Bi_2MoO_6 修饰提升 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解罗丹明B性能

皮明雨¹, 骆卫东¹, 韦金豆¹, 郭利娟¹, 何思琪¹, 陈世建², 崔玉亭¹, 张丁可^{1*}

1. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331

2. 重庆大学物理学院, 重庆 401331

*通讯作者, E-mail: zhangdk@cqu.edu.cn

收稿日期: 2019-11-27; 接受日期: 2020-01-02; 网络版发表日期: 2020-03-03

重庆市自然科学基金(编号: cstc2019jcyj-msxmX0522)、重庆市教育委员会科学技术研究基金(编号: KJQN201900515)和重庆师范大学博士启动基金(编号: 19XWB014)资助项目

摘要 本文通过水热法合成球状 Bi_2MoO_6 , 采用热处理法复合 Bi_2MoO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 制备出不同质量比例的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合型光催化剂. 利用X射线衍射、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计、光致发光光谱仪等技术对所制备的光催化剂进行基本物性表征, 分析了样品的微观结构、尺寸形貌和光学性质. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Bi_2MoO_6 之间理想匹配的能带结构促进了光生载流子转移, 进而提升光生电子和空穴的分离率, 达到提高光催化活性的目的. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合材料在可见光下展现出对罗丹明B高效的降解活性, 其中 Bi_2MoO_6 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量比为10%时展示出最佳的光催化降解性能, 其降解速率分别为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2MoO_6 的6.5和3.3倍.

关键词 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, 复合材料, 光催化降解

1 引言

随着科学技术的大力发展, 当今世界环境污染日益严重, 废气、废水和废渣对自然环境和人类健康存在着巨大的危害, 人类对环境的污染已经超出了自然界的自我净化能力^[1]. 污染物处理问题迫在眉睫, 寻找高效降解这些污染物的方法成为当前人们广泛研究的课题. 随着半导体产业近一个世纪的快速发展, 一种绿色环保、前景广阔的新型材料——光催化剂, 被用来进行空气和水的净化, 这种人工制造的光催化剂在太阳能作用下可以实现对有机污染物的降解^[2-6].

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$), 作为一种典型的非金属聚合物半导体光催化剂^[7], 具有非常合适的半导体带边

位置, 可以吸收太阳光谱中波长小于475 nm的蓝紫光, 用于光催化降解^[8]. 相比其他类型半导体, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更能有效活化分子氧, 产生的超氧自由基可用于有机官能团的光催化转化和有机污染物的光催化降解, 适用于室内空气污染治理和有机物降解^[9]. 然而, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电导率低、比表面积小、电子-空穴对复合率过高等缺点导致其光催化效率无法达到理想状态, 限制了其实际应用^[10,11]. 目前, 人们已采用多种方式提升 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能, 如优化形貌. 作为一种聚合物, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有柔性结构, 因此很适合在不同模板的帮助下形成不同的形貌, 以暴露更多活性位点. 理想层状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的理论比表面积非常大, 具有更优的性能^[12,13]. 或者采用与其他半导体材料复合的方式. 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与其他半导体

引用格式: Pi M, Luo W, Wei J, Guo L, He S, Chen S, Cui Y, Zhang D. Enhancing the photocatalytic performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for the degradation of Rhodamine B by Bi_2MoO_6 modification. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 406–413, doi: 10.1360/SSC-2019-0155

复合实现对其性能的提升, 通过二者能带结构的理想匹配, 可以提高光生电子-空穴对的分离效率, 显著改善其光催化性能^[14].

Bi_2MoO_6 作为一种Aurivillius铋系半导体材料, 在相结构中, $[\text{O}]^{2-}$ 层把 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 紧密地连接在一起^[15], 是一种典型的二维层状材料. Bi_2MoO_6 禁带宽度适中, 能很好地利用可见光, 是一种具有可见光响应的新型半导体光催化材料^[16]. 因其较高的催化活性和稳定性, 引起了人们的广泛关注^[17]. 但 Bi_2MoO_6 自身存在较多的缺陷, 如量子产率较低、电荷分离和转移率较低、活性位点较少等^[18]. 然而, 因其合适的能带位置, Bi_2MoO_6 可作为一种理想的共催化剂用于制备复合型光催化活性材料.

