

铁电极化增强C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料光催化性能的研究 ——推荐一个综合化学实验

周鑫¹, 张志¹, 杨赟², 杨水金^{1,*}

¹湖北师范大学化学化工学院, 湖北 黄石 435002

²汉江师范学院化学与环境工程学院, 湖北 十堰 442000

摘要: 本文围绕环境问题设计了一个综合化学实验。制备了C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料, 并对其施加直流电压进行电极化处理, 通过扫描电镜和X射线粉末衍射等表征得出电极化法不影响材料的形貌和组成结构, 并且能有效增强复合材料的光催化降解活性。本实验实现了化学、环境、能源与材料等多学科交叉融合, 实验可操作性强且绿色环保。通过实验改进和仪器表征, 激发学生的科研热情, 培养创新思维和动手能力。

关键词: 光催化; 铁电极化; 综合化学实验; 综合应用与创新能力

中图分类号: G64; O643.3

A Study on the Enhancement of Photocatalytic Performance in C/Bi/Bi₂MoO₆ Composites by Ferroelectric Polarization: A Recommended Comprehensive Chemical Experiment

Xin Zhou¹, Zhi Zhang¹, Yun Yang², Shuijin Yang^{1,*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002, Hubei Province, China.

² College of Chemistry and Environmental Engineering, Hanjiang Normal University, Shiyan 442000, Hubei Province, China.

Abstract: This study presents a comprehensive chemical experiment designed around environmental issues. The C/Bi/Bi₂MoO₆ composites were prepared and electropolarized by applying direct current voltage. Characterizations, including scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction, revealed that the electropolarization process does not alter the morphology and compositional structure of the materials, and effectively enhances the photocatalytic degradation activity of the composites. This experiment facilitates interdisciplinary integration, encompassing chemistry, environment, energy and materials science, offering strong operability and eco-friendliness. Through experimental improvement and instrumental characterization, the study aims to stimulate students' enthusiasm for scientific research and cultivate innovative thinking and practical abilities.

Key Words: Photocatalysis; Ferroelectric polarization; Comprehensive chemical experiments; Integrated applications and innovation abilities

习近平总书记在建设教育强国第五次集体学习中强调, “建设教育强国, 龙头是高等教育”^[1]。高等院校作为教育领域的重要组成部分, 承担着培养优秀人才和推动国家事业发展的重要责任。对化学专业学生而言, 其不仅需要扎实的化学理论基础, 还需要具备良好的实验技能、科学思维和

收稿: 2023-10-09; 录用: 2023-11-06; 网络发表: 2023-11-16

*通讯作者, Email: yangshuijin@hbnu.edu.cn

基金资助: 2022年湖北省教育厅教学研究项目(2022352); 2023年湖北师范大学研究生创新科研重点项目(2023Z050)

科学探究能力。综合化学实验不仅是化学理论教学的重要补充，也能增强学生的实验操作技能和科学素养，提高其解决问题的能力。因此，开展综合化学实验是提升化学专业学生综合能力的重要举措。传统的综合化学实验案例越来越不能满足学生能力发展的需求，有必要筛选和整理当前热点科研成果作为实验教学案例，拓展学生专业思维的同时提升学生学习兴趣和创新能力，厚植化学专业素养^[2,3]。

能源与环境问题是全世界关注的焦点，人类面对环境污染、能源紧缺的双重问题，该如何解决呢？光催化是一门涉及光照下光反应和催化反应的交叉学科，光催化降解是利用光催化剂在光照条件下将有机污染物分解为无害物质的技术，具有高效且绿色环保的优点。有许多研究者结合创新型人才培养的要求，将光催化材料制备和性能研究开发成综合性实验案例，供学生开展科研训练，极大地激发学生探究兴趣和动手能力，调动学生科研热情^[4,5]。受此启发，笔者结合本课题组对 Bi_2MoO_6 基光催化材料的研究，设计开发出能够突出学生创新能力的综合化学实验。 Bi_2MoO_6 虽然有独特的层状结构，但光催化实际应用效果并不理想，主要是 Bi_2MoO_6 的光吸收范围与光生载流子复合率较高导致，科学家们也致力于寻求方法解决这一问题^[6]。近年来，铁电材料受到广泛关注，许多研究表明电极化效应能够有效提升半导体本体与表面电荷的分离，也有许多研究者将铁电极化应用于光催化材料改性研究^[7]。因此，设计综合实验组织学生探究铁电极化手段能否提升 Bi_2MoO_6 光催化剂活性具有重要意义。测试催化剂光催化活性还需要选择合适的污染物试剂，通过查阅资料了解到我国抗生素使用泛滥，抗生素污染对生态环境和人类健康构成了潜在威胁。其中，环丙沙星(CIP)是常用抗生素之一，多用于防治细菌感染，通常在人类和动物使用后以不完全吸收和代谢的方式排出，进入自然水体后导致水环境污染^[8]。双酚A(BPA)属于内分泌干扰素，也会对生物体内分泌系统产生干扰^[9]。因此，本实验选取环丙沙星和双酚A为模拟污染物，对催化剂活性进行测试。

