

# Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr)复合光催化剂的制备及其可见光催化降解双氯芬酸性能

薛发生<sup>1</sup>, 蒋实<sup>2</sup>, 鲍健<sup>1</sup>, 万岁安<sup>2</sup>, 赵玉凤<sup>2</sup>, 崔龙哲<sup>2\*</sup>

(1 湖北省生态环境厅汉江生态环境监测中心, 湖北 仙桃 433000; 2 中南民族大学 a. 资源与环境学院; b. 资源转化与污染控制国家民委重点实验室, 武汉 430074)

**摘要** 采用水热和共沉淀两步法制备 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合金属有机骨架光催化材料 (Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr) 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)), 并将其用于可见光催化降解双氯芬酸钠 (DCF). 探究了复合材料组分配比和溶液 pH 值对降解 DCF 的影响. 结果表明: 与 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相比, 复合催化剂对 DCF 具有更强的催化降解性能, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr) (BMM5) 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (BNMM5) 的降解率均达到 98% 以上. 在 pH 4~6 时, BMM5 和 BNMM5 对 DCF 的光催化反应效率也均保持在 97%. 可见-紫外漫反射吸收光谱结果显示 BMM5 及 BNMM5 的禁带宽度分别为 2.20 eV 和 1.80 eV. 自由基捕获实验结果表明, 光生空穴 (h<sup>+</sup>) 及超氧自由基 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 为降解过程中的主要活性物种. 复合材料中的异质结能够加速电子和空穴的分离, 促使更多的光生空穴和超氧自由基参与到对污染物的降解中.

**关键词** 金属有机骨架; 钼酸铋; 双氯芬酸; 可见光催化降解

中图分类号 X131 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)04-0447-08

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240737

## Preparation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr) composite photocatalyst and its visible photocatalytic activity towards diclofenac degradation

XUE Fasheng<sup>1</sup>, JIANG Shi<sup>2</sup>, BAO Jian<sup>1</sup>, WAN Suian<sup>2</sup>, ZHAO Yufeng<sup>2</sup>, CUI Longzhe<sup>2\*</sup>

(1 Department of Ecology Environment of Hubei Province-Hanjiang Eco-environmental Monitoring Center, Xiantao 433000, Hubei China; 2 South-Central Minzu University, a. College of Resources and Environment; b. Key Laboratory of Resources Conversion and Pollution Control of the State Ethnic Affairs Commission, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite metal-organic framework photocatalytic materials, (Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr), Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)), were prepared by hydrothermal coprecipitation method, and were used for the photocatalytic degradation of diclofenac (DCF). The effects of composites ratio and solution pH on the degradation of DCF were investigated. The results showed that, when compared with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, the composite catalysts showed much better catalytic performance towards DCF degradation, and the degradation rates on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr) (BMM5) and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (BNMM5) were both above 98%. At pH 4~6, the photocatalytic reaction efficiency of DCF on BMM5 and BNMM5 was also maintained at 97%. UV-vis DRS results showed that the band gaps of BMM5 and BNMM5 were 2.20 eV and 1.80 eV, respectively. The results of free radical trapping experiments showed that photogenerated holes (h<sup>+</sup>) and superoxide radicals (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) were the main active species in the degradation process. The heterojunction in composites can accelerate the separation of electrons and holes, thus promoting the production of h<sup>+</sup> and ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> for pollutant degradation.

**Keywords** MOFs; Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>; DCF; photocatalytic degradation

收稿日期 2023-08-27

\* 通信作者 崔龙哲 (1968-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 大气污染控制工程, E-mail: cuilongzhe@scuec.edu.cn

基金项目 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (CZQ23012)

金属有机骨架(MOFs)是由金属离子和有机配体组成的结晶多孔聚合物材料<sup>[1]</sup>,具有丰富的吸附位点和负载通道<sup>[2]</sup>.由于MOFs具有优异的物理化学特性,如结晶度高、良好的热稳定性和光学性等<sup>[3]</sup>,目前已经被应用于吸附各种类型的污染物,如酚类<sup>[4]</sup>、有机染料<sup>[5-6]</sup>、金属离子<sup>[7]</sup>、氟化物<sup>[4, 6-7]</sup>.同时,无机半导体材料光催化技术在二氧化碳还原、污染物降解、太阳能电池等领域具有光明的前景<sup>[8]</sup>.MOFs中铬基的MIL-101系列具有良好的热稳定性以及与水和常见有机溶剂的良好化学稳定性,它成为合成和改性的理想选择<sup>[9-10]</sup>.在Bi基半导体材料中,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的晶体结构由MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的钙钛矿状平板和Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>单元的双层交错构成.这种构造特征赋予Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>良好的热稳定性和可分散性,使其具有理想的光催化活性.此外,Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的无毒性使其成为一种绿色环保的光催化材料<sup>[11]</sup>.使用无机半导体修饰金属有机骨架(MOFs),构建复合光催化材料,继承MOFs的特性,同时调节材料性能,提高可见光利用率和光催化效率.

