

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.01.004

## $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 的制备及其光催化活性增强机制

赵 博<sup>1</sup>, 夏静芬<sup>1</sup>, 杨国靖<sup>1,2</sup>, 张超妍<sup>1</sup>, 谢周云<sup>1</sup>, 唐 力<sup>1</sup>,  
张 妮<sup>1</sup>, 王冬波<sup>1,2</sup>

(1. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100; 2. 湖南大学 环境科学与工程学  
院, 湖南 长沙 410082)

**摘 要:** 采用水热法合成了Z型异质结 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 光催化剂,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、比表面积测试仪(BET)、稳态/瞬态荧光光谱仪等对其微观形貌、物相组成以及光电性能等特性进行表征;通过对目标污染物罗丹明B(RhB)的降解分析该催化剂的活性和降解机理。结果表明,该催化剂由立方相的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米片堆叠而成的纳米微球和负载在其表面的AgBr纳米花簇构成,异质结的形成使得比表面积增加了 $7.2\text{ m}^2/\text{g}$ ,光生电子对寿命延长。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 与AgBr复合后光催化活性明显提高,当AgBr复合量为10%时效果最佳,光催化反应速率常数是 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的1.6倍。当RhB浓度为 $0.5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 投加量为 $250\text{ mg/L}$ 、pH值=7时,反应20 min后对RhB的降解率可达到95.9%,且 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 经过5次循环实验后仍具有较高的光催化活性。自由基捕获实验结果表明, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的主要活性基为 $\cdot\text{O}_2^-$ , $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 的主要活性基团为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{h}^+$ 。根据以上实验结果,提出了一种由 $\text{Ag}^0$ 粒子为通道的Z型电荷转移机理。

**关键词:** 光催化; Z型异质结;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ; AgBr; 罗丹明B

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)01-0023-08

## Preparation of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ and Its Photocatalytic Activity Enhancement Mechanism

ZHAO Bo<sup>1</sup>, XIA Jing-fen<sup>1</sup>, YANG Guo-jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Chao-yan<sup>1</sup>, XIE Zhou-yun<sup>1</sup>,  
TANG Li<sup>1</sup>, ZHANG Ni<sup>1</sup>, WANG Dong-bo<sup>1,2</sup>

(1. College of Biological and Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo  
315100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University,  
Changsha 410082, China)

**Abstract:** Z-type heterojunction  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$  photocatalyst was synthesized by hydrothermal method, and its microscopic morphology, phase composition and photoelectric properties were characterized by SEM, XRD, BET, UV-Vis spectrophotometer and transient/steady fluorescence spectrophotometer. Meanwhile, the activities and degradation mechanism of the catalysts were analyzed by degradation of rhodamine B (RhB). The catalyst was composed of stacked  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanosheets in cubic

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51408551); 浙江省公益技术应用研究计划项目(LGF19E090004、LGF22E090008); 浙江省自然科学基金资助项目(LY21E080028); 浙江省“生物工程”一流学科创新项目(CX2019020); 宁波市“环境科学与工程”一流学科资助项目

通信作者: 杨国靖 E-mail: guojing\_yang@163.com

phase and AgBr nanoflower clusters loaded on its surface. The formation of heterojunction increased the specific surface area by  $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$  and prolonged the lifetime of photogenerated electron pair. Photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  loaded with AgBr was significantly improved. The best performance was obtained when the loaded amount of AgBr was 10%, and the rate constant of the corresponding photocatalytic reaction was 1.6 times higher than that of single  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  as the photocatalyst. When the RhB concentration was  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$  dosage was  $250 \text{ mg/L}$  and pH was 7, the degradation rate of RhB reached 95.9% after 20 min of reaction, and the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$  still had high photocatalytic activity after 5 cycles of experiments. The radical trapping experiments indicated that the main active group of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  was  $\cdot\text{O}_2^-$ , and the main active groups of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$  were  $\cdot\text{O}_2^-$  and  $\text{h}^+$ . According to the above experimental results, a Z-type charge transfer mechanism with  $\text{Ag}^0$  particles as channels was proposed.

