

硅藻土/ BiVO_4 复合光催化剂的制备及性能研究

刘景景^{1,2}, 闫月娥¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 四川省钒钛材料工程技术研究中心, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:采用液相沉淀法制备了不同硅藻土含量(5% ~ 80%)的硅藻土/ BiVO_4 复合材料, 利用 XRD 和 UV-Vis 对样品进行了表征。结果表明, 复合材料为单斜 BiVO_4 、四方 BiVO_4 和 SiO_2 混合相。升高煅烧温度可使 BiVO_4 向单斜相转化, 且在较高煅烧温度时, 增大硅藻土的含量, 有助于 BiVO_4 进一步转化为单斜相。硅藻土含量为 5% ~ 30% 的样品的光降解率比 BiVO_4 有不同程度的提升, 硅藻土的最佳含量为 10%。在煅烧温度 450 °C, 光催化时间 2 h, 罗丹明 B 浓度 10 mg/L 的条件下, 复合材料的去除率和光降解率分别高达 100% 和 60.41%。空穴是材料光降解罗丹明 B 的主要活性物种, 复合材料光催化性能提升可归因于硅藻土良好的吸附性、对 BiVO_4 的分散性以及形成的单斜相 BiVO_4 /四方相 BiVO_4 / SiO_2 混相 p-n 异质结, 其提升了材料对罗丹明 B 的吸附, 增大了表面活性位点和比表面积, 加速了光生载流子的分离与传输, 在有机污染物废水处理方面具有较好的应用前景。

关键词: BiVO_4 ; 光催化; 硅藻土; 液相沉淀法; 降解率

中图分类号: TF841.3.O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)01-0049-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.01.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Synthesis and properties of the diatomite/ BiVO_4 composite photocatalysts

Liu Jingjing^{1,2}, Yan Yue'e¹

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Sichuan Engineering Technology Research Center for Vanadium and Titanium Materials, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The diatomite/ BiVO_4 composite materials with different diatomite content (5% ~ 80%) were prepared by liquid precipitation method. The samples were characterized by XRD and UV-Vis. The results show that the composite consists of monoclinic BiVO_4 , tetragonal BiVO_4 and SiO_2 . BiVO_4 can be transformed into monoclinic phase by increasing the calcination temperature, and at a higher calcination temperature, the increase of diatomite content is conducive to the further transformation of BiVO_4 into monoclinic phase. Compared with BiVO_4 , the photodegradation efficiencies of the composites with the diatomite contents of 5% ~ 30% are improved in different degrees, and the optimum content of the diatomite is 10%. Under the conditions of calcination temperature of 450 °C, photocatalytic time of 2 h, rhodamine B concentration of 10 mg/L, the removal and photodegradation efficiencies of the sample for rhodamine B can reach 100% and 60.41%, respectively. Holes are the main active species for the photodegradation of rhodamine B. The enhanced photocatalytic performance of the composite materials can be attributed to the good adsorption of the diatomite, the good dispersion of BiVO_4 and the formation of monoclinic BiVO_4 /tetragonal BiVO_4 / SiO_2 miscible p-n heterojunctions, which improve the adsorption

收稿日期: 2021-07-20

基金项目: 四川省钒钛材料工程技术研究中心开放项目(2021-FTGC-YB-14)。

作者简介: 刘景景, 1986 年出生, 女, 河南三门峡人, 讲师, 博士, 主要从事功能材料研究, E-mail: jingjingliu8610@163.com。

for rhodamine B, increase the surface active site and specific surface area, and accelerate the separation and transmission of photoinduced carriers, with promising application for the treatment of organic pollutant wastewater.

Key words: BiVO₄, photocatalytic, diatomite, liquid phase precipitation, degradation rate

0 引言

自日本 Kudo 等^[1-3]报道 BiVO₄ 的光催化性能以来, BiVO₄ 凭借其较小的能隙(2.4~2.9 eV)、良好的可见光响应、光稳定性以及无毒等优势受到研究者的广泛关注。但由于单一 BiVO₄ 的光生电子-空穴极易快速复合,加之材料的吸附性较差,容易团聚等问题^[4-5],导致其光催化效率较低。据文献[6-7]报道,研究人员主要采用半导体复合、元素掺杂、负载等方法对 BiVO₄ 进行改性,通过构筑复合材料提升其光催化性能。