本文基于已公开发表的研究成果^[9]——“铁电极化效应促进电荷分离以提高光催化降解效率”，结合材料化学、催化化学和环境科学的教学内容，设计了一个应用研究型综合化学实验，主要分为C/Bi/ Bi_2MoO_6 复合材料的制备、材料表征和光催化性能测试三个部分，每部分内容安排适中，均可独立开展教学。学生通过“提出问题—作出假设—设计实验—实验验证—得出结论—总结反思”体会科学探究的一般过程，增强科学素养，为学生后期开展创新实验打下基础。本实验设计的特点和优势主要体现在以下方面：第一，对 Bi_2MoO_6 基光催化材料的改性方法有许多种，学生可以通过查阅文献资料，小组合作设计其他改性方案进行探究。另外，光催化活性测试可以采用有色污染物(罗丹明B、亚甲基蓝等)进行。给予学生对实验进行大胆改进和创新的空间，落实综合应用与创新能力的培养；第二，本实验将铁电极化效应应用于光催化剂性能研究，拓宽学生对电极化现象的认识，同时，本实验也可作为大学无机化学中金属键理论与能带理论学习后的拓展实验；第三，大学生的培养不能仅仅停留在大学阶段，也应该注重终身学习和专业发展，本实验通过结合科技前沿知识，让学生了解化学研究方法和现代实验技术的应用，提升实验操作能力，让学生意识到持续学习、关注最新研究成果与技术进展的重要性。

1 实验目的

通过本实验的开展，学生进一步了解光催化技术的基本原理和发展前景，熟悉电极化手段对催化剂性能的改进，在一系列材料表征基础上提升学生实验操作能力和创新能力，促进学生专业发展。因此，本实验对学生最终达到的能力要求如下：

- (1) 能够检索和查阅文献，了解 Bi_2MoO_6 基光催化剂研究发展现状；
- (2) 熟悉制备C/Bi/ Bi_2MoO_6 催化剂的原理及方法，掌握电极化手段及其原理；
- (3) 了解扫描电镜、X射线粉末衍射和光催化活性测试等表征手段的基本原理与操作方法；
- (4) 学会设计实验方案，掌握实验数据处理方法和作图技巧。

2 实验部分

2.1 实验原理

电极化前后C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料可能的光催化机理如图1所示。在可见光照射下, Bi₂MoO₆中的电子被激发至其导带上, 空穴则留在价带上。由于Bi₂MoO₆的导带电位比金属Bi的费米能级(-0.17 eV)及标准氧化还原电势O₂/·O₂⁻(-0.046 eV)更负, 因此有利于促进光生电子的转移, 金属Bi上的电子可以与O₂结合生成·O₂⁻。此外, Bi₂MoO₆价带上的光生空穴迁移至碳层的杂化能级上, 使得复合体系的表面电荷得到了一定的分离, 但体内电荷复合依然严重。在C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料的内部结构中, 离子基团的非中心对称排列促使表面一个边缘(C⁺区域)带正电荷, 而另一边边缘(C⁻区域)带负电荷, 形成一个从C⁺指向C⁻域的极化电场。经过电极化处理后, 极化电场逐渐均匀分布, 半导体内的电子和空穴分别被吸引至C⁺和C⁻两侧, 促进了Bi₂MoO₆体内电荷的分离。最后, 生成的h⁺和·O₂⁻将污染物, 矿化成无毒无害的CO₂和H₂O, 达到光催化降解污染物的效果。

