

分类号: TS102; O643

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220420104

题 目 细菌纤维素/钼酸铋复合纤维材料的制备及其
光催化性能研究

英文并列

题 目 Preparation and photocatalytic performance
of bacterial cellulose/bismuth molybdate
composite fiber material

学生姓名: 陶 云

导 师: 风 权 (教授)

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 先进纤维材料与应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：陶云

日期：2025 年 5 月 23 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名： 陶云

指导教师签名： 1 马红

日期：2015 年 5 月 23 日

日期：2015 年 5 月 23 日

细菌纤维素/钼酸铋复合纤维材料的制备及其光催化性能研究

摘 要

近年来, 水体环境污染问题对人类健康与生态安全构成严重威胁, 因此典型有机污染物的高效降解技术成为环境科学与工程领域的研究热点。目前, 常见有机物污染物的处理技术主要有物理吸附、膜分离、化学催化、电催化、光催化及生物催化等方法。其中, 光催化技术由于其利用太阳能驱动氧化还原反应、反应条件温和且无二次污染等特性, 成为最具发展潜力的绿色处理技术之一。然而, 传统光催化剂多以粉末形式存在, 在实际应用受到许多制约, 主要体现在回收困难、光谱响应范围狭窄以及光生电子-空穴对快速复合等方面。其中, 钼酸铋 (Bi_2MoO_6 , BMO) 因其较窄的禁带宽度 (2.5-2.8 eV), 能够有效响应可见光区域, 且具有优异的化学稳定性、低成本和无毒等特性, 在可见光催化领域受到广泛关注。针对传统粉末光催化剂回收困难、光响应范围窄及电荷复合率高等问题, 本研究以细菌纤维素 (BC) 为载体, 通过负载 Bi_2MoO_6 构建复合催化材料体系, 随后, 为提高催化剂的负载量和稳定性, 采用化学自聚合法合成聚多巴胺 (PDA), 并通过真空辅助抽滤法制备了 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜; 进一步地, 通过加入 MXene 材料, 构建了 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 光电催化体系, 提升有机污染物的降解效率。本研究通过优化催化剂负载方式、引入新型材料以及构建催化体系等策略, 有效提升了光催化材料的催化降解效率。主要包括:

(1) 通过溶剂热法制备 Bi_2MoO_6 纳米粒子, 并采用真空辅助抽滤法将其负载于 BC 载体上, 通过热压工艺制备 BC/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶变换红外 (FTIR) 等表征手段证明了 Bi_2MoO_6 的成功负载。以罗丹明 B (RhB) 为模型污染物, 考察过硫酸氢钾 (PMS) 浓度、催化剂投加量及 pH 值对降解性能的影响。实验结果显示, 最佳条件下, 150 min 内 RhB 降解率达到 88.6%。经过 5 次循环重复实验后, 降解效率仍在 80% 以上, 充分展现了该体系的良好重复使用性和稳定性。

(2) 通过生物培养法和化学自聚合法制备了 BC/PDA 复合纤维膜, 再

采用真空辅助抽滤和冷冻干燥法制备均匀负载 Bi_2MoO_6 光催化材料的 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜，用于催化降解有机污染物。结果表明： Bi_2MoO_6 的最佳添加量为 100 mg，PDA 的最佳添加量为 30 mg。BC/PDA 纤维载体不仅能高效、稳定地负载 Bi_2MoO_6 颗粒，还能通过降低电荷转移阻抗和提高光吸收能力，改善复合膜的光催化性能。此外，BC/PDA 纤维膜具备良好的吸附性能，通过吸附-光催化协同作用提升污染物降解效率。在 500 W 氙灯照射和通氧环境下 150 min，BC/PDA/ Bi_2MoO_6 膜对 RhB 的催化降解率提高至 96%，经过 15 次循环后，降解率仍能保持 82%，显示出良好的光催化稳定性。

(3) 利用三维纳米纤维网络将 Bi_2MoO_6 负载在 BC 上，并引入二维 MXene 材料作为电子传输媒介，以协同增强催化活性。随后，通过真空辅助抽滤、戊二醛交联和热压法制备 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 复合纤维膜。研究表明：MXene 的引入显著拓宽材料的光响应范围并增强了可见光吸收能力。通过在光电催化反应中引入氧气，进一步促进氧化还原反应的进行，提高了复合材料的光催化活性和稳定性。实验结果表明，BC/BMO/MXene-15 复合膜在 300 W 氙灯照射下，对 RhB 的降解效率在 150 min 内达到 68.8%，相较于原始 BC/BMO 膜（25.3%）提升了 2.72 倍。经过 8 次循环实验后，复合膜对 RhB 降解效率仍保持在 60% 以上。这为开发高效、稳定的光催化材料提供可行策略，同时也为光催化反应器的设计提供新思路。

关键词：细菌纤维素，钼酸铋，光催化，有机污染物，水处理

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF BACTERIAL CELLULOSE/BISMUTH MOLYBDATE COMPOSITE FIBER MATERIAL

ABSTRACT

In recent years, water pollution has posed a serious threat to human health and ecological security, making efficient degradation technologies for typical pollutants a research hotspot in the field of environmental science and engineering. At present, commonly used pollutant treatment technologies mainly include physical adsorption, membrane separation, chemical catalysis, electrocatalysis, photocatalysis, and biocatalysis. Among them, photocatalytic technology has become one of the most promising green treatment technologies due to its use of solar energy to drive redox reactions, mild reaction conditions, and no secondary pollution. However, traditional photocatalysts mostly exist in powder form and are subject to many limitations in practical applications, mainly reflected in difficulties in recovery, narrow spectral response range, and rapid recombination of photo generated electron hole pairs. Among them, bismuth molybdate (Bi_2MoO_6 , BMO) has attracted widespread attention in the field of visible light catalysis due to its narrow bandgap (2.5-2.8 eV), which can effectively respond to the visible light region, and has excellent chemical stability, low cost, and non toxicity. In response to the difficulties in recovering traditional powder photocatalysts, narrow photoresponse range, and high charge recombination rate, this study used bacterial cellulose (BC) as a carrier to construct a composite catalytic material system by loading Bi_2MoO_6 . Subsequently, to improve the loading and stability of the catalyst, polydopamine (PDA) was synthesized by chemical self polymerization method, and BC/PDA/ Bi_2MoO_6 composite fiber membrane was prepared by vacuum assisted filtration method; Furthermore, by adding MXene material, a BC/ Bi_2MoO_6 /MXene photocatalytic system was constructed to enhance the degradation efficiency of organic pollutants. This study effectively improved the

catalytic degradation efficiency of photocatalytic materials by optimizing the catalyst loading method, introducing new materials, and constructing catalytic systems. Mainly includes:

(1) Bi_2MoO_6 nanoparticles were prepared by solvothermal method and loaded onto BC carrier by vacuum assisted filtration. BC/ Bi_2MoO_6 composite fiber membrane was prepared by hot pressing process. The successful loading of Bi_2MoO_6 was demonstrated through characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared (FTIR). Using Rhodamine B (RhB) as a model pollutant, the effects of potassium persulfate (PMS) concentration, catalyst dosage, and pH value on degradation performance were investigated. The experimental results showed that under the optimal conditions, the RhB degradation rate reached 88.6% within 150 minutes. After 5 cycles of repeated experiments, the degradation efficiency remained above 80%, fully demonstrating the good reusability and stability of the system.

