

SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究

刘海津, 杜翠伟, 魏丹丹, 宿于朝, 王瑜谦

(河南师范大学 环境学院; 黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室;
河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要: 采用简单的水热法通过引入少量的 SnO₂ 制备出不同比例的 SnO₂/Bi₂MoO₆ 异质结光催化剂. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、荧光光谱(PL)、紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)现代研究技术对所制备的光催化剂进行表征测试, 分析了样品的形貌尺寸、晶体结构、光学性质等. 以龙胆紫为目标污染物, 在 5 W 的 LED(发光二极管)灯下进行光催化降解实验, 并研究动力学过程, 系统地评价催化剂的光催化性能. 实验结果表明, 所合成的 SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合材料对龙胆紫的降解均比纯的 Bi₂MoO₆ 有明显的提高, 其中 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 拥有最佳的光催化活性, 该复合物对龙胆紫的降解速率常数约是纯 Bi₂MoO₆ 的 2.7 倍、纯 SnO₂ 的 17 倍. 进一步通过电子自旋共振(ESR)检测光催化反应中的活性物种, 并提出可能的光催化机理.

关键词: 水热法; 异质结; 光催化; 降解

中图分类号: X52

文献标志码: A

化工、造纸、纺织、冶金等行业的发展导致我国的环境问题日益严重, 尤其是对水体环境的污染日渐加剧, 其中染料废水中含有复杂的有机化合物及不可生物降解的污染物, 对水体环境和人体健康产生严重的影响^[1]. 在染料废水处理方面, 寻求低成本、高效率的处理方法是十分必要和迫切的^[2-3]. 光催化技术可以利用光照使半导体材料的电子发生价带到导带的跃迁产生光生电子空穴对, 产生的空穴具有氧化能力, 可以氧化水分子形成羟基自由基; 电子具有还原能力, 可以将氧气分子等还原为超氧自由基^[4-5]. 光催化技术作为一种环境友好型新技术, 已被广大科研工作者研究并应用^[6].

Bi₂MoO₆ 作为一种 Aurivillius 铋系半导体材料, 在其相结构中, [O]²⁻ 层把 [Bi₂O₂]²⁺ 和 [MoO₄]²⁻ 紧密地连接在一起, 是一种典型的二维层状材料^[7]. Bi₂MoO₆ 禁带宽度较窄, 能很好地利用可见光, 但单一的 Bi₂MoO₆ 存在较多的缺陷, 如量子产率较低、电荷分离和转移率较低、活性位点较少等^[8], 为了克服这些问题, 研究者们采取不同的策略和方法, 包括金属和非金属掺杂^[9]、形貌调控^[10]、表面修饰或形成异质结等^[7]. 例如, Phulangrat 等^[11] 合成了一种 W 掺杂 Bi₂MoO₆ 的复合光催化剂, 发现该复合光催化剂在可见光下对龙胆紫有很好的降解性能. 另外, Bi₂MoO₆ 与其他的半导体光催化剂复合形成不同形貌的异质结光催化剂成为提高光催化活性的一种有效途径, 如纳米片状 Z-型 g-C₃N₄/Bi₂MoO₆^[12]、纳米花状 Fe₂O₃/Bi₂MoO₆^[13]、三维分层 rGO/Bi₂MoO₆^[14]、纳米纤维状 α-Fe₂O₃/Bi₂MoO₆^[15] 等.

SnO₂ 作为新型功能材料具有无毒、良好的导电性、稳定性和光电性能, 被广泛用于光学玻璃、太阳能电池和光电探测器中^[16-17]. 然而 SnO₂ 与 TiO₂ 类似, 都是 n 型半导体、具有较宽的禁带宽度 ($E_g = 3.56 \sim 3.66$ eV), 对太阳光的利用率低且光生载流子较易复合, 限制了其在光催化方面的应用^[18]. 因此, 有研究者采用窄禁带半导体与之复合来拓宽其对可见光的吸收, 如 SnS₂/SnO₂^[19], SnO₂/g-C₃N₄^[20], ZnO/SnO₂^[16] 等复合光催化剂的合成. 将 SnO₂ 与铋系光催化剂结合起来进行优势互补已经成为一种新的趋势, 例如 SnO₂ /

收稿日期: 2018-04-16; 修回日期: 2018-05-13.

基金项目: 国家自然科学基金(21677040); 博士后面上资助(2015M582188); 河南省自然科学基金(182300410121).

作者简介(通信作者): 刘海津(1970-), 女, 河南新乡人, 河南师范大学副教授, 博士, 研究方向为新型环境功能材料的制备及污染物降解, E-mail: 031163@htu.edu.cn.

Bi₂O₃^[18], SnO₂/BiOI^[21] 等的合成.

