

II/Z 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结可见光催化降解四环素

叶茂森¹, 王 耀¹, 许 冰¹, 王康康¹, 张胜楠², 冯建情²

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 西安 710055; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要: 构建异质结能够有效抑制光催化剂中光生电子和空穴的快速复合。本研究采用水热法、煅烧法以及溶剂热法合成了 II/Z 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结光催化剂, 利用不同研究手段分析材料的组成、形貌以及光电化学性能。结果发现, 复合材料的最佳组成为 25%ABOBM ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 Bi_2MoO_6 的质量比为 1 : 4)。在可见光照射下 25%ABOBM 对四环素(TC)的降解效率可达 85.6%, 明显高于 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 Bi_2MoO_6 , 而且三次循环实验后仍具有良好的稳定性。25%ABOBM 光催化性能的提高可归因于 Ag_2O 、 Bi_2O_3 以及 Bi_2MoO_6 之间异质结的构建和特殊形貌的形成。自由基捕获实验和电子顺磁共振谱(EPR)结果表明, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在 TC 的降解过程中发挥着主要作用, 而 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 发挥着次要作用。实验还探索了相关光催化机理, 并利用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)对 TC 可能的降解路径进行了分析。本研究为双异质结光催化剂的制备及其在有机污染物降解应用方面提供了新的思路。

关 键 词: Bi_2MoO_6 ; Ag_2O ; Bi_2O_3 ; 光催化降解; 四环素; 异质结

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0321-09

II/Z-type $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ Heterojunction for Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation

YE Maosen¹, WANG Yao¹, XU Bing¹, WANG Kangkang¹, ZHANG Shengnan², FENG Jianqing²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Construction of heterojunction can effectively suppress the swift recombination of photogenerated electrons and holes in photocatalyst. In this study, a II/Z-type $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction photocatalyst was synthesized using a solvothermal method combined with calcination. Various techniques were utilized to examine the composition, morphology and photoelectrochemical properties of the as-prepared materials. The findings revealed that the optimal composition of the composite material was 25%ABOBM (with a mass ratio of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ and Bi_2MoO_6 of 1 : 4). Under visible light irradiation, the degradation efficiency of tetracycline (TC) by 25%ABOBM reached 85.6%, which was significantly higher than that of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ and Bi_2MoO_6 , and maintained its good stability after three cycles of experiments. The enhanced photocatalytic performance of 25%ABOBM is attributed to the formation of heterojunctions and the unique morphologies among Ag_2O , Bi_2O_3 and Bi_2MoO_6 . Both

收稿日期: 2023-09-08; 收到修改稿日期: 2023-11-20; 网络出版日期: 2023-11-22

基金项目: 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-502); 陕西省秦创原“科学家+工程师”团队建设项目(2023KXJ-185); 西安市碑林区科技计划项目(GX2318); 陕西省教育厅专项研究项目(18JK0443)

Key R&D Plan of Shaanxi Province (2023-YBGY-502); QinChuangYuan “Scientist + Engineer” Team Construction Project of Shaanxi Province (2023KXJ-185); Science and Technology Plan Project of Beilin District in Xi'an (GX2318); Special research Project of Education Department of Shaanxi Province (18JK0443)

作者简介: 叶茂森(1998-), 男, 硕士. E-mail: 1076712450@qq.com

YE Maosen (1998-), male, Master. E-mail: 1076712450@qq.com

通信作者: 王 耀, 副教授. E-mail: wyspacestar@aliyun.com

WANG Yao, associate professor. E-mail: wyspacestar@aliyun.com

h^+ and $\cdot O_2^-$ are significant contributors, while $\cdot OH$ and 1O_2 have secondary roles in the degradation process of TC, as indicated by free radical capture experiment and electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). Furthermore, the related photocatalytic mechanisms were explored, and the potential degradation pathways of TC were analyzed using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). This study offers a novel approach to the preparation of photocatalysts with dual heterojunctions and demonstrates their application in the degrading organic pollutants.

Key words: Bi_2MoO_6 ; Ag_2O ; Bi_2O_3 ; photocatalytic degradation; tetracycline; heterojunction

随着工业化和城市化的急速发展,对抗生素的需求量也在不断增加^[1]。然而,大部分抗生素在食用后仍以未改变和活性形式被释放到环境中,对生态环境和人类健康构成严重威胁^[2]。目前,研究者们已探索出多种去除抗生素的技术,包括电化学催化技术、半导体光催化技术、芬顿法、超临界水氧化技术等^[3]。其中,半导体光催化技术是最为环保和有效的技术^[4]。

Ag_2O 是一种带隙约为 1.3 eV 的窄带隙材料,具有简单立方结构、合适的导带(CB)和价带(VB)边缘位置^[5-6]。因此, Ag_2O 可应用于光催化降解有机污染物。Song 等^[6]采用水热法和沉淀法,成功地将 Ag_2O 纳米粒子和 ZnO 纳米棒组成的 Z 型异质结固定在泡沫 Ni 上,制备出三维网状复合材料($Ag_2O/ZnO/Ni$)。在模拟太阳光辐照下, $Ag_2O/ZnO/Ni$ 对罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 的降解效率可达 99.26%, 是常规 ZnO/Ni 复合材料的 2.77 倍。Ren 等^[7]采用溶剂热法、超声波法以及化学沉淀法制备了 $ZnFe_2O_4@TiO_2@Ag_2O$ p-n/Z 型异质结光催化剂,在最佳条件下,该催化剂对 RhB 的降解效率可达 98.4%; 动力学常数 k 为 $0.09449\ min^{-1}$, 分别是 $ZnFe_2O_4$ 、 TiO_2 以及 Ag_2O 的 39.2、2.0 以及 7.8 倍。

Bi_2O_3 作为一种光催化材料,其 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 孤对电子引起 Bi-O 键的极化变形,这将有利于光生电子-空穴对的形成和载流子的迁移^[8]。然而, Bi_2O_3 的载流子传输慢,导致其光催化性能差,从而限制了 Bi_2O_3 的应用^[9]。通过制备杂化半导体异质结可以有效分离 Bi_2O_3 的光生载流子,进而提高其光催化性能^[10-11]。而 Bi_2MoO_6 作为一种常见的光催化剂,因其可见光驱动特性、独特的分层结构、抗光腐蚀性以及高效制备方法,在有机污染物处理领域受到了广泛关注^[12]。但是, Bi_2MoO_6 的光生载流子分离效率较低^[13],使其难以得到广泛应用。因此, Bi_2MoO_6 需要与其他光催化材料结合形成异质结才能满足实际应用需求^[14-15]。

本研究采用水热法和煅烧法制备了 Ag_2O/Bi_2O_3 ,

将其引入 Bi_2MoO_6 的前驱体溶液中,再通过溶剂热法制备了 $Bi_2MoO_6/Ag_2O/Bi_2O_3$ 复合材料。通过对 TC 的降解效果来评估所制备材料的光催化性能,并研究了复合比例和一系列工艺参数对降解性能的影响除此之外,还分析了复合材料光催化活性增强的机理和 TC 降解路径。

1 实验方法

1.1 实验试剂

硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)、硝酸银($AgNO_3$)、铋酸钠($NaBiO_3 \cdot 2H_2O$)、钼酸钠(Na_2MoO_4)、四环素(tetracycline, TC)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、叔丁醇(TBA)以及 L-组氨酸(L-Histidine)均购于上海麦克林生化科技有限公司。无水乙醇、乙二醇以及 1, 4-苯醌(BQ)购于广州科启化学有限公司。以上试剂均为分析纯级。