硅藻土是由单细胞硅藻的遗骸所形成的一种多孔硅质岩^[8],其具有独特的微孔结构、良好的吸附性和物理化学性质稳定等特点,被广泛用作吸附和光催化载体材料^[8-10]。我国硅藻土资源丰富,产量居世界第二位,主要分布在云南省中部和西南部、四川攀西地区、东北部吉林省和内蒙古等地区^[8]。研究表明,将硅藻土与半导体材料复合能够有效提高半导体的光催化性能^[8-10]。而对于硅藻土/BiVO₄ 复合光催化材料,目前研究相对较少^[11-13],且多数是采用水热法制备材料。笔者通过采用简单的液相沉淀法制备出不同硅藻土含量的硅藻土/BiVO₄ 复合材料,对材料的物相结构和光催化性能进行了研究,筛选出复合催化剂中硅藻土和 BiVO₄ 的最佳比例,并研究复合催化剂对罗丹明 B 的降解机理,本研究可为废水中有机污染物的高效去除提供参考价值。

1 试验部分

1.1 主要试剂

硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O, 分析纯), 偏钒酸铵(NH₄VO₃, 分析纯), 硅藻土(SiO₂, 工业级), 罗丹明 B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃, 分析纯), 浓硝酸(HNO₃, 分析纯), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯), L-抗坏血酸(C₆H₈O₆, 分析纯), 异丙醇(CH₃CHOHCH₃, 分析纯), 三乙醇胺((HOCH₂CH₂)₃N, 分析纯)购自成都科龙化工试剂厂。

1.2 硅藻土/钒酸铋复合材料的制备

本试验以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 NH₄VO₃ 作为制备 BiVO₄ 的主要原料, 称取 18 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O

溶解在 100 mL 浓度为 1 mol/L 的硝酸溶液中, 搅拌至充分溶解, 加入一定量的硅藻土粉末(硅藻土在复合材料样品中的质量分数分别为 0%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%), 搅拌 0.5 h, 即为 A 溶液; 称取 18 mmol NH₄VO₃ 和 1.4 g NaOH, 加入 90 mL 去离子水, 充分搅拌溶解, 获得 B 溶液。将 B 溶液滴加到搅拌的 A 溶液中, 并持续搅拌 30 min, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 6, 于 75 °C 水浴中恒温反应 1 h, 冷却抽滤, 用去离子水和无水乙醇反复洗涤 3 次以上, 于 80 °C 烘箱中真空干燥 5 h。再将样品在 400、450、500 °C 下保温 4 h, 随炉冷却后用研钵研细, 即制得复合材料。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射(D8, Bruker)对样品的结构进行分析, 衍射靶是 CuKα(λ=0.150 56 nm), 功率为 40 kV×50 mA, 采样宽度为 0.05°, 扫描角度(2θ)范围为 10°~90°, 测试在室温(25 °C)下进行; 采用紫外可见分光光度计(TU-1810, 北京普析通用仪器有限责任公司)测试溶液的吸光度, 计算暗反应吸附率、总去除率和光降解率; 所有样品置于模拟太阳光下进行降解反应。

1.4 吸附和光催化性能测试

采用罗丹明 B 溶液作为模拟污染物评价材料的去除和光催化性能。称取 0.2 g 样品加入 200 mL 不同浓度罗丹明 B 溶液中, 避光搅拌 30 min, 以达到吸附/脱附平衡。取出部分溶液, 离心分离后测定上层清液的吸光度, 计算出暗反应的吸附率 D₁; 然后将样品置于模拟太阳光下照射, 每隔一定时间取出 10 mL 溶液, 经 3 000 r/min 离心分离 5 min 后, 测定上层清液的吸光度, 计算总去除率 D₂。光降解率 D 即为 D₂-D₁。此处的光降解率只考虑了光照引起的溶液去除效率的改变。

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中, A₀ 为罗丹明 B 溶液的初始吸光度; A_t 为 30 min 吸附反应和光照反应 t 时间后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 400 °C 煅烧条件下硅藻土、BiVO₄ 以及

不同硅藻土含量(10%~40%)的复合样品的 XRD 图谱。与标准衍射卡片比对可知, 硅藻土样品在 20.86°、26.62°等角度出现 SiO₂ 的特征衍射峰, 说明硅藻土的主要成分是 SiO₂。BiVO₄ 在 18.33°、24.36°、32.64°、48.42°等角度出现四方 BiVO₄ 特征峰, 且在 28.84°、32.99°等角度出现单斜 BiVO₄ 的特征峰, 即 BiVO₄ 样品是四方和单斜混合相。对于硅藻土加入量为 10%, 20%, 30%, 40% 的复合样品而言, 其中的 BiVO₄ 均为四方和单斜混合相, 且随着硅藻土含量提高, 样品中还出现了 SiO₂ 的特征峰, 这说明复合样品是单斜 BiVO₄、四方 BiVO₄ 和 SiO₂ 混合相, 表明成功制得了硅藻土/BiVO₄ 复合材料。

