

镂空 Bi_2MoO_6 微球的制备及其对氧氟沙星抗生素的降解性能

王静玲¹ 董曼茹¹ 张起程¹ 林文松^{*,1} 邢 跃²

(¹ 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

(² 南京理工大学材料工程学院, 南京 210094)

摘要: 以钼酸钠以及五水合硝酸铋为原料, 采用醇热法及高温退火制备了镂空 Bi_2MoO_6 微球光催化剂。采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、物理吸附分析仪、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)、荧光光谱分析(PL)以及电化学测试等分析方法分别对制备材料的晶体结构、微观形貌、比表面积和光学特性进行表征。以氧氟沙星(OFX)水溶液作为目标降解物, 在可见光照射的条件下, 探究了 Bi_2MoO_6 对 OFX 的光催化降解性能。实验结果表明: 醇热法合成的球状钼酸铋的平均直径为 500 nm, 镂空结构使得球状 Bi_2MoO_6 的比表面积提高到片状 Bi_2MoO_6 的 5 倍。更大的比表面积为光催化提供了大量的吸附位点, 在 120 min 的可见光辐射下, 投放量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Bi_2MoO_6 对 pH=7、浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OFX 水溶液的降解效率可达 64%, 而片状 Bi_2MoO_6 仅为 31%。镂空球状的 Bi_2MoO_6 在强碱性环境具有优异的光催化效果, 对 OFX 的降解率达到 79%, 在强碱性环境中, 具有更优的光催化降解性能。

关键词: 钼酸铋; 镂空微球; 醇热法; 光催化; 氧氟沙星

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)05-0827-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.098

Preparation of Bi_2MoO_6 Microspheres with Hollow Structure and Degradation Performance of Ofloxacin Antibiotics

WANG Jing-Ling¹ DONG Man-Ru¹ ZHANG Qi-Cheng¹ LIN Wen-Song^{*,1} XING Yu²

(¹School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(²School of Materials Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Hollow microsphere Bi_2MoO_6 photocatalyst was prepared by alcohol synthesis and high temperature annealing using sodium molybdate and lanthanum nitrate pentahydrate as raw materials. The microstructure, specific surface area and optical characteristics of as-prepared Bi_2MoO_6 were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), physical adsorption analyzer, ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-Vis DRS), fluorescence spectroscopy (PL) and electrochemical test. The photocatalytic performance of Bi_2MoO_6 on the aqueous solution of ofloxacin (OFX) was investigated under the visible light. The results show that average diameter (500 nm) of the hollow Bi_2MoO_6 was synthesized with as more 5 times of the specific surface area as the sheet Bi_2MoO_6 . The hollow Bi_2MoO_6 provides a large number of adsorption sites for reactants. The degradation rate of OFX (pH=7, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) by $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hollow Bi_2MoO_6 reach 64% under 120 min visible light irradiation, while the sheet Bi_2MoO_6 under the same conditions was only 31%. The hollow spherical Bi_2MoO_6 showed the excellent photocatalytic capacity in strong alkaline environment, and the degradation rate of OFX reached 79%, which has a high utilization value in alkaline environment.

Keywords: bismuth molybdate; hollow microspheres; alcohol synthesis; photocatalysis; ofloxacin

收稿日期: 2019-10-21。收修改稿日期: 2020-02-28。

*通信联系人。E-mail: wslin@sues.edu.cn

0 引言

氟奎诺酮类药物(FQs)如诺氟沙星(NOR)、氧氟沙星(OFX, $C_{18}H_{20}FN_3O_4$)、环丙沙星(CIP)、恩诺沙星(ENR)、沙拉沙星(SAR)等,具有抑制细菌 DNA 螺旋酶合成作用,被广泛用为医疗和养殖业的有效抗菌剂^[1]。然而,FQs 药物进入人和动物体内后并不能完全被吸收,大部分以原形或代谢物形式经粪便排出体外进入生态链,对海洋和陆地生物造成了严重的威胁。其中,OFX 为第三代氟喹诺酮类抗生素,主要用于治疗呼吸系统疾病和细菌感染。但 OFX 具有许多严重的副作用,例如肌腱损伤和周围神经病变^[2],产生严重的精神疾病不良反应,在水生环境中暴露于抗菌剂残留的细菌可能会进行基因修饰,从而产生对 OFX 本身免疫的微生物。显然,OFX 的广泛使用会严重危害健康和环境。在自然环境中,OFX 的主要降解途径一般为直接、间接和自敏化光降解,但自然水体中存在的阳离子(Ca^{2+} , Fe^{3+})、 NO_3^- 、以及溶解性有机物往往严重阻碍了 OFX 的光降解^[3]。同时由于其抵抗水解、热分解和生物降解,一般的传统水处理工艺很难将其完全去除。因此,研究去除这些抗菌化合物已经成为近年来环境处理工作的重点对象之一。王晓丽等^[4]制备的中空微球 $LaVO_4$ 光催化剂在 500 W 氙灯照射 7 h 后对四环素有明显的降解效果。Kundu 等^[5]利用 Ni 掺杂 TiO_2 纳米粒子在太阳光辐射 200 min 后可使 OFX 水溶液有明显的降解。龙菲妃等^[6]制备的石墨量子点与 Bi_2WO_6 复合材料在 500 W 氙灯照射 1 h 后对环丙沙星表现出优异的降解效果。因此采用光催化剂去除残留抗生素是一个有效的途径。

