

片状和颗粒状 γ - Bi_2MoO_6 的水热合成及 可见光催化性能

杜永芳,宋继梅,王 红,张 蕊

(安徽职业技术学院化学工程系,安徽 合肥 230001)

摘 要:采用水热法及柠檬酸辅助水热法分别制备了片状的和颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 ,利用 X 射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 UV-vis 漫反射光谱(DRS)对产物进行了表征和检测,探讨了片状的和颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 可能的形成机理.以太阳光为光源对结晶紫溶液进行光催化降解.实验结果表明:颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 的光催化活性略优于片状的 γ - Bi_2MoO_6 .

关键词: γ - Bi_2MoO_6 ;片状;颗粒状;柠檬酸;光催化

中图分类号:O61 X5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.017

0 引 言

通式为 $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ (其中 $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Na}, \text{K}, \text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$) 的 Aurivillius 结构的化合物,由于特殊的层状结构和性能而引起人们的广泛关注^[1-3]. γ - Bi_2MoO_6 是 Aurivillius 结构中 $n=1$ 时最简单的一种^[4],由于其优异的物理化学性能而在离子导体^[5]、太阳能电池^[6]、气敏^[7]和催化^[8-9]等方面有着广阔的应用前景.近年来, γ - Bi_2MoO_6 显示了优越的可见光催化性能.例如 Kudo 等^[10]分别用水热法和回流法制备了 γ - Bi_2MoO_6 ,并研究了其在 AgNO_3 溶液中制氧的性能. $\text{Bi}^{[11]}$ 、A. Martínez-de la Cruz^[12]和 Zhang^[13]等分别用溶剂热法、共沉淀法和水热法制备了 γ - Bi_2MoO_6 .研究表明,在可见光照射下, γ - Bi_2MoO_6 对于罗丹明 B 显示了较好的降解效果.然而,大多数研究者合成的产物均是片状,很少有其它形貌的,这可能与 γ - Bi_2MoO_6 本身的生长习性有关.

本文采用水热法及柠檬酸辅助水热法制备了片状的和颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 ,利用 XRD、SEM、DRS 对产物进行表征,探讨了片状的和颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 可能的生长机理;光催化性能测试结果表明:颗粒状的 γ - Bi_2MoO_6 的光催化活性略优于片状的 γ - Bi_2MoO_6 .

1 实 验

1.1 Bi_2MoO_6 纳米片的制备

将 2 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 中.在强搅拌下,使两种溶液混合,并调节 pH 到 7 左右,继续搅拌 30 min,转移至 60 mL Teflon 内胆的不锈钢反应釜中,150 °C 下反应 24 h.自然冷却至室温,离心过滤,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,60 °C 真空干燥 6 h,得到亮黄色粉末,标为产物 1.

1.2 Bi_2MoO_6 颗粒的制备

将 2 mmol 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 中,然后在 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 2 mmol 的柠檬酸.在强搅拌下,使两种溶液混合,并调节 pH 到 7 左右,继续搅拌 30 min,转移至 60 mL Teflon 内胆的不锈钢反应釜内,150 °C 下反应 24 h.自然冷却至室温,离心过滤,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,60 °C 真空干燥 6 h,得到亮黄色粉末,标为产物 2.

1.3 光催化性能测试

将 0.05 g 合成产物分别放入 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的自配结晶紫(染料)溶液,在日光下照射 3 h,每隔 30 min 取上层清液,在结晶紫的

最大吸收波长下测吸光度 A . 在实验所选用的浓度范围内, 结晶紫溶液的吸光度与结晶紫的浓度成正比. 以染料的脱色率 $[D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%, A_0$ 、 A 分别为光照前、后结晶紫溶液] 在最大吸收波长处的吸光度值表征产物的光催化性能.