双氯芬酸钠(DCF)是全球目前最畅销的解热镇痛消炎药物之一,每天约被全世界3000万人广泛使用<sup>[12]</sup>.DCF作为非处方药,全球年均消耗量为(1443±58) t<sup>[13]</sup>,这种巨大的消耗及其不完全的代谢导致它们在水生环境中广泛存在<sup>[14]</sup>.由于其无法被传统的水处理工艺去除,在河流、地下水、医院和污水处理厂废水等多种水体中都有DCF及其代谢物的残留,故DCF是一种主要存在于水生环境中药物污染物<sup>[15]</sup>.

本文采用水热和共沉淀两步法设计制备Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr)和Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)两种复合可见光催化材料,以双氯芬酸(DCF)为目标污染物,探究复合光催化剂在可见光下对芳香环类药物的降解效果.研究复合配比和溶液pH值对复合光催化剂降解DCF的影响,并对复合催化剂的稳定性能进行评价.使用XRD、SEM、BET、FTIR对复合材料进行表征,并借助UV-vis DRS固体漫反射光谱、自由基猝灭实验和XPS分析探究复合材料可见光催化降解机理.

## 1 材料及方法

### 1.1 主要试剂

本文使用的钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)、五水硝酸铋(Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)、九水硝酸铬(Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、对苯

二甲酸(BDC)、2-氨基对苯二甲酸(NH<sub>2</sub>-BDC)、氢氟酸(HF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、双氯芬酸钠(DCF)均购于国药集团化学试剂有限公司,所用药品均为分析纯,实验用水均为超纯水.使用的流动相为乙腈和甲酸(高效液相色谱级).

### 1.2 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr)的制备

将4.00 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和1.64 g BDC溶解于70 mL纯净水中,加入125 μL氢氟酸,经45 min超声处理使溶液均匀混合后转移到Teflon反应釜中,在200 °C下反应8 h,自然冷却至室温后用分别用去纯净水和DMF对产物进行清洁,在60 °C真空干燥12 h后研磨得到青绿色粉末,即为MIL-101(Cr),标记为M.

将一定质量(0.05、0.10、0.15、0.20 g)的MIL-101(Cr)超声分散于150 mL纯净水中,加入0.2760 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>搅拌1 h产生悬浊液.将1.0758 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O加入上述悬浊液中剧烈搅拌45 min后转移至180 °C的Teflon反应釜中保持5 h.冷却至室温后,将过滤得到的产物经过纯净水洗涤后于80 °C真空干燥12 h.将干燥后产物进行研磨得到Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr),分别标记为BMM1、BMM3、BMM5、BMM7.

### 1.3 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)的制备

将4.00 g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 1.80 g NH<sub>2</sub>-BDC和1.0 g NaOH溶解于70 mL纯净水中,经过30 min超声处理后将混合液转移至150 °C Teflon反应釜中储存12 h.产物冷却后使用蒸馏水和无水乙醇洗涤,离心后在80 °C下真空干燥12 h,最后研磨得到灰绿色产物,即为NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr),标记为NM.

Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)的制备过程与Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/MIL-101(Cr)相同,产物分别标记为BMNM1、BMNM3、BMNM5、BMNM7.

### 1.4 材料表征

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)观察微观结构及表面形貌;采用比表面积与孔径分布测试仪(BET, 精微高博JW-BK132F)分析所制备催化剂的比表面积;采用X射线衍射仪(XRD, Bruker Advanced D8)分析所制备催化剂的晶相;采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nicdet Nexus-6700)和X射线光电子能谱(XPS, VG Multilab2000)测定所制备样品的元素化学状态;采用紫外-可见漫反射(UV-vis DRS, Shi-madzu UV-3100)研究催化剂的光吸收性能.

### 1.5 光催化降解DCF

称取60 mg催化剂于DCF溶液(10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mL)

中进行30 min暗反应以达到吸附-解吸平衡,并使用LED可见光点光源(UVLED点光源, Lamplic UVEC III-4 SPE,  $\geq 15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )于420 nm进行照射,间隔30 min取样并立即加入50  $\mu\text{L}$ 甲醇,所得样品用0.45  $\mu\text{m}$ 膜过滤后通过高效液相色谱仪(HPLC, Uite Mate 3000, Thermo scientific)测定溶液中DCF浓度。

DCF测定条件如下:采用配有紫外检测器 Uite Mate-3000 高效液相色谱仪,使用 Agilent-C18 吸附柱(5  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm $\times$ 150 mm),检测波长270 nm,乙腈和0.1%甲酸(体积比为60:40)为流动相,调节柱温

至30  $^{\circ}\text{C}$ ,流速为0.7 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>,进样量为20  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 复合催化剂对 DCF 光催化降解性能

#### 2.1.1 配比量的影响

在可见光照射下,将空白样品和MOF(M、NM)、BMM1、BMM3、BMM5、BMM7和BMNM1、BMNM3、BMNM5、BMNM7加入至DCF溶液,考察配比量对复合催化剂降解DCF的影响,结果见图1。

