

文章编号 1672-6634(2022)06-0058-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2022040003

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 异质结构纳米纤维的合成及光催化性能研究

薛义松, 郭恩言, 卢启芳

(齐鲁工业大学 材料科学与工程学院, 山东 济南, 250353)

摘要 论文通过静电纺丝结合溶剂热方法制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维异质结构光催化剂。通过X射线粉末衍射、透射电镜、X射线光电子能谱等测试技术表征了其物相、形貌以及元素组成,证明了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 异质结的成功构建。在模拟太阳光照射下, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 异质结构纳米纤维对四环素的光催化降解性能明显优于 Bi_2MoO_6 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 单体,这归因于 Bi_2MoO_6 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 二者的协同作用显著降低了光生电子-空穴对的复合率。最后通过培育绿豆芽实验进一步证明了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 异质结构光催化剂可有效去除四环素的生物毒性,使绿豆能够健康生长。

关键词 静电纺丝; 纳米纤维; 光催化; 四环素

中图分类号 TQ139.2

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on Preparation and Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ Heterostructured Nanofibers

XUE Yisong, GUO Enyan, LU Qifang

(School of Material Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ heterojunction nanofibers were prepared by electrospinning combined with solvothermal process. The phase, morphology and elemental composition of the photocatalysts were characterized by XRD, TEM, XPS and other test techniques, which proved the successful construction of the heterojunction. The photocatalytic degradation of tetracycline over $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ was significantly better than that of the pure Bi_2MoO_6 and $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ under simulated sunlight irradiation. After Bi_2MoO_6 combined with $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ to form heterojunction, the recombination rate of photoelectron-hole pair was significantly reduced, thus greatly improving the photocatalytic degradation activity of tetracycline over $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. In addition, similarly, the highly thriving seeds germination and growth of *Vigna radiata* in $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanofibers treated tetracycline solution, revealed a good efficacy of photocatalyst in improving the water quality.

Key words electrospinning; nanofibers; photocatalysis; tetracycline

收稿日期: 2022-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51820166); 山东省自然科学基金项目(ZR2020MB070); 济南市高校“20条”项目(2019GXRC036)资助

通讯作者: 卢启芳, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 低维纳米材料的合成及性能表征, E-mail: luqf0324@126.com。

0 引言

作为一种典型的广谱类抗生素,四环素类抗生素主要用于治疗细菌感染和预防疾病。近年来随着动物疫病的不断增加和复杂化,四环素的使用亦日趋泛滥,使其在动物性食品中过量残留,从而威胁着生态系统平衡和人类身体健康^[1]。因此,对抗生素污染废水的治理迫在眉睫。而半导体光催化技术是一种绿色环保的技术,它可以直接利用可持续能源太阳能驱动去除废水中的污染物^[2,3]。

钼酸铋(Bi₂MoO₆)是一种典型的奥里维里斯(Aurivillius)型氧化物光催化剂,具有合适的带隙(2.5~2.8 eV),因而表现出良好的可见光催化活性^[4]。此外,Bi₂MoO₆是由钙钛矿(MoO₄)²⁻和[Bi₂O₂]²⁺层交替组成,这种独特的层状结构促进了光生载流子的分离^[5]。因此,Bi₂MoO₆在光催化领域中被广泛应用,但单组分Bi₂MoO₆仍然存在光利用率差、量子产率低、光生载流子的分离效果差等缺点,限制了其光催化性能的提升^[6]。为了提高Bi₂MoO₆的光催化活性,人们探究了大量的改性方法,如形貌调控^[7]、离子掺杂^[8]、贵金属沉积^[9]、构建异质结^[10]等。其中,与另一种半导体复合形成异质结是改善光催化性能最常用的手段。

钒酸镍(Ni₃V₂O₈)是一种比较新颖的半导体光催化剂,目前关于其光催化应用的报道较少。YAO等通过静电纺丝法制备了一维Ni₃V₂O₈纳米纤维,得益于Ni₃V₂O₈合适的带隙(2.4 eV)以及一维结构的维度效应,该纳米纤维表现出高的量子产率和载流子分离效率,并且具有优异的光催化性能^[11]。到目前为止,还未有Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈异质结光催化剂的制备及其光催化应用相关的报道。而且,人们经过探索和研究发现,用二维纳米片修饰一维半导体纳米结构来形成三维异质结构能有效提高材料的光催化性能^[12,13]。

因此,本文设计了一种用二维Bi₂MoO₆纳米片修饰一维Ni₃V₂O₈纳米纤维的异质结光催化剂。这种形貌的构建以及异质结的形成能够显著增大催化剂的比表面积,提高对太阳光的利用率,加快光生载流子的转移和分离,从而提高催化剂的光催化活性。

1 实验

1.1 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的制备

典型实验过程:将1.5 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O,1.0 mmol NH₄VO₃和1 g 柠檬酸溶于14 mL去离子水和1.5 mL盐酸的混合溶液中,标记为溶液A。0.8 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于10 mL无水乙醇中,标记为溶液B。取2 mL溶液A加入溶液B中得到前驱体溶胶。通过静电纺丝工艺对前驱体溶胶进行电纺,纺丝电压为20 kV,接收距离为15 cm,溶胶的泵出速率为1.0 mL/h。最后对干燥后的前驱体纤维膜在600 °C煅烧2 h,得到Ni₃V₂O₈纳米纤维。

1.2 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 异质结构纳米纤维的制备

典型实验过程:0.4 mmol Na₂MoO₄·2H₂O和0.8 mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O加入到20 mL乙二醇和40 mL无水乙醇的混合溶液中,搅拌至溶液混合均匀,之后将其转移到100 mL的反应釜中,再加入80 mg Ni₃V₂O₈纳米纤维。在160 °C烘箱中反应24 h,即可得到Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈异质结构纳米纤维。总体实验制备流程如图1所示。



图1 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的制备流程图

1.3 光催化降解实验

通过在XPA-7系列光化学反应仪中降解四环素来评估所制备催化剂的光催化性能。首先在石英管中加入40 mg催化剂和40 mL四环素溶液(20 mg/L),进行暗反应使催化剂达到吸脱附平衡,然后以800 W氙灯作为模拟太阳光光源对四环素溶液进行光照,每隔30 min取4 mL上清液。最后通过分光光度计(UV-