1.2 样品制备

1.2.1 Bi_2O_3 和 Ag_2O/Bi_2O_3 的制备

首先,将 2.0 mmol $AgNO_3$ 和 2.0 mmol $NaBiO_3 \cdot 2H_2O$ 加入 70 mL 去离子水中,持续搅拌 1 h,然后将悬浮液转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,并在 160 °C 的烘箱中保温 24 h。待反应冷却至室温,用去离子水洗涤产物数次,并置于 60 °C 烘箱中干燥,得到产物为 $AgBiO_3$ 。将所得 $AgBiO_3$ 置于管式炉中,在 300 °C 下煅烧 2 h,待其自然冷却至室温后,即可获得 Ag_2O/Bi_2O_3 并标记为 ABO。纯 Bi_2O_3 的制备方法与 ABO 相同,区别在于去离子水中不添加 $AgNO_3$ (Bi_2O_3 标记为 BO; Ag_2O 标记为 AO)。

1.2.2 $Bi_2MoO_6/Ag_2O/Bi_2O_3$ 和 Bi_2MoO_6 的制备

$Bi_2MoO_6/Ag_2O/Bi_2O_3$ 的制备流程如方案 S1 所示。首先,将 1.0 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 0.5 mmol $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 加入 25.0 mL 乙二醇中,超声 1.0 h 促进完全溶解,得到透明的溶液。再加入 20.0 mL 无水乙醇,搅拌 0.5 h。然后,分别将 10%、15%、

20%、25%以及30%(相对于 Bi_2MoO_6 的质量)的ABO加入上述混合溶液,持续搅拌0.5 h后,将溶液转移到带聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中,并在160 °C的烘箱中保温24 h。最后,将所得产物用去离子水和乙醇重复洗涤3次,置于70 °C烘箱中干燥12 h,从而获得一系列不同ABO含量的 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 样品,分别标记为10%ABOBM、15%ABOBM、20%ABOBM、25%ABOBM以及30%ABOBM。为了进行对比,在上述制备过程中不加入 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粉末得到 Bi_2MoO_6 ,将其标记为BM。

1.3 材料表征

利用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)表征样品的物相组成和结晶程度。通过德国 Zeiss Sigma300 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和 Talos F200X 型高分辨透射电子显微镜(High-resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)观察样品的微观形貌和元素分布。通过美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析样品的元素组成和化学状态。采用日本 Shimadzu UV-3600i Plus 型紫外-可见漫反射(UV-Vis Diffuse Reflection Spectroscopy, UV-Vis DRS)表征样品的光学性能。在上海辰华电化学工作站(CHI660E)中测试样品的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、光电流响应曲线以及莫特肖特基曲线(Mott-Schottky, M-S)。采用 F-320 型荧光分光光度计测试样品的荧光光谱,激发波长为320 nm。在德国 Bruker EMXplus 型电子顺磁共振波谱仪的帮助下收集电子自旋共振谱(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)。由赛默飞 Ultimate 3000 型液相色谱-质谱联用仪(Liquid Chromatograph Mass Spectrometer, LC-MS)测试 TC 降解的中间产物。

1.4 光催化性能测试

通过研究 TC 的降解情况来评估样品的光催化性能,使用附带420 nm截止滤光片的70 W金卤灯作为可见光光源。首先,将20 mg催化剂加入到TC溶液中(100 mL, 10 mg/L)中,在光照射之前,先用超声处理将悬浊液混合均匀。接下来,在黑暗中搅拌悬浊液30 min以达到吸附-解吸平衡。在光辐照过程中,每隔10 min用针管吸取3 mL悬浊液,并过滤以获得用于分析的滤液。通过监测TC降解过程 C_t/C_0 比值, C_t 和 C_0 分别表示在不同反应时间下TC溶液的浓度和初始浓度。光催化反应结束后,通过离心收集悬浮液,用去离子水和无水乙醇彻底洗涤

沉淀,然后在烘箱中彻底干燥后再进行下一个循环。此外,还进行了自由基捕获实验,分别用EDTA-2Na、L-组氨酸、IPA以及BQ作为空穴(h^+)、单线态氧自由基($^1\text{O}_2$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)以及超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂。

2 结果与分析

2.1 样品的物相分析

为了分析所制备材料的结晶程度和晶体结构,进行了XRD测试,结果如图1(a)所示。纯BO在 $2\theta=27.50^\circ$ 、 30.18° 、 32.66° 、 39.28° 以及 51.98° 处的衍射峰分别对应(310)、(222)、(321)、(024)以及(035)晶面(PDF#71-0467)。ABO的特征峰与AO(PDF#75-1532)和BO的主要特征峰相吻合,证明已合成 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合材料。样品BM在 $2\theta=28.25^\circ$ 、 32.59° 、 33.07° 、 46.72° 以及 47.07° 处的主要衍射峰与(131)、(002)、(060)、(152)以及(260)晶面匹配(PDF#76-2338)^[15]。对于不同比例的ABOBM复合材料,其主要衍射峰位置与ABO和BM相吻合,同时随着ABO含量增大, $2\theta=27.50^\circ$ 处的特征峰强度逐渐增强,表明已成功合成ABOBM复合材料。

采用XPS技术测定了ABO、BM和25%ABOBM的表面原子态和元素价态。图1(b)显示,25%ABOBM中含有Bi、Ag、Mo、O和C元素,其中C元素可能是来源于环境。图1(c)中164.45和159.15 eV处的两个特征峰分别来自于 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$,这说明25%ABOBM中的Bi元素以 Bi^{3+} 的形式存在^[17]。图1(d)中25%ABOBM在529.38、529.96、530.56以及531.87 eV处的特征峰分别对应Ag-O、Bi-O、Mo-O以及材料表面含有的水^[18-21]。图1(e)显示,位于368.36和374.37 eV处的特征峰分别对应于 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$,这说明25%ABOBM中的Ag元素以 Ag^+ 的形式存在^[22]。图1(f)显示,232.39和235.52 eV处的特征峰分别对应于 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{3/2}$,说明Mo在25%ABOBM中以 Mo^{6+} 的形式存在^[17]。相比于ABO和BM,25%ABOBM中Bi、O、Ag以及Mo元素的结合能均发生了稍许偏移,这表明ABO与BM之间存在强电子相互作用^[23]。因此,可以认为ABO与BM之间已成功构建异质结。