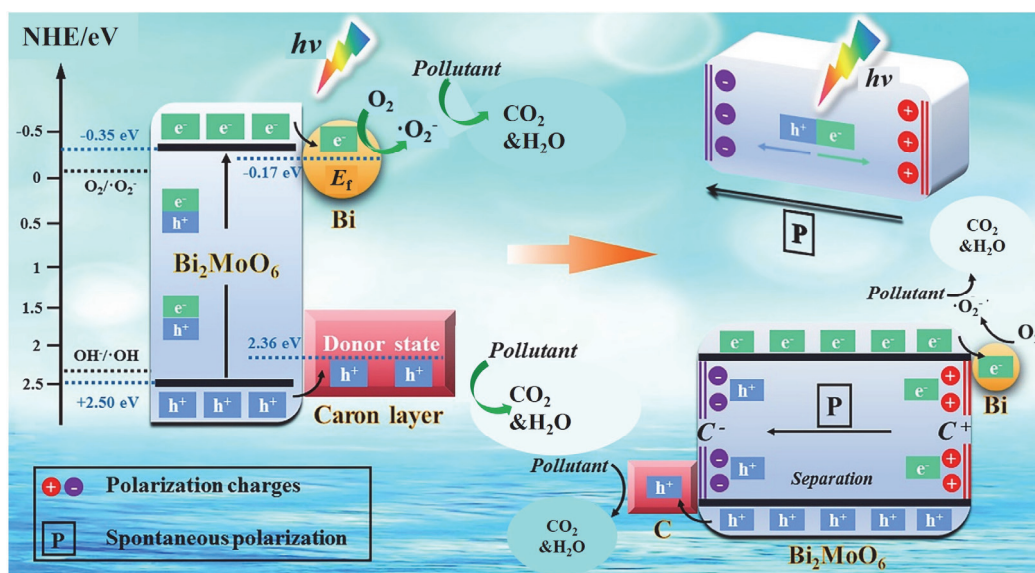


图1 电极化前后C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料光催化电荷转移机理

2.2 实验试剂

本实验所用到的实验试剂均为分析纯, 主要有: 五水合硝酸铋(阿拉丁试剂有限公司)、二水合钼酸钠(国药集团化学试剂有限公司)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA; 上海麦克林生化科技有限公司)、乙二胺四乙酸(EDTA; 国药集团化学试剂有限公司)、双酚A (BPA; 阿拉丁试剂有限公司)、环丙沙星(CIP; 上海安耐吉化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津化学试剂有限公司)、乙二醇(天津化学试剂有限公司)等。

2.3 实验仪器

本实验主要用到的仪器有: X射线粉末衍射仪(德国布鲁克有限公司, D8 Advance)、扫描电镜(卡尔·蔡司有限公司, Zeiss Gemini 300)、300 W氙灯(北京中教金源公司, CEL-HXF300)和紫外-可见分光光度计(日本日立有限公司, U-3010)。

其他仪器和用品有: 若干个小烧杯(50 mL)、500 mL容量瓶、FTO导电玻璃、胶头滴管、称量纸、电子天平、磁力搅拌器、高压反应釜(50 mL)、烘箱、直流电源。

2.4 实验步骤

2.4.1 C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料的制备

实验流程如图2所示。主要利用EDTA-Bi前驱物同时将碳层和金属Bi引至Bi₂MoO₆。首先, 将

10 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和10 mmol EDTA分别溶于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液，用14% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 $\text{pH} = 6.5$ ，将上述混合液在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥24 h即获得EDTA-Bi前驱体。