2550)对取出的上清液进行测试。

2 结果与讨论

图 2(a)为 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 前驱体凝胶纤维在 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 TG-DSC 曲线,可以看出有三个明显的失重阶段。第一个阶段为 $30\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$,失重大约为 6.5% ,主要原因是吸附水以及残留溶剂的蒸发^[14];第二个失重阶段发生在 $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$,失重率为 75.9% ,主要归因于 PVP、硝酸盐和柠檬酸的分解,并且伴随着大量的吸热^[15];最后一个阶段是在 $350\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,失重较小,仅为 5.81% ,可能是由于无机组分的晶化以及剩余有机物的去除所导致^[15],样品的总失重率达到 88.21% ,固含量相对较低。样品的 XRD 谱图如图 2(b)所示,分别对应 Bi_2MoO_6 (JCPDS:76-2388)的(020)、(131)、(002)、(202)、(331)和(262)晶面和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (JCPDS:74-1485)的(122)、(042)、(260)、(162)和(442)晶面,没有其他杂峰出现,表明得到了纯相的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维光催化剂。

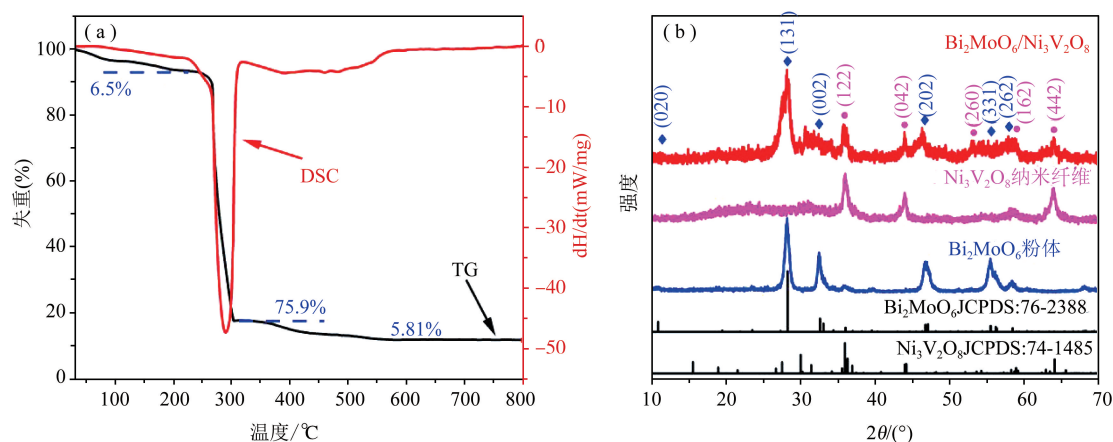


图 2 (a) $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 凝胶纤维的热重-差示扫描量热(TG-DSC)曲线图;(b)样品的 X 射线粉末衍射(XRD)图

通过 TEM、HRTEM 以及 mapping 测试对 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维的形貌及微观结构进行了表征。从图 3(a)的 TEM 图中可以看出, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 光催化材料具有均匀的一维纳米结构,纤维直径大约为 150 nm ,且表面负载着 Bi_2MoO_6 纳米片。同时,在图 3(b)中,有两条晶面间距分别为 0.319 nm 和 0.205 nm 的晶格条纹,分别与 Bi_2MoO_6 (131)晶面和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (042)晶面对应,而且 Bi_2MoO_6 与 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 之间存在明显的晶界,说明二者不是物理混合,而是 Bi_2MoO_6 纳米片原位生长在了 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纤维上^[16],此外,二者形成的异质结构可以缩短光生载流子的传输路径,进而可以提升样品的光催化剂性能^[17]。图 3(c)为 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维的元素分布图,从图中可以看出, Ni 、 V 、 Bi 、 Mo 、 O 元素同时存在并均匀分布于 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维中。通过以上结果的分析, Bi_2MoO_6 纳米片已经成功的负载在了 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维上。

为了探究 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维的元素组成和价态,对其进行了 XPS 测试。由图 4(a)的 XPS 全谱可知, Bi 、 Mo 、 Ni 、 V 和 O 元素共存在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 中。由图 4(b)的 Bi 4f 高分辨率 XPS 谱图可知,结合能为 163.9 和 158.57 eV 的特征峰分别与 Bi 4f_{5/2} 和 Bi 4f_{7/2} 相关,证明了 Bi 以 $+3$ 价形式存在^[18]。在图 4(c)的 Mo 3d 高分辨率 XPS 谱图中,位于 235.0 和 231.8 eV 处的峰分别对应于 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2},证明样品中 Mo 以 $+6$ 价氧化态的形式存在^[18,19]。在图 4(d)的 Ni 2p 高分辨率 XPS 谱图中,结合能为 873.0 eV 和 855.4 eV 处的特征峰分别对应 Ni^{2+} 的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2},这证明了样品中存在 Ni^{2+} ;同时,结合能分别为 875.1 eV 和 857.5 eV 的峰与 Ni^{3+} 的 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 对应,证明了样品中同时还存在 Ni^{3+} ;此外,还拟合出了两个结合能分别为 879.6 和 861.4 eV 的卫星峰^[20,21]。在图 4(e)的 V 2p 高分辨率 XPS 谱图中,拟合出了四个特征峰,其中结合能为 515.7 eV 和 523.2 eV 的峰分别与 V^{4+} 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2} 对应,同时,结合能为 516.25 eV 和 524.1 eV 的特征峰则分别与 V^{5+} 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2} 相对应,因此,在 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 中, V 既有 $+4$ 价也有 $+5$ 价^[22,23]。在图 4(f)的 O 1s 高分辨率 XPS 谱图中,位于 529.53 、 530.5 和 532.27 eV 处的特征峰分别归因于晶格氧、吸附氧和含氧官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$)^[24]。

