

# $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的合成及光催化性能研究

孙垒垒<sup>1,2</sup>, 谷心悦<sup>1,3</sup>, 郑小妮<sup>1,3</sup>, 赖嘉豪<sup>1,3</sup>, 杨 静<sup>1,3</sup>, 崔世海<sup>1,3</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏无锡中天固废处置有限公司, 江苏 无锡 214000)

(3. 江苏省生物医药功能材料协同创新中心, 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210023)

**[摘要]** 通过煅烧法合成  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  纳米片并在其表面负载  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  纳米粒子(NPs), 制备了  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (BMC) 异质结光催化剂. 采用 TEM、SEM、DRS、PL 等方法对 BMC 样品进行表征. 以磺胺二甲基嘧啶(SMT)为目标降解物, 考察 BMC 的光催化性能. 结果表明, BMC-50( $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  质量分数为 50.0%) 的光催化活性最高. BMC-50 投加量为  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, SMT 溶液在光照 180 min 后降解率可达 94.0%, 是单一  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  降解能力的 17.7 倍. 复合材料中  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  间异质结构的构建降低了电子-空穴对的复合, 提高了光催化性能.

**[关键词]**  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , SMT, 异质结, 光催化活性

**[中图分类号]** O643.36 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2021)03-0069-08

## Synthesis and Visible Light Photocatalytic Performance of $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposite

Sun Leilei<sup>1,2</sup>, Gu Xinyue<sup>1,3</sup>, Zheng Xiaoni<sup>1,3</sup>, Lai Jiahao<sup>1,3</sup>, Yang Jing<sup>1,3</sup>, Cui Shihai<sup>1,3</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Wuxi Zhongtian Solid Waste Disposal Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

(3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials, Nanjing 210023, China)

**Abstract:**  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheets are synthesized by polymerization method and loaded with  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  nanoparticles(NPs) on its surface to prepare  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/\text{g-C}_3\text{N}_4$  (BMC) heterostructure catalyst. BMC samples are characterized by TEM, SEM, DRS and PL. The photocatalytic performance of BMC is investigated with sulfadiazine(SMT) as the target degradation material. The results show that the photocatalytic activity of BMC-50 (50.0%  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ ) is the highest. When the concentration of BMC-50 is  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , SMT could degrade 94.0% within 180 min, which is 17.7 times of the degradation capacity of  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ . The fabrication of the heterostructure between  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  reduces the recombination of electron-hole pairs and enhances the photocatalytic performance.

**Key words:**  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , SMT, heterojunction, photocatalytic property

抗生素因其独特的抗菌特性而被广泛应用<sup>[1]</sup>. 磺胺类抗生素具有较强的抗菌活性, 1932 年被首次用于治疗败血症. 近年来由于抗生素被滥用, 带来诸如耐药性、干眼症等后遗症, 使其不易被完全吸收, 并以原药的形式代谢出体外或环境中<sup>[2]</sup>. 由于磺胺类抗生素具有不可生物降解性、抗菌性和化学稳定性等特点, 传统的物理吸附和生物处理技术对该类药物的去除效果较差且不完全<sup>[3]</sup>, 因此寻找环保的抗生素去除技术显得尤为迫切.

光催化技术绿色环保、经济高效, 被广泛应用于降解有机污染物<sup>[4]</sup>、光解水制氢<sup>[5]</sup>、二氧化碳的还原<sup>[6]</sup>及杀菌消毒<sup>[7]</sup>等领域. 光催化技术的关键在于催化剂的选择与制备, 寻找合适的光催化剂是研究的热点. 目前以  $\text{TiO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[9]</sup>、 $\text{CdS}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ <sup>[11]</sup> 和  $\text{BiClO}_4$ <sup>[12]</sup> 为主体的催化剂被广泛应用于污染物降

收稿日期: 2020-10-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177061)、江苏省自然科学基金项目(BK20150968).

通讯作者: 杨静, 博士, 正高级实验师, 研究方向: 环境化学. E-mail: chenmyangjing@njnu.edu.cn

解,其中,  $g-C_3N_4$  因其具备良好的热稳定性、较窄的禁带宽度(2.7 eV)且合成方法简单,受到研究人员的青睐<sup>[13-14]</sup>. 单一  $g-C_3N_4$  对可见光利用率不足,且电子-空穴对难以分离,为克服该缺陷,利用  $g-C_3N_4$  与其他半导体催化剂间构建异质结,可有效促进电子-空穴对分离. 制备具有良好光催化性能的异质结  $g-C_3N_4$  光催化剂对处理难降解污染物具有重要意义. 铋基金属半导体材料铋酸铋为 Aurivillius 结构<sup>[15]</sup>, 具有较低的禁带宽度(2.5~2.8 eV)和良好的可见光区域光催化活性<sup>[16]</sup>, 其 Aurivillius 结构由  $(Bi_2O_2)^{2+}$  和钙钛矿状  $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$  ( $n=1-8$ ) 交替层组成, 这种结构保持了较长的载流子扩散长度, 在很大程度上抑制了电子-空穴对的重组<sup>[17]</sup>.

