

## $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ 固溶体的水热合成、表征及光催化性能

宋继梅, 胡海琴, 王秀芝, 赵绍娟, 师亚利, 任明松

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

**摘 要:** 采用水热法成功合成了一系列  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0\sim 1$ ) 固溶体, 通过 XRD、DRS、FT-IR 等方法对合成产物进行了表征。随着产物中 Mo 含量的增加, XRD 图谱位于  $2\theta=33^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $56^\circ$  处的峰逐渐发生分裂,  $I(131)/I(200)$  比值先逐渐增大后缓慢降低; 红外光谱的金属-氧键的振动频率由  $821\text{ cm}^{-1}$  逐渐蓝移至  $842\text{ cm}^{-1}$ 。表明生成了互溶的固溶体; 借助 DRS 测得样品的带隙分别为 2.75、2.55、2.50、2.45、2.59、2.63 eV ( $x=0$ 、0.25、0.50、0.75、0.9、1)。可见光下, 以罗丹明 B 为目标降解物进行了合成产物的光催化性能测试。结果显示:  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  固溶体的光催化活性最高。固溶体特殊的结构和较窄的带隙是影响光催化效果的主要因素。

**关 键 词:** 固溶体; 水热合成; 光催化性能; 带隙

中图分类号: O641 文献标识码: A

## Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activities of $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ Solid Solution

SONG Ji-Mei, HU Hai-Qin, WANG Xiu-Zhi, ZHAO Shao-Juan, SHI Ya-Li, REN Ming-Song

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Key Laboratory of Anhui Province of Functional Inorganic Materials Chemistry, Hefei 230601, China)

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0\sim 1$ ) solid solutions were successfully synthesized *via* a facile hydrothermal method. The obtained products were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectra and FT-IR spectrum. With an increase of Mo content, XRD patterns of the as-synthesized products show that the peaks at  $2\theta=33^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$  gradually split, and the value of  $I(131)/I(200)$  gradually increases and then slowly decreases. FT-IR absorb band around  $821\text{ cm}^{-1}$ , which referred to the vibration frequency of the metal-oxygen band, is monotonically shifted to  $842\text{ cm}^{-1}$ . According to DRS calculations, the band gap of the samples are 2.75, 2.55, 2.50, 2.45, 2.59 and 2.63 eV when  $x$  is 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9 and 1, respectively. This result demonstrates the formation of soluble solid solution. The photocatalytic activities of the products were evaluated by monitoring the degradation of RhB under visible light. It is found that, among solid solutions, the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  exhibits the highest photocatalytic activity which mainly attributes to the special structure of solid solution and the lower energy band gap.

**Key words:** solid solution; hydrothermal synthesis; photocatalysis; band gap

半导体光催化剂表现出优异的性能, 广泛应用于光解水制氢、光催化降解污染物<sup>[1-3]</sup>。通过合成固溶体调节能带结构, 开发新的对可见光有吸收的光

催化剂, 提高太阳光的利用率, 是设计合成可见光响应光催化剂的策略之一<sup>[4-5]</sup>。离子半径接近, 晶格结构相似的化合物, 可以制备带隙连续变化可见光

收稿日期: 2013-02-25; 收到修改稿日期: 2013-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(21171002); 安徽省自然科学基金(11040606M55); 安徽省教育厅自然科学基金(KJ2010A015) National Natural Science Foundation of China (21171002); Natural Science Foundation of Anhui Province (11040606M55); Foundation of Education Committee of Anhui Province (KJ2010A015)

作者简介: 宋继梅(1963-), 女, 教授. E-mail: jmsong882@163.com

响应的新型光催化剂<sup>[6]</sup>。ZnS 带隙较宽( $E_g=3.5$  eV), 仅能响应紫外光。引入 Cd 或 Cu 可形成带隙变窄的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ <sup>[7]</sup>和  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ <sup>[8]</sup>固溶体。Zou 等<sup>[9]</sup>的研究表明,  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 固溶体在可见光下具有裂解水的能力。

