

关于钼酸铋的光催化性能改良及表征 的实验报告

陕西师范大学 赵田田 刘德明 尹智琼

(陕西师范大学 物理学与信息技术学院, 陕西省 西安市 710062)

高健智 教授

实验背景

随着科技与社会的不断发展,有机工业废水的大量排放和资源的不合理开发使水环境造成了严重污染,比较具有代表性的污水处理的方法有:微生物处理法、物理吸附法和化学氧化法等。这些常规的污水处理方法的确有着相当不错的作用,但是仍然存在问题,比如处理耗时过长、效率过低、能耗过高、成本过大、适用范围或者条件比较受限、污染物不能完全降解或者造成二次污染等。所以,现代环保技术一个重要研究方向就是开发高效、廉价、使用范围广和可彻底清除污染物的处理方法。自然而然地,光催化技术的优点就显现出来了。光催化材料是通过吸收光能,将其转化为化学反应需要的能量,进一步产生具有强氧化性的活性中间体,几乎可以分解所有对人体和环境有害的有机物污染物以及部分无机物。同时,光催化技术在处理水环境有机污染物的过程中还具有成本低、环保、条件温和、适用范围广等优势,近年来获得了研究人员的广泛关注。^[1]Bi系纳米光催化材料因其具有独特的特性,更是备受研究者的青睐。其中,Bi₂MoO₆(BMO)是一种具有可见光响应的铋基半导体光催化材料,因其表现出了优异的可见光光催化性能引起科研工作者的广泛关注^[2]。

材料调研

Bi₂MoO₆是一种典型的具备 Aurivillius 结构的铋相层状氧化物^[3-4],如图1。BMO是由Mo-O层和Bi-O层堆叠而成,Bi-O层是一种八面体共享类钙钛矿结构。这种结构可以为电子离域提供足够的空间,对催化反应有促进作用。大部分是通过调控新的形貌来提高催化效率。看过的形貌有单层片状,球状,棒状。目前好像是单层片状效率比较高。还需要再看看更多文献,做横向对比来进一步确定。铋系半导体光催化剂

(Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 、 Bi_2WO_6 、 BiVO_4 、 BiOX ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I)) 由于 $\text{Bi}6s$ 和 $\text{Bi}6p$ 轨道分别参与了价带和导带构成,使其带隙变窄,光吸收范围向可见光区扩展,克服了 TiO_2 仅具有紫外光吸收能力的缺陷。这是铋系光催化剂具有较高的可见光催化活性的前提和基础。 $\text{Bi}6s$ 和 $\text{O}2p$ 轨道杂化使得价带更为分散,有利于光生空穴在价带上的移动,阻碍其与光生电子的复合。这是铋系光催化剂具有较高光催化活性的一个重要原因。

钼酸铋是一种具备奥利威利斯结构的铋相框氧化物。通过激发分离出有效的电子和空穴,电子和空穴在整个过程当中充当还原剂和氧化剂,并且将吸附在钼酸铋上的 O_2 和 H_2O 进行化学反应生成 $\cdot\text{OH}$ -和 $\cdot\text{O}^2$ -等具备强氧化剂活性的物质,经过以上的反应过程,最后污染物将降解成环保的 H_2O 、 CO_2 和无机盐小分子物质,上面这个历程是将污染物矿化的过程。钼酸铋光催化反应能否正常进行取决于 $\cdot\text{OH}$ -和 $\cdot\text{O}^2$ -的生成。

但铋系半导体光催化剂仅满足分解水产氧的价带要求,不满足分解水产氢的导带要求,因而限制了其在分解水制氢方面的应用。通过固溶体等技术来调节铋系半导体光催化剂的能带结构,构建高于氢的氧化还原电位的导带位置,使其满足完全分解水的能带要求,扩展其应用范围具有良好的发展前景,值得深入系统研究。铋系光催化剂在可见光区的光催化活性虽然较 TiO_2 已有明显提高,但其光量子效率依然不高,离实践应用仍存在较远的距离。提高铋系半导体光催化活性的基础是提高其可见光吸收能力,而关键在于抑制光生电子和空穴的复合几率。

