气体模板法 FeMoO₄ 中空微球的合成 及其对 Cr(VI)的光催化还原

王 尹 梁晨楠 杨子欣 陈 浩

华中农业大学理学院,武汉 430070

摘要 在乙二醇溶剂中以硝酸铁、钼酸铵为原料制备具有可见光催化活性的钼酸亚铁中空微球,通过 X-射线粉末衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X-射线光电子能谱、比表面及孔径分析等分析手段对其物相组成、结构形貌等进行了表征,并提出了纳米层状材料在气体模板上堆积形成微米球的生长机制。结果表明,制备的钼酸亚铁中空微球对 Cr(VI) 有良好的吸附及光催化还原能力,在可见光条件下其对 Cr(VI) 的光催化还原行为符合准一级动力学特征,在 pH 值为 2 时,反应速率常数为 $2.15 \times 10^{-2} \, \text{min}^{-1}$ 。 X-射线光电子能谱、电感耦合等离子体质谱及循环实验表明,钼酸亚铁中空微球在光催化过程中具有良好的化学稳定性和稳定的光催化活性。

关键词 FeMoO₄;中空微球;光催化还原;Cr(Ⅵ)

中图分类号 X 703 文献标识码 A 文章编号 1000-2421(2017)06-0068-09

Cr(VI)是常见的重金属污染组分之一,它能够 通过水体和土壤等进入生物体中,危害人类的健康。 区别于高能耗的传统重金属污染治理手段,光催化 技术可利用太阳光能,绿色且环保;同时,利用光催 化技术将 Cr(Ⅵ)还原得到的 Cr(Ⅲ)是一种人体必 需的微量元素,能参与到人体的新陈代谢之中[1],从 而大大降低 Cr(VI)污染的危害性。开发新的光催 化剂是发展光催化技术的基础。钼酸盐由于具有独 特的几何构型和特殊的微观结构而受到广泛关注, 被应用于发光材料、传感器、检测器等领域,近年来 其在光催化控制环境污染方面的应用也越来越受到 人们的重视[2-3]。在钼酸盐材料中,铁类钼酸盐由于 包含人体与植物生长所需的营养元素 Fe 和 Mo 而 显示出环境友好的特点。各种形貌的钼酸铁材料已 作为类 Fenton 催化剂、光催化剂应用于环境有机污 染物的高级氧化去除[4-5],如 Zhang 等[5] 合成了薄 饼状的 Fe_2 (MoO₄)₃,在可见光(λ>420 nm)条件 下,以溴邻苯三酚红为降解对象,光照 40 min 后降 解率可达 68%。相对其他的铁类钼酸盐,可控形貌 的钼酸亚铁微纳米材料的制备研究较少,这限制了 对该材料性能的深入研究与应用开发。近年来,纳 米材料形成的微米级聚集体引起了人们的广泛关 注[6],这类具有微纳分级结构的材料可兼具微米、纳 米材料的优势和特性[7]。其中,具有中空结构的微 纳米材料因其密度低、内部空间可用于容纳一定量 的分子等特点已被大量应用于纳米反应器、光子器 件、药物递送和能量储存与转换等领域[8]。空心结 构材料的合成常利用模板法,而获得稳定且均一的 模板是该类方法的关键。其中,牺牲模板法是将材 料沉积到如聚合物、硅、碳和金属氧化物等牺牲模板 上,再选择性地通过化学蚀刻或热分解等方法去除 模板[9],成本较高,而气体模板或自模板法如利用 Kirkendall 效应, Ostwald 熟化等则相对便捷和经 济。目前,采用自模板法合成中空结构的钼酸亚铁 微球已有报道,如 Cui 等[9] 采用氯化亚铁和钼酸钠 为原料,将其在水热条件下经历 Ostwald 熟化制备 出了中空钼酸亚铁微球。Zhang 等[10] 以硝酸铁和 钼酸铵为原料,在水和甘油的混合溶剂中利用微波 辅助产生的气体模板也得到了中空钼酸亚铁微球。

开发更简便、经济的合成钼酸亚铁中空微球的 方法仍是目前的研究目标之一,有助于降低成本,更 好地拓展该材料在光催化领域的应用。本研究通过

收稿日期: 2017-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21502059,51572101); 华中农业大学自主科技创新基金项目(2015BQ044,2662015PY047)

王 尹,硕士. 研究方向:光催化. E-mail: 1035280965@qq.com

简单的溶剂热反应一步合成出具有表面纳米片层结构的钼酸亚铁中空微球材料,考察了制备的钼酸亚铁中空微球的光催化活性与稳定性,研究其对Cr(VI)在可见光下的光催化还原途径及活性影响因素,以此为基础进一步提出催化机制,以期为环境中重金属 Cr(VI)的去除提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