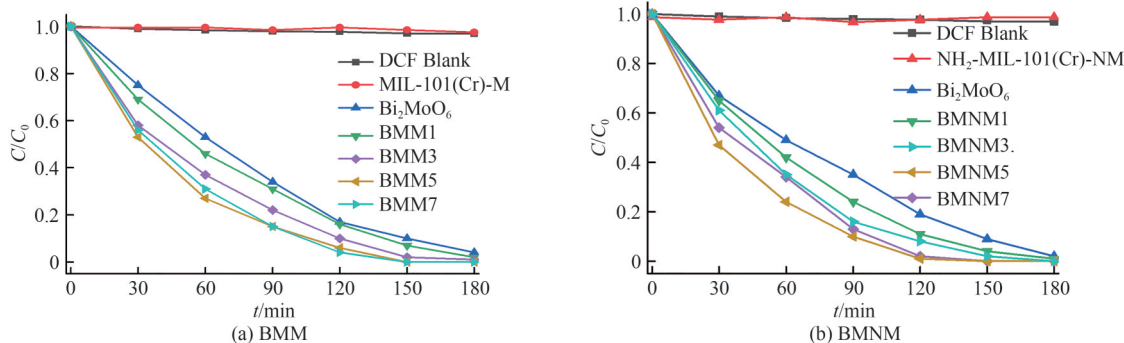


图1 不同配比复合光催化剂对 DCF 的光催化降解的影响

Fig. 1 Photocatalytic degradation curves of DCF in the presence of different composite photocatalysts

由图1可见:在180 min内,未加催化剂的DCF溶液在光照下难以降解,MOF(M、NM)对DCF的光催化降解率也几乎为0。Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>对DCF的降解率为96%,在与MOF复合后对DCF的降解率有所提高。随着MOF配比的增加,复合催化剂的性能得到提高,但伴随着配比的持续增加催化性能反而下降,这是由于过多的MOF覆盖了催化剂的活性位点,导致催化性能下降。当MOF配比量为0.15 g时,BMM5和BMNM5在120 min内对DCF降解率最高,均达到了98%以上。当MOF配比量增大到0.20 g时,复合催化剂的降解能力并没有提升,故选择BMM5及BMNM5为最佳配比复合催化剂,对其催化降解性能进行评价和结构表征进行分析。

#### 2.1.2 pH值对降解 DCF 的影响

溶液pH值会对DCF在溶液中的存在形态和催化剂的表面性质产生影响,进而影响催化剂对DCF的吸附和降解性能。本文考察了BMM5和BMNM5在不同pH值条件下对DCF的降解性能,结果见图2。

由图2可见:在pH为4.0时,BMM5和BMNM5对DCF降解效率最高,其中BMM5在120 min时对DCF的降解率达到98%,BMNM5则在90 min时对DCF的降解率可达97%。在强酸性和强碱性条件下,光催化反应速率有所降低,在弱酸性条件下可见光下催化性能最佳。DCF的酸度系数( $\text{p}K_{\text{a}}$ )为4.0,当溶液pH值大于其 $\text{p}K_{\text{a}}$ 时,溶液中DCF将逐渐带有负电荷<sup>[16]</sup>,且在碱性条件下,催化剂表面负电荷密度增

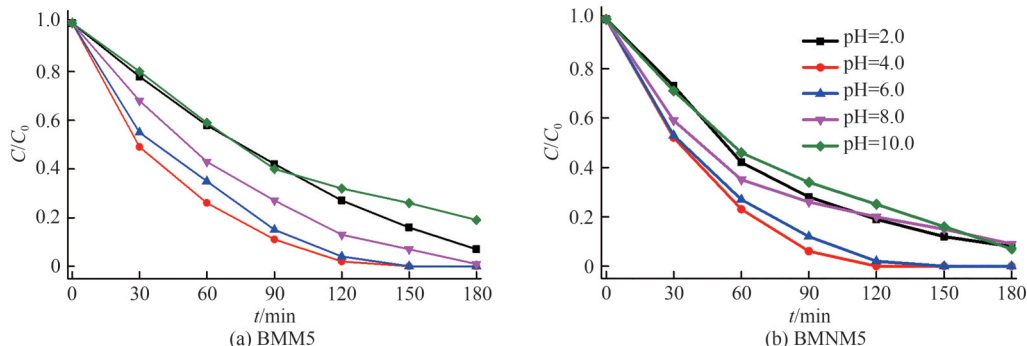


图2 不同pH值下 DCF 的光催化降解曲线

Fig. 2 Photocatalytic degradation curves of DCF at different pH values

大,不利于其对 DCF 的吸附,进而降低催化效率<sup>[17]</sup>. 强酸条件下,复合材料结构容易发生坍塌<sup>[18]</sup>,影响光催化反应进行.

### 2.1.3 稳定性分析

为了评估两种复合催化剂材料的稳定性,对 BMM5 和 BMNM5 光催化剂降解 DCF 进行

了三次循环实验.每一次催化完成后,离心收集催化剂样品,用去离子水和无水乙醇洗涤,然后干燥备用,结果见图 3.由图 3 可知:循环三次后 BMM5 和 BMNM5 对 DCF 的降解效率仍保持在 90% 以上,表明复合催化剂具有良好的稳定性.