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  一样具有 Aurivillius 层状结构, 其中共角、畸变的  $\text{MoO}_6$  八面体钙钛矿片层镶嵌在  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  片层当中<sup>[10]</sup>。钼酸铋由于其独特的物理化学性能可以作为离子导体、声光材料、光导体、气体传感器及光催化剂等<sup>[11-15]</sup>。与  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  相比较,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  有较窄的带隙( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  为 2.75 eV,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  为 2.63 eV<sup>[16]</sup>), 能更好地吸收太阳光, 然而它的光催化活性不如  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>[17]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构类似,  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{W}^{6+}$  半径相近<sup>[18]</sup>, 两者有可能形成互溶的固溶体。将  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  两者整合, 获得高光催化活性是目前的研究重点。Castro 等<sup>[19]</sup>用固相反应法和机械化学活化法制备了  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  固溶体, 当  $x<0.5$  时, 样品中有高温相  $\gamma$  ( $\text{H}$ )  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  出现, 当  $0.5<x<1$  时生成了  $\gamma$  ( $\text{L}$ )  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  结构类型的单相固溶体; 作者还研究了  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$  的铁电性质。结合 XRD、中子粉末衍射和 Rietveld 分析, 证明  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  固溶体保持了 Aurivillius 的骨架, 结构介于  $\gamma$  ( $\text{L}$ )  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  之间。但其水热法合成和光催化降解性能尚未研究涉及。本研究在这两个方面作了探索。

## 1 实验部分

### 1.1 水热合成 $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ 固溶体

将 2 mmol  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 5.0 mL 2.0 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 加入 10 mL 蒸馏水搅拌均匀(A 溶液); 将化学计量比的  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 15 mL 蒸馏水中(B 溶液)。剧烈搅拌下, B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中, 得到白色沉淀。随后, 用 2 mol/L  $\text{NaOH}$  调节 pH=7。继续搅拌 40 min, 混合液转移至 60 mL 带有聚四氟乙烯衬里的高压釜中, 140℃ 下反应 22 h。自然冷却至室温, 产物经水和无水乙醇反复洗涤, 离心分离, 60℃ 真空干燥得到系列产物。

### 1.2 光催化性能测试

光催化性能的测试是在自制光催化反应仪器中进行的, 可见光源由配有 400 nm 滤波片的 300 W 高压氙灯提供。将 0.05 g 的光催化剂加到 100 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中, 超声 3 min, 磁力搅拌, 黑暗中吸附 30 min 达到吸附解吸平衡。氙灯光照, 每隔一定时间, 离心取上清液待测。RhB 的降解率由下式计算: 降解率  $D=(1-C/C_0) \times 100\%$ , 式中  $C_0$  和  $C$  分别为 RhB 在最大吸收波长处(550 nm)的初始

浓度和降解后的浓度。

### 1.3 产物的结构与性能表征

合成产物的物相用 XD-3 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限责任公司, Cu 靶,  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda=0.15406$  nm, 步长  $0.02^\circ$ , 起止角  $10^\circ \sim 80^\circ$ )测定; 形貌由 S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察; 结构通过 Nicolet380 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司, KBr 压片, 光谱范围:  $400 \sim 1000$   $\text{cm}^{-1}$ )测试; 产物的紫外-可见光谱以及固体紫外漫反射光谱(以  $\text{BaSO}_4$  为参比)通过 UV-3600(日本岛津)紫外-可见分光光度计测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固溶体的物相表征

图 1 给出了合成产物的 XRD 图谱, 产物的衍射峰分别对应于纯的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , 所有的衍射峰均被指认, 没有杂质峰出现。衍射图显示,  $x=0$  样品为正交结构的  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (JCPDS 39-0256);  $x=1$  样品为正交相  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ (JCPDS 21-0102)。其他合成样品( $x=0.25$ 、0.50、0.75、0.9)的衍射峰均能够指认为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  或者  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  结构的衍射峰。由图可见,  $2\theta=33^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $56^\circ$  时, 纯  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  衍射图上显示为单峰, 纯  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  则为双峰。随着  $x$  值的增大, 合成产物  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  对应的衍射峰逐渐发生了分裂。并且, 随着 Mo 含量的增加, 样品的  $I(131)/I(200)$  比值先增大后降低, 分别为 2.612、2.915、2.954、3.788、3.049、2.930, 表明 Mo 原子取代 W 原子进入  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的晶体结构形成  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体。与文献报道类似<sup>[20-21]</sup>。根据谢乐公式  $D=K\lambda/B\cos\theta$ , 从(131)峰可算出  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0$ 、0.25、0.5、0.75、0.9、1) 的平均粒径分别为 33.3、27.8、26.6、29.4、29.2 和 28.9 nm。