1)仪器。D-8 X-射线粉末衍射仪(XRD,Bruker);JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM,JEOL);ASAP2000 比表面及孔径分析仪(BET,Micromeritics);XSAM800 X-射线光电子能谱(XPS,Kratos);UV-2400 紫外-可见光分光光度计(Shimadzu,用于紫外-可见光分光光度计(Perkin Elmer,用于紫外可见漫反射光谱测定,DRS);PLS-SXE300 氙灯(泊菲莱科技有限公司);TGL-18C 型台式高速离心机(安亭科学仪器厂);FE-20 实验室 pH 计(Mettler Toledo);CH660D 电化学工作站(辰华仪器有限公司);JEOL 6700-F 扫描电子显微镜(SEM,JEOL);Zetasizer Nano ZS90 纳米粒度电位仪(Malvern);7900 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS,Agilent)。

2) 试剂。 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 、浓 HNO_3 、 $FeCl_3 \cdot 9H_2O$ 、无水乙醇、二苯碳酰二肼、丙酮、 $K_2Cr_2O_7$ 、乙二醇、聚乙二醇、异丙醇、NaOH 等试剂 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; 盐酸 $(36\%\sim38\%)$ 、浓硫酸(98%)、浓磷酸(85%),均购 自国药集团化学试剂有限公司; Nafion 分散液 (D521 阳离子交换剂与异丙醇以体积比 1:25 配置); 去离子水(电阻率>18.24 M $\Omega \cdot cm$)。

1.2 材料的合成与表征

1)称取 0.538 7 g 硝酸铁溶于 18 mL 乙二醇和 2 mL 硝酸混合液中,称取 0.353 g 钼酸铵溶于 20 mL 乙二醇。将上述硝酸铁溶液缓慢滴加至搅拌的钼酸铵溶液中,得到深红色透明的反应液,将该反应液转移到 50 mL 反应釜内,在 160 ℃下,恒温反应12 h。反应完毕,待反应釜自然冷却,反应液 10 000 r/min 离心 5 min,收集固体产品,再分别用去离子水和乙醇洗涤纯化粗产品各 3 次。将纯化后的产品在 60 ℃下烘干 2 h,得到约 400 mg 的最终产品,为棕黑色粉末,记为材料 1。

2)参考材料1的合成、纯化方法和投料量,仅将

合成方法中配置硝酸铁溶液时使用的乙二醇,替换成等体积的聚乙二醇(PEG-400),其他条件均不变,得到材料 2。

3)参考材料1的合成方法和投料量,仅将合成方法中配置硝酸铁溶液时使用的硝酸,替换成等体积的乙二醇,其他条件均不变,得到材料3。

4)参考材料1的合成方法和投料量,仅将合成 方法中配置硝酸铁与钼酸铵溶液时使用的乙二醇, 均替换成等体积的去离子水,其他条件均不变,得到 材料4。

5)合成材料的表征。采用 XRD、SEM、TEM、XPS、DRS、BET、Zeta 电位测定、光电流测定等手段对制备材料的结构与性质进行表征。

1.3 钼酸亚铁中空球可见光下还原 Cr(Ⅵ)实验

光源采用 300 W 氙灯($\lambda \ge 420 \text{ nm}$),Cr(VI)的 质量浓度为 20 mg/L,催化剂用量为 0.2 g/L。使用 2 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节 Cr(VI)溶液至目标 pH 值。光催化实验中,先暗反应 1 h 以达到吸附-脱附平衡,随后开始光催化反应,间隔取样,每次 3~4 mL,并离心除去催化剂。样品中 Cr(VI)浓度 检测采用二苯碳酰二肼分光光度法。另外,实验中采取对催化剂回收、洗涤、干燥的方法进行重复性实验来考察材料的稳定性。

1.4 溶液中金属离子浓度的测定

1)溶液中 Cr(VI)浓度的检测。显色剂的配置:称取 0.2 g 二苯碳酰二肼溶于 50 mL 丙酮中,加水稀释至 100 mL,冷藏保存。Cr(VI)的显色和检测:取 1 mL 反应上清液加入一定量去离子水,再加入 0.25 mL 浓硫酸(与水按体积比为 1:1 配制)和 0.25 mL 浓磷酸(与水按体积比为 1:1 配制),最后加入 1 mL 显色剂,并用去离子水定容于 25 mL 比色管中,摇匀;测定显色后溶液在 540 nm 下的吸光度,根据标准曲线即可得到 Cr(VI)的浓度。

