

pH 值对 Bi_2MoO_6 晶体形貌和可见光催化性能的影响

王 敏* 杨长秀 郑浩岩 郎红霞 鲍 琦 宋宛益 宋恩军

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用普通水热法制备 Bi_2MoO_6 光催化剂, 研究 pH 值对制备该光催化剂的影响。对所制备的系列样品, 采用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)进行表征。结果表明: pH 值对 Bi_2MoO_6 晶体的物相组成、形貌和光催化性能均有显著影响。pH 值为 1~7 时, 所制备的样品为纯相 Bi_2MoO_6 , pH 值为 9 或 11 时, 出现第二相 $\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$; 随着 pH 值的升高, 形貌依次为纳米棒、纳米片和不规则纳米颗粒。在可见光($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)照射下, 通过光催化降解罗丹明 B(Rhodamine B, RhB), 探讨了制备 Bi_2MoO_6 的 pH 值对其可见光催化活性的影响。当 pH=7 时, 制备的样品光催化效果最好, 光照 50 min 后对初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液的降解率为 85%。

关键词: 钼酸铋; 水热合成; 光催化; pH 值; 罗丹明 B

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0309-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.055

Effect of pH value on Morphology and Visible-light Photocatalytic Performance of Bi_2MoO_6 Crystallites

WANG Min* YANG Chang-Xiu ZHENG Hao-Yan

LANG Hong-Xia BAO Qi SONG Wan-Yi SONG En-Jun

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The Bi_2MoO_6 crystallites were synthesized by a simple hydrothermal method using $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as source materials and the effect of the pH value was studied on preparation of Bi_2MoO_6 crystallites. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), low temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results show that the pH value has great influence on the phase composition, morphology and photocatalytic performance of Bi_2MoO_6 crystallites. Pure Bi_2MoO_6 is obtained with pH values of 1 to 7 and $\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$ is produced when the pH value is 9 or 11. The morphology of Bi_2MoO_6 can be controlled from nanorods, nanosheets to nanoparticles by adjusting the pH value. The photocatalytic activity under visible light ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) and the effect of the pH value on the activity were evaluated using photocatalytic degradation of the Rhodamine B (RhB). The results indicate that the highest photocatalytic activity is obtained with the pH value of 7. Under visible light irradiation, the degradation rate of $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB within 50 min is 85%.

Key words: bismuth molybdate crystallites; simple hydrothermal; photocatalysis; pH value; Rhodam B

收稿日期: 2014-09-30。收修改稿日期: 2014-11-03。

国家自然科学基金青年基金(No.21207093), 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(No.LJQ2014023), 沈阳理工大学创新创业训练项目(No.14hh014)资助。

*通讯联系人。E-mail: minwang62@msn.com, Tel: 13352451281

钼酸铋是一种具有可见光响应的新型半导体光催化材料,它具有独特的物理化学性能,可以用作光导体、离子导体、气体传感器、声光材料及光催化剂^[1-4]。由于其具有优异的光催化性能,在可见光的照射下,钼酸铋可以光催化分解水和降解有机污染物^[3-7]。

钼酸铋的化学通式是 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, 其中 $n=3, 2, 1$, 分别对应它的 3 种形式 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[8-16]。相关研究表明, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的光催化性能优于 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ^[8]。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 是一种最简单的奥里维里斯(Aurivillius)型氧化物,它是由交替的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和共角的 MoO_6 钙钛矿片层构成的一种具有层状结构的复合氧化物^[17-23]。

Bi_2MoO_6 禁带宽度较小,约为 2.5~2.8 eV,能被可见光(420~500 nm)激发,并在可见光下表现出较高的催化活性^[24-27],是一种具有重要研究前景的半导体光催化材料,引起众多研究学者的广泛关注。目前,对钼酸铋的研究主要侧重于通过各种制备方法进行形貌调控,如 Miao 等^[23]利用喷雾法制备出表面有小孔的笼状 Bi_2MoO_6 微球;Zhang 等^[24]采用 HMT 辅助微波水热法合成了由许多纳米薄片组装成的花状结构的 Bi_2MoO_6 ;Chen 等^[25]利用乙二胺四乙酸(EDTA)的结构导向作用,结合水热法得到匕首状的 Bi_2MoO_6 晶体。不同结构 Bi_2MoO_6 的光催化性能各不相同,表明可以通过调节形貌结构来提高 Bi_2MoO_6 的光催化性能。上述研究为 Bi_2MoO_6 的制备奠定了基础,但也存在一定的局限性:如喷雾法对设备及工艺参数的要求很高,花状结构和匕首状结构的 Bi_2MoO_6 均要利用模板剂制备。