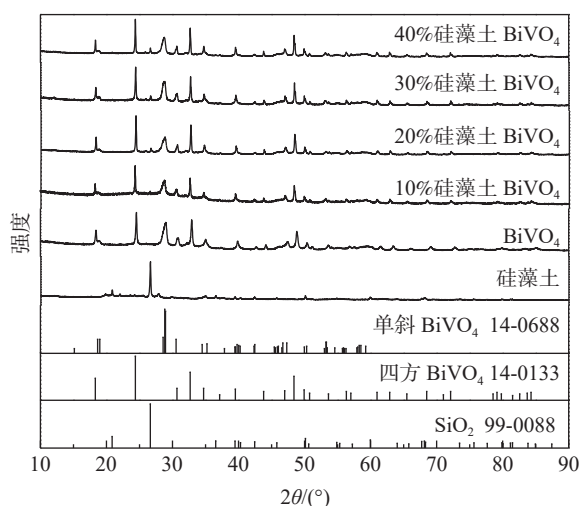


图 1 400 °C 煅烧条件下硅藻土, BiVO₄ 以及硅藻土/BiVO₄ 复合样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of the diatomite, BiVO₄ and diatomite/BiVO₄ composite samples calcined at 400 °C

图 2 为不同煅烧温度下 BiVO₄ 以及硅藻土/BiVO₄ 复合样品的 XRD 图谱, 可知 BiVO₄ 样品在 400 °C 和 450 °C 煅烧温度下均为单斜和四方混合相, 而在 500 °C 煅烧温度下则为单一四方相; 对于硅藻土含量为 10% 和 20% 的复合材料, 随着煅烧温度的提升, 复合材料中单斜相 BiVO₄ 特征峰的比例逐渐增大, 尤其对于 20% 硅藻土/BiVO₄ 而言, 在 500 °C 时其中的 BiVO₄ 基本为单一单斜相。以上结果表明, 煅烧温度对 BiVO₄ 的晶型有较大影响, 对于 BiVO₄ 而言, 煅烧温度的升高能够促使 BiVO₄ 晶型向四方相转化; 对于硅藻土/BiVO₄ 复合材料而言, 煅烧温度的升高则使其中的 BiVO₄ 晶型向单斜相转化, 且在较高煅烧温度时, 增大硅藻土的含量, 有助于 BiVO₄ 进一步转化为单斜相。

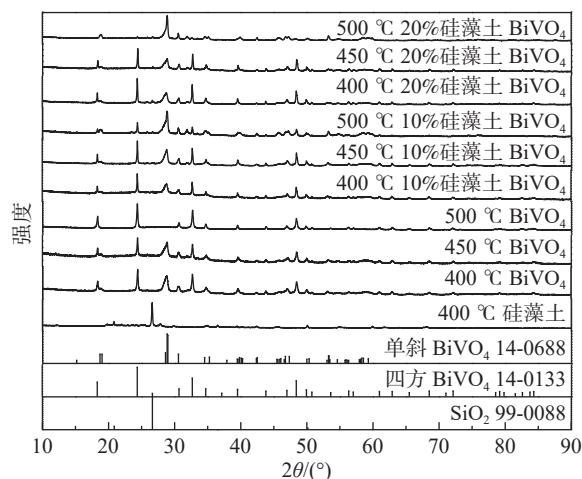


图 2 不同煅烧温度下 BiVO₄ 以及硅藻土/BiVO₄ 复合样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of BiVO₄ and diatomite/BiVO₄ composite samples at different calcination temperatures

2.2 催化性能

2.2.1 硅藻土含量对光催化剂性能的影响

取 200 mL 15 mg/L 的罗丹明 B 溶液, 分别加入硅藻土含量为 0%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、100% 的样品 0.2 g, 进行 30 min 暗反应和 2 h 光催化反应, 样品在不同时刻对罗丹明 B 溶液的去除率结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着硅藻土含量的增加, 样品对罗丹明 B 的吸附率和总去除率均呈上升趋势, 其中吸附率从纯 BiVO₄ 样品的 20.74% 提升至 80% 硅藻土/BiVO₄ 的 87.27%, 总去除率则从 42.19% 提升至 88.52%; 单一硅藻土对罗丹明 B 溶液的吸附率和总去除率均在 94% 左右, 说明其对罗丹明 B 只有吸附作用, 无光催化降解效果。与 BiVO₄ 相比, 复合材料吸附率和去除率的提升可归因于硅藻土良好的吸附性能和 BiVO₄ 的光催化性能。

