

原位稀土修饰 Bi_2MoO_6 高效可见光催化剂

缪应纯^{1,3} 潘改芳² 霍宇凝^{*2} 李和兴^{*,1,2}

(¹ 华东师范大学化学系, 上海 200062)

(² 上海师范大学教育部资源化学重点实验室, 上海市稀土功能材料重点实验室, 上海 200234)

(³ 曲靖师范学院化学化工学院, 曲靖 650011)

摘要: 采用原位法制备了系列稀土离子修饰的 Bi_2MoO_6 可见光催化剂并应用于罗丹明 B 的光催化降解, HPLC-MS 显示该反应经脱除乙基的过程形成 5 个中间产物, 最后完全矿化。研究表明, Gd^{3+} 修饰效果最佳, 且原位法优于浸渍法, 主要归因于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 晶格, 形成施主能级, 导致能级带隙变窄, 不仅有利于可见光活化光催化剂, 而且阻碍电子-空穴复合并抑制修饰剂流失, 从而提高光催化活性和稳定性。

关键词: 稀土; Bi_2MoO_6 ; 光解; 非均相催化; 合成设计; 有机污染物降解

中图分类号: O611.62; O614.61*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)07-1587-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.256

In Situ Rare-Earth Doped Bi_2MoO_6 Visible Light Photocatalyst with Enhanced Activity

MIAO Ying-Chun^{1,3} PAN Gai-Fang² HUO Yu-Ning^{*2} LI He-Xing^{*,1,2}

(¹Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(²The Education Ministry Key Lab of Resource Chemistry, Shanghai Key Laboratory of RE Functional Materials, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

(³Faculty of Chemical and Engineering, Key Laboratory of Environment Chemistry, Qujing Normal University, Qujing, Yunnan 655000, China)

Abstract: $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ doped with rare earth is expected to promote the photo-induced electron-hole separation and also enhance stability. Herein, we report a series of Bi_2MoO_6 visible light photocatalysts doped with various rare-earths and used for photocatalytic degradation of RhB via *in-situ* synthesis. The HPLC-MS results reveal that this reaction begins with de-ethylation process and then is followed by formation of 5 intermediates before finally mineralizing into CO_2 . The Gd^{3+} -modification is superior over other rare-earth and the *in-situ* synthesis is better than traditional impregnation method since the Gd^{3+} is incorporated into the Bi_2MoO_6 crystal lattice to form donor level, which facilitates photocatalyst activation by visible lights, retards the photo-induced electron-hole recombination, and inhibits the leaching of dopants, leading to an enhanced activity and stability.

Key words: rare earths; photolysis; heterogeneous catalysis; Bi_2MoO_6 ; synthetic design; degradation of organic pollutant

光催化广泛应用于有机污染物降解, 通常使用 TiO_2 光催化剂^[1]。近年来, 非 TiO_2 光催化剂由于可更有效利用可见光而倍受青睐, 其中, 窄带隙 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (2.70 eV) 由于独特的结构特征和高稳定性,

成为新型光催化材料的研究热点^[2-7]。提高 Bi_2MoO_6 光催化活性, 关键是抑制光生电子和空穴复合, 有报道通过石墨烯复合 Bi_2MoO_6 可改善电子传输, 从而有效抑制光生电子和空穴的复合^[8]; 也有报道金

收稿日期: 2014-02-10。收修稿日期: 2014-03-19。

国家自然科学基金(No.21261140333, 21237003, 21207091), 上海市自然科学基金(No.12230706000, 11JC1409000, 12YZ091)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Huoyuning@shnu.edu.cn, Hexing-li@shnu.edu.cn, Tel: +86 21 64322272, Fax: +86 21 64322272

属离子修饰通过捕获电子减少光生电子-空穴的复合;稀土(RE)离子修饰不仅能够捕获电子而且提供良好的光生电子转移轨道,有利于抑制光生电子-空穴的复合,同时还能够提高光的利用率,进一步提高光催化活性^[9-15]。但有关稀土离子修饰 Bi_2MoO_6 今未见报道。本文采用原位和浸渍法制备系列稀土离子修饰的 Bi_2MoO_6 , 考察其对罗丹明 B(RhB)等有机污染物的可见光催化降解活性, 阐述稀土离子的修饰作用机理。