本文采用煅烧法合成具有层状结构的  $g-C_3N_4$  纳米片, 利用水热法制备了新型 Type II 型  $Bi_4MoO_9/g-C_3N_4$  异质结构光催化剂, 以磺胺二甲基嘧啶为目标污染物, 评价所制备复合材料的光催化性能, 并通过自由基捕获实验推断反应过程中的光催化机理.

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:五水合硝酸铋( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ )、四水合钼酸铵( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )、氢氧化钾(KOH)、硝酸( $HNO_3$ )、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl), 均购自国药集团化学试剂公司;三聚氰胺( $C_3N_3(NH_2)_3$ ), 购自上海凌风化学试剂有限公司;磺胺二甲基嘧啶(SMT), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;以上药品均为分析纯.

实验仪器:Hitachi-S4800 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司;JEM-2100F 透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司;XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪, 日本 Rigaku 公司;Varian Cary 5000 紫外可见光漫反射光谱仪, 美国 Varian 公司;Cary Eclipse 稳态荧光光谱仪, 美国 Varian 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS), 日本 UIVAC-PHI 公司;CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司;XPA-7 型光催化反应仪, 南京胥江仪器厂;Varian Cary 50 紫外可见光谱仪, 美国 Varian 公司.

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 $g-C_3N_4$ 的制备

称取一定量三聚氰胺和氢氧化钾于去离子水中超声分散后, 置于马弗炉, 在 520 °C 下煅烧 4 h, 冷却至室温后, 研磨待用.

#### 1.2.2 $Bi_4MoO_9$ 的制备

称取 0.223 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  和 1.213 g  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  分别溶于去离子水和一定浓度的硝酸溶液中, 混合后调节溶液至 pH>10, 磁力搅拌 1 h, 将溶液转移至高压釜中, 于 160 °C 下反应 24 h, 洗涤烘干后即得  $Bi_4MoO_9$ .

#### 1.2.3 $Bi_4MoO_9/g-C_3N_4$ 的制备

分别称取 0.223 g  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  和 0.404 g  $g-C_3N_4$  在去离子水中超声分散后得到混合溶液, 将 1.213 g  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  溶解于一定浓度的硝酸溶液中, 在磁力搅拌下缓慢滴加到上述混合溶液中, 并用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节至 pH>10, 所得溶液转移至高压釜中, 于 160 °C 下反应 24 h 以制备  $Bi_4MoO_9/g-C_3N_4$ . 制备过程中通过控制复合材料中  $Bi_4MoO_9$  与  $g-C_3N_4$  的质量比分别为 2:1、1:1、1:2 以制备系列复合材料, 并分别以 BMC-33、BMC-50、BMC-66 表示对应复合材料.

### 1.3 光催化性能测试

在玻璃石英管中分别加入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  SMT 溶液 40 mL 以及一定量的 BMC 复合光催化剂材料, 避光条件下达到吸附-解吸动态平衡后, 在可见光照射下进行光催化降解实验. 其中, 光催化降解实验在 XPA-7 型光催化反应仪中进行, 实验光源采用功率为 500 W 的氙气灯, 并用滤光片控制发射光的波长  $\lambda \geq 415 \text{ nm}$ .

SMT 浓度通过紫外-可见光谱法测定并按式(1)计算目标物的降解率:

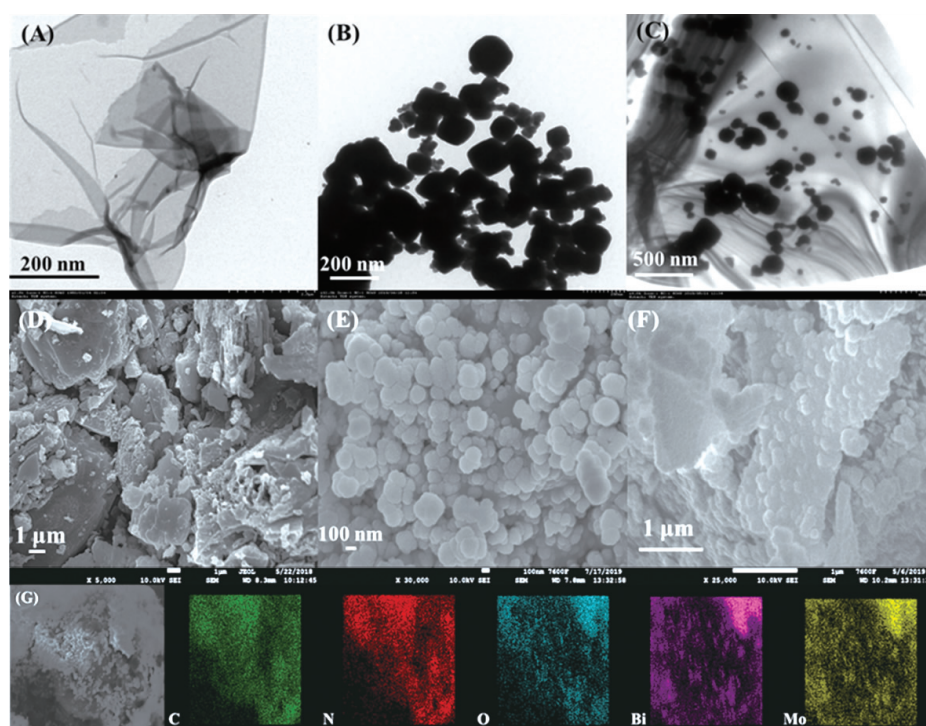
$$\text{降解率} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中,  $c_0$  为 SMT 溶液的初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $c$  为某一时刻 SMT 溶液的瞬时浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## 2 结果与分析

### 2.1 形貌分析

图 1 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 和 BMC-50 的形貌特征图. 如图 1(A)、(D)所示,制备的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为片层状结构. 由图 1(B)可知,Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 由纳米颗粒组成,其粒径为 100~200 nm 之间;图 1(E)显示 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 纳米颗粒存在团聚现象. 从图 1(C)、(F)中可以看出,在 BMC-50 复合材料中,Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 较好地分散在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片表面并形成异质结结构,有利于光致电荷的分离和转移. 由图 1(G)可知,BMC-50 的 Mapping 图中可检测出元素 C、N、O、Bi 和 Mo 元素,图中元素含量的理论计算值与实际测量值基本相符,进一步证明了 BMC-50 复合材料的成功合成.



(A) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 TEM 图; (B) Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的 TEM 图; (C) BMC-50 的 TEM 图; (D) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 SEM 图; (E) Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的 SEM 图; (F) BMC-50 的 SEM 图; (G) BMC-50 的 Mapping 图

图 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 和 BMC-50 的形貌特征图

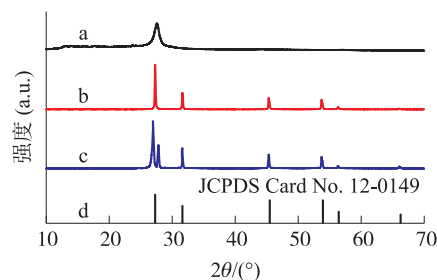
Fig. 1 The TEM images and the SEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> and BMC-50

### 2.2 XRD 分析

图 2 为 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 XRD 图. 如图 2(a)所示,在  $2\theta$  为  $13.11^\circ$  和  $27.41^\circ$  处的两个衍射峰,分别归属于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (100) 和 (002) 晶面 (JCPDS Card No. 87-1526) [18]. 如图 2(b)所示, Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的衍射角  $2\theta$  为  $27.2^\circ$ 、 $31.6^\circ$ 、 $45.4^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 、 $56.4^\circ$  和  $66.2^\circ$ , 分别与 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (400) 晶面吻合,其特征峰与 JCPDS Card No. 12-0149 一致,表明实验成功制备了 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>. 从图 2(c)可以看出,上述典型的衍射峰在 BMC-50 复合材料中均可检出,且峰的位置及形状未发生明显变化,表明 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的引入未改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶相.