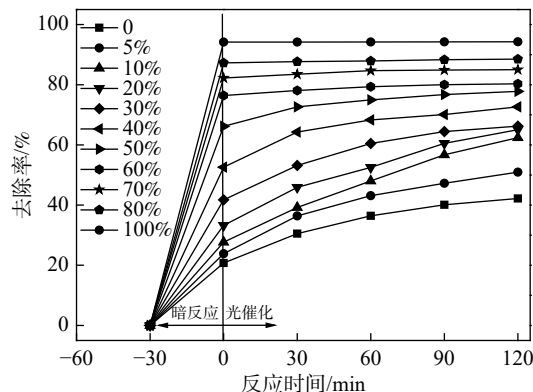


图 3 不同硅藻土含量的催化剂对罗丹明 B 的去除率随时间的变化

Fig. 3 The removal efficiencies of the catalysts with different diatomite contents for rhodamine B over time

将总去除率扣除暗反应吸附率可获得光降解率,如图 4 所示,随着硅藻土含量的增加,样品对罗丹明 B 的光降解率呈现出先增大后降低的趋势,硅藻土含量为 5%~30% 的复合材料的光降解率比 BiVO_4 有不同程度的提升,其中 10% 硅藻土/ BiVO_4 样品的光降解率最高,为 34.74%,是 BiVO_4 样品 (21.45%) 的 1.62 倍;而硅藻土含量为 50%~80% 的复合材料对罗丹明 B 几乎没有光催化作用,这说明适量加入硅藻土能够有效提升 BiVO_4 的光催化活性。以上试验结果表明,硅藻土对 BiVO_4 有着分散和屏蔽两种作用^[11]。当硅藻土量较少时,以分散作用为主,能够减小 BiVO_4 的团聚,增大材料的比表面积,同时硅藻土良好的吸附作用能够进一步提升 BiVO_4 与罗丹明 B 的接触效率,从而提高其光催化活性^[11-14];但当硅藻土加入量较多时,以屏蔽作用为主,不利于可见光的吸收,同时复合材料中起光催化活性的 BiVO_4 的有效含量降低,导致光催化效率下降^[11-12]。

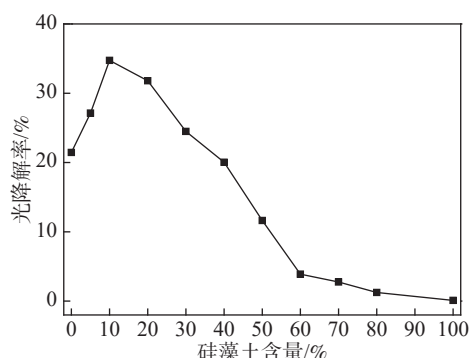


图 4 不同硅藻土含量的催化剂对罗丹明 B 的光降解率
Fig. 4 The photodegradation efficiencies of the catalysts with different diatomite contents for rhodamine B

2.2.2 煅烧温度对光催化剂性能的影响

在罗丹明 B 浓度为 15 mg/L、光催化时间为 2 h 的条件下,考察了在不同煅烧温度下制备的 BiVO_4 和 10% 硅藻土/ BiVO_4 催化剂对罗丹明 B 的吸附-光催化效果,试验结果如图 5、6 所示。由结果可知,煅烧温度对催化剂的影响较大,随着温度的升高,样品的去除率和光降解率均呈现出先升高后降低的趋势,最佳煅烧温度为 450 °C。

对于 BiVO_4 , 400 °C 和 450 °C 下样品均为单斜和四方混合相,而 500 °C 下为单一四方相,而由于单斜相具有特定的电子结构,因此具有更高的光催化活性^[2],因而 500 °C 下的光降解率最低。450 °C 下的光降解率高于 400 °C,这可能是由于在较高温度下样品的结晶度更好,减少了团聚现象,提升了材