近年来,Bi 基半导体光催化剂备受关注,许多研究小组相继研发了 Bi_2MO_6 ($M=Cr, Mo$ 和 W)、 $BiVO_4$ 、 $BiOX$ ($X=Cl, Br$ 和 I)、 $BiPO_4$ 、 $(BiO)_2CO_3$ 和 $BiFeO_3$ 等催化剂,将其应用于废水中染料以及一些酚类的降解^[7]。Kaur 等^[8]报道称在 150 min 的可见光照射下, Bi_2WO_6 可使左旋 OFX 降解 80%。Gupta 等^[9]报道了 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $Ag/AgBr/BiOBr$ 催化剂在 90 min 内可将 $pH=8$ 的左旋 OFX 降解 74%。在众多的多相光催化剂中, Bi_2MoO_6 因其本质具有有趣的 2D 层结构、较低的禁带宽度(2.5~2.7 eV)以及不同形态结构(片层、纤维、微球、花状)等优点被认为是一种重要的光催化材料^[10-12]。张琴等^[13]以 $BiOI$ 为自牺牲模板,通过原位转化法制备得的中空微球结构 Bi_2MoO_6 对罗丹明

具有优异的光催化性能。董亚娜等^[14]采用表面活性剂辅助水热合成法制备了花瓣状 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$,对 CCl_4 表现出优异的光催化效果。Ma 等^[15]制备了 WO_3 电极支撑的剥离薄 Bi_2MoO_6 纳米片,用于增强光电化学中的水分解。到目前为止,对钼酸铋降解有机染料和苯酚的研究比较多,然而对激素类、抗生素和全氟化合物等污染物的研究很少。

在本研究中,采用简单的醇热法合成镂空微球结构的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$,利用 XRD、FTIR、FESEM、HRTEM、UV-Vis DRS、PL 以及电化学测试等对材料的晶体结构、形貌和光学性能进行研究,并将该催化剂用于水溶液中 OFX 的可见光降解。

1 实验部分

1.1 Bi_2MoO_6 的制备

称取 2.425 g $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ 溶解在 25 mL 浓度为 99% 乙二醇溶液中,配制成铋盐溶液,以 $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ 为钼源合成钼酸铋。典型的,按 Bi 与 Mo 物质的量之比 $n_{Bi}:n_{Mo}=2:1$ 称取适量的 $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ 溶解在 50 mL 浓度为 99.7% 的乙醇溶液中,将铋盐溶液加入到乙醇溶液中混合搅拌均匀,最后加入 5 mL 浓度为 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液。混合溶液在室温下封口搅拌 1 h 后转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜,控制反应釜容量不能超过 75%。加热到 160 °C 保温 24 h,待冷却至室温后,将黄褐色沉淀物用乙醇或去离子水反复离心洗涤 3~5 次,60 °C 干燥 12 h 后转箱式炉 500 °C 煅烧 2 h,获得淡黄色粉末避光保存。

称取 2.425 g $Bi(NO_3)_3\cdot 5H_2O$,加入 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸,将其配成 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铋盐水溶液。按 $n_{Bi}:n_{Mo}=2:1$ 称取适量的 $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ 制成钼酸钠水溶液,并加入 0.5 g 十六烷基三甲基溴化铵,混合搅拌均匀,得到铋盐溶液。将铋盐溶液转移至钼盐溶液中,充分搅拌 1 h 后转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜,液体容量不超过反应釜体积的 75%。然后将反应釜在 160 °C 的烘箱中保温 24 h 后,离心干燥得到的沉淀物在 500 °C 空气中煅烧 2 h,得到另一组淡黄色粉末。

1.2 材料表征

采用射线衍射仪(XRD,荷兰 Panalytic X, $Cu\ K\alpha$ 射线,波长 0.154 18 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$)和红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iN10)对样品的物相进行分析。采用

场发射扫描电镜 (SEM, FEI Nova SEM 450, 10kV) 和透射电镜 (TEM, JEOL JEM-2100F, 200 kV) 对样品的微观形貌和晶体结构进行分析。采用物理吸附分析仪 (Micromeritics ASAP 2460) 测定粉体的比表面积。利用配备光学积分球的紫外可见分光光度计 (UV-Vis DRS, Shimadzu UV 2600) 测定样品的透光率, 对合成样品的能带结构进行分析。利用辰华 CHI 660E 电化学工作站和荧光光谱仪 (PL, Hitachi F-7000 FL) 分析样品受光激发后电子产生和复合效率。

1.3 光催化性能测试

光催化性能测试以水体系中 OFX 作为目标降解物, 采用 300 W 氙灯为光源, 通过紫外可见分光光度计 (UV-N5000plus, 佑科) 检测 OFX 的吸光度, 从而计算反应降解率, 以目标溶液的降解效率的来研究样品的光催化活性。称取一定量的样品粉末分散在 50 mL、浓度分别为 20、10、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OFX 溶液中, 在黑暗条件下磁力搅拌 40 min 以达到吸附平衡。然后用 300 W 的氙灯照射, 每隔 10 min 取 5 mL 的溶液, 离心分离后在紫外分光光度计上测其吸光度 (最大吸收波长为 289 nm), 利用公式 $D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$ (式中 D 表示 OFX 的降解率, C_0 表示 OFX 的初始浓度, C_t 表示反应 t 时间时 OFX 的浓度。) 计算 OFX 溶液的降解率, 分析 OFX 溶液在不同含量