### 2.3 紫外-可见光漫反射光谱分析

图 3 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 和 BMC-50 的 UV-Vis 吸收光谱. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的光吸收边缘分别在 510 nm 和 460 nm 左右,与文献报道值一致. 对比单一材料,BMC-50 在可见光区



(a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>; (c) BMC-50; (d) JCPDS Card No.12-0149

图 2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 和 BMC-50 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> and BMC-50



域的吸收出现红移,这是由于催化剂中异质结结构的形成加速了电子的传输效率.同时,可利用 Kubelka-Munk 方法对半导体的禁带宽度进行估算<sup>[19]</sup>:

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

式中, $\alpha$  为吸收系数; $h\nu$  为光能; $A$  为普朗克常数; $E_g$  为禁带宽度; $n$  为材料的光学跃迁系数( $n=1$  为直接跃迁, $n=4$  为间接跃迁).  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  的禁带宽度由式(2)可得,分别为 2.67 eV 和 2.88 eV.

## 2.4 光致发光光谱分析

光致发光光谱(PL)被广泛应用于评价半导体光致载流子的分离效率.通常,PL 信号越低,意味着电子-空穴对的分离与迁移效率越高.图 4 为 325 nm 激发波长下  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  和 BMC-50 的 PL 图. $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的 PL 谱强度最高,说明光诱导载流子的分离效率最低.当材料中引入  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  之后,复合材料 BMC-50 产生的荧光强度明显低于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  的荧光强度,表明复合材料中异质结的形成有利于电荷载流子的分离与转移.

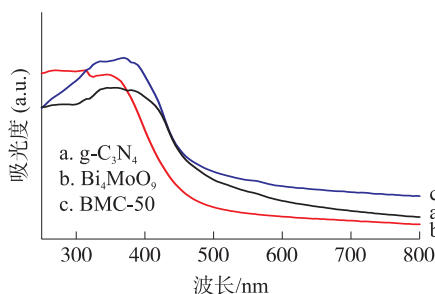


图 3  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  和 BMC-50 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  and BMC-50

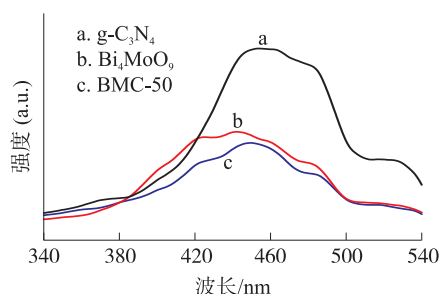


图 4  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  和 BMC-50 的 PL 吸收光谱

Fig. 4 PL absorption spectra of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  and BMC-50

## 2.5 XPS 分析

采用 XPS 电子能谱对复合材料  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/g\text{-C}_3\text{N}_4$  的表面组成和化学结构进行进一步分析,如图 5 所示.从图 5(a)可以看出,BMC-50 中含有 Bi、Mo、C、N 和 O 元素.图 5(b)为 Bi 的高分辨图,可以看出,两个较强特征峰的结合能位于 158.84 eV 和 162.12 eV 处,其分别归属于  $\text{Bi } 4f_{7/2}$  和  $\text{Bi } 4f_{5/2}$  的结合能,证实了  $\text{Bi}^{3+}$  价态的存在.图 5(c)显示,Mo 3d 光谱中结合能在 231.93 eV ( $\text{Mo } 3d_{5/2}$ ) 和 235.11 eV ( $\text{Mo } 3d_{3/2}$ ) 处有特征峰,证明了材料中  $\text{Mo}^{6+}$  的存在<sup>[20]</sup>.图 5(d)表明,C 1s 图可分为 3 个峰,分别位于 284.68 eV、285.88 eV 和 288.18 eV,对应于碳碳双键、三嗪单元中的  $\text{C}-\text{N}-\text{H}$  和  $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ ;在图 5(e)的 N 1s 图中,结合能为 398.68 eV、399.94 eV 和 400.87 eV 处的强峰,对应于  $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 、 $\text{N}-(\text{C})_3$  和  $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ .图 5(f)为 O 1s 的高分辨能谱,其位于 530.31 eV 和 532.28 eV 两处的结合能分别归因于复合物中金属的 Bi-O 和 Mo-O,而 533.48 eV 处的特征峰归因于空气中  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9/g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料表面吸附的氧气.

## 2.6 光电流响应分析

为进一步研究光催化过程中光生载流子的传输性能,对单一及复合材料进行了瞬态光电流响应测试.图 6 记录了 5 个开/关循环的瞬态光电流响应.根据图中曲线可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  和 BMC-50 均表现出较为稳定的光电流响应.BMC-50 显示出最高的光电流响应,分别为单一材料  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  的 3.3 倍和 2.8 倍,说明通过异质结构的构建,使得电子和空穴的分离与迁移效率显著提高,从而增强了材料对 SMT 氧化降解的光催化活性.

