文章编号:1673-1549(2016)06-0006-06

优化制备 CdMoO₄ 及其光催化性能研究

张燕辉^{1,2}, 戴燕妮¹

(1. 闽南师范大学化学与环境学院,福建 漳州 363000;2. 中国科学院城市环境研究所城市污染物 转化重点实验室,福建 厦门 361021)

摘 要:以镉盐和钼盐为原料,采用水热法制备 CdMoO₄ 光催化剂,通过优化水热温度和水热时间, 得到制备 CdMoO₄ 光催化活性最优的条件。以光催化降解染料为模型反应,研究发现当水热温度为 403 K和水热时间为 12 h 时,所得的 CdMoO₄ 光催化性能最优,在紫外光下照射 50 min,对罗丹明 B 的降 解率达 99.6%,对甲基橙的降解率达 97.4%,说明 CdMoO₄ 降解有机染料具有普适性。通过一系列表 征,发现最优光催化活性 CdMoO₄ 晶相是纯相、外形呈 0.5~1.5 μm 微球并且表面附着 30~100 nm 颗 粒;还发现引起光催化活性差异的原因可能是催化剂吸附染料的性能不同。

关键词:CdMoO₄;光催化;优化制备;环境净化 中图分类号:O643.3

引言

如果世界上清洁的水、干净的空气都没有,社会再 发达,经济再发展都无任何意义。在众多环境污染中, 水体污染异常严重,甚至给人类的生命安全带来严重的 威胁,为了处理和防治水体中污染物,2015 年4 月国务 院发布国发(2015)17 号文件《水污染防治行动计划》。 在众多水体污染物中,染料污染非常严重,染料废水具 有来源广、色度高、有机物含量高且自然降解缓慢的特 点。处理染料废水常用的方法有生物降解、活性炭吸 附、生物吸附共沉淀、光化学和光催化氧化等,其中光催 化氧化技术以其反应条件温和、基本无污染物、低耗能 和低成本成为一种理想的解决环境问题的方法^[12]。然 而,随着光催化技术的研究不断深入,除了对金属氧化 物和金属硫化物半导体方面的研究,其它光催化材料也 需要进一步被开发研究^[3]。因此,开发热稳定性好、化 学性质稳定、廉价易得,并且氧化还原电势电位更宽的

文献标志码:A

光催化剂非常有必要。

在众多无机材料中,金属钼酸盐因其独特的光学和 电学特性,被研究者广泛研究,并且在闪烁体、光致发 光、传感器、抗菌材料和催化等领域具有潜在的应用前 景^[49]。其中,钼酸镉(CdMoO₄)是一种带隙为 3.25 eV 的直接半导体,被用于有机染料的降解^[49],并且在光催 化方面的应用不断被拓展,如光催化选择性氧化链状 醇^[10]、光催化还原 CO^[11] 和光催化降解抗生素磺胺噻 唑^[12]。目前,制备 CdMoO₄ 的主要方法有水热法、沉淀 法和微乳液法等,或者将两种方法组合成微乳液辅助水 热法等,或者在制备过程中引入微波辅助^[4-12]。另外,利 用调节反应液 pH、离子液体、表面活性剂、聚合物、电解 质等调控制备不同形貌的 CdMoO₄ 材料^[5-12],还通过气 氛调控形成具有缺陷的 CdMoO₄。这些研究主要集中在 选择一种制备方法及其研究所制备的样品的光催化性 能,或者将 CdMoO₄ 通过负载于第二组分、耦合第二类半 导体提高光催化活性^[10-15],很少有研究探索制备 Cd-

收稿日期:2016-08-30

基金项目:福建省自然科学基金青年创新资助项目(2015J05027);福建省高校杰出青年科研人才培育计划(2015-54);闽南师范大学杰出 青年科研人才培育计划(MJ14004);中国科学院城市污染物转化重点实验室开放课题(KLUPC20160005)