2)溶液中总铁离子的测定。使用 ICP-MS 检测 反应后的上清液,再根据标准曲线得到样品中总铁 离子的浓度。

1.5 光电流的测定

使用电化学工作站测得材料的时间-光电流曲线,使用 Pt 片作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极,300 W 氙灯作为光源(加滤光片,透过波长大于 420 nm),0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液作为电解液。将 10 mg 待测材料和 0.5 mL Nafion 分散液加入5 mL 无水乙醇中,超声分散 30 min,随后滴在

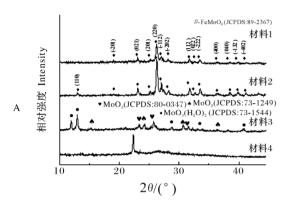
2.5 cm ×1 cm ITO 玻璃上,在空气中干燥。通过氙灯的开和关得到光电流和暗电流曲线,电极电压为零。

2 结果与分析

2.1 钼酸亚铁材料的结构表征

1) XRD 分析。材料 $1\sim4$ 的 XRD 图如图 1A 所示,改变材料 1 反应时间所合成的材料的 XRD 图如图 1B 所示。材料 1 和材料 2 所有的衍射峰均为单斜晶系的β-FeMoO₄ 的特征峰(JCPDS No. 89-2367),表明以乙二醇或乙二醇/聚乙二醇为溶剂时均可得到 $FeMoO_4$ 。材料 3 的衍射峰显示该材料为

钼氧化物的混合相,表明反应液中不含硝酸组分时无法 获得 $FeMoO_4$,仅可得到 MoO_2 和 MoO_3 (图 2D)。材料 4 是在水热条件下合成的材料,其 XRD 图显示其不是单斜晶系的β- $FeMoO_4$ 。以上结果表明,在合成 $FeMoO_4$ 的过程中还原性溶剂 (乙二醇、聚乙二醇) 和酸的使用是获得钼酸亚铁的关键因素。同时,材料 1 溶剂热的反应时间从 12 h 逐步缩短到 2 h,从 XRD 谱图分析发现,此过程中其 XRD 特征峰基本不变化,仍可得到单斜晶系的β- $FeMoO_4$,说明溶剂热反应时间的变化对所合成 $FeMoO_4$ 的物相组成影响不大。



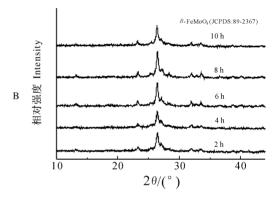


图 1 不同溶剂条件下合成材料(A)和改变材料 1 溶剂热反应时间所合成材料(B)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of materials from different solvents (A) and material 1 under different reaction time (B)

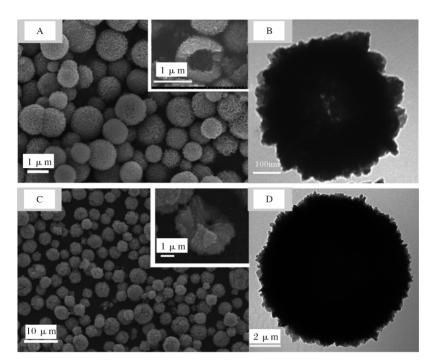
2) SEM 与 TEM 分析。如图 2A 所示,材料 1 呈球形, 半径约为1~3 um, 其表面具有明显的片层 结构,而通过对破碎微球的观察,进一步发现材料1 是具有大空腔、薄壳层的中空微米球。此外,TEM 图像也确认了材料1为球形,且边缘厚、中心薄,是 典型的中空结构(图 2B)。改变溶剂热的反应时间, 通过 SEM 图像的观察(图 2A、图 3A-C),可以得到 钼酸亚铁中空微球的生长趋势。由 XRD 结果可 知, 当溶剂热的反应时间控制在2h到12h范围内 时,合成的产品均为钼酸亚铁。反应2h所得的钼 酸亚铁以碎片和中空微球混合物的形式存在,且有 大量的破碎结构的微球,随着反应时间的逐渐延长, 钼酸亚铁开始以中空微球的形式存在,且中空微球 逐渐均一而完整。这表明钼酸亚铁中空微球(材料 1)的形成,可能经过一个片状钼酸亚铁逐渐堆积成 球的过程。

当以乙二醇和聚乙二醇的混合液为反应溶剂时,合成所得的材料 2 仍为β-FeMoO₄ 且呈球形(图 2C),半径约为 $2\sim5$ μm,对其破碎微球的结构进行观察,发现材料 2 是具有小空腔、厚壳层的微米球,