基于以上调研和分析, 为进一步提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性, 本工作将其与 Bi_2MoO_6 复合得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合材料, 并通过调控 Bi_2MoO_6 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比例合成了一系列不同的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合样品. 利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见分光光度计、光致发光(PL)等表征手段分析了样品的微观结构、尺寸形貌和光学性质. 其光催化性能通过模拟可见光照射下对罗丹明B的降解效率进行评估, 结果表明, Bi_2MoO_6 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量比为10%的复合材料展示出最佳的光催化降解性能, 其降解活性分别为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Bi_2MoO_6 的6.5和3.3倍. 最后结合实验结果探究了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合材料光催化性能提升的机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验样品制备所用试剂均为分析纯, 未经进一步纯化. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和乙二醇(EG)购自成都市科隆化学品有限公司, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 购自昆山兴邦钨钼科技有限公司, 罗丹明B (RhB)购自上海易恩化学技术有限公司, 异丙醇(IPA)购自杭州众化科技有限公司, 草酸铵(AO)购自上海弘顺生物科技有限公司, 苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)购自济南大晖化工科技有限公司, 无水乙醇购自重庆川东化工有限公司, 实验用水为去离子水.

X射线衍射(XRD)分析通过X射线衍射仪(LabX-XRD-6000)完成, 扫描角度范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 4° min^{-1} . 扫描电子显微镜(SEM)图谱通过场发射扫

描电子显微镜(FESEM, TESCAN MIRA 3)得到. 透射电子显微镜(TEM)图片由透射电子显微镜(TEM, FEI TECNAI G2 F20)得到. 紫外-可见光吸收谱使用紫外-可见分光光度计(HTIACHI U-4100)测得. 光致发光(PL)图谱使用拉曼光谱仪(LABRAM HR 800 RAMAN)测得. 比表面大小由比表面-介孔分析仪(Quadrachrome 2MP, Quantachrome Instruments)测得.

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备

Bi_2MoO_6 的制备. 将1 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.5 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于5 mL乙二醇(EG)中, 搅拌30 min直至溶液澄清. 接着将两溶液混合继续搅拌10 min后, 将混合溶液逐滴滴入20 mL乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)中并搅拌30 min, 随后将得到的前驱液转移至50 mL的聚四氟乙烯反应釜中, 在 160°C 的条件下水热反应24 h后冷却至室温, 取出得到的样品, 分别用酒精和去离子水清洗若干次, 最后在 80°C 条件下干燥12 h, 得到 Bi_2MoO_6 样品.

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备. 10 g尿素装入坩埚放置马弗炉中, 加热至 550°C 反应4 h冷却至室温得到黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块状产物, 将块体在研钵中研磨30 min后得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉体样品.

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备. 称取100 mg的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和质量分数($\text{Bi}_2\text{MoO}_6:\text{g-C}_3\text{N}_4$)为5%、10%、15%的 Bi_2MoO_6 , 将二者混合研磨30 min后, 转移至50 mL坩埚中, 放置在马弗炉 400°C 的条件下, 退火反应2 h后冷却至室温, 得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物样品, Bi_2MoO_6 质量比为5%、10%、15%的样品分别标记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -5%、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -15%.

2.2.2 光催化降解实验

在氙灯(300 W, 滤光片截止波长为400 nm)照射下, 通过降解罗丹明B进行 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 样品的光催化性能测试实验, 为了减小温度对实验的影响, 实验在常温下进行. 测试细节: 称取30 mg复合材料作为光催化剂加入50 mL (浓度 10 mg L^{-1})罗丹明B溶液中, 光照开始前在暗环境下对溶液进行磁力搅拌45 min, 使光催化剂表面的罗丹明B分子物理吸附-脱附达到平衡. 随后的光照过程中, 每隔20 min取3 mL罗丹明B溶液离

心后进行测试. 催化剂降解情况由 C/C_0 描述, 其中 C 为催化反应时间为 t 时罗丹明B溶液的浓度, C_0 为罗丹明B溶液的初始浓度. 另外, 不加催化剂的空白实验也在相同条件下进行, 以作为研究对比. 样品的回收是通过离心回收完成的, 具体回收过程如下: 光催化反应结束后, 将分散有催化剂的罗丹明B溶液进行离心, 倒掉上清液后, 用酒精和去离子水清洗数遍离心回收后, 在60℃环境下干燥12 h完成回收, 回收的样品可以重复使用.