本工作以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用普通水热法合成了 Bi_2MoO_6 微晶,通过改变 pH 值,制备了不同大小及形貌的 Bi_2MoO_6 。本工作不添加任何模板剂,合成方法简单易行;获得的纯相 Bi_2MoO_6 具有较高的光催化性能,筛选出了具有最好光催化活性的样品。同时借助 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积分析仪、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)对样品进行表征,以降解罗丹明 B 为探针反应,研究不同 pH 值对 Bi_2MoO_6 光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂:硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)(国药集团化学试

剂有限公司,分析纯 AR)、钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR)、氢氧化钠(NaOH)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR)、硝酸(HNO_3)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR)、罗丹明 B(RhB)(国药集团化学试剂有限公司,分析纯 AR);实验用水为 I 级蒸馏水。

仪器:D/max-rB X 射线衍射仪(日本理学公司,辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,固体探测器),Hitach S-3400N 扫描电子显微镜(日立公司,加速电压 20 kV,放大倍数 20000),F-Sorb 3400 比表面积分析仪(北京金埃谱科技公司,载气为高纯 He 气(99.99%),吸附质为高纯 N_2 (99.99%),测试前样品在 $120\ ^\circ\text{C}$ 的条件下处理 2 h),MULTILAB2000 X 射线光电子能谱仪(英国 VG 公司,激发源 $\text{Al K}\alpha$ 射线($\lambda=0.833\ 9\ \text{nm}$),射线能量 1 487 eV,线宽 1.0 eV,真空度 $5.0\times 10^{-8}\ \text{Pa}$,以污染碳(C1s , $E_b=284.6\ \text{eV}$)校正结合能值),Hitach 1800 紫外-可见吸收光谱仪(日立公司,使用积分球,以 BaSO_4 作为参比,扫描速度为 $200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 300~800 nm),85-2 数显恒温磁力搅拌器(江苏金坛市江南仪器厂),721 紫外-可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

1.2 样品制备

室温下取 10 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 的稀硝酸 ($3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中,记为 A 液。另外取 5/7 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL NaOH 溶液($2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中,记为 B 液。在磁力搅拌下,将 B 液缓慢滴加到 A 液中,搅拌均匀后用稀 HNO_3 ($3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 NaOH 溶液($6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)调节 pH 值(pH 值分别调节为 1、3、5、7、9、11),继续磁力搅拌 30 min。将混合物转移到有聚四氟乙烯内衬的高压釜中密封, $160\ ^\circ\text{C}$ 反应 16 h。反应结束后自然冷却至室温,将所得淡黄色沉淀抽滤,并用蒸馏水和无水乙醇洗涤固体至中性。 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干 12 h,用玛瑙研钵研碎得到产物。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)测定催化剂的物相。用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。用比表面积分析仪测定样品的比表面积。用 X 射线光电子能谱仪(XPS)确定催化剂的表面组成和相应元素的结合能。用紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)测定催化剂对可见光的响应程度。

1.4 可见光催化活性评价

用 250 W 金卤灯作为可见光光源,以罗丹明 B 作为目标降解物,液面与光源距离约 14 cm,进行光催化实验测试,考察样品的可见光光催化活性。具体步骤如下:取 0.03 g 光催化剂分散在 100 mL 初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 的 RhB 溶液中,并加入 0.1 mL 浓度为 10% 的 H₂O₂。所得悬浊液在磁力搅拌作用下暗反应 30 min 以达到溶解-吸附平衡。然后将悬浊液进行光照,磁力搅拌,使用滤光片滤去除 420 nm 以下的光确保反应在可见光($\lambda \geq 420$ nm)下进行。反应时间为 50 min,每隔 10 min 取样一次,每次取上清液 5 mL,微滤膜过滤后,在罗丹明 B 最大吸收波长 554 nm 处测其吸光度。

