

α -Bi₂Mo₃O₁₂ 和 γ -Bi₂MoO₆ 的水热合成及可见光催化性能

李红花 李坤威 汪 浩*

(北京工业大学材料学院, 北京 100124)

摘要: 采用水热法经调控 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 比和 pH 值, 制备了 α -Bi₂Mo₃O₁₂ 纳米板和 γ -Bi₂MoO₆ 纳米片 2 种钼酸铋材料。结果表明: 在低 pH 值和较高的钼浓度下可合成 α -Bi₂Mo₃O₁₂, 高 pH 值和低的钼浓度导致了 γ -Bi₂MoO₆ 的形成, 并对其形成机理进行了探讨; 光物理和光催化性能研究表明, Aurivillius 结构的 γ -Bi₂MoO₆ 在可见光区有较强的吸收和较高的光催化性能, 同时对影响 2 种钼酸铋光催化活性的因素进行了讨论。

关键词: α -Bi₂Mo₃O₁₂; γ -Bi₂MoO₆; 水热合成; 光催化; 可见光

中图分类号: O614.5; O614.53+2; O614.61+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0512-05

Hydrothermal Synthesis and Visible-light Photocatalytic Properties of α -Bi₂Mo₃O₁₂ and γ -Bi₂MoO₆

LI Hong-Hua LI Kun-Wei WANG Hao*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Two kinds of bismuth molybdates: α -Bi₂Mo₃O₁₂ nanotablet and γ -Bi₂MoO₆ nanoplate were prepared employing mild hydrothermal methods. By tuning the $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ ratio and pH values, controlled formation of bismuth molybdates can be achieved. Low pH value and high concentration of molybdenum lead to the formation of α -Bi₂Mo₃O₁₂. High pH value and low concentration of molybdenum favor the formation of γ -Bi₂MoO₆. Photophysical and photocatalytic studies indicate that γ -Bi₂MoO₆ nanoplate shows more intense absorption band in the visible light region and better photocatalytic activity than α -Bi₂Mo₃O₁₂ nanotablet under visible light irradiation. The effect of factors on photocatalytic activities for two kinds of photocatalysts was also discussed.

Key words: α -Bi₂Mo₃O₁₂; γ -Bi₂MoO₆; hydrothermal synthesis; photocatalyst; visible-light

钼酸铋复合氧化物是一类重要的催化剂模板材料, 已广泛应用于丙烯的选择性氧化脱氢制备丙烯醛、氨氧化制备丙烯腈等^[1,2]。此外, 这类化合物由于其独特的物理性能还可作为离子导体、声光材料、光导体及气体传感器^[3-6]。最近研究表明, 钼酸铋复合氧化物展示了优异的可见光光催化性能^[7-11]。

钼酸铋的化学通式为 Bi₂O₃· n MoO₃, 其中 $n=3$ 、2、1, 分别对应于 α -Bi₂Mo₃O₁₂、 β -Bi₂Mo₂O₉ 和 γ -Bi₂MoO₆, 其中 α -Bi₂Mo₃O₁₂ 是一种具有缺陷的白钨矿

结构, 每 1 个 Mo 离子与邻近的 4 个氧以四面体配位, 分子中包含 3 种不同的 MoO₄ 结构单元^[12]。 γ -Bi₂MoO₆ 是 Aurivillius 结构当中结构最简单的一种, 拥有特殊的层状结构, 其中共角、畸变的 MoO₆ 八面体钙钛矿片层镶嵌在 (Bi₂O₂)²⁺ 片层当中^[13]。

钼酸铋通常由固相反应法、共沉淀法和溶胶-凝胶法等制备^[14-17], 其晶相材料还需 400~700 °C 的高温热处理, 而产物的形貌和颗粒尺寸在热处理过程中很难控制。此外, 在热处理过程中, 低温相的 γ -

收稿日期: 2008-11-11。收修改稿日期: 2008-12-04。

北京市自然科学基金(No.4082008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: haowang@bjut.edu.cn; Tel: 010-67392733

