

Preparation and Photocatalytic Electrocatalytic Properties of γ -Bi₂MoO₆*

Huidong Xie^{1,2#}, Wei Yang¹, Zhiqi Wang¹, Yahong Yao¹, Yajuan Zhao¹, Xiaochang Wang²

¹School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an

²Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, MOE, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an
Email: #xieuidong@tsinghua.org.cn

Received: May 18th, 2013; revised: Sep. 10th, 2013; accepted: Sep. 20th, 2013

Copyright © 2013 Huidong Xie et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: γ -Bi₂MoO₆ was prepared by a mixed solvothermal method, using Bi(NO₃)₃·5H₂O and (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O as raw materials. X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectra (IR), and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the as-prepared γ -Bi₂MoO₆. The as-prepared products showed a single phase and a microsphere structure. The photodegradation test showed that γ -Bi₂MoO₆ had performance degradation of methyl orange. The cyclic voltammetry demonstrated that γ -Bi₂MoO₆ accelerated the rate of electron transfer of K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆.

Keywords: Bismuth Molybdate; Preparation; Photocatalysis; Electrocatalytic

γ -Bi₂MoO₆ 微米球的制备及其光电催化性能*

谢会东^{1,2#}, 杨 薇¹, 王志奇¹, 姚亚红¹, 赵亚娟¹, 王晓昌²

¹西安建筑科技大学, 理学院, 西安

²西安建筑科技大学, 教育部西北水资源环境生态重点实验室, 西安
Email: #xieuidong@tsinghua.org.cn

收稿日期: 2013年5月18日; 修回日期: 2013年9月10日; 录用日期: 2013年9月20日

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 等为原料, 采用混合溶剂热法制备了 γ -Bi₂MoO₆。采用 X-射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)等手段对制得的 γ -Bi₂MoO₆ 进行了分析表征。所得产物为单相微米球状, 光催化实验显示产物具有一定的降解甲基橙性能, 循环伏安曲线显示产物能够促进 K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ 电对之间的电子传递。

关键词: 钼酸铋; 制备; 光催化; 电催化

1. 引言

γ -Bi₂MoO₆ 是最简单的铋层状结构铁电化合物, 主要用在催化、气敏元件和氧离子导体方面, 用作催化剂时可用于催化氧化 CO 为 CO₂^[1,2], 催化氧化丙烯等碳氢化合物、选择性氧化和氨解氧化石蜡^[3]和可见光光解水等^[4]。较多的文献报道具有可见光降解有机

染料的性能^[5-7]。 γ -Bi₂MoO₆ 制备方法主要有: 固相合成法^[8]、水热法^[9-12]、微波水热法^[2,13]、溶剂热法^[14,15]、燃烧法^[16]、共沉淀法^[17]、熔盐法^[18]和喷雾法^[19]等。不同的合成方法对于产物的形貌、结构乃至性能等有较大影响, 文献报道的形貌有片状^[2,18]、带状^[14]、空心管状^[20]、花状^[15]、空心球状^[19,21]等。迄今为止, 文献对于混合溶剂热法制备的 γ -Bi₂MoO₆ 的光催化性能报道较少, 尚没有文献对于 γ -Bi₂MoO₆ 的电催化性能报

*资助信息: 中国博士后基金特别资助项目, 编号: 2012T50801。

#通讯作者。

道。本文采用乙醇和乙二醇混合溶剂热法合成了 γ -Bi₂MoO₆，采用 X-射线粉末衍射、红外光谱和扫描电镜等分析手段对制得的 γ -Bi₂MoO₆ 进行了分析表征。同时考察了 γ -Bi₂MoO₆ 催化剂对废水中有机染料甲基橙的降解和电催化性能。

2. 实验

2.1. γ -Bi₂MoO₆ 的制备

所有化学试剂均为分析纯。将 1.2125 g (2.5 mmol) Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.2206 g (0.179 mmol) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加入到 10 mL 乙二醇溶液中，超声 10 min，待其全部溶解后，加入 30 mL 溶有 0.3 g 尿素的无水乙醇溶液，搅拌均匀后，转入 50 mL 水热反应釜中。将反应釜密封，置于烘箱中 160℃ 恒温反应 12 h。反应完毕后，待反应釜自然冷却至室温，取出沉淀，依次用去离子水和乙醇离心洗涤直至清洗液呈中性，然后置于烘箱中 60℃ 干燥 24 h，所得样品进行分析表征和性能测试。