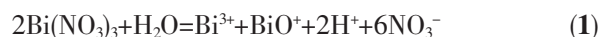
2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是不同 pH 值下制备的系列样品 X 射线衍射(XRD)图。由图 1 可知,pH=1、3、5 和 7 时合成的是 Bi₂MoO₆ 纯相,样品的所有衍射峰均与斜方相的 γ -Bi₂MoO₆(PDF No.77-1246)的衍射峰吻合,无其他杂质峰出现,说明样品的纯度较高。当 pH=1~7 时,随着 pH 的升高,(020)、(060)和(191)晶面的衍射峰强度逐渐增强,半峰宽逐渐减小,峰逐渐变得尖锐,说明产物的结晶性逐渐提高,晶体生长更加完整;pH=7 时,衍射峰的强度达到最大,半峰宽最小,且峰最尖锐,说明产物的结晶性最好。但当 pH=9 时,样品的物相转变为 Bi₂MoO₆ 和 Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} 的混合物;其中 Bi₂MoO₆ 的衍射峰与标准卡 PDF No. 77-1246 相一致,Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} 的衍射峰与标准卡 PDF No.43-446 相一致。当 pH 值=11 时,粉体的物

相为纯的 Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}(PDF No.43-446)。

通过物相表征结果以及参考相关文献,推测出 Bi₂MoO₆ 粉体制备过程中主要反应如下^[28]:



在实验开始时硝酸铋溶于稀硝酸,而钼酸铵溶于氢氧化钠溶液,混合后形成沉淀。铋可以形成两种离子:Bi³⁺和 BiO⁺。铋氧离子微溶于水,因此铋以铋氧盐的形式沉淀。溶液中钼以 MoO₄²⁻ 的形式存在。当 pH=1 时,水热体系中易发生式(5)反应生成 Bi₂MoO₆;当 pH=3~7 时,溶液中加入 NaOH 后,部分 Bi³⁺同 NaOH 反应生成了 Bi(OH)₃,如式(3)所示,此时易发生式(5)与式(6)的反应,所以 Bi₂MoO₆ 的(020)、(060)和(191)晶面衍射峰强度明显增强;当 pH=9 时,由于碱性很强,Bi³⁺容易水解并聚合形成高聚体(如式(4)所示),与 MoO₄²⁻ 结合,造成反应物中 Bi 多 Mo 少,所以生成了 Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55};当 pH=11 时,碱环境极强,式(4)极易发生,故产物完全生成 Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}。

由于 pH=1、3、5、7 和 9 生成的物相主要为 Bi₂MoO₆,而 pH=11 时生成的物相为 Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55},2 种物质的最强峰分别为(131)和(111),所以根据 Scherrer 公式,pH=1、3、5、7 和 9 时以(131)晶面计算,pH=11 时以(111)晶面计算,对应的晶粒的平均粒径分别为 41 nm,46 nm,51 nm,52 nm,51 nm,16 nm。当 pH=1~7 时,随着 pH 的升高,样品的晶体粒径逐渐增大。当 pH=9 和 11 时,样品的晶体粒径开始减小。计算得到样品的晶胞参数及晶胞体积见表 1。其晶胞体积与平均粒径变化规律一致。

2.2 形貌分析和比表面积分析

图 2 是不同 pH 值下合成系列样品的 SEM 图。从图 2 可以看出:pH 值是影响样品形貌的一个重要因素,不同 pH 值条件下 Bi₂MoO₆ 晶体的形貌存在很大差异。pH=1 时,合成的 Bi₂MoO₆ 为大量的短棒状,夹杂着极少的小片;pH=3 时,片状结构尺寸有所增加且数量增多,其中混杂的棒状结构尺寸增加但数量减少;pH=5 时,Bi₂MoO₆ 晶体是由大量不规则的小片组成,棒状结构消失;pH=7 时,片状结构充分发育,Bi₂MoO₆ 生长为尺寸较大的不规则薄片。结果表明:pH=1~7,片状结构随着 pH 的升高而