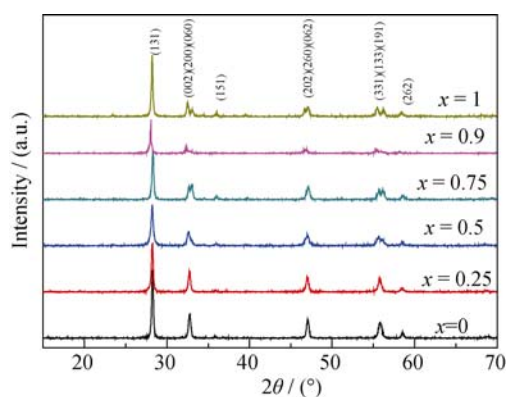


图 1 合成产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared products

作为比较, 本课题组还采用普通研磨的方法按  $\text{W}:\text{Mo}=0.25:0.75$  比例合成了  $\text{Mo}$  含量为 75% 的样品(xym0.75)。比较水热样品( $x=0.75$ )和研磨样品(xym0.75)的 XRD 图谱 (图 2a), 研磨样品与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的 XRD 衍射图谱更为接近。而且, 水热样品  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  位于  $2\theta=33^\circ$ 、 $47^\circ$  和  $56^\circ$  处的衍射峰有明显的分裂现象(图 2(b、c、d)); 研磨样品的峰没有明显的变化, 只显示一个宽的单峰。另外, 研磨样品的  $I(131)/I(200)$  比值为 3.155, 与样品  $x=0.75$  时的比值 3.788 相距甚远。由此可以进一步证明本实验成功合成了固溶体。图 3 给出了产物  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$

固溶体的扫描电子显微镜照片。由图可见, 样品为厚度 30 nm 左右的不规则多边形薄片。

## 2.2 FT-IR 光谱分析

图 4 展示了  $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{M}-\text{O}$  键的振动频率随着  $x$  变化的情况。红外光谱图显示:  $821$ 、 $797$ 、 $727\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带是共角的  $\text{MO}_6(\text{M}=\text{Mo}、\text{W})$  八面体的  $\text{M}-\text{O}$  伸缩振动,  $577\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带为  $\text{M}-\text{O}-\text{Bi}$  振动模式<sup>[22]</sup>。随着  $x$  从 0 到 1,  $821\text{ cm}^{-1}$  处的金属-氧键的伸缩振动峰逐渐蓝移至  $842\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带逐渐出现, 表明  $\text{W}-\text{O}$  键逐渐被  $\text{Mo}-\text{O}$  键取代;  $727\text{ cm}^{-1}$  处的金属-氧键的反对称伸缩振动峰先逐渐变

