

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂的制备、表征与性质研究*

李欣欣 曾志伟 胡海琴 师亚利 宋继梅[#]

(安徽大学化学化工学院, 功能无机材料化学安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要 通过溶剂热法成功合成了一系列不同掺杂比的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂, 利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼 (Raman) 光谱、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 等手段对所得产物进行表征。以染料结晶紫为模拟污染物, 研究了所合成产物的光催化性能。结果表明, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 摩尔比为 0.08 的复合纳米光催化剂的光催化效率最高, 可见光照射 100 min 对结晶紫溶液的降解率可达 95.60%。此外, 探讨了 Cu_2O 掺杂量对光催化剂性能的影响, 提出了可能的光催化反应机制。

关键词 Cu_2O Bi_2MoO_6 光催化 结晶紫

DOI: 10.15985/j.cnki.1001-3865.2015.02.012

Preparation, characterization and properties of visible-light photocatalyst $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ LI Xinxin, ZENG Zhiwei, HU Haiqin, SHI Yali, SONG Jimei. (Key Laboratory of Anhui Province of Functional Inorganic Materials Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei Anhui 230601)

Abstract: A coupled system of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ with enhanced visible-light photocatalytic activity was successfully synthesized using ethylene glycol (EG) as a solvent. The products were characterized by X-ray power diffraction (XRD), Raman spectrum, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-vis diffuse reflection spectrum (DRS) in detail. The photocatalytic activity of the samples was evaluated using crystal violet (CV) as a model organic pollution. As a result, the sample with the mole ratio of Cu/Mo 0.08 exhibited the excellent visible-light-driven photocatalytic performance, and the degradation ratio of crystal violet reached 95.60% within 100 min. The effects of the amount of cuprous oxide on catalytic activity of the as-synthesized $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ were investigated and the possible reaction mechanism of the system was proposed.

Keywords: cuprous oxide; bismuth molybdate; photocatalytic activity; crystal violet

随着现代工业的快速发展, 工业废水中的有机染料已经成为环境污染的主要来源。利用太阳能作为光源的半导体光催化技术在水分解制氢和有机污染物降解方面的潜在应用引起了广泛的关注^[1]。开发新型可见光响应的半导体催化剂, 增强光催化效率从而满足实际应用需要, 已经成为半导体光催化领域的重要研究课题之一。近年来, 一些新颖的可见光响应复合光催化剂逐渐引起了研究者的关注^[2]。

层状化合物 Bi_2MoO_6 (带隙能为 2.63 eV) 具有典型的 Aurivillius 结构, 扭曲的 MoO_6 八面体夹在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中间^[3], 是一种新型的可见光半导体催化剂。研究表明, 可见光照射下, Bi_2MoO_6 可以作为光催化剂吸收太阳光分解水和降解有机染料, 具有广阔的应用前景^[4-5]。XIE 等^[6] 采用熔盐法 350 °C 下制备了 Bi_2MoO_6 , 通过催化降解罗丹明 B 评价其

光催化活性, 结果表明, 在紫外光下所合成的 Bi_2MoO_6 表现出较好的催化活性。SHIMODAIRA 等^[7] 利用高温煅烧的方法得到多种不同晶型的 Bi_2MoO_6 , 深入分析研究了所得材料的能带结构和态密度, 结果表明, Bi_2MoO_6 可以作为潜在应用的光催化剂。SAHA 等^[8] 采用溶液燃烧法合成了 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 材料, 光催化实验结果表明, 太阳光照 3 h 后罗丹明 B 几乎完全降解。虽然 Bi_2MoO_6 对太阳光的吸收可以延伸到可见光范围 (470 nm), 但对于太阳光的利用率还较低, Bi_2MoO_6 的光催化活性有待进一步增强。

众所周知, 光生载流子的分离和重组是影响催化剂光催化活性的主要因素。过渡金属离子负载到光催化剂上, 可以作为电子或空穴的捕获中心抑制电子-空穴对的再复合^[9], 提高光量子产率, 增强光催化剂的光催化活性。ZHANG 等^[10] 将铜掺杂到

第一作者: 李欣欣, 女, 1990 年生, 本科, 主要从事无机材料的制备与性质研究。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 21171002); 安徽省自然科学基金资助项目 (No. 11040606M55); 安徽省教育厅自然科学基金资助项目 (No. KJ2010A015); 安徽大学研究生学术创新研究项目 (No. 01001770-10117700078); 安徽大学大学生科研训练计划项目 (No. kyxl2013014)。