**Key words:** photocatalysis; Z-type heterojunction;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ; AgBr; rhodamine B

近年来,铋系光催化剂凭借无毒、经济以及优异的光催化性能而备受瞩目<sup>[1]</sup>。其中,钼酸铋( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ )具有一种由  $\text{MoO}_6$  八面体钙钛矿层与  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  片层交叠而成的层状结构,这种结构展现出的优良介电和催化性能使之具有良好的应用前景<sup>[2-3]</sup>,尤其在光催化降解水体中染料和药物污染物方面展现出独特的优势<sup>[4-5]</sup>。然而,较低的量子产率以及过快的空穴电子对复合速率限制了  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的实际应用<sup>[6]</sup>。为解决这一问题,研究者们引入改性材料设计合理的异质结构来延长载流子寿命,进而提高光催化活性<sup>[7]</sup>。目前,已有  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  等复合光催化剂相继被报道,并表现出较好的光催化活性<sup>[8-10]</sup>。

在众多的改性材料中,贵金属材料由于其出色的可见光吸收能力而受到广泛关注<sup>[11]</sup>。其中,AgBr 因其优异的光敏性常被用于构筑异质结构。一般来说,光催化剂经 AgBr 复合后会由于等离子体共振效应 (SPR) 而产生  $\text{Ag}^0$  粒子,在提高光吸收能力的同时还可作为电子受体改善空穴电子对的分离效率<sup>[12]</sup>。因此,这些特性使得 AgBr 异质结在有机污染物降解方面表现出良好的应用潜力<sup>[13-15]</sup>。例如, Lou 等人制备的 AgBr/Ag 可降解 79% 的苯酚<sup>[13]</sup>; Sittikorn 等人合成的溴化银钼酸铋异质结在 40 min 内可使罗丹明 B (RhB) 溶液完全脱色<sup>[15]</sup>,但其光催化活性增强机制以及降解条件对活性的影响尚未见报道。鉴于此,笔者以五水合硝酸铋和二水合钼酸钠为前驱体,通过水热法合成了 Z 型  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$  异质结,并以 RhB 为目标污染物研究了催化降解条件及其

光催化活性增强机制,以期为 AgBr/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  异质结光催化剂在降解环境污染物方面提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:五水合硝酸铋 [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]、二水合钼酸钠 ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、对苯醌 (BQ) 均购于阿拉丁试剂公司;氢氧化钠 (NaOH)、异丙醇 (IPA)、碘化钾 (KI)、罗丹明 B、无水乙醇均购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

仪器:Quanta FEG 场发射环境扫描电子显微镜 (SEM); D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD); NOVA touch 比表面积测试仪 (BET); 紫外-可见分光光度计; FLS980 全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪; Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR); TSZ-GF 型高温高压反应釜; X 射线能谱仪 (EDS); 5404R 型离心机; HJ-3 磁力搅拌器。

### 1.2 材料与方法

#### 1.2.1 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备

称取 0.97 g 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 7.72 g 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 用 200 mL 去离子水溶解后加入 0.2 g 的 CTAB 和 0.4 g 的 PVP。用 2 mol/L 的 NaOH 调节体系 pH 值为 5, 所得溶液记作 A。将溶液 A 进行超声分散 30 min 后, 置于聚四氟乙烯高压反应釜在  $140^\circ\text{C}$  下反应 24 h。冷却后, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次,  $80^\circ\text{C}$  烘干、研磨即得  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  光催化材料。

### 1.2.2 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr的制备

向溶液A逐滴加入一定量的AgNO<sub>3</sub>溶液和NaBr溶液,然后立即转移至聚四氟乙烯高压反应釜,同上条件反应并洗涤干燥。根据样品中AgBr的质量分数,将所得材料分别记为Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-1(AgBr复合量为1%,以此类推)、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-2、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-5、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-15。

### 1.3 光催化活性评价实验

本研究通过降解RhB评价催化剂的光催化活性。实验过程中每隔20 min取降解后的样品1 mL,于6 000 r/min下离心5 min后在554 nm波长处测定上清液的吸光度,并由此计算RhB降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 X射线衍射分析

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的XRD图谱如图1所示。

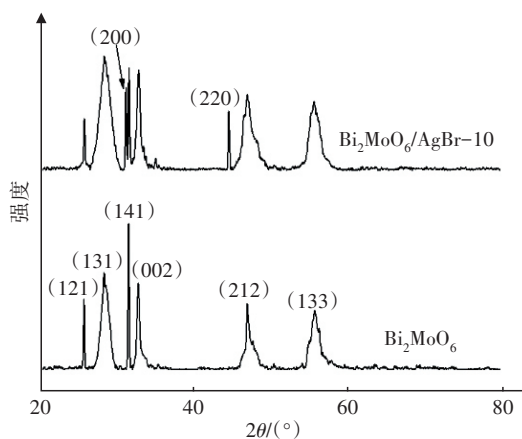


图1 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10 and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