料的比表面积,进而提升了光催化活性^[15]。对于 10% 硅藻土/ BiVO_4 , 升高温度使硅藻土的孔道得到有效疏通^[16-17],提升了材料对罗丹明 B 的吸附-光催化作用;同时由于 450 °C 下单斜和四方的比例相差较小,而 500 °C 下单斜相占比更大,导致体系中异质结有效减少,不利于光生电子-空穴的分离和传输,因此 450 °C 下光降解率最高。在不同煅烧温度下,复合材料的吸附率、总去除率以及光降解率均比 BiVO_4 高,一方面可归因于硅藻土良好的吸附作用,增大了钒酸铋的比表面积,从而提升了对罗丹明 B 的吸附率^[12];另一方面,根据 XRD 结果可知,不同煅烧温度下的 10% 硅藻土/ BiVO_4 样品为单斜 BiVO_4 、四方 BiVO_4 和 SiO_2 混合相,可能形成了混相异质结,能够加速电子和空穴的分离和传输,有效降低了光生载流子的复合几率,从而提升光催化活性^[18]。

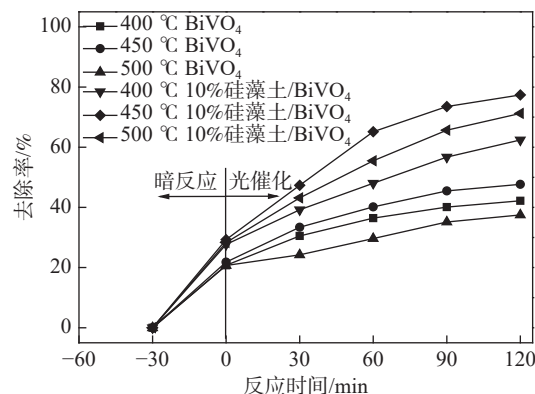


图 5 不同煅烧温度下制备的催化剂对罗丹明 B 的去除率随时间的变化

Fig. 5 The removal efficiencies of the catalysts prepared at different calcination temperatures for rhodamine B over time

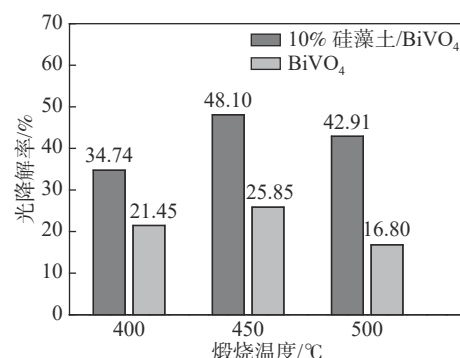


图 6 不同煅烧温度下制备的 10% 硅藻土/ BiVO_4 和 BiVO_4 对罗丹明 B 的光降解率

Fig. 6 The photodegradation efficiencies of 10% diatomite/ BiVO_4 and BiVO_4 prepared at different calcination temperatures for rhodamine B

2.2.3 罗丹明 B 浓度对光催化剂性能的影响

基于 450 °C 煅烧温度下制备的 10% 硅藻土/

BiVO₄ 催化剂, 在光催化时间为 2 h 的条件下, 考察了罗丹明 B 浓度对催化剂的吸附-光催化效果, 试验结果如图 7、8 所示。由结果可知, 催化剂对罗丹明 B 的吸附率和总去除率均随着浓度的升高而降低, 其中对 5 mg/L 溶液的吸附率可达 50.12%, 对 5 mg/L 和 10 mg/L 溶液的总去除率高达 100%。样品对不同浓度罗丹明 B 溶液的光降解率呈现出先升高后下降的趋势, 通常情况下, 溶液浓度越稀, 光降解率往往越大^[19], 但是由于该样品对稀溶液的暗反应吸附率较高, 即使在总去除率为 100% 时, 光降解率也只有 49.88%。以上结果表明, 该催化剂样品对 5 ~ 15 mg/L 的罗丹明 B 溶液具有较好的去除和光降解效果。

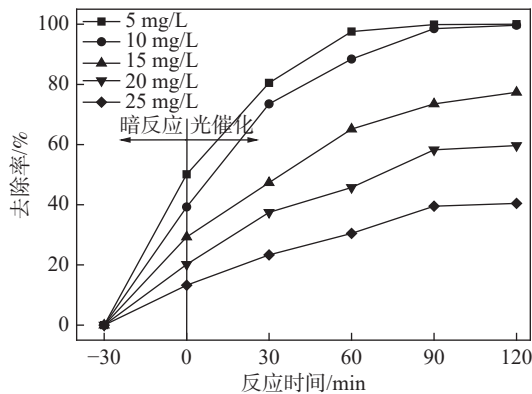


图 7 450 ℃ 煅烧温度下 10% 硅藻土/BiVO₄ 对不同浓度罗丹明 B 的去除率随时间的变化
Fig. 7 The removal efficiencies of 10% diatomite/BiVO₄ calcined at 450 ℃ for rhodamine B with different concentrations over time