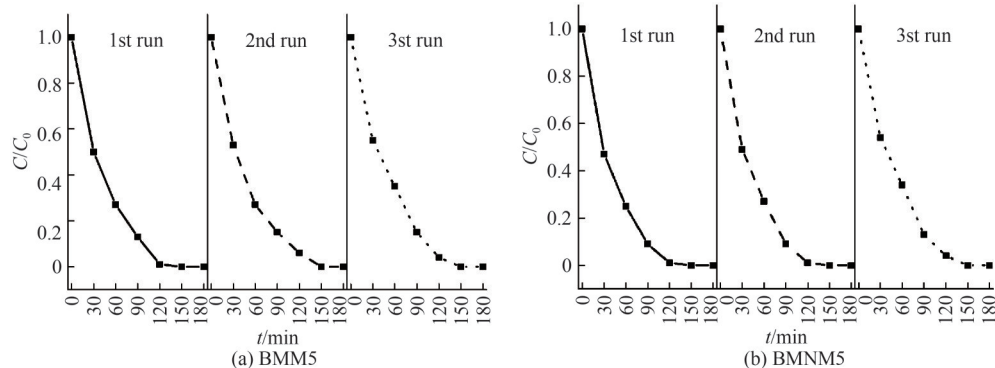


图 3 复合催化剂降解 DCF 的循环使用性能

Fig. 3 Cycle performance of composite catalysts in degradation of DCF

## 2.2 催化剂表征

### 2.2.1 XRD 分析

通过 XRD 分析复合光催化剂的晶体结构,结果见图 4.

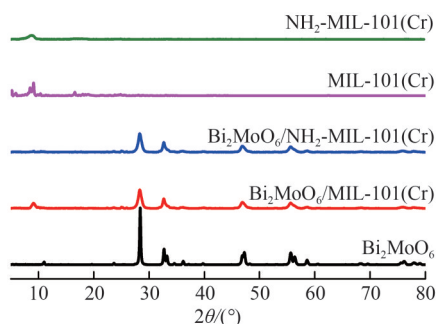


图 4 制备样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of prepared samples

由图 4 可知:M 的特征衍射峰与 MIL-101 的标准 XRD 峰一致,确认合成成功.NM 的 XRD 图谱类似于 M,表明保留了骨架结构.合成过程中低温反应导致衍射峰宽度增加,表明 NM 具有低结晶度和小尺寸.将  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  的特征峰与 JCPDS#72-1524 比较,其四个强峰与 (131)、(002)、(062)、(133) 的正交平面相吻合,表明溶剂热法制备的  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  为正交晶相<sup>[19]</sup>.这些特征峰也出现在了复合后的 BMM5 和 BMNM5 中,同时还存在一个与 M 一致的新衍射峰,表明  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合铬基金属有机骨架光催化剂被成功制备.

### 2.2.2 SEM 分析

对制备的几种催化剂进行了 SEM 分析,结果见图 5.

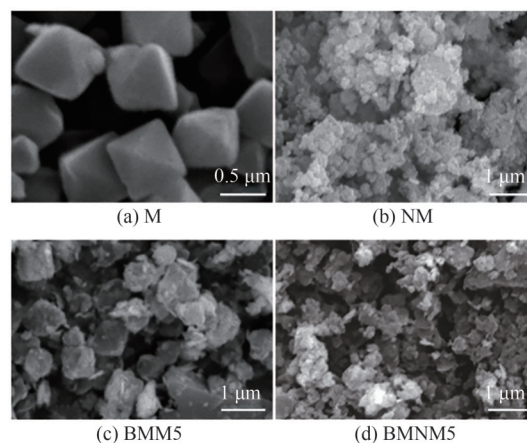


图 5 催化剂的扫描电镜图

Fig. 5 SEM image of catalysts

由图 5 可见:图 5(a) 中 M 显示出大小在 500 nm 左右的符合 MOF 的高度结晶特征的典型八面体结构;图 5(b) 中 NM 具有较低的结晶度和较小的尺寸,与上述结果一致;图 5(c) 和图 5(d) 中复合材料 BMM 和 BMNM 中  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  将 MOF 颗粒固定或粘合成了更大粒径的复合物,但仍然可以识别出 MOF 的纳米颗粒,与 XRD 分析结果相一致,表明 MOF 的结构在复合材料中得到了保持.

### 2.2.3 BET 分析

对  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、M、NM、BMM5 和 BMNM5 进行了 BET 分析,结果见表 1.由表 1 可见: $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与 M 和 NM 复合后, $S_{\text{BET}}$  由  $12.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增长至  $915.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $671.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .BMM5 和 BMNM5 为  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  与 MOF 颗粒固定或粘合而成的更大粒径的复合物,这与 SEM

分析相符,说明 MOF 结构与 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 成功复合.

表 1 各样品的比表面积

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	12.5
MIL-101(Cr)(M)	2518.1
NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)(NM)	1589.7
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /MIL-101(Cr)(BMM5)	915.6
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)(BMNM5)	671.0

## 2.2.4 FTIR 分析

制备样品的 FTIR 光谱曲线结果见图 6.