的催化剂及 pH 值下随时间的降解情况。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1(a) 为不同方法合成的 Bi_2MoO_6 的 XRD 图, 2 种 Bi_2MoO_6 的粉末的衍射峰与标准 PDF 卡片 (PDF No. 72-1524) 相吻合, 所对应的是正交结构相的 Bi_2MoO_6 。由衍射峰的形状发现, 合成的 Bi_2MoO_6 的结晶度良好。2 种方法合成的钼酸铋的衍射峰位几乎一致, 都分别在 $2\theta = 10.87^\circ$ 、 28.3° 、 32.5° 、 33.1° 、 46.7° 、 47.2° 、 55.4° 、 56.3° 、 58.4° 与 (202)、(131)、(200)、(060)、(151)、(062)、(133)、(191)、(262) 晶面相吻合。2 种 Bi_2MoO_6 产物的特征衍射峰尖锐, 且没有杂峰, 说明两者的晶型发育完整。XRD 衍射结果说明, 相同 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Mo}}$ 的条件下, 水热法和醇热法制成的粉末并无物相差别, 均为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。醇热法制备的 Bi_2MoO_6 的 FTIR 如图 1(b) 所示, 在 3455 cm^{-1} 之间观察到的峰归因于 OH 的振动拉伸。在 1640 cm^{-1} 处的小峰是由存在的水分子的 O=H 弯曲振动引起, 而吸收峰在 450 、 $800\sim 840\text{ cm}^{-1}$ 的出现分别是 Bi_2MoO_6 的 Bi-O 键、Mo-O 键拉伸振动引起的。位于 731 、 568 cm^{-1} 处的峰分别代表 MoO_6 结构中的 O_2 分子的不对称的拉伸和 MoO_6 的弯曲振动。

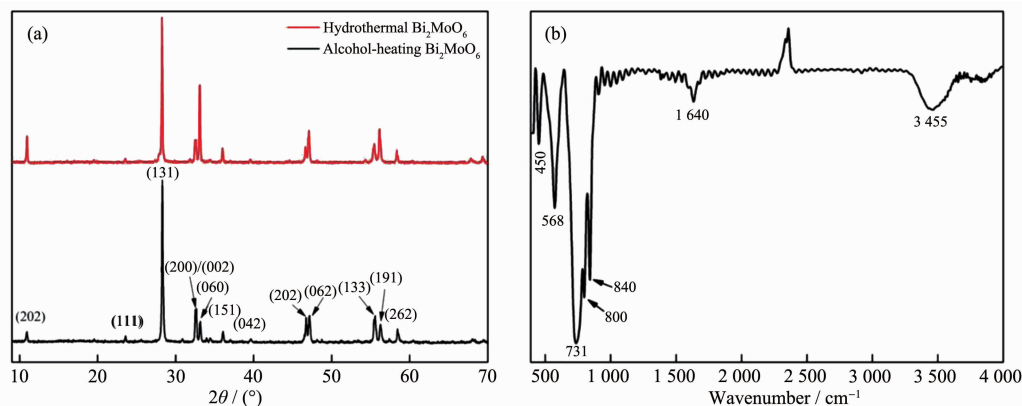


图 1 (a) Bi_2MoO_6 的 XRD 图和 (b) 醇热法 Bi_2MoO_6 的 FTIR 图谱

Fig.1 XRD patterns of Bi_2MoO_6 (a); FT-IR spectra of alcohol-heating Bi_2MoO_6 (b)

2.2 Bi_2MoO_6 形貌分析

采用场发射扫描电镜 (FESEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 对合成钼酸铋的表面形貌进行分析。图 2(a) 为水热合成的 Bi_2MoO_6 的 SEM 图, 其表面形貌呈现规则的层片结构, 层片表面十分光滑, 未见任何杂质。图 2(b, c) 为醇热法合成的 Bi_2MoO_6 的 FESEM 图像。由图 2(b) 可见, 采用醇热法合成出来的

Bi_2MoO_6 呈现微球状, 且分散均匀, 无团聚现象。在更大的放大倍数下, 可以清楚地发现该微球呈现镂空结构 (图 2(c)), 且单个微球直径大约在 500 nm, 整体形貌呈现一个镂空的微球结构。这些镂空微球的形成可能是在硝酸与醇溶液的相互作用下, 由细小的层片状组装而成。将镂空结构在高分辨透射电镜 (HRTEM) 下观察, 对微球的 HRTEM 进行标定, 发现

