

# $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料的制备及可见光催化性能

曲 婷, 黄 强, 赵振波

(长春工业大学 化学与生命科学学院, 长春 130012)

**摘 要:** 采用水热法和共沉淀法结合制备  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料, 通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM、XPS 和  $\text{N}_2$  物理吸附等对样品的结构和形貌进行表征。以甲基橙、亚甲基蓝、罗丹明 B 和苯酚为目标降解物, 在可见光下进行复合材料的光催化性能测试, 以降解甲基橙溶液为例研究复合材料的光催化反应机理。结果表明, 复合材料的 BET 比表面积随着 Ni-Fe LDH 含量的增加而增大, 光催化活性明显提高。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料中 Ni-Fe LDH 的含量为 4.5% 时具有最好的光催化效果, 可见光照射 60 min, 甲基橙的降解率达 91%, 较  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 分别提高 52% 和 16%。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料具有良好的稳定性, 循环使用 5 次, 甲基橙(MO)的降解率为 88%。复合材料光催化降解甲基橙反应遵循一级反应动力学。

**关 键 词:** 水热法; 共沉淀法;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料; 光催化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation and Visible Light Responsive Photocatalytic Activity of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ Composites

QU Ting, HUANG Qiang, ZHAO Zhen-Bo

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composites were prepared by hydrothermal method and co-precipitation. The morphology and structure of the sample were characterized by XRD, FT-IR, SEM, TEM, XPS and  $\text{N}_2$ -physisorption. Photocatalytic degradation activity and mechanism of the samples were investigated by the photocatalytic degradation of methyl orange (MO), methylene blue, butyl rhodamine B and phenol under visible light irradiation. The results showed that BET specific surface area of the composites increased with the LDH content increase. Photocatalytic degradation activity of MO under visible irradiation exhibited significant enhancement. After visible light irradiation for 60 min, the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composites with LDH content of 4.5wt% showed the highest degradation rate of 91%, higher than that of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and Ni-Fe LDH by 52% and 16%, respectively. And the composites photocatalytic degradation followed first-order reaction kinetics. The composites decolorizing rate still remained 88% after 5 times recycle, showing high catalytic stability.

**Key words:** hydrothermal method; co-precipitation;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composites; photocatalyst

在过去的几十年中, 我国纺织和精细化工等工业有机污染物引起的环境问题越来越严重, 如何有效降解去除这些污染物是个急待解决的问题。以半导体为催化剂光催化降解污染物有可能成为解决这

一问题的重要材料, 许多宽禁带金属氧化物半导体, 如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{NaTaO}_3$  可以在紫外光下催化降解有机污染物<sup>[1-4]</sup>。但太阳光中紫外光仅占 4%, 这些半导体的催化降解效率仍有待提高。所以开发对可

见光有较好响应能力的新型催化剂是光催化降解有机污染物研究领域的发展趋势<sup>[5-6]</sup>。

Bi基半导体,如 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[7]</sup>、 $\text{BiVO}_4$ <sup>[8]</sup>和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ <sup>[9]</sup>等因其特殊的电子构型是对可见光有较好响应的催化剂,但单一的半导体结构中光生电子和空穴对重组率很高,催化效果不理想<sup>[10]</sup>。Xu等<sup>[11]</sup>发现 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解亚甲基蓝(MB)的速率比 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解MB的速率提高64倍;Zhang等<sup>[10]</sup>研究发现 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解MB的速率明显高于单一的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ;复合物 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{C}_{60}$ <sup>[13]</sup>等也都显示出较单一 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 更好的光催化性能。但 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备工艺较复杂、产率较低, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 催化剂的生产成本较高,而 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{C}_{60}$ 的制备过程需要用到毒性较大的甲苯,存在安全和环境等方面的问题,所以需要进一步开发对可见光有较好响应的新型廉价催化剂。

最近半导体同水滑石(又称层状双金属氢氧化物,Layered Double Hydroxide,简称LDH)的复合材料引起了广泛的关注<sup>[14-17]</sup>。另外,两种不同能级的半导体复合,可使光照时光生电子向高能导带方向移动,空穴则聚集在低能价带上,有效降低光生电子空穴的复合,提高光催化效率<sup>[18]</sup>。根据Mulliken电负性理论,Ni-Fe LDH的导带电势( $\text{CB}=+1.1\text{eV}$ )高于 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的导带电势( $\text{CB}=-0.31\text{eV}$ )<sup>[15,19]</sup>,二者复合有可能促进光生电子空穴的分离,并且Ni-Fe LDH的制备简单、低廉。本研究选取Ni-Fe LDH,采用水热法和共沉淀法相结合制备一系列 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合光催化剂,考察复合不同含量的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 对光催化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 制备 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

采用水热法制备 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 样品,具体步骤为:取3.373 g的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和0.842 g的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于10 mL乙二醇中,混合两种溶液,边搅拌边加入40 mL无水乙醇,得到澄清溶液,将其转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中,160℃下陈化12 h,待反应釜自然冷却后,过滤,洗涤,80℃下烘干,将粉末置于马弗炉中在400℃下焙烧3 h,得到 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 。

### 1.2 制备 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料

采用共沉淀法制备 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料。分别取13、6.8和2 g的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 粉末溶于水,超