由图 6 可见:M 和 NM 在 1619 cm<sup>-1</sup> 和 1396 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带可分别归因于 O—C—O 不对称伸缩振

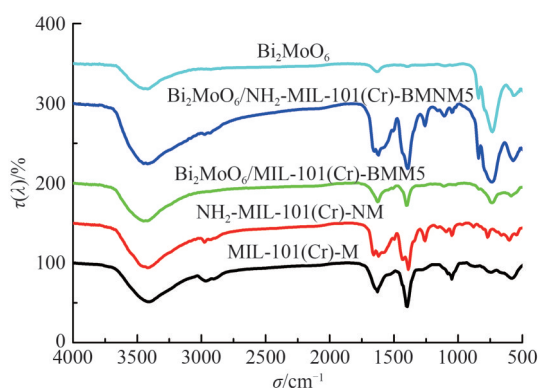


图 6 制备样品的 FTIR 光谱

Fig. 6 FTIR spectra of the prepared samples

动和对称伸缩振动<sup>[20]</sup>, 1015 cm<sup>-1</sup> 和 748 cm<sup>-1</sup> 处的谱带归因于 C—H 振动和 663 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Cr—O 的伸缩振动. BMM5 和 BMNM5 在 950~500 cm<sup>-1</sup> 都显示较强的吸收峰, 这可以归因于 Mo—O 和 Bi—O 的拉伸带, 其中 560 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Bi—O 振动, 843 cm<sup>-1</sup> 和 739 cm<sup>-1</sup> 处是 Mo—O 伸缩振动<sup>[21]</sup>. 由于 BMM5 和 BMNM5 中仍有 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的典型吸收峰, 表明复合后 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的结构未被破坏<sup>[20]</sup>. 3413、1382、1255 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别为羟基的伸缩振动、金属有机骨架中配体的 O=C=O 的特征吸收峰和 Cr—N 的拉伸振动<sup>[22]</sup>. BMM5 和 BMNM5 中 M、NM 和 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 特征振动带均有保留, 表明 M 和 NM 均与 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 复合成功<sup>[23]</sup>.

## 2.2.5 XPS 分析

通过 XPS 光谱分析确定了制备样品的化学组成, 结果见图 7. 由图 7 可见: 所有样品都含有 Bi、Mo、C、N、O 和 Cr 元素, 其中 N 元素来自引入的一 NH<sub>2</sub>. BMM5 的 O 1s 光谱显示了三个峰, 分别对应于 Bi—O 键、MOF 配体中的 O, 以及其他组分(例如 H<sub>2</sub>O). Bi 4f 光谱中的两个吸收峰分别表示 Bi 4f<sub>5/2</sub> 和 Bi 4f<sub>7/2</sub><sup>[24]</sup>. 样品中 Cr 2p 光谱显示出两个峰(587.0 eV 和 577.5 eV), 分别对应于 Cr 2p<sub>1/2</sub> 和 Cr 2p<sub>3/2</sub>. BMNM5 中结合能为 399.2 eV 的峰对应于引入的一 NH<sub>2</sub>, 而