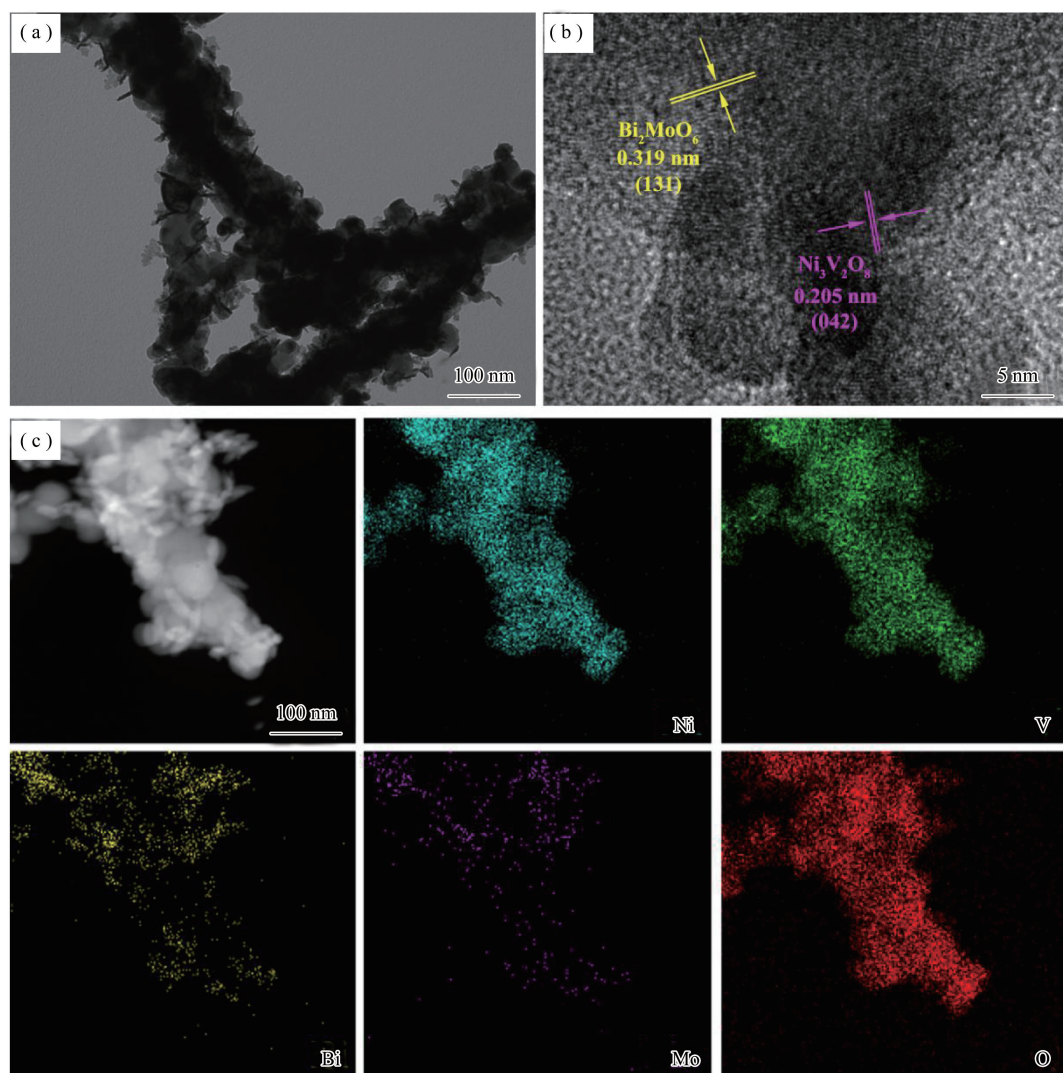


图 3 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的(a)透射电镜(TEM)图;(b)高分辨率透射电镜(HRTEM)图和(c)元素分布(mapping)图

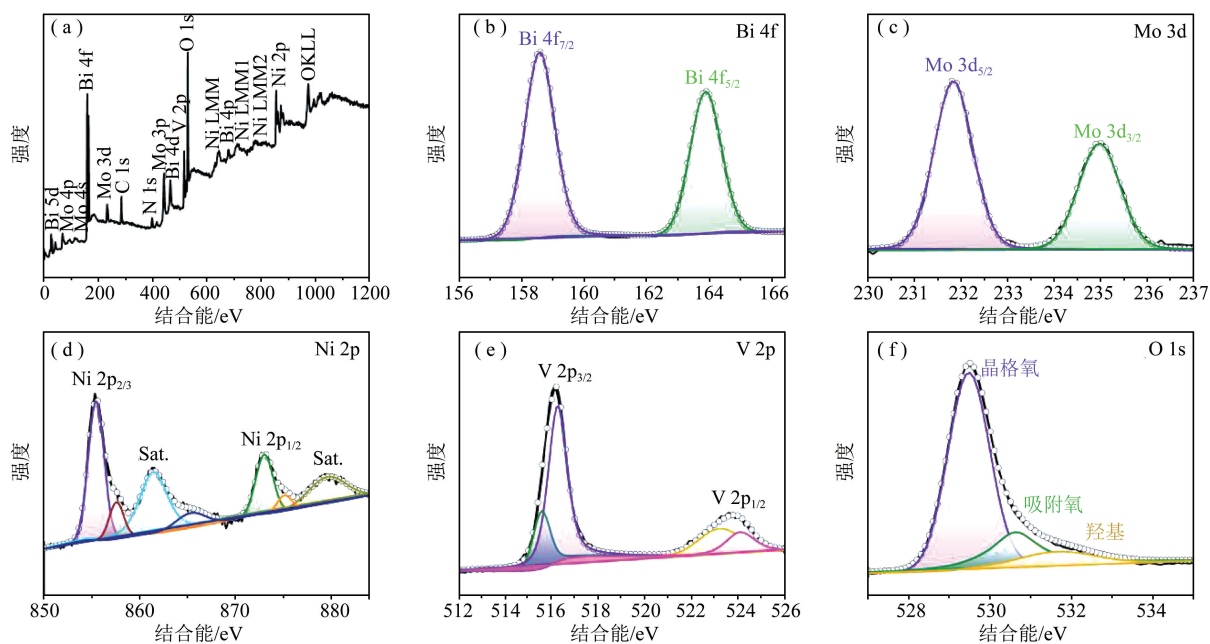


图 4 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的(a)X 射线光电子能谱(XPS)全谱;(b)Bi 4f;(c)Mo 3d;
(d)Ni 2p;(e)V 2p;(f)O 1s 的高分辨率 XPS 谱图