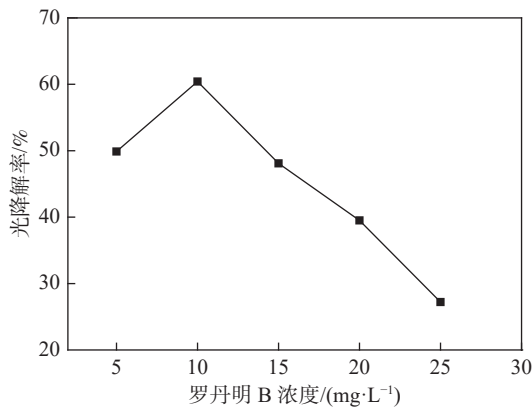


图 8 450 ℃ 煅烧温度下 10% 硅藻土/BiVO₄ 对不同浓度罗丹明 B 的光降解率趋势
Fig. 8 The photodegradation efficiencies of 10% diatomite/BiVO₄ calcined at 450 ℃ for rhodamine B with different concentrations

2.2.4 L₉(3⁴) 正交试验结果及分析

为了探究煅烧温度、光催化时间、罗丹明 B 浓

度对 10% 硅藻土/BiVO₄ 复合材料光降解率的影响, 获得最优试验方案, 基于 L₉(3⁴) 正交表开展了正交试验, 确定的因素与水平如表 1 所示, 正交试验方案及结果列于表 2。

表 1 L₉(3⁴) 正交试验因素及水平

Table 1 The factors and levels of L ₉ (3 ⁴) orthogonal test			
水平	因素A (煅烧温度/℃)	因素B (光催化时间/min)	因素C (罗丹明B浓度/(mg·L ⁻¹))
1	450	120	10
2	500	90	5
3	400	60	15

表 2 L₉(3⁴) 正交试验方案及结果

Table 2 L ₉ (3 ⁴) orthogonal test schemes and results					
序号	因素A	因素B	因素C	空列	降解率/%
1	1(450)	1(120)	1(10)	1	60.41
2	1(450)	2(90)	2(5)	2	49.77
3	1(450)	3(60)	3(15)	3	35.86
4	2(500)	1(120)	2(5)	3	46.72
5	2(500)	2(90)	3(15)	1	32.23
6	2(500)	3(60)	1(10)	2	47.16
7	3(400)	1(120)	3(15)	2	34.74
8	3(400)	2(90)	1(10)	3	46.83
9	3(400)	3(60)	2(5)	1	38.51
K ₁	1.46	1.42	1.54	1.31	
K ₂	1.26	1.29	1.35	1.32	
K ₃	1.20	1.22	1.03	1.29	
极差R	0.26	0.20	0.51	0.03	
因素主→次			CAB		
优方案			A ₁ B ₁ C ₁		

根据正交试验结果的直观分析可知, 影响复合材料光降解率的三个因素主次依次为: C(罗丹明 B 浓度), A(煅烧温度), B(光催化时间)。本试验中, 试验指标是光降解率, 指标越大越好, 所以应选每个因素的 K₁、K₂、K₃ 中最大值对应的水平。由于 A 因素列: K₁>K₂>K₃, B 因素列: K₁>K₂>K₃, C 因素列: K₁>K₂>K₃, 所以优方案为 A₁B₁C₁, 即煅烧温度为 450 ℃, 光催化时间为 120 min, 罗丹明 B 浓度为 10 mg/L, 正好是正交表中的 1 号试验, 在该条件下, 样品对罗丹明 B 的去除率和光降解率分别高达 100% 和 60.41%, 在有机污染物废水处理方面具有较好的应用前景。

2.2.5 自由基捕获试验结果及分析

为了探究复合材料光催化降解罗丹明 B 过程中的主要活性物种, 采用 450 ℃ 煅烧温度下 10% 硅藻土/BiVO₄ 作为催化剂, 对 15 mg/L 罗丹明 B 溶

液光降解 2 h, 在光降解试验中加入不同的自由基捕获剂, 分别采用 L-抗坏血酸、0.25 mol/L 的异丙醇、0.13 mol/L 的三乙醇胺作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和空穴(h^+)的捕获剂, 试验结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 在光催化反应中加入 L-抗坏血酸和异丙醇后, 对光催化降解罗丹明 B 的影响较小, 与空白相比, 光降解率变化不大, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 不是反应的主要活性物种; 相反, 加入三乙醇胺后, 光降解率几乎为零, 表明 h^+ 是光降解反应过程中的主要活性物种。为了对比, 采用 BiVO_4 样品在相同条件下开展了自由基捕获试验, 结果表明, BiVO_4 光降解罗丹明 B 的主要活性物种也是空穴, 这说明硅藻土的引入并没有影响材料的光催化机理, 复合材料中起光催化作用的成分主要是 BiVO_4 。