(2) BC/PDA composite fiber membranes were prepared by biological cultivation and chemical self polymerization methods. Then, BC/PDA/ Bi_2MoO_6 composite fiber membranes uniformly loaded with Bi_2MoO_6 photocatalytic material were prepared by vacuum assisted filtration and freeze-drying methods for catalytic degradation of organic pollutants. The results showed that the optimal addition amount of Bi_2MoO_6 was 100 mg, and the optimal addition amount of PDA was 30 mg. BC/PDA fiber carriers can not only efficiently and stably load Bi_2MoO_6 particles, but also improve the photocatalytic performance of composite films by reducing charge transfer impedance and enhancing light absorption capacity. In addition, BC/PDA fiber membranes have excellent adsorption performance, which enhances pollutant degradation efficiency through the synergistic effect of adsorption photocatalysis. Under 500 W xenon lamp irradiation and oxygen environment for 150 minutes, the catalytic degradation rate of RhB by BC/PDA/ Bi_2MoO_6 film increased to 96%. After 15 cycles, the degradation rate remained at 82%, demonstrating good photocatalytic stability.

(3) Bi_2MoO_6 was loaded onto BC using a three-dimensional nanofiber network, and two-dimensional MXene material was introduced as an electron transport medium to synergistically enhance catalytic activity. Subsequently, BC/ Bi_2MoO_6 /MXene composite fiber membranes were prepared using vacuum assisted filtration, glutaraldehyde crosslinking, and hot pressing methods.

Research has shown that the introduction of MXene significantly broadens the material's photoresponse range and enhances its visible light absorption capability. By introducing oxygen into the photocatalytic reaction, the redox reaction is further promoted, which improves the photocatalytic activity and stability of the composite material. The experimental results showed that the BC/BMO/MXene-15 composite film achieved a degradation efficiency of 68.8% for RhB within 150 minutes under 300 W xenon lamp irradiation, which was 2.72 times higher than the original BC/BMO film (25.3%). After 8 cycles of experiments, the degradation efficiency of RhB by the composite membrane remained above 60%. This provides feasible strategies for developing efficient and stable photocatalytic materials, as well as new ideas for the design of photocatalytic reactors.

Tao Yun (Textile Science and Engineering)

Supervised by Feng Quan

KEY WORDS: bacterial cellulose, bismuth molybdate, photocatalysis, organic pollutants, water treatment

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 有机污染物废水现状及常见的处理方法	1
1.1.1 有机污染物废水现状	1
1.1.2 常见有机污染物的处理方法	1
1.2 半导体光催化技术	2
1.2.1 半导体光催化技术的基本原理及存在的问题	2
1.3 钼酸铋光催化剂概述	3
1.3.1 钼酸铋的结构与性质	3
1.3.2 钼酸铋的制备方法	4
1.3.3 钼酸铋催化剂的改性	5
1.4 细菌纤维素的简介	6
1.4.1 细菌纤维素的结构特性	6
1.4.2 细菌纤维素基纳米复合催化载体的研究进展	6
1.5 本课题的研究目的和研究内容	7
1.5.1 研究目的	7
1.5.2 研究内容	8
1.5.3 创新点	8
第 2 章 BC/Bi ₂ MoO ₆ 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究	9
2.1 引言	9
2.2 实验部分	9
2.2.1 实验试剂	9
2.2.2 实验仪器	10
2.2.3 BC/Bi ₂ MoO ₆ 复合纤维膜的制备	10
2.3 性能与表征	11
2.3.1 BC/Bi ₂ MoO ₆ 的形貌和结构表征	11
2.3.2 BC/Bi ₂ MoO ₆ 的光学表征测试	11

2.3.3 光催化性能测试	11
2.3.4 自由基捕获实验	11
2.4 结果与讨论	12
2.4.1 BC/Bi ₂ MoO ₆ 的形貌与结构表征分析	12
2.4.2 BC/Bi ₂ MoO ₆ 的光学表征分析	15
2.4.3 光催化降解性能	15
2.4.4 自由基捕获实验、重复使用性能及光催化降解机理	18
2.5 本章小结	19
第 3 章 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究	21
3.1 引言	21
3.2 实验部分	21
3.2.1 实验试剂	21
3.2.2 实验仪器	22
3.2.3 BC/PDA/Bi ₂ MoO ₆ 复合纤维膜的制备	22
3.3 性能与表征	23
3.3.1 BC/PDA/Bi ₂ MoO ₆ 形貌和结构表征	23
3.3.2 BC/PDA/Bi ₂ MoO ₆ 光学表征测试	23
3.3.3 吸附及光催化性能测试	23
3.3.4 自由基捕获实验	23
3.4 结果与讨论	24
3.4.1 BC/PDA/Bi ₂ MoO ₆ 的形貌和结构表征分析	24
3.4.2 BC/PDA/Bi ₂ MoO ₆ 的光化学性能表征分析	27
3.4.3 吸附和光催化性能	29
3.4.4 重复使用性能及光催化降解机理	31
3.5 本章小结	33
第 4 章 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究	34
4.1 引言	34
4.2 实验部分	34
4.2.1 实验药品	34
4.2.2 实验仪器	35
4.2.3 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene 复合纤维膜的制备	35
4.3 性能与表征	35

4.3.1 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene 形貌和结构表征	35
4.3.2 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene 光学表征测试	35
4.3.3 光电催化性能的测试	36
4.3.4 自由基捕获实验	36
4.4 结果与讨论	36
4.4.1 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene 的形貌和结构表征分析	36
4.4.2 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene 的光学表征分析	38
4.4.3 BC/Bi ₂ MoO ₆ /MXene N ₂ 吸附-脱附表征分析	40
4.4.4 复合纤维膜的光电催化性能测试	41
4.4.5 重复使用性能及光催化降解机理	43
4.5 本章小结	44
第 5 章 结论与展望	45
5.1 结论	45
5.2 展望	46
参考文献	47
攻读硕士学位期间取得的科研成果	57
致谢	59