由于 Bi_2MoO_6 纳米材料具有分散性差、晶体结构不稳定、对可见光的利用率较低等缺点,因此提高分散性、晶体稳定性和对可见光的利用率成为 Bi_2MoO_6 光催化剂未来的研究重点。人们尝试了各种方法提高 Bi_2MoO_6 的光催化性能,主要有以下几种方法。第一,形貌调控,使样品具有更大的比表面积,更薄的厚度从而增加光吸收以及缩短载流子转移路径;第二,构建异质结,形成内部电场从而提高电子空穴分离;第三,负载金属,位于材料表面的金属可以充当电子陷阱捕获电子,从而降低电子-空穴复合率;第四,使用掺杂技术,通过杂质元素掺杂可以引入缺陷。已有研究结果表明, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MSB}$ ^[5]、 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[6]、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[7]、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[8]、 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[9]、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[10]等多种基于钼酸铋(Bi_2MoO_6)的改性材料已被科学界所认可。

Wang 等人研究了挥发性有机化合物(VOCs)总氧化为二氧化碳和水是近年来备受关注的问題,因为挥发性有机化合物的排放会造成严重的空气污染,并对健康造成危害,尤其是甲苯。有工作者通过原位光沉积将 CuO 固定在最薄的单层 Bi_2MoO_6 纳米薄片上(即 CuO/BMNS),制备了 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 杂化纳米片作为气相甲苯高转化率(>99%)的表面多功能光催化剂。在可见光照射下,可以诱导电子空穴转移,引发光催化反应。此外, CuO 和 Bi_2MoO_6 纳米薄片的协同作用可以监测电荷动力学,从而促进它们各自从光激发位点传输到活性中心^[16]。为了抑制光生电荷载流子的重组,异质结构造确实已被验证为有效策略。Li 等人考虑到单层 Bi_2MoO_6 的二维(2D)结构,挖掘另一种与单层 Bi_2MoO_6 互连的 2D 材料可能是更好的选择。有

工作者使用碳化钛作为 2D 平台，通过厌氧水热条件原位生长 2D 超薄钼酸铋纳米片，一步法 CTAB 辅助厌氧水热法成功制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$ 肖特基光催化剂^[17]。设计了 Z 方案 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3\text{-BiO}_{2-x}$ 石墨烯（BOC- $\text{BiO}_{2-x}\text{-GR}$ ）复合光催化剂，用于在模拟太阳光照射下去除 NO。三元复合材料的物理性质的表征显示了延长的光吸收和高效的电子-空穴分离。BOC 和 BiO_{2-x} 之间的能带结构更有利于将光生电子从 BOC 的 CB 转移到 BiO_{2-x} 的 VB，这可以通过高导电性 GR 片进一步增强^[18]。因此通过各种改性方法提高其光催化活性是 Bi_2MoO_6 实现广泛应用的必由之路。

在各种改性方法中，半导体-金属光催化剂就是通过化学还原法把金属负载到半导体表面，由于光的引入会激发金属表面等离子体共振效应从而提高半导体的催化性能。研究表明，将带有等离子体效应的金属负载到半导体表面会提升材料光降解污染物的能力^[11-13]。如图 2 所示，金属的等离子体共振效应会导致电子从半导体导带转移到金属从而提高半导体内光生电子-空穴分离效率^[14-15]，进一步提升材料的光催化性能。

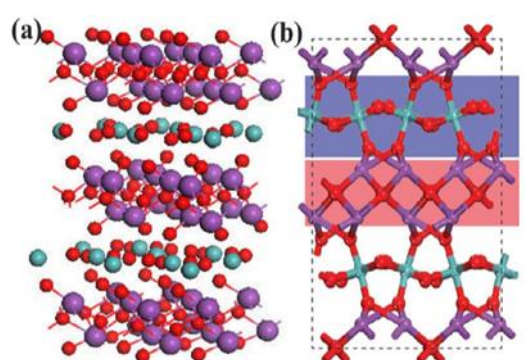


图 1 Bi_2MoO_6 晶体结构 (a)^[3]，沿 [001] 方向观察的晶体结构 (b)^[4]