2.2 形貌分析

为了研究所制备材料的形貌结构,对其进行了SEM分析,结果如图2所示。从图2(a)中可以看出, AgBiO_3 是由片状结构堆积而成的不规则体。BO的

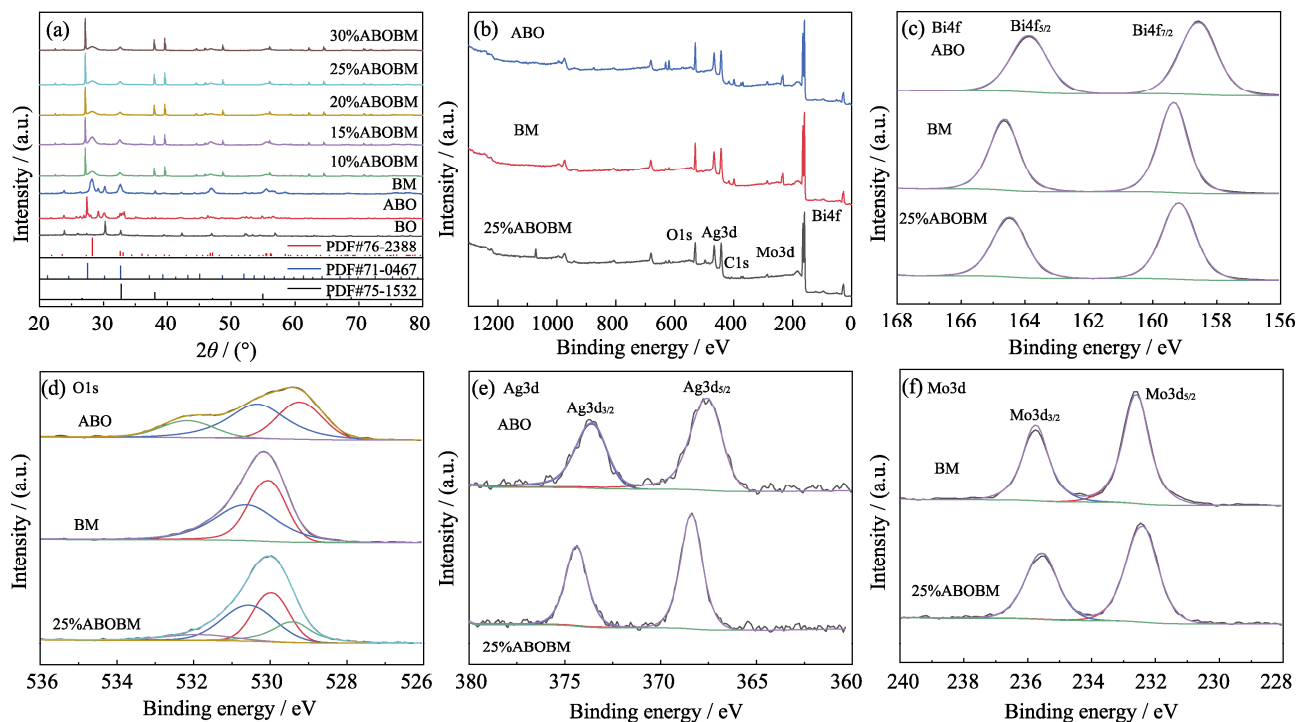
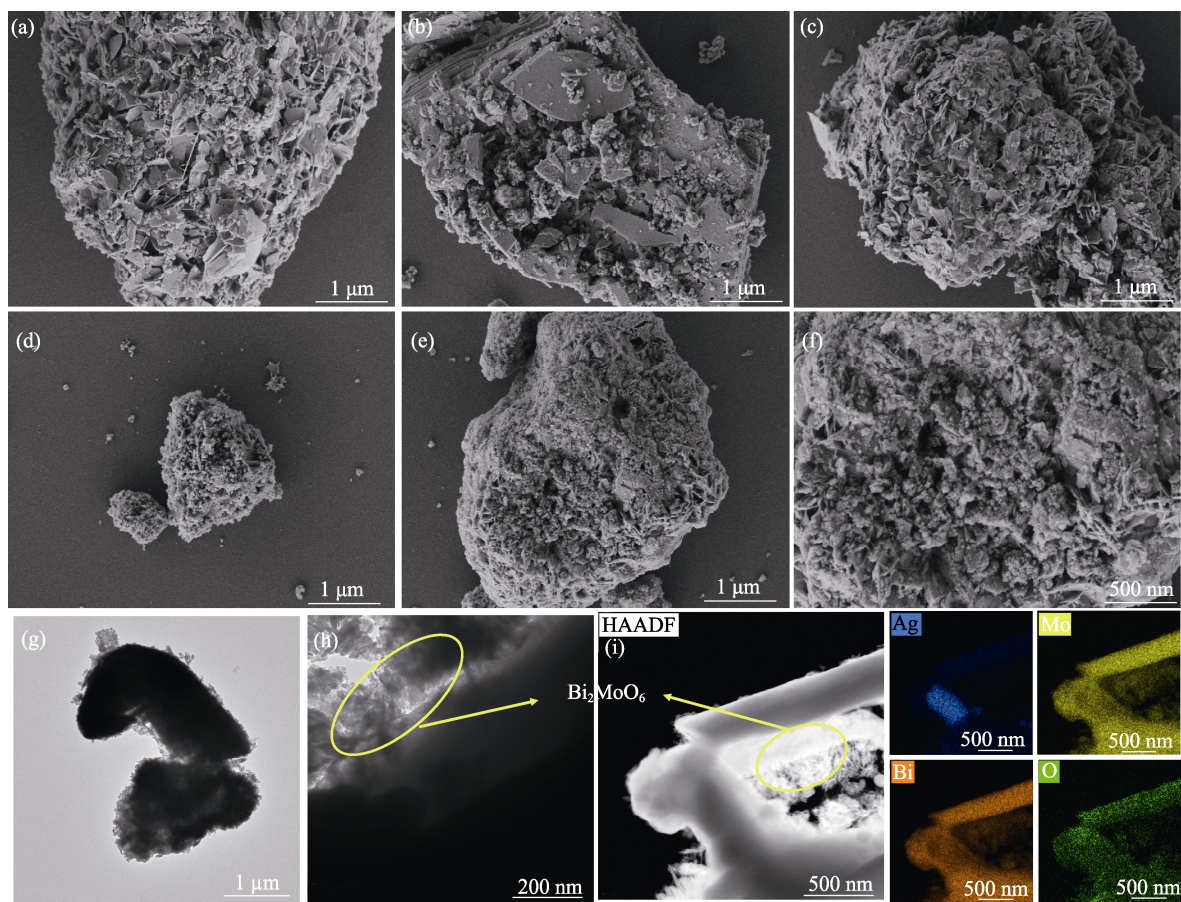


图 1 不同样品的 XRD 图谱(a)及 XPS 表征(b~f)

Fig. 1 XRD patterns (a) and XPS characterization (b~f) of different samples

(b) Survey; (c) Bi4f; (d) O1s; (e) Ag3d; (f) Mo3d

图 2 AgBiO_3 (a)、BO (b)、ABO (c)、BM (d)以及 25%ABOBM (e, f)的 SEM 照片; 25%ABOBM 的 HRTEM 照片(g, h)和元素分布图(i)Fig. 2 SEM images of AgBiO_3 (a), BO (b), ABO (c), BM (d), and 25%ABOBM (e, f); HRTEM images (g, h) and elemental mappings (i) of 25%ABOBM

形貌图如图 2(b)所示, 其主要由片状结构堆积而成, 表面含有部分不规则的片状。 AgBiO_3 煅烧后形成的 ABO 如图 2(c)所示, 煅烧后表面上的片状结构发生碎裂, 形成更多细小的碎片。BM 是由大量细小片状结构构成的不规则球体, 周围存在的小颗粒可能是还未完全结晶的纳米粒子(图 2(d))。ABO 和 BM 复合后形成的 25%ABO/BM 复合材料形貌结构如图 2(e, f)所示, 可以看出 BM 以碎片形式负载在 ABO 表面, 有利于其活性位点的暴露。除此之外, 还对 25%ABO/BM 进行了 HRTEM 分析(图 2(g~h)), 可以明显地看出 BM 在 ABO 表面进行原位生长, 这与 SEM 结果相一致。25%ABO/BM 的元素分布如图 2(i)所示, 通过对比 Ag、Bi、Mo 以及 O 元素的分布, 也可以证实 BM 成功负载于 ABO 表面。

2.3 紫外-可见光漫反射分析

采用 UV-Vis DRS 技术分析了 BO、ABO、BM 和 25%ABO/BM 的光学性能, 结果如图 3(a)所示。可以看出, BO 的吸收边最宽。与 ABO 相比, 25%ABO/BM 的吸收边出现一定程度上的红移, 表明 ABO 和 BM 复合有利于提高对可见光的吸收和利用

效率。根据公式(1)^[24]计算 BO 和 BM 的禁带宽度(E_g)。

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

其中, α 、 h 、 ν 、 E_g 、 A 以及 n 分别为吸收系数、普朗克常数、光的频率、禁带宽度、比例常数以及电子跃迁参数。BO 和 BM 的 E_g 计算结果如图 3(b)所示, 分别为 2.80 和 2.68 eV。根据前人的研究, 得到 AO 的 E_g 为 1.2 eV^[25]。

2.4 光催化性能

通过评估 TC 的降解效率来衡量所制备材料的光催化性能。如图 4(a)所示, ABO 和 BM 对 TC 的降解效率分别为 56.1%和 59.1%。当 ABO 和 BM 复合后, 除 30%ABO/BM 以外, 其他比例的复合材料降解效率相对于 ABO 和 BM 均有所提升。出现这种情况可能是由于部分 BM 纳米片穿插进入堆叠的 ABO 片层中, 抑制了部分活性位点的暴露, 从而导致 30%ABO/BM 的光催化性能减弱^[26]。25%ABO/BM 对 TC 的降解性能最佳, 降解效率达到 85.6%。此外, 还测试了不同体系中 TC 的降解效率(图 4(b))。可以看出, 25%ABO/BM 对 TC 的降解效果相比于