第 1 章 绪论

1.1 有机污染物废水现状及常见的处理方法

1.1.1 有机污染物废水现状

随着工业化和城市化的快速发展，水污染问题日益突出，已成为全球环境治理的焦点之一^[1]。工业废水、农业排放污染及生活污水是水体污染的三大主要来源。在这些污染源中有机污染物，尤其是染料废水，因其毒性强、难降解等特性，受到广泛关注。染料在纺织、造纸、食品和化妆品等行业中广泛使用，其高溶解度和鲜艳色泽不仅影响水体的透明度和水质，还危害水生生物的生长繁殖，最终可能通过食物链对人类健康构成威胁。罗丹明 B（RhB）作为一种典型的有机染料，其分子结构中的芳香胺基团使其具有强染色能力，但也使其在环境中具有危害性。研究表明，有机污染物不仅表现出致癌特性，还具备诱发基因突变的能力，这种化学物质在水环境中的持续残留将严重威胁生态平衡。因此，开发高效、经济的水处理技术以去除水体中的有机污染物，已成为当前环境科学领域的研究热点。党的二十大报告指出，要统筹推进水资源、水环境、水生态治理，加强重要江河湖库生态保护治理，基本消除城市黑臭水体。同时，加强土壤污染源头防控，开展新污染物治理工作。在这一背景下，对于推动水污染防治和实现绿色发展具有重要意义。

1.1.2 常见有机污染物的处理方法

针对水体中的常见有机污染物废水，主要的处理方法包括吸附法^[2-4]、生物降解法^[5, 6]和高级氧化技术^[7-9]等。

吸附法通过利用吸附材料的表面特性，将水中的污染物质吸附到固体表面，从而净化水^[10]。Zhao 等人^[11]通过将特征性金属有机框架材料与壳聚糖基质进行复合，所制备的微球对四环素类物质展现出优异的吸附性能，其饱和吸附量达到 495.04 mg/g；经 10 次循环实验后，该材料对目标污染物的去除效率仍维持在 90% 以上的较高水平。Shui 等人^[12]利用锂硅粉废料成功合成了一种新型沸石-活性炭复合材料（Ze-AC），对亚甲基蓝的吸附容量超过 555.5 mg/g。虽然吸附法操作简便，成本低，能处理有机物、重金属、染料等多种污染物，但吸附容量有限，受水质条件影响大，且对难降解污染物仅起转移作用，仍需后续处理，未能实现彻底降解。

生物降解法是通过微生物的代谢过程将水中的有机污染物降解为无害物质，是一种绿色环保的处理方式。游梦思等人^[13]采用多株白腐真菌对酸性橙 7（AO7）进行脱色处理，结果表明在 pH 为 4.5，温度为 28℃ 条件下反应 24 h，对初始浓度 100 mg/L AO7 的脱色率达 93.46%。梁丽华^[14]通过构建菌藻共生生物膜体系，实现了煤炭矿区污染水体中 Cr（VI）的高效修复。实验结果表明，该工艺在优化条件下对 Cr（VI）的去除率

可达 98.3%。生物法可以有效降解多种有机污染物,处理成本低,且绿色环保,能够实现污染物的彻底降解,转化为无害物质,且产生污泥可以作为资源化利用。然而,其也存在缺点,处理效率受微生物活性、环境条件(如温度、pH 值、营养物质等)的影响较大,处理时间相对较长。此外,对于一些毒性大、难降解的有机污染物,生物降解效果可能较差,甚至会抑制微生物的生长。

高级氧化技术(AOPs)被广泛认为是废水处理中的一种关键技术^[15-17]。这些方法是通过生成强氧化物质,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[18],以有效降解水中的有机污染物。高级氧化技术包括电化学氧化、过硫酸氢钾氧化和光催化氧化等不同类型的处理方法。催化剂的选择和反应体系中的 pH 值对氧化反应的效率有着显著影响。

(1) 电化学氧化技术利用电极在电场作用下的氧化反应,去除水中的有机污染物^[19]。He 等人^[20]通过电沉积法成功制备了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4\text{-La}/\beta\text{-PbO}_2$ 电极,实验结果表明,在电化学氧化过程中,使用该电极处理 RhB 30 min 后, RhB 的去除率达到 100%。Lei 等人^[21]采用了一种掺硼金刚石电极,通过电化学氧化处理 RhB 60 min 后,去除率可达 93.83%。与传统技术相比,这些方法被认为是提高能源效率的典型手段。

(2) 过硫酸氢钾氧化技术(PMS)是利用过硫酸氢钾(PMS)的活化产生强氧化性的自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$),用于污染物的降解。Sun 等人^[22]通过水热法制备了掺杂 Co(II)的 Bi_2MoO_6 ,并通过 PMS 活化和光催化,有效降解抗生素。CBMO-vis-PMS 可以产生 h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}\cdot$ 活性物种,可以有效去除废水中的耐药抗生素,在 40 min 内去除高达 98.85%的诺氟沙星(NOF),四环素(TC)和甲硝唑(MNZ)在 30 min 内完全降解。Zhang 等人^[23]通过将酞菁-3,4,9,10-四羧酸二酐(PTCDA)和 g- C_3N_4 之间的酰胺化反应合成了一种无金属光催化剂(PI-g- C_3N_4),结果表明为了提高 5 wt%PI-g- C_3N_4 对双酚 A(BPA)的光催化降解效率,在该系统中引入了 PMS,当加入 5 mM PMS 时,初始浓度为 10 mg/L 的 BPA 在 60 min 内降解了 96%。

(3) 光催化氧化技术利用光催化剂在光照下激发生成活性氧物质,分解水中的有机污染物^[24]。Qi 等人^[25]研究了紫外(UV)激光/氯气和紫外激光/PS 工艺对卡马西平(CBZ)降解的影响,观察到 CBZ 在系统中的降解效率显著提高,分别达到 90.3%和 56.7%,远远超过了单独使用紫外激光或氯气所达到的降解效率。光催化氧化技术以其经济性、无害性、化学稳定性和温和的反应条件而备受青睐。

1.2 半导体光催化技术

1.2.1 半导体光催化技术的基本原理及存在的问题

半导体光催化技术是一种利用半导体材料在光照作用下驱动反应的技术,广泛应用于水处理、空气净化以及能源转化等领域。如图 1-1 所示,光催化反应的原理图概述了这一过程的基本机制^[26]。一般来说,在光照射条件下,半导体材料吸收光能后,其内部电子会被光子激发,实现从价带(VB)向导带(CB)的能量跃迁,形成光生电子(e^-)和空穴(h^+)对。光生电子和空穴可以在半导体表面与水分子或氧气分子反应,生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$),这些高活性的自由基具有强氧化性,能够降