而 TEM 图像(图 2D)也表明其空腔极小,接近实心球结构。当反应液中不含硝酸时,所得材料为钼的氧化物,具有微米片结构(图 3D)。

3) XPS 分析。从图 4A 可知,吸附 Cr(VI) 前后 钼酸亚铁中空微球表面均存在 Fe、O、Mo 等元素的 特征峰。图 4B 显示了吸附前材料 1 中 Fe 2p 轨道电子结合能谱,图 4B 中在 724.1 eV 和 710.7 eV 位置分别对应 Fe 2 $P_{1/2}$ 和 Fe 2 $P_{3/2}$ 的峰,这是亚铁中 2 个2p 轨道电子结合能的特征峰,进一步确认了所得到的中空微球为钼酸亚铁[12]。

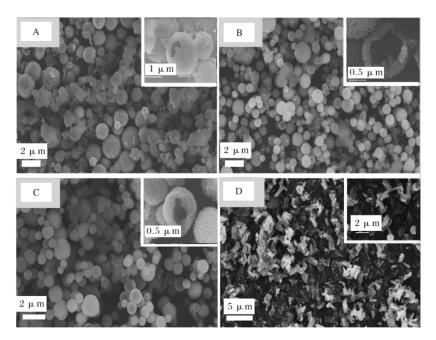
4) BET 与表面电荷分析。通过 BET 检测发现具有中空结构的钼酸亚铁微球,虽然粒径在微米尺度,但比表面积仍可达到 $17.4 \text{ m}^2/\text{g}$,这可能与微球表面具有片层结构有关,微观上厚度在纳米尺度的片层有助于提高微米球的表面积。分别在 pH 值为 2 和 7 的溶液中对材料 1 进行了 Zeta 电位的测定,发现其粒子在 pH 值等于 2 时 Zeta 电位为 8.7 mV,带正电;而在 pH 值等于 7 时 Zeta 电位为 -4.5 mV,表明其粒子带负电。



A:材料 1 的 SEM 图,右上角为破碎微球的放大图 SEM pattern of material 1, top right corner is the amplifying of a typical microsphere broken; B:材料 1 的 TEM 图 TEM of material 1; C:材料 2 的 SEM 图,右上角为破碎微球的放大图 SEM pattern of material 2, top right corner is the amplifying of a typical microsphere broken; D:材料 2 的 TEM 图 TEM pattern of material 2.

图 2 材料 1 和 2 的 SEM 图和 TEM 图

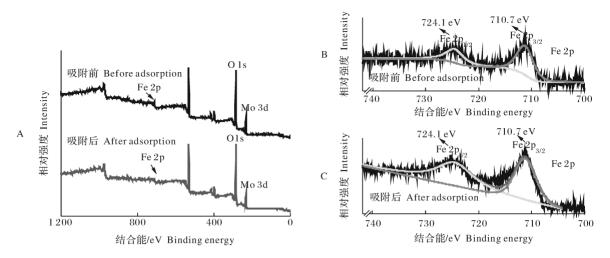
Fig.2 The SEM and TEM pattern of material 1 and material 2



2 h(A),6 h(B),8 h(C),右上角为破碎微球的放大图 The SEM patterns of material 1 under different reaction time of 2 h (A),6 h (B),8 h (C),top right corner is the amplifying of a typical microsphere broken; D:材料 3 的 SEM 图,右上角为片状材料的放大图 The SEM pattern of material 3.

图 3 改变溶剂热反应时间所合成材料的 SEM 图

Fig. $\!3\!$ The SEM patterns of material $\!1\!$ and material $\!3\!$



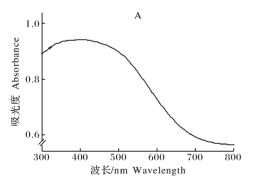
A:吸附 Cr(\(\mathbb{I}\)) 前后材料 1 的 XPS 图 The XPS spectra of material 1 before and after adsorbing Cr(\(\mathbb{I}\)); B:吸附 Cr(\(\mathbb{I}\)) 前拟合的 Fe 2p的 XPS 图 The fitted Fe 2p XPS results of orbital electrons before adsorbing Cr(\(\mathbb{I}\)); C:吸附 Cr(\(\mathbb{I}\)))后拟合的 Fe 2p 的 XPS 图 The fitted Fe 2p XPS results of orbital electrons after adsorbing Cr(\(\mathbb{I}\)).