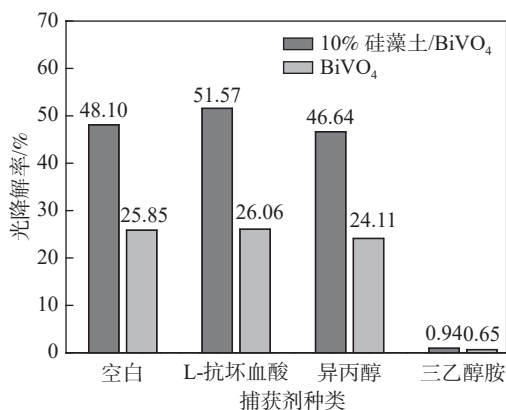


图 9 450 °C 煅烧温度下 10% 硅藻土/ BiVO_4 和 BiVO_4 对罗丹明 B 的自由基捕获试验结果

Fig. 9 The free radical capture experimental results of 10% diatomite/ BiVO_4 and BiVO_4 calcined at 450 °C for rhodamine B

光催化机理可能为: 在可见光照射下, BiVO_4 价带上的电子被激发并跃迁到导带上, 从而在价带上形成空穴。根据 XRD 分析结果可知, 450 °C 煅烧温度下 10% 硅藻土/ BiVO_4 复合材料为单斜 BiVO_4 /四方 BiVO_4 / SiO_2 混相 p-n 异质结体系, 光生电子和空穴在 p-n 异质结的作用下加速分离与传输^[18], 并迁移到 BiVO_4 表面, 空穴作为强氧化剂, 将罗丹明 B 氧化成小分子 H_2O 和 CO_2 ^[12]。与 BiVO_4 相比, 10% 硅藻土/ BiVO_4 复合材料光催化性能提升原因

可能是由于硅藻土良好的吸附性加速了对罗丹明 B 分子的聚集, 其作为媒介可以将罗丹明 B 转移至 BiVO_4 的表面, 从而提升 BiVO_4 对罗丹明 B 的吸附, 促使光降解反应持续进行下去; 同时硅藻土的存在阻碍了 BiVO_4 的团聚, 使 BiVO_4 更加分散, 增大了表面活性位点和比表面积, 从而有助于光催化性能的提升^[11-12]。

3 结论

采用液相沉淀法制备了不同硅藻土含量的硅藻土/ BiVO_4 复合材料, 探究了样品对模拟污染物罗丹明 B 的吸附和光催化性能, 结论如下:

1) XRD 分析结果表明, 硅藻土/ BiVO_4 复合材料为单斜 BiVO_4 、四方 BiVO_4 和 SiO_2 混合相; 升高煅烧温度可使其中的 BiVO_4 晶型向单斜相转化, 且在较高煅烧温度时, 增大硅藻土的含量有助于 BiVO_4 进一步转化为单斜相。

2) 单因素试验结果表明, 适量加入硅藻土能够有效提升 BiVO_4 的光催化活性, 硅藻土的最佳用量为 10%。随煅烧温度的升高, 样品的去除率和光降解率均呈现出先升高后降低的趋势, 最佳煅烧温度为 450 °C。

3) 正交试验结果表明, 影响复合材料光降解率的三个因素主次为: 罗丹明 B 浓度, 煅烧温度, 光催化时间。最佳试验方案为: 罗丹明 B 浓度 10 mg/L, 煅烧温度 450 °C, 光催化时间 120 min, 在该条件下, 样品对罗丹明 B 的去除率和光降解率分别高达 100% 和 60.41%。

4) 自由基捕获试验结果表明, BiVO_4 和硅藻土/ BiVO_4 复合样品光降解罗丹明 B 的主要活性物种均是空穴。复合材料光催化性能提升原因可归因于硅藻土良好的吸附性、对 BiVO_4 的分散性以及形成的单斜相 BiVO_4 /四方相 BiVO_4 / SiO_2 混相 p-n 异质结, 其提升了材料对罗丹明 B 的吸附, 增大了表面活性位点和比表面积, 加速了光生载流子的分离与传输, 从而提升了光催化效率。

参考文献

- [1] Kudo A, Ueda H K, Mikami I. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution[J]. Catalysis Letters, 1998, 53(3-4): 229-230.
- [2] Tokunaga S, Kato H, Kudo A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO_4 with scheelite structure and their photocatalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(12): 4624-4628.