2.2.3 活性基团捕获实验

异丙醇(IPA)、草酸铵(AO)和苯醌(C₆H₄O₂)在溶液中可分别对羟基自由基($\bullet$ OH)、空穴(h^+)和超氧根($\bullet$ O₂⁻)进行捕获, 与不加任何捕获剂的空白实验进行对照后可以得到光催化剂中起主要作用的活性基团. 具体操作步骤如下: 分别将8 mL异丙醇、0.25 mmol草酸铵和0.2 mmol苯醌加入罗丹明B溶液后, 实验条件和过程与未加捕获剂的光催化降解相同, 分别完成对溶液中 $\bullet$ OH、 h^+ 和 $\bullet$ O₂⁻的捕获.

3 结果与讨论

3.1 XRD表征

为表征样品的相纯度以及证明Bi₂MoO₆和g-C₃N₄的复合, 采用XRD进行测试. 图1是g-C₃N₄、Bi₂MoO₆和不同质量比的g-C₃N₄/Bi₂MoO₆样品的XRD图谱. 由

图1 Bi₂MoO₆、g-C₃N₄、g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-5%、g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%、g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-15%样品的XRD图谱(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of pure Bi₂MoO₆, g-C₃N₄, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-5%, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-15% samples (color online).

图可以观察到g-C₃N₄样品在13.1°和27.4°处出现衍射峰, 分别对应着石墨相氮化碳的(100)和(002)晶面^[13,19]. 单独的Bi₂MoO₆的XRD图谱的峰主要集中在28.3°、32.5°、47.2°和55.5°, 分别代表着(131)、(002)、(062)和(133)晶面, 对应JCPDS卡片号: 77-1426^[20]. 对于复合样品, XRD图谱上g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-5%样品中可以观察到, 复合样品中同时存在Bi₂MoO₆和g-C₃N₄各自的衍射峰, 随着Bi₂MoO₆质量占比增加, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%和g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-15%的XRD图谱中, Bi₂MoO₆衍射峰的相对强度逐渐增强(以28.3°衍射峰为例). 由于Bi₂MoO₆的28.3°和g-C₃N₄的27.4°的衍射峰相隔距离较近, g-C₃N₄的27.4°衍射峰不易被观察, 可以通过该处样品衍射峰的不对称反映出复合质量比为10%和15%的样品含有g-C₃N₄, 说明二者成功复合.

3.2 SEM表征

图2(a~d)分别是Bi₂MoO₆、g-C₃N₄和g-C₃N₄/Bi₂MoO₆样品的SEM图片. 图2(a, b)展现出Bi₂MoO₆样品是由纳米片堆积而成的直径约为2 μm的球状晶体, 每个微米球的表面粗糙多孔, 有利于比表面的提升^[21], 图2(b)中插图Bi₂MoO₆微米球的TEM图, 进一步展示了粗糙多孔的表面结构. 图2(c)可以观察到实验所合成的g-C₃N₄样品呈现微米级的块体结构. 图2(d)是Bi₂MoO₆与g-C₃N₄复合后(Bi₂MoO₆与g-C₃N₄质量比为10%)的样品SEM图, 从图中可以看出比较大的块状形貌g-C₃N₄ (黄色方框圈标注), 在g-C₃N₄表面附着小球状的Bi₂MoO₆ (红色圆圈标注), 由此可以看出复合物中Bi₂MoO₆与g-C₃N₄二者的共存, 得出的结论与图1中复合样品XRD图谱分析一致. 比表面测试结果显示, Bi₂MoO₆、g-C₃N₄以及g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%比表面大小分别为28.6、21.5和22.4 m² g⁻¹, 符合比表面大小随材料物理学形貌特征的分布.

3.3 光学性能测试

为了探究样品的光学性能, Bi₂MoO₆、g-C₃N₄和不同质量比的g-C₃N₄/Bi₂MoO₆复合样品的吸收光谱通过紫外-可见分光光度计得到. 图3(a)为样品光吸收图谱, 可以看出g-C₃N₄和Bi₂MoO₆的吸收边十分相近, 均在470 nm左右. 当Bi₂MoO₆与g-C₃N₄复合后, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆的吸收边与单体时相似, 无明显移动, 说明材料的晶体结构和电子结构未受到复合过程的破坏. PL图

图2 (a, b) Bi_2MoO_6 , (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (d) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%的SEM图。(b)中插图是 Bi_2MoO_6 微米球TEM图(网络版彩图)

Figure 2 SEM images of (a, b) Bi_2MoO_6 , (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (d) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%. The inset in (b) is the TEM of Bi_2MoO_6 microspheres (color online).