本文采用一种操作简单、成本低廉的一步水热法制备了 SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂,通过改变锡源的量控制 SnO₂/Bi₂MoO₆ 的复合比例,采用 XRD, SEM, TEM, PL 等表征手段分析样品的微观形貌和光学性质等.其光催化性能通过模拟太阳光照射下对龙胆紫的降解进行评估,探究了 SnO₂/Bi₂MoO₆ 可能的光催化机理.

1 材料和方法

1.1 样品的制备

称取 4 份 2.25 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 溶于 35 mL 的 HNO₃ 溶液中(HNO₃ 溶液浓度为 2 mol · L⁻¹),磁力搅拌至完全溶解,随后,称取 0.41 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 缓慢加入其中并持续搅拌 30 min 至完全溶解,并用 NH₃ · 3H₂O 溶液调节 pH 值为 7,记为溶液 A.称取不同量的 SnCl₄ · 5H₂O 分别加入到盛有 10 mL 乙醇和 10 mL 一定浓度的 NaOH 混合液中 [$n(\text{Sn}^{4+}) : n(\text{OH}^-) = 1 : 4$],使得 SnO₂ 和 Bi₂MoO₆ 的质量比分别为 0%、5%、7% 和 9%,将上述混合溶液充分搅拌形成 Sn(OH)₄ 前驱体,记为溶液 B.将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中,并超声分散 30 min.待其充分混合后转移到 100 mL 反应釜中,在 160 °C 下反应 6 h.将溶液冷却后进行离心分离,并用水和乙醇进行多次洗涤,随后将样品在 60 °C 下干燥过夜即可得到不同比例的 SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂.重复上述实验过程但不加 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O,可制备纯 SnO₂ 纳米材料.

1.2 样品的表征

所制备样品的晶型和物相通过型号为 Bruker-D8-AXS 的 X 射线衍射仪进行分析,其中 X-射线源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 2θ 扫描范围为 10°~80°.利用型号为 JSM-6390LV 的扫描电子显微镜和型号为 JEM 2100 的透射电子显微镜观察样品的微观形貌和晶型结构.采用型号为 NEXUS 的傅里叶变换红外光谱分析各样品的表面官能团(以 KBr 为参比).样品的荧光光谱通过 FP-6500 光谱仪在激发波长为 340 nm 条件下进行采集.采用型号为 Lambda-950 紫外可见漫反射光谱来测定样品的紫外可见吸收强度.样品表面产生的活性物种通过 DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯琳-N-氧化物)电子自旋共振光谱(ESR)技术进行分析测定.

1.3 光催化性能的测试

以龙胆紫(50 mL, 20 mg · L⁻¹)为目标污染物来评估样品的光催化活性.在 PCX50B Discover 多通道光催化反应系统中进行实验.该反应仪在底部设有旋片式 LED 光源(5 W, $\lambda > 390\ \text{nm}$, 一组 9 个),不同 LED 灯之间可以旋转来调节切换间隔时间,使得辐照光源的强度一致,本实验均调为 30 s.石英反应瓶内设磁悬浮搅拌,外通冷却系统,反应过程中各石英瓶接受的光照均匀一致.

每组实验在进行光催化反应前,均将含 50 mg 光催化剂的龙胆紫悬浮液超声分散 5 min,然后在黑暗条件下搅拌 40 min 使染料分子和催化剂表面之间达到吸附-解析平衡.随后打开冷却系统、光源和旋片装置,每 20 min 取一次样,所取样品体积约为 3 mL,在高速离心机 10 000 r · min⁻¹ 下离心分离 10 min,取出上层清液,用 TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计测定染料溶液的吸光度(龙胆紫的最大吸收波长是 582 nm),依据所测得的吸光度分析样品的降解情况.

根据朗伯-比耳定律,在一定浓度范围内吸光度 A 和浓度 C 间具有良好的线性关系.因此,光催化过程中降解效果可以用降解率(r)进行如下计算: $r = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0$,其中 C_0 和 A_0 为溶液初始质量浓度和吸光度, C 和 A 为反应过程中任一时刻的溶液质量浓度和吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

用 XRD 表征光催化剂的成分和晶体结构.结果如图 1 所示,纯 Bi₂MoO₆ 样品的特征峰与国际标准卡片中 Bi₂MoO₆ (JGPDs No. 71-2086) 的衍射峰相一致,纯 SnO₂ 的主要衍射峰均对应正方晶相 SnO₂ (JCPDS No. 01-0625) 的特征衍射峰.当 SnO₂ 含量较低时,5% SnO₂/Bi₂MoO₆ 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合物的衍射峰与纯 Bi₂MoO₆ 样品特征衍射峰一致.当 SnO₂ 含量增加至 9% 时,在 26.2° 处出现了 SnO₂ (110) 面的特征

衍射峰,说明 SnO_2 被成功地引入到 Bi_2MoO_6 中形成复合物.同时,随着 SnO_2 含量的增加, $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物在 10.9° 处衍射峰的强度逐渐增强,在 32.6° 处的峰也明显发生了变化.