由图1可见,2θ为26.2°、28.2°、31.9°、32.5°、46.8°、55.6°处的六个特征峰与正交晶系Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>(JCPDS No. 72-1524)的(121)、(131)、(141)、(002)、(212)和(133)晶面相吻合,表明制备的Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>为立方相结构。Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的XRD图谱显示,其在以上衍射角处也出现衍射峰,说明异质结中Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的晶相结构未发生改变;但相较于Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10在2θ为28.2°和46.8°处的衍射峰变宽,表明AgBr的引入使得Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的结晶度下降,这与Wan等人的研究结果一致<sup>[14]</sup>;此外,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10在2θ为31.0°和44.3°处新出现两

个尖锐而强烈的特征峰,对比卡片(JCPDS No. 79-0149)可知其分别对应AgBr的(200)和(220)晶面。

#### 2.1.2 形貌及元素分析

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的SEM、EDS和mapping图像如图2所示。由图2(a)可知,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>微球主要由平均直径为30~50 nm的纳米片堆叠而成,其无序的排列方式有利于增大Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的比表面积;图2(b)显示AgBr主要以纳米花簇状附着在Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>表面,其平均直径约为100~300 nm。图2(c)、(d)分别为Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的EDS和元素映射图,可以看出,Ag、Bi、Mo和Br呈现出较为明显的信号峰和鲜明的映射图像,图中Ag元素峰高于Bi元素峰是由于Ag元素响应强烈所致。以上结果表明AgBr纳米颗粒成功沉积在Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>微球表面,AgBr与Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>相互接触形成的表面区域即为Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10异质结。

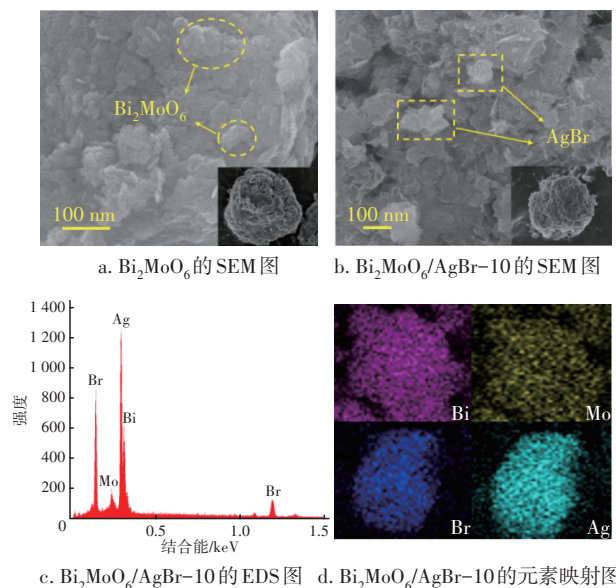


图2 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的SEM、EDS和mapping表征图

Fig.2 SEM, EDS and mapping characterization of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10

#### 2.1.3 BET分析

通过N<sub>2</sub>吸附脱附测试获得Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的孔隙分布以及比表面积等信息,结果如图3所示。可知,二者的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线均属于IV型,且伴有H3型滞后环,表明Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10均为介孔结构。二者的介孔孔径范围分别在2~7 nm和5~7 nm之间,这是由于AgBr粒子在

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 表面生长过程中堵塞了部分较小的介孔孔道所致<sup>[16]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的比表面积分别为22.5、29.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ,复合后比表面积增加了7.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ,比表面积的增加有助于提升材料对污染物分子的捕捉几率,从而增强光催化活性<sup>[17]</sup>。

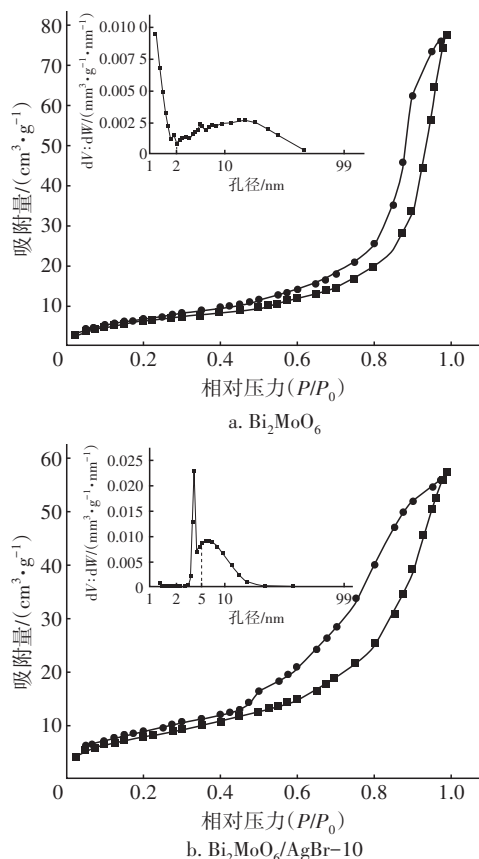


图3  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线、孔径分布曲线

Fig.3  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm and pore diameter distribution curves of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10