谱如图3(b)所示, PL强度由载流子复合的数量决定, 载流子复合数量越多, 荧光强度越强。从图中可以清晰地看到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物的PL强度较单独的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有显著降低, 且随 Bi_2MoO_6 含量的增加逐渐降低, 说明复合物上光生电子与空穴的复合得到有效抑制, 提升了光生电子与空穴的分离, 使得更多光生载流子参与到催化反应中, 进而提升材料的光催化活性。但过多的 Bi_2MoO_6 覆盖在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的表面会使 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 吸收的光减少过多, 因而产生的光生载流子数目减少, 进而使发生复合的载流子数目减少, 使得荧光强度变弱, 同时参与催化反应的载流子数目也减少, 进而可能降低样品的催化活性。

3.4 光催化降解测试

通过不同样品在可见光(波长 $\lambda > 400 \text{ nm}$)照射下降解罗丹明B来测试其光催化活性, 样品的光催化降解过程被记录如图4(a)所示。为了使光催化剂表面罗丹明B染料分子的物理吸附-脱附达到平衡, 首先将催化剂放置在黑暗环境中匀速搅拌45 min进行暗处理, 由暗吸附30和45 min时所取样品浓度检测结果可知, 所有样品在两次取样的降解率之差不超过1%, 说明在暗吸附45 min以前, 罗丹明B染料分子在光催化剂表面的物理吸附-脱附已达到平衡, 排除了之后的光催化反应过程中表面吸附对降解率的影响。在光照60 min后, 单体 Bi_2MoO_6 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的降解率分别仅为70.6%和47.1%, 而复

图3 Bi_2MoO_6 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -5%, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -15%样品的紫外-可见光吸收谱图(a)和光致发光谱图(b) (网络版彩图)

Figure 3 (a) Ultraviolet-visible spectra and (b) photoluminescence spectra of pure Bi_2MoO_6 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -5%, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%, and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -15% samples (color online).

合型光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -5%、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -15%的降解率分别达到91.0%、98.3%和92.8%, 罗丹明B基本被完全降解, 以上结果表明, 将 Bi_2MoO_6 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后, 光催化活性相比于单体材料得到显著提升。另外, 通过调控 Bi_2MoO_6 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比可以观察到, 复合型催化剂中 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%展示出最优的光催化降解活性。光催化降解过程中不同光照时间下罗丹明B溶液的实物照片如图S1(网络版补充材料)所示, 光照60 min后, 罗丹明B溶液由粉红色变为无色透明, 说明罗丹明B有机染料被快速降解, 展示和证明了材料优异的光催化性能。

如图4(b)所示为样品降解反应的一阶动力学线性拟合图(由公式: $-\ln(C/C_0) = kt$ 进行拟合, 其中 C_0 和 C 分别是溶液中染料的初始浓度和光照 t 时刻的浓度, k 为表观一阶速率常数), 由图可得 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Bi_2MoO_6 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -5%、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -10%、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -15%样品的降解率分别达到91.0%、98.3%和92.8%。

图4 Bi₂MoO₆, g-C₃N₄, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-5%, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-15%样品的光催化降解效率图(a)和相应动力学拟合曲线图(b) (网络版彩图)

Figure 4 (a) Photocatalytic degradation efficiency and (b) corresponding kinetic curves of Bi₂MoO₆, g-C₃N₄, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-5%, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%, and g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-15% samples (color online).

Bi₂MoO₆-15%样品对应的一阶反应动力学速率 k 分别为0.00980、0.01940、0.03885、0.06353、0.04199 min⁻¹,表明复合后,g-C₃N₄/Bi₂MoO₆光催化反应速率较单体时明显加快,所得到的实验结果与前面的分析一致.这说明由于复合材料中理想匹配的能带结构促进了载流子的转移,光生电子和空穴的重组率减少,从而使其对罗丹明B的降解速率得到显著提升,其中性能最优的g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%样品,其降解速率分别是g-C₃N₄和Bi₂MoO₆的6.5倍和3.3倍.

3.5 稳定性测试

对于催化剂,不仅要有优异的催化性能,而且需要具有良好的稳定性.为进一步评估样品的光催化降解稳定性,对活性最高的g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%复合物光催化剂进行了循环降解实验.如图5所示,3次循环降解中,g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%复合物光催化均在60 min内基本完成对罗丹明B的全部降解,降解效率无明显变化,说明g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%复合物光催化剂在多

次降解过程中保持着相似的活性,印证了催化剂具有很好的稳定性.