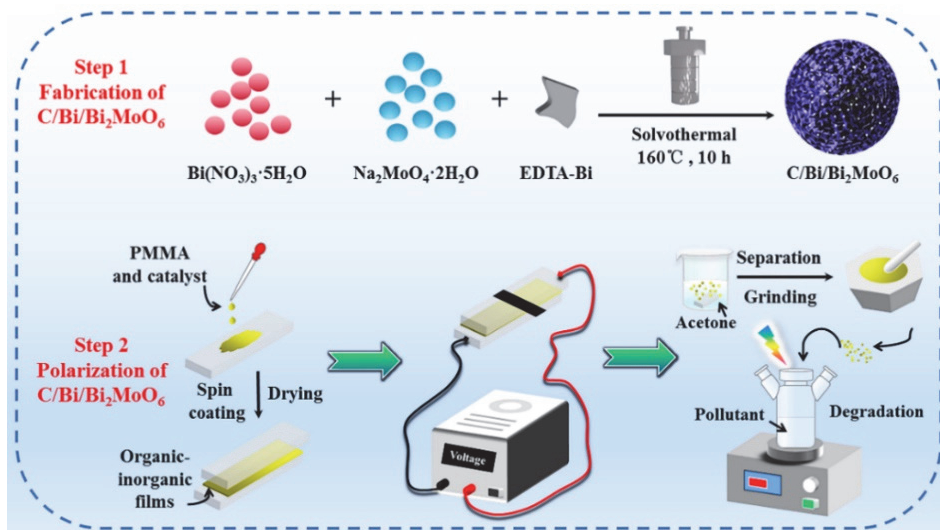


图2 C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料的制备及其电极化流程示意图

取3.5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和1.75 mmol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于5 mL的乙二醇，将两种溶液混合并搅拌均匀，向溶液中缓慢滴加20 mL无水乙醇并充分反应。之后加入一定量制备好的EDTA-Bi前驱体，快速搅拌约30 min。最后将混合液转移至45 mL的反应釜中并密封，在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应10 h。待高压釜冷却至室温后，打开反应釜并收集沉淀，用去离子水和乙醇各洗涤三次，在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥后即得到产物C/Bi/Bi₂MoO₆。EDTA-Bi前驱体和所得到Bi₂MoO₆的质量比分别为2.5%、5%和10%时，记为CBMO-2.5、CBMO-5和CBMO-10。

2.4.2 C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料的极化过程

称取0.025 g PMMA并溶解于25 mL乙酸乙酯中，再加入0.5 g已制备的C/Bi/Bi₂MoO₆催化剂，搅拌30 min后将悬浊液涂在FTO导电玻璃上，干燥后形成有机-无机复合膜，并在导电玻璃两端接入30 V的直流电压。通电电极化1 h后，将FTO导电玻璃放入丙酮中，收集沉淀物，在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥后研磨，得到的极化材料分别标记为PCBMO-2.5、PCBMO-5和PCBMO-10。

2.4.3 BPA和CIP两种污染物溶液的配制

选定两种无色物质为模拟污染物，分别为内分泌干扰素双酚A (BPA)和医用抗生素环丙沙星 (CIP)。分别称取0.005 g BPA和CIP于50 mL烧杯中，加入30 mL去离子水搅拌溶解并转移至500 mL容量瓶中，再用去离子水洗涤玻璃杯和烧杯三次，将洗涤液转入容量瓶中，向容量瓶中加入去离子水，定容至500 mL，最终制得 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟污染物溶液。

2.4.4 光催化活性测试

利用光源为300 W的氙灯(用滤光片去除波长 $< 420 \text{ nm}$ 的光)进行实验。称取0.02 g催化剂与50 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 污染物溶液充分混合，在暗光条件下搅拌30 min使其达到吸附-解吸平衡^[9]。接着打开氙灯，每隔30 min用胶头滴管取样，每次取约2 mL的溶液于离心管中，在高速离心($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)机中滤去沉淀物，收集上层清液，共取样4组。最后利用紫外-可见分光光度计测试液体的吸光度并记录。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

通过扫描电镜(SEM)表征研究光催化剂的微观形貌特征。由图3可见，纯Bi₂MoO₆是由纳米片自

组装的花状微球结构，直径约3 μm 。在引入非金属C和半金属Bi之后，C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料仍呈现出微球形貌。经过直流电压电极化后，球体的花瓣向外部略有扩张，但C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料微观形貌没有发生明显变化，表明电极化不会明显改变材料的形貌。