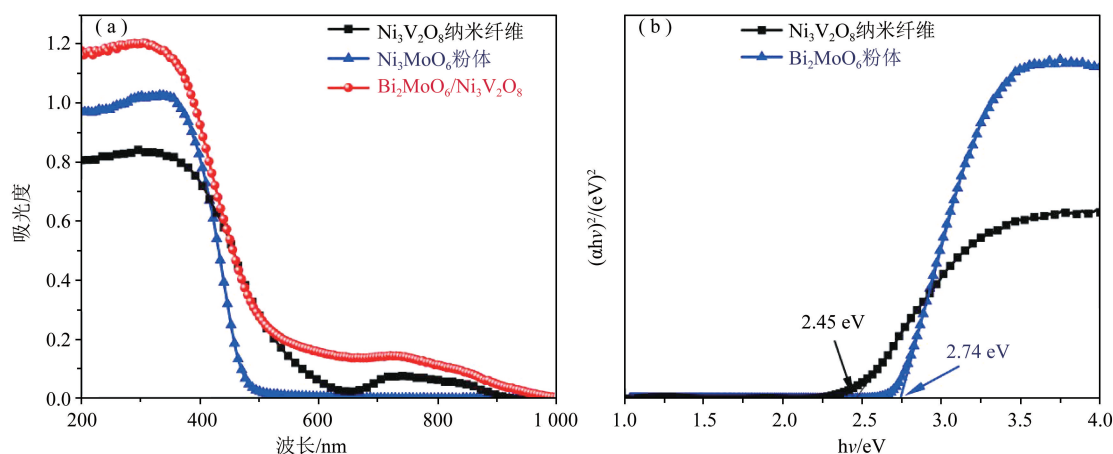


图5 样品的(a)紫外-可见漫反射光谱与(b)相应的带隙图

催化剂的光学性质也是影响其光催化活性的重要因素。因此,通过紫外-可见漫反射对 Bi₂MoO₆ 粉体、Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 进行了表征,以研究样品的吸光性能。从图 5(a)中可以看出, Bi₂MoO₆ 粉体、Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 对光的吸收集集中在可见光区。Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的吸光范围相比于 Bi₂MoO₆ 粉体明显发生了红移,而相比于 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维, Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的吸收边则没有明显变化,但这三者的吸光强度由大到小顺序为 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 大于 Bi₂MoO₆ 粉体大于 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维,经过对比后发现, Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 在可见光区的吸光强度是最强的,证明其吸光性能也是最好的。因此,复合后的 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 异质结提高了对光的利用率,能够促进更多的光生载流子产生,这有利于光催化活性的提高。然后对样品的带隙进行计算,计算公式如^[25]

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

式中 α , $h\nu$, E_g 和 A 分别代表吸收系数,普朗克常数,光频率,带隙以及常数。指数 n 则代表着半导体的光跃迁特性,因为 Bi₂MoO₆ 是一种直接半导体,所以 n 的值取 1^[26]。如图 5(b)所示,经过计算后, Bi₂MoO₆ 粉体和 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的带隙分别为 2.45 eV 和 2.74 eV。

由于在 Bi₂MoO₆ 粉体、Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 三者中, Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的光吸收能力最好,因此理想情况下其光催化活性也应该最好,为了验证这一猜测,对其进行了相应的实验和表征。图 6(a)为四环素浓度随时间的变化图,不加催化剂时,四环素几乎没有发生自降解,其自降解率仅为 4.6%,可以忽略不计。经过 180 min 模拟太阳光照射后, Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆ 粉体对四环素的光催化降解效率分别为 65.6%和 83.7%,而 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的光催化效率则提升到 93.0%,明显高于 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆ 粉体。这主要是因为 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 之间的协同作用提高了 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 对光的利用率并促进了界面电子的转移,从而改善了光催化活性,这符合紫外-可见漫反射测试的结果。图 6(b)为不同催化剂光催化降解过程的动力学拟合图,计算公式如^[27]

$$\ln(C/C_0) = -kt, \quad (2)$$

式中 C , C_0 , k , t 分别表示 t 时刻四环素的浓度、四环素的初始浓度(mol/L)、准一级反应速率常数、时间。经过计算, Ni₃V₂O₈ 纳米纤维、Bi₂MoO₆ 粉体以及 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的速率常数分别为 0.27×10^{-2} 、 0.76×10^{-2} 和 $1.14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的速率常数最大,证明其光催化效果最好,这与光催化降解实验结果一致。此外,矿化能力也是评估催化剂性能的有效方法。因此,通过总有机碳(TOC)测试探究了 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维、Bi₂MoO₆ 粉体和 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 对四环素的矿化能力。从图 6(c)中可以看出, Ni₃V₂O₈ 纳米纤维、Bi₂MoO₆ 粉体和 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 对四环素的 TOC 去除率分别为 62.3%、79.9%和 90.5%,证明 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 具有优异的光催化矿化能力。同时,相比于降解效率,TOC 去除率要明显偏低,这是因为四环素分子在光催化过程中被活性自由基攻击分解成诸多小分子中间体,然后这些小分子中间体最终被矿化成 H₂O 和 CO₂,但期间也会存在一部分中间体没有被完全矿化,因而最终的 TOC 去除率会比降解率低^[28]。此外,在图 6(d)的高效液相色谱(HPLC)图中,四环素分子特征峰的强度随着光催化反应的进行逐渐降低,经过光催化反应 180 min 后,四环素的特征峰几乎完全消失,这进一步验证了光催化降

解实验的结果,证明 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 能有效的分解四环素。经过上述分析可知,相比于 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维和 Bi₂MoO₆ 粉体,Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的光催化性能得到增强,能有效的矿化四环素,具有广阔的应用前景。