TiO₂ 薄片上,结果显示,铜掺杂增强了 TiO₂ 的光催化活性。LALITHA^[11]采用浸渍法并在不同温度下煅烧制得铜掺杂的 TiO₂,研究表明,0.5% (质量分数) CuO/TiO₂ 和 Cu₂O/TiO₂ 显著增强了丙三醇/水体系中的产氢速率。杨自嵘等^[12]采用水热法在 γ -Bi₂MoO₆ 表面修饰了 Cu₂O,结果表明,Cu₂O 的掺杂显著提高了 γ -Bi₂MoO₆ 对亚甲基蓝的光催化降解效率。这些研究证明,掺杂铜能显著增强光催化剂的光催化活性。

为了进一步增强 Bi₂MoO₆ 的可见光催化活性,本研究采用溶剂热法设计合成了一系列 Cu₂O/Bi₂MoO₆ 复合纳米光催化剂,通过 X 射线衍射 (XRD)、拉曼 (Raman) 光谱、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和紫外—可见漫反射光谱 (DRS) 等技术对合成产物进行了表征,并研究了其在可见光下的催化性能。对染料结晶紫的降解结果显示,在可见光照射下,Cu₂O/Bi₂MoO₆ 的光催化活性明显增强,并提出了可能的光催化反应机制。

1 实验部分

1.1 实验方法

制备过程如下:称取 0.975 0 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 和 0.176 2 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 分别溶于 8 mL 乙二醇 (EG) 中。剧烈搅拌下,将 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 溶液滴加到 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 溶液中,此为 A 溶液;通过 CuSO₄ 和 NaOH 溶液作用形成 Cu(OH)₂ 沉淀,将其溶于 3 mL EG 中,此为 B 溶液。将 B 溶液按不同的剂量比缓慢加到 A 溶液中,以获得不同 Cu、Mo 摩尔比 (简称 Cu:Mo) 分别为 0、0.02、0.05、0.08、0.10 的混合溶液。搅拌下,用 1 mol/L 的 NaOH 调节反应溶液使 pH 为 7。继续搅拌 4 h,将反应溶液转移到 60 mL 高压不锈钢反应釜中,140 °C 下反应 24 h。待高压不锈钢反应釜自然冷却至室温,离心,并用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤沉淀,于 60 °C 下真空干燥 12 h,得到不同 Cu:Mo 的样品,分别标记为 MC-0、MC-0.02、MC-0.05、MC-0.08、MC-0.10。

1.2 光催化剂的表征

光催化剂的物相通过 XD-3 型 XRD 仪 (靶材: Cu 靶, K α 波长: 1.540 6 nm, 步长: 0.02°, 起止角: 10°~80°) 测定;形貌由 JEM-2100 型 TEM (日本日立公司) 观察;组成和价态通过 XPS (PHI 5300 ESCA) 测定,250 W 的 Al K α 作 X 射线光源。结构通

过激光显微共聚焦 Raman 光谱仪 (InVia-Reflex, 英国 Renishaw Company) 测定,534 nm 的激光作光源。产物的紫外—可见光谱以及固体紫外漫反射光谱 (以 BaSO₄ 为参比) 通过 UV-3600 (日本岛津) 紫外—可见分光光度计测得。

1.3 光催化剂的性能测试

光催化剂的性能测试是在自制的光催化反应仪器中进行,可见光源为配有 400 nm 滤波片的 300 W 高压氙灯。将 0.05 g 光催化剂加入到 100 mL 10 mg/L 的结晶紫溶液中,超声 3 min 使其均匀分散后磁力搅拌,黑暗中吸附 30 min 以达到吸附解吸平衡。氙灯光照,每隔一定时间取样,并离心得上清液,待测。结晶紫的降解率 ($D, \%$) 由式 (1) 计算。

$$D = (1 - c/c_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 和 c 分别为结晶紫在最大吸收波长 (590 nm) 处的初始质量浓度和降解后的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 物相与结构表征

图 1 为光催化剂的 XRD 图谱。由图 1 可见,所有的衍射峰均被指认,没有杂质峰出现;MC-0 样品的衍射峰与 γ -Bi₂MoO₆ 的标准衍射图谱 (JCPDS No.21-0102) 完全吻合,表明成功合成了 Bi₂MoO₆。另外,所有合成样品的 2θ 均没有发生变化,图 1 没有出现明显的 Cu₂O 衍射峰,可能是因为 Cu₂O 掺杂量太少。