声1 h。将1.7446 g的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.8080 g的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于3.5 mL水中,采用双滴定法,强烈搅拌下将两种溶液分别滴加到 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 溶液中。在滴加过程中通过 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaOH}$ 溶液调节混合液的pH值为9~10。反应后,60℃下加热24 h,洗涤、干燥,将制得的样品依次命名为M1、M2、M3,同时将Ni-Fe LDH和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 用机械方法混合,用于催化性能测试。

### 1.3 样品表征

采用日本理学D/Max-IIA型X射线衍射仪分析样品的物相结构,管压30 kV,管流20 mA,Cu K $\alpha$ 靶( $\lambda=0.154184\text{ nm}$ ),扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ ,扫描速度 $6^\circ/\text{min}$ 。利用美国塞默飞世尔公司IS50型红外光谱仪,测定样品的红外光谱,KBr压片,测量范围为 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 。XPS采用美国Thermo ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪,美国安捷伦公司Carry 5000型光谱仪,测定样品的紫外-可见吸收光谱,波长范围为200~800 nm。通过日本电子的JSM-5600型扫描电子显微镜和JEM-2010EX型透射电子显微镜观察样品的形貌。美国麦克默瑞提克公司ASAP 2020 HD88型BET比表面积测试仪分析催化剂的比表面积和孔径分布, $\text{N}_2$ 为吸附质,350℃下脱气6 h。

### 1.4 光催化性能测试

选取400 W金卤灯作为可见光光源,选取甲基橙、亚甲基蓝、丁基-罗丹明B和苯酚溶液作为目标降解物。称取0.4 g催化剂加入400 mL染料溶液中,将悬浮液在黑暗条件下搅拌1 h,使其达到吸附平衡。降解甲基橙和苯酚溶液时总光照时间为60 min,每15 min取4 mL液体,降解亚甲基蓝和丁基-罗丹明B时总光照时间为120 min,每20 min取4 mL液体离心分离后,用紫外-可见分光光度计测量吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的结构和形貌

图1为 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、Ni-Fe LDH和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料的XRD图谱,其中 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和Ni-Fe LDH的XRD图谱与文献报道相同<sup>[10,20]</sup>。因为复合材料中含大量的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和少量的Ni-Fe LDH,所以复合材料的特征衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的特征衍射峰大体相同,只是在 $11.3^\circ$ 处可以观察到Ni-Fe LDH的特征衍射峰,随着Ni-Fe LDH含量的增加,峰的强度逐渐变强,说明复合材料中存在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和Ni-Fe LDH两种物质。

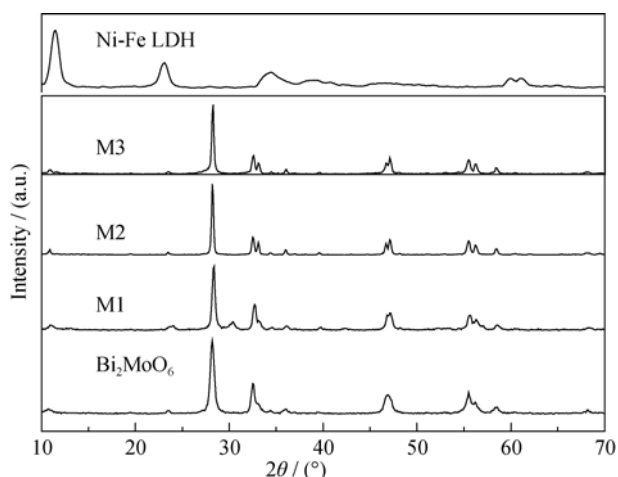


图 1  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH 和他们的复合物 M1、M2、M3 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH and their composites M1, M2 and M3 at Ni-Fe LDH contents of 2%, 4.5% and 15%, respectively

图 2 为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH 和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料的红外光谱图, 可以进一步证明复合材料中 Ni-Fe LDH 的存在。在 Ni-Fe LDH 的  $3435\text{ cm}^{-1}$  和  $1621\text{ cm}^{-1}$  处的峰与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  在  $3448\text{ cm}^{-1}$  和  $1626\text{ cm}^{-1}$  处的峰均为 O-H 振动的特征峰<sup>[15]</sup>。Ni-Fe LDH 在  $508\text{ cm}^{-1}$  的峰为金属-O 的特征峰。相对于  $1497\text{ cm}^{-1}$ , 在  $1355\text{ cm}^{-1}$  处的峰更强, 为  $\text{CO}_3^{2-}$  中 O-C-O 的伸缩振动<sup>[21]</sup>。在  $937\sim 590\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中 Mo-O 的伸缩振动,  $560\sim 435\text{ cm}^{-1}$  为 Bi-O 的伸缩振动和弯曲振动<sup>[15]</sup>。图中虚线所示, 除了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  外, 都能看到  $\text{CO}_3^{2-}$  和金属-O 的特征峰, 并且随着 Ni-Fe LDH 量的增加, 峰强度逐渐增强。这表明在复合材料中存在 Ni-Fe LDH。