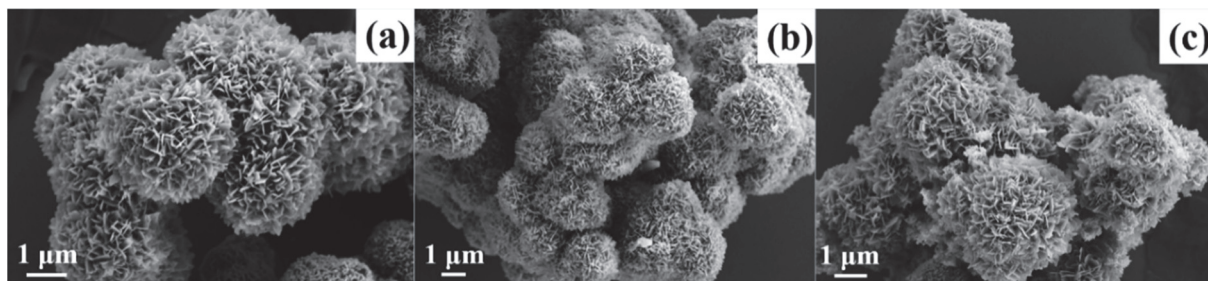


图3 Bi₂MoO₆ (a)、CBMO-5 (b)和PCBMO-5 (c)的扫描电镜图像

3.2 物相分析

图4为催化剂样品的X射线粉末衍射实验(XRD)，所有的样品均有尖锐的衍射峰且无其他杂质峰，说明所制备的材料纯度和结晶度较高。在PCBMO-5的衍射结果中，并无PMMA的特征峰，这也说明了样品的高纯度。同时，通过与正交晶型的Bi₂MoO₆ (JCPDS 21-0102)标准卡片对比，纯Bi₂MoO₆存在明显的特征峰。其中在 $2\theta = 31.46^\circ$ 出现的一个较小衍射峰对应于Bi (JCPDS 51-0765)的(120)晶面^[10]。除此以外，还可以发现极化前后的CBMO-5和PCBMO-5材料的特征峰位置与强度均没有发生明显改变，说明电极化法具有无损性。

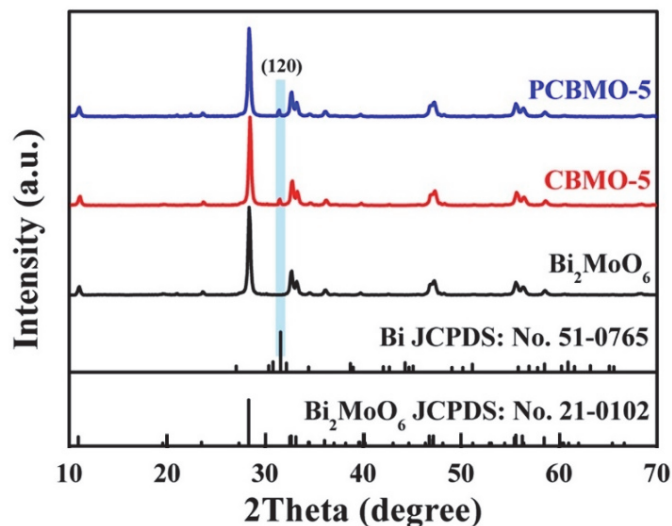


图4 不同样品的XRD图

3.3 光学性质分析

通过紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)分析催化剂的光响应范围，如图5所示，从图5(a)可以看出Bi₂MoO₆在400–800 nm的可见光范围有吸收特性，在覆盖碳层和沉积金属Bi之后(样品CBMO-5)，催化剂的光吸收范围拓宽，这是由于碳层的修饰和金属Bi的等离子体效应(SPR)共同促进光吸收。如图5b所示，利用 $(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n$ 方程对材料的禁带宽度进行计算，其中 $n = 1$ ， α 为吸收系数， A 为常数^[11]，得出Bi₂MoO₆、CBMO-5和PCBMO-5的带隙值分别为2.85、2.68和2.62 eV。Bi₂MoO₆的导带电势(E_{CB})与价带电势(E_{VB})可通过下列公式计算得出：

$$E_{VB} = X - E_c + 0.5E_g$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g$$

其中 X 是半导体的电负性, 定义为组成原子电负性的几何平均值, E_c 是氢元素上自由电子的能量(约4.5 eV)^[8], Bi_2MoO_6 的 X 值为5.51 eV^[12]。最终得出 Bi_2MoO_6 的 E_{VB} 和 E_{CB} 值分别为2.43和-0.42 eV。继续通过价带X射线光电子能谱(VB-XPS)表征对样品的价带电位进一步分析(见图6), 可以发现CBMO-5和PCBMO-5样品的价带电势值分别为2.39和2.35 eV, 说明电极化过程对光催化剂的能带结构影响很小, 样品能够良好地维持原有的光学性质。