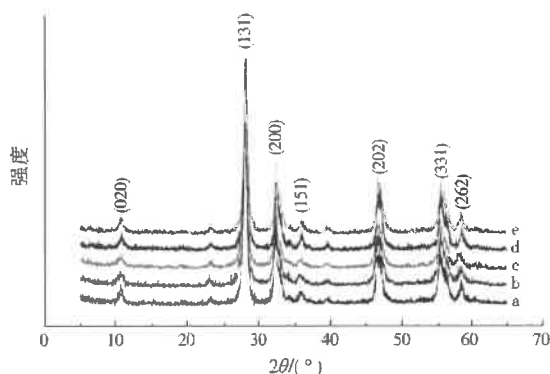


图 1 光催化剂的 XRD 图谱

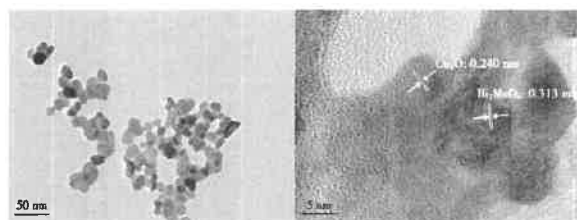
Fig.1 XRD patterns of the as-synthesized samples
a—MC-0; b—MC-0.02; c—MC-0.05; d—MC-0.08; e—MC-0.10

Raman 光谱是一种广泛用于检测晶体结构和振动模式的技术。本研究通过此技术检测了 MC-0 和 MC-0.08 样品在 100~1 000 cm⁻¹ 波数的金属—氧键振动。140~400 cm⁻¹ 的 Raman 峰来自于 Mo—O 键的弯曲和摇摆振动;800 cm⁻¹ 处的强吸收峰以及

717、843 cm^{-1} 处的肩峰, 归因于扭曲的 MoO_6 八面体中 $\text{Mo}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[13]。MC-0 和 MC-0.08 样品的 Raman 振动峰位置基本一致, 只是 MC-0.08 样品的峰强度较弱, 可能是由铜掺杂引起的, 铜的加入或许一定程度上削弱了原有的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键。

2.2 形貌表征

图 2 给出了 MC-0.10 样品的 TEM 照片。图 2(a) 是 MC-0.10 样品的全景照片, 可见其由约 10~20 nm 的纳米颗粒组成。由图 2(b) 可知, 间距为 0.313 nm 的晶格条纹与 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 中 (131) 晶面的面间距一致; 而间距为 0.240 nm 的晶格条纹与 Cu_2O 中 (100) 晶面的面间距一致。可以看出, Cu_2O 与 Bi_2MoO_6 纳米颗粒紧密接触, 表明光生电子可能会在复合纳米光催化剂的不同成分之间转移^[14]。



(a) 样品的全景照片 (b) 样品的高分辨TEM照片

图 2 MC-0.10 样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of MC-0.10 sample