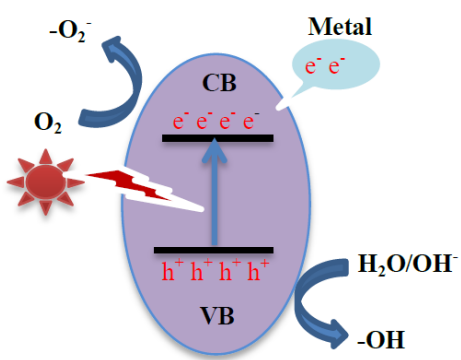
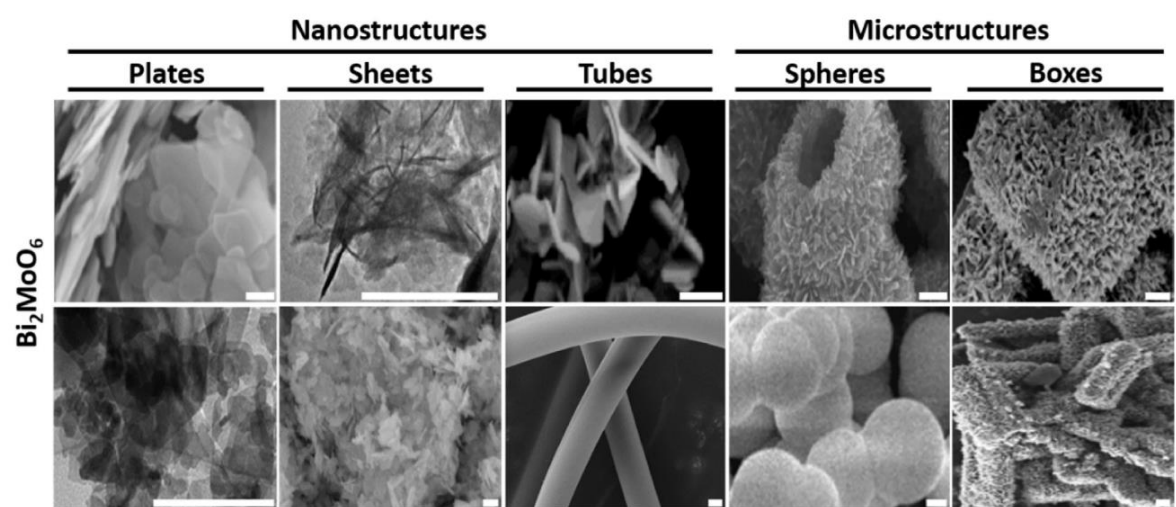


图 2 半导体-金属能带结构和电子转移示意图



实验设计

1. 经过考察与商讨，我们小组决定就钼酸铋材料为基底进行研究，主要是关于钼酸铋的光催化性能改良及表征。

2. 前期就钼酸铋材料进行调研，通过查阅文献网站资料等，了解关于钼酸铋这种材料的各种特性，例如钼酸铋的晶体结构，导带价带的位置，吸收波段，改良手段等。

3. 接下来还是利用同样的资料搜索方式，主要收集各种改良手段的使用情况以及优缺点，学习前人对该种材料的改良和利用。形成自己的一套实验方案。

4. 在实验过程中，主要采用的实验方案有两个：（1）在钼酸铋表面负载 SnO_2 量子点，然后进行材料表征和性能研究；（2）在钼酸铋表面负载贵金属 Au 和 Pt ，然后进行材料表征并利用氮氧化物分析仪进行 NO 降解性能测试。

实验方案

（一）钼酸铋的制备

首先将 $5.0 \text{ mmol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 乙二醇，将 $0.36 \text{ mmol}(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 30 mL 去离子水。随后，将后者加入到前者中，搅拌约 10 分钟，直到形成均匀溶液为止。用氨溶液将悬浮液的 pH 值调节至 6.00 。在不搅拌的情况下老化 24 小时后，将混合物转移到衬有特氟龙的不锈钢高压釜中，并在 140°C 下加热 72 小时。最后收集得到的固体，用水和乙醇彻底洗涤三次，并在 60°C 下干燥数小时。

（二）引入 SnO_2 量子点的制备方法

在室温下通过在水中添加少量（ 3% ， 10% 分别为 0.01 g 和 0.03 g ）的硫脲和（ 3% ， 10% 分别为 0.03 g 和 0.1 g ）的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液可以使得 SnO_2 QDs 的初始载流子浓度低。添加（ 3% ， 10% 分别为 1 g 和 1 g ）制备的钼酸铋，在 25°C 的条件下搅拌 24 h ，如图 1（b）所示，然后洗涤、烘干，得到银灰色固体即是，分别标记为 $\text{BMO-SnO}_2\text{-}3\%$ ， $\text{BMO-SnO}_2\text{-}10\%$ 。