#### 2.1.4 紫外-可见光漫反射分析

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的紫外-可见吸收光谱如图4所示。图4(a)表明二者在紫外和可见光区域均有一定的光响应能力,相对于 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10在290~420 nm的光吸收能力得到了增强,但在可见光范围的光吸收能力提升较小。根据Kubelka-Munk方程分析二者的带隙差异,结果如图4(b)所示, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 与 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的带隙分别为2.93、2.85 eV,AgBr复合使得样品带隙减小了0.08 eV。进一步通过经验公式计算得到 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的导带和价带电势分别为-0.41、2.52 eV<sup>[18]</sup>;  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/$

$\text{AgBr}$ -10的导带和价带电势分别为-0.37 eV和2.48 eV<sup>[19-20]</sup>。虽然复合后样品带隙出现一定变化,但无显著差异。其原因可能是AgBr粒子在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 微球表面大小分布不均而未产生等离子体共振现象所致,这与Ma等人的研究结果一致<sup>[11]</sup>。

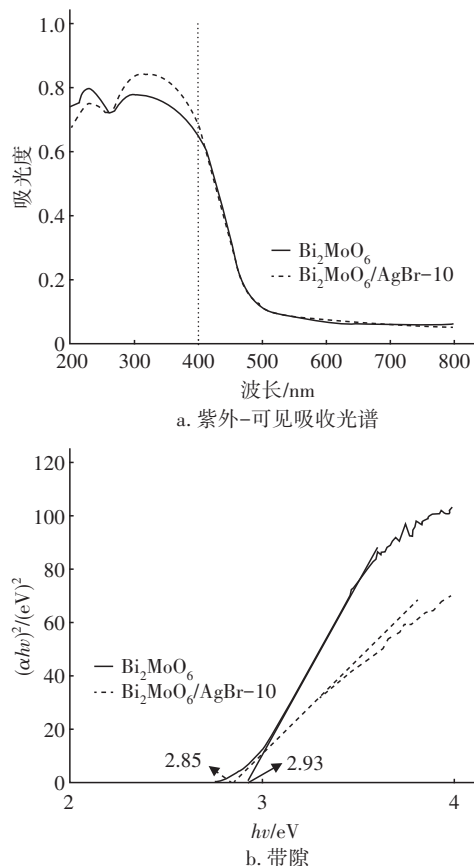


图4  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的紫外-可见吸收光谱和带隙

Fig.4 UV-Vis spectrums and bandgap image of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10 heterojunction

#### 2.1.5 稳态/瞬态荧光光谱分析

为研究AgBr复合对 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的光生电子对寿命以及光响应能力的影响,本研究通过稳态/瞬态荧光光谱分析样品光生载流子复合速率和光激发能力。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的光致发光光谱如图5(a)所示,可见,二者在450~650 nm范围内荧光信号相似,但 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的荧光强度始终低于 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 。由于光生电子和空穴的复合速率与荧光强度成正比<sup>[7]</sup>,因此, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的构筑有利于延长光生电子对的寿命。从图5(b)的激发光谱可以看出, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10自280 nm向可见光区域红移过程中的激发峰强度逐渐高于 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,这是



由于Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10微球表面的AgBr粒子加强了样品在可见光波段的激发能力,Yan等人的研究结果也证明了此观点<sup>[21]</sup>。

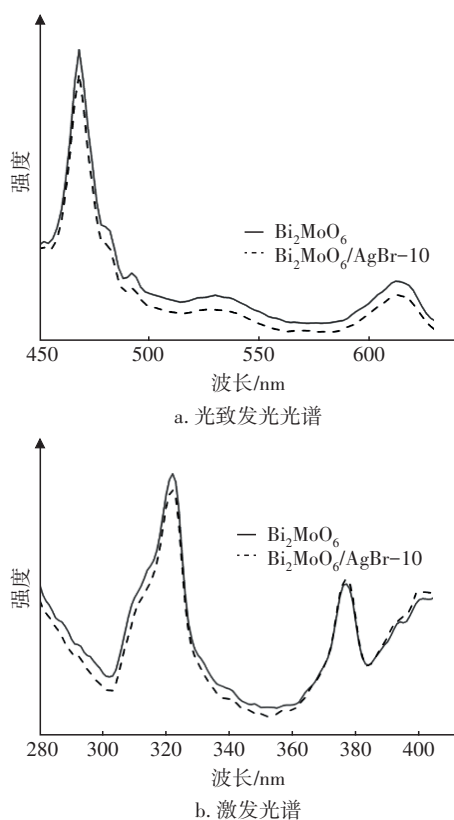


图5 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10的光致发光光谱和激发光谱  
Fig.5 PL spectrums and PLE spectrums of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10 heterojunction