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

图 1a 和图 1b 分别为产物 1 和产物 2 的 X 射线衍射谱图. 从图 1 可以看出, 二者均与标准卡片 (21-0102) 吻合. 所有衍射峰均被指认, 没有杂质峰出现, 说明在本实验条件下可以得到纯的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

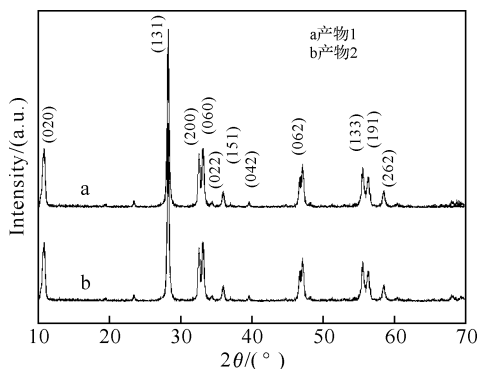


图 1 合成产物的 XRD 衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared products

为了观察合成产物的形貌和尺寸, 通过场发射扫描电子显微镜观察并拍摄了产物的照片. 图 2 给出的是产物 1 的 FESEM 照片. 由图可知, 产物 1 的形貌是不规则的片, 且部分的片叠加在一起. 图 3 是产物 2 的全景 SEM 照片, 产物 2 是由许多的纳米颗粒组成, 且颗粒大小均匀.

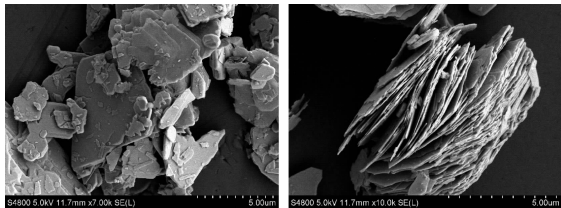


图 2 产物 1 的 FESEM 照片

Fig. 2 FESEM images of sample 1

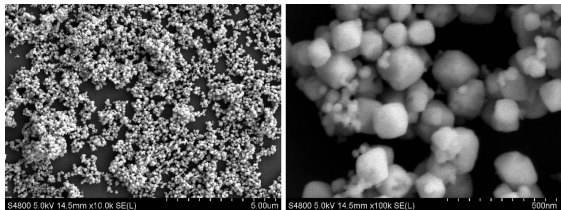


图 3 产物 2 的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM images of sample 2

2.2 Bi_2MoO_6 纳米片和纳米颗粒可能的形成机理

柠檬酸是一种常见的络合剂, 能与多种金属形成配合物. 在没有柠檬酸存在下, Bi^{3+} 和 MoO_4^{2-} 快速反应, 形成不规则的纳米颗粒成为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的初级晶核. 随后, 晶体开始生长, 根据 Gibbs-Thomson 方程^[14], 由粒子大小尺寸之间的自由能之差, 小颗粒的溶解度大于大颗粒的溶解度, 尺寸较小的晶体将通过溶解而逐渐被消耗, 向尺寸较大的颗粒提供物质供应, 而尺寸较大的晶体将逐渐长大. 由于水热条件下晶体的生长是在非受迫的情况进行, 晶体可以按照本征的晶体结构习性自由生长, 各个面族的生长习性可以得到充分的显露. 前人^[15]的研究表明, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 是由 MoO_6 八面体层和 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层构成的层状结构, 八面体的 Mo 链等地同沿着 a 和 b 轴延伸, 并且垂直于八面体的 Mo 链的两个面具有较高的表面能, 按照晶体学知识, 表面能高的晶面生长速度较快, 而表面能低的晶面生长速度较慢, 随着晶体的逐渐长大, 生长速度较快的晶面逐渐减小直至消失, 生长速度较慢的晶面则逐渐增大得以保留, 最终形成由低表面能晶面形成的稳定晶体, 故而晶体优先沿着层的方向生长. 所以, 在这个条件下, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 容易长成二维的片状结构.

当有柠檬酸存在时, 溶液中的 Bi^{3+} 首先与柠檬酸形成配合物, 溶液中游离的 Bi^{3+} 浓度减小. 此时, Bi^{3+} 和 MoO_4^{2-} 的碰撞几率减小, 从而降低 Bi_2MoO_6 的生长和成核速率. 在生长速率相对较慢地情形下, Bi_2MoO_6 的初级晶核优先团聚成小球以减少它的表面能^[16], 最终, 产物的形貌为纳米颗粒.