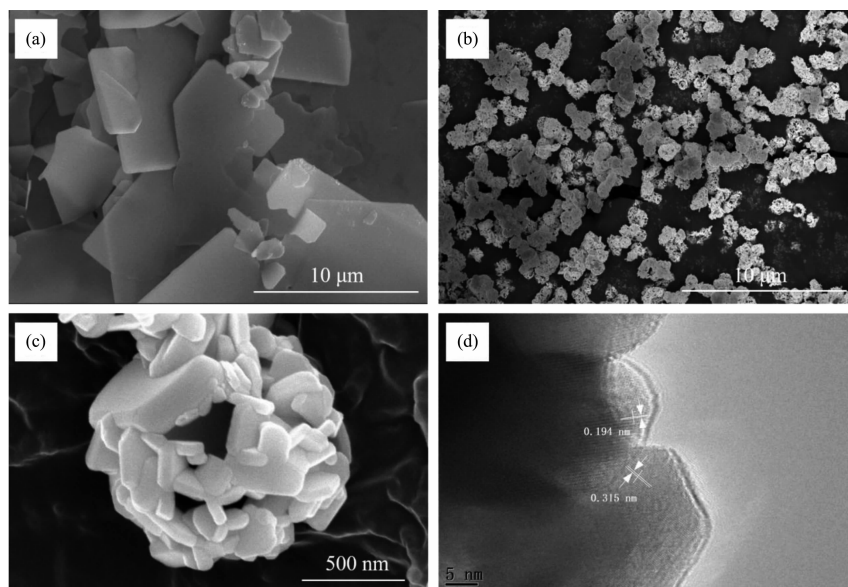


图 2 (a) 水热法和(b, c)醇热法合成的 Bi_2MoO_6 的形貌; (d) 醇热法合成 Bi_2MoO_6 的 HRTEM

Fig.2 SEM images of (a) hydrothermal Bi_2MoO_6 and (b, c) alcohol-heating Bi_2MoO_6 ; (d) HRTEM of alcohol-heating Bi_2MoO_6

至少暴露了 2 种 Bi_2MoO_6 的晶面,其中晶面间距 $d=0.194\text{ nm}$ 代表着(200)晶面, $d=0.315\text{ nm}$ 代表着(131)晶面,暴露的不同晶面可能是该催化剂具有良好的催化效率的重要原因。

2.3 比表面积和孔径分布分析

图 3 为片状 Bi_2MoO_6 和球状 Bi_2MoO_6 的 N_2 吸附-脱附等温曲线图。利用 Halsey 方程和 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)^[16]法,从 N_2 吸附-脱附等温线的吸附分支中提取相应的球状 Bi_2MoO_6 孔径分布曲线,如图 3 插图所示。由图 3 可以看出, Bi_2MoO_6 的 N_2 吸附-脱附等温曲线属于 IUPAC 规定的典型的 IV 型吸附等温线。表 1 收集了片状和球状 Bi_2MoO_6 样品的比表面积、孔隙体积以及孔径的信息。球状 Bi_2MoO_6 的比表面积约为 $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,而片状 Bi_2MoO_6 的比表面积约为 $2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,说明镂空微球结构显著提高了 Bi_2MoO_6 的 BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面积。球状 Bi_2MoO_6 的孔径分布在 5 nm 左右,具有典型的介孔结构特征,说明制备的微球状钼酸铋属于介孔材料。介孔的存在有利于 Bi_2MoO_6 催化剂在吸附阶段中对反应物的吸

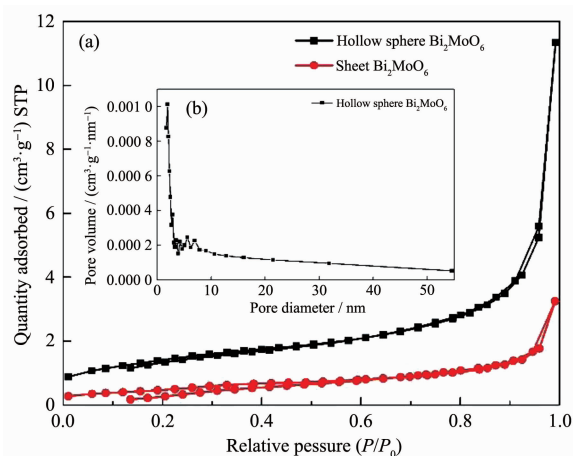


图 3 (a) Bi_2MoO_6 的氮吸附-脱附等温线及(b)相应的球状 Bi_2MoO_6 的孔径分布图

Fig.3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the as-prepared Bi_2MoO_6 ; (b) Corresponding pore size distribution of hollow sphere Bi_2MoO_6 as calculated by using the BJH method

附作用^[17]。

2.4 紫外-可见漫反射光谱图(UV-Vis DRS)分析

由图 4(a)可以看出,水热法和醇热法 Bi_2MoO_6

表 1 球状和片状 Bi_2MoO_6 的氮气吸附-脱附特性比较

Table 1 Comparison of nitrogen adsorption-desorption characteristics between hollow sphere Bi_2MoO_6 and sheet Bi_2MoO_6

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
Hollow sphere Bi_2MoO_6	5	0.017 053	5
Sheet Bi_2MoO_6	2	0.005 123	—

的吸收边界分别位于 483 和 495 nm。 Bi_2MoO_6 在 400~500 nm 波长范围内表现出了明显的吸收,表明该方法合成的钼酸铋具有对可见光良好的吸收的能力,醇热法较水热法合成的 Bi_2MoO_6 的可见光吸收范围更大。半导体的禁带宽度 E_g 可以根据公式(1)^[18]求出。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中 α 、 h 、 ν 、 E_g 和 A 分别为吸光系数、普朗克常数、光频率、禁带宽度和材料的特征常数。指数 n 与半导体的类型有关, Bi_2MoO_6 为直接半导体, $n=1$, 以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图, 计算出不同形貌 Bi_2MoO_6 的禁带宽度, 如图 4(b)所示; 计算所得醇热法 Bi_2MoO_6 和水热法 Bi_2MoO_6 的禁带宽度分别为 2.64 和 2.7 eV, 都与文献中报道的 Bi_2MoO_6 的带隙接近。很明显醇热法合成的球状 Bi_2MoO_6 较水热法合成的层片状 Bi_2MoO_6