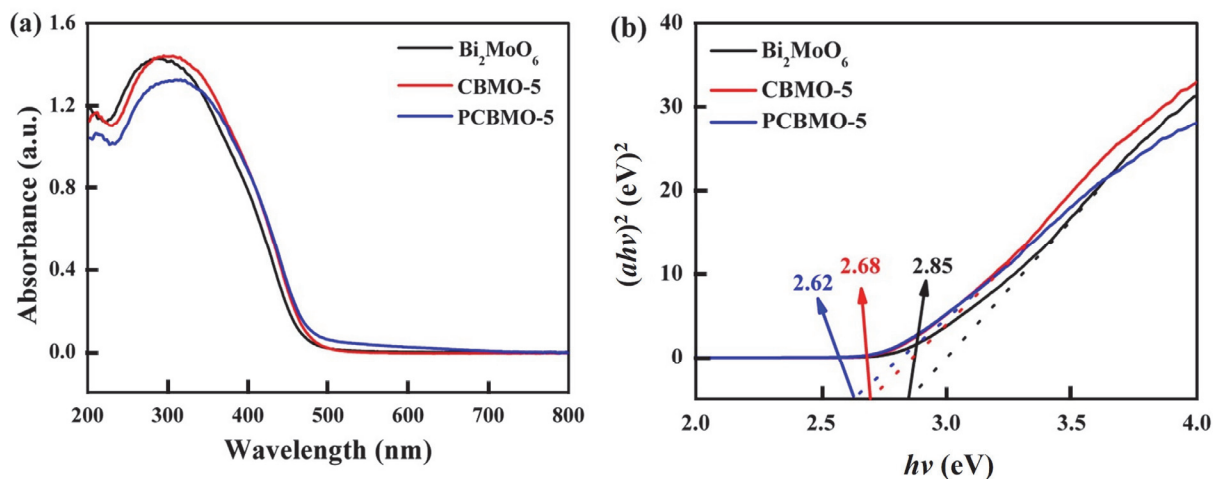


图5 不同样品的紫外-可见漫反射光谱图

电子版为彩图, 后同

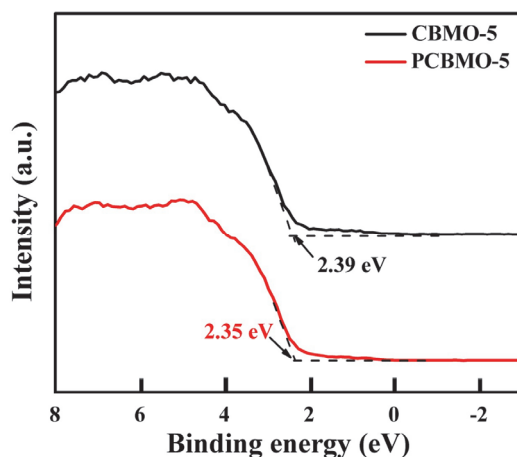


图6 CBMO-5和PCBMO-5的价带XPS能谱

3.4 光催化降解性能分析

探究了不同样品对模拟污染物BPA和CIP催化降解效果。对比图7(a)和图7(c)可知, 极化后的样品PCBMO-5催化降解效果最好, 降解率达90%。对曲线进一步处理, 由图7(b)和图7(d)可知, BPA和CIP的降解过程都遵循拟一级动力学模型($\ln(C/C_0) = -kt$), 经过极化后的样品PCBMO-5降解两种污染物的速率常数分别为0.0164和0.0175 min^{-1} , 都优于其他催化剂。由此可见, 通过铁电极化可以提升催化剂的光催化降解效果。