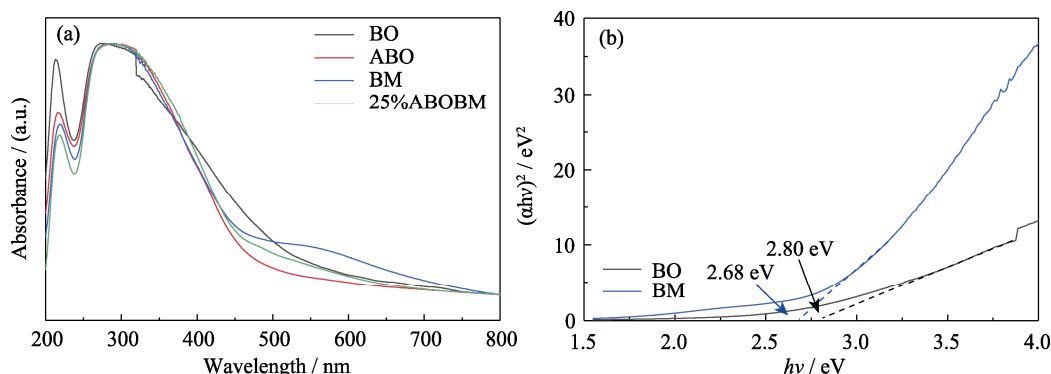


图 3 BO、ABO、BM 以及 25%ABO/BM 的紫外-可见漫反射光谱(a); BO 和 BM 的 Tauc 曲线(b)
Fig. 3 UV-Vis DRS of BO, ABO, BM, and 25%ABO/BM (a); Tauc curves of BO and BM (b)

Colorful figures are available on website

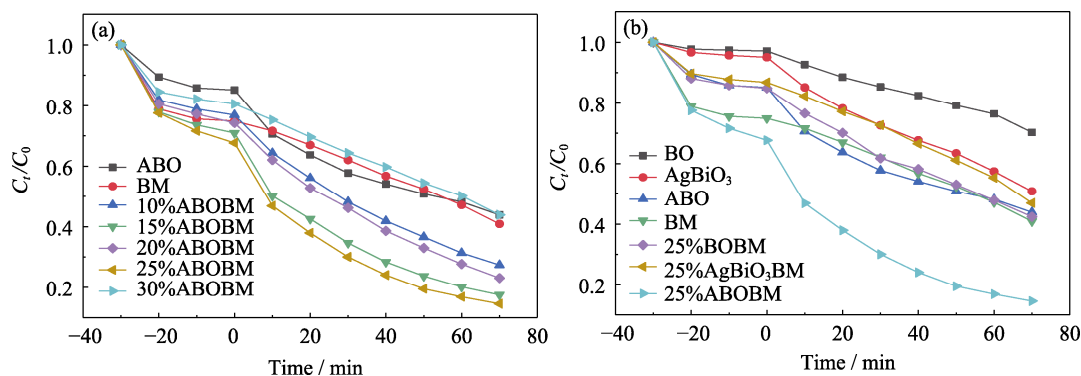


图 4 不同材料对 TC 的降解曲线

Fig. 4 Degradation curves of TC over different materials

(a) ABO, BM, and different ratios of ABO/BM composites; (b) Different materials systems

25%AgBiO₃BM 和 25%BOBM 具有显著优势。这进一步证实 ABO 和 BM 复合能够有效增强 25%ABO₃BM 的催化性能。

为了测试光催化材料的稳定性,对 25%ABO₃BM 进行了三次循环降解 TC 的实验研究。如图 S1(a)所示,经历三次降解实验之后,25%ABO₃BM 对 TC 的降解效率仍有 72.8%。TC 降解效率降低是由于在循环过程中,25%ABO₃BM 表面的活性位点被 TC 分子所覆盖,导致残留的 TC 分子在下次循环降解实验中与新加入的 TC 分子竞争自由基。对循环后的样品进行了 XRD 测试(图 S1(b)),发现除了部分峰有略微减弱,没有观察到结构和晶相的变化。这说明该光催化材料具有较强的稳定性。

2.5 TC 的降解途径

为了更好地了解 25%ABO₃BM 降解 TC 的过程,通过 LC-MS 技术检测了光催化过程中产生的中间体(如图 S2 和表 S1 所示),提出了 25%ABO₃BM 对 TC 的 3 种降解途径,如图 5 所示。1) **路径 1**, P1 ($m/z=417$, m/z 是质子数/电荷数的比值)是由饱和 N 原子上的两个甲基受到 $\bullet\text{O}_2^-$ 攻击而损失形成^[27]。随后, P1 转化为 P2 ($m/z=342$)是通过氨基、甲酰胺以及羟基的裂解来实现。得益于 $\bullet\text{OH}$ 的强氧化能力, P3 ($m/z=277$)由 P2 通过环裂反应生成,并进一步转化为 P4 ($m/z=158$)^[28]。2) **路径 2**, TC 分子首先受到 h^+ 的攻击而损失酰胺基,并被进一步氧化,损失二乙氨基生成中间产物 P5 ($m/z=413$)。然后,通过去甲基化反应进一步降解为 P6 ($m/z=399$)。此后,由于甲氨基丢失和自由基($\bullet\text{O}_2^-$ 和 h^+)引起的开环反应, P6 进

一步转化为 P7 ($m/z=346$)。在进一步的环裂隙反应中,形成 P8 ($m/z=192$)^[29]。3) **路径 3**, TC 通过羟基化和氧化生成 P9 ($m/z=476$)^[30]。然后通过损失酰胺和氨基,以及脱水进一步转化为 P10 ($m/z=340$)。再经开环、脱烷基、羟基损失以及氢化得到 P11 ($m/z=242$)。在 h^+ 、 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 以及 $^1\text{O}_2$ 的共同作用下, P4、P8 以及 P11 通过开环和失去官能团的形式分解,生成了一些小分子有机物,包括 P12 ($m/z=114$)、P13 ($m/z=111$)、P14 ($m/z=85$)以及 P15 ($m/z=60$)。最后,这些小分子会进一步分解为更小的产物,最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。

2.6 光催化机理分析

为了更好地探究 25%ABO₃BM 对 TC 的降解机理,选择 KI、BQ、L-组氨酸以及 TBA 作为 h^+ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 以及 $\bullet\text{OH}$ 的捕获剂,结果图 6(a)所示。当反应体系中加入 KI 和 BQ 时,25%ABO₃BM 对 TC 的降解效率分别从 85.6%降低至 59.4%和 52.5%;而加入 L-组氨酸和 TBA 时,对 TC 的降解效率只有略微降低。因此,在 25%ABO₃BM 对 TC 的降解过程中, h^+ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 为主要活性物种,而 $^1\text{O}_2$ 和 $\bullet\text{OH}$ 为次要活性物种。

通过 EPR 测试进一步确定光催化过程中存在的活性物种,结果如图 6(b, c)所示。在黑暗条件下,没有检测到 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 的特征峰。而在光照时间为 5 和 10 min 时,均出现了 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 的特征峰,进一步说明光催化反应过程中存在 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 。