1 实验部分

1.1 $\text{Gd}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的合成

按照 BMO 的合成方法^[16]进行改进, 合成 RE/BMO 的过程如下: 1.7 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.42 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于 5.0 mL 乙二醇, 缓慢滴加含不同量的稀土硝酸盐(RE=Gd、Sm、Yb)的 20 mL 无水乙醇溶液, 搅拌 10 min 得到澄清溶液, 之后转移到 50 mL 聚四氟乙烯衬不锈钢高压釜中, 160 °C 下加热 20 h。经冷却、过滤、洗涤、干燥、400 °C 焙烧 4 h 后即可得到 RE/BMO(IS)。其中, 投料时 $n_{\text{RE}}/n_{\text{Mo}}$ 分别为 0.015、0.020、0.025、0.030 和 0.035。用含有 0.090 g Gd (NO_3)₃ 的无水乙醇溶液等体积浸渍 10 g Bi_2MoO_6 后, 经 400 °C 焙烧 4 h, 即得到 Gd/BMO(IP)-3。以上实验试剂(分析纯)均为阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

1.2 催化剂的表征

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP, VISTA-MPX)测定稀土元素的实际含量, X-射线衍射(XRD, Rigaku D/Max-2000)测定催化剂结构, 测试条件为: $\lambda=0.154$ 18 nm 的 Cu $K\alpha$ 辐射为射线源, 石墨单色器, 40 kV 管压, 30 mA 管流, $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 扫描速率。扫描电子显微镜(FESEM, HITACHI S-4800)观察表面形貌, 工作电压为 3.0 kV。X 射线光电子能谱(XPS, Versa Probe PHI 5000)分析表面电子态, 测试条件: 发射源 Al $K\alpha$ (1 486.6 eV), 测量时 1.33×10^{-7} Pa 的分析室压力, 46.95 eV 的通能。采用污染碳(C1s=284.8 eV) 进行校正。紫外可见漫反射光谱仪(Varian Cary 500)来测定光吸收, 以高纯 BaSO_4 为标准试剂, 测试波长为 200~800 nm。荧光光谱(Varian Cary-Eclipse 500) 检验固体光催化剂的光生电子和空穴复合率, 激发波长为 390 nm。表面光电压能谱仪(SPS)测定表面光电压能谱以确定表面态的能级, 表面光电压能谱仪由单色光源、截光器(SR540)、锁

相放大器(SR830-DSP)组成。单色光源由 500 W 氙灯和双棱镜单色器(Omini-500)提供。光电池是导电玻璃-样品-导电玻璃组成的夹层结构。用 Quantachrome NOVA 4000e 测定样品的 N_2 吸附/脱附等温线, 测试条件: 将催化剂加到干燥样品管中, 保持温度 100 °C、真空条件下 6 h 以上, 以去除吸附在催化剂表面的杂质, 后-196 °C 下进行氮气物理吸附测试。

1.3 活性测试

光催化降解在自制的配备不同光源的 250 mL 光反应器中进行, 内含 0.10 g 催化剂和 100 mL 有机物水溶液($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 于 30 °C 下匀速搅拌直至达到吸附平衡后开始光催化反应。在给定的时间间隔下, 取上层反应液在不同有机物的最大吸收波长处用紫外-可见分光光度计(UV-7504PC)测定吸光度, 以计算光催化降解效率, RhB 降解过程中的中间产物由液相色谱-质谱(HPLC-MS Angilent 1200)分析确定。测试条件: 流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=20:80$; 流速: $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 色谱柱: Zorbax C18, 正电喷雾离子源(+) ESI, 雾化气压力为 275.79 kPa, 氮气流速为 $9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器温度为 350 °C, 扫描范围: $m/z=50 \sim 600$ 。为考察光催化剂寿命, 每次反应后将溶液进行离心、催化剂干燥, 损失的催化剂用平行实验的样品进行补充, 之后进行下一次反应, 如此循环测试活性变化。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