第一作者: 李红花, 女, 39 岁, 在读博士; 研究方向: 无机功能材料。

Bi_2MoO_6 会转变为高温相的 γ' - Bi_2MoO_6 [18]。水热法作为一种软化学合成方法,制备的产物具有结晶性良好、形貌可控、粒度分布范围窄等特点,同时,由于水热法通常在较低的温度下进行,因而可以有效地避免高温相变的发生。

本工作采用水热法制备了 α 相和 γ 相钼酸铋,考察了其水热合成条件及其可见光催化活性。

1 实验部分

实验中所用化学试剂均为分析纯。将 5.00 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (广东西陇化工厂)溶于 10.0 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 当中,将 1.07 和 0.36 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (天津市化学试剂四厂)分别溶于去离子水中。然后,在剧烈搅拌下,将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液缓慢滴加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液当中,用 1:1 的氨水调节 pH 值。充分搅拌后,将所得混合溶液转移至带有聚四氟乙烯衬里的高压釜中,180 $^\circ\text{C}$ 下水热处理 24 h。自然冷却后,经水洗,离心分离,在 80 $^\circ\text{C}$ 干燥后得产物。

用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advanc D-8, Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 石墨单色器,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$)分析钼酸铋粉体的相组成。用透射电子显微镜(TEM, Tecnai-12, 加速电压 200 kV)观察粉体的晶粒尺寸和形貌。采用 Renishaw Invia 型拉曼光谱仪和 Bruker 傅立叶变换红外光谱仪测定样品的拉曼和红外光谱。用 Shimadzu UV-3101PC 紫外可见光谱仪观察样品的光学吸收。

光催化性能的测试在自制光催化反应器中进行,可见光源由配有一个 420 nm 的滤波片的 500 W 高压汞灯提供。以罗丹明 B 为目标降解物。实验时,将 0.1 g 的光催化剂加入到 100 mL, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中,在暗态下搅拌 15 min 后打开氙灯,以后每间隔一定时间取样一次。样品经 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离 5 min,取上清液,于 722 型光栅分光光度计上在罗丹明 B 的特征吸收峰 553 nm 处测其吸光度值。根据 Beer-Lambert 定律求得罗丹明 B 浓度,降解率表达为 C/C_0 ,其中 C_0 和 C 分别为样品的初始浓度值和降解后的浓度值。

2 结果与讨论

图 1 为水热法制备产物的 XRD 图。从图中可以看出,当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}$ 为 2/3 时,在酸性条件下($\text{pH} \leq 3$),产物为纯的白钨矿结构的 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (PDF No.78-

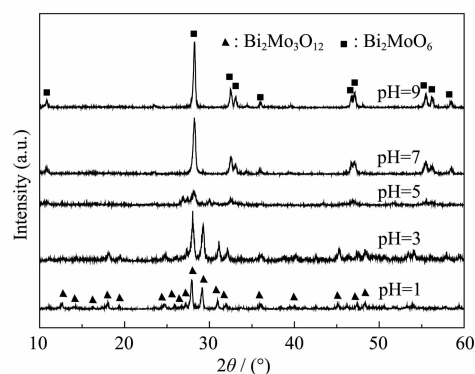


图 1 $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}=2/3$ 时不同 pH 值下样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples with $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}$ ratio of 2/3 at different pH values

2420)。当 $\text{pH}=5$ 时,产物的结晶性变差,为 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 γ - Bi_2MoO_6 两相的混合物。当 pH 提高到 7 和 9 时,产物为纯的铋钼矿 γ - Bi_2MoO_6 (PDF No.72-1524)。

当 $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}$ 为 2/3 时,产物的 Raman 和 IR 图谱分别见图 2 和图 3。在低 pH 值时,产物的 Raman 和 IR

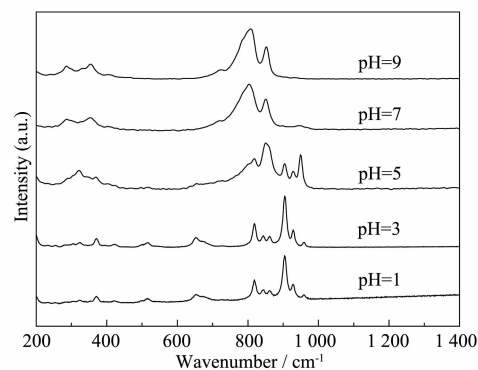


图 2 $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}=2/3$ 时不同 pH 值下样品的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectra of the samples with $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}$ ratio of 2/3 at different pH values