## 2.7 光催化实验

图 7 为不同质量比样品对 SMT 可见光降解曲线和一阶动力学拟合曲线.由图 7(a)可知,经 30 min 的暗反应,样品与 SMT 达到吸附-解吸平衡.单一  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  作催化剂在可见光下对 SMT 的降解率为 15.3%.将  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  负载于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面后,复合光催化剂对 SMT 的降解效果明显提高.在不同质量比的样品中,BMC-50 光催化活性最佳,对 SMT 的降解率可达 94.0%.这是由于 BMC-50 中存在的异质结构抑制了光生载流子的快速复合,且  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  较好地分散于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  表面,增加了催化剂表面可供反应的活性位点.BMC-66 的降解效率(89.2%)小于 BMC-50,说明  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  与  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的复合存在最佳复合比.根据式(3)对

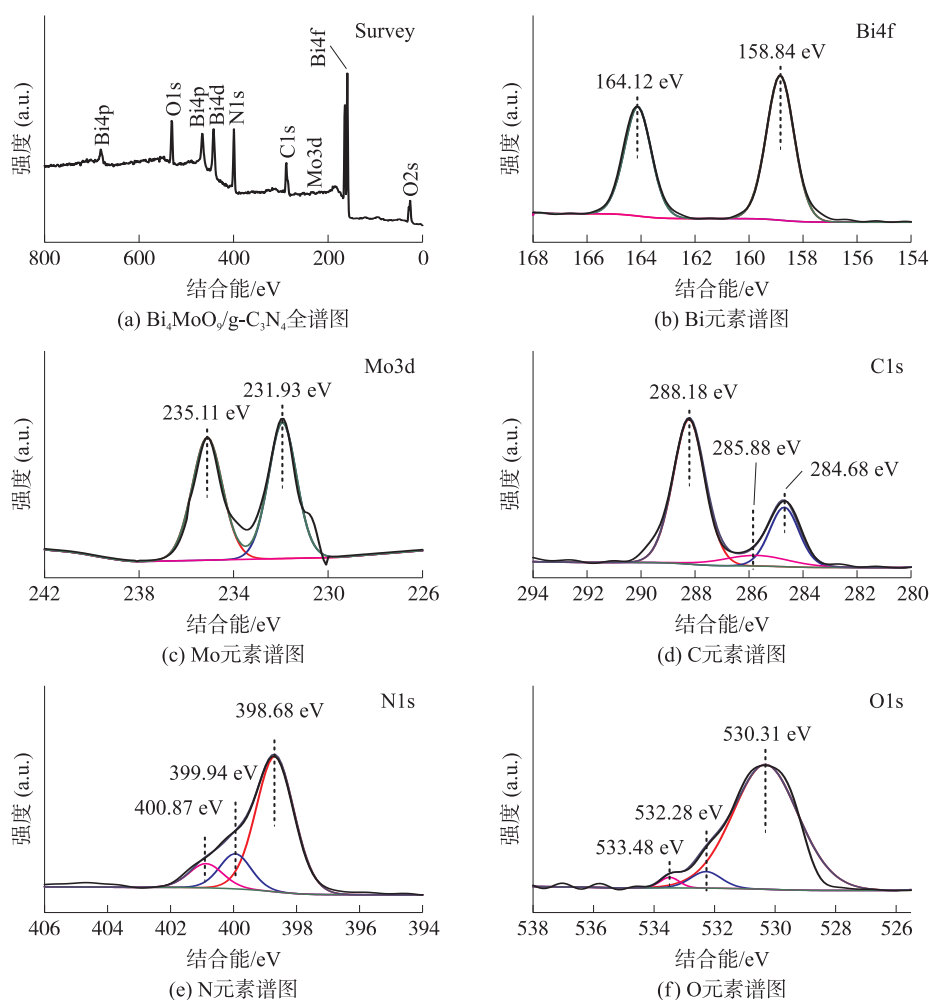

 图 5 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的全谱图及各元素高分辨 XPS 图

 Fig. 5 Full spectrum of Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and high resolution XPS spectra of each element

不同质量比样品对 SMT 的光催化过程进行动力学拟合,所得曲线如图 7(b):

$$\ln(c_0/c) = kt, \quad (3)$$

式中, $k$  为速率常数( $\text{min}^{-1}$ ); $t$  为反应时间( $\text{min}$ ).

由图 7(b)可知, $\ln(c_0/c)$  对  $t$  呈线性关系,计算得出 BMC-50 的速率常数  $k$  为  $0.014\ 83\ \text{min}^{-1}$ ,高于 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> ( $0.000\ 86\ \text{min}^{-1}$ )、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $0.005\ 12\ \text{min}^{-1}$ )、BMC-33 ( $0.006\ 62\ \text{min}^{-1}$ )、BMC-66 ( $0.011\ 91\ \text{min}^{-1}$ ). 由此可见,BMC-50 对于可见光的利用效果最佳.