作者简介:张燕辉(1986-),男,福建宁化人,讲师,博士,主要从事光催化和多相催化方面的研究,(E-mail)zhangyh@mnnu.edu.cn

MoO₄ 的合成条件,从而优化 CdMoO₄ 的光催化活性。因此,希望通过优化制备催化剂的合成条件,从而得到最优光催化活性的催化剂,并拓展活性最优的催化剂的应用。

在此,研究 CdMoO₄ 材料的优化制备及其对有机染料的降解性能,探索不同的制备条件对 CdMoO₄ 光催化活性的影响,优化水热温度和水热时间,得到制备 Cd-MoO₄ 光催化活性最优的条件。采用一系列表征,探究其光催化活性差异的原因。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

二水合乙酸镉($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、二水合钼酸 钠($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)、罗丹明 B(RhB)和甲基橙(MO)是 由国药集团化学试剂有限公司提供。

扫描电镜(JSM - 6010LA,日本电子),粉末 X 射线 衍射仪(UltimaIV,日本理学),固体紫外 - 可见漫反射 (USB2000 + UV - VIS,美国海洋光学),紫外 - 可见分光 光度计(UV - 1600PC,上海美普达仪器有限公司),总有 机碳分析仪(TOC - VCPR,日本岛津),比表面积及空隙 分析仪(Gemini VII 2390,美国麦克),荧光分光光度计 (Cary Eclipse,美国瓦里安)。

1.2 催化剂的制备

称取 0.533 g (2 mmol) Cd(CH₃COO)₂·2H₂O 置于 100 mL 烧杯中,加入 0.484 g (2 mmol) Na₂MoO₄·2H₂O 和 75 mL 去离子水,超声至分散均匀,而后置于磁力搅 拌器上搅拌 24 h;接着,将反应液转移到 100 mL 反应釜 中,置于一定温度的烘箱中水热反应一定时间。反应结 束后,冷却至室温,离心分离,用去离子水洗涤固体,将 得到的固体放于 343 K 烘箱中烘干,研磨后得到粉末 CdMoO₄ 催化剂。在相同的实验条件下,水热反应时间 为 12 h,改变水热反应温度分别为 393 K、403 K 和 433 K,寻找光催化活性最优的水热温度,之后再优化水 热时间。

1.3 催化剂表征条件

催化剂的形貌以钨灯为光源的扫描电镜测定,将少量粉末样品粘在导带胶上进行测试。催化剂的晶相结构通过粉末 X 射线衍射仪测定,辐射源为 Cu K α_1 , λ = 0.154 06 nm,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围是 5°~ 80°,扫描步长为 0.02°,扫描速度是 8°/min。催化剂的光学性质采用固体紫外 – 可见漫反射测试,将样品压成平整的片,以 BaSO₄ 作为反射率 100% 参照物。固体荧光的测试是将粉末样品装在石英槽里进行测试,通过比

较样品的固体荧光强弱,与光催化过程中的电子 - 空穴 寿命相关联,样品以 300 nm 波长为激发波长,得到相应 的荧光发射光谱。

催化剂的比表面积采用 77 K 下 N₂ 静态吸附法测 定,样品在测试前,需经过一定温度的预处理并伴随着 样品室的真空度小于 10⁻⁵Torr,接着,将样品置于全自动 物理化学吸附仪上进行测定。依据吸附等温线中的值 $(P/P_0 = 0 - 0.35)$,采用多点 BET 法计算其比表面积。