解水中的有机污染物为无害的 CO_2 和 H_2O 等小分子产物，从而实现水体的净化^[26, 27]。

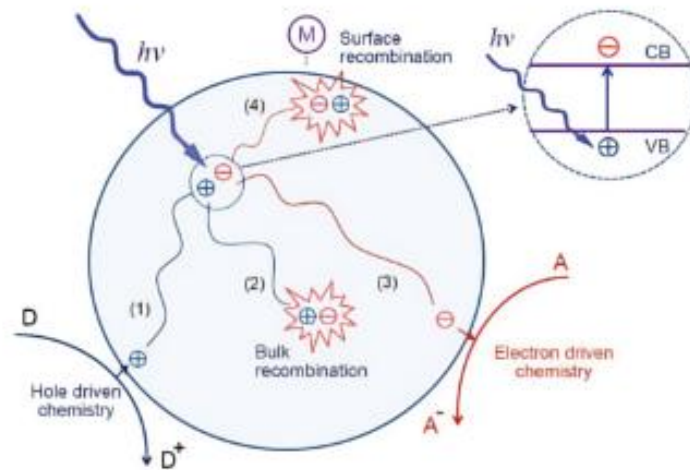


图 1-1 光催化反应的原理图^[26]

Fig. 1-1 Schematic diagram of photocatalytic reaction^[26]

然而，尽管半导体光催化技术前景广阔，其在实际应用中仍面临诸多挑战。首先，许多常用的光催化材料，例如二氧化钛（ TiO_2 ），主要吸收紫外光，而紫外光在太阳光谱中占比仅约 5%，这极大地限制了自然光条件下对光的利用效率^[28]。因此，采用对可见光响应范围宽的光催化剂，以实现在更宽光谱范围内的光生电子激发，成为推动光催化技术广泛应用的关键。其次，光催化反应过程中产生的光生电子和空穴在迁移时容易发生复合，导致能量损失，严重制约了光催化效率的提升^[29, 30]。此外，光催化材料的表面活性位点数量、分布以及长期使用的稳定性和活性问题，也是制约其大规模应用的重要因素。

1.3 钼酸铋光催化剂概述

1.3.1 钼酸铋的结构与性质

钼酸铋（ Bi_2MoO_6 ）是一种典型的层状氧化物，其晶体结构属于奥里维里斯 (Aurivillius) 相氧化物，具有独特的钙钛矿型结构，并展现出优异的光催化性能^[31, 32]。根据晶体结构的不同，钼酸铋可以表现出不同的晶相类型，主要包括 $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 三种晶型其中 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 因其优异的催化性能和稳定性而成为研究的重点如图 1-2 所示^[33]。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 是由 Mo-O 层和 Bi-O 层相互堆叠而成，其 Bi-O 层呈现出典型的八面体角共享类钙钛矿结构，这种结构提供了较大的电子离域空间^[34]，有利于光生载流子的迁移和分离，从而提高光催化活性。正是由于这些独特的结构特性，大部分人以调控 Bi_2MoO_6 的形貌来提高其光催化活性。钼酸铋的光催化性质主要由其带隙和晶体结构决定。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的带隙约为 2.5~2.8 eV，尽管其能够吸收一定范围的紫外光，但对于可见光的响应较弱。因此，如何提高其可见光响应性，扩大其光吸收范围，成为提高其光催化效率的关键。钼酸铋材料的化学稳定性较高，能够在较为苛刻的环境条件下长时间保持催化活性，具有较好的耐久性。

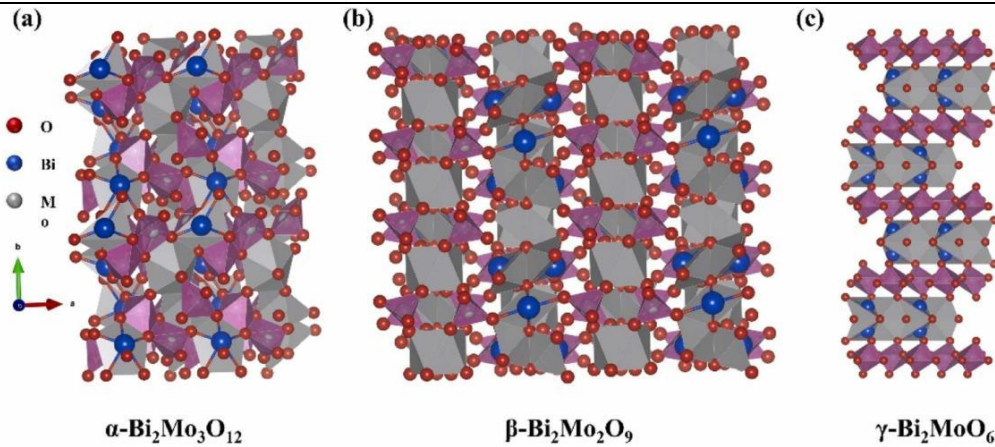


图 1-2 钼酸铋 (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 、(b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和 (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 不同相的晶体结构图^[33]

Fig. 1-2. Crystal structure diagrams of different phases of bismuth molybdate (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ and (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ^[33]

1.3.2 钼酸铋的制备方法

目前，钼酸铋的制备方法已较为成熟，主要包括水热法、溶剂热法及溶胶-凝胶法等。其中，液相合成因其操作简便，尤其适用于钼酸盐类纳米材料的制备。在众多液相合成方法中，水热法和溶剂热法是当前合成钼酸铋类化合物最为常用的方案。尤其溶剂热法能够更好地控制产物形貌、尺寸和结晶度，从而获得性能更优异的钼酸铋光催化材料。合成钼酸铋类化合物普遍用的方案有以下几种方法。

(1) 水热法

水热法是一种在高温高压条件下，通过水或水溶液作为溶剂合成钼酸铋的方法。该方法能够较好地控制产物的尺寸、形貌和晶体结构，常用于合成具有较高结晶度和较好分散性的钼酸铋纳米材料。如 Cui 等人^[35]使用水热法制备了 II 型 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 异质结光催化剂，经过 90 min 的可见光照射，罗丹明 B 的去除率达到 88.2%，其降解速率常数相较于单一 Bi_2MoO_6 提升了 5.51 倍。Wang 等人^[36]使用水热法制备了掺 Sm 的 Bi_2MoO_6 。0.8 Sm- Bi_2MoO_6 的 RhB 光降解率最高，在可见光照射下 50 min 内为 89%。