## 2.2 AgBr复合量对光催化活性的影响

以RhB为目标污染物,分析Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr异质结中的AgBr复合量对光催化速率的影响,结果如图6所示(反应条件:RhB初始浓度为 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L,溶液体积为200 mL,催化剂投加量为0.05 g,暗吸附时间为30 min)。可见,复合AgBr后的样品光催化性能明显优于Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>,当AgBr复合量为1%时,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-1的反应速率常数由Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的 $0.0485 \text{ min}^{-1}$ 升至 $0.0496 \text{ min}^{-1}$ ;随着AgBr复合量的不断增加,反应速率常数也逐渐增大,当AgBr复合量为10%时,对RhB的降解率在20 min内由40%增至72%,反应速率常数达到最大值 $0.0778 \text{ min}^{-1}$ ,为Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的1.6倍;当AgBr复合量继续增至15%时,光催化活性略微下降,反应速率常数为 $0.0777 \text{ min}^{-1}$ 。一方面是由于较高的复合量会导致激发出的活性基团互相之间产生拮抗作用<sup>[11]</sup>;另一方面也

可能由于半导体的复合过量导致了团聚现象。

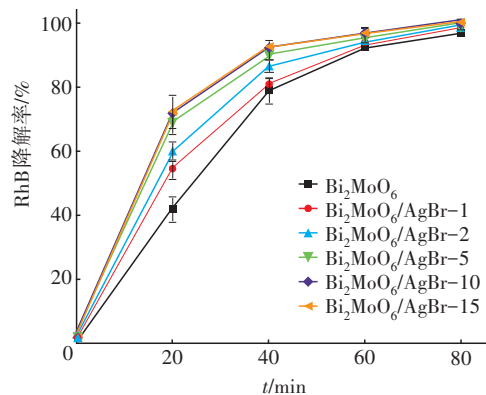


图6 AgBr复合量对RhB降解效果的影响

Fig.6 Effect of AgBr loading ratio on RhB degradation

## 2.3 光催化剂投加量的影响

在RhB初始浓度为 $1 \times 10^{-5}$  mol/L、pH值=7的条件下,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10投加量对RhB降解率的影响如图7所示。可以看出,当Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10投加量由50 mg/L增至250 mg/L时,在20 min内对RhB的降解率由10.8%增至71.7%,分析认为,这是由于投加量的增大带来了更多的活性点位所致。但继续增大投加量,过饱和的光催化剂粒子会导致入射光散射,受激发的活性基团相对减少,因此RhB降解率和降解速率的增量都有所减小。

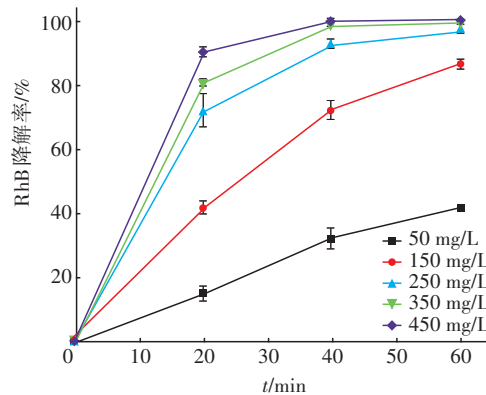


图7 催化剂投加量对光催化速率的影响

Fig.7 Effect of photocatalyst dosage on photocatalytic rate

## 2.4 RhB浓度的影响

在RhB浓度分别为 $0.5 \times 10^{-5}$ 、 $1.0 \times 10^{-5}$ 、 $1.5 \times 10^{-5}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L,pH值=7,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10投加量为250 mg/L的条件下,进行RhB降解实验研究,结果如图8所示。当RhB浓度由 $0.5 \times 10^{-5}$  mol/L升至 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L时,20 min内其降解率由95.9%下降至37.5%。分析原因,一方面是由于污染物浓度

的增加降低了活性基团的相对含量,另一方面是RhB浓度的增加会导致体系的透光率降低。因此在催化剂投加量保持不变的前提下,污染物浓度的增加会导致光催化剂对其降解效率降低。