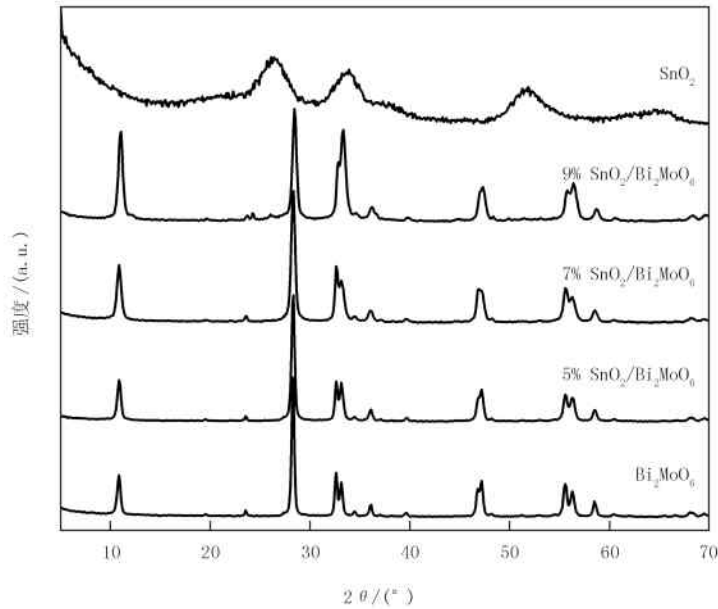


图1 样品的XRD图谱

2.2 SEM和TEM分析

图2所示为纯 SnO_2 、 Bi_2MoO_6 和 7% $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合光催化剂的SEM图和TEM图.从图2(a)可以看出纯的 SnO_2 纳米颗粒较小,容易团聚在一起.从图2(b)可以看出 Bi_2MoO_6 呈不规则的纳米薄片状.通过透射电镜进一步观察 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的纳米结构,如图2(c)和(d)所示,看出不规则片状的 Bi_2MoO_6 表面附着很多小颗粒(直径约 20 nm),通过测量晶格条纹(图2d),宽度为 0.27 nm 的对应于 Bi_2MoO_6 晶体中的(200)晶面间距,另一个间距为 0.34 nm 的晶格条纹对应于 SnO_2 晶体中的(110)晶面,证明 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物中有 SnO_2 的存在,且与 Bi_2MoO_6 紧密地结合在一起.

2.3 FT-IR分析

纯的 SnO_2 、 Bi_2MoO_6 和 7% $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物样品的FT-IR光谱如图3所示.所有样品在 1636 cm^{-1} 和 3443 cm^{-1} 处的吸收峰属于空气中O—H键的伸缩振动,在 2361 cm^{-1} 处的吸收峰属于空气中 CO_2 的伸缩振动^[22].纯的 Bi_2MoO_6 和 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 的宽谱带对应Bi—O, Mo—O 和 Mo—O—Mo 振动带^[23].纯的 SnO_2 样品在 594 cm^{-1} 和 648 cm^{-1} 处的吸收峰属于Sn—O—Sn 和 O—Sn—O 的伸缩振动^[24]. $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 Bi_2MoO_6 具有相似的红外光谱图,由于 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物在 $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 具有强烈的拉伸振动,掩盖了Sn—O的振动带,所以在复合样品的FT-IR光谱中无法观察到 SnO_2 的吸收峰.

2.4 PL分析

一般来说,荧光光谱的吸收峰越强,说明光生电子和空穴对的复合率越高,光催化效率越低^[25-26].将纯的 Bi_2MoO_6 和不同质量比 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物的PL光谱进行比较,如图4所示.纯 Bi_2MoO_6 样品的PL光谱在 $450\sim 550\text{ nm}$ 处有很强的吸收峰,而不同质量比 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合物的荧光强度与 Bi_2MoO_6 相比均有所减弱.这一结果表明 SnO_2 与 Bi_2MoO_6 复合有助于抑制光生电子空穴对的复合,从而提高其光催化效率.