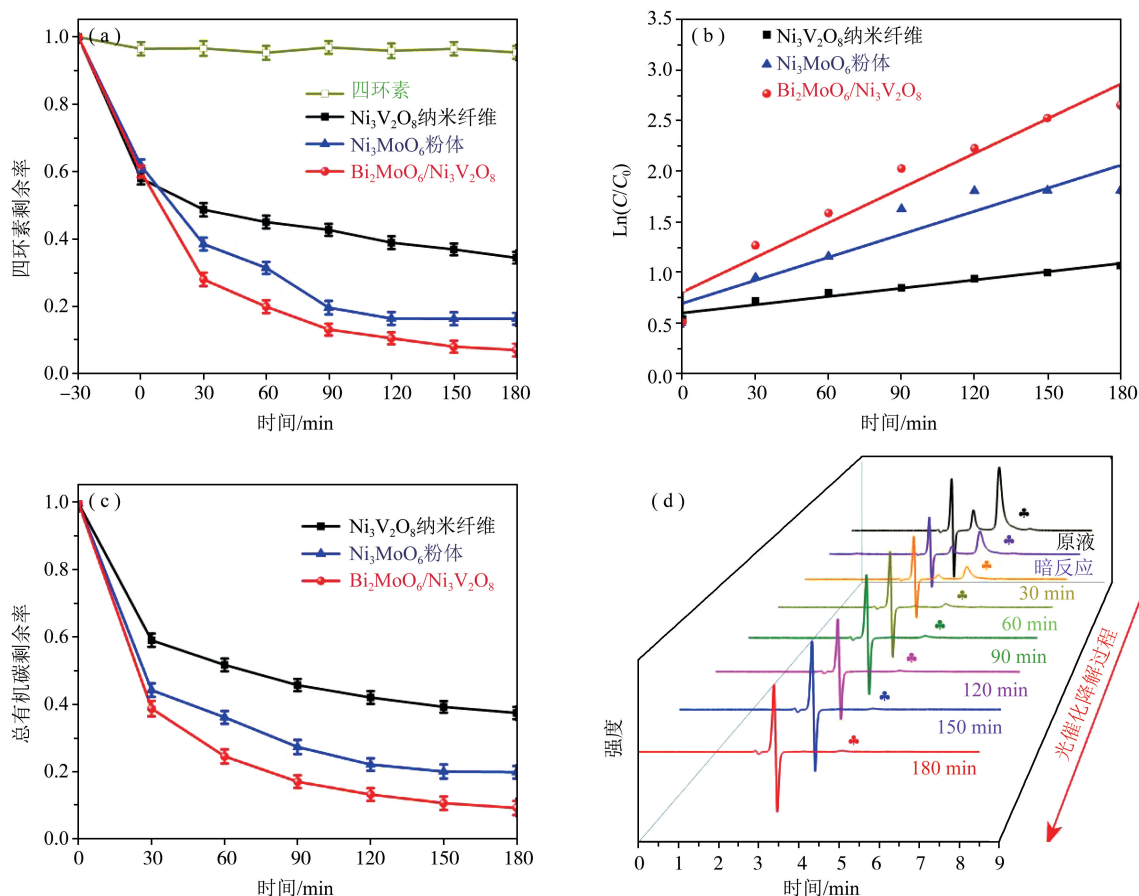


图6 光催化降解四环素的(a)降解效率对比图;(b)准一级动力学方程图;(c)总有机碳(TOC)图和(d)液相色谱(HPLC)图

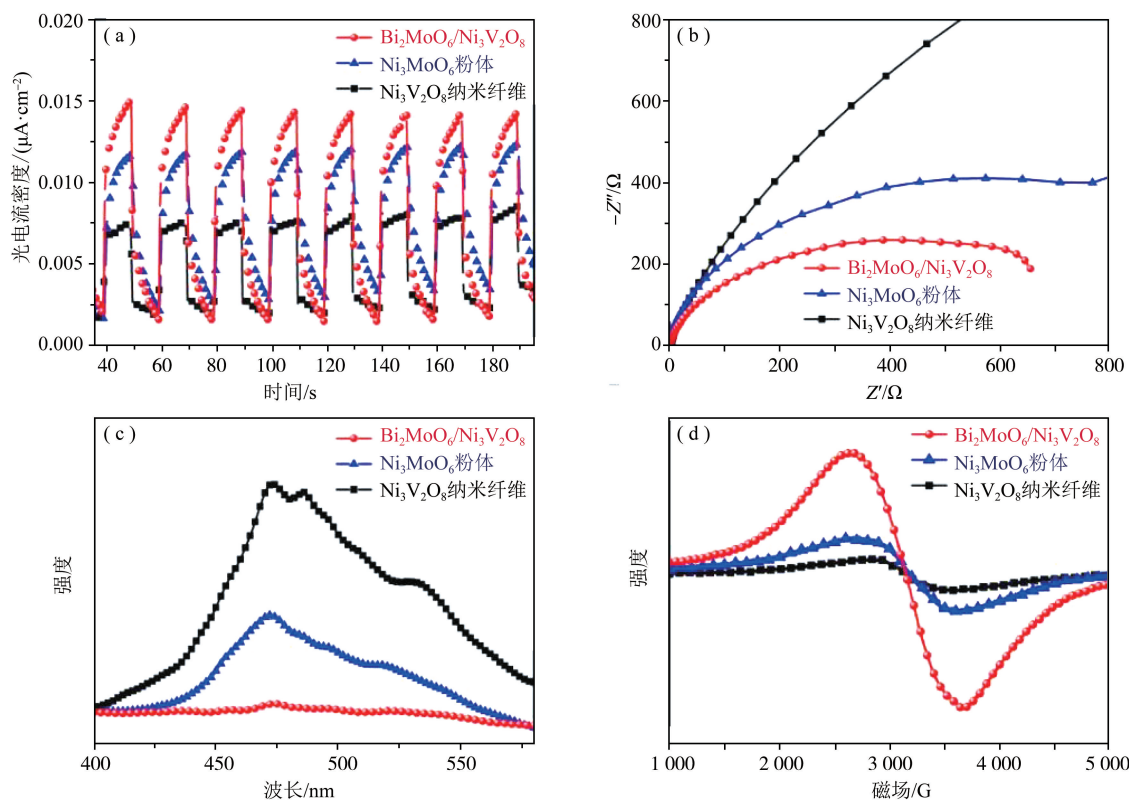


图7 不同样品的(a)光电流密度随时间变化曲线;(b)阻抗图;(c)稳态荧光光谱和(d)电子顺磁共振图

通过降解实验结果得知,相比于 Bi_2MoO_6 粉体和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维,二者复合之后光催化性能提升明显,其本质原因是光生电子-空穴对的分离效率显著提高。因此,为了探究光催化材料的电荷分离及其界面转移,对所有样品进行了瞬态光电流、阻抗、稳态荧光以及电子顺磁共振测试。从图 7(a)的瞬态光电流响应图中可以看出,相比于 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维和 Bi_2MoO_6 粉体, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的光电流密度和强度明显增强,证明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 能在光催化反应中产生更多的光生载流子,并且具有更高的光生载流子分离效率。从图 7(b)的阻抗谱中可以看出,在高频区的圆弧半径由小到大的排列顺序依次为 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 小于 Bi_2MoO_6 粉体小于 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维,半径越小说明界面电荷转移的内阻就越小,就越有利于载流子转移^[29],因此,阻抗的结果证明了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 具有最小的界面电荷转移内阻,有利于光生载流子的分离。图 7(c)显示了所有样品在 300 nm 激发波长下的荧光光谱。通常,光谱中峰的强度越高证明光生电子-空穴对复合越多,分离效果越差。 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维的峰强度最强,其次是 Bi_2MoO_6 粉体,相比之下, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 的峰强最弱,说明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 能最有效分离光生载流子。在图 7(d)中, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 表现出最强的电子顺磁信号,说明其未复合的电子数量最多,同样表明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 能促进光生电子-空穴对的分离。通过上述分析可知,相比于 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维和 Bi_2MoO_6 粉体, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 能更有效的分离光生载流子,从而更有利于光催化性能提升,这也与光催化降解实验结果相一致。