（三）引入贵金属 Au 掺杂的制备方法

首先，在室温下通过在 40 mL 、 40 mL 、 40 mL 的去离子水中添加（ 1% ， 2% ， 3% 分别为 0.3 g 、 0.3 g 、 0.3 g ）制备的 Bi_2MoO_6 ，搅拌十分钟，随后加入（ 1% ， 2% ， 3% 分别为 0.6 mL 、 1.2 mL 、 1.8 mL ） 5 mg/mL 的氯金酸溶液（作为金源），搅拌 30 分钟，使得金离子充分吸附。然后加入 0.03 g 的 NaBH_4 ，搅拌 1 小时，

静置。最后洗涤、烘干,得到黑色固体即是 Au-BMO,分别标记为 1% Au-BMO、2% Au-BMO、3% Au-BMO。

(四) 引入贵金属 Pt 掺杂的制备方法

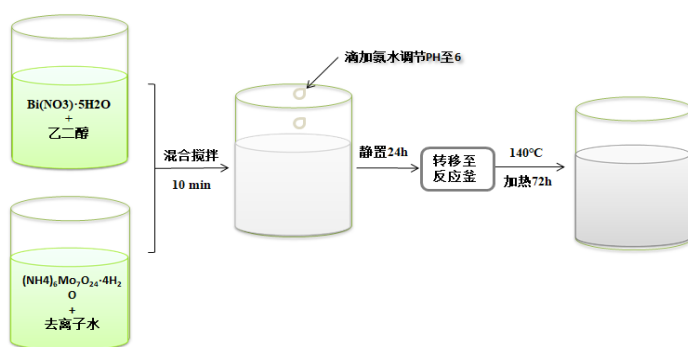
首先,在室温下通过在 40mL、40mL、40mL 的去离子水中添加(0.5%, 1%, 1.5%分别为 0.3g、0.3g、0.3g) 制备的 Bi_2MoO_6 , 搅拌十分钟, 随后加入 (0.5%, 1%, 1.5%分别为 0.4mL、0.8mL、1.2mL) 10mg/mL 的氯铂酸溶液(作为铂源), 搅拌 30 分钟, 使得铂离子充分吸附。然后加入 0.03g 的 NaBH_4 , 搅拌 1 小时, 静置。最后洗涤、烘干,得到黑色固体即是 Pt-BMO,分别标记为 0.5% Pt-BMO、1% Pt-BMO、1.5% Pt-BMO。

(五) 光催化材料的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD)测定所制备样品的晶相结构和组成。利用扫描电镜(SEM)对样品的形貌和微观结构进行分析。利用紫外分光光度计(UV-Vis)测定样品的紫外-可见漫反射光谱。

(六) 光催化性能的测试

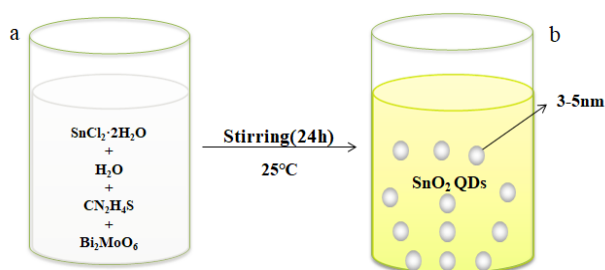
用量筒称量 20ml 无水乙醇移入烧杯中, 取 Bi_2MoO_6 光催化剂产品粉末 0.1g (1% Au-BMO、2% Au-BMO、3% Au-BMO 和 0.5% Pt-BMO、1% Pt-BMO、1.5% Pt-BMO) 加入到上述溶液中, 为了使其混合均匀, 超声 20min, 转移至光催化培养皿中, 放在水平试验台上, 静置, 待液体成膜。打开氮氧化物分析仪, 设置完毕, 将制备好的光催化膜放入光催化反应器中, 密封完毕开始充入 NO 气体。然后打开光源, 开始光催化降解, 降解时间为 30min,最后处理并分析实验数据。