2.5 光催化性能研究

图5(a)为不同光催化剂对龙胆紫的降解曲线,其中龙胆紫溶液在 5 W LED 灯照射下几乎不发生自降解的情况,表明龙胆紫分子具有良好的光稳定性.在所有的样品中,7% $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂降解效率最高,120 min 对龙胆紫的降解效率为 65%,约是纯 Bi_2MoO_6 降解率的 1.9 倍、 SnO_2 降解率的 8 倍.通过拟

合,样品对龙胆紫的光催化降解符合伪一级动力学模型: $\ln(C/C_0)=Kt$,其中 K 为反应速率常数, C 为龙胆紫在时间 t 的质量浓度, C_0 为达到吸附平衡后龙胆紫的初始质量浓度.如图 5(b)所示,每条曲线的斜率即为该样品的反应速率常数,其中 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 样品对龙胆紫的反应速率常数为 0.008 5 min⁻¹,高于纯的 SnO₂ 反应速率常数(0.000 5 min⁻¹)和 Bi₂MoO₆ 反应速率常数(0.003 2 min⁻¹).

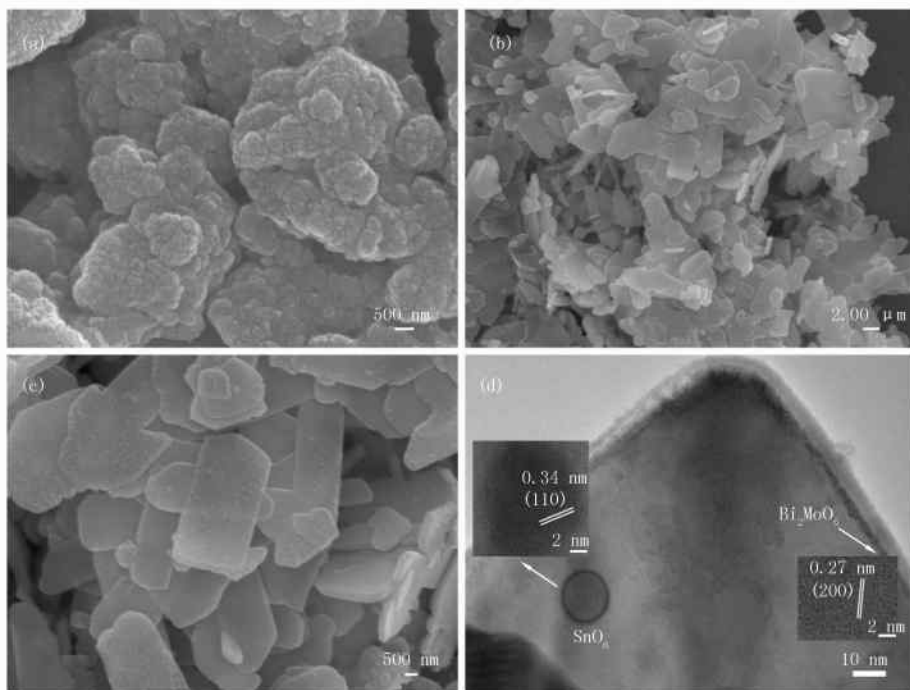


图 2 SnO₂(a)、Bi₂MoO₆(b) 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆(c) 样品的 SEM 图;7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 的 TEM 及 HRTEM 图 (d)

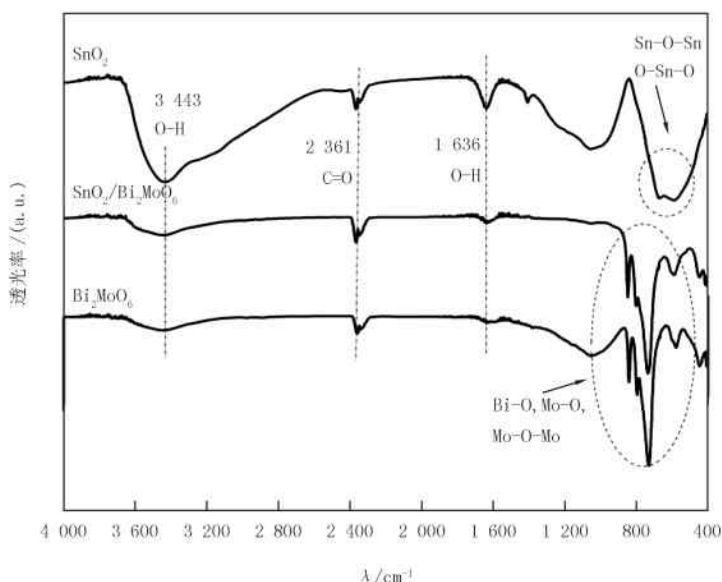


图 3 SnO₂、Bi₂MoO₆ 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 的 FT-IR 光谱

表 1 列出了不同光催化剂降解龙胆紫的速率常数(k)和相关性系数(R^2).从表中可以看出不同质量比的 SnO₂/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂的降解速率常数明显高于纯的 SnO₂ 和 Bi₂MoO₆.7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 光催化剂在光照 120 min 后降解率最高.当 SnO₂ 的量再次增加时,复合物(9% SnO₂/Bi₂MoO₆)的光催化效率反而降低,可能是由于过量的 SnO₂ 成为载流子复合中心,促进了样品中电子空穴对的复合.