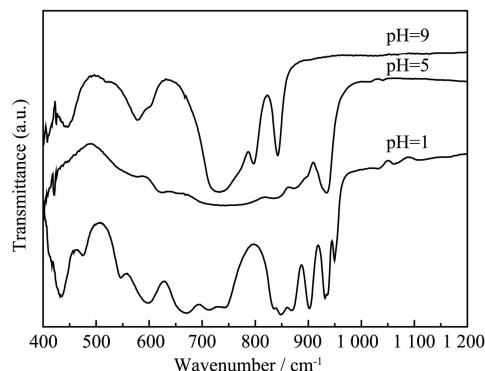


图 3 $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}=2/3$ 时不同 pH 值下样品的 IR 光谱

Fig.3 IR spectra of the samples with $n_{\text{B}}/n_{\text{Mo}}$ ratio of 2/3 at different pH values

图谱显示了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的特征峰。Raman 图谱在 $800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 6 个峰,为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 中 3 种不同对称性的 Mo-O 畸变四面体 $\text{MoO}_4\alpha_1$ 、 α_2 、 α_3 的伸缩模式,并可归属为不同的 Mo , 即 $960(\alpha_3)$, $928(\alpha_1)$, $906(\alpha_2)$, $862(\alpha_1)$, $845(\alpha_2)$ 和 $818(\alpha_3)$ 。 650 cm^{-1} 附近的宽峰为几个峰的叠加^[19-21]。IR 光谱(图 3)中 $950, 932, 901, 870, 847$ 和 835 cm^{-1} 的峰可归属为共边畸变的 $\text{Mo}_2\text{O}_8^{2-}$ 二聚体的 ν_1 和 ν_3 振动 (Mo-O 伸缩振动), 712 和 670 cm^{-1} 的带为双氧桥的振动模式。 $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰 $596, 545, 474$ 和 433 cm^{-1} 为 Bi-O 的伸缩振动和形变振动模式^[22-24]。

在高 pH 值时,样品的 Raman 和 IR 图谱分别对应于 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的 Raman 和 IR 图谱。如图 2 所示,在 $\text{pH}=7$ 和 9 时, Raman 光谱在 808 cm^{-1} 处出现了 1 个非常强的峰,在 852 和 722 cm^{-1} 处出现了 2 个中等强度的峰,对应于畸变的 MoO_6 八面体的 Mo-O 伸缩模式。此外,在 356 和 283 cm^{-1} 处还出现了 2 个中等强度的峰^[19,25]。红外光谱中 $840, 797, 734\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为共角的 MoO_6 八面体的 $\nu_1(\text{A})$ 和 $\nu_3(\text{F}_2)$ 振动 (Mo-O 伸缩振动), 600 cm^{-1} 附近的峰为 Mo-O-Bi 振动模式^[20,22,24](图 3)。

在 $\text{pH}=5$ 时,样品的 Raman 光谱显示了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的带 $950, 927, 903$ 和 818 cm^{-1} , 而 850 cm^{-1} 的带为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的特征峰;同时,红外光谱在 934 cm^{-1} 出现了 1 个非常尖的峰,在 670 和 820 cm^{-1} 之间出现了 1 个宽峰,前者对应于 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的带而后者对应于 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的峰。上述的 Raman 和 IR 图谱与图 1 的 XRD 结果一致。

图 4 为 $n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/1$ 时不同 pH 值下样品的 XRD 图。从图中可以看出,当 $n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/1$ 时,在整个 pH 值

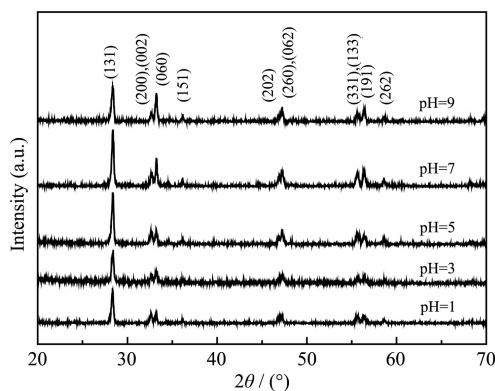


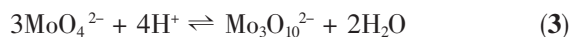
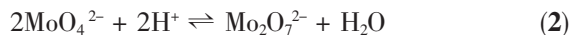
图 4 $n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/1$ 时不同 pH 值下样品的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of the samples with $n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/1$ ratio at different pH values