(a) 钼酸铋制备示意图



(b) 钼酸铋制备样品



(c) SnO_2 量子点制备示意图



(d) Au-BMO 制备实验图



(e) Pt-BMO 制备实验图

图 3 BMO、SnO₂ 量子点、Au-BMO、Pt-BMO 制备过程示意图

结果与分析

(一) 样品的XRD分析

1.1 Bi₂MoO₆ 的 XRD 分析

从图 3 (a) 中可以看出, 纯 Bi₂MoO₆ 在 2θ 为 28.309、32.533、46.737、56.251 和 58.477 分别对应于该晶体中的(131)、(200)、(202)、(191)和(262) 晶面, 归属于 Bi₂MoO₆(JCPDS 21-0102) 衍射峰。这表明我们所制备的 BMO 样品相当的纯。另外, 衍射峰的强度表明所制备样品的晶格结构比较清晰, 具有很高的结晶度。

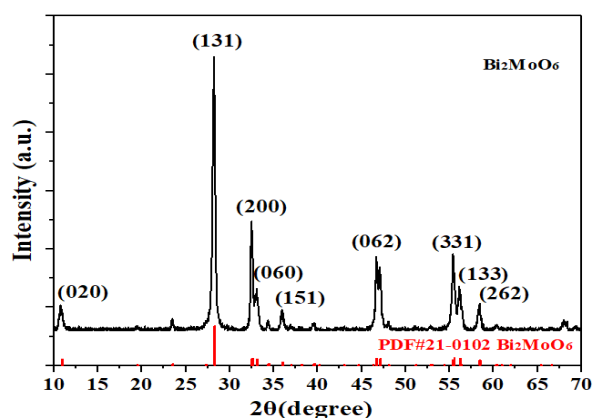


图4 Bi₂MoO₆ 的 XRD 图

1.2 引入贵金属 Au 和 Pt 的 XRD 分析

图5是进行了贵金属 Au 和 Pt 掺杂的样品的 XRD 图谱,可以观察到其衍射峰位置以及强度基本不变,与所制备纯的 BMO 样品的数据基本一致,掺杂后的样品 also 具有很高的结晶度。这表明是否引入 Au 元素替换晶格中的 Bi 元素并不影响样品的晶格结构以及结晶度。此外,也没有其他的杂峰被检测到。

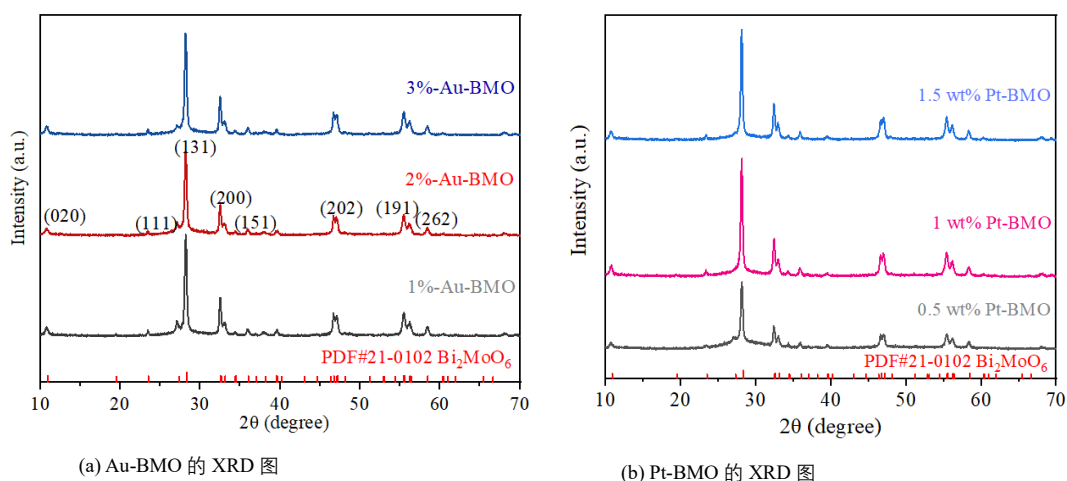
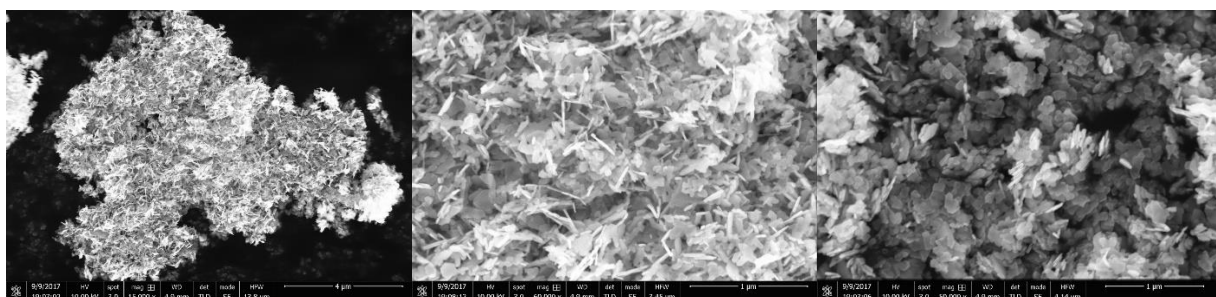