禁带宽度小。一般来说,由薄片组装形成的微球,原子间距会随着原子振动幅度会增加而增大^[19],所以球状 Bi_2MoO_6 的带隙会变小。虽然球状与层片状 Bi_2MoO_6 的禁带宽度有一定差别,但二者差距不大,说明这 2 种材料光催化性能的差异绝大部分是由形貌差异引起的。为了更好的理解光催化的降解过程,通过公式(2)和(3)^[18]可以计算出微球 Bi_2MoO_6 的导带和价带的具体位置。

$$E_{VB} = X - E_e + 1/2 E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

式中, E_{VB} 为半导体的价带值, E_{CB} 为半导体的导带值, X 代表半导体的绝对电负性, Bi_2MoO_6 的 X 值为 5.55 eV^[20], E_e 指的是氢电子的能量 (~4.5 eV)^[18]。通过计算可以得出镂空 Bi_2MoO_6 的 $E_{VB}=2.37$ eV, $E_{CB}=-0.27$ eV。

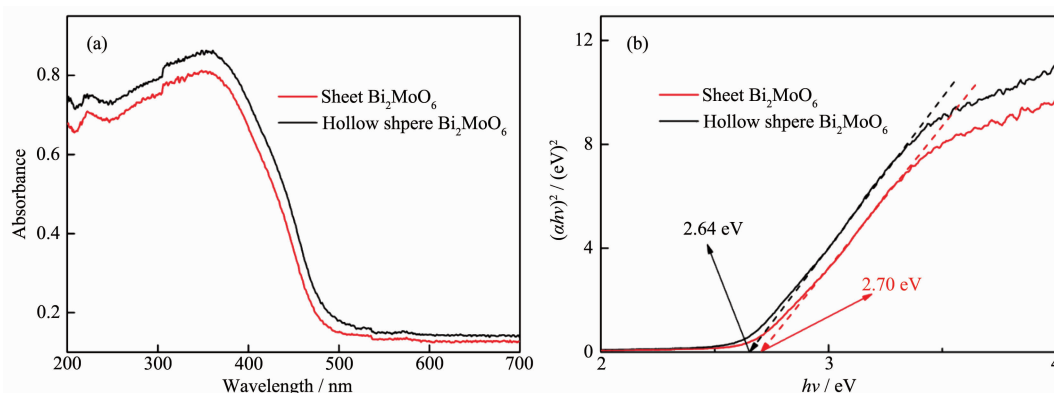


图4 Bi_2MoO_6 的 UV-Vis DRS 图(a); (b) 以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图计算 Bi_2MoO_6 的禁带宽度

Fig.4 (a) UV-Vis DRS of the as-synthesized Bi_2MoO_6 ; (b) Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs energy $h\nu$ and band gap energy of Bi_2MoO_6

2.5 光催化降解 OFX

图 5(a,b)分别是 1.0 g·L⁻¹ 的 Bi_2MoO_6 降解 pH=7、10 mg·L⁻¹ 的 OFX 水溶液的紫外-可见吸收光谱以及 OFX 降解率曲线图。如图所示,在光催化反应过程中,在光照 120 min 内,球状 Bi_2MoO_6 最大光催化降解率为 64%,而片层状 Bi_2MoO_6 的最大光催化降解率仅为 31%。对比无光照条件曲线,发现 OFX 几乎不可能被降解,也不与催化剂发生化学反应,仅发生了微弱的吸附行为。结果表明,球状钼酸铋的降解率几乎是片状钼酸铋的 2 倍,镂空的 Bi_2MoO_6 微球是一种高效的可见光催化剂,可用于降解水中有害的、持久的第三代氟喹诺酮类 OFX 抗生素。

为了研究 OFX 受酸碱性环境的影响,在不同 pH 值的 OFX 溶液中进行光催化降解实验,测试光催化性能受溶液 pH 值的影响。由图 6(a)可知, pH 值

由 5 增至 11 时,光催化降解率从 2% 显著提高至 64%, pH 值越大,降解率增大。这一方面是由于 OFX 的化学形态随着 pH 值的变化而呈现 3 种不同的离子型态。不同化学形态的 OFX 的量子产率随 pH 值的变化不尽相同。当 6.1<pH<8 时,电中性的两性离子态(OFL[±])的光量子产率最高,其次是当 pH>8 时,带负电荷(OFL⁻)的阴离子态,而当 pH<6.1 带正电荷(OFL⁺)阳离子态最低^[3]。另一方面是因为钼酸铋在光降解 OFX 时主要是产生起主要作用的羟基自由基(·OH),而·OH 在碱性条件下更容易由光生电子直接氧化 OH⁻产生,这也是图 6(a)所示当 pH=11 时降解率最高的原因。相反若在酸性条件下, H⁺增多也阻碍了光生空穴还原水产生·OH 的过程,从而使总的·OH 数量的减少。