2.3 紫外—可见漫反射光谱

图 4 是产物 1 和产物 2 的紫外—可见漫反射光谱. Bi_2MoO_6 具有吸收可见光的性能, 其吸收谱有陡峭的边缘, 说明它的光吸收是由于能带隙的跃迁引起的. 由图 4 可知, 样品在紫外区具有强烈的吸收, 并且部分延伸至可见光区, 产物 1 和产物 2 的吸收边缘分别位于 440 nm 和 470 nm 左右, 产物 2 的紫外—可见吸收峰发生了明显的红移, 这与两种产物的尺寸大小不同有关, 尺寸越小, 紫外—可见吸收峰越向高能的方向移动. 对于半导体晶体, 在能带附近的吸收满足公式: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$. 公式中 α , ν , E_g 和 A 分别是吸收系数, 光的频率, 能带和常数. 根据这个公式, 利用固体紫外可见光谱可以计算得到样品的带隙能 (E_g), 产物 1 和产物 2 的带隙能分别为 2.58 eV 和 2.49 eV. 基于密度泛函理论的计算, Bi_2MoO_6 能带结构理论计算表明: 光激发后的电子是从 O2p 和 Bi6s 杂化轨道向 Mo5d 轨道迁移的,

Bi_2MoO_6 可见光的吸收是由于 $\text{Bi}6s$ 轨道与 $\text{O}2p$ 轨道杂化变窄引起的. 这种杂化的能带结构使得价带呈现出很大程度的发散,能够增大光生空穴以及价带顶附近电子的活动性.

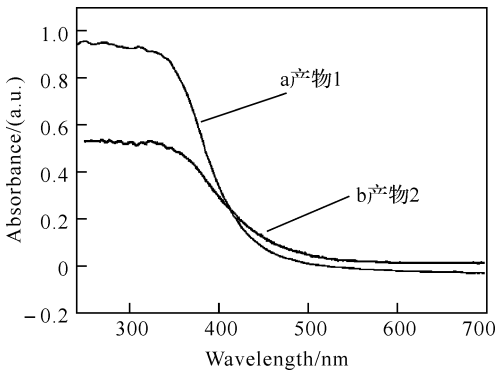


图 4 产物的 UV-vis 漫反射光谱图

Fig. 4 UV-Vis diffused reflectance spectra of samples

2.4 合成产物对结晶紫的光催化性能

为了探讨两种产物的光催化性质,本文研究了在太阳光照射下,光催化降解结晶紫溶液的能力.图 5 显示了结晶紫溶液在降解过程中,其紫外可见吸收光谱随时间的变化.随着反应时间的延长,结晶紫溶液的最大吸收峰明显的降低.当反应时间达到 100 min,产物 1 对结晶紫溶液的降解率达到 51.45%,而对于产物 2 则达到了 63.16%,产物 2 的光催化性能稍好于产物 1.

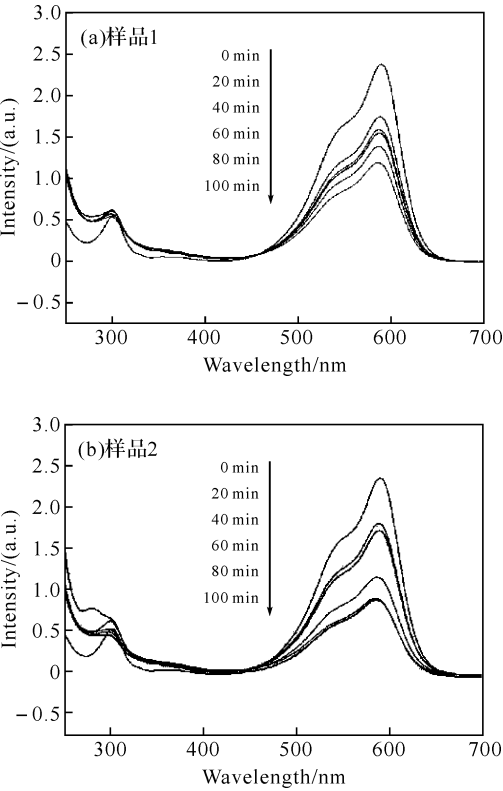


图 5 结晶紫溶液随时间变化的紫外可见吸收光谱
Fig. 5 The temporal evolution of the absorption spectrum of the crystal violet solution

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、晶粒尺寸及形貌等.产物 1 和产物 2 均为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$,但其带隙能和晶粒形貌不同,产物 2 的带隙能(2.49 eV)比产物 1 的带隙能(2.58 eV)稍小,吸收的可见光光子数量较多,因而光催化性能较好;再者产物 1 的形貌是不规则的片,且部分的片叠加在一起,而产物 2 是由许多大小均匀纳米颗粒组成的,这也可能导致两种产物的光催化性能不同.