2.2. 性能测试和表征

产物的物相分析用型号为日本理学公司的 D/Max2550VB + /PC 的 X 射线衍射仪测定，测定条件为 Cu K α 靶，管电流 50 mA，管电压 40 kV，扫描步长 0.02°，测定范围 3°~90°。红外光谱分析采用日本岛津 IR Prestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪。扫描电镜

(日本电子公司，型号：JEOL JSM-5800，加速电压 20 kV)。

光催化实验在自制的夹套式光反应器中进行，500 W 氙灯光源(CEL-LAX 500，北京中教金源科技有限公司)，取 10 mg/L 的甲基橙和 0.1 g 的产物，超声 10 min，避光搅拌 30 min，使溶液和催化剂达到吸附平衡后，打开氙灯，每隔 30 min 取一次样，8000 rpm 离心分离，然后取上层清液，采用 722 型分光光度计在 464 nm 波长下测定甲基橙的吸光度。

电化学性质分析采用上海辰华仪器公司电化学工作站，型号：CHI660，常规三电极系统，以碳糊电极或修饰碳糊电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为辅助电极，利用循环伏安法研究电对在修饰电极上的电化学反应，采用的氧化-还原电对为 5 mmol·L⁻¹ K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆，电解质溶液为 0.1 mol·L⁻¹ KCl。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射

图 1 为混合溶剂法所制备的产物的 XRD 谱图。从图中可以看出，XRD 峰形尖锐，和 JCPDS 卡(No. 72-1524)上正交钼铋矿相结构的 γ -Bi₂MoO₆ 较一致。产物中没有其它杂质峰的存在，表明在此条件下生成了单相物质。此外，样品的峰形窄而强，说明其结晶度很好。

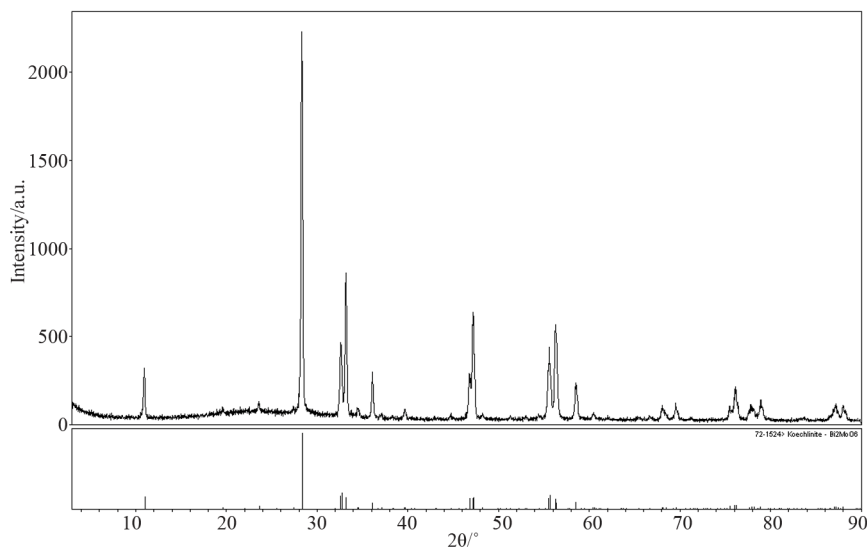


Figure 1. XRD pattern of γ -Bi₂MoO₆
图 1. γ -Bi₂MoO₆ 的 X 射线衍射图

3.2. 红外光谱分析

红外光谱常用来表征产物的化学键结构。图 2 显示了混合溶剂热法所制备 γ -Bi₂MoO₆ 在波数为 400~1500 cm⁻¹ 范围的红外光谱。红外光谱 808 cm⁻¹ 处的带为共角的 MoO₆ 八面体的 ν_1 (A) 和 ν_3 (F₂) 振动(Mo-O 伸缩振动), 518 cm⁻¹ 附近的带为 Mo-O-Bi 振动模式。红外光谱中 1385 cm⁻¹ 处的峰可能是起始物 NO₃⁻ 的吸收峰。在 459 cm⁻¹ 附近处出现了吸收峰, 是 Bi-O 键的伸缩振动吸收峰^[22]。