此外,如图 6(b)所示,通过相同反应条件和不同

的催化剂用量, 确定了降解 OFX 所需的最佳球状 Bi_2MoO_6 的用量。当催化剂用量从 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 光催化降解效率明显提高, 这主要是由于催化剂的活性中心和总面积随催化剂用量的增加而增加。相反当催化剂用量增加到 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 光降解率又明显下降到 38%, 这是由于颗粒之间的碰撞和额外分子的存在对光催化起阻碍所致。在本实

验中, 醇热法制备的球状钼酸铋作为光催化剂, 在可见光照射 120 min 后, 能降解 72% 的 OFX 抗生素。

为了考察初始污染物浓度对催化剂催化活性的影响, 在优化条件(催化剂用量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 7)下, OFX 的初始浓度从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 进行了光催化降解不同浓度 OFX 的实验。结果如图 6(c) 所示, 随着 OFX 浓度从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

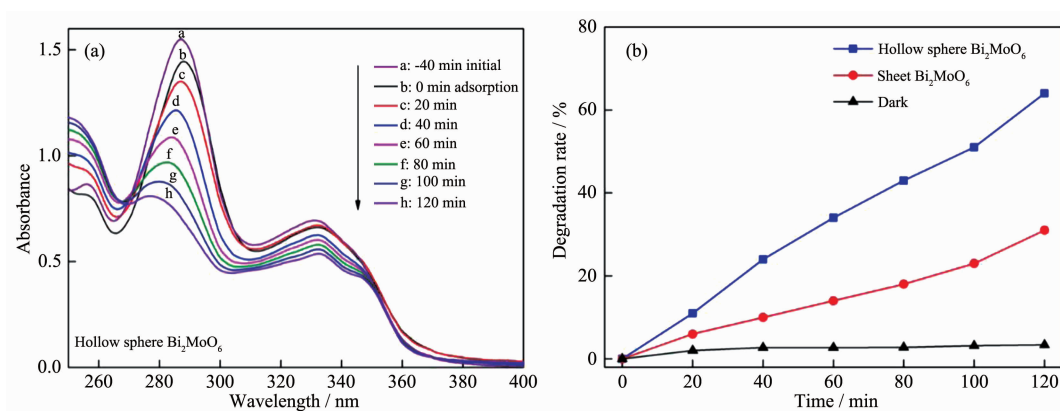


图 5 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Bi_2MoO_6 降解 pH=7、 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OFX 水溶液的(a) 紫外-可见吸收光谱和(b) 降解率曲线图
Fig.5 UV-Vis absorption spectra (a) and resolution curves (b) of OFX aqueous solution ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) with dosage of Bi_2MoO_6 of $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH=7

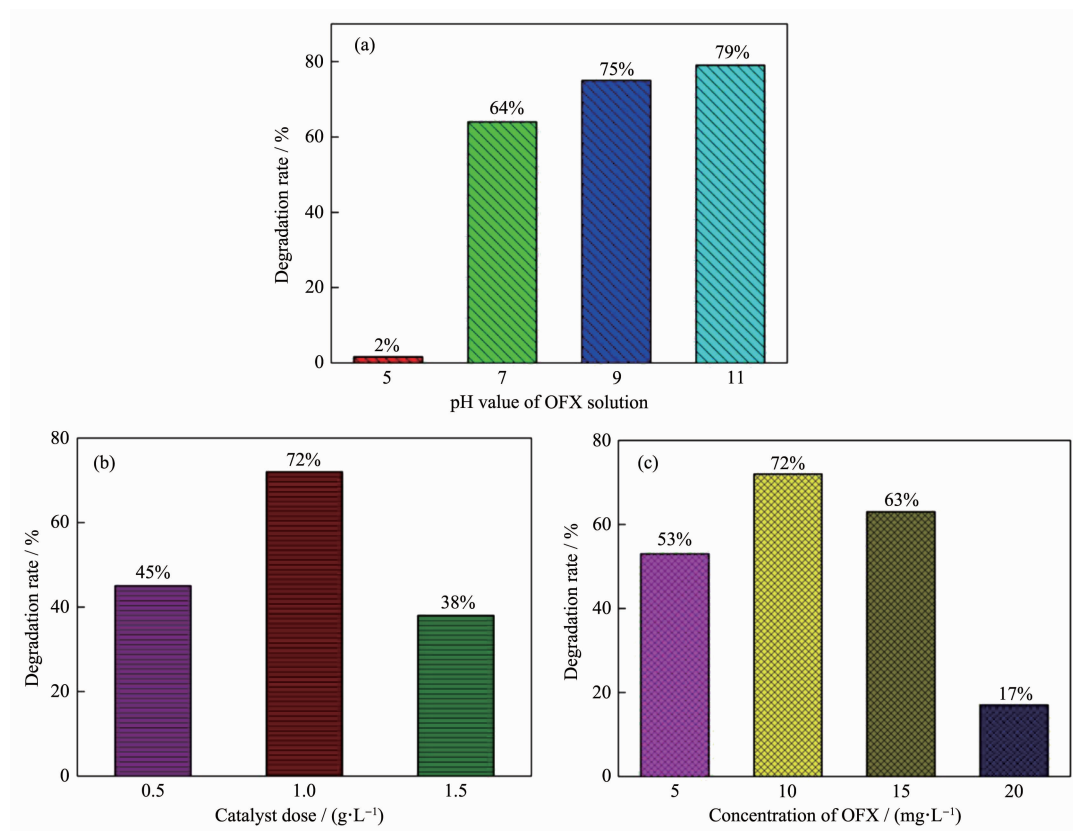


图 6 降解效率的影响因素: (a) OFX 的 pH 值; (b) 催化剂用量; (c) OFX 的初始浓度

Fig.6 Effect of (a) pH value of OFX solution, (b) catalyst dose and (c) initial concentration of OFX