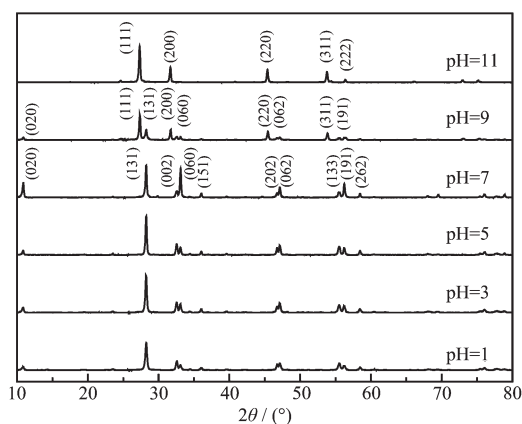


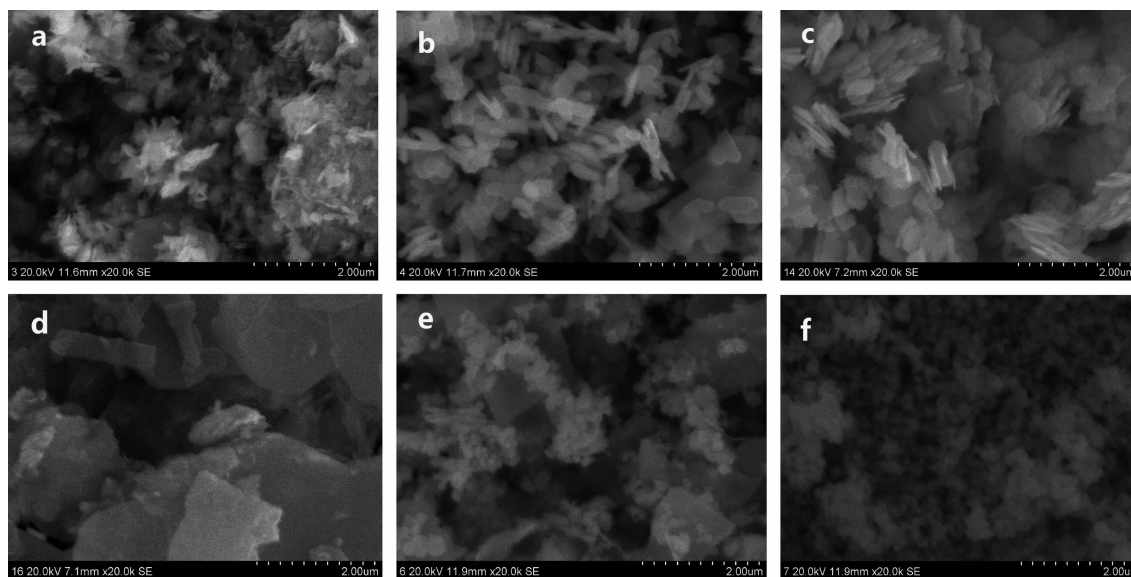
图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

表 1 标准卡和样品的点阵参数及晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and crystal cell volume of standard cards and samples

		a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
Bi_2MoO_6	PDF 77-1246	0.548 2	1.619 9	0.550 9	0.489 2
	PDF 43-446	0.563 9	0.563 9	0.563 9	0.179 3
	pH=1	0.548 6	1.619 0	0.549 7	0.488 2
	pH=3	0.549 2	1.622 5	0.548 9	0.489 1
	pH=5	0.549 2	1.622 0	0.549 5	0.489 5
	pH=7	0.549 4	1.622 7	0.549 7	0.490 1
	pH=9	0.549 7	1.621 3	0.549 3	0.489 6
$\text{Bi}_{13.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$	pH=9	0.564 0	0.564 0	0.564 0	0.179 4
	pH=11	0.564 8	0.564 8	0.564 8	0.180 2



a: pH=1; b: pH=3; c: pH=5; d: pH=7; e: pH=9; f: pH=11

图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the samples

逐渐生长,对应于 XRD 图中 Bi_2MoO_6 晶体的(020)、(060)和(191)晶面的衍射峰强度逐渐增强,表明其有沿(020)、(060)和(191)晶面择优生长趋势,从而利于片状结构的发育。且随着 pH 的升高,样品的颗粒大小逐渐增大;pH=9 时,片状尺寸降低且数量减少,其平均粒径为 51 nm,此外开始出现大量非均匀的细小颗粒,推测可能是由于第二相出现;pH=11 时,样品由许多细小颗粒团聚成的不规则形貌粉体组成。由图 2 可以看出,SEM 表征的各样品颗粒大小的变化规律与 XRD 分析结果的变化规律一致。经孔径分析仪测定比表面积:pH=1、3、5、7、9 和 11 时样品的比表面积分别为:8、7、6、4、6 和 $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 pH=1~7 时,样品的比表面积逐渐减小,是由于片状结构尺寸逐渐增加;pH=9 和 11 时,随着第二相的

出现,样品的比表面积逐渐增大,是因为片状结构尺寸开始降低、第二相为非均匀的细小颗粒,因此其比表面积增加较多。

2.3 XPS 分析

图 3 是 pH=7 时样品的 X 射线光电子能谱图(XPS)。图 3(a)为全程谱,从图中可以看出,样品表面主要存在 Bi、O、Mo、C 等元素,其中 C 元素主要由检测仪器 C 污染所致。图 3(b)~(d)分别为所测样品中 $\text{Bi}4f$ 、 $\text{Mo}3d$ 和 $\text{O}1s$ 的 XPS 高分辨谱。图 3 (b)显示,样品的 $\text{Bi}4f$ 在 $E_b=159.0 \text{ eV}$ 和 159.7 eV (E_b 为结合能)处出现 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 的不对称峰,分别归属于 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 物种,在 $E_b=164.4 \text{ eV}$ 和 165.0 eV 处出现 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 的不对称峰,分别对应于 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 物种。这表明 Bi_2MoO_6 样品中的 Bi 物种以 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 的形式存在。