如图 8 所示,为了测定 BMC-50 在光催化过程中的稳定性,本文进行了相应的循环实验. 经 4 次循环后的 BMC-50 对 SMT 的降解率仍可达到 85.0%左右,说明 BMC-50 有着良好的稳定性及循环使用性.

## 2.8 光催化机理探讨

### 2.8.1 自由基捕获实验

为进一步了解光催化机理,采用异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和苯醌(BQ)分别作为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、空穴( $h^+$ )和超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )的捕获剂,进行相应的自由基捕获实验. 如图 9 所示,当体系中不加入捕获剂时,SMT 的反应速率常数为  $0.005\ 20\ \text{min}^{-1}$ . 当加入 BQ 作为捕获剂时,其反应速率常数为  $0.005\ 00\ \text{min}^{-1}$ . 降解速率没有明显下降,表明  $\cdot\text{O}_2^-$  对 SMT 的降解过程基本不产生影响. 加入

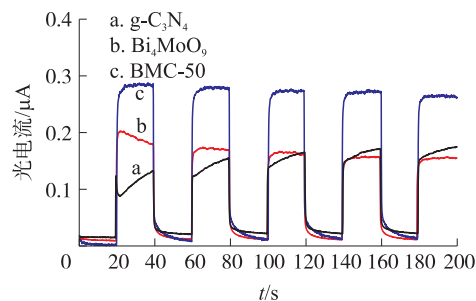

 图 6 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 和 BMC-50 的光电流响应图

 Fig. 6 Photocurrent responses spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> and BMC-50

EDTA-2Na 和 IPA 作为捕获剂时,SMT 的光催化反应速率明显降低,表明·OH 和 h<sup>+</sup>在光催化降解过程中起主导作用.

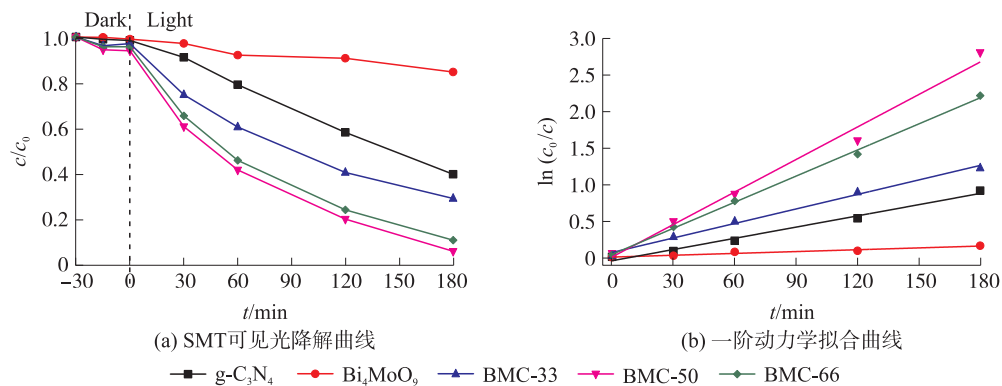


图 7 不同材料对 SMT 可见光降解曲线和一阶动力学拟合曲线

Fig. 7 Visible degradation curves of SMT and first-order kinetic fitting curves of different materials

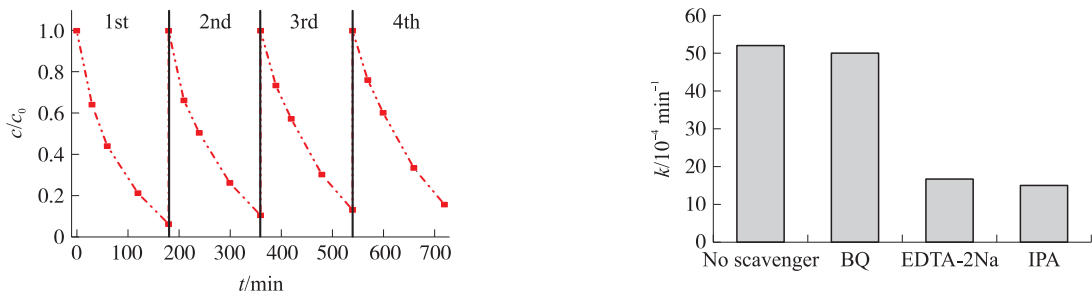


图 8 BMC-50 光催化循环实验

Fig. 8 Cycling photocatalytic test of BMC-50

图 9 不同捕获剂对 SMT 降解效果及速率常数的影响

Fig. 9 Effects of difference scavengers on the degradation efficiency and rate constant of SMT