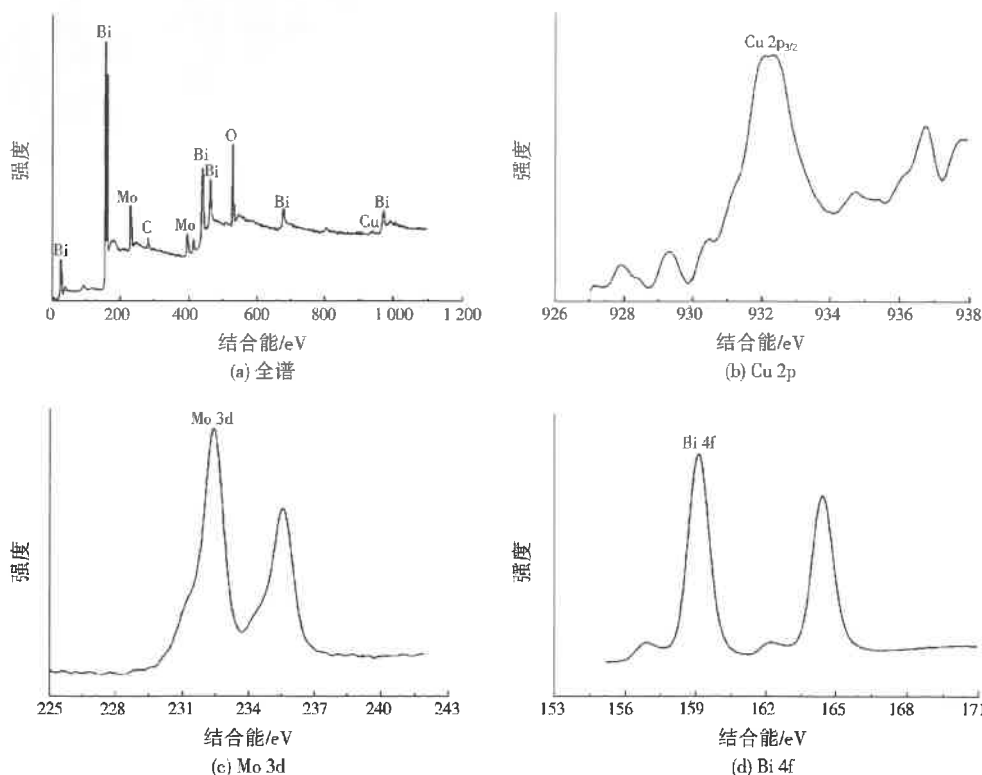


图 3 MC-0.08 样品的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of MC-0.08 sample

2.3 XPS 分析

XPS 常用来测定化合物的组成与价态。图 3 为 MC-0.08 样品的 XPS 谱图。由图 3(a) 可见, MC-0.08 样品是由 Bi、Mo、O、Cu 组成的, C 来自仪器本身^[16]。图 3(b) 显示了 Cu 2p_{3/2} 的高分辨谱, 与 Cu_2O 的结合能 932.80 eV 相一致, 表明复合纳米光催化剂中的 Cu 是以 Cu^+ 存在^[16-17]。Mo 3d 的峰出现在 232.45、235.60 eV (见图 3(c)), 与文献报道的 Mo^{6+} 结合能吻合^[18-19]。Bi 4f 轨道的峰出现在 159.15、164.45 eV (见图 3(d)), 对应于晶体结构中的 Bi^{3+} 。综上, 本实验成功合成了光催化剂 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 。

2.4 紫外—可见 DRS

图 4 为系列 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂的紫外—可见 DRS。由图 4 可以看出, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂的光吸收性能均有不同程度改善。与纯 Bi_2MoO_6 样品比较, 负载 Cu_2O 后的催化剂的吸收带边有明显的红移, 表明 Cu_2O 负载改变了 Bi_2MoO_6 光催化剂的带隙。半导体带隙遵循以下方程:

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

式中: α 为吸收系数, cm^{-1} ; h 为普朗克常数, $\text{J} \cdot \text{s}$, 本研究选择 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; ν 为频率, s^{-1} ; A 为

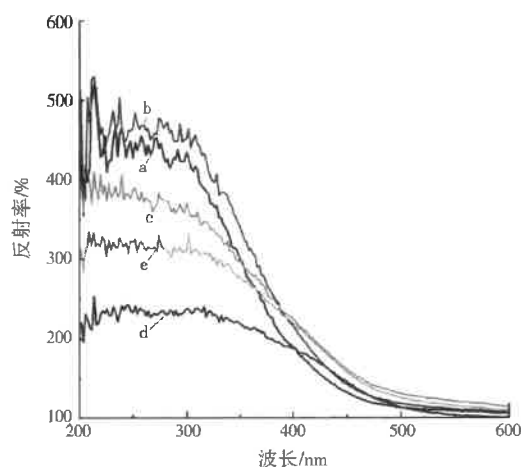


图 4 紫外—可见 DRS

Fig.4 The DRS spectra of samples

a—MC-0; b—MC-0.02; c—MC-0.05; d—MC-0.08; e—MC-0.10

常数, cm^{-1} ; E_g 为带隙能, eV ; n 为方程参数, 由半导体上电子转移特点决定。

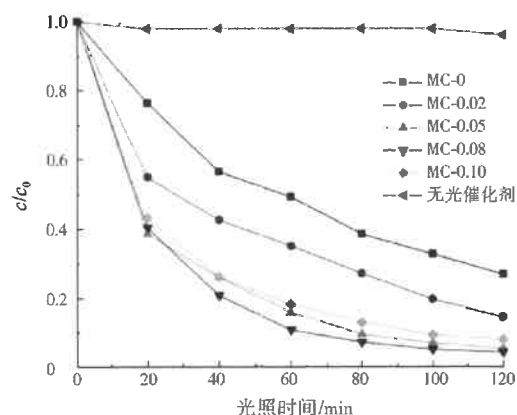
对 Bi_2MoO_6 而言, $n=4$ 。据此可以计算出半导体的 E_g , 可知 MC-0、MC-0.02、MC-0.05、MC-0.08 和 MC-0.10 样品的 E_g 分别为 2.54、2.51、2.36、2.35、2.34 eV 。掺杂后光催化剂的带隙能明显减小, 预示着所合成的复合纳米光催化剂可以吸收更多的可见光。