1.4 催化剂性能测试

光催化性能评价以光催化降解染料(RhB和MO) 为模型反应,光催化装置是中心放置石英管,在石英管 周围以4根6W的日光灯(F6T5BL)作为发光光源(光 源波长254nm)。称取0.1g催化剂放入石英管中,加 入60mL去离子水,超声分散均匀后再加入60mL 10mg/L的染料溶液,形成0.1g催化剂和120mL5mg/L 染料的悬浮液;然后放到暗室并恒速磁力搅拌达到吸附 - 脱附平衡,此时取第一个样,标记平衡后染料溶液浓 度为 C₀。接着,开灯并计时,在线取样,取样时间为 0min、10min、20min、30min、40min和50min。随后样 品离心移去催化剂,通过紫外-可见分光光度计测定溶 液中剩余染料溶液浓度C,随着光照时间的延长,从紫外 - 可见吸收光谱可以看到最大吸收强度处逐渐降低,以 C/C₀作为纵坐标、光照时间作为横坐标,得到降解染料 溶液的趋势。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对 CdMoO₄ 光催化活性的影响

2.1.1 水热温度

仅有光催化剂缺少光照条件下,不能使罗丹明 B (RhB)发生降解,而仅有光照没有光催化剂时,在波长 254 nm 紫外光照射 50 min 后,罗丹明 B 的降解率小于 11%,不会影响探索优化制备 CdMoO₄ 的条件和光催化 性能测试。图 1 是不同水热温度下水热 12 h 所得样品 光催化降解罗丹明 B 的活性趋势图。由图 1 可知,在相 同水热时间为 12 h 的条件下,不同的水热温度所得样品 的光催化降解 RhB 有一定差异,说明水热温度对光催化 性能有影响。随着水热温度从 393 K 升高到 433 K,光 催化活性先提高后降低,在 403 K 是最优光催化活性的 水热温度。

因 RhB 溶液浓度很低(5 mg/L),光催化降解 RhB 相当于以一级动力学发生,通过一级动力学拟合之后,得到 393 K、403 K 和 433 K 水热所制备样品光催化降解 RhB 的一级动力学常数分别为 0. 0861 min⁻¹、0. 111 min⁻¹



图 1 光催化活性趋势图

和 0.0832 min⁻¹,如图 2 所示。水热温度高于或低于 403 K 时,所制备的样品光催化降解 RhB 的速率明显低于在 403 K 水热温度所得样品的光催化速率,即在 403 K 水 热温度所制备样品光催化速率比在 393 K 和 433 K 分别 高 1.29 倍和 1.34 倍。





2.1.2 水热时间

图 3 是不同水热时间下 403 K 水热温度所得样品光 催化降解 RhB 的活性趋势图。由图 3 可知,随着水热时 间的延长,光催化活性提高后基本保持不变,说明水热 时间对光催化性能有一定影响,但从光催化降解 RhB 趋 势上看,影响不是很大。当水热时间为 12 h 或 24 h 时, 水热反应所制备的样品光催化降解 RhB 活性基本一致, 但从经济成本和制备效率考虑,最优制备条件应选择只 需水热 12 h。由图 1 和图 3 可知,水热反应时间的长短 比水热反应温度对光催化活性的影响更小。

2.2 最优制备 CdMoO₄ 降解 RhB 的 UV – vis 吸收光 谱

图 4 是在 403 K 水热温度 12 h 条件下合成的 CdMoO₄光催化降解 RhB 的紫外 - 可见吸收光谱图。在 光催化反应过程中,每隔 10 min 取催化反应的 RhB 样 品测试紫外 - 可见吸收光谱,在 553 nm 左右的主峰都 有明显的下降,并且在其他位置没有生成其他峰,而缺



图 3 不同水热时间下所得样品的光催化活性趋势图

少光照不能使 RhB 发生明显降解,说明 CdMoO₄ 对 RhB 有较好的光催化活性。由图 4 可知经过 50 min 紫外光 照射,CdMoO₄ 可将罗丹明 B 完全降解。另外,通过总有 机碳分析仪测试紫外光照射 50 min 后的溶液,发现没有 有机碳的存在,说明 CdMoO₄ 光催化降解 RhB 是将 RhB 矿化为 CO₂ 和 H₂O,并不是简单脱基团从而脱色。