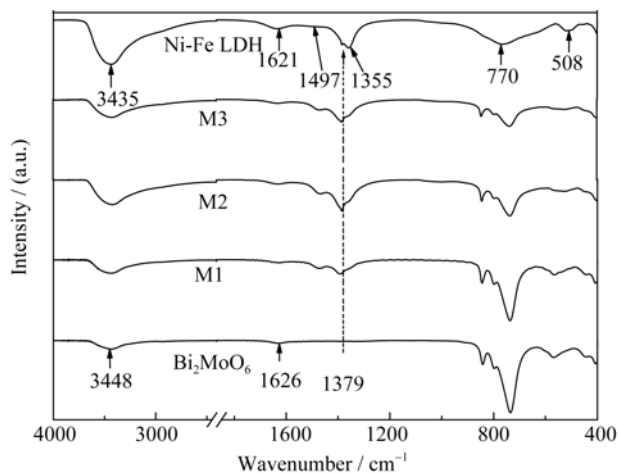


图 2  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH 和他们的复合物 M1、M1、M3 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and Ni-Fe LDH and their composites M1, M2 and M3 at Ni-Fe LDH contents of 2%, 4.5% and 15%, respectively

图 3(a, b)和 4(a)显示  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  晶体尺寸均一分布, 为统一的小圆球形, 直径约为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ , 并且表面布满了微孔。图 4(a)中可见球上有亮斑, 是非实心的球体。图 3(c, d)中可以看到  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料 M2 保留了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  原有的球形结构, 但很难观察到它的空心结构, 可能由于片状的 Ni-Fe LDH 阻塞了球孔。图 3(c, d)和图 4(c, d)中能够在球表面很容易观察到球体表面的附着物, 即为 Ni-Fe LDH。

图 5 为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH 和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料 M1、M2、M3 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。催化剂的比表面积对催化剂的催化活性有很大影响。相对较大的比表面积可以更好的吸附有机分

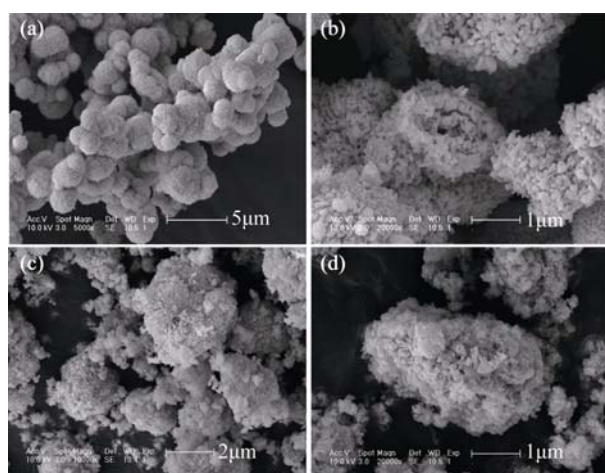


图 3  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (a,b)和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ (c,d)复合材料在低倍(a,c)和高倍(b,d)下的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (a,b) and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  (c,d) at low (a,c) and high (b,d) magnifications

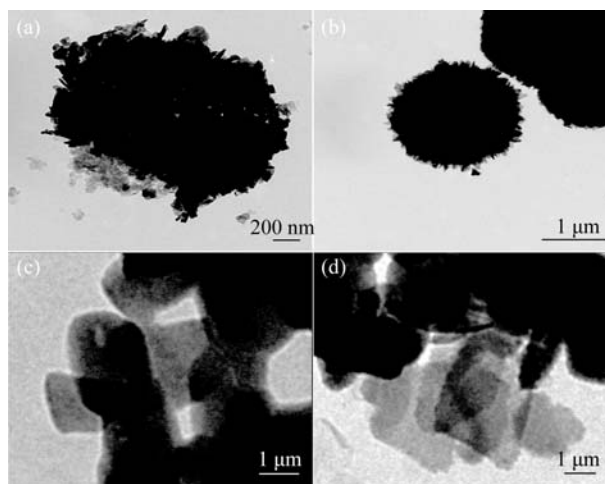


图 4  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (a,b)和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料(c,d)在低倍(a,c)和高倍(b,d)下的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (a,b) and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  (c,d) at low (a,c) and high (b,d) magnifications