2.8.2 光催化机理

半导体材料的光催化性能与电子-空穴对的传输机制密切相关. 根据式(4)和(5)可分别计算 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的价带(VB)与导带(CB)的位置:

$$E_{\text{VB}} = X - E_e + 0.5E_g,$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g,$$

式中, $X$  为半导体的绝对电负性; $E_e$  是相对于氢的自由电子能 ( $E_e = 4.5 \text{ eV}$ ). 表 1 所示为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的  $E_{\text{CB}}$  和  $E_{\text{VB}}$ .

由表 1 数据可得到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的导带与价带位置,据此可提出一种 Type II 异质结构光催化机理,其光催化反应的模拟示意图如图 10 所示. 当 BMC-50 经可见光照射后,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 价带上累积的 e<sup>-</sup> 受到激发转移至导带,而 h<sup>+</sup> 则储存在价带上. 由于 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的价带与导带位置均比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 更正,因此,e<sup>-</sup> 存储在 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的导带上,h<sup>+</sup> 则存储在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带上,异质结构的构建可有效实现 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 的分离. 由于 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 导带的电势低于 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电势(0.682 eV vs. NHE)<sup>[21]</sup>,所以在 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 的导带上存储的激发态的电子可直接与体系中的 H<sup>+</sup> 反应生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,同时产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以捕获电子,生成·OH,·OH 和 h<sup>+</sup> 共同参与氧化还原反应将目标污染物 SMT 进行氧化分解. 此外,

表 1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> 光催化剂的  $E_g$ ,  $E_{\text{CB}}$  和  $E_{\text{VB}}$

Table 1  $E_g$ ,  $E_{\text{CB}}$  and  $E_{\text{VB}}$  of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub> photocatalysts

Sample	$E_g/\text{eV}$	$E_{\text{CB}}/\text{eV}$	$E_{\text{VB}}/\text{eV}$
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.67	-1.16	1.51
Bi <sub>4</sub> MoO <sub>9</sub>	2.88	0.44	3.32

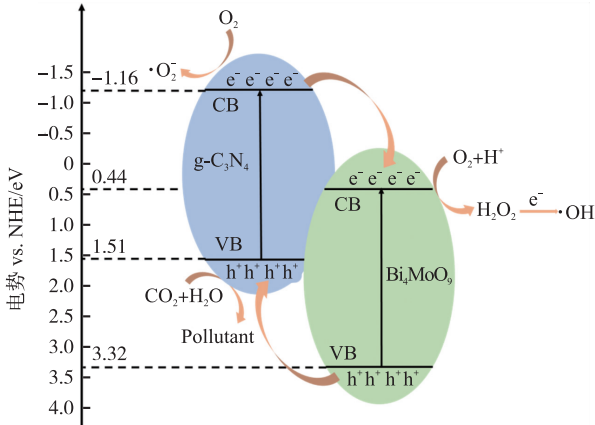
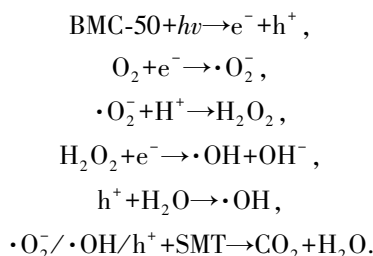


图 10 可见光下 BMC-50 光催化降解 SMT 机理示意图

Fig. 10 Schematic illustration of photocatalytic degradation of SMT by BMC-50 under visible light

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的价带位置比 H<sub>2</sub>O/·OH(2.40 eV vs. NHE)更负<sup>[22]</sup>,储存在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 价带上的 h<sup>+</sup>不能与 OH<sup>-</sup>反应生成 ·OH,而是通过其自身的高氧化能与活性物质 ·OH 和 h<sup>+</sup>参与氧化还原反应将目标污染物 SMT 氧化成 N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-(羟氨基)苯磺酰胺和 N-(4,6-二甲基嘧啶-2-基)-4-硝基苯磺酰胺<sup>[23]</sup>等中间体并进一步氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. 综上,本文提出 BMC-50 异质结构对 SMT 的降解路径,如以下方程式所示:



### 3 结论

本文通过煅烧法成功合成 Bi<sub>4</sub>MoO<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料,并对其进行结构与性能的表征,在模拟可见光照射下对 SMT 进行光催化降解实验,当复合材料质量比为 1:1 时,180 min 内可去除溶液中 94.0% 的 SMT. 自由基捕获实验证实,在光催化降解 SMT 的过程中,·OH、h<sup>+</sup>起主要作用. 最后根据相应的能带结构分析,提出了污染物光催化氧化的可能作用机理.