分别以 RE/BMO(IS)和 RE/BMO(IP)表示原位和浸渍法合成的稀土修饰 Bi_2MoO_6 , 由 ICP 测稀土负载量、 N_2 吸附/脱附等温线 (如图 S1) 测定比表面积(S_{BET})如表 1。各样品均呈现第 IV 型吸附等温线, 表明具有介孔结构^[17]。由表 1 可见, Gd/BMO(IP)-3 的 S_{BET} 略高于 BMO, 可归因于 Gd_2O_3 的贡献, 而 RE/BMO(IS) 的 S_{BET} 均显著高于 BMO, 主要是 RE^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架使晶胞膨胀^[18], 晶粒减小, 可由 XRD 图进一步证实。SEM 照片(图 1)表明, 纯 Bi_2MoO_6 为花球状结构, 平均直径为 1.5 μm 。Gd/BMO(IS)-3 和 Gd/BMO(IP)-3 均与纯 Bi_2MoO_6 的形貌相似, 表明原位法与浸渍法 Gd 修饰不改变 Bi_2MoO_6 的晶体生长, 其他稀土离子修饰情况相同。

图 2 的 XRD 图显示, 不同稀土或者不同量 Gd 修饰的 BMO 均显示出 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的特征晶相峰

表 1 不同样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the different catalysts

Catalyst	RE loading / mol%	Crystallite size / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	E_g / eV
BMO	0	23.6	19	2.59
Gd/BMO(IS)-1	0.900	21.8	20	2.59
Gd/BMO(IS)-2	1.10	16.6	25	2.57
Gd/BMO(IS)-3	1.60	14.9	29	2.57
Gd/BMO(IS)-4	2.10	14.3	32	2.64
Gd/BMO(IS)-5	2.50	13.1	35	2.67
Gd/BMO(IP)-3	1.60	22.6	21	2.59
Yb/BMO(IS)-3	1.61	16.8	23	2.66
Sm/BMO(IS)-3	1.58	18.3	21	2.64

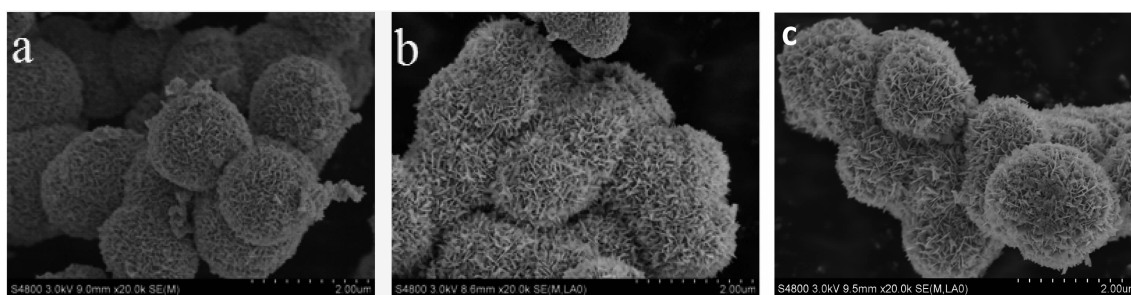


图 1 (a) BMO、(b) Gd/BMO(IS)-3 和(c) Gd/BMO(IP)-3 的 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of (a) BMO, (b) Gd/BMO(IS)-3 and (c) Gd/BMO(IP)-3