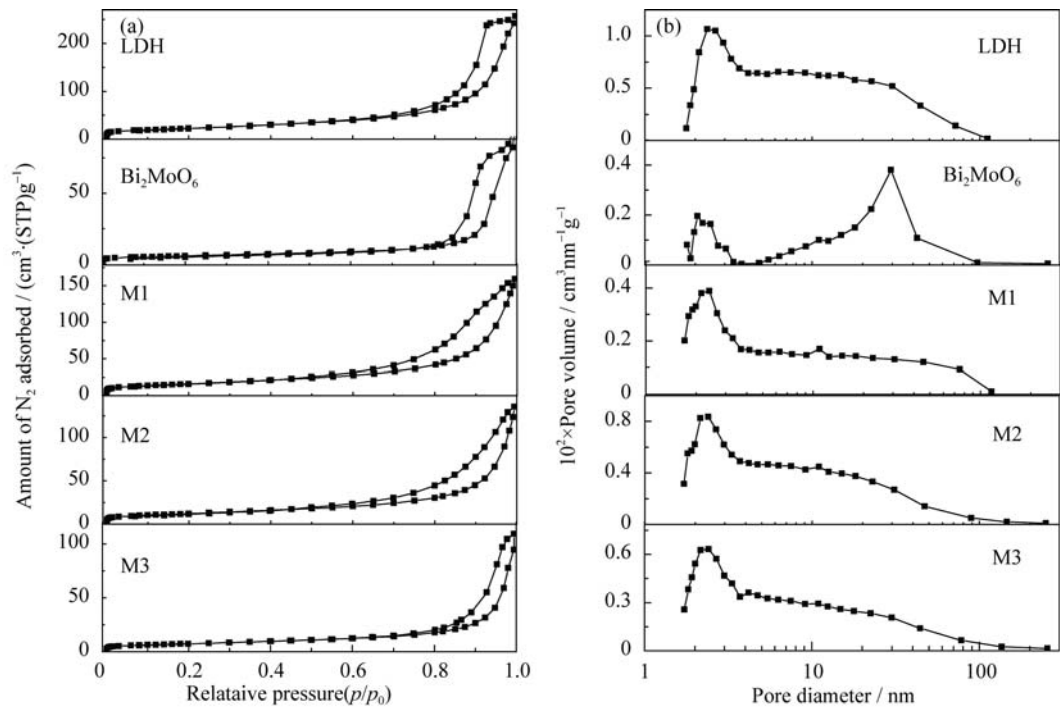


图 5  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、Ni-Fe LDH 和他们的复合物 M1~M3 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线(a)及孔径分布(b)  
Fig. 5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and Ni-Fe LDH and their composites M1-M3 samples with different Ni-Fe LDH contents (2%; 4.5%; 15%)

子, 在光催化过程中可以提供更多数量的反应活性位点, 进而提高光催化活性。本实验对比表面积的测定采用典型的 BET 法拟合, Ni-Fe LDH、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、以及它们的复合材料 M1、M2 和 M3 的比表面积分别为 80.20、20.07、26.64、43.81 和 58.41  $\text{m}^2/\text{g}$  (表 1)。这表明由于 Ni-Fe LDH 大的比表面积, 随着 Ni-Fe LDH 含量的增加, 复合物的 BET 比表面积逐渐增加。由于多相催化反应发生在催化剂表面, 所以表面积的大小直接影响到催化剂活性的高低, 所有的吸附等温线在低相对压力时上升缓慢, 并在较高相对压力时发生毛细孔凝结, 吸附量急剧增加, 都属于 IV 类曲线<sup>[22]</sup>。如图 5(b)所示, 可观察到孔径主要分布在介孔范围内, Ni-Fe LDH 的孔径在约 2.6 nm 处有集中分布,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  分别在约 2.3 和 30 nm 处有集中分布, 复合材料在约 2.3 nm 处有集中分布。

图 6 为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和复合材料 M2 的 XPS 全谱及

Bi、Mo、O、Ni、Fe 元素的分谱扫描图。由全谱图 6(a)可知,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中存在 C、O、Bi、Mo 四种元素, 而 M2 中存在 C、O、Bi、Mo、Ni、Fe 六种元素, 其中 C 元素可能来自于仪器本身或环境的干扰。从图 6(b)中可以看出电子结合能 158.77 和 164.11 eV 归属为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中的  $\text{Bi}4f_{7/2}$  和  $\text{Bi}4f_{5/2}$ , 图 6(c)中 235.20 和 232.06 eV 峰分别为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中  $\text{Mo}3d_{3/2}$  和  $\text{Mo}3d_{5/2}$ , 由图 6(b)和 6(c)可知 M2 的  $\text{Bi}4f$  的电子结合能和  $\text{Mo}3d$  的电子结合能分别高于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  中  $\text{Bi}4f$ (约 0.2 eV)和  $\text{Mo}3d$ (约 0.1 eV)的电子结合能, 这可能是因为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 之间通过 Ni(Fe)-O-Bi(Mo)化学键发生电子转移所导致, 进一步说明  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 之间存在相互作用<sup>[9, 15]</sup>。图 6(d)中位于 531.76 eV 的峰代表表面羟基中的 O, 530.17 eV 代表金属和氧形成的键 O-M(Bi、Mo、Ni、Fe)的电子结合能, 位于 531.06 eV 处的峰一般归属于 C-O<sup>[10]</sup>。与 XPS 图谱数据库对比可知图

表 1  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、Ni-Fe LDH 和复合材料 M1~M3 的比表面积、孔体积和孔径  
Table1 BET surface area, pore volume and pore size of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH and their composites M1-M3

Catalyst	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	Ni-Fe LDH	M1	M2	M3
BET surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	20.07	80.25	26.64	43.81	58.41
$V_{\text{pore}} / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.153	0.376	0.146	0.210	0.248
$d_{\text{pore}} / \text{nm}$	30.14	16.14	20.26	17.47	15.18

M1, M2 and M3 represent the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /Ni-Fe LDH samples at different Ni-Fe LDH contents of 2%, 4.5% and 15%, respectively