2.5 合成产物的光催化性能

2.5.1 结晶紫染料的降解

结晶紫是一种顽固的有机化合物, 很难降解。CHEN 等^[20]报道, 以 TiO_2 为光催化剂, 紫外光辐照 16 h, 结晶紫染料可以被成功脱色和降解。图 5(a) 给出了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂降解结晶紫的情况。没有光催化剂存在时, 结晶紫几乎不能降解; 可见光照射 100 min, MC-0 对结晶紫的降解率为 67.25%; 相同条件下, 不同掺杂量的 MC-0.02、MC-0.05、MC-0.08 和 MC-0.10 样品对结晶紫的降解率分别为 80.30%、93.64%、95.60% 和 90.55%。由此可见, 复合体系的光催化效果明显优于纯的 Bi_2MoO_6 , 且 MC-0.08 (即 Cu_2O 掺杂比为 0.08 的样品) 展示了最优异的光催化活性。此外, 考察了不同掺杂量的复合纳米光催化剂对结晶紫降解的动力学行为。根据图 5(b) 所示, 复合纳米催化剂对结晶紫染料的降解符合一级动力学反应方程。MC-0、MC-0.02、MC-0.05、MC-0.08 和 MC-0.10 样品降解结晶紫对应的反应速率常数分别为 1.11×10^{-2} 、 1.49×10^{-2} 、 2.55×10^{-2} 、 2.94×10^{-2} 、 $2.25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 其中 MC-0.08 体系的反应速率常数最大。

• 66 •



(a) 可见光下对结晶紫的降解

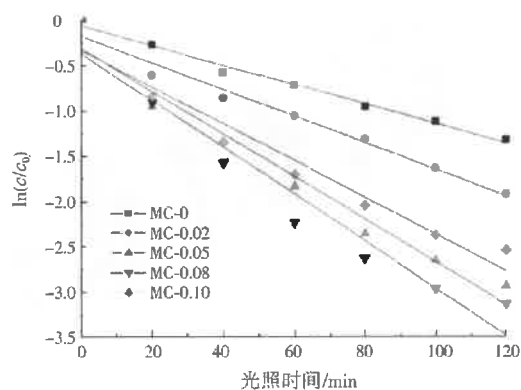

 (b) $\ln(c/c_0)$ 与光照时间的线性拟合

图 5 复合纳米光催化剂在可见光下对结晶紫的降解

Fig.5 The comparisons of degradation rate with the samples

2.5.2 光催化反应机制

研究表明, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的导带电子相对于标准氢电极的电极电势 (E_{NHE} , eV) 为 -0.32 eV ^[21], 禁带宽度为 2.54 eV , 根据 $E_{\text{CB}} = -4.5 - E_{\text{NHE}}$ ^[22] (式中: E_{CB} 为导带电位, eV), 计算得到相应的导带电位和价带电位分别为 -4.18 、 -6.72 eV 。类似, Cu_2O 的导带电子相对于标准氢电极的电极电势为 -0.28 eV , 其禁带宽度约为 2.21 eV , 计算得导带电位和价带电位分别为 -4.22 、 -6.43 eV 。据此给出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 体系的能带示意图, 如图 6 所示。

在可见光照射下, Bi_2MoO_6 光催化剂的价带电子被光激发跃迁到导带上, 导带电子和价带空穴都可生成强氧化性的自由基, 从而对有机染料进行氧化降解。但是, Bi_2MoO_6 体内的光生电子和空穴容易发生再复合, 降低了光量子产率从而影响光催化活性^[23]。当少量的 Cu_2O 负载到 Bi_2MoO_6 表面上时, 由于两者密切接触, 可以在复合纳米光催化剂界面处形成 p-n 结, 即形成内建电场^[24], 而且两种半导体的电子结构及其价带和导带能级位置存在差异,