图 4 样品光催化降解 RhB 的 UV – vis 吸收光谱图

2.3 最优制备 CdMoO₄ 光催化降解 MO

通常认为 RhB 比较容易被半导体催化剂进行光催 化降解,因为将 RhB 和商品化 P25(80% 锐钛矿和 20% 金红石 TiO₂)混合后,放在普通照明灯下照射 2 天,颜色 将褪去得到接近无色溶液,但通过紫外 - 可见吸收光谱 和总有机碳分析仪测试,发现此过程只是脱基团而褪 色,并不是将 RhB 矿化成 CO₂ 和 H₂O。在此,为了验证 所制备的 CdMoO₄ 不仅对 RhB 有较好的光催化活性,对 其他染料也有较好的光催化活性,将最优制备 CdMoO₄ 用于光催化降解甲基橙(MO),如图 5 所示。在紫外光 下照射 50 min,CdMoO₄ 对 MO 的降解率达 97.4%,说明 CdMoO₄ 对染料的降解具有普适性。

2.4 催化剂表征

2.4.1 晶相结构

图 6 是在 403 K 水热 12 h 所得催化剂的 X 射线衍 射(XRD)图。由图 6 可知,衍射峰的 20 值在 29.2°、 32.0°、34.8°、39.9°、40.6°、46.2°、47.9°、50.0°、55.3°、



图 5 样品光催化降解 MO 的趋势图

59. 0°、60. 6°、66. 8°、73. 4°、77. 5°和 77. 8°分别对应于 CdMoO₄(JCPDS No. 07 – 0209)的(112)、(004)、(200)、 (211)、(114)、(213)、(204)、(220)、(116)、(312)、 (224)、(008)、(400)、(208)和(316)晶面,并且在 XRD 谱图中没有其他衍射峰存在。说明采用水热法制备所 得 CdMoO₄ 是纯相。为了验证水热温度和水热时间是否 会影响 CdMoO₄ 晶相,从而影响光催化活性,研究发现不 同条件所制备的样品均是纯相 CdMoO₄,没有其他杂质 衍射峰的存在。随着水热温度的升高,所得到的晶型是 相同的,但结晶度不同,随着温度的增加,结晶度越来越 好;在相同水热温度下,水热时间越长,结晶度越好。通 常结晶度的好坏对光催化活性影响不大,所以通过晶相 结构不能说明为什么在 403 K 水热 12 h 所制得 CdMoO₄ 光催化活性最优。



图 6 光催化活性最优样品的粉末 X 射线衍射图

2.4.2 形貌

图 7 是在 403 K 水热 12 h 所得样品的扫描电镜 (SEM)图。由图 7 可知,所观测的样品呈微球结构,其 微球的直径为 0.5~1.5 μm,另外有一些 30~100 nm 颗 粒附着在微球表面。为了验证水热温度和水热时间是 否会影响 CdMoO₄ 形貌,从而影响光催化活性,研究发现 不同条件所制备的 CdMoO₄ 形貌类似,说明形貌不是引 起光催化活性差别的主要原因。



图 7 光催化活性最优样品的扫描电镜图

2.4.3 光学性质

图 8 是在 403 K 水热 12 h 所得样品的紫外 - 可见漫 反射(UV - vis DRS)光谱图。由图 8 可知,样品在紫外区 有很大的吸收,可见区基本没有吸收,这和所得的样品颜 色为白色一致,也和 CdMoO₄ 固有的光学性质一致。在 此,以紫外光(254 nm)作为光源,研究样品光催化降解染 料的催化性能,在 254 nm 的紫外光照射下,CdMoO₄ 会发 激发产生电子 - 空穴对,进而产生自由基,从而降解染料。 另外,还测试了不同条件下所制备 CdMoO₄ 的 UV - vis DRS,发现不同条件制备所得 CdMoO₄ 的光学性质类似, 说明光学性质不是引起光催化活性差异的主要原因。