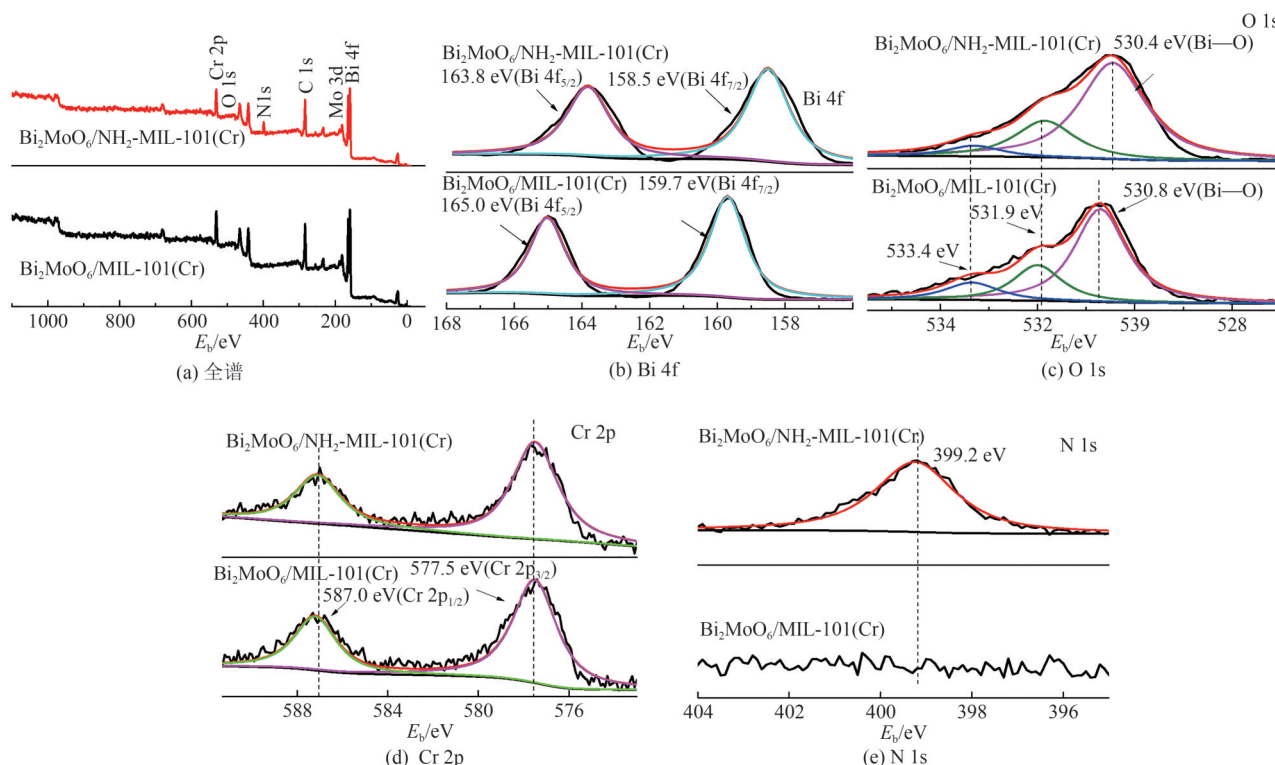


图 7 制备样品的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS image of the prepared samples

BMM5 的 N 1s 光谱中相应位置则没有对应的峰出现<sup>[25]</sup>. BMNM5 的 Bi 4f 和 Bi—O 分别向低场移动了 1.2 eV 和 0.4 eV<sup>[26]</sup>. 结合能的降低说明光电子的动能增加, 表明原子周围的电子云密度降低, 光电子的结合效应减弱, 表明 BMNM5 的光催化活性较优于 BMM5.

### 2.3 光催化降解

#### 2.3.1 紫外-可见固体漫反射光谱

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  在 200~800 nm 的紫外和可见光区域具有较宽的光吸收范围, 是一种良好的光催化材料, 所制备样品的紫外-可见固体漫反射光谱结果见图 8. 由图 8 可见: 引入  $-\text{NH}_2$  后, NM 和 BMNM 出现红移, 增强了骨架材料对可见光的吸收能力. BMM5 和 BMNM5 相比  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  也表现出红移, 说明形成的异

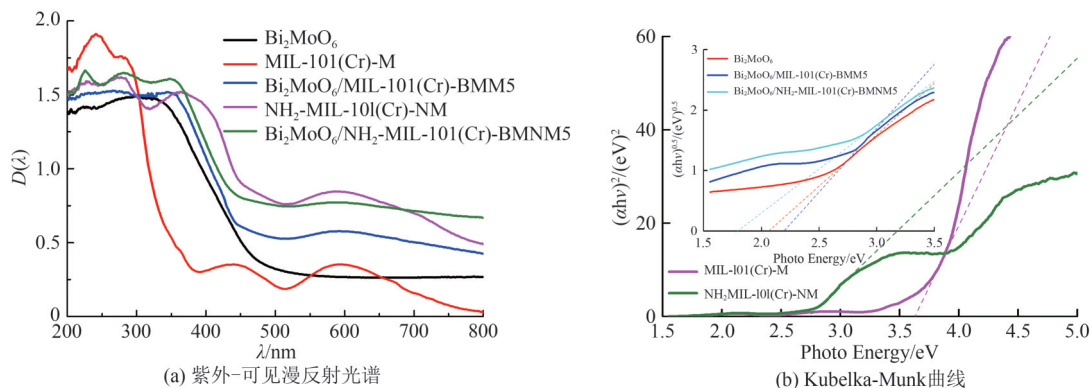


图 8 制备样品的紫外-可见固体漫反射光谱

Fig. 8 UV-Visible Diffuse Reflectance Spectra of the prepared samples

#### 2.3.2 活性物种的鉴定

通过自由基猝灭实验探讨 BMM5 和 BMNM5 光催化降解 DCF 的主要活性物质. 为捕获光降解过程中产生的主要活性物种, 分别使用乙二胺四乙酸二钠

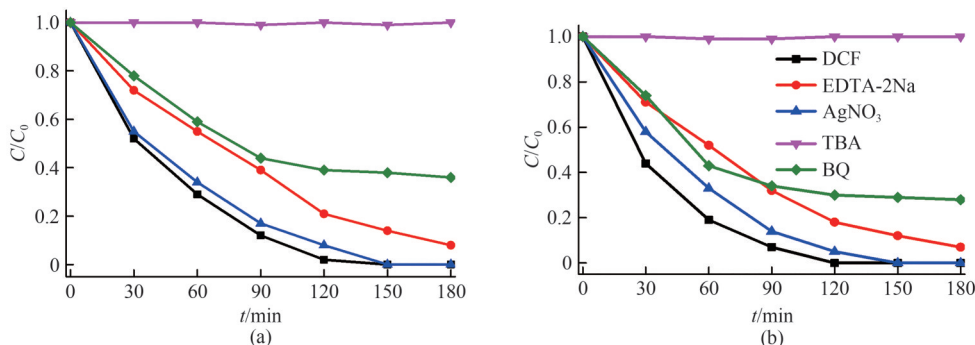


图 9 自由基捕获剂对 BMM5 和 BMNM5 降解 DCF 的影响

Fig. 9 Effects of radical scavenger on the degradation of DCF in BMM5/BMNM5

由图 9 可见:  $\text{AgNO}_3$  对降解过程有微弱的抑制作用, EDTA-2Na 和 BQ 则有较明显的抑制作用, 而 TBA 几乎完全抑制了光降解过程的进行, 这表明该体系产生的活性物种大部分是被 TBA 猝灭, 因此  $\cdot\text{OH}$