对 ABO、BM 以及 25%ABO₃BM 进行了光电流响应强度测试(图 7(a)),可以看出,随着光照时间

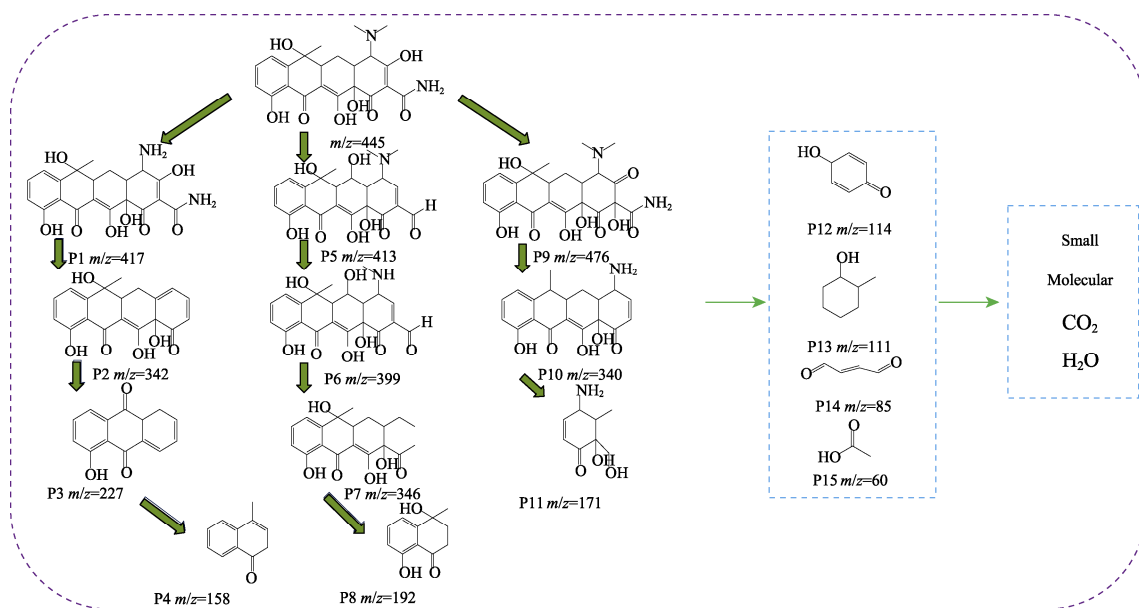


图 5 TC 可能的降解途径
Fig. 5 Possible degradation paths of TC

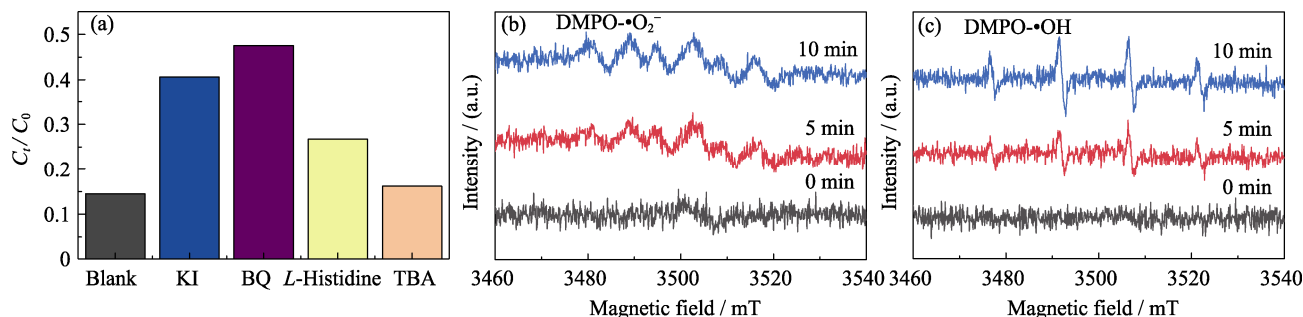
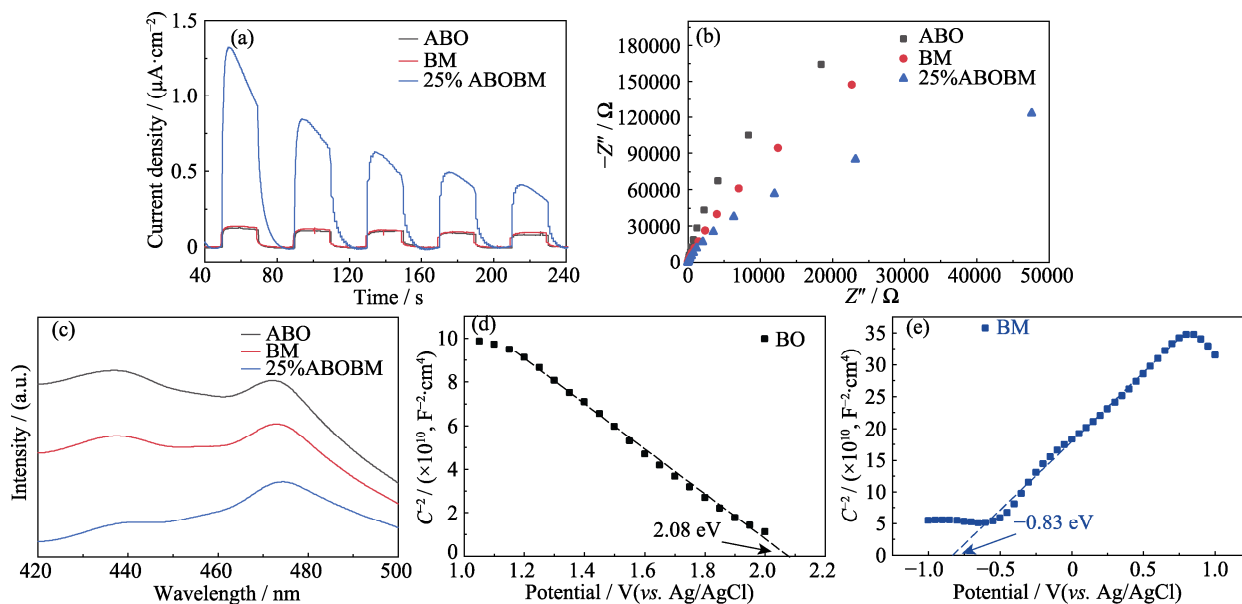
图6 自由基捕获实验(a), EPR 光谱中 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 的信号(b)和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的信号(c)Fig. 6 Free radical capture experiments (a), signals of $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ (b) and $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ (c) in EPR spectra

图7 ABO、BM 和 25%ABO BM 的光电流响应曲线(a)、EIS 图谱(b)及其 PL 曲线(c), BO(d)和 BM(e)的 M-S 图谱

Fig. 7 Photocurrent response curves (a), EIS plots (b) and PL curves (c) of ABO, BM, and 25%ABO BM,

M-S diagrams of BO (d) and BM (e)

Colorful figures are available on websites

延长, 25%ABO BM 样品的光电流响应强度呈现先快速下降, 后趋于稳定的趋势, 这可能是由于光辐照初期, 反应体系中产生了较多的载流子, 且在该阶段电解质的化学势较大, 导致在极短的时间内电流较大。然而, 随着光辐照时间延长, 体系中所产生载流子的数量减少, 而且溶液的化学势也趋于稳定, 从而使光电流强度下降幅度减小, 逐渐趋于稳定^[31]。但是, 总体来看, 25%ABO BM 样品的光电流强度仍明显高于 BM 和 ABO, 说明 ABO 和 BM 复合可以有效促进光生载流子的分离, 有利于提高 25%ABO BM 的光催化性能^[15]。

通常, 材料的 EIS 曲线弧半径越小, 其光生电子-空穴分离效率越高^[32]。对 ABO、BM 以及 25%ABO BM 进行了 EIS 测试, 结果如图 7(b)所示。25%ABO BM 的 EIS 曲线弧半径最小, 表明其光生电子迁移电阻最小, 进一步证实了 ABO 和 BM 复合

有利于光生电子分离和迁移。

一般说来, 光致发光 (PL) 强度越高, 电子和空穴的复合率就越好。图 7(c) 是 ABO、BM 和 25%ABO BM 在 420~500 nm 处的荧光光谱, 可以看出 25%ABO BM 的 PL 强度最低, 表明 ABO 和 BM 复合有利于降低电子-空穴复合率。

此外, 采用 M-S 测试方法进一步研究了 BO 和 BM 的平带电位。其中, BO 为 p 型半导体, BM 为 n 型半导体。如图 7(d, e) 所示, BO 和 BM 的平带电位分别为 2.08 和 -0.83 eV (vs. Ag/AgCl, pH 7)。根据公式 (2)^[33] 可以将测量的电位转换为相对标准氢电极 (NHE) 的电位。

$$E_{\text{NHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 \quad (2)$$

计算得到 BO 和 BM 的平带电位分别为 2.28 和 -0.63 eV。对于 n 型半导体, $E_{\text{CB}} = E_{\text{NHE}} - 0.1 \text{ eV}$, 对于 p 型半导体, $E_{\text{VB}} = E_{\text{NHE}} + 0.1 \text{ eV}$ 。因此, BO 的 E_{VB}