范围内, 水热合成的产物均为纯的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。Raman 光谱和 IR 光谱带的位置和形状(Raman: $852, 796, 718, 357, 285\text{ cm}^{-1}$; IR: $840, 797, 734, 576\text{ cm}^{-1}$) 与文献报道的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 以及图 2、图 3 中 $\text{pH}=7$ 和 9 时样品的 Raman 及 IR 图谱一致。

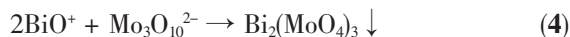
根据以上结果,对钼酸铋的水热形成过程进行了探讨。在实验开始时,钼酸铵溶于去离子水而硝酸铋溶于硝酸,混合后形成沉淀。铋可以形成两种离子 Bi^{3+} 和 $(\text{BiO})^+$ 。铋氧离子微溶于水,因此铋以铋氧盐的形式沉淀^[16]。



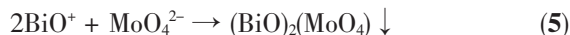
溶液中 Mo^{VI} 的行为决定于 Mo^{VI} 的聚合度。根据溶液中钼的浓度、溶液的 pH 值、溶液的老化程度和温度等, 钼阴离子可以聚合成系列同多酸根离子 MoO_4^{2-} 、 $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{2-}$ 、 $(\text{Mo}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 等重钼酸根离子^[15]。



当钼的浓度较高($n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/3$),在低 pH 值时($\text{pH}=1$ 和 3), 钼主要形成 $(\text{Mo}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 离子,当铋溶液加入时,沉淀主要为 $2/3$ 化合物^[16]。



当 pH 值逐渐增加($\text{pH}=5$),部分 H^+ 被 OH^- 中和,钼酸根离子的聚合和脱聚可能同时发生,溶液中 MoO_4^{2-} 和 $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 同时存在,沉淀主要为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的混合物。随着 pH 值的进一步增加($\text{pH}=7$ 和 9),由于脱聚反应的发生,钼阴离子主要以 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 的形式存在。这是因为在较高的钼浓度下,正常的钼阴离子只有在 pH 大于 6.5 时才能稳定存在^[15]。这种条件下,主要形成 $2/1$ 化合物。



当钼的浓度较低时($n_{\text{B}}/n_{\text{M}}=2/1$),在整个 pH 值范围内,只有正常的钼阴离子 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 存在^[15]。较稀的钼浓度有利于 $2/1$ 化合物的形成(式 5)。因此,为了得到特定的钼酸铋化合物,须采用特定的制备条件。低 pH 值和较高的钼浓度可以导致 α 钼酸铋的形成;高 pH 值和较低的钼浓度可以导致 γ 钼酸铋的形成。

图 5 为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的透射电镜照片。从图 5a 可以看出,水热合成的 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 为结构规则的纳米板状物,厚度为 $30\sim 40\text{ nm}$,长度可达 200 nm 。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的显微形貌(图 5b)为规则的纳米片,边长可达 500 nm 。2 种钼酸铋样品的 BET 比表面积分别为 $39\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 和 $57\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$)。