3.6 活性基团捕获实验

光催化降解反应中的活性基团包括羟基自由基(•OH)、空穴(h⁺)和超氧根(•O₂⁻),其产生的反应式如下^[22]:

为了探究整个光催化降解过程的机理,在光催化降解实验基础上进行了活性基团的捕获实验,实验中异丙醇(IPA)、草酸铵(AO)和苯醌(C₆H₄O₂)分别作为•OH、h⁺和•O₂⁻的捕获剂,并与不加任何捕获剂的空白实验进行对照.活性基团的捕获结果如图6所示,空白实验组g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%样品在光照60 min后能完全被降解,在分别加入异丙醇、草酸铵和苯醌捕获•OH、h⁺和•O₂⁻后,光催化降解率分别减小至71.1%、44.6%和65.4%.由实验结果可知,溶液中羟基自由基(•OH)、空穴(h⁺)和超氧根(•O₂⁻)的捕获均会对光催化活性造成影响,说明三种活性基团都发挥了催化降解的作用,其中空穴(h⁺)在整个光催化中起主要作用,强于•OH和超氧根•O₂⁻.

3.7 光催化机理分析

基于前期的实验测试和理论分析,我们提出了g-C₃N₄/Bi₂MoO₆复合物光催化活性提高的可能机理,如

图5 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10%复合物的3次循环降解实验图
Figure 5 The cycle-stability experiment of 3 times for the g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10% composite.

图 6 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10% 光催化活性基团捕获实验图(网络版彩图)

Figure 6 The trapping experiment of the active groups for g-C₃N₄/Bi₂MoO₆-10% composites (color online).

图 7 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ 光催化降解机理示意图(网络版彩图)

Figure 7 The possible mechanism of degradation g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ (color online).

图7所示. 由相关文献可知, g-C₃N₄的价带(VB)和导带(CB)分别为1.53和-1.17 eV, Bi₂MoO₆的VB和CB分别为2.10和-0.53 eV^[11,23~26]. 当有可见光照射时, g-C₃N₄、Bi₂MoO₆两者均会从价带激发电子到导带, 产生光生电子和空穴. 由于g-C₃N₄的CB电势(-1.17 eV)低于Bi₂MoO₆的CB电势(-0.53 eV), 所以g-C₃N₄的CB上光生电子可以转移到Bi₂MoO₆的CB上. 同样, Bi₂MoO₆的VB电势(2.10 eV)高于g-C₃N₄的VB电势(1.53 eV), Bi₂MoO₆的VB上光生空穴可以转移到g-C₃N₄的VB上, 由此光生电子和空穴分别集中在异质结的两边, 显著降低了两者的复合, 使得更多的光生载流子参与到罗丹明B的催化降解反应中, 因此光催化活性得到显著提高.

4 结论

g-C₃N₄/Bi₂MoO₆复合型光催化剂被成功制备并用于光催化降解罗丹明B染料, 其光催化降解活性较单体的g-C₃N₄和Bi₂MoO₆有显著的提升, 且具有优异的稳定性. 通过捕获实验对各种活性基团进行分析, 可知空穴(h⁺)在整个光催化中起主要作用. 由于g-C₃N₄和Bi₂MoO₆之间理想匹配的能带结构, 可有效促进样品中载流子的转移, 显著提升了光生电子和空穴的分离, 进而提高了样品的光催化性能. 整个实验表明复合型光催化剂具有更高的光催化降解性能, 为g-C₃N₄/Bi₂MoO₆光催化剂在未来环境治理方面的实际应用提供可能.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ruan QJ, Zhang WD. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4168–4173
- Mamba G, Mishra AK. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 347–377
- Xia P, Zhu B, Cheng B, Yu J, Xu J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 965–973
- Zou Z, Ye J, Sayama K, Arakawa H. *Nature*, 2001, 414: 625–627
- Maeda K, Teramura K, Lu D, Takata T, Saito N, Inoue Y, Domen K. *Nature*, 2006, 440: 295
- Chen X, Liu L, Yu PY, Mao SS. *Science*, 2011, 331: 746–750
- Tian J, Liu Q, Asiri AM, Alamry KA, Sun X. *ChemSusChem*, 2017, 7: 2125–2130
- Cheng N, Tian J, Liu Q, Ge C, Qusti AH, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 6815–6819
- Gao XC, Fan J, Liu EZ. *Synthetic Mater Aging Appl*, 2018, 4: 41–45 (in Chinese) [高续春, 樊君, 刘恩周. 合成材料老化与应用, 2018, 4: 41–45]