图 4 材料 1 的 XPS 图

Fig.4 The XPS spectra of material 1

5) DRS 和光电流分析。通过 XRD、TEM、SEM、XPS分析,可以确认材料 1 是具有典型中空结构的钼酸亚铁微球且具有一定的抗氧化腐蚀能力。对于光催化材料,催化剂的宽谱范围的光吸收、光生电荷高效分离是保证光催化活性的必要条件。因此,对钼酸亚铁中空微球材料进行了 DRS 与光电

流分析。从图 5A 可见,材料 1 显示出良好的可见 光吸收能力,在整个可见光区域均有吸收;当以 $\lambda \ge$ 420 nm 的光激发该材料,有明显的光生电流产生,这说明钼酸亚铁中空微球在可见光下可以被激发,产生电子和空穴。这些都为该材料在可见光下催化还原 Cr(VI)提供了可能。



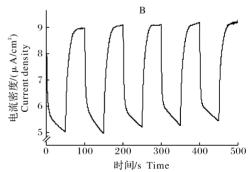


图 5 材料 1 的 DRS 图(A)及时间-光电流图(B)

Fig.5 Thespectra of DRS (A) and time-light current (B) of material 1

2.2 钼酸亚铁中空微球对 Cr(Ⅵ)去除

表1中列出了材料1在不同 pH 值条件下对 Cr(VI)的吸附与可见光下的催化还原的结果。材料1具有吸附及可见光($\lambda \!\!\!>\!\!\!>\!\!\! 420~nm$)下还原Cr(VI)的能力,其对 Cr(VI)的还原符合准一级动力学方程。在 pH 值为 2 的溶液中,材料 1 显示出最优的 吸附-还原 Cr(VI)的能力,而随着 pH 值的升高,其 吸附-还原 Cr(VI)的能力逐渐减弱(图 6A, B)。

Cr(VI)在 pH 值为 $2\sim8$ 的溶液中均以带负电的形式存在:当 pH 值为 $2\sim6$ 时,Cr(VI)以 $HCrO_4^-$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 为主要存在形式;当 pH 值为 $6\sim8$ 时,Cr(VI)以 CrO_4^{2-} 为主要存在形式。因而,在我们的实验中Cr(VI)带负电,容易被带正电的粒子所吸附 [13]。根据前述 BET、Zeta 电位的实验结果可知,材料 1 具有较大的比表面且在酸性条件下带正电,中性条件下带负电。这些性质赋予了材料 1 在 pH

值为 2 时对 Cr(VI) 具有高吸附率(51.1%)。值得注意的是,材料 1 表面的 Fe^{2+} 也可能被 Cr(VI) 氧化成 Fe^{3+} ,而使溶液中 Cr(VI) 的浓度降低,而这种浓度变化是化学还原而不是材料 1 的吸附造成的。为了考察材料 1 中 Fe^{2+} 与 Cr(VI) 的化学反应性,对材料 1 进行吸附 Cr(VI) 的处理: 材料 1 在 pH 值为 2 的溶液中对 Cr(VI) 吸附 2 h,保证吸附-脱附达到平

衡;再用吸附平衡前后的材料 1 样品分别进行 XPS测定。实验结果表明,吸附 Cr(VI) 平衡后, Fe^{2+} 的 2 个特征峰并没有发生位置偏移(图 4C), 也没有新的 Fe^{3+} 的特征峰出现,表明钼酸亚铁中空微球表面的亚铁并没有被 Cr(VI) 氧化成 Fe^{3+} ,即材料 1 表面的 Fe^{2+} 不与 Cr(VI) 发生化学反应或反应很慢。

表 1 材料 1 在不同 pH 值溶液中对 Cr(\mathbb{V})的吸附与可见光下的催化还原行为

Table 1 Adsorption and photocatalytic reduction behaviors of material 1 to Cr(\(\bar{\mathbb{N}} \) in solutions with different pH

pH值 pH value	吸附率/% Equilibrium adsorption ratio	$k * /\min^{-1}$	$\mathrm{Adj}-r^2$
2	51.1	2.15×10^{-2}	0.99
4	12.9	2.83×10^{-3}	0.98
6	9.8	1.37×10^{-3}	0.98
8	6.1	1.21×10^{-3}	0.94

注:按准一级动力学方程拟合。Note: The kinetics were analyzed with the pseudo-first-order rate equation.

光催化是吸附-催化反应的过程,催化剂对底物 良好的吸附能力有助于其催化活性的提高[14]。材 料 1 在 pH 值为 2 时对 Cr(VI) 吸附率最高,这也就 部分地解释了其在 pH 值为 2 时具有最优的还原 Cr(VI)能力。但更为重要的是,Cr(VI)/Cr(III)氧 化还原电位受 pH 值影响较大,随着 pH 值的降低, 其氧化还原电位变得更正[5],这表明在酸性溶液中 Cr(Ⅵ)更容易被还原成 Cr(Ⅲ),从而也使材料 1 在 pH 值为 2 时显示出最优的光催化还原Cr(VI)的效 果。此外,需要说明的是,前述 XPS 实验结果已经 表明钼酸亚铁中空微球在 pH 值为 2 时表面的 Fe²⁺没有被 Cr(Ⅵ)氧化成 Fe³⁺,因此,其对 Cr(Ⅵ) 的吸附率计算无需考虑可能存在的 Fe2+对 Cr(VI) 的化学还原的影响。同时,对光催化反应后的反应 上清液,我们通过 ICP-MS 测定了其中总铁离子的 浓度,发现仅有极低量的铁溶出(总铁的质量浓度为 18 μg/mL,溶出率小于 0.04%),这表明在此实验条 件下,材料1耐酸、耐光蚀、组成稳定,更表明材料1 对 Cr(VI)的还原主要是通过光催化的途径实现,催 化剂表面的 Fe^{2+} 或溶液相中游离的 Fe^{2+} 对Cr(VI)的化学还原几乎可以忽略。