表 1 不同光催化剂降解龙胆紫速率常数(k)和相关性系数(R^2)

样品	空白	SnO ₂	Bi ₂ MoO ₆	5% SnO ₂ /Bi ₂ MoO ₆	7% SnO ₂ /Bi ₂ MoO ₆	9% SnO ₂ /Bi ₂ MoO ₆
k/min^{-1}	0.000 2	0.000 5	0.003 2	0.004 3	0.008 5	0.005 4
R^2	0.997 9	0.972 1	0.986 9	0.997 7	0.998 8	0.999 1

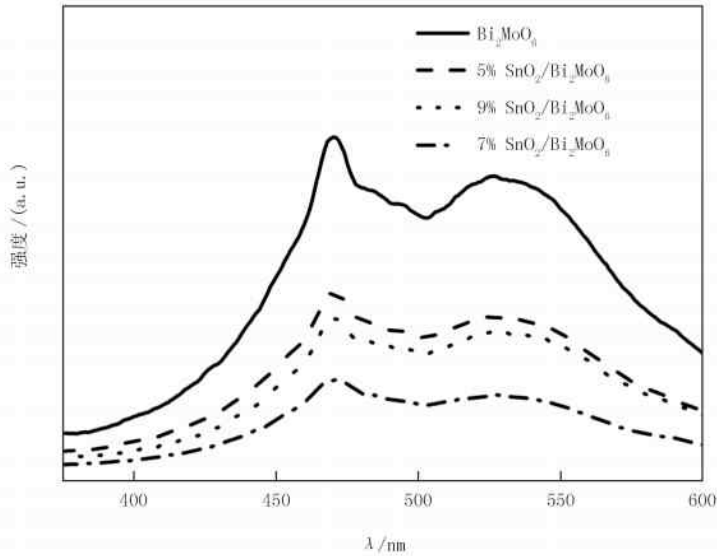
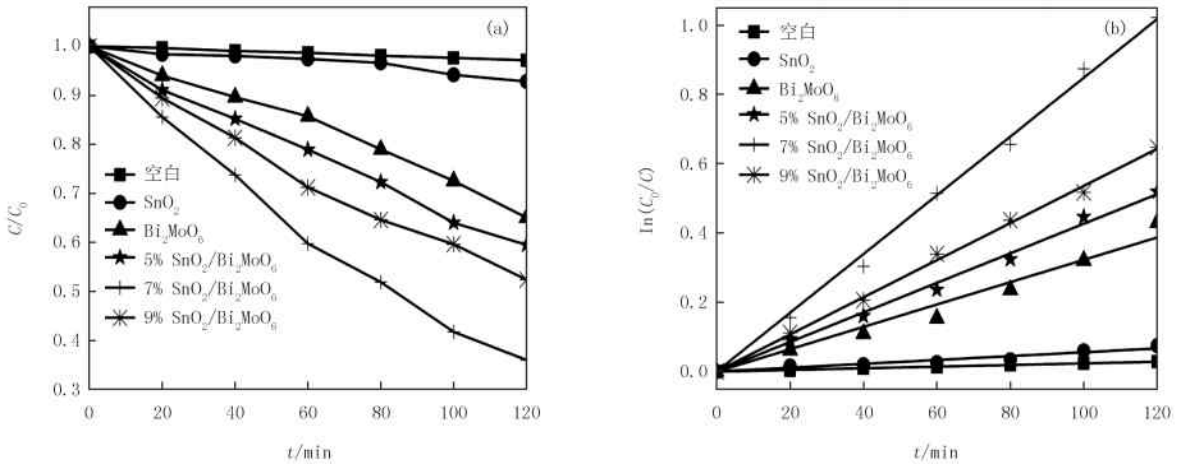
图 4 Bi₂MoO₆ 和不同质量比 SnO₂/Bi₂MoO₆ 样品的荧光光谱

图 5 (a) 不同样品对龙胆紫的光催化降解率对比图以及 (b) 对应的一级反应动力学曲线

2.6 ESR 分析

为了进一步了解 SnO₂/Bi₂MoO₆ 光催化剂的反应机理,利用电子自旋共振(ESR)分别研究了纯的 Bi₂MoO₆ 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 在光催化反应中的活性组分.结果如图 6 所示,所有样品在黑暗状态下均没有 ESR 信号,纯的 Bi₂MoO₆ 在模拟太阳光照射下产生的 DMPO · O₂⁻ 和 DMPO · OH 的 ESR 信号相对较弱,7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 上检测出有强的 DMPO · O₂⁻ 和 DMPO · OH 特征峰,且对应的 4 个特征峰强度比分别为 1 : 1 : 1 : 1 和 1 : 2 : 2 : 1.表明在形成 SnO₂/Bi₂MoO₆ 异质结后,光生电子和空穴得到了很好的分离,有利于生成更多的 · O₂⁻ 和 · OH 自由基,从而提高光催化活性.