(PDF No.76-2388), 未观察到杂质晶相 (如 Bi_2O_3 、 α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)^[19-20], 也未能观察到稀土物种, 可能是由于稀土含量较低且高度分散, Gd/BMO(IS)-3 的成像图也证实各元素均匀分布 (图 S2)。在 Gd/BMO(IS)-3 中, 对应于(131)晶面的特征峰发生负移 (图 S3), 归因于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架, 导致晶胞膨胀^[10-11,18]。而 Gd/BMO(IP)-3 的 XRD 图与 Bi_2MoO_6 相似, 表明 Gd^{3+} 和 Bi_2MoO_6 主要分相存在。基于(131)晶面, 根据 Scherrer 方程计算出晶粒尺寸 (表 1) 显示原位稀土修饰导致 Bi_2MoO_6 晶粒变小, 间接说明 Gd^{3+}

进入 Bi_2MoO_6 骨架抑制其晶体生长。

图 3 的 XPS 谱表明, 所有样品均在 232.0 和 235.2 eV 处出现对应于 Mo^{6+} 的特征峰^[19], 同时也在 158.6 和 163.9 eV 处观察到对应于 Bi^{3+} 的特征峰^[21-22], 而 Gd 在 187.7 eV 的特征峰宽化^[23], 归因于含量低和高分散。相对于 BMO 样品, Gd/BMO(IP)-3 中未发现 Bi 特征峰的偏移, 而 Gd/BMO(IS)-3 中 Bi 的特征峰正移, 且其中 O(529.9 eV) 的结合能负移^[21], 进一步表明 Gd/BMO(IS)-3 中 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 的骨架, 而 Gd/BMO(IP) 中, Gd^{3+} 主要以 Gd_2O_3 的形式分相存在^[9,23]。

图 4 的 UV-Vis DRS 谱显示, 所有样品在可见区均有较强的光吸收。Gd/BMO (IP)-3 的光吸收与 BMO 相近, 而 Gd/BMO (IS)-3 的光吸收有所增强, 归因于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架, 形成施主能级 (如图 5)^[24], 导致能级带隙变窄, 另外, Gd/BMO(IS)-3 的光吸收显著强于 Yb/BMO(IS)-3 和 Sm/BMO(IS)-3, 且发生红移, 归因于 Gd^{3+} 独特的 $4f^7$ 半充满电子结构, 导致能带更窄, 见表 1。另外, 插图荧光光谱 (PL) 显示, Gd/BMO(IS)-3 在 532 nm 处的特征峰最弱, 表明光生电子与空穴的复合率最低^[25], 这是因为具有 $4f^7$ 半充满电子结构的 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架, 不仅能