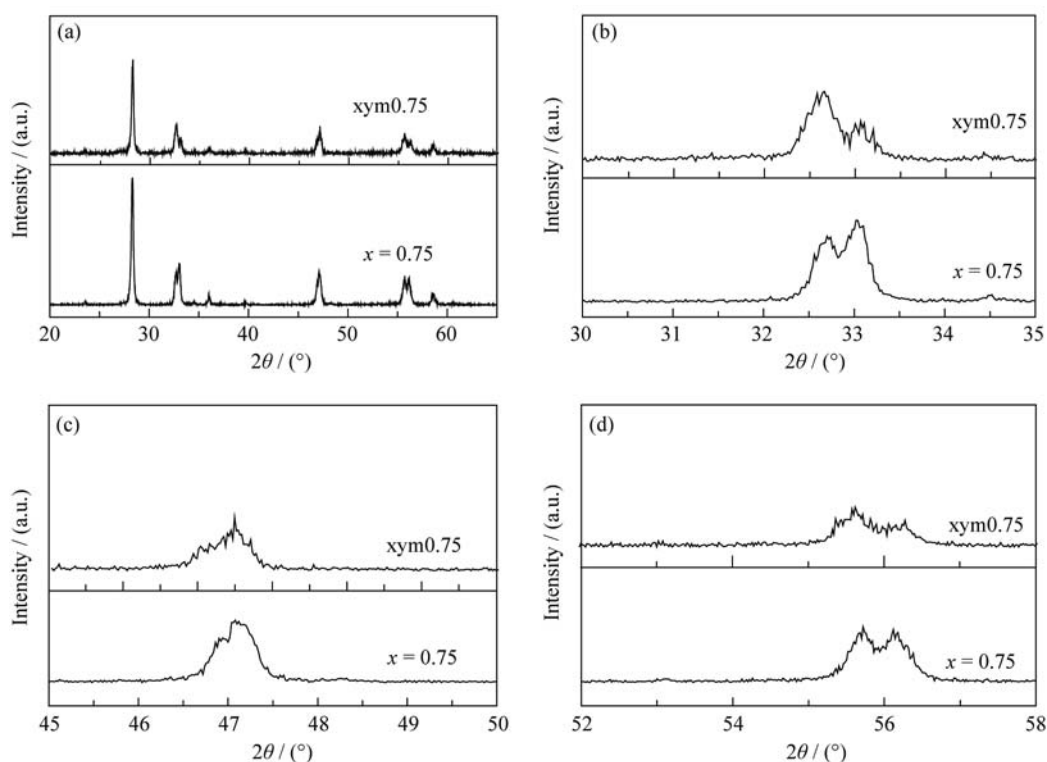


图 2 水热样品( $x=0.75$ )和研磨样品(xym0.75)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  solid solution ( $x=0.75$ ) and grinding sample(xym0.75)  
(a) Full pattern; (b)  $2\theta=33^\circ$ ; (c)  $2\theta=47^\circ$ ; (d)  $2\theta=56^\circ$

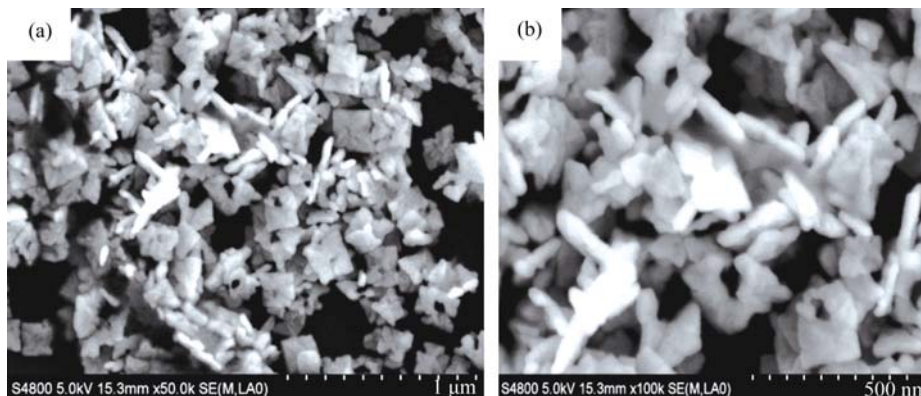


图 3 样品  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  products

宽随后又变窄, 进一步证明 Mo 原子逐渐进入晶格取代了 W 原子, 生成了无限互溶的固溶体。此外,  $x=0.75$  的样品在  $727\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰最宽且峰值最低, 显示固溶体  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  结构具有一定的特殊性。

### 2.3 UV-Vis 漫反射光谱

图 5 给出了  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体的漫反射光谱,

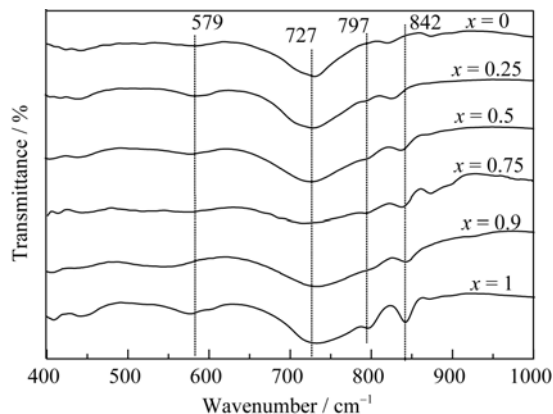


图 4 合成产物的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of as-prepared products