2.7 光学性质分析

光催化剂的能带结构对其光催化活性有着至关重要的影响.采用 UV-vis DRS 对样品的光学性质进行表征.在图 7(a)中,Bi₂MoO₆ 的吸收边缘约在 500 nm 左右,可以吸收可见光.SnO₂ 的吸收边缘约在 370 nm

处,位于紫外光区.7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 异质结对紫外光的吸收强度介于纯的 Bi₂MoO₆ 和 SnO₂ 二者之间.图 7(b)中对于半导体的禁带宽度通过 Tauc 方程计算所得: $ah\nu=A(h\nu-E_g)^{n/2}$,其中 A 为比例常数, α , h , ν 和 E_g 分别为光吸收系数、普朗克常数、光子的能量和带隙; n 由半导体的光跃迁类型决定(直接半导体 $n=1$,间接半导体 $n=4$)^[27].SnO₂ 为直接半导体, n 值为 1^[21];Bi₂MoO₆ 为间接半导体, n 值为 4^[14].由图 7(b)可得 SnO₂ 和 Bi₂MoO₆ 的带隙分别为 3.48 eV 和 2.8 eV.

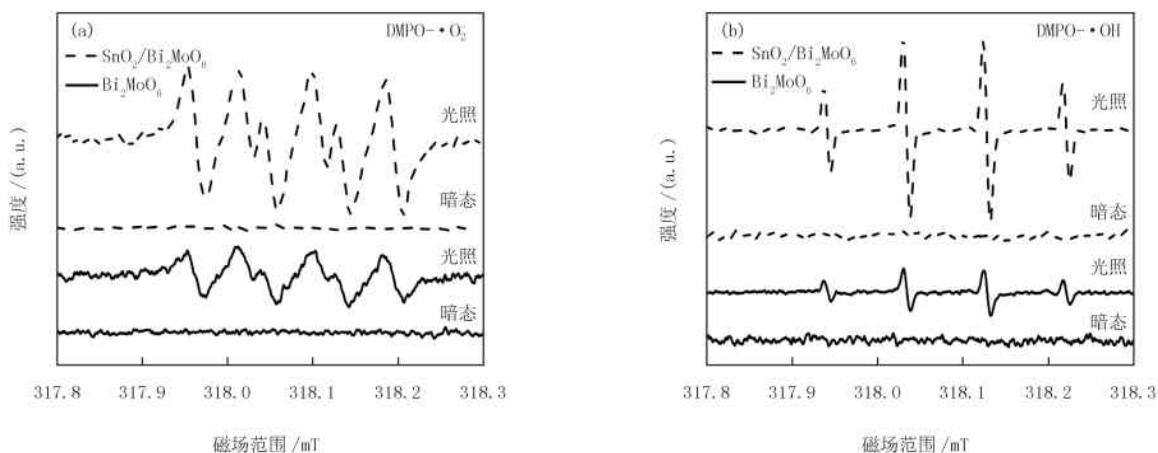


图 6 Bi₂MoO₆ 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 样品在暗态和光照下的超氧自由基光谱 (a) 和羟基自由基光谱 (b)

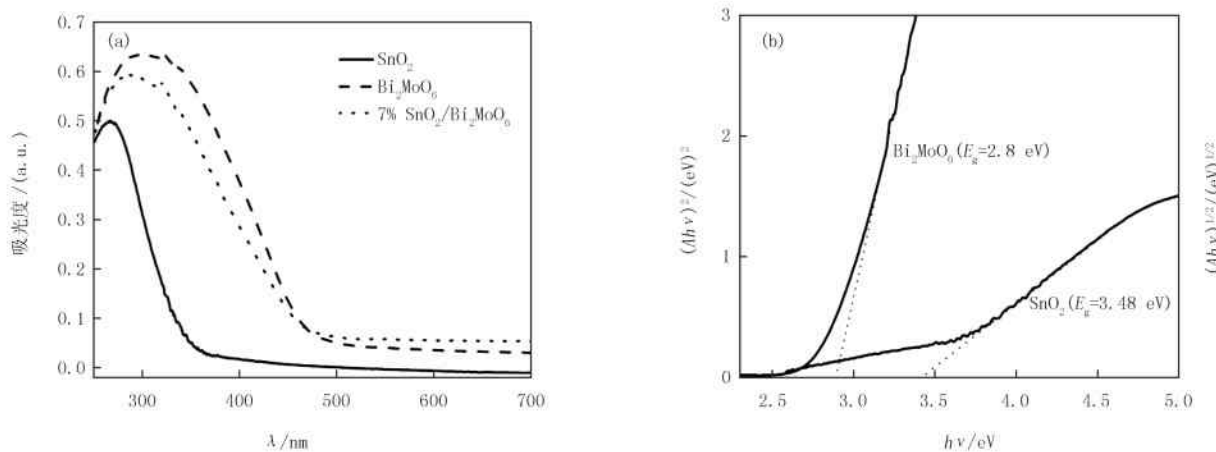


图 7 SnO₂、Bi₂MoO₆ 和 7% SnO₂/Bi₂MoO₆ 的 UV-vis 光谱 (a) 以及纯的 SnO₂、Bi₂MoO₆ 能带图 (b)