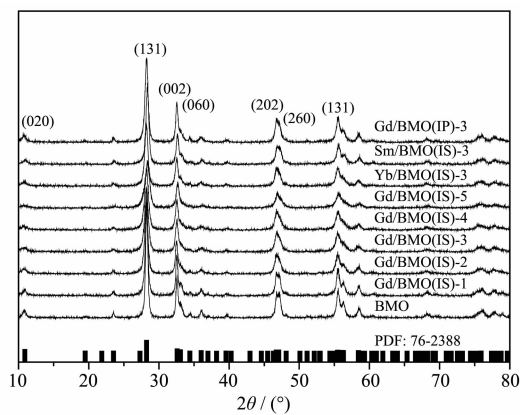


图 2 不同样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different samples

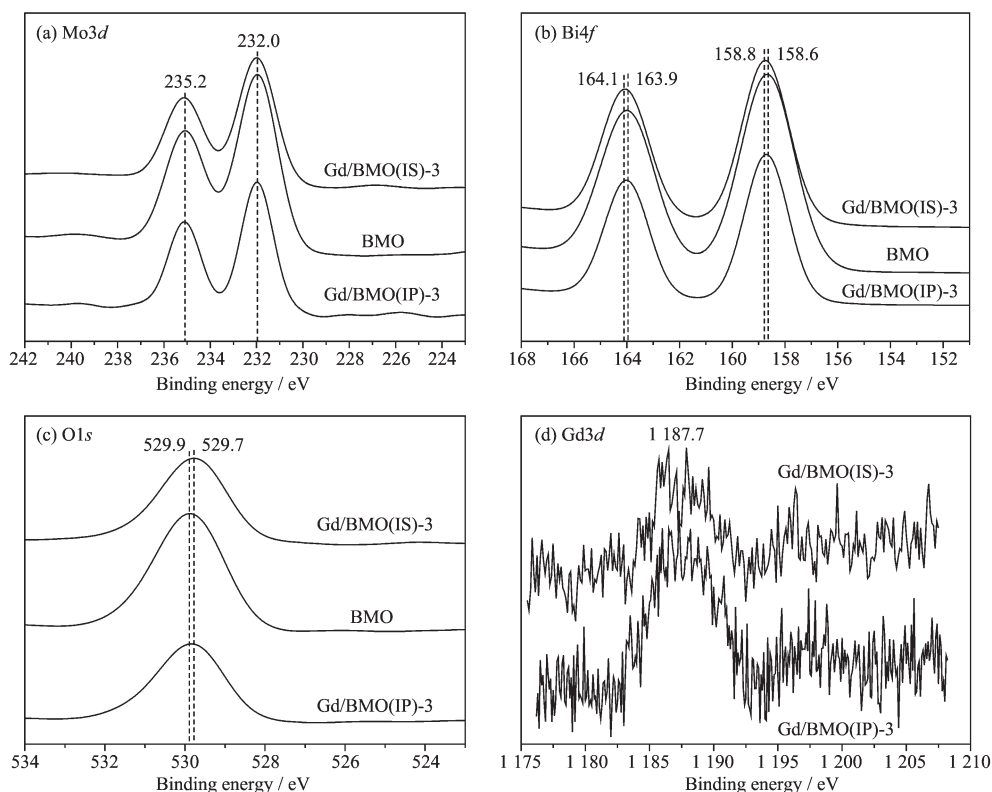


图 3 不同样品的 XPS

Fig.3 XPS of different samples

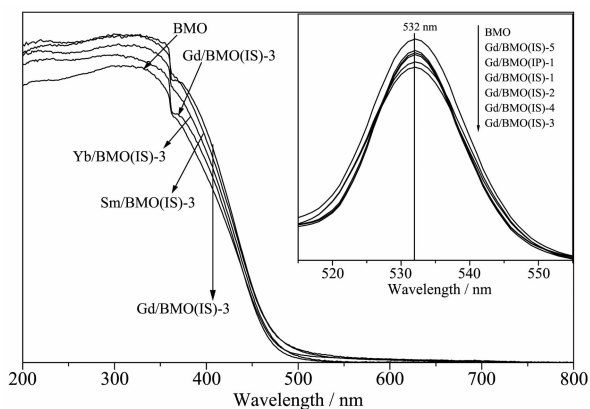


图 4 不同样品的 UV-Vis DRS 谱和 PL 谱(插图)

Fig.4 UV-Vis DRS and PL spectra (inset) of different samples

够捕获电子,而且能够提供良好的光生电子转移轨道,从而有效抑制光生电子-空穴复合,这也能够解释表面光电电压提高(如图 S4)^[24]。Gd₂O₃ 与 Bi₂MoO₆ 在表面复合,亦对抑制光生电子和空穴的复合具有一定的作用,如图 5 所示^[13]。