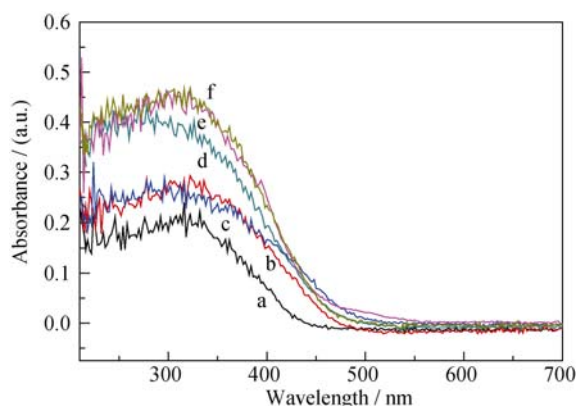


图 5  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体的紫外-可见漫反射图谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  solid solutions

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.25$ ; (c)  $x=0.5$ ; (d)  $x=0.75$ ; (e)  $x=0.9$ ; (f)  $x=1$

显示在可见光区具有较强的吸收。产物较陡峭的吸收带边以及吸收带边几乎平行的特性, 表明其可见光吸收产生于本身的带间跃迁<sup>[23]</sup>。根据公式  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$  ( $\alpha$ 、 $h$ 、 $\nu$ 、 $E_g$ 、 $A$  分别表示吸收系数、普朗克常数、波数、带隙、常量,  $n=4$ ), 计算  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  的带隙分别为 2.75 eV ( $x=0$ )、2.55 eV ( $x=0.25$ )、2.50 eV ( $x=0.5$ )、2.45 eV ( $x=0.75$ )、2.59 eV ( $x=0.9$ )、2.63 eV ( $x=1$ )。显然, 随着  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  中 Mo 含量的增加, 产物的带隙呈现先降后升的趋势, 当  $x=0.75$  时带隙最小。

据文献报道<sup>[24]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的导带由 Mo4d 轨道组成, 价带由 O2p 轨道组成;  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的导带由 W5d 轨道、价带由 O2p 和 Bi6s 组成。随着  $x$  值的增加, Mo 在晶格中逐步替代 W 形成新的晶格, 电子结构重组。Mo4d 和 W5d 轨道混合使得固溶体中导带轨道重叠更多, 降低导带 CB 的位置; O2p 和 Bi6s 轨道的杂化也使得价带中轨道重叠更多, 提升了固溶体价带 VB 位置。从 UV-Vis 的计算数据和上述分析, 给出了  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0\sim 1$ ) 的 CB-VB 带隙结构示意图(图 6)。显然,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  具有更窄的带隙。预示着固溶体能够吸收更多的可见光, 有利于光催化活性的提高。

### 2.4 光催化性能研究

$\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体的光催化性能是通过染料罗丹明 B 的降解来测试的。图 7 给出了可见光下  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体的光催化降解曲线, 从图 7(a)可见, 光照 2 h 后, 当  $x=0$ 、0.25、0.50、0.75、0.90 和 1 时, 降解率分别为 89.73%、61.85%、71.40%、95.18%、51.45%、42.92%。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  的光催化活性高于  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 与文献报道一致<sup>[17]</sup>。固溶体的光催化性能随着 Mo 含量的增加, 出现了先增加后减小的趋势。 $x=0.75$  的样品光催化活性最高。配比从 0 到 1 的固溶体对 RhB 的

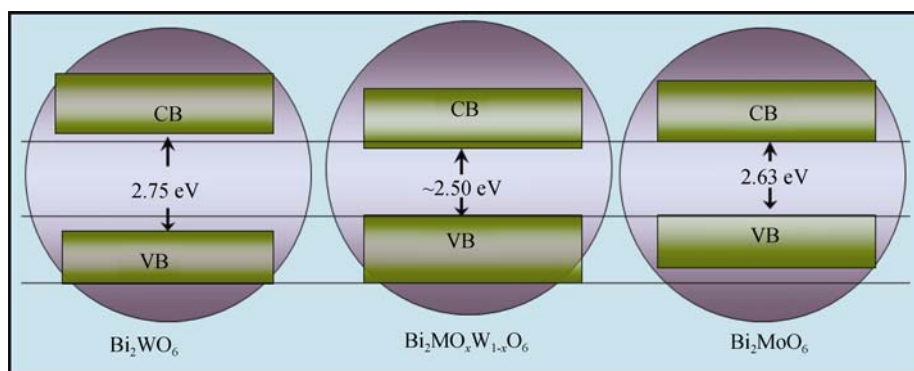


图 6  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0.25$ 、0.50、0.75、0.9) 和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的带隙示意图