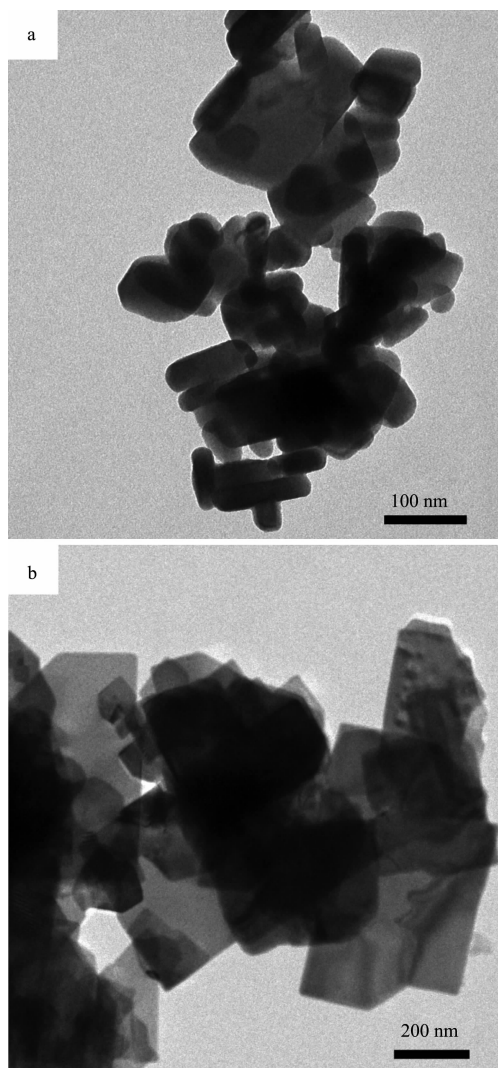
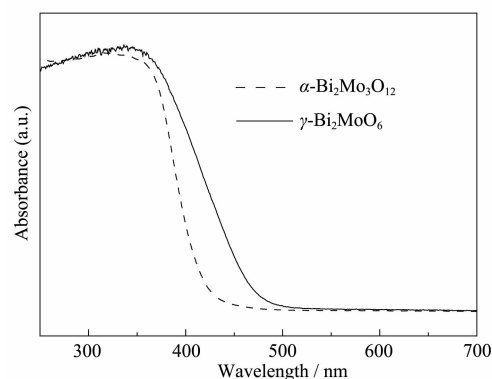
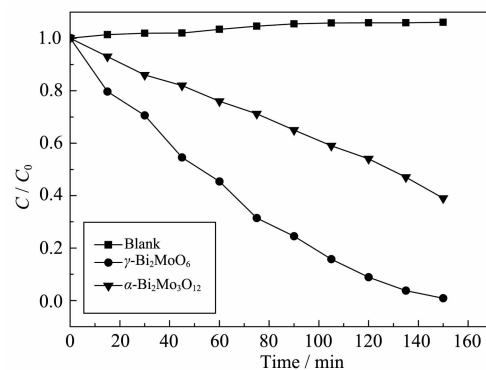
(a) α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) γ - Bi_2MoO_6

图5 水热合成的2种钼酸铋的TEM照片

Fig.5 TEM images of two kinds of hydrothermally synthesized bismuth molybdates

图6为水热法制备的 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 γ - Bi_2MoO_6 的紫外-可见漫反射图谱。从图6可以看出, α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 γ - Bi_2MoO_6 在紫外-可见光区有较强的吸收,其吸收带边分别为421和478 nm,它们的带隙分别为2.94和2.59 eV。与 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 相比, γ - Bi_2MoO_6 吸收带边在较长的波长区域。

钼酸铋的光催化性能测试是以罗丹明B(RhB)为目标降解物,在可见光下进行。图7为以水热法合成的两种钼酸铋为光催化剂时罗丹明B的降解图。对比实验表明,在暗态下以及无光催化剂时RhB基本不降解,表明光催化剂和可见光为RhB降解的必要条件。从图7可以看出, γ - Bi_2MoO_6 的光催化活性较高,150 min其降解率可达到99.2%,而相同条件

图6 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 γ - Bi_2MoO_6 的紫外-可见漫反射光谱Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of as-prepared α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and γ - Bi_2MoO_6 Catalyst loading, $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; RhB, $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 图7 可见光下($\lambda > 420 \text{ nm}$)RhB在2种钼酸铋样品上的光催化降解图Fig.7 Photocatalytic degradation of RhB over two kinds of bismuth molybdate samples under visible-light irradiation($\lambda > 420 \text{ nm}$)