2.2 光催化活性评价

采用染料废水的模型污染物 RhB 降解为探针,考察可见光催化活性。HPLC-MS 分析(图 S5)证实

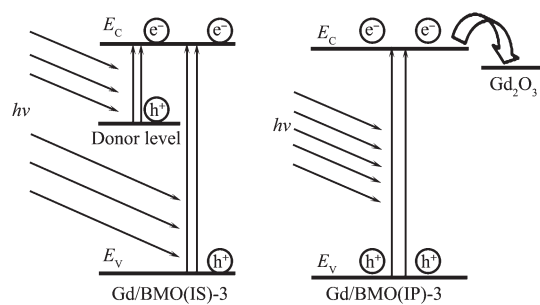
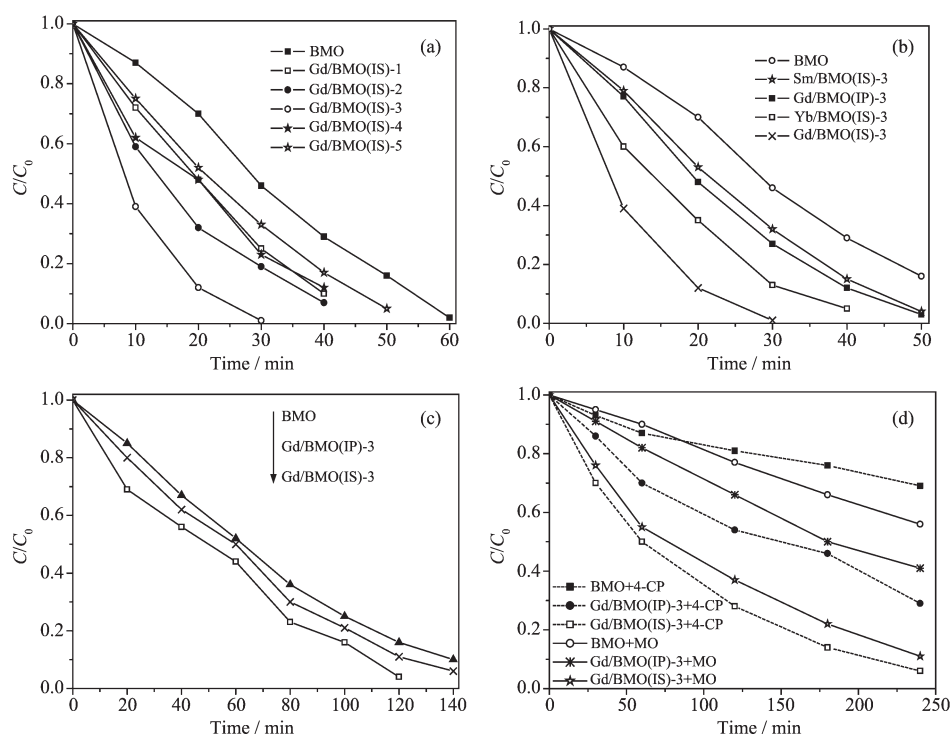


图 5 不同样品的能级示意图

Fig.5 Diagram for energy levels in different samples

RhB 降解经脱乙基的过程,产生 *N,N,N'*-三乙基罗丹明(TER)、*N,N'*-二乙基罗丹明(DER_a)、*N,N*-二乙基罗丹明 (DER_b)、*N*-乙基罗丹明 (MER) 和罗丹明 (rhodamine) 5 种中间体,最终达到完全降解^[26-27]。

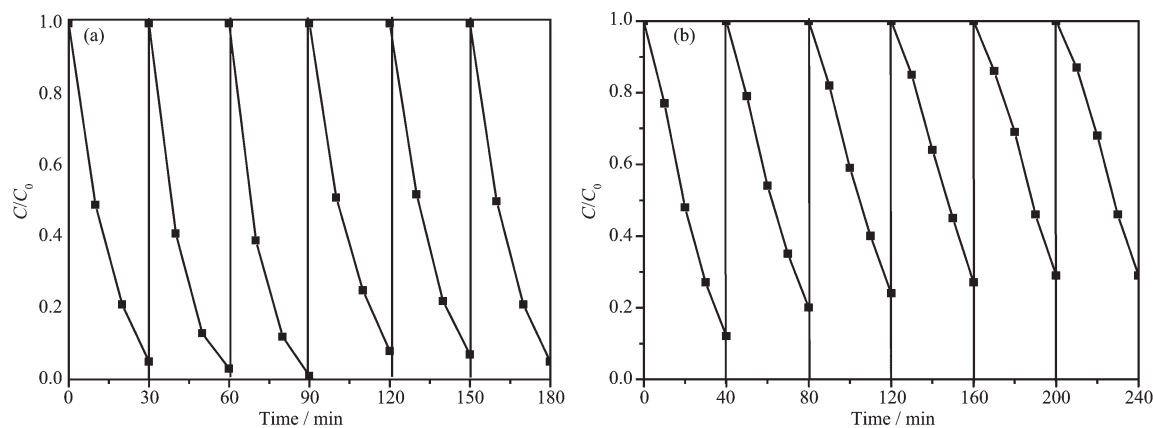
图 6a 显示,Gd/BMO(IS)的光催化活性随 Gd 含量增加先升高后降低,Gd/BMO(IS)-3 为最佳。图 6b 进一步表明,Gd/BMO(IS)-3 的光催化活性优于相同稀土含量的 Gd/BMO (IP)-3、Yb/BMO (IS)-3 和 Sm/BMO(IS)-3。采用 RhB 无明显吸收的 420 nm 光照以及无敏化作用的 4-CP 和弱敏化作用的 MO 进行光催化降解(图 6c,d),亦得出类似结论,说明 Gd 修饰