光催化剂受激后产生的光生电子能被溶液体系中氧气捕获,从而生成超氧阴离子。此时,体系内的电子和超氧阴离子都具有还原性[16],且均存在还原Cr(VI)的可能。为进一步明确钼酸亚铁空心微球光催化还原Cr(VI)的活性物种,在pH值为2的反应液中通入氮气以除去溶解氧,从而抑制超氧阴离子的生成。实验结果显示,通入氮气后,材料1对

Cr(VI)还原反应速率常数变为 $3.8 \times 10^{-2} \, min^{-1}$,这 表明该体系内电子是还原 Cr(VI)的主要的活性物种,而电子被氧气捕获生成超氧阴离子是电子还原 Cr(VI)的竞争反应;除氧抑制了该竞争反应,也就 更有利于电子对 Cr(VI)的直接还原。异丙醇是羟基自由基的捕获剂,向反应体系加入异丙醇后,材料 $1 \, \text{对} \, Cr(VI)$ 还原速率常数增大到 $4.7 \times 10^{-2} \, min^{-1}$,这表明光催化过程中反应体系内有大量的羟基自由基的生成。一般认为,光催化体系中羟基自由基的来源为空穴和水的反应[17],而异丙醇的加入捕获了羟基自由基,可以加速电子-空穴的分离,从而使催化体系中产生更多的电子,加快 Cr(VI)的还原。

此外,光催化还原 Cr(VI)的循环实验表明钼酸亚铁中空微球在 pH 值为 2 的条件下的 4 次循环使

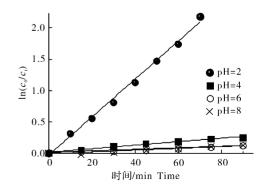


图 6 材料 1 在不同 pH 值溶液中对 Cr(VI)的光催化还原($\lambda \ge 420$ nm)

Fig.6 Photocatalytic reduction behaviors under visible light ($\lambda \geqslant 420$ nm) of material 1 to Cr(\mathbb{V}) in solutions with different pH

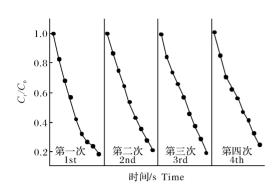


图 7 材料 1 在 pH=2、λ≥ 420 nm 下 光催化还原 Cr(Ⅵ)的循环实验 Fig.7 Cycling tests for reducing Cr(Ⅵ) of material 1 under pH=2,λ≥ 420 nm

用中保持性能的稳定,显示出制备的材料具有良好的光化学稳定性。

3 讨论

本研究通过简单的溶剂热方法成功地合成了具有中空结构的钼酸亚铁微球,制备过程中还原性溶剂乙二醇和硝酸的使用是获得目标产物的关键,而在气体模板上片层状钼酸亚铁的堆积是形成中空微球的途径。同时,该催化材料在使用中不易发生光腐蚀,有较好的化学稳定性,且对 Cr(VI)有良好的吸附能力和稳定的可见光催化还原活性。

3.1 钼酸亚铁中空微球的形成机制

通过前面的结果分析,得到了钼酸亚铁中空微球形成机制的相关结论:(1)还原性的溶剂(乙二醇或聚乙二醇)和酸的使用是合成钼酸亚铁中空微球

的关键因素,即还原性溶剂还原 Fe³⁺ 到 Fe^{2+ [18]},而酸的加入则抑制了钼的氧化物的生成析出,从而使钼酸根与 Fe²⁺ 反应得到片状钼酸亚铁;(2)中空微球可能经过一个片状钼酸亚铁逐渐堆积成球的过程。同时,中空微球的结构预示着片状钼酸亚铁是在一个气体模板之上发生聚集行为^[19-20],而气体模板的来源则仍需要进一步的讨论。