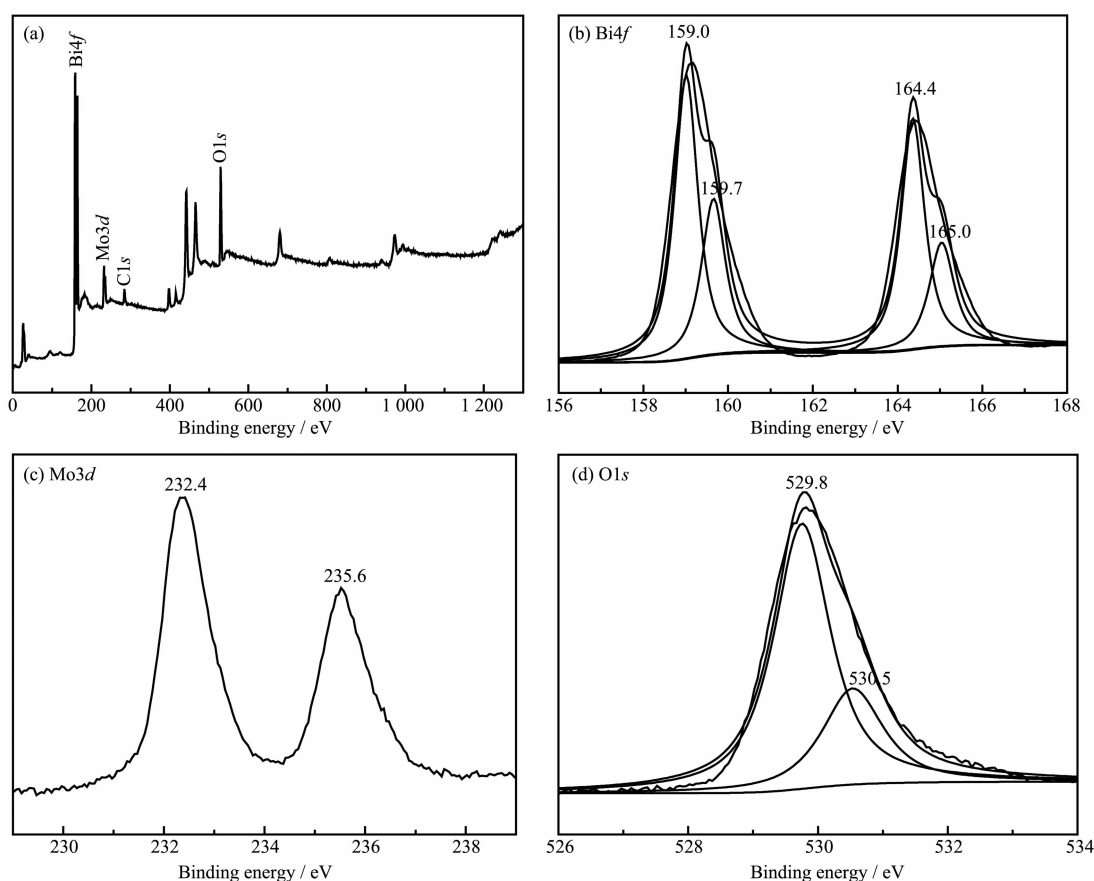


图3 pH=7 时样品的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of the sample with the pH value of 7

根据电中性原理,可以推测 Bi_2MoO_6 样品存在氧空位^[29]。从图 3(c)可以看出,样品的 $\text{Mo}3d$ 在 $E_b=232.4$ eV 和 235.6 eV 处出现 2 个明显的对称峰,分别为 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 。这意味着 Bi_2MoO_6 样品中的 Mo 物种以 Mo^{6+} 的形式存在^[30]。由图 3(d)可见,样品的 $\text{O}1s$ 在 $E_b=529.8$ eV 和 530.5 eV 处出现 2 个不对称峰,说明有 2 个氧物种,分别归属于晶格氧(O_{lat})和表面吸附氧(O_{ads})物种^[31]。