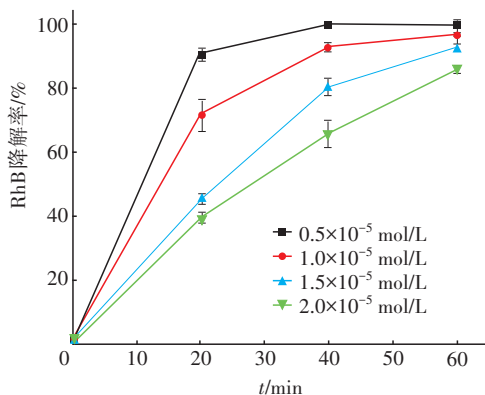


图8 RhB浓度对光催化速率的影响

Fig.8 Effect of RhB concentration on photocatalytic rate

## 2.5 体系pH值的影响

在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10投加量为250 mg/L、RhB浓度为 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L的条件下,体系pH值对RhB降解效率的影响见图9。

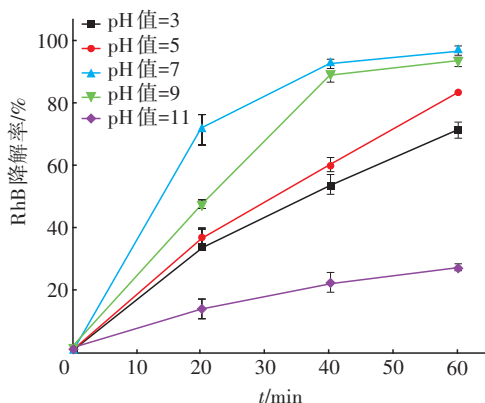


图9 体系pH值对光催化速率的影响

Fig.9 Effect of pH on photocatalytic rate

由图9可知,当反应体系的pH值为7时光催化速率较快,酸性或碱性条件对 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10光催化降解RhB都有明显抑制作用。分析认为,当体系呈酸性时光催化剂表面带有正电荷,降低了与阳离子型染料RhB的碰撞几率,因此降解速率减缓;当体系处于弱碱性时, $\text{OH}^-$ 会促进催化剂对RhB的捕捉,这对光催化过程是有利的,但 $\text{OH}^-$ 不利于空穴与氧气生成超氧自由基的过程,因此反应速率有所降低;当pH值=11时,反应速率常数由 $0.0778 \text{ min}^{-1}$ 降为 $0.0051 \text{ min}^{-1}$ ,原因在于体系中的空穴被大量的

$\text{OH}^-$ 灭活,同时由于离子互斥作用,强烈抑制了超氧自由基的生成,因而抑制了光催化过程。

## 2.6 光催化剂的稳定性评价

本研究通过光催化剂循环降解RhB来分析 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10异质结的稳定性。结果表明,5次降解实验后, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10在60 min内对RhB的降解率仍然可达到86.6%,其活性损失较低,表明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10异质结具有较高的光催化稳定性。

## 2.7 光催化机理及活性增强机制

以IPA、BQ、KI分别作为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、光生空穴( $\text{h}^+$ )的淬灭剂,探究 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10降解RhB过程中的主要活性基团。结果表明,在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 反应体系中添加一定量的IPA、BQ、KI后,其反应速率常数由 $0.0485 \text{ min}^{-1}$ 分别下降至 $0.0385$ 、 $0.0087$ 、 $0.0337 \text{ min}^{-1}$ ;半衰期由11 min分别增至16、67、17 min,计算发现, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 的贡献率分别为20.6%、82.1%和30.5%,这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解体系的主要活性基团。而在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10降解体系中分别加入上述淬灭剂后,速率常数由 $0.0778 \text{ min}^{-1}$ 分别降至 $0.0516$ 、 $0.0128$ 和 $0.0093 \text{ min}^{-1}$ ;半衰期由7 min分别增至11、38和61 min,计算得到 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 三者的贡献率分别为33.7%、83.6%、88.1%,即 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{h}^+$ 都是光催化反应的主要活性基团。可以看出, $\cdot\text{O}_2^-$ 在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的降解体系中都充当主要活性基团,且贡献率相似,但AgBr复合后 $\text{h}^+$ 的贡献率由 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的30.5%大幅提高为 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ -10的88.1%。