为 2.38 eV, BM 的 E_{CB} 为 -0.73 eV。根据公式(3)^[7], 可以计算出 BO 的 E_{CB} 和 BM 的 E_{VB} 分别为 -0.42 和 1.95 eV。

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

其中, E_g 、 E_{CB} 以及 E_{VB} 分别为材料的禁带宽度、导带电位以及价带电位。

根据上述分析讨论, 提出 TC 降解过程可能存在的光催化机理(图 8(a))。25%ABOBM+Vis 体系中, 如果电荷转移机制是传统的 II/I 型异质结类型, h^+ 会从位置较正的 BO (VB) 转移到 BM (VB), 再从 BM (VB) 转移到 AO (VB) 上; 相应地, e^- 也会从 BM (CB) 转移到 BO (CB) 和 AO (CB) 上。然而, AO 的 E_{CB} 电位相对于 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.33 eV) 更正, 不能产生 $\cdot O_2^-$ 。除此之外, AO 的 E_{VB} 电位也相对于 $OH^-/\cdot OH$ (+1.99 eV) 和 $H_2O/\cdot OH$ (+2.27 eV) 更负, 无法产生 $\cdot OH$ ^[25]。显然, 这与自由基捕获实验和 EPR 测试结果不一致, 表明 25%ABOBM+Vis 体系并不遵循传统的 II/I 型异质结电荷转移机制。

因此, 本研究提出了另外一种 II/Z 型电子-空穴转移机制, 如图 8(b) 所示。当 25%ABOBM 被可见光激发时, AO 为 p 型半导体, 其 E_F (费米能级) 倾向于接近 VB, BM 为 n 型半导体, 其 E_F 倾向于接近 CB。当形成 p-n 结时, e^- (BM) 在 p-n 结的界面耦合处

扩散到 AO 中; 相应地, h^+ (AO) 扩散到 BM 中, 电子-空穴对持续转移, 直到两个半导体的费米能级达到平衡, 在异质结界面处形成内部电场^[7]。此时, BM (VB) 中的 h^+ 会转移到的 AO (VB) 中, AO (CB) 中 e^- 会转移到 BM (CB) 上, BM 和 AO 形成 II 型异质结。而 BO (CB) 上的 e^- 会转移到 BM (VB) 的 h^+ 上, BM 的 E_{CB} 相对于 $O_2/\cdot O_2^-$ 更负, 其 CB 上可以保留 e^- , 与 O_2 反应生成 $\cdot O_2^-$ 。BO (VB) 上的 h^+ 也会被保留下来, 并且其 E_{VB} 比 $H_2O/\cdot OH$ 和 $OH^-/\cdot OH$ 更正, 可产生 $\cdot OH$ 。AO (VB) 上的部分 h^+ 可以直接与 TC 发生氧化还原反应, 并使其降解。除此之外, 一部分的 $\cdot O_2^-$ 与 h^+ 发生反应, 生成 1O_2 。这种电荷的转移模式促进了光生载流子分离, 能够有效提高光催化效率。最终, h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 以及 1O_2 能够无选择性地 将 TC 分解成 CO_2 、 H_2O 以及其他中间产物。

3 结论

本研究采用水热法、煅烧法以及溶剂热法制备了 II/Z 型异质结 ABOBM 复合光催化剂。其中, 25%ABOBM 在可见光下对 TC 的降解性能最佳 (85.6%), 分别为 ABO 和 BM 的 1.53 和 1.45 倍。而且, 25%ABOBM 还具有良好的可重复性和稳定性。分析认为, 25%ABOBM 降解性能良好的原因主要有两点: (1) Z 型异质结和 II 型异质结的共同作用提高了光生载流子的分离效率和迁移速度; (2) 构建的特殊形貌提供了更多的活性位点。除此之外, 实验还研究了光催化 TC 的降解路径, h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 以及 1O_2 的共同作用能够有效促进 TC 降解。本研究提供了一种双异质结光催化剂有效降解有机污染物的策略。

补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230408> 查阅。

参考文献:

- [1] ZHANG S X, ZHANG Q Q, LIU Y S, *et al.* Emission and fate of antibiotics in the Dongjiang River Basin, China: implication for antibiotic resistance risk. *Science of The Total Environment*, 2020, **712**: 136518.
- [2] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the River Basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772.
- [3] HUO S, GAO W, ZHOU P, *et al.* Magnetic porous carbon composites for rapid and highly efficient degradation of organic