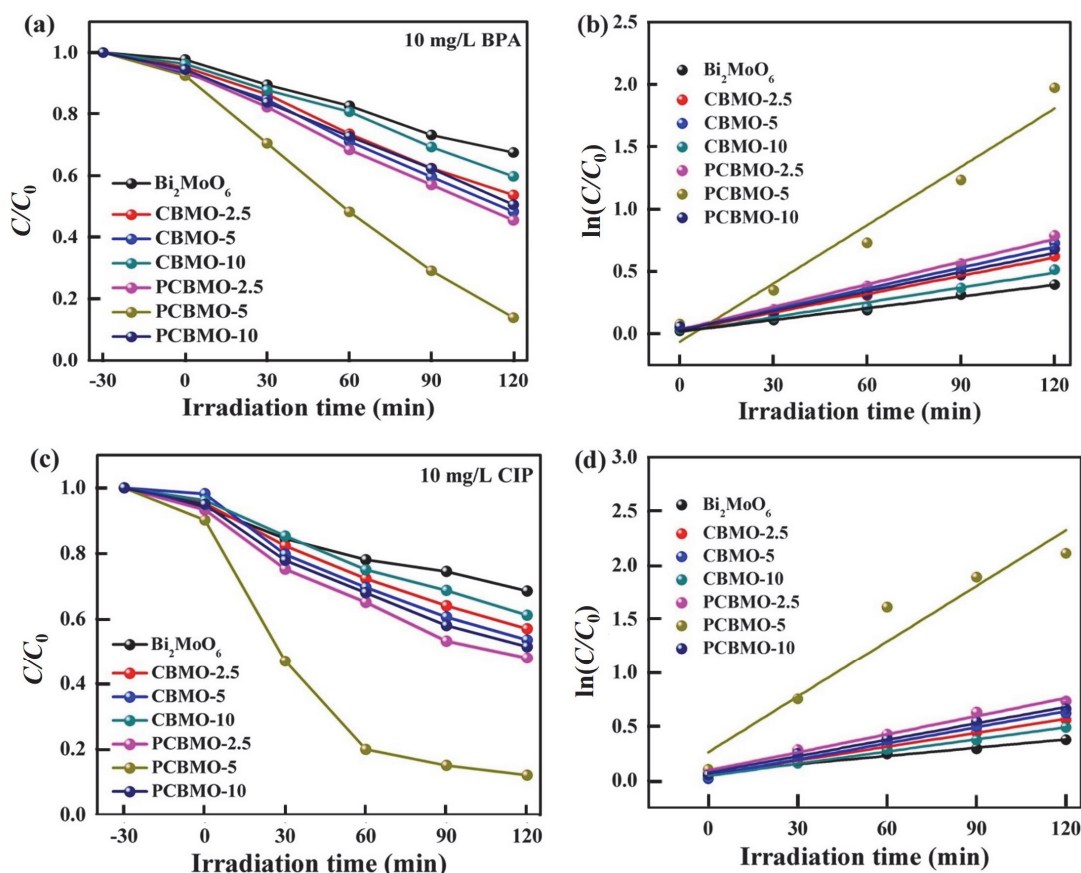


图7 不同催化剂样品光催化降解BPA的效果图(a)以及对应的伪一级动力学线性模型(b);
不同催化剂样品光催化降解CIP的效果图(c)以及对应的伪一级动力学线性模型(d)

4 教学建议

针对该实验提出以下几条教学建议:

(1) 本实验可分为19个课时进行(参考表1), 提倡教师采用启发式教学, 发挥学生主体性引发学生深度思考。在开展实验前, 建议学生以小组为单位, 围绕水资源中抗生素污染的危害及常用的处理办法、光催化发展现状和 Bi_2MoO_6 光催化材料性能改进(元素掺杂、异质结改性和贵金属沉积)等问题查找文献资料, 进行文献汇报, 了解光催化的基本原理及在环境治理领域的应用前景, 锻炼学生对文献检索工具的使用。

(2) 教师带领学生认识铁电材料, 了解铁电工程的发展以及铁电极化对光催化材料的改性研究, 学生小组讨论设计实验方案, 列出实验试剂和仪器清单。这一环节可以培养学生的实验设计和创新能力。

表1 实验课时安排

实验内容	课时安排/课时	实验内容	课时安排/课时
学生分小组进行文献汇报	1	催化剂样品的XRD表征	2
讲解光催化实验原理和方案设计	1	催化剂样品的DRS测试	2
制备C/Bi/ Bi_2MoO_6 复合材料	3	催化剂样品的VB-XPS测试	2
对复合材料进行极化	2	样品光催化活性测试(分别降解CIP、BPA)	3
催化剂样品的SEM测试	2	实验总结与反思	1

(3) 教师在指导学生进行催化剂制备时, 教师要注意讲解实验仪器使用注意事项, 避免安全事故发生, 让学生树立安全意识。实验时间管理也是实验设计中不可忽视的环节, 教师需要根据实验室实际情况, 合理安排实验时间和任务。例如在本实验中, 制备EDTA-Bi前驱体的反应条件是100 °C下干燥24 h, C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料需要用到高压反应釜, 在160 °C条件下反应24 h, 建议学生制备混合液后在教师指导下统一放置在烘箱中, 并设置温度和时间。时间较长的实验也可以过夜反应(建议在有值班的高温反应实验室内进行)。复合材料电极化过程中, 需要通电1 h, 教师在此期间可以讲解SEM、XRD等材料表征手段的方法和原理, 灵活安排时间。