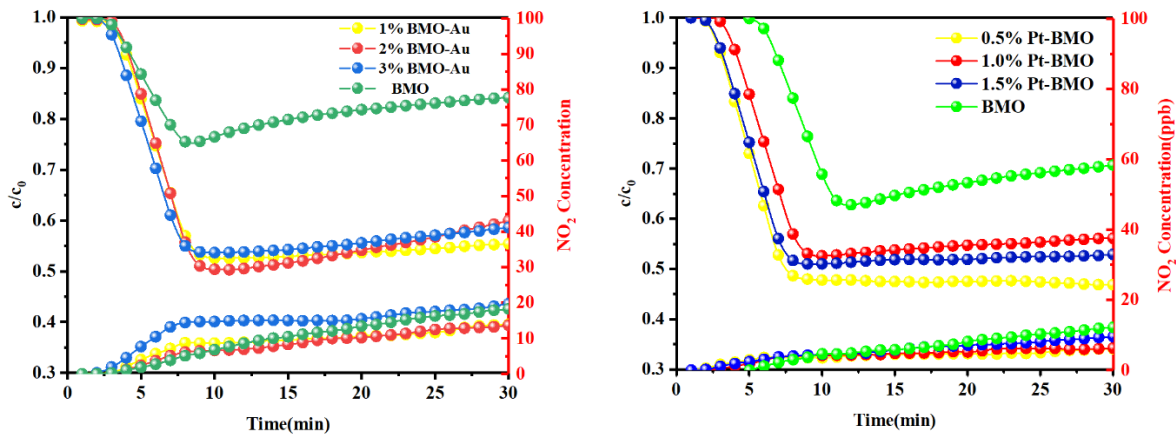
图5 Au-BMO、Pt-BMO 的 XRD 图

(二) 样品的SEM分析



由于引入 SnO_2 量子点的样品的 SEM 图像不是很理想,所以这个方案放弃了。这里的图 7(a)的 UV-Vis 也不做过多解释。从图 5(b)中可以看出,负载贵金属 Au 后的光催化材料,不同的负载百分比在 400~ 800 nm 范围内光响应强度有明显的变化。其中 2%Au-BMO 的光响应强度最强。从图 5(c)中可以看出,负载贵金属 Pt 后的光催化材料在 700~ 800 nm 范围内光响应强度最强的是 0.5%Pt-BMO。