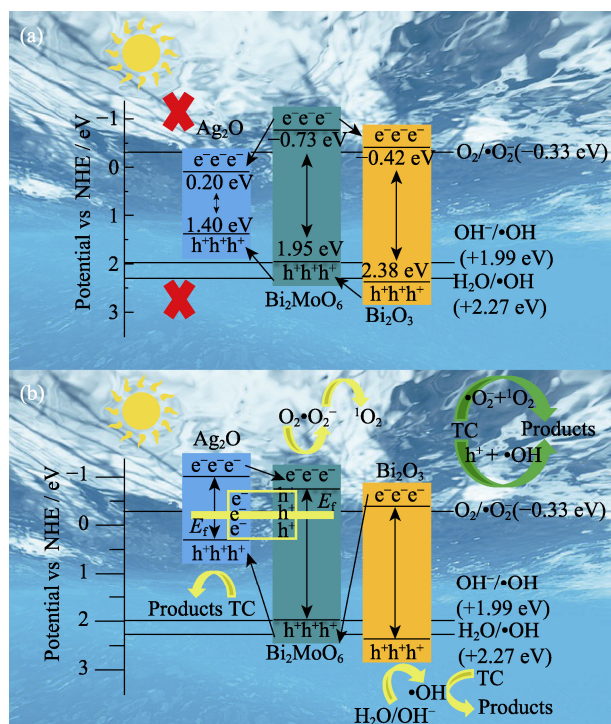


图 8 25%ABOBM 降解 TC 的光催化机理

Fig. 8 Possible photocatalytic mechanisms of 25%ABOBM in degradation of TC

(a) Traditional II/I type heterojunction; (b) II/Z-type tandem heterojunction

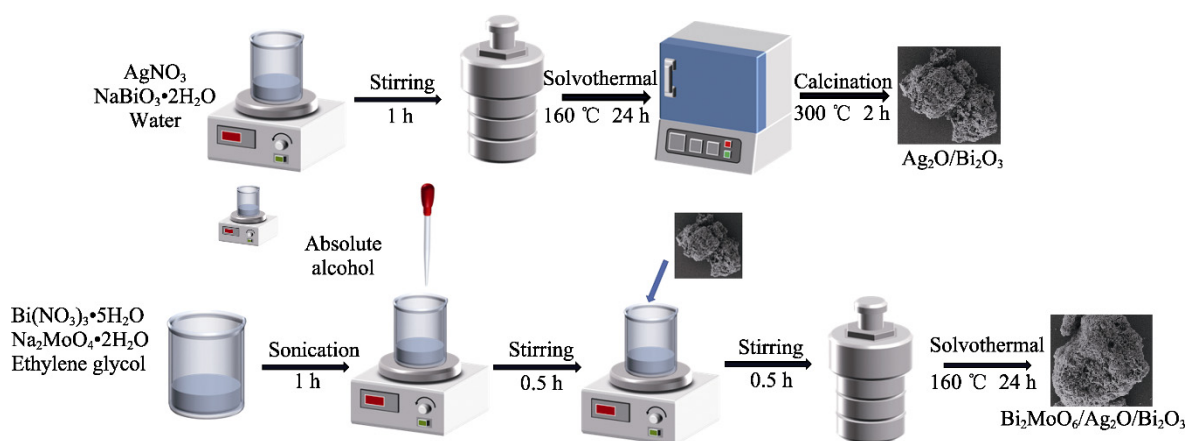
- pollutants in water. *Advanced Powder Materials*, 2022, **1(3)**: 100028.
- [4] SHI J L, CHEN R, HAO H, *et al.* 2D sp² carbon-conjugated porphyrin covalent organic framework for cooperative photocatalysis with TEMPO. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(23)**: 9088.
- [5] XU H, XIE J, JIA W, *et al.* The formation of visible light-driven Ag/Ag₂O photocatalyst with excellent property of photocatalytic activity and photocorrosion inhibition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **516**: 511.
- [6] SONG M, QI K, WEN Y, *et al.* Rational design of novel three-dimensional reticulated Ag₂O/ZnO Z-scheme heterojunction on Ni foam for promising practical photocatalysis. *Science of The Total Environment*, 2021, **793**: 148519.
- [7] REN X, CHEN R, DING S, *et al.* Preparation and photocatalytic performance of a magnetically recyclable ZnFe₂O₄@TiO₂@Ag₂O p-n/Z-type tandem heterojunction photocatalyst: degradation pathway and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, **658**: 130604.
- [8] LI K, LI S, ZHANG J, *et al.* Preparation and stabilization of γ -Bi₂O₃ photocatalyst by adding surfactant and its photocatalytic performance. *Materials Research Express*, 2017, **4(6)**: 065902.
- [9] ZHANG J, HU Y, JIANG X, *et al.* Design of a direct Z-scheme photocatalyst: preparation and characterization of Bi₂O₃/g-C₃N₄ with high visible light activity. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 713.
- [10] HUANG Y, ZHOU G, QIN J, *et al.* LiBiO₂/Bi₂O₃ semiconductor heterojunctions with facile preparation and actively optical performances. *Powder Technology*, 2020, **362**: 690.
- [11] WANG X, ZHANG J, WANG R, *et al.* Stable all-solid-state Z-scheme heterojunction Bi₂O₃-Co₃O₄@C microspheres photocatalysts for recalcitrant pollutant degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **940**: 168915.
- [12] YU H, JIANG L, WANG H, *et al.* Modulation of Bi₂MoO₆-based materials for photocatalytic water splitting and environmental application: a critical review. *Small*, 2019, **15(23)**: 1901008.
- [13] WANG D, SHEN H, GUO L, *et al.* La and F co-doped Bi₂MoO₆ architectures with enhanced photocatalytic performance via synergistic effect. *RSC Advances*, 2016, **6(75)**: 71052.
- [14] SUN K, ZHOU H, LI X, *et al.* The novel 2-dimensional Bi₂MoO₆-Bi₂O₃-Ag₃PO₄ ternary photocatalyst with n-n-p heterojunction for enhanced degradation performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **913**: 165119.
- [15] GAO Q, WANG Z, LI J, *et al.* Facile synthesis of ternary dual Z-scheme g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/CeO₂ photocatalyst with enhanced 4-chlorophenol removal: degradation pathways and mechanism. *Environmental Pollution*, 2022, **315**: 120436.
- [16] WU Y, SONG M, CHAI Z, *et al.* Assembling Bi₂MoO₆/Ru/g-C₃N₄ for highly effective oxygen generation from water splitting under visible-light irradiation. *Inorganic Chemistry*, 2019, **58(11)**: 7374.
- [17] XU X, MENG L, DAI Y, *et al.* Bi spheres SPR-coupled Cu₂O/Bi₂MoO₆ with hollow spheres forming Z-scheme Cu₂O/Bi₂MoO₆ heterostructure for simultaneous photocatalytic decontamination of sulfadiazine and Ni(II). *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **381**: 120953.
- [18] CHEN Y, ZHU G, HOJAMBERDIEV M, *et al.* Three-dimensional Ag₂O/Bi₅O₇I p-n heterojunction photocatalyst harnessing UV-Vis-NIR broad spectrum for photodegradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 42.
- [19] MAJHI D, SAMAL P K, DAS K, *et al.* α -NiS/Bi₂O₃ nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of tramadol. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2(1)**: 395.
- [20] LI Y, WANG H, HUANG L, *et al.* Promoting LED light driven photocatalytic inactivation of bacteria by novel β -Bi₂O₃@BiOBr core/shell photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **816**: 152665.
- [21] LI J, LIU X, SUN Z, *et al.* Novel Bi₂MoO₆/TiO₂ heterostructure microspheres for degradation of benzene series compound under visible light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **463**: 145.
- [22] LIU Y, LI P, XUE R, *et al.* Research on catalytic performance and mechanism of Ag₂O/ZnO heterostructure under UV and visible light. *Chemical Physics Letters*, 2020, **746**: 137301.
- [23] LI S J, WANG C C, LIU Y P, *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by a novel Bi₂Sn₂O₇/Bi₂MoO₆ S-scheme heterojunction: performance, mechanism insight and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **429**: 132519.
- [24] XU J J, LIU C, NIU J F, *et al.* Preparation of In₂S₃ nanosheets decorated KNbO₃ nanocubes composite photocatalysts with significantly enhanced activity under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2020, **230**: 115861.
- [25] XU Q, ZHAO P, SHI Y K, *et al.* Preparation of a g-C₃N₄/Co₃O₄/Ag₂O ternary heterojunction nanocomposite and its photocatalytic activity and mechanism. *New Journal of Chemistry*, 2020, **44(16)**: 6261.
- [26] MENG X R, YANG Y Z, ZHANG L P, *et al.* Preparation and visible light catalytic degradation of magnetically recyclable ZnFe₂O₄/BiOBr flower-like microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **954**: 169981.
- [27] KUBIAK A, BIELAN Z, KUBACKA M, *et al.* Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline. *Applied Surface Science*, 2020, **520**: 146344.
- [28] HU Y, CHEN D Z, ZHANG R, *et al.* Singlet oxygen-dominated activation of peroxymonosulfate by passion fruit shell derived biochar for catalytic degradation of tetracycline through a non-radical oxidation pathway. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **419**: 126495.
- [29] GUO F, HUANG X L, CHEN Z H, *et al.* Prominent co-catalytic effect of CoP nanoparticles anchored on high-crystalline g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **395**: 125118.
- [30] ZHANG X, REN B, LIU B M, *et al.* High-efficiency removal of tetracycline by carbon-bridge-doped g-C₃N₄/Fe₃O₄ magnetic heterogeneous catalyst through photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **418**: 126333.
- [31] 孙利娇. 改性 AgInS₂ 的制备及其在光催化、荧光、光电化学检测中的应用. 大理: 大理大学硕士论文, 2023.
- [32] LI L, GUO C, SHEN J, *et al.* Construction of sugar-gourd-shaped CdS/Co_{1-x}S hollow hetero-nanostructure as an efficient Z-scheme photocatalyst for hydrogen generation. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **400**: 125925.
- [33] TANG M L, AO Y H, WANG P F, *et al.* All-solid-state Z-scheme WO₃ nanorod/ZnIn₂S₄ composite photocatalysts for the effective degradation of nitenpyram under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **387**: 121713.