Bi_2MoO_6 样品的表面 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 、 $n_{\text{Bi}^{3+}}/n_{\text{Bi}^{5+}}$ 和 $n_{\text{O}_{\text{ads}}}/n_{\text{O}_{\text{lat}}}$ 分别为 2.23、0.53 和 0.39。样品的 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 接近 2,表明所制得的 Bi_2MoO_6 样品较均匀。 $n_{\text{Bi}^{3+}}/n_{\text{Bi}^{5+}}$ 和 $n_{\text{O}_{\text{ads}}}/n_{\text{O}_{\text{lat}}}$ 标志着氧空位浓度的高低,氧空位的存在有助于提高样品的光催化活性。

2.4 光学性质分析

图 4 为不同 pH 值下制备的样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图。从图 4 可以看出,所有样品在紫外-可见光区均有较强的吸收。陡峭的光谱形状说明催化剂对可见光的吸收是由于带隙的过渡而

不是杂质所造成的。当 $\text{pH}=1\sim7$ 时,样品在 480 nm 左右出现了强吸收带。由此可见钼酸铋能吸收波长大于 420 nm 的可见光,显示其具有较好的可见光催化性能。当 pH 值升高到 9 时,由于第二相的生成,样品的吸收带边略有减小,光吸收谱蓝移。当 $\text{pH}=11$ 时,样品完全转变为第二相,其吸收带边约为 440 nm,进一步蓝移。

半导体的本征吸收系数 α 是入射光波长和固体能带间跃迁类型的函数, α 与光子能量 $h\nu$ 的关系可表示为如下公式:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (7)$$

式中, $\alpha h\nu$ 为光吸收系数, A 为常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为能带隙, n 值由跃迁类型决定,直接跃迁型 $n=1$,间接跃迁型 $n=4$,由于钼酸铋是一种直接跃迁型半导体,故 $n=1$ 。根据式(7)做光吸收系数 $(\alpha h\nu)^2$ 对光子能量 $(h\nu)$ 的变化关系曲线(见图 b),并对其做切线,利用直线部分外推至横坐标交点,即为直接禁带宽度值。 $\text{pH}=1,3,5,7,9$ 和 11 时,样品的直接禁

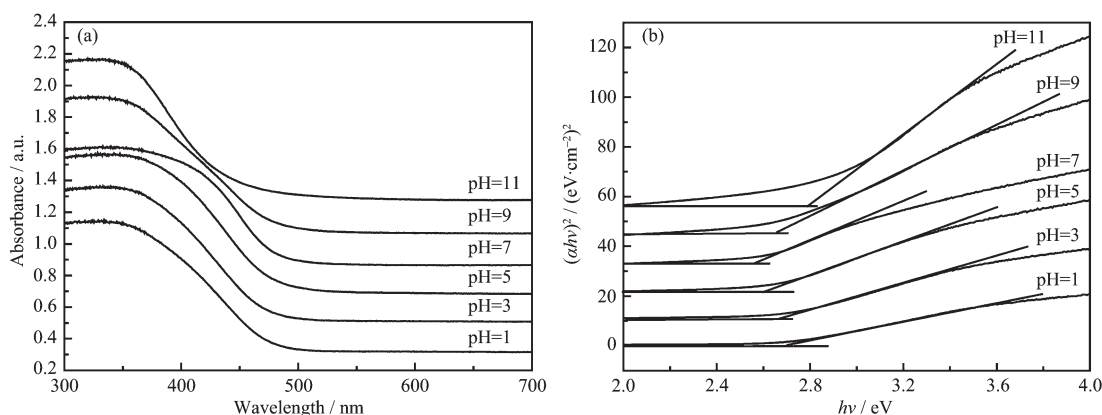


图 4 样品紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis DRS spectra of the samples

带值分别为 2.7、2.7、2.6、2.6、2.7 和 2.8 eV。结果表明: pH=1~7 时, 样品的禁带宽度随着 pH 的升高而减小。当 pH 继续升高时, 开始出现第二相, 样品的禁带宽度开始增大。从对可见光的利用来说, pH=7 时制备的样品比之其他更能有效的吸收入射光的能量, 因此也有利于其催化活性的增强。

2.5 光催化性能测试

图 5 为不同 pH 值下制备的样品对罗丹明 B 的光催化降解图。由图 5 可以看出: 无催化剂, 直接光照罗丹明 B 时, 其降解率仅为 2%, 说明罗丹明 B 在实验采用的光照下不能自我降解。当仅加入 0.1 mL 10% 的 H_2O_2 , 由于 H_2O_2 具有氧化性, 对罗丹明 B 有一定的氧化作用, 罗丹明 B 有一定的降解, 但由于实验添加 H_2O_2 量小, 罗丹明 B 的降解率很低, 仅为 4%。当添加实验制备的光催化剂, 对罗丹明 B 均有一定程度的降解, 且随着制备时 pH 值的变化, 其