2.5 引起光催化活性差异原因探究

2.5.1 光生载流子寿命

通常,用荧光光谱研究半导体电子 - 空穴对的寿

命,在光照下光催化剂产生电子 - 空穴对,光子发射,从 而产生荧光信号。荧光信号越低,说明半导体光生载流 子寿命越长;反之,荧光信号越高,则光生载流子寿命越 短^[16]。图9是不同条件下所制备 CdMoO₄ 的固体荧光 光谱图。样品以 300 nm 波长为激发波长,在 525 nm 处 得到相应的荧光发射光谱^[17],并且不同条件下所制备的 CdMoO₄ 荧光发射光谱相对强度基本一致,说明光生载 流子寿命长短不是影响样品光催化活性差异的主要原 因。



图 9 不同条件下所制备 CdMoO₄ 的固体荧光光谱图

2.5.2 吸附性能和比表面积

图 10 是不同条件下所制备 CdMoO₄ 对 RhB 的吸收 性能。由图 10 可知,在 403 K 水热 12 h 和 24 h 所得 CdMoO₄ 的吸附性能基本一致且吸附性能最好,说明制 备条件会对催化剂的表面积产生影响,见表 1,在 403 K 水热 12 h 所得 CdMoO₄ 的比表面积最大。吸附性能的 差异趋势和光催化活性差别的趋势正相关,说明制备条 件对光催化活性影响的原因可能是催化剂吸附染料的 性能不同所致。



图 10 不同条件下制备所的样品对 RhB 的吸附性能

表 1	不同制备条件下所得样品的比表面积				
制备条件	393 K 12 h	403 K 12 h	433 K 12 h	403 K 1 h	403 K 24 h
比表面积 /(m ² /g)	2.8	3.6	2.1	3.1	3.4

通过这些表征,可以得出不同的水热温度和水热时 间对光催化活性的影响是因为所制备的样品的比表面 积不同,进而导致不同的吸附性能,从而引起光催化活 性的差别。

3 结束语

通过优化 CdMoO₄ 的水热温度和水热时间,从而得 到光催化降解 RhB 的催化性能最优催化剂的制备条件 为 403 K 水热 12 h,在紫外光下照射 50 min,对罗丹明 B 的降解率达 99.6%,对甲基橙的降解率达 97.4%。通过 一系列表征,发现所制备的 CdMoO₄ 呈微球结构、纯相, 还发现引起光催化活性差异的原因可能是催化剂吸附 染料的性能不同。

参 考 文 献:

- [1] ZHANG Y H, CHEN Z, LIU S Q, et al. Size effect induced activity enhancement and anti-photocurrosion of reduced graphene oxide/ZnO composite for degradation of organic dyes and reduction of Cr (VI) in water[J].Appl Catal B,2013,140-141(8-9):598-607.
- [2] ZHANG Y H,ZHANG N,TANG Z R,et al.Graphene oxide as a surfactant and support for in-situ synthesis of Au-Pd nanoalloys with improved visible light photocatalytic activity[J].J Phys Chem C,2014,118(10): 5299-5308.
- [3] 程朝柱,钟俊波,李建章.沉淀 pH 值对制备(BiO)₂CO₃ 光催化活性的影响[J].四川理工学院学报:自然科 学版,2016,29(1):17-19.
- [4] MADHUSUDAN P,ZHANG J F,YU J G,et al.One-pot template-free synthesis of porous CdMoO₄ microspheres and their enhanced photocatalytic activity [J]. Appl Surf Sci,2016,387:202-213.
- [5] LI D,ZHU Y F.Synthesis of CdMoO₄ microspheres by self-assembly and photocatalytic performances [J].Cryst Eng Comm,2012,14(3):1128-1134.
- [6] 张大凤,蒲锡鹏,仪修杰,等.CdMoO₄ 微球的微波辅助法快速合成及其光催化性能[J].材料导报,2011, 25(17):81-83.
- [7] ZHOU L, WANG W Z, XU H L, et al. Template-free fabrication of CdMoO₄ hollow spheres and their morphology-dependent photocatalytic property [J]. Cryst Growth Des,2008,8(10):3595-3601.