(4) 指导学生进行材料表征时, 应当对仪器使用方法和实验目的进行细致讲解, 帮助学生掌握化学实验手段。实验结果处理也是重要环节, 建议教师讲解和示范实验结果数据处理, 要求学生利用Origin软件对实验结果进行分析, 掌握作图技巧, 并完成实验报告。

(5) 总结反思能够加深学生对所学知识的理解和掌握, 提高自我认知和问题解决能力。实验结束后建议教师组织学生就实验过程产生的问题进行交流讨论, 对优秀实验报告进行表彰, 另外, 对该实验感兴趣的学生还可加入教师研究课题组, 进一步进行实验探究并发表论文, 提升科研水平。

(6) 如果时间充裕, 还可以通过XPS对上述催化剂的元素组分及化学价态进行分析, 探究电极化法是否影响催化剂所含元素的价态, 是否与XRD、SEM结果相吻合, 进一步佐证材料的成功合成。

5 实验注意事项

在实验过程中需要注意以下几点:

(1) 由于氙灯光源具有强烈的光输出, 进入实验室须穿实验服, 佩戴护目镜, 光源运行中, 切勿直视出光口;

(2) 本实验涉及高温高压反应, 指导教师应示范反应釜的使用方法和强调注意事项, 反应结束后待反应釜冷却至室温, 再打开釜盖取出内衬;

(3) 在材料制备、表征及光催化活性测试中, 均须在教师指导下使用实验仪器, 以免操作不当引起仪器故障;

(4) 复合材料的极化过程中, 注意悬浊液均匀涂在FTO导电玻璃上, 使用直流电源时注意用电安全。

6 结语

本实验基于铁电极化对光催化材料的改性研究, 要求学生首先制得C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料, 再与PMMA构建有机-无机复合膜材料后, 对其施加直流电压进行电极化处理, 最后通过SEM、XRD、UV-Vis DRS和价带XPS对材料进行表征, 通过光催化活性测试结果显示铁电极化能够有效增强C/Bi/Bi₂MoO₆复合材料光催化性能。学生通过调研文献、设计方案、完成实验和表征材料的过程, 进一步熟悉实验仪器的操作流程, 提高实验动手能力, 培养综合应用与创新能力。本实验设计符合安全、绿色和环保要求, 能够很好地培养大学生科学素养和研究能力。

参 考 文 献

[1] 习近平在中共中央政治局第五次集体学习时强调:加快建设教育强国 为中华民族伟大复兴提供有力支撑. [2023-05-29].

http://www.moe.gov.cn/jyb_xwfb/s6052/moe_838/202305/t20230529_1061907.html

[2] 何田, 尹守春, 李博. 大学化学, 2020, 35 (9), 126.

[3] 谢浩源, 肖伟英, 唐舒如, 邓欣, 谭竞, 吕泽成, 陈作义, 刘文婷, 许伟钦. 大学化学, 2023, 38 (2), 227.

[4] 李泽胜, 何伟月, 吴泽锋, 黄泽涛, 程辉成, 周建敏. 化学教育(中英文), 2021, 42 (4), 69.

[5] 张晓丽, 关新新, 李朝辉, 郑修成. 大学化学, 2020, 35 (9), 152.

[6] Zou, C. T.; Liang, M. J.; Yang, Z. Y.; Zhou, X.; Yang, Y.; Yang, S. J. *Nanotechnology* 2020, 31, 345604.

- [7] 邹晨涛, 张志, 廖文静, 杨水金. 无机化学学报, **2020**, *36* (9), 1717.
- [8] 周鑫, 张志, 陈飘, 杨水金, 杨赟. 无机化学学报, **2022**, *38* (9), 1716.
- [9] Zhang, Z.; Zou, C. T.; Yang, S. J.; Yang, Z. Y.; Yang, Y. *Chem. Eng. J.* **2021**, *410*, 128430.
- [10] Ma, T. J.; Wu, J.; Mi, Y. D.; Chen, Q. H.; Ma, D.; Chai, C. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *183*, 54.
- [11] 张田, 邹正光, 何金云, 龙飞, 王吉林, 莫淑一. 无机化学学报, **2017**, *33* (6), 954.
- [12] Lv, J. L.; Dai, K.; Zhang, J. F.; Lu, L. H.; Liang, C. H.; Ge, L. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *391*, 507.