3.3. SEM 形貌分析

图 3 是在所合成的 γ -Bi₂MoO₆ 粉体的 SEM 照片。从图中可以看出, 在该条件下所制备的粉体结晶呈致密球形, 粒径变化范围较大, 从数百纳米到 3 微米。

3.4. 光催化活性

图 4 为 γ -Bi₂MoO₆ 对甲基橙的吸光度和光照时间的关系。如图所示, 在没有加入 γ -Bi₂MoO₆ 催化剂时, 甲基橙溶液在氙灯照射 2.5 h 后, 吸光度几乎没有有什么变化(<1%)。这表明在没有催化剂参与的情况下, 较长时间内甲基橙溶液在可见光照射下是比较稳定的。从图中还可以看到, 在添加 γ -Bi₂MoO₆ 光催化剂的催化体系中, 随着光照时间的增加, 甲基橙的吸光度逐渐降低, 经过 2.5 h 的可见光照射后, 甲基橙的吸光度降低达到 29.5%。

3.5. 电催化性能

图 5 为 γ -Bi₂MoO₆ 修饰电极和裸电极对 K₄Fe(CN)₆/

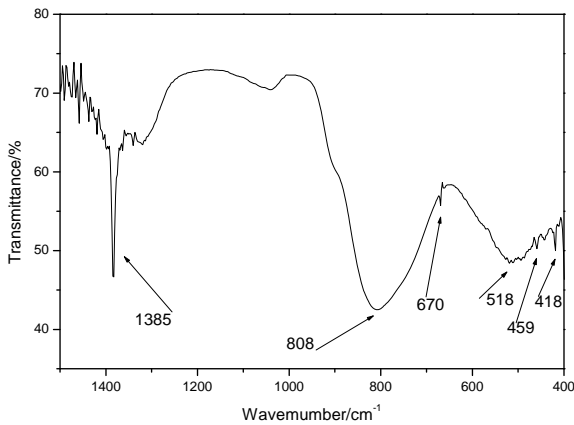
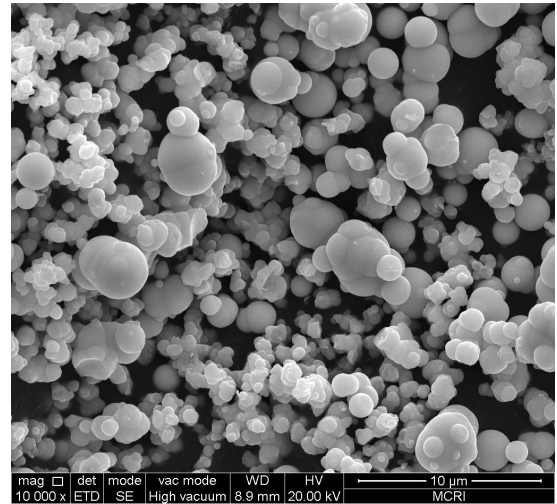
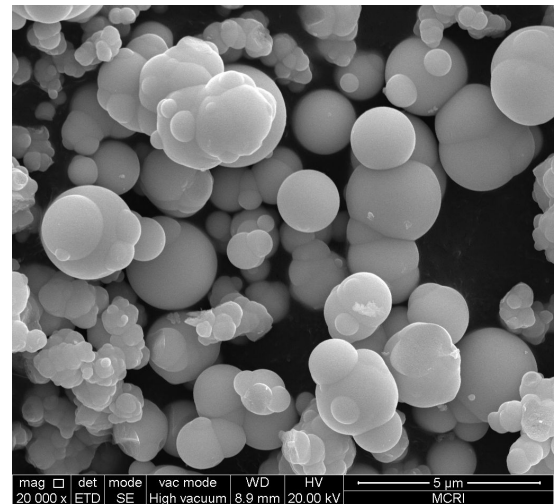


Figure 2. Infrared spectra of γ -Bi₂MoO₆
图 2. γ -Bi₂MoO₆ 的红外光谱图



(a)



(b)

Figure 3. SEM images of γ -Bi₂MoO₆, scale: (a) 10 μ m, (b) 5 μ m
图 3. γ -Bi₂MoO₆ 的 SEM 照片, 标尺: (a) 10 μ m, (b) 5 μ m