2.8 复合催化剂的光催化机理

基于上述实验结果,推测出 SnO₂/Bi₂MoO₆ 样品可能的光催化机理.如图 8 所示,由于禁带宽度 E_g 不同,对应的光吸收阈值 λ_g 不同,根据公式 $E_g(\text{eV})=h \times c/\lambda_g=1240/\lambda_g$ (h :普朗克常数, $6.626 \times 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s}$; c :光速, $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$),计算可得 Bi₂MoO₆ 的 $\lambda_g=443 \text{ nm}$,SnO₂ 的 $\lambda_g=356 \text{ nm}$.由于入射光源 $\lambda > 390 \text{ nm}$,所以在光照条件下,Bi₂MoO₆ 会受到激发,光生电子从价带跃迁至导带上,并在价带上留下空穴.Bi₂MoO₆ 的导带位置略高于 SnO₂ 的导带,因此,光生电子可以从 Bi₂MoO₆ 的导带迁移到 SnO₂ 的导带上.随后,迁移至 SnO₂ 导带上的电子可以捕获 O₂ 生成 $\cdot\text{O}_2^-$,而留在 Bi₂MoO₆ 价带上的空穴可以氧化 H₂O 生成 $\cdot\text{OH}$.生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进一步参与污染物的降解.因此,Bi₂MoO₆ 和 SnO₂ 形成异质结后能够加速光生电子和空穴的分离,从而增强其光催化活性.

3 结 论

采用一步水热法合成 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合光催化剂, XRD, SEM, TEM 等表征结果显示 SnO_2 颗粒均匀地分散在 Bi_2MoO_6 纳米片上, 且与 Bi_2MoO_6 紧密结合. 光催化实验结果显示, 相比于纯的 SnO_2 和 Bi_2MoO_6 , $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合光催化剂对降解龙胆紫的催化活性明显增强, 其中 7% $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合光催化剂具有最佳的光催化活性. ESR 测试结果表明, $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 比纯的 Bi_2MoO_6 在模拟太阳光照射下能产生较多的超氧自由基和羟基自由基. 根据 ESR 和 UV-vis DRS 测试结果对 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化机理进行了探讨.