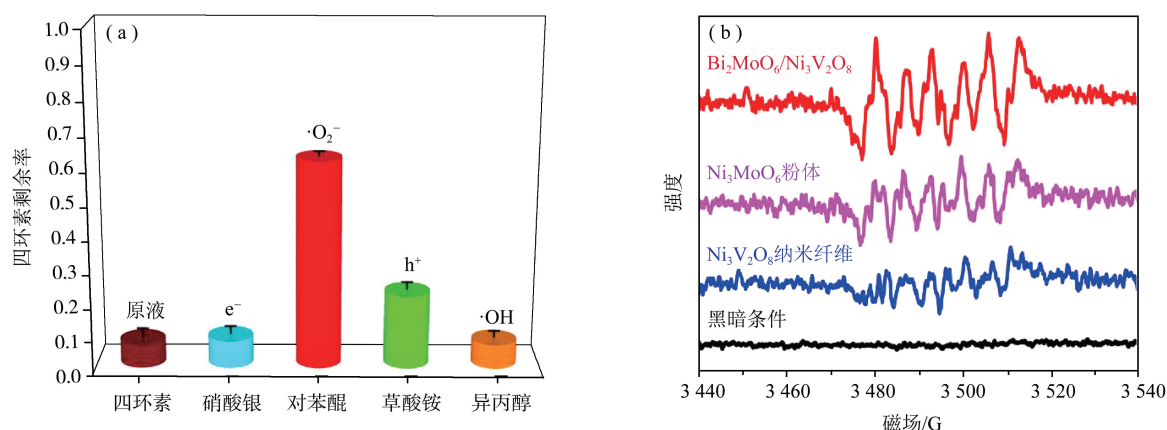


图 8 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维光催化降解四环素的(a)捕获实验和(b)DMPO/ $\cdot\text{O}_2^-$ 电子顺磁共振图

在光催化降解过程中,污染物分子是被系统中的活性基团破坏而分解,为了确定参与降解污染物的活性基团,进行了自由基捕获实验。通过加入硝酸银、草酸铵、对苯醌和异丙醇 4 种不同的猝灭剂,分别对 e^- 、 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行捕获。如图 8(a)所示,添加硝酸银和异丙醇后, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 光催化降解四环素的效率没有发生明显的变化,证明 e^- 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基对光催化反应的贡献不大,不是主要的活性物种。而对苯醌的添加使得 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 对四环素的光催化降解效率降低明显,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基对光催化反应的贡献最大,是主要的活性基团。此外,草酸铵的加入也使四环素的光催化降解效率有所下降,证明光生空穴也参与了光催化反应并起着相对重要的作用。图 8(b)的电子顺磁共振也证明了光催化过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基的产生,与 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维和 Bi_2MoO_6 粉体相比, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 样品的信号最强,说明 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 在光催化过程中能产生更多的 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基。

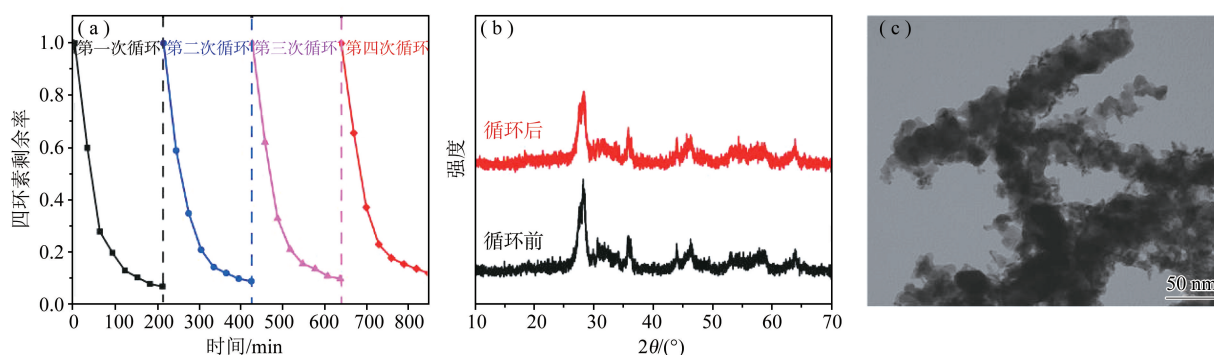


图 9 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 纳米纤维光催化降解四环素的(a)循环实验;(b)四次循环后的 XRD 和(c)TEM 图

光催化剂的循环稳定性也是评价其性能的一个重要参数,因此对 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 进行了循环实验。图 9(a)为 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 在模拟太阳光下光催化降解四环素的降解效率图。经过四次循环测试后, Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的光催化降解效率由最开始的 93.0%降低到 88.0%,降解效率的降低可归因于回收过程中催化剂的损失。图 9(b)和图 9(c)分别显示了循环使用四次后的 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 的物相和形貌。经过循环测试后的样品与初始样品的 XRD 谱图基本一致,且形貌也没有明显的变化,说明 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 结构稳定,循环稳定性好,能有效的光催化降解四环素,可以多次回收使用。

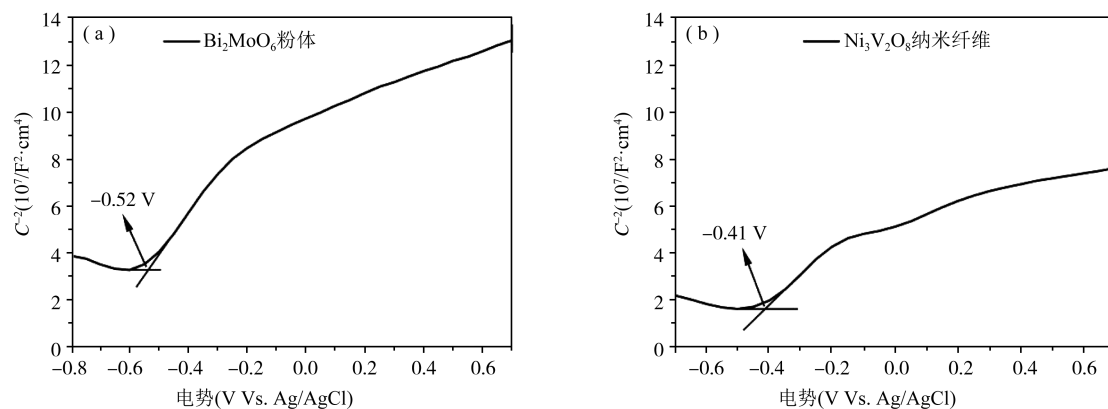


图 10 (a) Bi₂MoO₆ 粉体和(b) Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的莫特-肖特基(Mott-Schottky)曲线