降解率先从 53% 增加到 72%, 随后开始下降为 63%, 初始浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 OFX 溶液的降解率仅为 17%。催化剂降解效率下降是由于在较高浓度下, 催化剂的活性位点的利用率已经达到饱和, 在固定的光照时间内, 相同的催化剂用量不能降解更多的 OFX。

2.6 光催化降解 OFX 的机理研究

光催化降解 OFX 溶液的过程实际上是污染物被氧化还原的过程, 催化剂在吸收光能量后发生在导带和价带之间发生电子的跃迁, 非稳态的电子或空穴选择性氧化溶液中氧气或者水分子, 产生具有的氧化还原能力的自由基如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和 $\cdot\text{OH}$ ^[9]。产生这些氧化还原自由基的数量依赖于催化剂电子和空穴的有效分离和转移的能力, 所以为了研究催化剂光降解 OFX 的机理, 对所制的粉末样品进行了电化学光电流测试, 观察 2 种形貌的 Bi_2MoO_6 受光后产生电子-空穴对的能力。采用传统的三电极结构, 以 Pt 电极和 Ag/AgCl(饱和 KCl) 分别作为对电极和参比电极, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液作为电解液, 以 300 W 氙灯为光源, 检测光阳极的光电流响应, 结果如图 7(a) 所示。由图 7(a) 看出镂空球状 Bi_2MoO_6 的光响应值明显大于片层状 Bi_2MoO_6 的强度值, 说明, 镂空球状的 Bi_2MoO_6 更容易被光激发, 产生的电子-空穴对更多。将 2 种形貌的粉末进行了稳态荧光光谱分析, 在 320 nm 的激发波长下, 其发射扫描图片如图 7(b) 所示。显然镂空型比片层状钼酸铋的发射峰要高。一般来说峰值越低, 说明光生载流子的复合率小, 光催化效果更好。这种现象可以解释为镂空型钼酸铋的比表面更大, 暴露的晶面更多, 光照时空穴和电子对产生的越多, 而在适当的电势中累积了丰富的电子和空穴, 发生的快速重组

现象更明显。同时, 镂空型的禁带较小, 并具有较大的比表面积, 提供了更多的活性位点供氧化还原反应, 而且从光电流响应看出, 镂空型较片层状的光生电流值大, 如果在短时间内提供大量的吸附反应活性位点, 光生载流子即可减少重组, 直接与水或者氧气反应生成超氧基或羟基自由基活性物质, 从而加快了反应速率, 提高降解率。

从 UV-Vis DRS 的研究中我们已经发现镂空球状 Bi_2MoO_6 的禁带宽度为 2.64 eV, 通过计算得出了 Bi_2MoO_6 的 E_{VB} 为 2.37 eV, E_{CB} 为 -0.27 eV。因为 Bi_2MoO_6 的 E_{VB} 比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原电位 (0.68 eV) 更正, E_{CB} 比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位更负, 说明它可能具有较强的氧化还原能力。因此, 当催化剂表面被光辐射时, 导带上的电子(e^-)与水中的 O_2 分子反应生成超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)和 $\cdot\text{OH}$, 价带上的空穴(h^+)与水反应也可以生成 $\cdot\text{OH}$, 正是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 将镂空球状 Bi_2MoO_6 表面的有机分子(OFX)降解成更简单的分子。光催化机理可以通过下面几个可能的反应来概括:

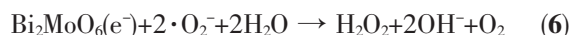
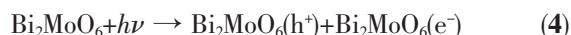


图 8 是镂空球状 Bi_2MoO_6 的光催化降解机制示意图。在酸性条件下, 由反应产生的 OH^- 与 H^+ 反应, 从而阻碍了反应(8)中电子与 OH^- 的还原反应, 导致了 $\cdot\text{OH}$ 的减少。同时 H^+ 增多也阻碍了反应(9)中空穴与水的氧化反应的推进, 进一步使得总的 $\cdot\text{OH}$ 数量