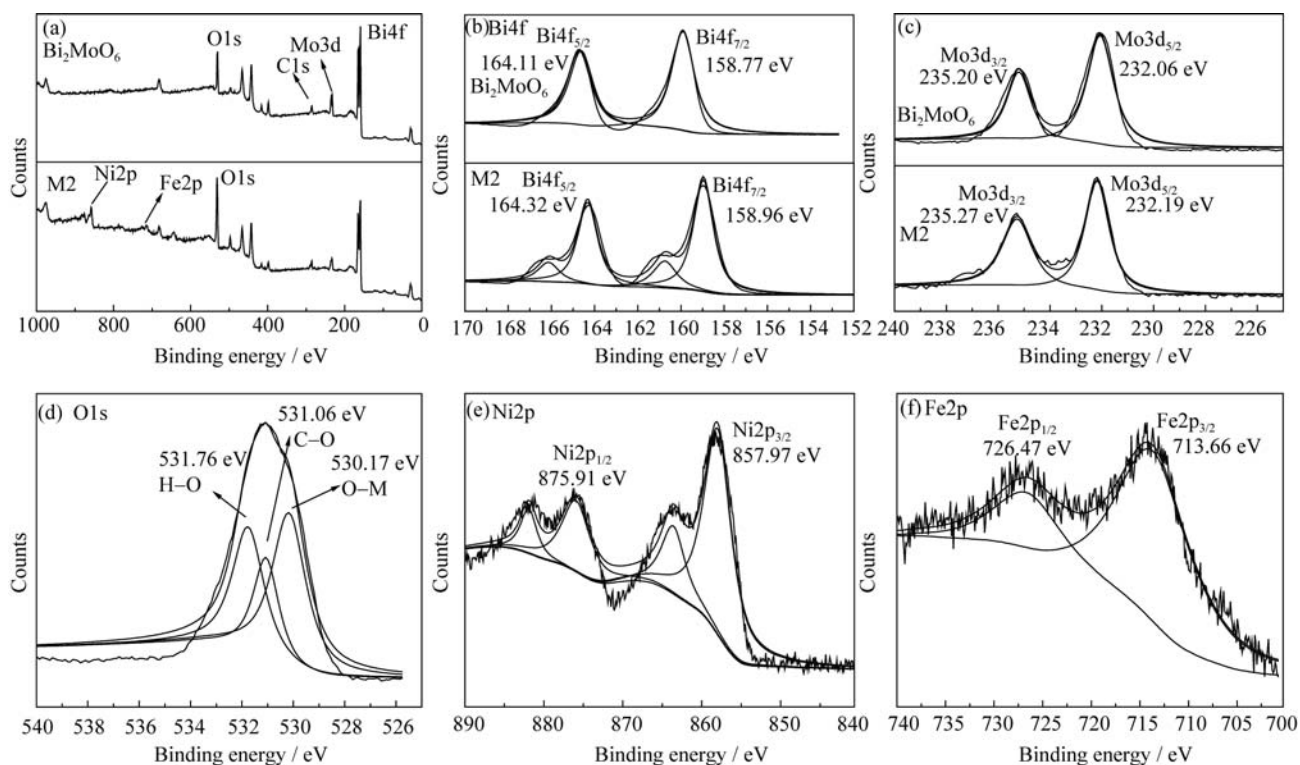


图 6  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  的 XPS 图谱  
Fig. 6 XPS spectra of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$

6(e)中 875.91 eV 和 857.97 eV 为  $\text{Ni}2p_{1/2}$  和  $\text{Ni}2p_{3/2}$ , 说明 Ni 元素以  $\text{Ni}^{2+}$  形式存在, 图 6(f)中 713.66 和 726.47 eV 分别归属为  $\text{Fe}2p_{3/2}$  和  $\text{Fe}2p_{1/2}$  的峰, 表明 Fe 元素以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在。

## 2.2 催化剂可见光催化性能

图 7 为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , Ni-Fe LDH 和 M1、M2、M3 在可见光下对甲基橙(a)、亚甲基蓝(b)、罗丹明 B(c) 和苯酚(d)溶液的催化降解结果。如图 7(a)所示, 光