根据本研究中的表征及实验结果,推测 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 的光催化过程可能遵循Z型异质结机理,其中AgBr的能带结构参考Sittikorn等人的研究结果<sup>[15]</sup>。如图10所示,在光源照射下,AgBr表面的 $\text{e}^-$ 不断吸收光子后将与 $\text{Ag}^+$ 生成 $\text{Ag}^0$ 粒子;之后, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 复合体系将会变成 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}/\text{AgBr}$ 复合体系<sup>[22]</sup>。其中 $\text{Ag}^0$ 粒子作为一种低阻值的欧姆接触,会在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{AgBr}$ 界面接触区域形成一种 $\text{AgBr}-\text{Ag}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 电子快速传递通道<sup>[19,23]</sup>。因而AgBr导带处的 $\text{e}^-$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 价带处的 $\text{h}^+$ 会直接在 $\text{Ag}^0$ 粒子处复合。这种Z型 $\text{AgBr}-\text{Ag}-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 电荷转移途径可将AgBr价带处的 $\text{h}^+$ 和 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 导带处的 $\text{e}^-$ 最大化富集<sup>[24-25]</sup>,进而形成氧化和还原反应中心,大大提高活性基团的贡献率,此机理与本研究中所

性基团实验结果相一致。但值得注意的是,Sittikorn等人报道的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr 光催化剂为 I 类异质结<sup>[15]</sup>,其光生电子对的转移途径遵循如下规律:当 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr 受到入射光激发时,e<sup>-</sup>会由 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的导带流向 AgBr 的导带;另一方面,h<sup>+</sup>会在热力学驱动下由 AgBr 的价带流向 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的价带,积累后的 e<sup>-</sup>随后逃逸至 AgBr 表面,与 O<sub>2</sub>生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[26]</sup>。这种 I 类异质结的传递模式会增加光生电子对寿命,但并不能显著提高 h<sup>+</sup>的利用率。这与本研究中活性基团研究结果不符。推测造成该现象的主要原因是本研究中制备条件的差异导致得到了不同晶系的 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub><sup>[16]</sup>。

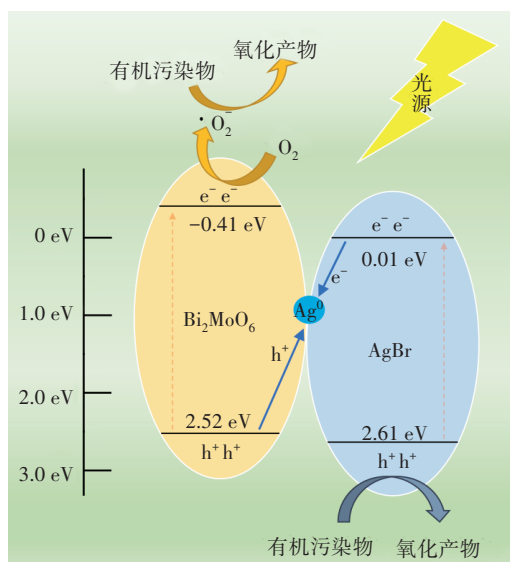


图 10 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr 异质结的光催化机制

Fig.10 Photocatalytic mechanism of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr heterojunction

### 3 结论

① 采用水热法制备出由立方相 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 纳米片堆叠而成的微球状 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr 异质结。AgBr 以花簇状沉积在 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 微球表面,比表面积得到提升;AgBr 复合后在一定程度上提高了光吸收能力和光生电子对寿命,当 AgBr 复合量为 10% 时, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10 异质结具有最佳光催化活性。

② 当 RhB 浓度为 0.5×10<sup>-5</sup> mol/L、Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10 催化剂投加量为 250 mg/L、pH 值=7 时,反应 20 min 后对 RhB 的降解率可达 95.9%。此外, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/AgBr-10 经过 5 次循环实验后仍具有较高的光催化活性,稳定性较好。

③ Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 与 AgBr 的复合形成了 Z 型异质

结,这种特殊结构提高了光生电子对的分离效率,使得光催化过程由·O<sub>2</sub><sup>-</sup>单活性基团主导变为·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、h<sup>+</sup>双活性基团主导,提高了光催化降解效率。