当以乙二醇为溶剂时,其在还原 Fe3+的同时自 身被氧化为乙醛、乙醇醛、丁二酮等物质[18,21]。值 得注意的是,溶剂热反应体系的温度为 160 ℃,乙二 醇的正常沸点为 197.3 ℃,其氧化产物如乙醛等的 沸点均低于溶剂热体系的温度,这表明反应过程中 乙二醇仍为液体而乙醛等则以气体形式存在,从而 可能充当气体模板的角色。为了验证这一结论,我 们在乙二醇(16.9 MPa · s,25 ℃)内加入等量的高 粘度的聚乙二醇,即 PEG-400(90 MPa · s,25 ℃)为 反应溶剂。PEG-400 也具有还原性,但其氧化产物 为高分子质量、高沸点的醛、酮。根据上述的气体模 板假设,PEG-400 的加入,一方面将减小了低沸点 的氧化产物如乙醛等的生成量,另一方面,会提高溶 剂的粘度从而使小尺寸的气泡更容易稳定的存在。 总之,当以乙二醇、PEG-400 混合溶剂作为反应液 时,产生的气体更少、气体模板的半径更小,所以此 条件下得到的材料将具有小半径的空腔[22]。这与 我们的实验结果相符合,即加入 PEG-400 后,产物 为小空腔、厚壳层、接近实心结构的钼酸亚铁微米球 (材料 2),也就验证了所提出钼酸亚铁中空微球形 成的机制(图 8)。

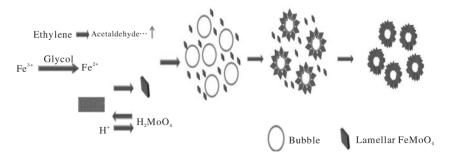


图 8 钼酸亚铁中空微球的形成机制

Fig.8 The forming mechanism of FeMoO₄ hollow microspheres

3.2 钼酸亚铁中空微球对 Cr(Ⅵ)的光催化还原机制

钼酸亚铁中空微球在 pH 值为 2 的条件下,对 Cr(VI)具有良好的吸附和可见光下的催化还原能

力。通过对相关实验结果的分析可以推断出钼酸亚铁中空微球对 Cr(VI) 的光催化还原机制(图 9):钼酸亚铁中空微球吸收可见光后,电子跃迁到导带并在价带上产生空穴。钼酸亚铁中空微球对 Cr(VI)

有良好的吸附能力,被吸附的 Cr(VI)在微球表面直接被电子还原为 Cr(II),这是 Cr(VI)还原最主要的途径。而溶液中的氧气与电子反应生成的超氧阴离子,也具有一定的还原 Cr(VI)的能力,但从已知的实验结果看,溶液中存在的氧气与 Cr(VI)对电子的竞争甚至可能抑制电子对 Cr(VI)的还原,因而对 Cr(VI)的还原过程中超氧阴离子途径贡献不大。同时,价带上的空穴可能与水反应生成羟基自由基,而当加入羟基自由基的捕获剂如异丙醇时,将有利于羟基自由基和空穴不断地被消耗,从而抑制光生电子-空穴的复合,促进 Cr(VI)的还原。

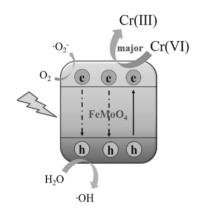


图 9 钼酸亚铁中空微球 在可见光下还原 Cr(VI)的机制

Fig.9 The mechanism of the photoreduction of Cr(VI) under visible light by FeMoO $_{\rm I}$ hollow microspheres

参考文献

- [1] CHENTHAMARAKSHAN C R, RAJESHWAR K. Heterogeneous photocatalytic reduction of Cr(VI) in UV-irradiated titania suspensions effect of protons, ammonium ions, and other interfacial aspects[J]. Langmuir, 2000, 16:2715-2721.
- [2] CHEN Y J, GAO X M, DI X P, et al. Porous iron molybdate nanorods: in situ diffusion synthesis and low-temperature H₂S gas sensing [J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5 (8):3267-3274.
- [3] 杜永芳.钼酸盐纳米材料的合成、表征及光催化性能研究[D]. 合肥:安徽大学,2012.
- [4] 杨莉, 苟海刚, 李旭, 等. 钼酸铁空心微球的生物模板法制备及 其催化性能研究[J]. 材料导报, 2016, 30(14): 39-43.
- [5] ZHANGL.CAO X F.MA Y L. et al. Pancake-like Fe₂ (MoO₄)₃ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis. magnetic and photocatalytic properties[J]. New journal of chemistry, 2010,34;2027-2033.