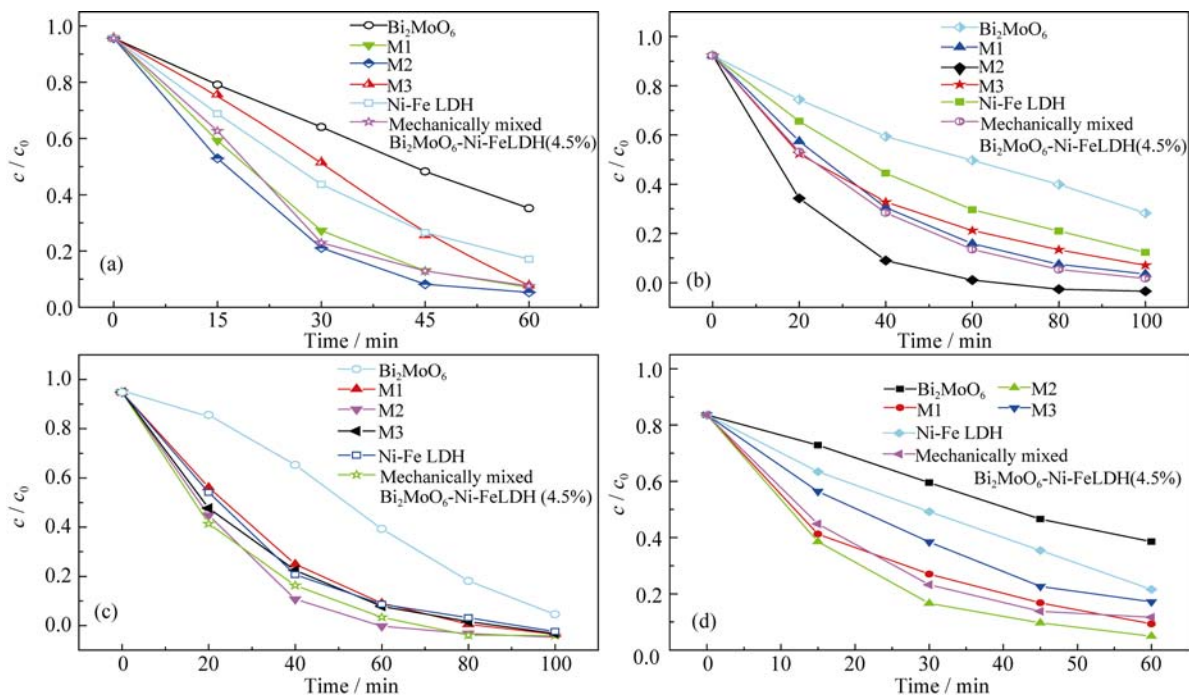


图 7 不同催化剂光催化 MO(a)、MB(b)、Bu-RhB(c) 和苯酚(d)降解曲线  
Fig. 7 Photocatalytic degradation of MO (a), MB (b), Bu-RhB (c), and phenol (d) by various photocatalysts



照 60 min 时, 复合材料 M2 已经将其降解了 91%, 平均光催化效率比  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  增加了近 52%, 比 Ni-Fe LDH 增加了近 16%。过多的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  反而降低了催化活性, 可能是因为过多的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  提供了光生电子空穴对的复合中心, 降低电荷分离效率, 从而降低了催化效率。图 7(b)显示 60 min 时, M2 对 MB 溶液的降解率达 91%, 与纯  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 相比分别提高了 114%和 44.4%。图 7(c)显示 60 min 时, M2 对 Bu-RhB 溶液的降解率到达 95%, 比纯  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 分别提高了 84%和 10.5%。图 7(d) 显示 60 min 时, M2 对苯酚的降解率为 79%, 比纯  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和 Ni-Fe LDH 分别提高了 74%和 27%。

图 8 为复合材料 M2 重复使用对 MO 的光催化降解曲线图。催化剂重复使用 5 次, 降解效果仍然很高, 降解率依次为 90.41%、89.86%、89.18%、88.62%、87.85%, 表明所制备的复合材料 M2 具有良好的稳定性。

### 2.3 光催化降解甲基橙反应动力学

将不同初始浓度的甲基橙溶液光催化降解数据进行积分, 绘制  $\ln(c_0/c)-t$  曲线如图 9 所示。从图中可以看出,  $\ln(c_0/c)$  与时间  $t$  呈线性关系, 所以光催化降解甲基橙溶液可用一级反应动力学方程表示, 即  $\ln(c_0/c)=kt^{[23]}$ , 表 2 为光催化降解不同初始浓度的甲基橙溶液动力学参数, 由表 2 可知反应速率常数随着甲基橙溶液浓度的增加而减小, 所以光催化降解速率随甲基橙浓度的增加而降低, 甲基橙浓度较大时光穿透溶液的能力较弱, 甲基橙浓度越高, 催化剂表面会吸附更多的溶质质点, 导致催化剂表面活性部位减少, 反应生成的中间产物重新吸附在催化剂表面, 可能逆向反应形成甲基橙的初始结构形式, 不利于光催化反应进行。

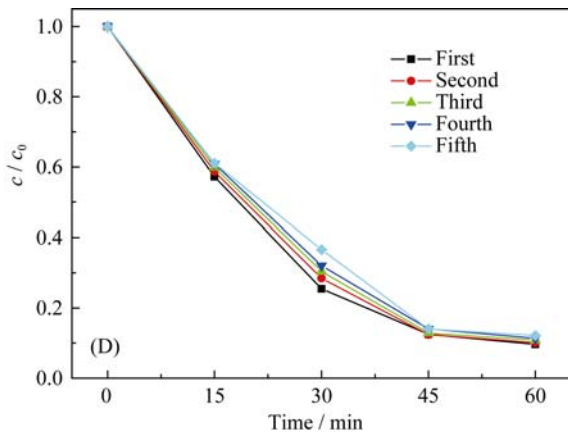


图 8 可见光下 M2 重复使用 1~5 次的光催化降解曲线  
Fig. 8 Degradation curves of M2 with Ni-Fe LDH 4.5% for reusing 1 to 5 times

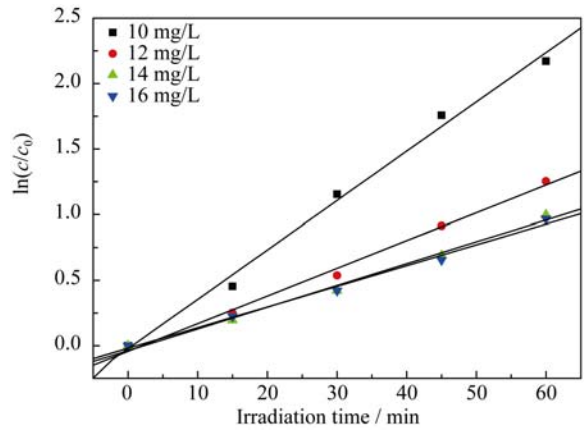


图 9  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料光催化降解 MO 溶液动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curves of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composites for photocatalytic degradation of MO