降解率也发生变化, pH=1、3、5、7、9 和 11 时所制备的样品, 光照 50 min 对罗丹明 B 溶液的降解率分别为 80%、52%、74%、85%、55% 和 29%。由此可见, pH=7 时制备样品的光催化性能最好, 说明 pH 值过高或过低都会使光催化活性降低, 这一现象可能与样品的晶面生长、结晶度、形貌结构和禁带宽度有关。当 pH=3~7 时, 随着 pH 的升高, (020)、(060) 和 (191) 晶面的衍射峰强度逐渐增强, 半峰宽逐渐减小, 衍射峰逐渐尖锐, 产物的结晶性逐渐提高, 片状结构生长逐渐成熟, 禁带宽度逐渐减小, 同时样品的光催化降解率随之逐渐提高; pH=7 时, (020)、(060) 和 (191) 晶面的衍射峰的强度达到最大, 产物的结晶性最好, 片状结构生长最成熟, 禁带宽度最小, 其光催化效果最好; 但当 pH=9 时, 第二相开始生成, (020)、(060) 和 (191) 晶面的衍射峰强度减弱, 产物的结晶性降低, 出现大量非均匀的细小颗粒, 禁带宽度增大, 光催化降解率随之降低; pH=11 时样品完全转变为第二相, (020)、(060) 和 (191) 晶面消失, 样品由许多细小颗粒团聚成的不规则形貌粉体组成, 禁带宽度最大, 此时光催化效果最差。故推测, 片状结构的生长和低禁带宽度有利于提高样品的光催化活性。此外, 尽管 pH=1 时制备的样品的结晶程度最低, 禁带宽度和其他样品接近, 但其比表面积相对其他 pH 值制备的纯相钼酸铋样品为最大, 因此推测它相对较好的催化活性可能与其比表面积有关, 因为光催化反应发生在催化剂的表面, 适当增大比表面积能提高对罗丹明 B 染料的初始吸附, 从而加速光催化反应, 提高其催化性能^[32]。

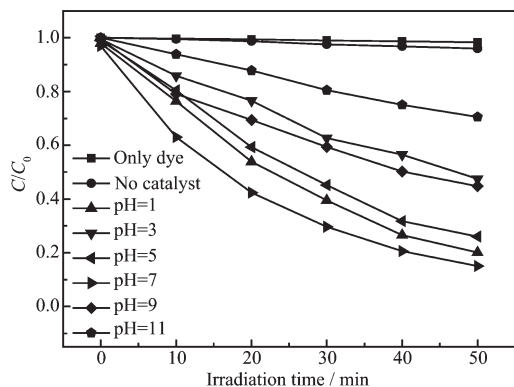
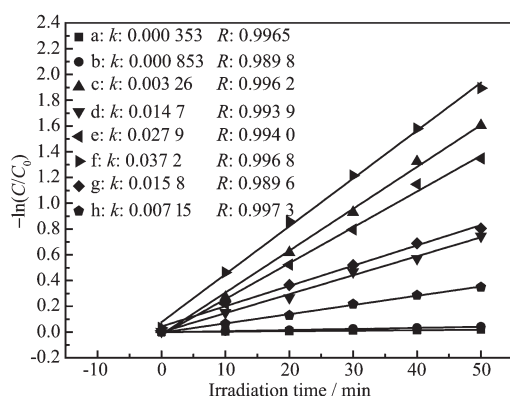


图 5 各样品对 RhB 的可见光催化降解率

Fig.5 Photocatalytic degradation of RhB under visible light irradiation in the presence of the as-prepared photocatalysts

同时探讨了不同 pH 值下制备的样品对罗丹明 B 的可见光催化降解反应动力学。假设罗丹明 B 的

降解为一级反应,则其速率方程可以表示为: $-\ln(C/C_0)=kt$, 其中 C_0 为 RhB 的初始浓度, C 为任意时刻浓度。对图 5 的数据用 $-\ln(C/C_0) \sim t$ 的关系曲线进行拟合(见图 6)。由图 6 可知,所拟合的 $-\ln(C/C_0) \sim t$ 的关系曲线为直线,其线性相关系数 R 均大于 0.98,说明罗丹明 B 的光催化降解遵循一级反应动力学方程。一级光催化降解反应动力学常数与其光催化活性呈正相关性。故在确定的实验条件下,样品的光催化活性为: $\text{pH}=7 > \text{pH}=1 > \text{pH}=5 > \text{pH}=9 > \text{pH}=3 > \text{pH}=11$ 。



a: only dye; b: no catalyst; c: $\text{pH}=1$; d: $\text{pH}=3$; e: $\text{pH}=5$; f: $\text{pH}=7$