(2) 溶剂热法

溶剂热法以有机介质为反应载体，在高温高压环境中进行合成的，通过调节溶剂种类、反应温度和时间来控制钼酸铋的形貌和尺寸。该方法能够获得较为均匀的钼酸铋纳米颗粒，并具有良好的结晶性。如 Guo 等人^[37]则采用添加乙二醇的方式，在无需模板的条件下合成了中孔微球结构的 Bi_2MoO_6 。Yu 等人^[38]通过调控乙醇与乙二醇的配比，成功合成了具有层次化构造的 Bi_2MoO_6 中空花状微球。

(4) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种通过金属盐溶液和沉淀剂反应形成溶胶，再通过热处理转化为凝胶并煅烧获得钼酸铋的方法。该方法具有较高的控制性，适合制备薄膜、涂层和纳米颗粒。如 Umapathy V 等人^[39]采用溶胶-凝胶法合成法制备了 Bi_2MoO_6 光催化剂，实验结果表明使用该方法制备的催化剂对 4-氯酚的降解效率达到 91.64%，展现出优异的光催化性能。

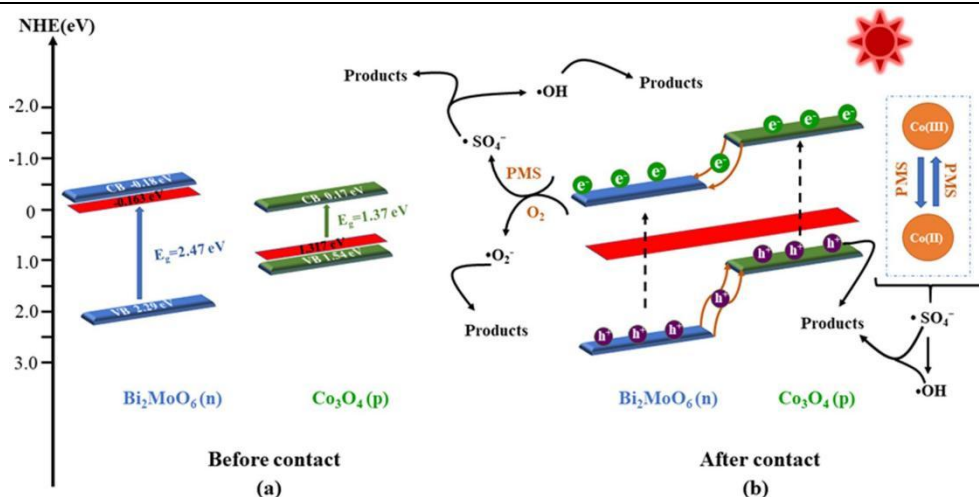
1.3.3 钼酸铋催化剂的改性

1.3.3.1 半导体复合改性

半导体复合改性是提升钼酸铋光催化性能的常用方法。将 Bi_2MoO_6 与其他光催化材料（如 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、石墨烯、MXene 等）复合，可以有效增强光催化剂的光吸收性能和电子传输效率。Lan 等人^[40]使用一步水热法制备了 0D/2D $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结，0D Bi_2MoO_6 纳米颗粒牢固地结合在 2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上。实验结果表明，可见光照射 60 min 后，1-萘酚的降解率为 81.5%。Yuan 等人^[41]通过原位合成方法制备了 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 异质结。通过在 Bi_2MoO_6 中构建高能电子轨道以形成 II 型异质结，提高了光生载流子的分离效率以及 Bi_2SiO_5 和 Bi_2MoO_6 界面之间的转移。RhB 的降解效率在 180 min 内达到 75%。因此，近年来，开发新的高效 Bi_2MoO_6 半导体复合材料成为了光催化技术领域的重要研究方向。

1.3.3.2 协同催化

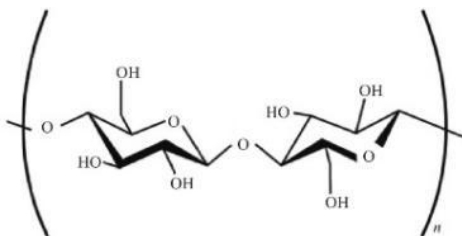
协同催化是一种通过结合多个催化剂或助催化剂，提升光催化性能的策略。钼酸铋与其他催化剂（如金属纳米颗粒、分子氧、分子氮等）的结合能够显著提高其催化效率，特别是在复杂反应体系中，如 CO_2 还原和有机污染物的降解。在协同催化效应中，助催化剂可以促进光生载流子的有效分离，改善电子迁移效率，进而提高反应的选择性和效率。Xu 等人^[42]通过两步法制备了 Bi_2MoO_6 空心微球，然后进行湿法浸渍， Cu_2O 均匀分布在 Bi_2MoO_6 空心微球的表面，并构建了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 三元等离子体 z 型异质结，用于高效降解磺胺嘧啶。Muniyadi Govinda-raj 等人^[43]将银纳米粒子固定在 $\text{p-g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 上，导致带隙能量从 2.67 eV 降低到 2.48 eV。在 60 min 的照射下，CIP 和 RhB 的去除率分别达到 85% 和 99.7%。Yang 等人^[44]设计并合成了具有主要 (010) 晶面的多金属氧酸铁 (Fe-POM) 改性 Bi_2MoO_6 (Fe-POM/BMO)。结果表明对于 Fe-POM/BMO-3 催化剂与 H_2O_2 或光的组合，TC 的降解效率分别达到 37.16% 和 51.13%。在 H_2O_2 和光共存的情况下，TC 的降解效率达到 99.79%。对照实验结果表明，光催化和 Fenton 反应在提高 TC 的降解效率方面发挥了协同作用。Feng 等人^[45]报道了 Vis/ Bi_2MoO_6 /PS 体系在一系列盐酸四环素 (TC-HCl) 浓度下的降解性能。随着 TC-HCl 浓度从 20 ppm 逐渐增加到 120 ppm，污染物去除效率显著降低。当 TC-HCl 的浓度为 20 ppm 时，在 60 min 内实现了约 83% 的去除率。当污染物的浓度为 120 ppm 时，只能去除 38.6%。Guo 等人^[46]制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ -p-n 异质结构光催化剂，并在可见光照射下活化 PMS 降解诺氟沙星 (NFA)。由于 p-n 异质结和 PMS 的激活，5 wt% 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{PMS}$ 可以在 30°C 内有效去除 87.68% 的 NFA，通过自由基捕获实验和 ESR 测试技术，确定 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 NFA 的主要活性物种。如图 1-3 所示，p-n 异质结结构导致 e^- 在催化体系中 Bi_2MoO_6 的 CB 处积累， h^+ 在 Co_3O_4 的 VB 处积累。PMS 和 O_2 被光生 e^- 还原，产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ，提高了 NFA 的降解效率。