质结构和 MOF 中引入的氨基都有助于提高光催化活性. 使用 Tauc plot 法估算光催化剂的禁带宽度 ( $E_g$ ), 即  $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ , 其中  $\alpha$  为吸光指数;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  为光频率;  $A$  为常数;  $n$  取决于所制备的半导体的光学跃迁特性<sup>[27]</sup>, 对间接带隙半导体  $n=2$ , 对直接带隙半导体  $n$  值选择为  $1/2$ .

根据现有研究,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  是一种间接带隙半导体<sup>[19]</sup>, 而 MIL-101 系列材料是一种直接带隙半导体<sup>[25]</sup>. 因此, Tauc plot 法的  $n$  值分别选择 2 和  $1/2$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、M、NM、BMM5 和 BMNM5 的禁带宽度计算值分别为 2.06、3.65、2.65、2.20、1.80 eV. BMM5 和 BMNM5 的禁带宽度均较窄, 这与光催化性能的增强一致, 这归因于 MOF 材料与  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  之间形成的异质结.

(EDTA-2Na) 捕获光生空穴 ( $h^+$ )<sup>[28]</sup>, 硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ ) 捕获光生电子 ( $e^-$ )<sup>[29]</sup>, 叔丁醇 (TBA) 捕获羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )<sup>[30]</sup> 和对苯醌 (BQ) 捕获超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>[26]</sup>, 结果见图 9.

为反应体系中主要活性物种,  $h^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  为该反应体系的辅助活性物种.

#### 2.3.3 可见光催化机理

为了更好地了解制备的催化剂样品化学组成

和电子结构,探究其可见光催化机理,对其光学和电学特性进行了测试.BMM5和BMNM5在可见光区的光吸收性能增强,带隙宽度减小,形成了掺杂能级.XPS分析可见:复合光催化剂中的Bi 4f峰向低场移动,意味着Bi<sup>3+</sup>周围的表面电子密度增加,催化性能提高,表明Bi<sup>3+</sup>在催化降解过程中起发挥了重要作用.图10为BMM5和BMNM5形成复合材料带隙结构的机理图,其中的异质结加速了电子-空穴分离的效率,能够产生更多的·OH和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>,促使更多的空穴、·OH和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>参与到污染物的降解过程中.

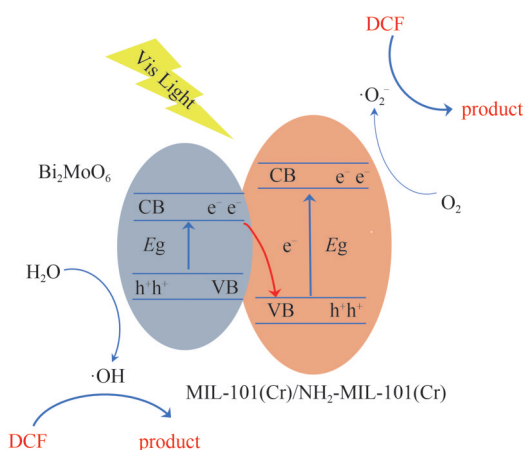


图10 BMM5和BMNM5降解DCF机理图

Fig. 10 Mechanism diagram of DCF degradation in BMM5/BMNM5

### 3 结语

本文通过水热和共沉淀两步法制备了Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>复合金属有机骨架光催化材料BMM和BMNM.以双氯芬酸(DCF)为目标污染物,探讨了催化剂配比、溶液pH对复合光催化剂降解水溶液中DCF的影响.结果表明:可见光下BMM和BMNM相比于Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的光催化性能均更强,催化性能最好的组分配比为0.15 g MOF与Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>复合形成的BMM5和BMNM5.在pH为4.0时,BMM5和BMNM5对DCF降解效率最高,分别为97%和98%.复合光催化剂经过三次循环利用后对DCF的降解效率仍保持在90%以上,表明BMM5和BMNM5具有较好的稳定性.BMM5和BMNM5中异质结的构建加速了电子空穴的分离效率,提升了光催化性能,禁带宽度分别降为2.20和1.80 eV,在光催化降解过程中·OH起主要作用,h<sup>+</sup>和·O<sub>2</sub><sup>-</sup>为辅助活性物种.

#### 参 考 文 献

[1] 吴桂萍,林晓宇,蒋实,等.金属有机骨架 MIL-101(Fe)

吸附 As(III)的性能[J].中南民族大学学报(自然科学版),2019,38(1):27-33.