Fig. 6 Schematic band structures of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  ( $x=0.25$ , 0.50, 0.75 and 0.9) and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$



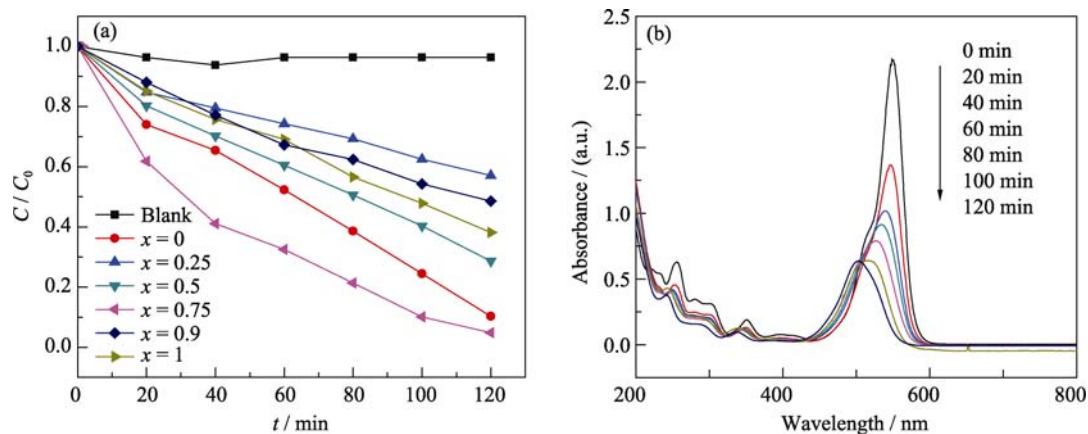


图 7  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体对 RhB 的光催化降解图(a)和 RhB 在  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  催化下的吸光度变化值(b)

Fig. 7 Photocatalytic degradation of RhB by  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  solid solution (a) and absorption changes of RhB solution in aqueous  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  dispersions under visible light irradiation (b)

黑暗吸附百分比分别为 16.24%、10.59%、13.06%、17.4%、9.82%和 9.5%，与光降解率的结果一致。由图 7(b)可知，RhB 的最大吸收峰强度随着时间的增加逐渐降低，同时伴有蓝移现象。这是光催化和光敏化共同作用的结果，与文献报道一致<sup>[25]</sup>。表明 RhB 在可见光照射下的降解经历了不同脱乙基的过程。

一般而言，半导体光催化性能与以下因素有关：晶粒尺寸、晶型结构和带隙能等。根据谢乐公式计算，随着 Mo 含量的增加，固溶体的晶粒尺寸基本没有变化，合成的固溶体的晶型结构也相同。因此，本文中  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体的光催化性质主要由其带隙能和微观结构决定。当  $x=0.25$ 、0.50、0.75 和 0.90，带隙能分别为 2.55、2.50、2.45 和 2.59 eV，RhB 的光催化降解率分别为 61.85%、71.40%、95.18% 和 51.45%。显然光降解率与带隙能的变化相吻合。随着 Mo 的掺入，晶格中的 W 逐步被 Mo 替代，Mo 4d 和 W 5d 轨道的混合导致固溶体导带轨道重叠增