图 1-3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{PMS}$ 体系降解 NFA 的可能机制^[46]Fig. 1-3 The possible mechanism for NFA degradation by $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{PMS}$ system^[46]

1.4 细菌纤维素的简介

1.4.1 细菌纤维素的结构特性

细菌纤维素 (Bacterial Cellulose, 简称 BC) 是一种由特定细菌 (如 *Komagataella xylinus* 等) 通过发酵过程合成的天然高分子材料^[47]。细菌纤维素的分子结构式如图 1-4 所示^[48], 与植物纤维素不同, 细菌纤维素在合成过程中不依赖于光合作用, 而是由细菌在特定培养基中分泌出的胞外多糖合成。细菌纤维素的结构与植物纤维素相似, 但具有一些显著差异。它由葡萄糖单元通过 β -1,4 糖苷键连接而成, 并且通常呈纳米纤维状, 纤维的直径一般在 10-100 纳米之间^[49-51]。这些纳米纤维通过氢键、范德华力等非共价作用力交联形成一个高度有序的三维网络结构, 这种结构赋予了细菌纤维素极高的结晶性和显著的机械性能^[52]。与植物纤维素相比, 细菌纤维素几乎不含木质素和半纤维素等杂质, 因此化学纯度高^[53]。纤维的高度有序性和强大的结晶性使其具有非常低的溶解性, 同时在力学性能和热稳定性方面表现出色^[54]。近年来, 细菌纤维素的高比表面积和结构可调性使其成为一种理想的催化载体, 尤其在催化反应中作为高效的支持材料或反应介质, 能有效提高反应速率和选择性, 为绿色化学反应和环境保护提供新的解决方案。

图 1-4 细菌纤维素分子结构式^[48]Fig. 1-4 Molecular structure of bacterial cellulose^[48]

1.4.2 细菌纤维素基纳米复合催化载体的研究进展

细菌纤维素 (BC) 与纳米材料的复合体系通过界面协同效应与结构互补特性, 展现出在催化领域的广阔应用前景。BC 作为催化载体的独特优势在于其三维纳米纤维网络结构能够有效解决传统催化剂粉末易团聚的核心问题。BC 的多孔网络为纳米颗粒提

供了物理隔离位点，通过空间限域效应抑制颗粒团聚，同时为活性位点提供稳定支撑^[49-51]。这种天然生物基材料的多孔框架可促进反应物与催化剂的充分接触，而纤维交织形成的微通道则加速传质过程。其化学惰性表面可避免与活性组分发生副反应，而表面羟基基团的可控改性能力则为功能化设计提供了可行性。在光催化领域，BC 与半导体材料的复合体系展现出优异性能。如 Zhang 等人^[55]将细菌纤维素为基材，将其浸入含有钛源的前驱体溶液中，后经冷冻干燥和两步煅烧制备出了 BC/TiO₂ 气凝胶用于光催化降解甲基橙溶液。甲基橙溶液在紫外光激发下经 120 min 处理可实现 95% 的降解率，显示出优异的光催化性能。Xin 等人^[56]通过微波辅助溶剂热合成制备 BC@TiO₂-CdS 纳米复合凝胶，结果表明，在 180 min 的可见光照射后，亚甲基蓝（MB）的去除率为 94.47%。因此细菌纤维素与纳米材料复合后，不仅拓展了 BC 在水处理领域的应用范围，更赋予材料光催化、电催化等多重功能。这种协同效应有效提升了材料的污染物去除效率与稳定性，为解决当前的水污染问题提供了崭新的思路与潜在解决方案。

1.5 本课题的研究目的和研究内容

1.5.1 研究目的

随着工业化和城市化进程的加速，大量工业和生活污水被排放，其中普遍存在难以生物降解的有机污染物。此类有害物质不仅对水域生态造成毁灭性影响，更给公众的生命安全带来隐患。因此，如何高效、绿色地去除水体中的有机污染物，成为当前环境治理领域亟待解决的关键问题。

近年来，光催化技术作为一种绿色、环保的水处理技术，受到了广泛关注。通过利用太阳能，光催化剂能够将水体中的有机污染物转化为无害的小分子（如 CO₂ 和 H₂O），达到净化水体的目的。相比传统的化学处理方法，光催化技术具有无毒、无害、能量消耗低等优点。然而，传统的粉末状光催化剂在应用过程中存在难以回收、催化剂易脱落、催化效率较低等问题，这限制了光催化技术在实际应用中的广泛推广。细菌纤维素（BC）作为一种天然高分子材料，因其优异的机械强度、较大的比表面积和良好的水合性能，在环保领域得到了广泛应用。BC 不仅能够作为载体支撑光催化材料，防止光催化剂的脱落和污染物的二次污染，还能通过其独特的三维纳米纤维结构，增加催化反应的表面接触面积，从而提高催化效率。Bi₂MoO₆ 作为一种具有良好可见光响应的光催化材料，在环境污染物降解方面展现出了广泛的应用潜力。钼酸铋能够在可见光照射下高效催化降解有机污染物，但其催化效率受限于载流子的复合速度较快以及催化剂的稳定性较差。为了进一步提升复合材料的性能，MXene 等二维材料因其优异的电子导电性、化学稳定性以及高比表面积，在光电催化领域得到了广泛的关注。MXene 的引入可以有效改善光催化复合材料的电子转移效率，从而提高光电催化性能。通过将 MXene 与 BC/Bi₂MoO₆ 复合，不仅可以提升材料的电子导电性，还能进一步提高其光电催化效果，为水处理及能源转化提供新的解决方案。因此，研究 BC/Bi₂MoO₆ 复合材料及其在光催化中的性能，不仅对环境污染治理具有重要的科学意义，而且对推动生态文明建设和恢复生态环境也具有一定的应用价值。

1.5.2 研究内容

本课题主要以细菌纤维素（BC）为载体，构建了一系列细菌纤维素基复合光催化材料，旨在提高其对可见光的利用效率，并进一步提升材料的催化性能。通过对 BC 与钼酸铋（ Bi_2MoO_6 ）、多巴胺（PDA）和 MXene 等材料的复合，本课题逐步实现了多种复合光催化系统的设计与优化，以应对环境污染问题。具体研究内容如下：