(四) 样品的光催化性能分析

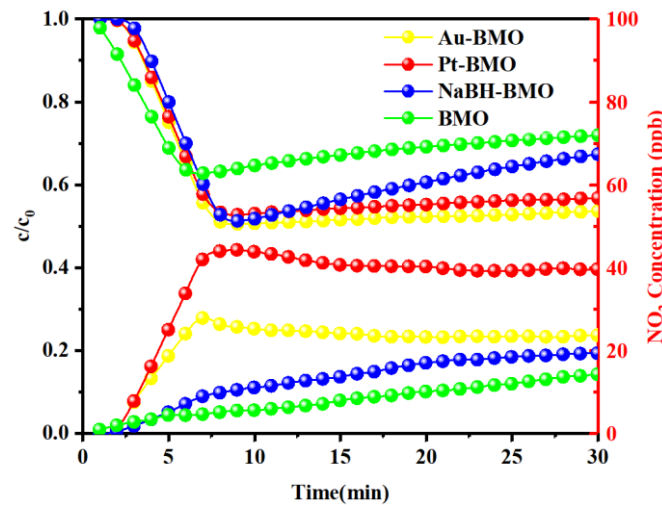


(a) 1%Au-BMO、2%Au-BMO、3%Au-BMO 的 NO

(b) 0.5%Pt-BMO、1.0%Pt-BMO、1.5%Pt-BMO 的 NO

降解图

降解图



(c) 1%Au-BMO、0.5%Pt-BMO、 NaBH_4 -BMO 的

NO 降解图

图 8 Bi_2MoO_6 、Au-BMO、Pt-BMO、 NaBH_4 -BMO 的 NO 降解图

图 8 为 Bi_2MoO_6 、Au-BMO、Pt-BMO、 NaBH_4 -BMO 的 NO 降解图。图 8(a)说明了在不同百分比贵金属 Au 负载下,NO 浓度 (C/C_0) 随时间的相对衰减,引入 Au (Au/BMO) 后,NO 去除率显著下降,可以看到在纯样品 BMO 催化作用下半小时后, C/C_0 的值大约在 0.8, 引入 Au 后 C/C_0 的值明显下降,达到

0.55。简单计算了一下，也就是 NO 的去除率引入后相比于引入前增加了约 31%。此外，在去除 NO 的同时，我们可以发现增加的 NO₂ 的含量并不是很高，NO₂ 的产生率大约在 15%~20% 这个范围，可以说是比较清洁的光催化反应。此外可以发现引入 Au 后，对于 NO 去除率的稳定性也比之前纯样品 BMO 有所提高，特别是 2%Au/BMO。同理，图 8(b) 说明了在不同百分比贵金属 Pt 负载下，NO 浓度 (C/C₀) 随时间的相对衰减，引入 Pt (Pt/BMO) 后，NO 去除率显著下降，可以看到引入 Pt 后，催化作用下半小时，C/C₀ 的值大约在 0.45，NO 的去除率比引入 Au 的还要好，特别是 0.5%Pt/BMO。图 8 (c) 为 1%Au-BMO、0.5%Pt-BMO、NaBH₄-BMO 的 NO 降解图，Au 和 Pt 都为贵金属，起到了一个很好的检验作用。同时，为了排除 NaBH₄ 的干扰作用，我们也做了对比试验，可以看出，起主要作用的依旧是贵金属的掺杂。

结论

钼酸铋(Bi₂MoO₆)是一种具有可见光响应的铋基半导体光催化材料，因其具有良好的导电性、较窄的禁带宽度和较负的导带位置引起科研工作者的广泛关注。本文以(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和Bi(NO₃)₃·5H₂O为原料，以NH₃·H₂O 作为酸碱剂调节溶液的pH 值，用水热法合成了pH=6的(001)面Bi₂MoO₆ 固体光催化剂，并进一步负载了不同百分比的贵金属Au和Pt合成光催化剂，并用Au-BMO和Pt-BMO 固体光催化剂来降解NO，研究其光催化性能。实验结果表明，1%Au-BMO和0.5%Pt-BMO的光催化降解NO的性能最高，其降解速率明显高于纯Bi₂MoO₆，且具有良好稳定性，可回收重复利用。因此，负载金属，让位于材料表面的金属充当电子陷阱捕获电子，从而降低电子-空穴复合率，是提高Bi₂MoO₆的光催化性能非常可行之举。

项目成员及分工：

组长：赵田田 总的协调指导与课题汇报、实验、部分实验数据处理、报告及论撰写

组员：尹智琼 实验、部分实验数据处理、报告及论文撰写

刘德明 实验、部分实验数据处理、报告及论文撰写

参考文献：

- [1] Shetty M, Murthy M, Shastri M, et al. Hydrothermally synthesized Bi₂MoO₆ /reduced graphene oxide composite as anodes for lithiumion batteries [J]. Ceramics International, 2019, 45: 24965—24970.
- [2] Wang M, Han J, Guo P, et al. Hydrothermal synthesis of B-doped Bi₂MoO₆, and its high photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 113: 86—93.