多，使得固溶体的导带能量降低，带隙逐渐变窄；当 Mo 继续增多，结构向  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  演化，带隙有所提升。并且过多的 Mo 进入会产生较多的晶格缺陷，可以作为电子-空穴的复合中心，使光催化活性有所降低。 $x=0.75$  时，固溶体  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  的带隙能最小，带隙的减小意味着吸收可见光子数量较多，因而光催化性能更好。此外，由 FT-IR 图谱分析可知， $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  样品在  $727\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰有别于其他比例的固溶体，说明此样品的微观结构具有一定的特殊性，XRD 图谱中  $I(131)/I(200)$  比值最高(3.788)也提供了结构特殊性的佐证。图 8a 给出了相同条件下，研磨样品(xym0.75)和  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  固溶体对 RhB 的光催化降解曲线，降解率分别为 63.98%和 95.18%，研磨样品的光催化效果显然不如水热合成样品，这是由于固溶体特殊的结构所致。因此， $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  样品高的光催化活性可以归因于固溶体本身的特殊结构和较低的带隙能。

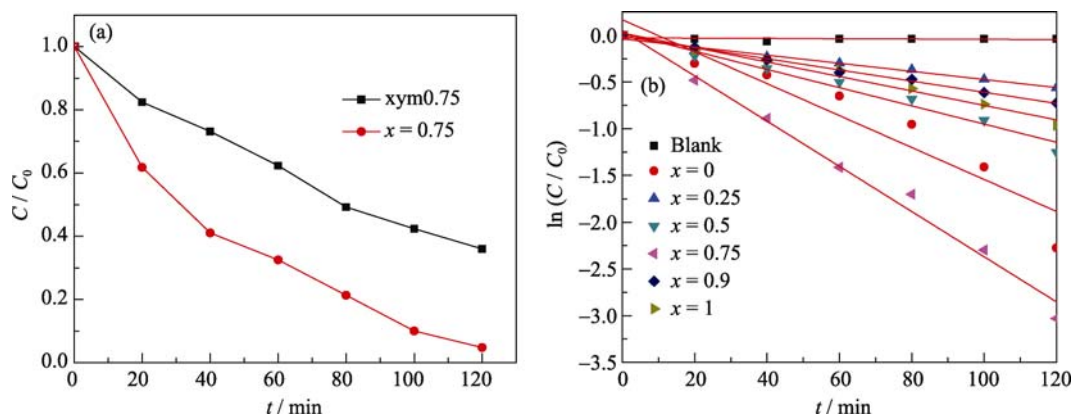


图 8 研磨样品(xym0.75)和水热样品( $x=0.75$ )对 RhB 的催化降解图(a)和  $\ln(C/C_0)$  与光照时间  $t$  的线性拟合图(b)

Fig. 8 Photocatalytic degradation of RhB by grinding sample (xym0.75) and  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  solid solution ( $x=0.75$ ) under visible-light (a) and the linear fitting of  $\ln(C/C_0)$  and irradiation time (b)

为了考察  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  催化 RhB 降解反应的动力学常数  $k$ , 以  $\ln(C/C_0)$  对光照时间作图(图 8b)。由图可见,  $\ln(C/C_0)$  随时间呈现线性变化, 表明 RhB 的光降解遵循一级反应动力学方程。据此计算催化反应的  $k$  值分别为:  $1.71 \times 10^{-2}$ 、 $4.34 \times 10^{-3}$ 、 $9.57 \times 10^{-3}$ 、 $2.42 \times 10^{-2}$ 、 $5.59 \times 10^{-3}$ 、 $7.74 \times 10^{-3}$  ( $x=0$ 、0.25、0.50、0.75、0.9、1)。显然, 配比为  $x=0.75$  的固溶体的  $k$  值最大, 与光降解 RhB 的结果一致(图 6a)。

### 3 结论

本研究采用低温水热法成功合成了一系列  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体( $x=0\sim 1$ ), XRD 与 FT-IR 结果说明, 随着  $x$  从 0 到 1, Mo 原子逐渐进入晶格取代了 W 原子, 生成了无限互溶的固溶体。紫外可见漫反射光谱表明,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$  固溶体在可见光区域具有很好的吸收, 带隙比  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  更窄, 其中  $x=0.75$  的样品带隙最小, 说明固溶体能够拓宽光谱相应范围。光催化性能测试表明, 固溶体对 RhB 的光降解性能与 Mo 含量有关,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$  固溶体具有最好的光催化活性, 可见光照 120 min 罗丹明 B 的降解率可达 95.18%。固溶体特殊的结构和较窄的带隙是影响光催化效果的主要因素。此外, 光催化降解反应服从一级反应动力学方程。