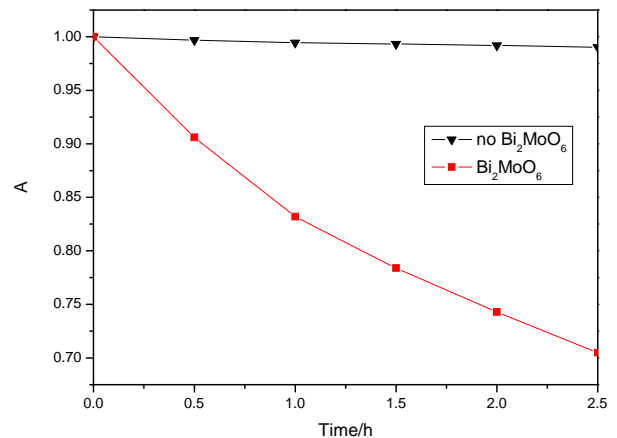


Figure 4. Maximum absorbance vs time of photodegradation methyl orange using γ -Bi₂MoO₆
图 4. γ -Bi₂MoO₆ 光降解甲基橙溶液最大吸光度与时间的关系

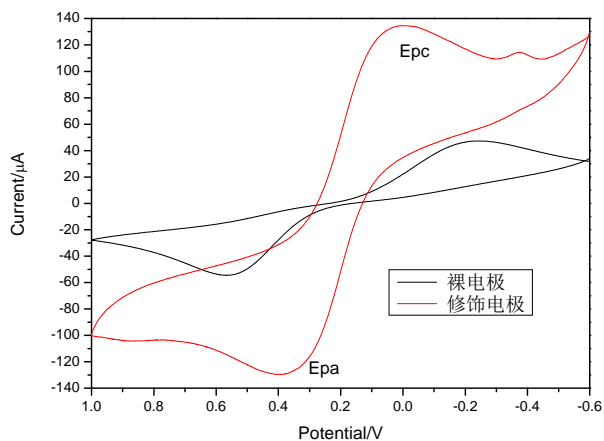


Figure 5. Cyclic voltammograms of the bare electrode and γ -Bi₂MoO₆ modified electrode
图 5. γ -Bi₂MoO₆ 修饰电极和裸电极的循环伏安曲线

K₃Fe(CN)₆ 响应的循环伏安关系。如图所示, 裸电极电流信号弱, 且不可逆, 在电位为 0.573 V 处有一个氧化峰, 对应的峰电流值分别为 55.3 μ A; 在 -0.22 V 处有一个还原峰, 对应的峰电流值为 49.9 μ A。对比两曲线图可以发现 γ -Bi₂MoO₆ 修饰电极不仅具有较高的峰电流值(氧化峰电流 $I_{pa} = 130 \mu A$, 还原峰电流 $I_{pc} = 134.9 \mu A$), 峰电位差变少($\Delta E_p = 0.377 V$, $E_{pa} = 0.388 V$, $E_{pc} = 0.011 V$), 说明修饰电极可逆性较好, γ -Bi₂MoO₆ 是一种良好的电极修饰材料, 具有较强的促进 K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ 电对电子传递的作用。

4. 结论

1) 采用混合溶剂热法制备了 γ -Bi₂MoO₆。所得产物为单相实心微米球状结构, 在可见光照射下显示一定的可见光催化活性, 2.5 h 对甲基橙的降解率为 29.5%。

2) γ -Bi₂MoO₆ 是一种良好的电极修饰材料, 氧化还原峰电流大大增强, 峰电位差减小, 说明 γ -Bi₂MoO₆ 具有较强的促进 K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆ 电对电子传递的作用。

参考文献 (References)