然后探究了 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 降解四环素的光催化机理。图 10 为 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的 Mott-Schottky 测试。可以看出,测得 Bi₂MoO₆ 粉体和 Ni₃V₂O₈ 纳米纤维的曲线斜率都为正值,证明二者都是 n 型半导体^[30]。同时,经过对图 10(a)和 10(b)的分析得知, Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的平带电位(E_{fb})分别为 -0.52 V vs. Ag/AgCl 和 -0.41 V vs. Ag/AgCl。由于 n 型半导体的导带(E_{CB})通常要比 E_{fb} 更负 0.2 V 左右^[31],因此,可以推断 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的 E_{CB} 分别为 -0.72 V vs. SCE 和 -0.61 V vs. SCE。根据转换公式^[32]

$$E(\text{vs. NHE}) = E(\text{vs. SCE}) + 0.241 \text{ V}, \quad (3)$$

式中 $E(\text{vs. SCE})$ 和 $E(\text{vs. NHE})$ 分别为相比于饱和甘汞电极和标准氢电极的电动势。计算可知,在标准氢电极下, Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的 E_{CB} 分别为 -0.48 V vs. NHE 和 -0.37 V vs. NHE。此外,由图 6 已经得知 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的 E_g 分别为 2.74 eV 和 2.45 eV。由经验方程 $E_{VB} = E_g + E_{CB}$ 计算出 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 的价带电势(E_{VB})分别为 2.26 eV 和 2.08 eV。

基于以上结果和分析,论文提出了 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 异质结纳米纤维光催化降解四环素的机理。在模拟太阳光照射下, Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 都能被激发,光生电子从价带跃迁到导带,形成光生电子-空穴对。由于 Bi₂MoO₆ 的导带和价带电势分别为 -0.48 eV 和 2.26 eV,而 Ni₃V₂O₈ 的导带和价带电势分别为 -0.37 eV 和 2.08 eV,因此,结合二者的能级可以推断出 Bi₂MoO₆ 和 Ni₃V₂O₈ 之间构成了 I 型异质结,从而促进了 Bi₂MoO₆ 导带中的光生电子和价带中的光生空穴分别流入 Ni₃V₂O₈ 的导带和价带^[33]。因为 Ni₃V₂O₈ 的导带电势要比 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV) 的氧化还原电位更负,所以光生电子可以将 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$ 自由基^[34]。但 $H_2O/\cdot OH$ 的氧化电位(2.4 eV)^[35] 要比 Ni₃V₂O₈ 的价带电势更正,因此空穴无法与 H_2O 反应产生 $\cdot OH$ 自由基。但由于光生空穴本身具有氧化能力,所以可以将部分四环素直接氧化分解。

由于四环素具有生物毒性,会影响植株的健康生长,因此,我们通过培育绿豆芽实验探究了 Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 对四环素生物毒性的去除效果。图 11(a,d)和图 11(c,f)分别为用清水和光催化降解后的四环素溶液培育的绿豆,可以看出,绿豆的生长状况几乎没有差别,都生长茂盛且叶片颜色发绿。图 11(b,e)为用 20 mg/L 的四环素溶液培育的绿豆,其叶片较小且颜色偏黄,生长受到明显的抑制。由此证明, Bi₂MoO₆/Ni₃V₂O₈ 能够通过光催化降解有效去除四环素的生物毒性,从而改善四环素废水的水质,使植株能够健康生长。