### 参考文献:

- [1] Kazuhiko M, Kazunari D. New Non-oxide photocatalysis designed for overall water splitting under visible-light. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(22): 7851-7861.
- [2] Krishnan R, Norma R D T. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**(7): 1984-1998.
- [3] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**(11): 4206-4219.
- [4] Huang Y, Zheng Z, Ai Z H, *et al.* Core-shell microspherical  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  solid solution photocatalysts directly from ultrasonic spray pyrolysis. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(39): 19323-19328.
- [5] Yao W F, Ye J H. Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  solid solutions. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(23): 11188-11195.
- [6] Ji S M, Choi S H, Jang J S, *et al.* Band gap tailored  $\text{Zn}(\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_6$  solid solutions as visible light photocatalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(41): 17824-17830.
- [7] Mu J, Gu D Y, Xu Z Z. ZnS@CdS nanostructure formed by mixing ZnS with CdS nanoparticles. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2005, **26**(5): 531-533.
- [8] Zhang W, Xu R. Surface engineered active photocatalysts without noble metals:  $\text{CuS-Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  nanospheres by one-step synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(20): 8495-8503.
- [9] Zou Z G, Ye J H, Kazuhiro S, *et al.* Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 2001, **414**(6): 625-627.
- [10] Ricote J, Pardo L, Castro A, *et al.* Study of the process of mechanochemical activation to obtain Aurivillius oxides with  $n=1$ . *J. Solid. State Chem.*, 2001, **160**(1): 54-61.
- [11] Sim L T, Lee C K, West A R. High oxide ion conductivity in  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  oxidation catalyst. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(1): 17-19.
- [12] Marinova V, Shurulinkov S, Daviti M, *et al.* Refractive index measurements of mixed  $\text{HgBr}_x\text{I}_{2-x}$  single crystals. *Opt. Mater.*, 2000, **14**(2): 95-99.
- [13] Sekiya T, Tsuzuki A, Torii Y. Elaboration et photoconduction des films de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$  ( $M = \text{Mo}$  or  $\text{W}$ ) obtenus par hypertrempe. *Mater. Res. Bull.*, 1986, **21**(5): 601-608.
- [14] Hykaway N, Sears W M, Frindt R F, *et al.* The gas sensing properties of bismuth molybdate evaporate films. *Sensor Actuat.*, 1988, **15**(2): 105-118.
- [15] Li H H, Li K W, Wang H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **116**(1): 134-142.
- [16] Zhou L, Wang W Z, Zhang L S. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) photocatalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **268**(1): 195-200.
- [17] Lai K R, Wei W, Zhu Y T, *et al.* Effects of oxygen vacancy and N-doping on the electronic and photocatalytic properties of  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **187**(4): 103-108.
- [18] Shannon R D, Prewitt C T. Structural crystallography and crystal chemistry. *Acta Cryst.*, 1969, **25**(5): 925-946.
- [19] Castro A, Begue P, Jimenez B, *et al.* New  $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  solid solution: mechanosynthesis, structural study, and ferroelectric properties of the  $x=0.75$  member. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(17): 3395-3401.
- [20] Li J, Liu C Y, Mao L. The character of W-doped one-dimensional  $\text{VO}_2$  (M). *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**(10): 2835-2839.
- [21] Zhang L W, Fu H B, Zhang C, *et al.* Effects of  $\text{Ta}^{5+}$  substitution on the structure and photocatalytic behavior of the  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  photocatalyst. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(8): 3126-3133.
- [22] Franklin D H, Israel E W. Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 1991, **95**(26): 10763-10772.
- [23] Wang H, Song J M, Zhang H, *et al.* Controlled synthesis of three-dimensional hierarchical  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres with optimum photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(2): 315-320.
- [24] Muktha B, Giridhar Madras, Guru Row T N. A novel scheelite like structure of  $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ : photocatalysis and Investigation of the solid solution,  $\text{BaBi}_2\text{Mo}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_{16}$  ( $0.25 < x < 1$ ). *J. Photochem Photobiol A*, 2007, **187**(2): 177-185.
- [25] Saison T, Chemin N, Chaneac C, *et al.*  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ , and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ : impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115** (13): 5657-5666.