- 10 Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
- 11 Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 12 Fang W, Zhao YL, Hu XJ, Wang XX. *CARCU*, 2019, 6: 186–193 (in Chinese) [方威, 赵运林, 胡新将, 王晓雪. 中国资源综合利用, 2019, 6: 186–193]
- 13 Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller JO, Schlögl R, Carlsson JM. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4893–4908
- 14 Wang X, Yang W, Li F, Xue Y, Liu R, Hao Y. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 17140–17150
- 15 Lv J, Dai K, Zhang J, Geng L, Liang C, Liu Q, Zhu G, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2015, 358: 377–384
- 16 Ma MM, Tong PR, Gao ZY, Ji LL. *J Synth Cryst*, 2019, 48: 131–136 (in Chinese) [马敏敏, 仝攀瑞, 高占尧, 吉亮亮. 人工晶体学报, 2019, 48: 131–136]
- 17 Miao YC, Pan GF, Huo YL, Li HX. *Chin J Inorg Chem*, 2014, 30: 1587–1592 (in Chinese) [缪应纯, 潘改芳, 霍宇凝, 李和兴. 无机化学学报, 2014, 30: 1587–1592]
- 18 Sun S, Wang W. *RSC Adv*, 2014, 4: 47136–47152
- 19 Meng Q, Lv C, Sun J, Hong W, Xing W, Qiang L, Chen G, Jin X. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 256: 117781
- 20 Ge L, Han C, Liu J. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 18: 100–107
- 21 Liu HJ, Dui CW, Wei DD, Sui YC, Wang YQ. *J Henan Univ (Nat Sci Ed)*, 2018, 46: 48–55 (in Chinese) [刘海津, 杜翠伟, 魏丹丹, 宿于朝, 王瑜谦. 河南师范大学学报(自然科学版), 2018, 46: 48–55]
- 22 Wu T, Liu L, Pi M, Zhang D, Chen S. *Appl Surf Sci*, 2016, 377: 253–261
- 23 Zhang H, Yu D, Wang W, Gao P, Bu K, Zhang L, Zhong S, Liu B. *Adv Powder Tech*, 2019, 30: 1910–1919
- 24 Zhou H, Wen Z, Liu J, Ke J, Duan X, Wang S. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 30: 76–84
- 25 Wang X, Blechert S, Antonietti M. *ACS Catal*, 2012, 2: 1596–1606
- 26 Maeda K, Wang X, Nishihara Y, Lu D, Antonietti M, Domen K. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4940–4947

Enhancing the photocatalytic performance of g-C₃N₄ for the degradation of Rhodamine B by Bi₂MoO₆ modification

Mingyu Pi¹, Weidong Luo¹, Jindou Wei¹, Lijuan Guo¹, Siqi He¹, Shijian Chen², Yuting Cui¹, Dingke Zhang^{1*}

¹ Chongqing Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

² School of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China

* Corresponding author (email: zhangdk@cqnu.edu.cn)

Abstract: In this paper, spherical morphology Bi₂MoO₆ was synthesized by hydrothermal method, and Bi₂MoO₆ and g-C₃N₄ were heat treated to prepare g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ composite photocatalysts with different mass ratios. By means of X-ray diffraction, scanning electron microscope, ultraviolet-visible spectrophotometer and fluorescence spectrum, the microstructure, size and morphology and optical properties of the samples were analyzed. The ideal matching band structures between g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆ promote the carrier transfer, thus reducing the recombination rate of photo-generated electrons and holes, and improving the separation rate of photo-generated electrons and holes, so as to improve photocatalytic activity. Under visible light, g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ composites show high degradation activity of Rhodamine B, and the photocatalytic performance is significantly improved than that of pure g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆. The sample of the g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ with mass ratio of 10% shows the best photocatalytic degradation performance, which is 6.5 and 3.3 times of g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆, respectively.

Keywords: g-C₃N₄/Bi₂MoO₆, composite, photocatalytic degradation

doi: [10.1360/SSC-2019-0155](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0155)