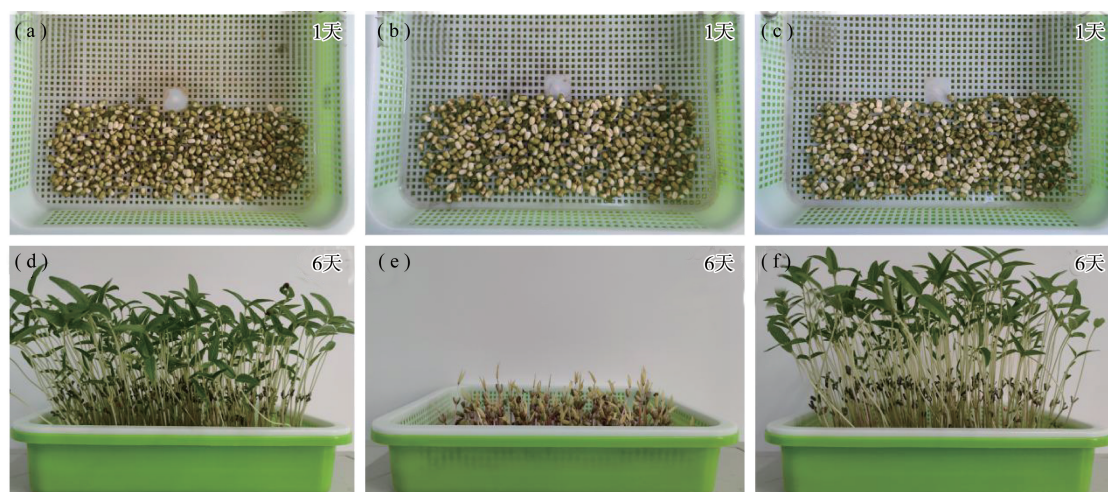


图 11 绿豆种子分别在(a,d)清水、(b,e)20 mg/L 的四环素溶液和(c,f)光催化降解后的四环素溶液中的发芽和生长状况

3 结论

通过静电纺丝结合溶剂热方法成功制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 异质结构纳米纤维。光催化降解实验结果表明, $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 对四环素的降解效率高达 93.0%, 明显高于 Bi_2MoO_6 (83.7%) 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (65.6%) 对四环素的降解率, 这主要是因为 Bi_2MoO_6 和 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 之间的协同作用提高了催化剂对光的利用率, 并促进了光生载流子的传输和分离, 从而提高了光催化活性。此外, 绿豆芽培育实验结果进一步证明了该催化剂能有效去除四环素的生物毒性, 这对于改善废水水质具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] WANG H, YUAN X, WU Y, et al. In situ synthesis of $\text{In}_2\text{S}_3@\text{MIL-125}(\text{Ti})$ core-shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 186: 19-29.
- [2] BISARIA K, SINHA S, SINGH R, et al. Recent advances in structural modifications of photo-catalysts for organic pollutants degradation - a comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131263.
- [3] SARAVANAN A, KUMAR P, JEEVANANTHAM S, et al. Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: effective and alternative approaches toward photocatalysis [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118844.
- [4] ZHANG Z, ZHAO C, LIN S, et al. Oxygen vacancy modified $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{WO}_3$ electrode with enhanced photoelectrocatalytic degradation activity toward RhB [J]. *Fuel*, 2021, 285: 119171.
- [5] JI S, LEI H, WU M, et al. Piezoelectric polarization promoted spatial separation of photogenerated charges in Bi_2MoO_6 catalyst and investigation of its synergistic photopiezocatalytic activity [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 133: 104260.
- [6] ZUO G, WANG Y, TEO W, et al. Enhanced photocatalytic water oxidation by hierarchical 2D- $\text{Bi}_2\text{MoO}_6@2\text{D-MXene}$ schottky junction nanohybrid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126328.
- [7] ZHANG L, XU T, ZHAO X, et al. Controllable synthesis of Bi_2MoO_6 and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3): 138-146.
- [8] DAI Z, QIN F, ZHAO H, et al. Crystal defect engineering of Aurivillius Bi_2MoO_6 by Ce doping for increased reactive species production in photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(5): 3180-3192.
- [9] PHURUANGRAT A, KEEREESAENSUK P, Karthik K, et al. Synthesis of $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ nanocomposites using NaBH_4 as reducing agent for enhanced visible-light-driven photocatalysis of Rhodamine B [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, 30(2): 322-329.
- [10] STELO F, KUBLIK N, ULLAH S, et al. Recent advances in Bi_2MoO_6 based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154591.
- [11] YAO L, LI X, SUN K, et al. One-dimensional superfine $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ nanofibers with enhanced photoelectrocatalytic performance [J]. *Materials Letters*, 2019, 249: 13-16.
- [12] ZHANG L, SHEN Q, ZHAN R, et al. Oxygen-vacancy-mediated photocatalytic degradation of tetracycline under weak visible-light irradiation over hierarchical $\text{Bi}_2\text{MoO}_6@2\text{D-MXene}$ core-shell fibers [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(5): 1685-1696.

- [13] TAO R, SHAO C, LI X, et al. Bi₂MoO₆/BiFeO₃ heterojunction nanofibers: Enhanced photocatalytic activity, charge separation mechanism and magnetic separability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 404-414.
- [14] WANG Q, LU Q, JI X, et al. One-dimensional Bi₂Mo_xW_{1-x}O₆ solid solutions: controllable synthesis by electrospinning process and enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(6): 222.
- [15] LIU J, LI X, CHEN X, et al. Synthesis of SnO₂/In₂O₃ hetero-nanotubes by coaxial-electrospinning method for enhanced formaldehyde response [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(2): 1756-1764.
- [16] LI J, GUO C, LI L, et al. Construction of Z-scheme WO₃-Cu₂O nanorods array heterojunction for efficient photocatalytic degradation of methylene blue [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 138: 109248.
- [17] KUMAR G, LEE D, JEON H, et al. One dimensional ZnWO₄ nanorods coupled with WO₃ nanoplates heterojunction composite for efficient photocatalytic and photoelectrochemical activity [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 4332-4340.
- [18] NI L, WANG T, WANG H, et al. An anaerobic-applicable Bi₂MoO₆/CuS heterojunction modified photocatalytic membrane for biofouling control in anammox MBRs: generation and contribution of reactive species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132457.
- [19] GAO X, DU W, GONG X, et al. Carbon quantum dots promote charge transfer of Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂@Bi₂MoO₆ heterojunction for efficient photodegradation of RhB in visible region [J]. *Optical Materials*, 2020, 105: 109828.
- [20] KARMAKAR A, SRIVASTAVA S. In situ fabricated nickel vanadate/N-doped reduced graphene oxide hybrid as an advanced electrocatalyst in alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(25): 15054-15061.
- [21] CHANG B, ZHAO G, SHAO Y, et al. Photo-enhanced electrocatalysis of sea-urchin shaped Ni₃(VO₄)₂ for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(34): 18038-18043.
- [22] REDDY B, SREEKANTH P, REDDY E, et al. Surface characterization of La₂O₃-TiO₂ and V₂O₅/La₂O₃-TiO₂ catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(22): 5695-5700.
- [23] YANG X, MA F, LI K, et al. Mixed phase titania nanocomposite codoped with metallic silver and vanadium oxide: new efficient photocatalyst for dye degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3): 429-438.
- [24] DUDRIC R, BORTNIC R, SOUCA G, et al. XPS on Nd_{0.6-x}Bi_xSr_{0.4}MnO₃ nano powders [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 17-21.
- [25] LIU Y, ZONG L, ZHANG C, et al. Design and structural of Sm-doped SbFeO₃ nanopowders and immobilized on poly(ethylene oxide) for efficient photocatalysis and hydrogen generation under visible light irradiation [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26: 101292.
- [26] FU F, SHEN H, SUN X, et al. Synergistic effect of surface oxygen vacancies and interfacial charge transfer on Fe(III)/Bi₂MoO₆ for efficient photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 150-162.
- [27] WU Q, LIU X, HOU S, et al. Biotemplate synthesis and photocatalysis performance of multilayer porous ZnWO₄ nano-photocatalyst with rose petals as template [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 629: 127459.
- [28] JIA Z, LI T, ZHENG Z, et al. The BiOCl/diatomite composites for rapid photocatalytic degradation of ciprofloxacin: efficiency, toxicity evaluation, mechanisms and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122422.
- [29] GOTIPAMUL P, VATTIKONDA G, RAJAN K, et al. Impact of piezoelectric effect on the heterogeneous visible photocatalysis of g-C₃N₄/Ag/ZnO tricomponent [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132298.
- [30] LI M, LI D, ZHOU Z, et al. Plasmonic Ag as electron-transfer mediators in Bi₂MoO₆/Ag-AgCl for efficient photocatalytic inactivation of bacteria [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122762.
- [31] LI X, YU J, LOW J, et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2485-2534.
- [32] JIN Z, YAN X, HAO X. Rational design of a novel p-n heterojunction based on 3D layered nanoflower MoS_x supported CoWO₄ nanoparticles for superior photocatalytic hydrogen generation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 569: 34-49.
- [33] YAO T, TAN Y, ZHOU Y, et al. Preparation of core-shell MOF-5/Bi₂WO₆ composite for the enhanced photocatalytic degradation of pollutants [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 308: 122882.
- [34] ZHOU B, LIU Q, ZHANG S, et al. Design, preparation and properties of high-performance Z-scheme Bi₂MoO₆/g-C₃N_{4-x} composite photocatalyst [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 748: 137381.
- [35] MA T, WU J, MI Y, et al. Novel Z-scheme g-C₃N₄/C@Bi₂MoO₆ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for β-naphthol degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 183: 54-65.

(责任编辑:蒲锡鹏)