### [参考文献] (References)

- [1] BRASCHI I, BLASIOLI S, GIGLI L, et al. Removal of sulfonamide antibiotics from water: evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1-3): 218-225.
- [2] GENG X X, LV S Y, YANG J, et al. Carboxyl-functionalized biochar derived from walnut shells with enhanced aqueous adsorption of sulfonamide antibiotics[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 280: 111749.
- [3] LI Y, LAI J H, ZHENG X N, et al. Fabrication of wool ball-like F-doped BiOCl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.3</sub>I<sub>0.3</sub> composite for effective sulfamethazine photocatalytic degradation[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 130: 110937.
- [4] 汪子帆, 聂占均, 韩天傲, 等. Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及降解染料废水的研究[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2019, 33(6): 1-7.
- [5] 时晓羽, 李会鹏, 赵华, 等. 石墨相氮化碳基 Z-Scheme 体系光催化分解水研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(9): 982-987.
- [6] 覃燕菲, 邓咏诗, 古皓, 等. 铁配合物光催化还原二氧化碳研究进展[J]. 东莞理工学院学报, 2019, 26(3): 53-57.
- [7] 余致汐, 贺南南, 陈欢, 等. 甲壳素复合石墨相氮化碳的制备及光催化杀菌性能[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1271-1278.
- [8] WANG W, FANG J J, SHAO S F, et al. Compact and uniform TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core-shell quantum heterojunction for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217(1): 57-64.
- [9] WU K, CHEN D D, FANG J Z, et al. One-step synthesis of sulfur and tungstate co-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microrods with remarkably enhanced visible-light photocatalytic performances[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 991-1001.
- [10] LI Y F, ZHOU X B, XING Y. In situ thermal-assisted loading of monodispersed Pt nanoclusters on CdS nanoflowers for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144933.
- [11] ZHANG J L, LIU H, MA Z. Flower-like Ag<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424: 37-44.
- [12] XU F F, CHENG G, SONG S, et al. Insights into promoted adsorption capability of layered BiOCl nanostructures decorated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 7013-7022.
- [13] GAO B R, WANG J, DOU M M, et al. Enhanced photocatalytic removal of amoxicillin with Ag/TiO<sub>2</sub>/mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light: property and mechanistic studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 7025-7039.
- [14] 赖树锋, 肖开棒, 梁锦芝, 等. 石墨氮化碳光催化剂的制备及其改性研究进展[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(4): 744-750.
- [15] LI S J, HU S W, ZHANG J L, et al. Facile synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles anchored on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflowers with improved

- visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 93–101.
- [16] DING J, YANG Z Q, HE C, et al. UiO-66(Zr) coupled with  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 126–133.
- [17] FANG G L, LIU J, YAN X H, et al. Highly efficient visible light photocatalytic activities in self-assembled metastable  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  heterojunctions[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(20): 1800844.
- [18] XIA P F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MnO}_2$  nanocomposite as a direct Z-Scheme photocatalyst for enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 965–973.
- [19] PIRHASHEMI M, HABIBI-YANGJEH A. Simple and large scale one-pot method for preparation of  $\text{AgBr-ZnO}$  nanocomposites as highly efficient visible light photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 1080–1088.
- [20] CHEN Y J, TIAN G H, SHI Y H, et al. Hierarchical  $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  composites with synergistic effect for enhanced visible photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 40–47.
- [21] XIE M Y, ZHANG T L. One-pot, facile fabrication of a  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -based ternary Z-scheme photocatalyst with excellent visible-light photoactivity and anti-photocorrosion performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 90–101.
- [22] TIAN Y, LI W, ZHAO C H, et al. Fabrication of hollow mesoporous  $\text{SiO}_2\text{-BiOCl@PANI@Pd}$  photocatalysts to improve the photocatalytic performance under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 136–146.
- [23] WANG F L, WANG Y F, LI Y Y, et al. The facile synthesis of a single atom-dispersed silver-modified ultrathin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  hybrid for the enhanced visible-light photocatalytic degradation of sulfamethazine with peroxymonosulfate[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(20): 6924–6933.

[责任编辑: 严海琳]