(1) 采用溶剂热法制备 Bi_2MoO_6 纳米颗粒，并通过生物培养法制得 BC 纳米纤维膜，随后利用真空辅助抽滤与热压技术制备 BC/ Bi_2MoO_6 复合膜。通过 SEM、XRD 和 FTIR 等手段对其形貌与结构进行表征，并利用 PL、EIS 和 UV-Vis DRS 等分析材料的光生电荷分离效率、电子传输阻抗及光学吸收能力。以 RhB 为模型污染物，探究 BC/ Bi_2MoO_6 复合膜在可见光条件下的光催化性能。

(2) 通过将 BC 剪切乳化，引入 PDA 作为粘附层，通过自聚合修饰 BC 表面，再采用真空抽滤法负载 Bi_2MoO_6 ，制备 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合膜。PDA 的加入不仅增强了 BC 基膜的吸附性能，还提升了其稳定性与光催化效率。利用 UV-Vis DRS、PL、EIS 等测试手段，分析 PDA 修饰对材料光生电荷复合及电子传输特性的影响。此外，探究 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合膜对有机污染物光催化降解性能。

(3) 尽管 PDA 交联在一定程度上增强了 Bi_2MoO_6 催化剂与载体间的粘合力，但 PDA 在长期使用过程中易发生脱色，导致界面稳定性下降。因此采用具抗氧化性能的戊二醛进行交联，不仅进一步增强了粘合力，其抗氧化性还能保护材料组分在制备过程中不被氧化。进一步引入具有优异导电性和大比表面积的 MXene，制备 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 复合纳米纤维膜。MXene 的加入能够显著促进电子快速转移，提升光电催化性能。通过 SEM、XRD、XPS 等手段表征复合膜的微观结构，并结合光电化学测试（LSV、EIS）分析 MXene 对光生电子-空穴分离及传输效率的影响。此外，探讨 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 复合膜对有机污染物降解中的光催化降解性能。

1.5.3 创新点

(1) 开发三维纳米纤维网络负载体系，通过其独特的多孔网络实现催化剂颗粒的均匀分散与稳定固定。该设计突破了传统粉末催化剂易团聚、难回收的限制，为光催化材料工程化提供新型载体设计思路。

(2) 构建原位生长的 PDA 粘附层，通过多酚基团配位作用强化催化剂界面结合力，同时引入额外吸附位点，实现负载量与吸附性能协同提升，解决催化剂脱落与二次污染难题。

(3) 为了进一步提高负载界面稳定性，采用抗氧化戊二醛交联加强 BC 与 Bi_2MoO_6 结合，并引 MXene 构建高效电子传输通道。通过构建二维材料协同催化体系，利用戊二醛交联提升界面抗氧化性，同时通过拓宽光响应范围、抑制电荷复合及活性位点协同作用，突破单一材料电荷分离效率限制，建立高效光电催化反应模型，为催化体系设计提供新思路。

第 2 章 BC/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究

2.1 引言

随着工业持续发展,大量有机污染物随工业废水排入水体,对人类健康与生态环境构成严重威胁。传统处理方法如吸附法^[57]、混凝法^[58]、生物法^[59]等,存在处理效率低、易受二次污染、回收率低等局限。光催化技术因其绿色高效特性成为研究热点。常见的半导体光催化剂包括 TiO₂^[60]、g-C₃N₄^[61, 62]和 ZnO^[63]等。其中,铋基光催化剂因其独特的能带结构脱颖而出,钼酸铋(Bi₂MoO₆)便是典型代表。Bi₂MoO₆是一种由[Bi₂O₂]²⁺层与[MoO₄]²⁻板交错组成的层状类氧化物,其 2.5-2.8 eV 的小禁带使其能够有效捕获可见光。但 Bi₂MoO₆作为粉末光催化剂,在实际应用中面临纳米颗粒团聚、难以回收,且直接投加容易引发水体二次污染等^[64]。因此,开发对可见光反应性强、无毒、易获取且稳定的新型光催化体系,同时选择合适固体基质固定催化剂以促进降解反应,成为当前光催化研究的关键挑战。

细菌纤维素(BC)作为一种由细菌发酵生产的天然高分子材料,具有可生物降解性、良好生物相容性、超细三维网络结构以及亲水性等特性^[65],被视为负载光催化材料的理想载体。目前,以细菌纤维素为基质固定钼酸铋纳米粒子的研究较少。鉴于此,本章创新性地提出以细菌纤维素为载体固定钼酸铋纳米颗粒的方法,旨在构建兼具高催化活性与易回收特性的复合催化膜,为开发高效稳定的光催化材料提供新思路。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

本章中使用的主要实验试剂见表 2-1。

表 2-1 实验试剂

Table. 2-1 Experimental reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
细菌纤维素	C ₆ H ₁₀ O	-	实验室自制
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	AR	国药集团化学试剂
甘露醇	C ₆ H ₁₄ O ₆	AR	国药集团化学试剂
胰蛋白胨	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	生化试剂	国药集团化学试剂
酵母粉	/	AR	国药集团化学试剂
氢氧化钠	NaOH	AR	上海阿拉丁
二氧化钛 (P25)	TiO ₂	AR	上海阿拉丁
过硫酸氢钾	2KHSO ₅ ·KHSO ₄ ·K ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂
糠醇 (FFA)	C ₅ H ₆ O ₂	AR	上海阿拉丁
罗丹明 B (RhB)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	AR	国药集团化学试剂
甲醇 (MeOH)	CH ₃ OH	AR	上海阿拉丁
草酸铵 (AO)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	AR	国药集团化学试剂
异丙醇 (IPA)	C ₃ H ₈ O	AR	国药集团化学试剂
对苯醌 (p-BQ)	C ₆ H ₄ O ₂	AR	国药集团化学试剂

2.2.2 实验仪器

本章中使用的主要实验仪器见表 2-2。

表 2-2 实验仪器

Table. 2-2 Experimental apparatus

实验仪器设备	型号	生产厂家
真空抽滤装置	/	郑州兴华玻璃仪器厂
氙灯光源	0-300 W	北京菁美瑞科技有限公司
真空冷冻干燥机	LGJ-10	北京松源华兴科技发展有限公司
超声波细胞粉碎机	NAI-CS900	上海那艾实验仪器有限公司
电化学工作站	Autolab	瑞士万通中国有限公司
紫外可见分光光度计	UVmini-1285	日本岛津公司
高速剪切乳化机	/	上海明昂仪器仪表有限公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
光致发光光谱	FLS1000	英国 Edinburgh 公司
表面积和孔隙度分析仪	Autosorb IQ	美国 Quantachrome 公司
X 射线光电子能谱	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司