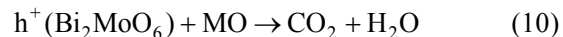
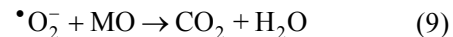
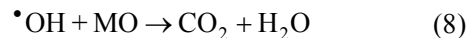
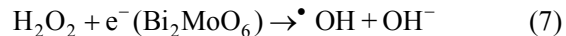
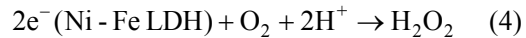
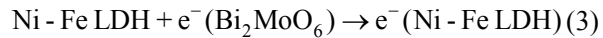
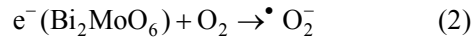
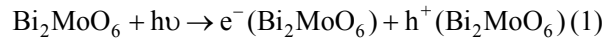
表 2  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料光催化降解甲基橙溶液动力学参数

Table 2 Kinetic parameter of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composites for photocatalytic degradation of MO

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	First-order reaction kinetics equation	$R$
10	$\ln(c_0/c)=0.03765t-0.0223$	0.9965
12	$\ln(c_0/c)=0.02122t-0.04275$	0.9971
14	$\ln(c_0/c)=0.0166t-0.03749$	0.9958
16	$\ln(c_0/c)=0.01578t-0.01939$	0.9962

### 2.4 光催化反应机理

以可见光降解 MO 溶液为例, 研究  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  复合材料的光催化机理, 其反应过程如下。



反应开始于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  被激发产生电子-空穴对, 由  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  产生的光生电子将表面吸附的  $\text{O}_2$  转化为过氧自由基  $\cdot\text{O}_2^-$  (反应(1)和(2))。光生空穴  $h^+$  将  $\text{OH}^-$  氧化成  $\cdot\text{OH}$  (反应(5)),  $\cdot\text{OH}$  也可以从  $\cdot\text{O}_2^-$  产生 (反应(6)和 (7)), 所有的  $h^+$ 、 $e^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  都可作为降解有机物的活性种。为了验证这些活性种的作用, 在光降解体系中额外加入清除剂。用叔丁醇

( $t\text{-BuOH}$ )来清除 $\cdot\text{OH}$ ,用草酸钠( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )来清除 $\text{h}^+$ ,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 来清除 $\text{e}^-$ ,用苯醌(BQ)来清除 $\cdot\text{O}_2^-$  [15]。从图10可以看出,额外加入 $t\text{-BuOH}$ 对M2的光催化降解效率几乎没有影响,这表明 $\cdot\text{OH}$ (反应(8))在光催化过程中并不重要。但加入BQ时,对光催化性能有显著的抑制作用,可以确认 $\cdot\text{O}_2^-$ (反应(9))在光催化过程中起着至关重要的作用。加入草酸钠后,M2的光催化活性有一定程度的下降,这意味着 $\text{h}^+$ (反应(10))亦起到一定的作用。而加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 后,M2的光催化活性只略有下降,表明 $\text{e}^-$ 对光催化降解的影响不大。因此,光催化过程主要受 $\cdot\text{O}_2^-$ (反应(9))和 $\text{h}^+$ (反应(10))的影响,而 $\cdot\text{OH}$ (反应(8))和 $\text{e}^-$ 的影响小,这与相关报道一致 [15]。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe}$ 复合光催化性能之所以增强应归因于如图11所示结构中的电荷转移过程(反应(3))。由于Ni-Fe LDH的CB(+1.1 eV)能量比 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的CB(-0.41 eV)更高,可以接受由 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 产生的光生电子。位于Ni-Fe LDH的CB上的电子可以将 $\text{O}_2$ 转化为 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)=0.7\text{ eV}$ )(反应(4))。因此,可以将光生电子和空穴有效地分离。

### 3 结论

采用水热法和共沉淀法结合制备的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料,在可见光照射下,其光催化性能明显高于单一的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和Ni-Fe LDH,其中Ni-Fe LDH含量为4.5%时,催化效果最佳。说明通过 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和Ni-Fe LDH之间的电子转换,可以减

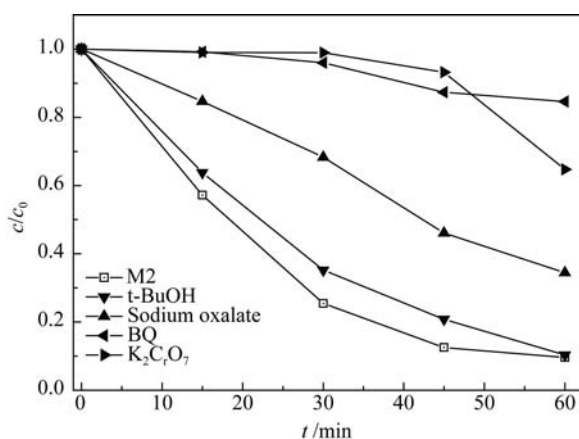


图10 外加不同清除剂(20 mmol/L的 $t\text{-BuOH}$ 、0.2 mmol/L的草酸钠、10 mmol/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和0.1 mmol/L的BQ)时, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料光催化降解MO曲线  
Fig. 10 Photocatalytic degradation efficiency for MO by the catalyst  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composite after addition of different scavengers (20 mmol/L  $t\text{-BuOH}$ , 0.2 mmol/L sodium oxalate, 10 mmol/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and 0.1 mmol/L BQ)