- [6] 刘辉.微/纳结构钼酸镉的可控合成改性及其光催化活性[D]. 武汉:华中农业大学,2014.
- [7] YU X Y, LUO T, JIA Y, et al. Three-dimensional hierarchical flower-like Mg-Al-layered double hydroxides: highly efficient adsorbents for As (V) and Cr (VI) removal [J]. Nanoscale, 2012,4(11):3466-3474.
- [8] LI W C,QIAO X J,ZHENG Q Y, et al. One-step synthesis of MFe₂O₄(M=Fe,Co) hollow spheres by template-free solvothermal method[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509;6206-6211.
- [9] CUI J X, WANG W S, ZHEN L, et al. Formation of FeMoO₄ hollow microspheres via a chemical conversion-induced Ostwald ripening process[J]. Crystengcomm, 2012, 14(20): 7025-7030.
- [10] ZHANG L,CAO X F,MA Y L,et al.Microwave-assisted solution-phase preparation and growth mechanism of FeMoO₄ hierarchical hollow spheres[J].Crystengcomm,2010,12(1):207-210
- [11] JU Z C, ZHANG E, ZHAO Y L, et al. One-pot hydrothermal synthesis of FeMoO₄ nanocubes as an anode material for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance [J].Small, 2015, 11(36): 4753-4761.
- [12] ZHANG Z Y,LI W Y,TSZ-WAI N G, et al.Iron(II) molyb-date (FeMoO₄) nanorods as a highperformance anode for lithium ion batteries; structural and chemical evolution upon cycling [J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 3; 20527-20534.
- [13] HUANG X P, HOU X J, SONG F H, et al. Facet-dependent Cr (VI) adsorption of hematite nanocrystals [J]. Environmental science & technology, 2016, 50(4):1964-1972.
- [14] ZHANG L,CAO X F,MA Y L,et al.Pancake-like Fe₂(MoO₄)₃ microstructures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties[J]. New journal of chemistry, 2010, 34 (9):2027-2033.
- [15] WANG X L, PEHKONEN S O, AJAY K, Ray, Removal of aqueous Cr(VI) by a combination of photocatalytic reduction and coprecipitation[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2004, 43; 1665-1672.
- [16] XIAO D,DAI K,QU Y,et al. Hydrothermal synthesis of alpha-Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite and its efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light[J]. Applied surface science, 2015,358;181-187.
- [17] WANG S, YANG X, ZHANG X, et al. A plate-on-plate sand-wiched Z-scheme heterojunction photocatalyst: BiOBr-Bi₂ MoO₆ with enhanced photocatalytic performance [J]. Applied surface science, 2017, 391, 194-201.
- [18] KOZAKOVA Z, KURITKA I, KAZANTSEVA N E, et al. The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation

- tions, 2015, 44: 21099-21108.

with the structural and magnetic properties[J]. Dalton transac-

76

- [19] LOU X W, ARCHER L A, YANG Z C. Hollow micro/nanostructures: synthesis and applications [J]. Advanced materials, 2008, 20:3987-4019.
- [20] FAN X,ZHANG Z,LI G, et al. Attachment of solid particles to air bubbles in surfactant-free aqueous solutions [1]. Chemical
- engineering science, 2004, 59(13): 2639-2645.
- [21] SKRABALAK S E, WILEY B J, KIM M, et al. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent[J]. Nano letters, 2008, 8:2077-2081.

第 36 卷

[22] PENG Q, DONG Y J, LI Y D.ZnSe semiconductor hollow microspheres[J]. Angewandte chemie international edition, 2003, 42(26);3027-3030.

Synthesizing FeMoO₄ hollow microspheres with gas template method and its photocatalytic reduction of Cr (VI)

WANG Yin LIANG Chennan YANG Zixin CHEN Hao

College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract FeMoO₄ hollow microspheres as eco-friendly materials with the visible-light activity were prepared from FeNO₃ and (NH₄)₆Mo₇O₂₄ through a solvent-thermal method using ethylene glycol and HNO₃ mixture as solvents. Crystal structures, compositions and morphologies of the materials obtained were characterized by X-ray diffraction, transimission electron microscope, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller adsorption isotherm. A possible forming mechanism of FeMoO₄ hollow microspheres was proposed that lamellar FeMoO₄ was generated and assembled into hollow microspheres on gas templates. FeMoO₄ hollow microspheres had good adsorbing-reducing ability for Cr ($\overline{\text{M}}$) under visible light, with the reduction behavior of Cr ($\overline{\text{M}}$) following a first-order kinetics with the rate constant 2.15 ×10⁻² min⁻¹ at pH of 2. The results of X-ray diffraction, inductively coupled plasma mass spectrometry and the cycling tests showed that the material was stable and consistently photoactive during use.

Keywords FeMoO₄; hollow microsphere; photocatalysis; Cr(VI)

(责任编辑:陆文昌)