Reaction conditions: 300 W Xe lamp ($\lambda > 420 \text{ nm}$) or four 3 W LED lights ($\lambda = 420 \text{ nm}$), $T = 30^\circ \text{C}$, stirring speed = $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图 6 (a, b) $\lambda > 420 \text{ nm}$ 和 (c) $\lambda = 420 \text{ nm}$ 照射下光催化降解 RhB 的进程图, (d) $\lambda > 420 \text{ nm}$ 照射下光催化降解 4-CP 和 MO 的进程图

Fig.6 RhB photocatalytic degradation under irradiations with (a, b) $\lambda > 420 \text{ nm}$ and (c) $\lambda = 420 \text{ nm}$ lights. (d) the 4-CP and MO photocatalytic degradation under visible-light irradiations ($\lambda > 420 \text{ nm}$)



Reaction conditions are given in Fig.6

图 7 (a) Gd/BMO(IS)-3 和 (b) Gd/BMO(IP)-3 用于光催化降解 RhB 的循环实验

Fig.7 Recycling test of (a) Gd/BMO(IS)-3 and (b) Gd/BMO(IP)-3 in RhB photocatalytic degradation

对光催化活性的影响与染料的敏化作用关系不大。虽然表 1 显示 Gd/BMO (IS) 中 Gd 修饰引起 S_{BET} 增加,但考虑到具有更大 S_{BET} 的 Gd/BMO(IS)-4 和 Gd/BMO(IS)-5 活性反而不如 Gd/BMO(IS)-3,因此, S_{BET} 并非主要因素。Gd-修饰的促进作用主要归因于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架后形成施主能级,一方面增

加可见光吸收且更易被可见光激发,产生更多的光生载流子;另一方面,抑制光生电子-空穴复合,从而提高光催化活性。当 Gd-修饰量过高时, Gd^{3+} 会形成光生电子-空穴的复合中心,反而增加其复合率(见图 4 插图),导致光催化活性下降。Gd/BMO(IP)-3 中的 Gd^{3+} 主要以 Gd_2O_3 分相存在,虽然不能形成施

主能级,但可以与 Bi_2MoO_6 形成异质结,起到分离电荷抑制光生电子-空穴复合的作用,因此活性比 BMO 有所提高,但光催化的促进作用不如 Gd/BMO (IS)-3。 Yb 和 Sm 的修饰与 Gd 修饰相似,稀土离子均进入 Bi_2MoO_6 骨架,导致对可见光吸收和激发半导体效率的增加,同时抑制光生电子-空穴复合,从而提高光催化活性,但其对光催化的促进效果不如 Gd 修饰,一方面是 Gd/BMO (IS)-3 的 S_{BET} 大,更重要的是 Gd^{3+} 独特的 $4f^7$ 半充满电子结构,进入 Bi_2MoO_6 骨架后导致能带更窄,同时,不仅能够捕获电子,而且能够提供良好的光生电子转移轨道,从而有效抑制光生电子-空穴复合,导致光催化活性显著提高。