- [2] 马逍,赵丹,吴培成,等.基于金属有机框架的纳米酶及其在生物分析中的应用[J].分析化学,2023,51(6):922-933.
- [3] YAN M P. Crystal growth of the metal-organic framework ZIF-8 [D]. Manchester: The University of Manchester (United Kingdom), 2012.
- [4] LUO Z F, CHEN H Y, WU S C, et al. Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by aluminum-based MOF/sodium alginate-chitosan composite beads [J]. Chemosphere, 2019, 237: 124493.
- [5] PAZ R, VILTRES H, GUPTA N K, et al. Fabrication of magnetic cerium-organic framework-activated carbon composite for charged dye removal from aqueous solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 337: 116578.
- [6] TANG X F, XIA W, QU X L, et al. Structure-performance correlation guided cerium-based metal-organic frameworks: Superior adsorbents for fluoride removal in water [J]. Chemosphere, 2023, 312: 137335.
- [7] PAZ R, GUPTA N K, VILTRES H, et al. Lanthanides adsorption on metal-organic framework: Experimental insight and spectroscopic evidence [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121606.
- [8] CHEN X, ZHOU G Z, WANG X T, et al. Progress in semiconductor materials for photocathodic protection: Design strategies and applications in marine corrosion protection[J]. Chemosphere, 2023, 323: 138194.
- [9] FARHA O K, SHULTZ A M, SARJEANT A A, et al. Active-site-accessible, porphyrinic metal-organic framework materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(15): 5652-5655.
- [10] FERNANDES D M, BARBOSA A D S, PIRES J, et al. Novel composite material polyoxovanadate@MIL-101(Cr): A highly efficient electrocatalyst for ascorbic acid oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(24): 13382-13390.
- [11] 赵新筠,张柳佳,蒙俐安,等.含Sr<sup>2+</sup>和Bi<sup>3+</sup>有机杂化体的合成及其光降解罗丹明B[J].中南民族大学学报(自然科学版),2018,37(3):5-9.
- [12] 王鸿斌,冯姝,万俐,等.Fe(III)/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>降解双氯芬酸钠动力学及机理研究[J].环境化学,2022,41(2):729-739.
- [13] LARA-PÉREZ C, LEYVA E, ZERMEÑO B, et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: Adsorption and reaction kinetic studies [J]. Environmental Earth Sciences, 2020, 79(11): 277.
- [14] SHARMA J, MARIAM I, SURESH KAREYA M, et al.

- Metabolomic response of microalgae towards diclofenac sodium during its removal from water and concomitant recovery of pigments and lipids [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 371: 128617.
- [15] PRABHA PADINHATTATH S, GARDAS R L. Extraction of diclofenac sodium from water using N-benzylethanolamine based ionic liquids: Computational and experimental approach [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 378: 121603.
- [16] 周慧慧. 紫外光降解水中典型羧酸类 PPCPs 的效能与机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [17] 吴阳, 刘振中, 江文, 等. 生物炭对几类常见新兴污染物去除的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2839-2851.
- [18] 赵睿南, 胡满成, 李淑妮, 等. 基于金属有机骨架的固定化氯过氧化物酶的制备和性能评价[J]. *化学学报*, 2017, 75(3): 293-299.
- [19] HE Q, NI Y H, YE S Y. Preparation of flowerlike BiOBr/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composite superstructures and the adsorption behavior to dyes [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 104:286-292.
- [20] LU Y, LIANG R W, YAN G Y, et al. Solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>@MIL-101(Cr) for efficient photocatalytic fuel denitrification [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(4): 456-463.
- [21] KASINATHAN M, THIRIPURANTHAGAN S, SIVAKUMAR A. Fabrication of sphere-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnO composite catalyst with strong photocatalytic behavior for the detoxification of harmful organic dyes [J]. *Optical Materials*, 2020, 109: 110218.
- [22] HAN L, ZHANG X M, WU D Y. Construction and characterization of BiOI/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) heterostructures with excellent visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(4): 3773-3781.
- [23] NANDISHA P S, YALLAPPA S. Synthesis and characterization of ternary NiO@Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>-MoS<sub>2</sub> heterojunction with enhanced photodegradation efficiency towards indigo carmine dye [J]. *Solid State Sciences*, 2023, 139: 107157.
- [24] RI C N, KIM S G, JU K S, et al. The synthesis of a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(10): 5433-5440.
- [25] LI X Y, PI Y H, XIA Q B, et al. TiO<sub>2</sub> encapsulated in Salicylaldehyde-NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) for enhanced visible light-driven photodegradation of MB [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 192-201.
- [26] TANG L, LV Z Q, XUE Y C, et al. MIL-53(Fe) incorporated in the lamellar BiOBr: Promoting the visible-light catalytic capability on the degradation of rhodamine B and carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 975-982.
- [27] AO Y H, XU L Y, WANG P F, et al. Preparation of CdS nanoparticle loaded flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(25): 11321-11330.
- [28] CHEN Y X, YANG S Y, WANG K, et al. Role of primary active species and TiO<sub>2</sub> surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172(1): 47-54.
- [29] LI W J, LI D Z, LIN Y M, et al. Evidence for the active species involved in the photodegradation process of methyl orange on TiO<sub>2</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(5): 3552-3560.
- [30] LV K L, XU Y M. Effects of polyoxometalate and fluoride on adsorption and photocatalytic degradation of organic dye X3B on TiO<sub>2</sub>: The difference in the production of reactive species [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(12): 6204-6212.

(责编&校对 刘钊)