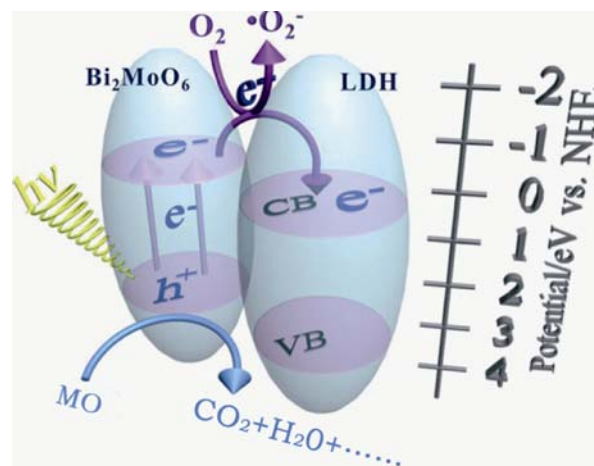


图11 可见光下 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料降解MO的示意图  
Fig. 11 Schematic illustration showing MO degradation over  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$  composite under visible light irradiation

少催化剂的光生电子与空穴的复合,从而提高催化效率。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni-Fe LDH}$ 复合材料无论是对甲基橙等传统有机污染物还是对苯酚等污染物都表现出良好的光催化活性,在环境污染治理和废水处理方面具有潜在应用价值。

### 参考文献:

- [1] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, 2010, **110**(11): 6503–6570.
- [2] MARYE ANNE FOX, MARIA T, DULAY. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(1): 341–357.
- [3] MICHAEL R HOFFMANN, SCOT T MARTIN, DETLEF W BAHNEMANN, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69–96.
- [4] SURENDAR TONDA, SANTOSH KUMAR, VISHNU SHANKER, *et al.* Synthesis of Cr and La-codoped  $\text{SrTiO}_3$  nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation. *Chem. Phys.*, 2014, **16**: 23819–23828.
- [5] ZHOU X, JI H B, HUANG X J. Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on  $\text{TiO}_2$  degussa P25. *Molecules*, 2012, **17**(2): 1149–1158.
- [6] JIMMY C YU, YU J G, ZHANG L Z, *et al.* Effects of F<sup>-</sup> doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders. *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(9): 3808–3816.
- [7] GE L, HAN C C, LIU J. Novel visible light-induced  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *Appl. Catal. B*, 2011, **108-109**: 100–107.
- [8] YANG J X, ZHOU X, LI C, *et al.* A theoretical study on the mechanism of photocatalytic oxygen evolution on  $\text{BiVO}_4$  in aque-

- ous solution. *Chem. Eur.*, 2013, **19**(4): 1320–1326.
- [9] TIAN G H, WANG C J, FU H G, *et al.* In situ growth of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  on reduced graphene oxide nanosheets for improved visible-light photocatalytic activity. *Cryst. Eng. Comm.*, 2014, **16**: 842–849.
- [10] XU Y S, ZHANG W D. Monodispersed  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanocrystals loaded on the surface of spherical  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  with enhanced photocatalytic performance. *Dalton Trans.*, 2013, **42**(4): 1094–1101.
- [11] XU Y S, ZHANG W D. Anion exchange strategy for construction of sesame-biscuit-like  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **140-141**: 306–316.
- [12] ZHANG M Y, ZHANG P, LIU Y, *et al.* One-dimensional  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  hierarchical heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**(2): 605–612.
- [13] ZHAO X, LIU H J, QU J H, *et al.* Photocatalytic reduction of bromate at  $\text{C}_{60}$  modified  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*, 2011, **106**(1): 63–68.
- [14] HUANG Z J, ZHU N W, DANG Z, *et al.* Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano- $\text{TiO}_2$  immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study. *Hazard. Mater.*, 2013, **246-247**: 70–78.
- [15] LI H P, DENG Q H, LIU J Y, *et al.* Synthesis, characterization and enhanced visible light photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Zn-Al}$  layered double hydroxide hierarchical heterostructures. *Catalysis Science and Technology*, 2014, **4**: 1028–1037.
- [16] SEFTE E. M, MERTENS L M., COOL P. The influence of the  $\text{Ti}^{4+}$  location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Mg/Al-LDHs}$  with photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134**: 274–285.
- [17] WANG Q, DERMOT O'HARE. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. Rev.*, 2012, **112**: 4124–4155.
- [18] SHER BAHADUR RAWAL, DEVI PRASHAD OJHA, SANG DO SUNG, *et al.*  $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ , an efficient visible-light photocatalyst driven by hole-transport mechanism. *Catalysis Communications*, 2014, **56**: 55–59.
- [19] XU Y, MARTIN A A SCHOONEN. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 2000, **85**: 543–556.
- [20] ZHOU T, LI F, ZHAN K T, *et al.* Preparation and characterization of layered precursor nickel-iron hydroxalates and magnetic materials. *Acta Chimica Sinica*, 2002, **60**(6): 1078–1083.
- [21] KHASSIN ALEXANDER A, CHERMASHENTSEVA GALINA K, PARMON VALENTIN N, *et al.* Cobalt–aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer-Tropsch synthesis. *Catal. A: Chem.*, 2001, **168**(1/2): 193–207.
- [22] SEUNGHO CHO, EUN SUN KIM, JAE SUNG LEE. Anion-doped mixed metal oxide nanostructures derived from layered double hydroxide as visible light photocatalysts. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**(19): 2348–2356.
- [23] MENG Y B, HUANG X, WU Y X, *et al.* Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(2): 307–313.