[1] 陈超, 宋立民. 可见光响应的铋系光催化剂研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(5): 54-58.
[2] H. D. Xie, D. Z. Shen, X. Q. Wang and G. Q. Shen. Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of γ -Bi₂MoO₆ nanoplates. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(2-3): 332-336.
[3] R. Murugan. Investigation on ionic conductivity and Raman

spectra of γ -Bi₂MoO₆. Physica B, 2004, 352(1-4): 227-232.
[4] J. Q. Yu, A. Kudo. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of 2-dimensional bismuth molybdate nanoplates. Chemistry Letters, 2005, 34(11): 528-529.
[5] J. M. Song, H. Q. Hu, X. F. Mei, Y. L. Shi, M. S. Ren and G. Hu. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of octahedral γ -Bi₂MoO₆. Journal of Anhui University (Natural Science Edition), 2013, 37(1): 73-79.
[6] F. Zhou, R. Shi and Y. F. Zhu. Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of γ -Bi₂MoO₆ nanoplate by graphene hybridization. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 340(1): 77-82.
[7] P. F. Wang, Y. H. Ao, C. Wang, J. Hou and J. Qian. A one-pot method for the preparation of graphene-Bi₂MoO₆ hybrid photocatalysts that are responsive to visible-light and have excellent photocatalytic activity in the degradation of organic pollutants. Carbon, 2012, 50(14): 5256-5264.
[8] R. Machado, M. G. Stachiotti and R. L. Migoni. First-principles determination of ferroelectric instabilities in Aurivillius compounds. Physical Review B, 2004, 70: 214112.
[9] Y. H. Shi, S. H. Feng and C. S. Cao. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆. Materials Letters, 2000, 44(3-4): 215-218.
[10] A. M. Beale, G. Sankar. *In situ* study of the formation of crystalline bismuth molybdate materials under hydrothermal conditions. Chemistry of Materials, 2003, 15(1): 146-153.
[11] Z. J. Zhang, W. Z. Wang, J. Ren and J. H. Xu. Highly efficient photocatalyst Bi₂MoO₆ induced by blue light-emitting diode. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123-124: 89-93.
[12] 刘国聪, 张婕. 钼酸铋的水热合成和光催化性能[J]. 惠州学院学报(自然科学版), 2012, 32(6): 5-10.
[13] T. Zhang, J. F. Huang, S. Zhou, H. B. Ouyang, L. Y. Cao and A. T. Li. Microwave hydrothermal synthesis and optical properties of flower-like Bi₂MoO₆ crystallites. Ceramics International, 2013, 39(7): 7391-7394.
[14] J. H. Bi, J. G. Che, L. Wu and M. H. Liu. Effects of the solvent on the structure, morphology and photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ in the solvothermal process. Materials Research Bulletin, 2013, 48(6): 2071-2075.
[15] B. Yuan, C. H. Wang, Y. Qi, X. L. Song, K. Mu, P. Guo, L. T. Meng and H. M. Xi. Decorating hierarchical Bi₂MoO₆ microspheres with uniformly dispersed ultrafine Ag nanoparticles by an in situ reduction process for enhanced visiblelight-induced photocatalysis. Colloid Surface A, 2013, 425: 99-107.
[16] D. Saha, G. Madras and T. N. Guru. Row solution combustion synthesis of g (L)-Bi₂MoO₆ and photocatalytic activity under solar radiation. Materials Research Bulletin, 2011, 46: 1252-1256.
[17] 杜永芳, 宋继梅, 王红, 赵绍娟, 胡海琴. 共沉淀法制备 α -Bi₂Mo₃O₁₂ 和 γ -Bi₂MoO₆ 及可见光催化性能[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(11): 1500-1505.
[18] L. J. Xie, J. F. Ma and G. J. Xu. Preparation of a novel Bi₂MoO₆ flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition ofrhodamine B. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(2-3): 197-200.
[19] Y. C. Miao, G. F. Pan, Y. N. Huo and H. X. Li. Aerosol-spraying preparation of Bi₂MoO₆: a visible photocatalyst in hollow microspheres with a porous outer shell and enhanced activity. Dyes and Pigments, 2013, 99(2): 382-389.
[20] M. Y. Zhang, C. L. Shao, P. Zhang, C. Y. Su, X. Zhang, P. P. Liang, Y. Y. Sun and Y. C. Liu. Bi₂MoO₆ microtubes: Controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225-226: 155-163.
[21] Y. S. Xu, Z. J. Zhang and W. D. Zhang. Facile preparation of heterostructured Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ hollow microspheres with enhanced visible-light-driven photocatalytic and antimicrobial activity. Materials Research Bulletin, 2013, 48(4): 1420-1427.
[22] 李红花, 李坤威, 汪浩. 固溶体 Bi₂Mo_{1-x}W_xO₆ 的水热合成及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(1): 138-143.