补充材料:

II/Z 型 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 异质结可见光催化降解四环素

叶茂森¹, 王耀¹, 许冰¹, 王康康¹, 张胜楠², 冯建情²

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 西安 710055; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)



方案 S1 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的制备过程

Scheme S1 Preparation process of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$

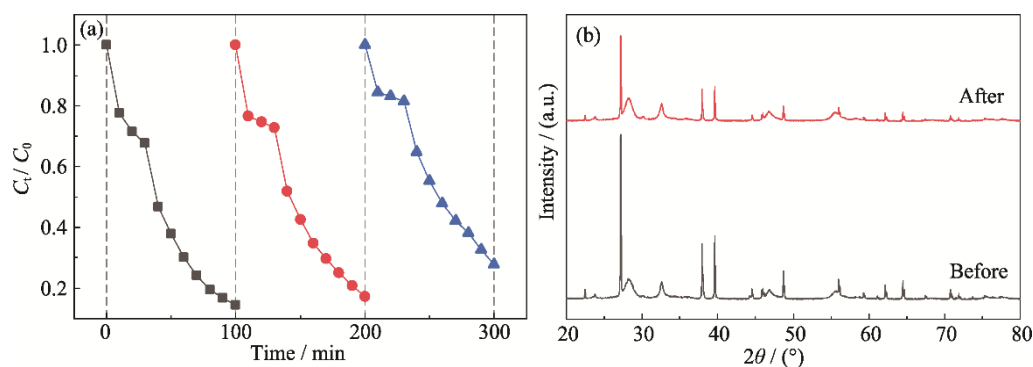
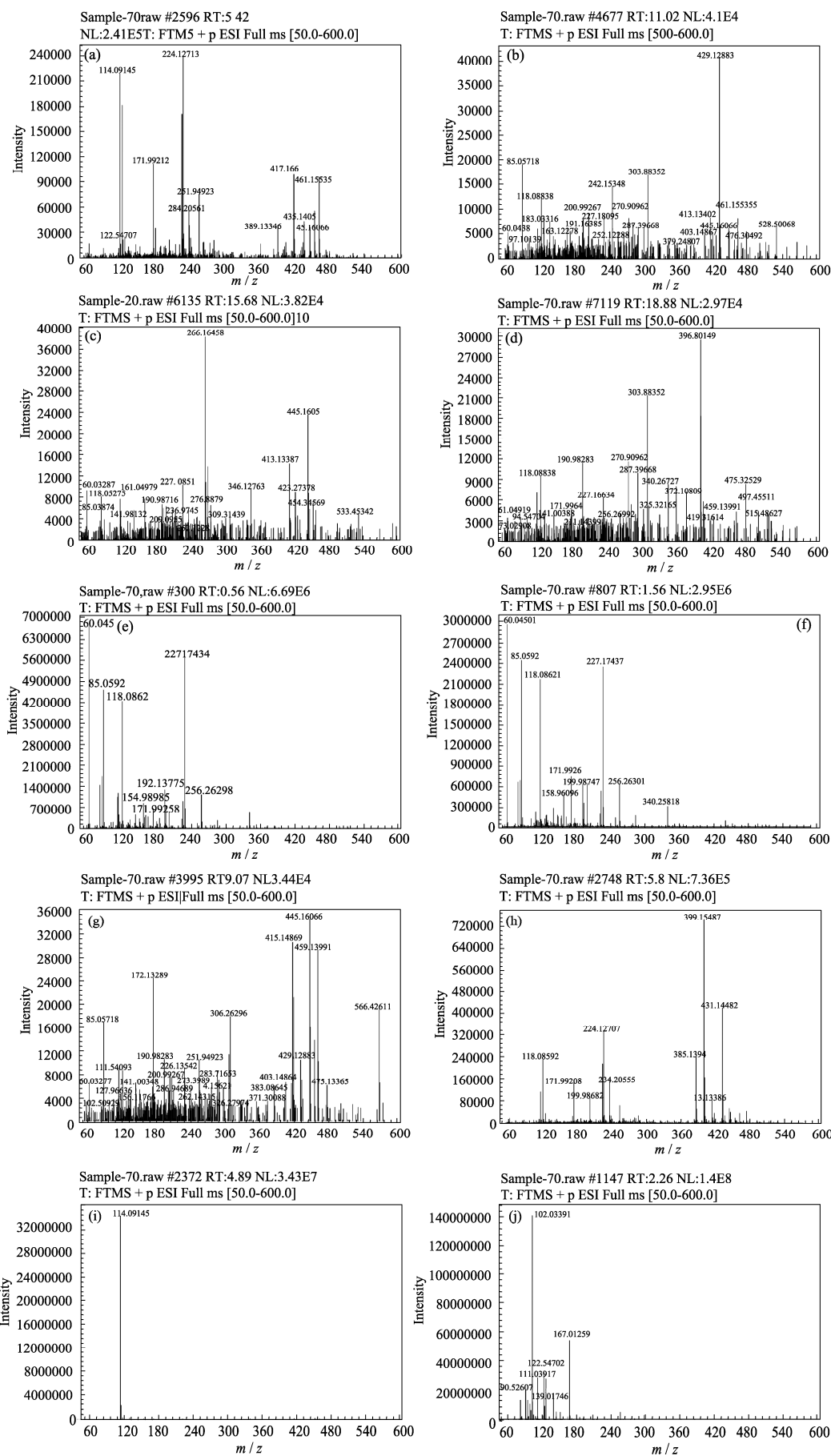


图 S1 25%ABOBM 在可见光下降解 TC 的循环实验(a)和循环测试前后的 XRD 图谱(b)

Fig. S1 Cyclic experiment of 25%ABOBM degradation of TC under visible light irradiation (a) and XRD patterns of 25%ABOBM before and after cycling test (b)



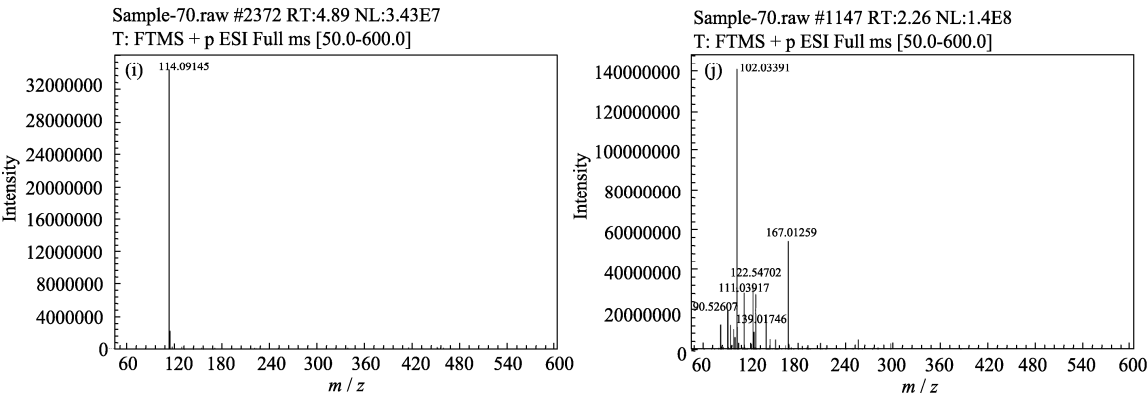


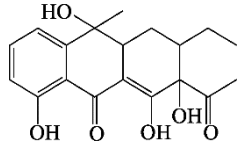
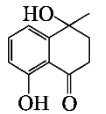
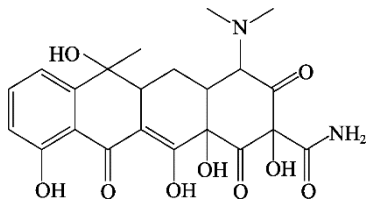
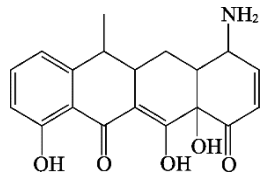
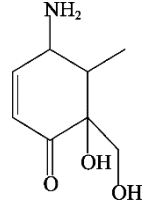
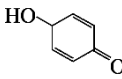
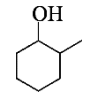
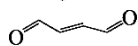
图 S2 TC 中间产物的 LC-MS 谱图
Fig. S2 LC-MS results of intermediate products of TC

表 S1 可见光照射下 25%ABOBM 光催化降解 TC 的中间产物

Table S1 Intermediate products in the TC photocatalytic degradation by 25%ABOBM under visible light irradiation

TPs	Retention time/min	m/z	Potential structure
TC	6.73	445	
P1	6.83	417	
P2	4.52	342	
P3	1.88	227	
P4	1.35	158	
P5	11.02	413	
P6	5.8	399	

续表 S1

TPs	Retention time/min	<i>m/z</i>	Potential structure
P7	15.68	346	
P8	0.71	192	
P9	11.02	476	
P10	12.67	340	
P11	7.99	171	
P12	4.89	114	
P13	9.07	111	
P14	2.63	85	
P15	2.63	60	