### 参考文献:

- [1] WANG J J, TANG L, ZENG G M, *et al.* Atomic scale g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 285-294.
- [2] KIRSTEN S, WOLFGANG K, MARTIN H, *et al.* Selective oxidation of propylene to acrolein by hydrothermally synthesized bismuth molybdates [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 482 (1): 145-156.
- [3] SUN S M, WANG W Z. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application [J]. RSC Advances, 2014, 4(88): 47136-47152.
- [4] DAI Z, QIN F, ZHAO H P, *et al.* Crystal defect engineering of aurivillius Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis [J]. ACS Catalysis, 2016, 6(5): 3180-3192.
- [5] 王静玲,董曼茹,张起程,等. 镂空 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 微球的制备及其对氧氟沙星抗生素的降解性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(5): 827-834.  
WANG Jingling, DONG Manru, ZHANG Qicheng, *et al.* Preparation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microspheres with hollow structure and degradation performance of ofloxacin antibiotics [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(5): 827-834 (in Chinese).
- [6] ZHOU T F, HU J C, LI J L. Er<sup>3+</sup> doped bismuth molybdate nanosheets with exposed {010} facets and enhanced photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 110(41): 221-230.
- [7] ZHANG F J, ZHU S F, XIE F Z, *et al.* Plate-on-plate structured Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction with high-efficiently gradient charge transfer for decolorization of MB [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 113: 1-8.
- [8] ZHANG M Y, SHAO C L, MU J B, *et al.* One-dimensional Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> hierarchical heterostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. CrystEngComm, 2012, 14(2): 605-612.
- [9] ZHAO C C, SHAO C L, LI X H, *et al.* Magnetically

- separable  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  heterostructure nanofibers: controllable synthesis and enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 747: 916–925.
- [10] DING F, CHEN P, LIU F, *et al.*  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  of 0D/2D heterostructure as efficient photocatalyst for selective oxidation of aromatic alkanes [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490(1): 102–108.
- [11] MA B W, GUO J F, DAI W L, *et al.* Highly stable and efficient Ag/AgCl core-shell sphere: controllable synthesis, characterization, and photocatalytic application [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130/131: 257–263.
- [12] ZHANG X R, MUHAMMAD S, LI B S, *et al.* Fabrication of foamed zinc oxide-silica spheres coupled with Ag-AgBr for high-efficiency photo-/electrocatalytic overall water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 331: 135369.
- [13] LOU S Y, JIA X B, WANG Y Q, *et al.* Template-assisted in-situ synthesis of porous AgBr/Ag composite microspheres as highly efficient visible-light photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176/177: 586–593.
- [14] WAN Y J, LIANG C Y, XIA Y, *et al.* Fabrication of graphene oxide enwrapped Z-scheme  $\text{Ag}_2\text{SO}_3/\text{AgBr}$  nanoparticles with enhanced visible-light photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396(1): 48–57.
- [15] SITTIKORN J, ANUKORN P, TITIPUN T, *et al.* Synthesis, analysis and photocatalysis of AgBr/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  nanocomposites [J]. *Materials Letters*, 2016, 172: 11–14.
- [16] PHILIPPE T, ANA A, LARS P, *et al.* Catalytic combustion of methane over cerium-doped palladium catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215 (1): 78–86.
- [17] ZHEN H J, ASIM M K, XIA M Z, *et al.* Controllable synthesis of flower-root shaped  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  heterostructures as an efficient photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, 372: 78–88.
- [18] HUANG W Y, WANG S H, ZHOU Q, *et al.* Constructing novel ternary composites of carbon quantum dots/ $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ /graphitic nanofibers with tunable band structure and boosted photocatalytic activity [J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 217: 195–205.
- [19] LI H Y, GAN S Y, WANG H Y, *et al.* Intercorrelated superhybrid of AgBr supported on graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4$ -decorated nitrogen-doped graphene: high engineering photocatalytic activities for water purification and  $\text{CO}_2$  reduction [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6906–6913.
- [20] ZHANG G P, CHEN D Y, LI N J, *et al.* Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$  hierarchical heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 313–324.
- [21] YAN Y C, ZHOU X Q, YU P, *et al.* Characteristics, mechanisms and bacteria behavior of photocatalysis with a solid Z-scheme Ag/AgBr/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheet in water disinfection [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 590: 117282.
- [22] ZHU M S, CHEN P L, LIU M H. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X=Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4529–4536.
- [23] ZHOU P, YU J G, MIETEK J. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 4920–4935.
- [24] HUANG L, WANG X L, YANG J H, *et al.* Dual cocatalysts loaded type I CdS/ZnS core/shell nanocrystals as effective and stable photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(22): 11584–11591.
- [25] ZHOU H R, WEN Z P, LIU J, *et al.* Z-scheme plasmonic Ag decorated  $\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hybrids for enhanced photocatalytic abatement of chlorinated-VOCs under solar light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 76–84.
- [26] WANG Q M, ZHANG Y J, LI J L, *et al.* Construction of electron transport channels in type- I heterostructures of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  for improved charge carriers separation efficiency [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2020, 567: 145–153.

作者简介: 赵博(1996–), 男, 河北邯郸人, 硕士研究生, 研究方向为高级氧化技术。

E-mail: 984216952@qq.com

收稿日期: 2020-12-07

修回日期: 2021-01-28

(编辑: 刘贵春)