3 结 语

采用柠檬酸辅助水热法制备了片状的和颗粒状的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$,探讨了片状的和颗粒状的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 可能的形成机理.片状 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的形成是由于 Bi_2MoO_6 本身的生长习性决定的,而颗粒状的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 是因为 Bi^{3+} 与柠檬酸形成配合物,导致溶液中游离的 Bi^{3+} 浓度大大降低,进而降低 Bi_2MoO_6 的生长和成核速率.在生长速率相对较慢的情形下, Bi_2MoO_6 的初级晶核优先团聚成小球以减少它的表面能,最终产物的形貌为纳米颗粒.以太阳光为光源对结晶紫溶液进行光催化降解研究,结果表明:颗粒状的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的光催化活性略优于片状的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

参考文献:

[1] Tsunoda Y, Shirata M, Sugimoto W, et al. Preparation and HREM Characterization of a Protonated Form of a Layered Perovskite Tantalate from an Aurivillius Phase $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ via Acid Treatment[J]. Inorg Chem, 2001, 40 (23): 5768-5771.

[2] Kim J Y, Chung I, Choy J H, et al. Macromolecular Nanoplatelet of Aurivillius-type Layered Perovskite Oxide, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. Chem Mater, 2001, 13: 2759-2761.

[3] Tsunoda Y, Sugimoto W, Sugahara Y. Intercalation Behavior of *n*-Alkalines into a Protonated Form of a Layered Perovskite Derived from Aurivillius Phase $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ [J]. Chem Mater, 2003, 15: 632-635.

[4] Buttrey D, Vogt T, White B. High-Temperature Incommensurate-to-Commensurate Phase Transition in the Bi_2MoO_6 Catalyst [J]. Solid State Chem, 2000, 155: 206-215.

[5] Murugan R. Investigation on Ionic Conductivity and Raman Spectra of Gamma- Bi_2MoO_6 [J]. J Phys Chem B, 2004, 352: 227-232.

[6] Man Y, Zong R, Zhu Y. Preparation and

- Photoelectrochemical Properties of Bi_2MoO_6 Films [J]. 物理化学学报, 2007, 23(11): 1671-1676.
- [7] Le M, Kovanda M, Myslik V, et al. Pulsed Laser Deposition and Dip-Coating techniques in the Fabrication of Bismuth Molybdate Gas Sensors[J]. Thin Solid Films, 2006, 497: 284-291.
- [8] Jung J, Kim H, Kim Y, et al. Catalytic Performance of Bismuth Molybdate Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of C4 Raffinate-3 to 1,3-Butadiene [J]. Appl Catal A, 2007, 317: 244-249.
- [9] Klisinska A, Mamede A S, Gaigneaux E M. Bismuth Molybdates Model Catalysts with Controlled Crystallinities Spin-Coated on Si (100) [J]. Catal Today, 2007, 128: 145-152.
- [10] Shimodaira Y, Kato H, Kobayashi H, et al. Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation. J Phys Chem B, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [11] Bi J, Wu L, Li J, et al. Simple Solvothermal Routes to Synthesize Nanocrystalline Bi_2MoO_6 Photocatalysts with Different Morphologies[J]. Acta Mater, 2007, 55(14): 4699-4705.
- [12] Martínez-de la Cruz A, Obregón Alfaro S. Synthesis and characterization of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ prepared by co-precipitation: Photoassisted degradation of organic dyes under vis-irradiation[J]. Mol Catal A: Chem, 2010, 320: 85-91.
- [13] Zhang L W, Xu T G, Zhao X, et al. Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 98: 138-146.
- [14] Mullin J W. Crystallization [M]. 3rd Ed. U K Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [15] Peng Z, Peng X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 3343-3353.
- [16] Chen J Y, Herricks T, Geissler M, et al. Transbilayer Complementarity of Phospholipids. A Look beyond the Fluid Mosaic Model. J Am Chem Soc, 2004, 126: 10854-10860.

Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

DU Yong-fang, SONG Ji-mei, WANG Hong, ZANG Hui

(Department of Chemical Engineering, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230001, China)

Abstract: Flake-like and nanoparticles $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ were prepared by a hydrothermal method using citric acid as the capping agent. The obtained products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. A possible formation mechanism of the flake-like and nanoparticles $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ was proposed. Photocatalytic experiments showed that nanoparticles $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ exhibited good photocatalytic activities for degradation of crystal violet solution under sunlight irradiation.

Key words: $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$; flake-like; nanoparticles; citric acid; photocatalytic

本文编辑: 龚晓宁