下 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的降解率为60.1%。

通常,半导体氧化物的光催化活性主要由如下因素影响决定:晶体结构和带结构、结晶度、晶粒尺寸和比表面积等。2种钼酸铋的光催化活性的差异首先取决于它们不同的晶体结构。 α 相由 MoO_4 四面体构成,而 γ 相由交替的 $\text{Bi}_2\text{O}_7^{2+}$ 层和 MoO_6 八面体钙钛矿片层构成。研究表明,在层状结构化合物中,由于光生载流子较易迁移和分离,因而具有较高的光催化活性^[26]。其次,由于2种钼酸铋材料的带隙不同,吸收光子的数量不同,因而光催化活性不同。 γ - Bi_2MoO_6 的带隙较小(2.59 eV),其吸收带边在可见光区,而 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的带隙为2.94 eV,前者吸收的可见光光子数量较多,因而光催化性能较好。另外,具有较小的颗粒尺寸和较大比表面积的材料显示了较

高的光催化活性,这是因为较大的比表面积和较大的接触界面提供了较多的活性位。 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的比表面积为 $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 而 γ - Bi_2MoO_6 的比表面积为 $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, γ - Bi_2MoO_6 较大的比表面积也是其光催化活性较高的原因之一。

3 结 论

采用水热法并通过调控 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 比和 pH 值合成了 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 纳米板和 γ - Bi_2MoO_6 纳米片。光催化研究表明,由共角的 MoO_6 八面体构成的层状 γ - Bi_2MoO_6 具有较高的光催化活性。

参考文献:

- [1] Song N, Rhodes C, Bartley J K, et al. *J. Catal.*, **2005**,**236**: 282~291
- [2] Callahan J L, Grasselli R K, Milberger E C, et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1970**,**9**:134~142
- [3] Sim L T, Lee C K, West A R. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:17~19
- [4] Marinova V, Veleva M. *Opt. Mater.*, **2002**,**19**:329~333
- [5] Sekiya T, Tsuzuki A, Torii Y. *Mater. Res. Bull.*, **1986**,**21**: 601~608
- [6] Hykaway N, Sears W M, Frindt R F, et al. *Sensor Actuat.*, **1988**,**15**:105~118
- [7] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:17790~17797
- [8] Yu J, Kudo A. *Chem. Lett.*, **2005**,**34**:1528~1529
- [9] Bi J, Wu L, Li J, et al. *Acta Mater.*, **2007**,**55**:4699~4705
- [10] Martínez-de la Cruz A, Marcos Villarreal S M G, Torres-Martínez Leticia M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**112**: 679~685
- [11] Zhao X, Qu J H, Liu H J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**:6802~6807
- [12] Van den elzen A F, Rieck G D. *Acta Crystallogr. B*, **1973**, **29**:2433~2436
- [13] Teller R G, Brazdil J F, Grasselli R K. *Acta Crystallogr. C*, **1984**,**40**:2001~2005
- [14] Rastogi R P, Singh A K, Shukla C S. *J. Solid State Chem.*, **1982**,**42**:136~148
- [15] Keulks G W, Hall J L, Daniel C, et al. *J. Catal.*, **1974**,**34**: 79~97
- [16] Trifirò, F, Hoser H, Scarle R D. *J. Catal.*, **1972**,**25**:12~24
- [17] Thang L M, Bac L H, Driessche I V, et al. *Catal. Today*, **2008**,**131**:566~571
- [18] Sankar G, Roberts M A, Thomas J M, et al. *J. Solid State Chem.*, **1995**,**119**:210~215
- [19] Hardcastle F D, Wachs I E. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**:10763 ~10772
- [20] Matsuura I, Shut R, Hirakawa K. *J. Catal.*, **1980**,**63**:152 ~166
- [21] Ono T, Ogata N, Miyaryo Y. *J. Catal.*, **1996**,**61**:78~86
- [22] Notermann T, Keulks G W, Skliarov A, et al. *J. Catal.*, **1975**, **39**:286~293
- [23] Hoefs E V, Monnier J R, Keulks G W. *J. Catal.*, **1979**,**57**: 331~337
- [24] Olier R, Coudurier G, Forissier M, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1989**,**85**:2615~2624
- [25] Murugan R. *Physica B*, **2004**,**352**:227~232
- [26] Takata T, Tanaka A, Hara M, et al. *Catal. Today*, **1998**,**44**: 17~26