图 7 显示 Gd/BMO (IS)-3 在 RhB 光催化降解反应中循环 6 次未出现明显的活性降低,而 Gd/BMO (IP)-3 的活性出现连续下降趋势,说明 Gd/BMO (IS)-3 比 Gd/BMO (IP)-3 具有高稳定性,这是由于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 骨架,能够有效抑制其流失,而表面分相的 Gd_2O_3 容易脱落导致活性下降^[28]。Gd/BMO (IP)-3 循环实验后 ICP 检测出反应溶液中含有 $1.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Gd 元素,证实了 Gd/BMO (IP)-3 表面分相的 Gd_2O_3 脱落。

3 结 论

稀土修饰 Bi_2MoO_6 能够有效促进可见光催化活性,以 Gd 修饰效果最佳,原位修饰优于浸渍修饰,且稳定性高。主要归因于 Gd^{3+} 进入 Bi_2MoO_6 的晶格形成施主能级,能带变窄,有利于提高对可见光的吸收和促进光激发产生光生载流子,且能够抑制光生电子-空穴复合,从而提高光催化活性,同时能够抑制修饰剂流失,提高使用寿命。 Gd^{3+} 修饰优于其他稀土修饰,归因于其独特的 $4f^7$ 半充满电子结构,进入 Bi_2MoO_6 晶格后能带更窄,且更有效抑制光生电子-空穴复合,提高光催化活性。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn/wjhxxbcn/ch/index.aspx>.

参考文献:

- [1] He F, Li J, Li T, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **237**:312-321
- [2] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:17790-17797
- [3] Ricote J, Pardo L, Castro A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **160**:54-61
- [4] MAN YI(满毅), ZONG RUI-LONG(宗瑞隆), ZHU YONG-FA (朱永法). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2007**, **23**:1671-1676
- [5] Zhao X, Xu T, Yao W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **255**:8036-8040
- [6] Zhang L, Xu T, Zhao X. *Appl. Catal. B*, **2010**, **98**:138-146
- [7] WANG Wen-Zhong(王文中), YIN WEN-ZHONG(尹文宗), SHANG Men(尚萌), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2012**, **27**:11-18
- [8] Zhou F, Shi R, Zhu Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, **340**:77-82
- [9] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J. Catal.*, **2002**, **207**:151-157
- [10] Li F B, Li X Z, Hou M F, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**, **285**:181-189
- [11] Liang C H, Li F B, Liu C S, et al. *Dyes and Pigm.*, **2008**, **76**:477-484
- [12] Rengaraj S, Venkataraj S, Yeon J W, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**, **77**:157-165
- [13] Xu H, Wu C, Li H. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, **256**:597-602
- [14] Cristiana D V, Gianfranco P. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:20543-20552
- [15] El-Bahy Z, Ismail A, Mohamed R. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **166**:138-143
- [16] Tian G, Chen Y, Zhou W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:887-892
- [17] Fang J, Wang F, Qian K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:18150-18156
- [18] Guo R, Fang L, Dong W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:21390-21396
- [19] Le M T, Van Craenenbroeck J, Van Driessche I, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **249**:355-364
- [20] Malathy P, Vignesh K, Rajarajan M, et al. *Ceram. Int.*, **2014**, **40**:101-107
- [21] Zhao X, Qu J, Liu H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41**:6802-6807
- [22] Dai G, Yu J, Liu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:7339-7346
- [23] Borchert H, Borchert Y, Kaichev V V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:20077-20086
- [24] YE Liang-Xiu (叶良修). *Semiconductor Physics: Vol.1. 2nd Edition* (半导体物理学:上册,第二版). Beijing: Higher Education Press, **2007**:77-88
- [25] Xu H, Li H, Xu L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **48**:10771-10778
- [26] Li X, Zhu J, Li H X. *Appl. Catal. B*, **2012**, **123-124**:174-181
- [27] Miao Y C, Pan G F, Huo Y N, et al. *Dyes and Pigm.*, **2013**, **99**:382-389
- [28] Matic K, Kristina Ž, Luka S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**:9088-9094