- [3] X. Xiao, J. Nogan, T. Beechem, et al. Lithographically-defined 3D porous networks as active substrates for surface enhanced Raman scattering [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2011, 47:9858-9860.
- [4] C.Kongmark, V.Martis, C. Pirovano, et al. Synthesis of γ -Bi₂MoO₆ catalyst studied by combined high-resolution powder diffraction, XANES and Raman spectroscopy [J]. *Catalysis Today*, 2010,157:257-262.
- [4] C.Kongmark, V.Martis, C. Pirovano, et al. Synthesis of γ -Bi₂MoO₆ catalyst studied by combined high-resolution powder diffraction, XANES and Raman spectroscopy [J]. *Catalysis Today*, 2010,157:257-262.
- [5] Lu Cai, Yarui Zhou,Zhen Wang,Jinlong Chen,Lili Ji,Jian Guo,Yaning Wang,Wendong Song and Jianshe Liu. Preparation and evaluation of a hierarchical Bi₂MoO₆/MSB composite for visible-light-driven photocatalytic performance. *RSC Adv.*, 2019, 9, 38280.
- [6] Hao Wang,Yongqing Wang, Chunli Jiang, Kaihang Ye, Xiaohui He, Can Xue, Zujin Yang, Xiantai Zhou, and Hongbing. Hybridization of CuO with Bi₂MoO₆ Nanosheets as a Surface Multifunctional Photocatalyst for Toluene Oxidation under Solar Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 2259–2268.
- [7] Bisheng Li, Shiyu Liu, Cui Lai, Guangming Zeng, Mingming Zhang, Mingzhu Zhou,Danlian Huang, Lei Qin, Xigui Liu, Zhongwu Li, Ning An, Fuhang Xu, Huan Yi,Yujin Zhang, Liang Chen.Unravelling the interfacial charge migration pathway at atomic level in 2D/2D interfacial Schottky heterojunction for visible-light-driven molecularoxygen activation.*Applied Catalysis B: Environmental* 266 (2020) 118650.
- [8] J. Zhang, H. Liu, Z. Ma, Flower-like Ag₂O/Bi₂MoO₆ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 424 (2016) 37–44.
- [9] Opoku F, Govender K K, Sittert C G C E,et al. Insights into the photocatalytic mechanism of mediator-free direct Z-scheme g-C₃N₄ /Bi₂MoO₆ (010) and g-C₃N₄ /Bi₂WO₆ (010) heterostructures: A hybrid density functional theory study [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 487–498.
- [10] Xu Y S, Zhang W D. Monodispersed Ag₃PO₄ nanocrystals loaded on the surface of spherical Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42: 1094–1101.
- [11] H. Li, W. Li, S. Gu, et al. In-built Tb⁴⁺/Tb³⁺ redox centers in terbium-doped bismuth molybdate nanograss for enhanced photocatalytic activity [J]. *Catalysis Science&Technology*, 2016, 6: 3510-3519.
- [12] S. Sakthivel, H. Kisch. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 4908–4911.
- [13] C. Yin, S. Zhu, Z. Chen et al. One step fabrication of C-doped Bi VO₄ with hierarchical structures for a high-performance photocatalyst under visible light irradiation [J]. *J Mater. Chem. A*, 2013, 1, 8367–8378.
- [14] T. Xiong, H. Huang, Y. Sun, et al. In situ synthesis of a C-doped (Bi O)₂CO₃ hierarchical self-assembly effectively promoting

visible light photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 6118-6127.

[15] D. Zhao, W. Zong, Z. Fan, et al. Synthesis of carbon-doped nanosheets m-Bi VO₄ with three-dimensional (3D) hierarchical structure by one-step hydrothermal method and evaluation of their high visible-light photocatalytic property [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19: 124-140.

[16]. Li HH, Liu CY, Li KW et al (2008) J Mater Sci 43:7026

[17]. Zhou F, Shi R, Zhu YF (2011) J Mol Catal A: Chem 340:77

18]. Zhang LW, Xu TG, Zhao X et al (2010) Appl Catal B Environ 98:138

[19]. Li HD, Li WJ, Liu XT et al (2019) Appl Surf Sci 463:556

[20]. Wang M, Zheng HY, Liu J et al (2015) Mater Sci Semicond Process 30:307

[21]. Zhang XH, Zhang HR, Jiang HT, Yu F, Shang ZR et al Catalysis Letters (2020) 150:159–169

[22]. Zhang P, Yi YN, Yu CX et al (2018) J Mater Sci: Mater Electron 29:8617

[23]. Wang M, You MY, Guo PY et al (2017) J Alloy Compd 728:739

[24]. Jiang ZY, Liu YY, Jing T et al (2016) J Phys Chem C 120:2058