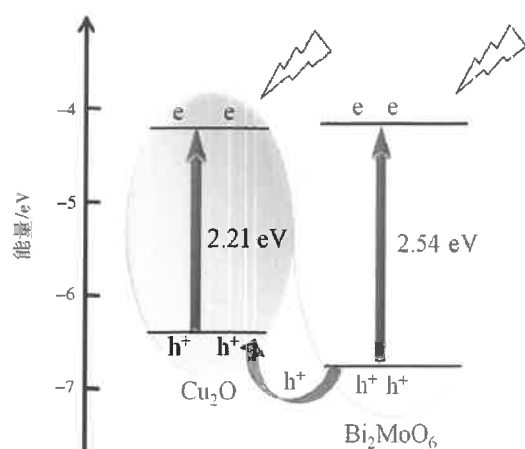


图6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 体系的能带示意图
Fig.6 Schematic band structure of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

使产生的光生电子和空穴发生定向移动(见图6),有效地促进了光生电子和空穴的分离,提高了复合纳米光催化剂的光催化性能。同时,由于复合纳米光催化剂具有更小的带隙(见图4),会吸收更多波段的光,拓展了光谱响应范围,提高了太阳光的利用效率。LETTMANN等^[25]报道了光吸收性能和光催化活性之间具有紧密的联系,可见光区域增加的光吸收预示着光催化反应中产生更多的光生电子和空穴。因此, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂展示了更强的光催化性能。当其表面存在过量铜时(如MC-0.10样品), Cu_2O 吸收可见光产生较多光生电子和空穴,由于来不及转移,将会在 Cu_2O 内发生再复合,减少了光催化剂体系中的光生电子和空穴的数量,从而使复合纳米光催化剂的光催化活性降低。综上,适当的 Cu_2O 掺杂可以增强 Bi_2MoO_6 的光催化活性。

3 结论

(1) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合纳米光催化剂的光催化活性均高于纯 Bi_2MoO_6 ,MC-0.08样品的光催化效率最高。

(2) Cu_2O 的掺杂对 Bi_2MoO_6 光催化活性的增强起着重要的作用, Cu_2O 与 Bi_2MoO_6 在复合纳米光催化剂界面处形成p-n结,有效促进了光生电子和空穴的分离,从而提高了其光催化性能。

参考文献:

- [1] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [2] ZOU Zhigang, YE Jinhua, SAYAMA K, et al. Direct splitting

of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. Nature, 2001, 414(6864): 625-627.

- [3] ZHANG Liwu, XU Tongguang, ZHAO Xu, 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(3/4): 138-146.
- [4] TIAN Guohui, CHEN Yajie, ZHOU Wei, et al. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts[J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(3): 887-892.
- [5] ZHAO Xu, XU Tongguang, YAO Wenqing, et al. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi_2WO_6 nanoflake film electrode under visible light irradiation[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2007, 72(1/2): 92-97.
- [6] XIE Lijin, MA Junfeng, XU Gaojie. Preparation of a novel Bi_2MoO_6 flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B[J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 110(2/3): 197-200.
- [7] SHIMODAIRA Y, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photo-physical properties and photocatalytic activities of bismuth molybdates under visible light irradiation[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(36): 17790-17797.
- [8] SAHA D, MADRAS G, GURU ROW T N. Solution combustion synthesis of $\gamma(\text{L})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ and photocatalytic activity under solar radiation[J]. Mater. Res. Bull., 2011, 46(8): 1252-1256.
- [9] MU Wei, HERRMANN J M, PICHAT P. Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over pure and modified titanium(IV) oxide[J]. Catal. Lett., 1989, 3(1): 73-84.
- [10] ZHANG Wenjie, LI Ying, ZHU Shenglong, et al. Copper doping in titanium oxide catalyst film prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Catal. Today, 2004, 93/94/95(1): 589-594.
- [11] LALITHA K, SADANANDAM G, KUMARI V D, et al. Highly stabilized and finely dispersed $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$: a promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol/water mixtures[J]. J. Phys. Chem. C, 2010, 114(50): 22181-22189.
- [12] 杨自嵘, 彭杰庭, 韩玉琦, 等. 表面 Cu_2O 纳米颗粒修饰高效促进 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的可见光催化活性[J]. 物理化学学报, 2013, 29(4): 813-820.
- [13] ZHANG Liwu, MAN Yi, ZHU Yongfa. Effects of Mo replacement on the structure and visible-light-induced photocatalytic performances of Bi_2WO_6 photocatalyst[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(8): 841-848.
- [14] CLAUS P, HOFMEISTER H. Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: structure sensitivity of hydrogenation of crotonaldehyde[J]. J. Phys. Chem. B, 1999, 103(14): 2766-2775.

(下转第73页)