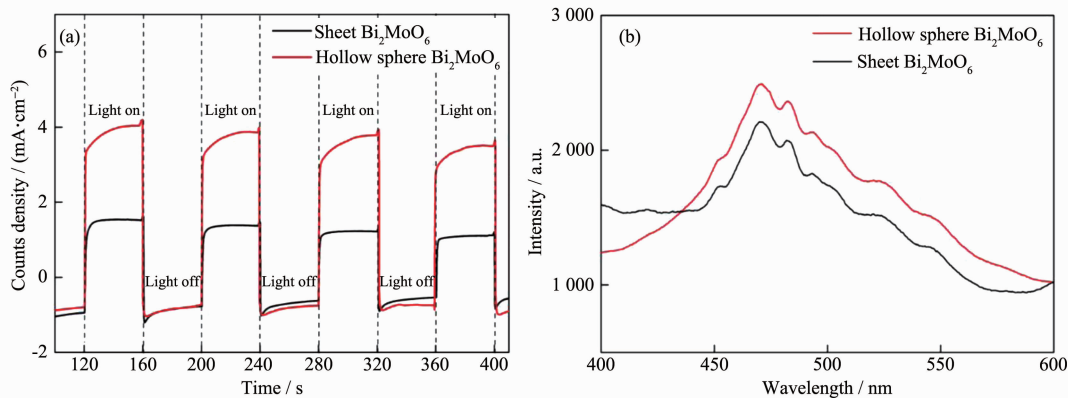


图 7 (a) Bi_2MoO_6 样品的瞬态光电流响应曲线; (b) Bi_2MoO_6 样品在 320 nm 激发波长下的 PL 光谱

Fig.7 (a) Transient photocurrent response curves of Bi_2MoO_6 ; (b) PL spectra of Bi_2MoO_6 at an excitation wavelength of 320 nm

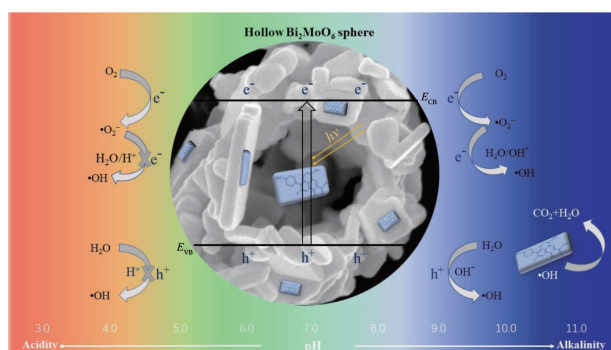


图 8 Bi_2MoO_6 的光催化降解机制示意图

Fig.8 Photocatalytic degradation mechanism of Bi_2MoO_6

减少,所以在酸性条件 OFX 仅存在微弱的降解,随着 pH 值的增大,降解效果越明显。

3 结论

利用醇热法成功制备了镂空结构的 Bi_2MoO_6 微球,光学性能测试证明镂空的 Bi_2MoO_6 微球的带隙能为 2.64 eV,在更高的波长范围内展现出较强的吸收,同时产生较多的电子空穴对。氮气吸附-脱附测试表明镂空结构的 Bi_2MoO_6 微球具有较大的比表面,这增大了 OFX 与催化剂的接触面积,使得微球 Bi_2MoO_6 在强碱性环境下对污染物的降解率达到 79%,而在相同测试条件下,片状 Bi_2MoO_6 仅为 31%。镂空微球结构的 Bi_2MoO_6 对 OFX 具有优异的光催化降解效果。

参考文献:

- [1] Tran N H, Trinh Q T, Nguyen Q B. *Sci. Total Environ.*, **2019**, **664**:793-804
- [2] Peres M S, Maniero M G, Guimarães J R. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2015**, **14**:556-562
- [3] YAO Juan-Juan(姚娟娟), GAN Jing-Ye(甘敬业), XIA Bin(夏彬). *Journal of Civil and Environmental Engineering (土木与环境工程学报)*, **2020**, **40**. Doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.181.
- [4] WANG Xiao-Li(王晓丽), ZHANG Lin-Ping(张琳萍), ZHOU Pei-Wen(周培文), et al. *Modern Chemical Industry(现代化工)*, **2019**, **39**(8):93-103
- [5] Pranati K, Amandeep K, Mehta S K, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, **14**(9):6991-6995
- [6] LONG Fei-Fei(龙菲妃), MO Chuang-Rong(莫创荣), HU Wen-Ke(胡文科), et al. *Environmental Protection of Chemical Industry(化工环保)*, **2019**, **39**(5):586-591
- [7] Meng X C, Zhang Z S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2016**, **423**:533-549
- [8] Kaur A, Kansal S K. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **302**:194-203
- [9] Gupta G, Kaur A, Sinha A S K, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2017**, **88**:148-155
- [10] Li Y Y, Wei Z H, Fan J B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, **483**:442-452
- [11] Yi J H, Mo H M, Zhang B L, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, **211**:474-480
- [12] Wu X L, Ng Y H, Wen X M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **353**:636-644
- [13] ZHANG Qin(张琴), WANG Xiao-Feng(汪晓凤), DUAN Fang(段芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**, **11**(31):2152-2158
- [14] DONG Ya-Na(董亚娜), WANG Yang(王杨), GUO Cheng-Long(郭成龙), et al. *Journal of Henan University of Science and Technology(河南科技大学学报)*, **2019**, **3**(40):1672-6871
- [15] Ma Y, Jia Y L, Wang L N, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **390**:399-405
- [16] Wang J Z, Jin J, Wang X G, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **505**:805-815
- [17] FANG Lu-Xi(方璐希). *Environmental Science Survey(环境科学导刊)*, **2019**, **38**(S2):90-91
- [18] Zhang G P, Chen D Y, Li N J, et al. *Appl. Catal. B*, **2019**, **250**:313-324
- [19] Girish G, Umar A, Kaur A, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2018**, **99**:359-366
- [20] Huang W Y, Wang S H, Zhou Q, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, **217**:195-205