- [3] Kudo A, Omori K, Kato H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(49): 11459–11467.
- [4] Monfort O, Plesch Gustav. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 19362–19379.
- [5] Chen S, Huang D L, Xu P, *et al.* Facet-engineered surface and interface design of monoclinic scheelite bismuth vanadate for enhanced photocatalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(2): 1024–1059.
- [6] Liu Jingjing, Zhang Zelan, Li Shi, *et al.* Research progress on modification of bismuth vanadate visible light photocatalytic materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(17): 17163–17177, 17184.
(刘景景, 张泽兰, 李诗, 等. 钒酸铋可见光催化材料的改性研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(17): 17163–17177, 17184.)
- [7] Liu Jingjing, Zhao Wei. Research progress on rare earth modified bismuth vanadate photocatalytic materials[J]. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(11): 2081–2095.
(刘景景, 赵伟. 稀土改性钒酸铋光催化材料的研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(11): 2081–2095.)
- [8] He Hongbo, Luo Yimin, Luo Zhuangzhu, *et al.* Diatomite-based material as an adsorbent or photocatalyst for water treatment[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(4): 561–570.
(何洪波, 罗一旻, 罗莊竹, 等. 硅藻土基吸附与光催化材料在水处理中的应用[J]. *化学进展*, 2019, 31(4): 561–570.)
- [9] Hu Hongliang, Gao Haoyue. Research progress of diatomaceous earth based photocatalytic composites[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(7): 2002–2007.
(胡洪亮, 高皓月. 硅藻土基光催化复合材料研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(7): 2002–2007.)
- [10] Yu Yinghao, Zhang Ting, Wang Zekang, *et al.* Research progress on treatment of organic pollutants by diatomite and its complexes[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(1): 308–312.
(于颖浩, 张婷, 王泽康, 等. 硅藻土及其复合物处理有机污染物的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(1): 308–312.)
- [11] Cui Tianqing. Hydrothermal fabrication of BiVO₄/diatomite composite photocatalysts and their photocatalytic performance[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2021.
(崔天晴. BiVO₄/硅藻土复合光催化剂的水热制备及其光催化性能研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021.)
- [12] Hua C L, Liu S X, Ren S X, *et al.* Preparation of visible light-responsive photocatalytic paper containing BiVO₄@diatomite/MCC/PVBCFs for degradation of organic pollutants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 202: 110897.
- [13] Wang Yannan. The preparation performance study of visible-light-responsive bismuth-base photocatalysts[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
(王燕南. 可见光响应型铋系光催化剂的制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.)
- [14] Xiao Liguang, Zhang Xiaotong, Yan Gang, *et al.* Preparation and the photocatalytic properties of diatomite/TiO₂/graphene oxide composite materials[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(4): 712–717, 724.
(肖力光, 张晓彤, 闫刚, 等. 硅藻土/TiO₂/氧化石墨烯复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(4): 712–717, 724.)
- [15] Wang Min, Zhu Tong, Lv Chunmei. BiVO₄ photocatalyst and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
(王敏, 朱彤, 吕春梅. 钒酸铋光催化剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.)
- [16] Xiao Liguang, Zhang Yichao, Pang Bo, *et al.* Effect of low temperature second calcination on pore size distribution and component of diatomite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(10): 3201–3205.
(肖力光, 张艺超, 庞博, 等. 低温二次焙烧对硅藻土孔径分布及组分的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(10): 3201–3205.)
- [17] Xiao Liguang, Zhang Yichao. Acid leaching and roasting treatment of diatomite and its influence on functionality[J]. *Journal of Jilin Jianzhu University*, 2017, 34(6): 4–8.
(肖力光, 张艺超. 硅藻土的酸浸和焙烧处理及其功能性的影响[J]. *吉林建筑大学学报*, 2017, 34(6): 4–8.)
- [18] Liu Jingjing, Zhang Zelan, Zhao Wei. Synthesis and properties of Tb modified BiVO₄/BiOCl composite photocatalysts[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(4): 39–46.
(刘景景, 张泽兰, 赵伟. Tb改性BiVO₄/BiOCl复合光催化剂的制备及性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(4): 39–46.)
- [19] GuoTianzhong, Xu Zhiyong. Preparation and photocatalytic properties of nano TiO₂/diatomite composite material[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2017, 49(4): 79–82.
(郭天中, 徐志永. 纳米二氧化钛/硅藻土复合材料制备及光催化性能研究[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(4): 79–82.)