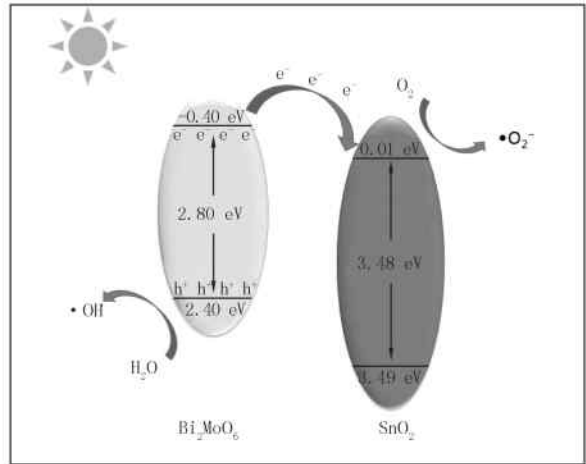


图8 $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结可能的光催化机理示意图

参 考 文 献

- [1] 于文肖, 罗鸣, 马争, 等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 核壳材料降解水中亚甲基蓝[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(2): 95-101.
- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. Bioresource technology, 2001, 77(3): 247-255.
- [3] 王海霞, 吴荣, 位顺航, 余利瑞. ZnTe/ZnO 类球状复合材料的制备及其光催化性能[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(3): 41-46.
- [4] Fujishima A, K H. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor[J]. Nature, 1972, 37(1): 238-245.
- [5] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [6] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society reviews, 2009, 38(1): 253-278.
- [7] Lv J L, Dai K, Zhang J F, et al. Facile synthesis of Z-scheme graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanocomposite for enhanced visible photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 377-384.
- [8] Sun S, Wang W. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application[J]. RSC Advance, 2014, 4(88): 47136-47152.
- [9] Yu C, Wu Z, Liu R, et al. Novel fluorinated Bi_2MoO_6 nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 1-11.
- [10] Dai W L, Yu J J, Xu H, et al. Synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO_2 into solar fuels under visible light[J]. CrystEngComm, 2016, 18(19): 3472-3480.
- [11] Phuruangrat A, Dumrongrojthanath P, Thongtem S, et al. Synthesis and characterization of visible light-driven W-doped Bi_2MoO_6 photocatalyst and its photocatalytic activities[J]. Materials Letters, 2017, 194: 114-117.
- [12] Lv J L, Dai K, Zhang J F, et al. Facile synthesis of Z-scheme graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanocomposite for enhanced visible photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 377-384.
- [13] Li S J, Hu S W, Zhang J L, et al. Facile synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles anchored on Bi_2MoO_6 microflowers with improved visible light photocatalytic activity[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 497: 93-101.
- [14] Ke J, Duan X G, Luo S, et al. UV-assisted construction of 3D hierarchical $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ composites for enhanced photocatalytic water oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1447-1453.
- [15] Zhao J, Lu Q F, Wang Q Y, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles on Bi_2MoO_6 nanofibers: One-dimensional heterostructures synergistic system with enhanced photocatalytic activity[J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 91: 148-157.
- [16] Zheng L R, Zheng Y H, Chen C Q, et al. Network Structured SnO_2/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity[J]. Inorganic chemistry, 2009, 48(5): 1819-1825.

- [17] Uddin M T, Nicolas Y, Olivier C, et al. Nanostructured SnO₂-ZnO heterojunction photocatalysts showing enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic dyes[J]. *Inorganic chemistry*, 2012, 51(14): 7764-7773.
- [18] Sun N, Qu Y, Chen S Y, et al. Efficient photodecomposition of 2,4-dichlorophenol on recyclable phase-mixed hierarchically structured Bi₂O₃ coupled with phosphate-bridged nano-SnO₂[J]. *Environmental Science-Nano*, 2017, 4(5): 1147-1154.
- [19] Fakhri A, Behrouz S, Pourmand M. Synthesis, photocatalytic and antimicrobial properties of SnO₂, SnS₂ and SnO₂/SnS₂ nanostructure [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 149: 45-50.
- [20] Cao J, Qin C, Wang Y, et al. Calcination Method Synthesis of SnO₂/g-C₃N₄ Composites for a High-Performance Ethanol Gas Sensing Application[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(5): 1-13.
- [21] Wen X J, Niu C G, Zhang L, et al. Fabrication of SnO₂ Nanoparticles/BiOI n - p Heterostructure for Wider Spectrum Visible-Light Photocatalytic Degradation of Antibiotic Oxytetracycline Hydrochloride [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5134-5147.
- [22] Li H P, Liu J Y, Hou W G, et al. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160/161: 89-97.
- [23] Zhang M Y, Shao C L, Zhang P, et al. Bi₂MoO₆ microtubes: Controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 225/226: 155-163.
- [24] Selvarajan S, Malathy P, Suganthi A, et al. Fabrication of mesoporous BaTiO₃/SnO₂ nanorods with highly enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 53: 201-212.
- [25] Zhang Q, Chen P, Zhuo M, et al. Degradation of indometacin by simulated sunlight activated CDs-loaded BiPO₄ photocatalyst: Roles of oxidative species[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 129-139.
- [26] Zhang Y, Park M, Kim H Y, et al. A facile ultrasonic-assisted fabrication of nitrogen-doped carbon dots/BiOBr up-conversion nanocomposites for visible light photocatalytic enhancements[J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 45086.
- [27] Peng Y, Wang K K, Xu J, et al. Fabrication of one-dimensional Bi₂O₃-Bi₁₄MoO₂₄ heterojunction photocatalysts with high interface quality [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(2): 237-245.

Synthesis of SnO₂/Bi₂MoO₆ photocatalysts and their visible-light photocatalytic activities

Liu Haijin, Du Cuiwei, Wei Dandan, Su Yuzhao, Wang Yuqian

(School of Environmental; Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education; Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: SnO₂/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalysts were synthesized with different mass ratio. The as-prepared materials were characterized via XRD, SEM, TEM, FT-IR, PL and UV-VIS DRS techniques. The photocatalytic activities were evaluated using Crystal violet as model pollutant under 5 W LED light irradiation. The results showed that the photocatalytic activities of SnS₂/Bi₂MoO₆ composites were significantly improved, especially for the 7% SnS₂/Bi₂MoO₆. The degradation rate constant of 7% SnS₂/Bi₂MoO₆ was about 2.7 times that of pure Bi₂MoO₆ and 17 times that of SnO₂. Furthermore, the active species during the degradation process were detected via ESR (electron spin resonance) and the possible photocatalytic mechanism was proposed.

Keywords: hydrothermal; heterojunction; photocatalysis; degradation

[责任编辑 赵晓华]