- [8] HOU L R,LIAN L,ZHANG L H,et al.Microwave-assisted hydrothermal fabrication of CdMoO₄ nanorods with high photocatalytic degradation performance for methyl orange[J].Mater Lett,2013,109:306-308.
- [9] 朱德超,李康峰,程贤翊,等.离子液体辅助合成 Cd-MoO₄ 微球体及其光催化性能[J].应用化工,2011, 40(3):445-448.
- [10] BI J H,ZHOU Z Y,CHEN M Y,et al.Plasmonic Au/ CdMoO₄ photocatalyst:Influence of surface plasmon resonance for selective photocatalytic oxidation of benzylic alcohol [J]. Appl Surf Sci,2015,349:292-298.
- [11] ZHAO L H,ZHANG L H,LIN H J,et al.Fabrication and characterization of hollow CdMoO₄ coupled g-C₃N₄ heterojunction with enhanced photocatalytic activity[J].J Hazard Mater,2015,299:333-342.
- [12] 石炜,刘辉,戴珂,等.g-C₃N₄/CdMoO₄ 复合光催化 材料的制备及其可见光降解磺胺噻唑[J].华中农 业大学学报,2015,34(4):59-65.
- [13] MADHUSUDAN P, ZHANG J, CHENG B, et al. Fab-

rication of CdMoO₄@CdS core-shell hollow superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts[J].Phys Chem Chem Phys,2015,17 (23):15339-15347.

- [14] 白波,宋蕊,陈兰,等.CdMoO₄@酵母菌核壳型光催 化剂的制备及性能[J].西北大学学报:自然科学版, 2013,43(4):574-579.
- [15] XU J J, WU M M, CHEN M D, et al. A one-step method for fabrication of CdMoO₄-graphene composite photocatalyst and their enhanced photocatalytic properties[J].Powder Technol,2015,281:167-172.
- [16] ZHANG Y H,ZHANG N,TANG Z R,et al.Improving the photocatalytic performance of graphene-TiO₂ nanocomposite via a combined strategy of decreasing defects of graphene and increasing interfacial contact [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14 (25): 9167-9175.
- [17] 胡旭波,赵学洋,魏冉,等.钼酸镉单晶的坩埚下降法 生长及退火效应[J].人工晶体学报,2015,44(6): 1432-1437.

Optimizing Preparation of CdMoO₄ and Study on Their Photocatalytic Performance

ZHANG Yanhui^{1,2}, DAI Yanni¹

(1. College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China;

2. CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Science,

Xiamen 361021, China)

Abstract: Based cadmium salt and molybdenum salt as materials, $CdMoO_4$ photocatalyst is prepared by hydrothermal method. By optimizing the hydrothermal temperature and hydrothermal time, the optimum photocatalytic activity conditions of preparing $CdMoO_4$ were got. According to the study, photocatalytic degradation of dyes was chosen as model reaction. When the hydrothermal temperature was 403 K and the hydrothermal time was 12 hours, the $CdMoO_4$ photocatalyst performance was confirmed to be the best. Under the irradiation of Ultraviolet light for 50 minutes, the degradation efficiency over Rhodamine B (RhB) was 97.7%, and the degradation efficiency over Methyl Orange (MO) was 97.7%. This indicated that $CdMoO_4$ degradation of organic dyes was universal. Through a series of characterization, it was found that the crystal phases of $CdMoO_4$ was pure, the appearance was 0.5-1.5 µm microspheres, and the surface was attached to 30-100 nm particles when photocatalytic activity was optimum, and it was also observed that the difference in the photocatalytic activity was possible up to the different adsorption performance for dyes of the catalyst.

Key words: CdMoO4; photocatalysis; optimizing preparation; environmental purification