图 6 各样品的 $-\ln(C/C_0)$ 与可见光照射时间 t 的关系曲线

Fig.6 $-\ln(C/C_0)$ as a function of irradiation time on the samples under visible light

3 结 论

以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用普通水热法在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 16 h , 制备了 Bi_2MoO_6 系列样品,并研究了 pH 值对制备钼酸铋的影响。 pH 值低于 7 制备的样品均为纯 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 相, pH 值为 9 或 11 时,样品中出现 $\text{Bi}_{3.64}\text{Mo}_{0.36}\text{O}_{6.55}$ 相。随着 pH 值的变化其形貌也发生变化,依次为棒状、片状、无规则颗粒;光吸收性能随着 pH 值增高,逐渐少量红移,但当 pH 值为 9 或 11 时,由于杂质相的出现,则发生蓝移(图 4b)。 $\text{pH}=7$ 时制备的样品光催化性能最好,在可见光下 50 min 内对 RhB 的降解率为 85% 。

参考文献:

[1] Adhikari R, Gyawali G, Cho S H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2014**,**209**:74-81

[2] Sun Y Y, Wang W Z, Sun S M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**,**52**:50-55

[3] Zou J P, Ma J, Huang Q, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**156-157**:447-455

[4] Zhou T F, Hu J C, Li J L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**, **110**:221-230

[5] Adhikari R, Joshi B, Narro-Garcia R, et al. *J. Lumin.*, **2014**, **145**:866-871

[6] Xu Y S, Zhang W D. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**140-141**:306-316

[7] Zhang P, Shao C L, Zhang M Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**,**217-218**:422-428

[8] Park J H, Noh H, Park J W, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**,**431-432**:137-143

[9] Masteri-Farahani M, Hosseini H S. *Powder Technol.*, **2012**, **228**:228-230

[10] Guan M Y, He X H, Shang T M, et al. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2012**,**22**(4):334-340

[11] Wang P F, Ao Y H, Wang C, et al. *Carbon*, **2012**,**50**:5256-5264

[12] Gruar R, Tighe C J, Reilly L M, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**:1683-1686

[13] Ono T, Utsumi K, Tsukamoto, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**318**:94-100

[14] Li H H, Li K W, Wang H. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**116**: 134-142

[15] Zhao X, Xu T G, Yao W Q, et al. *Thin Solid Films*, **2009**, **517**:5813-5818

[16] LI Hong-Hua(李红花), LI Kun-Wei(李坤威), WANG Hao(汪浩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, **25**(3):512-516

[17] Cruz A M L, Alfaro S O. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**:829-835

[18] Mikhailovskaya Z A, Buyanova E S, Petrova S A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2013**,**204**:9-15

[19] Scott P R, Crow J A, Maczka M, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**,**194**:15-18

[20] Zheng K B, Zhou Y, Gu L L, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2010**,**148**:240-246

[21] Xu C, Zou D B, Wang L H, et al. *Ceram. Int.*, **2009**,**35**: 2099-2102

[22] Zheng Y, Duan F, Wu J, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**,**303**:9-14

[23] Miao Y C, Pan G F, Huo Y N, et al. *Dyes Pigm.*, **2013**,**99**: 382-389

[24] Zhang T, Huang J F, Zhou S, et al. *Ceram. Int.*, **2013**,**39**: 7391-7394

[25] CHEN Yuan(陈渊), YANG Jia-Tian(杨家添), XIE Zu-Fang

- (谢祖芳), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2014**, **42**(1):80-88
- [26]Liu T X, Li B X, Hao Y G, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**244**: 382-390
- [27]Sun Y Y, Wang W Z, Zhang L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2013**,**48**:4357-4361
- [28]Zou J P, Luo S L, Zhang L Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**140-141**:608-618
- [29]Zhao Z X, Dai H X, Deng J G, et al. *Chin. J. Catal.*, **2013**, **34**:1617-1626
- [30]Lv W Z, Huang D Z, Chen Y M, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**: 12661-12668
- [31]Xie F X, Mao X M, Fan C M, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2014**,**27**:380-389
- [32]Ma Y F, Jiang H Q, Zhang X C, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**: 16485-16493