2.2.3 BC/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备

(1) BC 的制备

首先, 将 3 g·L⁻¹ 酵母、5 g·L⁻¹ 胰蛋白胨和 25 g·L⁻¹ 甘露醇溶解于 1000 mL 的去离子水中。接着, 将混合溶液在 121°C 的高温条件下进行 30 min 的灭菌操作, 从而制得培养基。待培养基温度降至 30°C 后, 把木糖菌 (*Komagataella xylinus*) (ATCC10245) 接种到该培养基之中, 在静态条件下培养一周, 产生 BC。随后, 将获得的 BC 在 80°C 下浸入 8 g·L⁻¹ NaOH 中 2 h, 以去除培养液中的细胞残余物和污染物。最后, 将 BC 煮洗多次直到 pH 为中性, 然后将纤维膜冷冻干燥并保存。

(2) Bi₂MoO₆ 催化剂的合成

根据文献报道^[66], 采用溶剂热法合成了 Bi₂MoO₆。首先, 将 0.003 mol Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.001 mol Na₂MoO₄·2H₂O 分别溶解于 6 ml 乙二醇中。将 Bi(NO₃)₃ 溶液与 Na₂MoO₄ 溶液缓慢搅拌混合, 然后向混合溶液中加入 50 ml 乙醇搅拌 20 min。将搅拌后的溶液转移至 100 ml PTFE 内衬不锈钢高压釜中, 并在 160°C 下加热 20 h。最后, 过滤 Bi₂MoO₆, 并用去离子水 and 无水乙醇洗涤, 在 60°C 下干燥, 得到 Bi₂MoO₆ 粉末。

(3) BC/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备

首先, 称取 100 mg 冻干 BC 膜并分散于 40 ml 水中。使用高速均质机将 BC 剪切并乳化成均匀悬浮液。随后, 将一定量的 Bi₂MoO₆ 光催化剂并入悬浮液中, 具体地, 对应于 Bi₂MoO₆ 与 BC 的质量比为 1:1、2:1、3:1 和 4:1。为了获得完全分散状态的 BC/Bi₂MoO₆ 溶液, 使用细胞破碎机将混合物超声处理 10 min。之后, 采用真空辅助抽滤法制备 BC/Bi₂MoO₆ 膜, 然后将其夹在两个板之间并在 30°C 下热压 20 h。采用该方法制备了一系列 BC/Bi₂MoO₆ 膜, 分别命名为 BC/BMO-1、BC/BMO-2、BC/BMO-3 和 BC/BMO-4。

2.3 性能与表征

2.3.1 BC/Bi₂MoO₆ 的形貌和结构表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 在 40 kV 加速电压和 10 μ A 束流条件下对试样进行微观形貌表征。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 在 5°-90° 范围内以 2°/min 的扫描速率对样品的晶体结构和物相组成进行分析。同时, 运用 S-4800 配备的能谱仪对样品进行元素映射能谱测试。采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱分析样品的结构。样品经真空预处理后, 进行 N₂ 吸附-解吸实验, 绘制等温线, 运用 BET 与 BJH 方法分别测定比表面积与孔径分布。

2.3.2 BC/Bi₂MoO₆ 的光学表征测试

样品光吸收特性通过日本岛津 UV-3600 型的紫外-可见分光光度计 (UV-Vis DRS) 完成, 扫描范围 200-800 nm 波长区间。材料表面元素化价态组成采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术完成。荧光发射行为 (PL) 通过 Edinburgh FLS1000 光谱仪实现, 设定激发波长参数为 255 nm。电化学阻抗测试 (EIS) 由 Autolab 电化学工作站构建: 工作电极为 1×2 cm² 样品; 铂片构成对电极系统; Ag/AgCl 电极作为基准, 电解液采用 0.2 M Na₂SO₄ 溶液。

2.3.3 光催化性能测试

以 25 mg/L 的罗丹明 B (RhB) 染料 (50 mL) 为降解对象, 测试不同样品的光催化活性。首先, 将样品剪切成 2 cm × 2 cm 大小的膜片, 将剪切好的膜片放入 RhB 溶液中。其次, 使用 300W 氙灯作为光源, 其在距离光源 10cm 处的平均强度约为 94 W/m² 下, RhB 溶液中加入样品膜和 PMS, 每 30 min 取 3 mL 溶液, 然后离心分离上层清液 (8000 rpm, 2 min), 总反应时间为 150 min。在每次实验操作中, 配置 3 组平行对照组, 并取其平均值。最后, 使用紫外可见分光光度计测量 550 nm 波长处的吸光度。为了研究复合膜的稳定性, 在光催化反应结束后将膜回收, 然后在同等条件下进行重复实验。为了比较光催化活性, 以 TiO₂ P25 和 BC 的复合膜为参考。用下面的公式计算光催化效率:

$$\eta (\%) = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100 \quad (2-1)$$

式中: η 为降解率, %; A_0 表示 RhB 的初始浓度, mg/L; A_t 表示反应持续指定时间后特定时间点后 RhB 的浓度, mg/L; t 为反应时间, min。

2.3.4 自由基捕获实验

为了研究 RhB 在 BC/BMO-2/PMS 系统中降解过程中产生的活性自由基, 本研究进行了自由基捕获实验, 使用不同的猝灭剂来抑制其相应的活性物种, 分析不同自由基对光催化降解过程的影响程度。首先将 RhB 溶液、PMS 与一定量 (1 mmol/L) 的猝灭剂预混合, 待其充分扩散后加入复合纤维膜并启动光催化反应, 通过对比各组降解效率的变化差异推断活性物种的类型及作用强度。实验过程中猝灭剂选用对苯醌 (p-BQ)、异丙醇 (IPA)、甲醇 (MeOH)、草酸铵 (AO) 和糠醇 (FFA) 分别被用作 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、

SO_4^- 、 h^+ 和 $^1\text{O}_2$ 物种的。实验过程严格控制反应条件的一致性，确保各实验组除猝灭剂类型外其他参数保持一致，并利用公式（2-1）计算光催化降解效率。

2.4 结果与讨论

2.4.1 BC/ Bi_2MoO_6 的形貌与结构表征分析

BC/ Bi_2MoO_6 膜的制备流程图如图 2-1 所示。在本章中，使用简单且环保的方法制备细菌纤维素（BC）与钼酸铋（ Bi_2MoO_6 ）的复合催化材料。首先，采用溶剂热法制备钼酸铋光催化剂，采用培养法制备细菌纤维素。随后，将细菌纤维素进行剪切乳化，并将 Bi_2MoO_6 粉末添加到细菌纤维素悬浮液中，在超声分散一段时间后，通过真空抽滤法收集混合物。最后，采用热压法制备了 BC/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜。

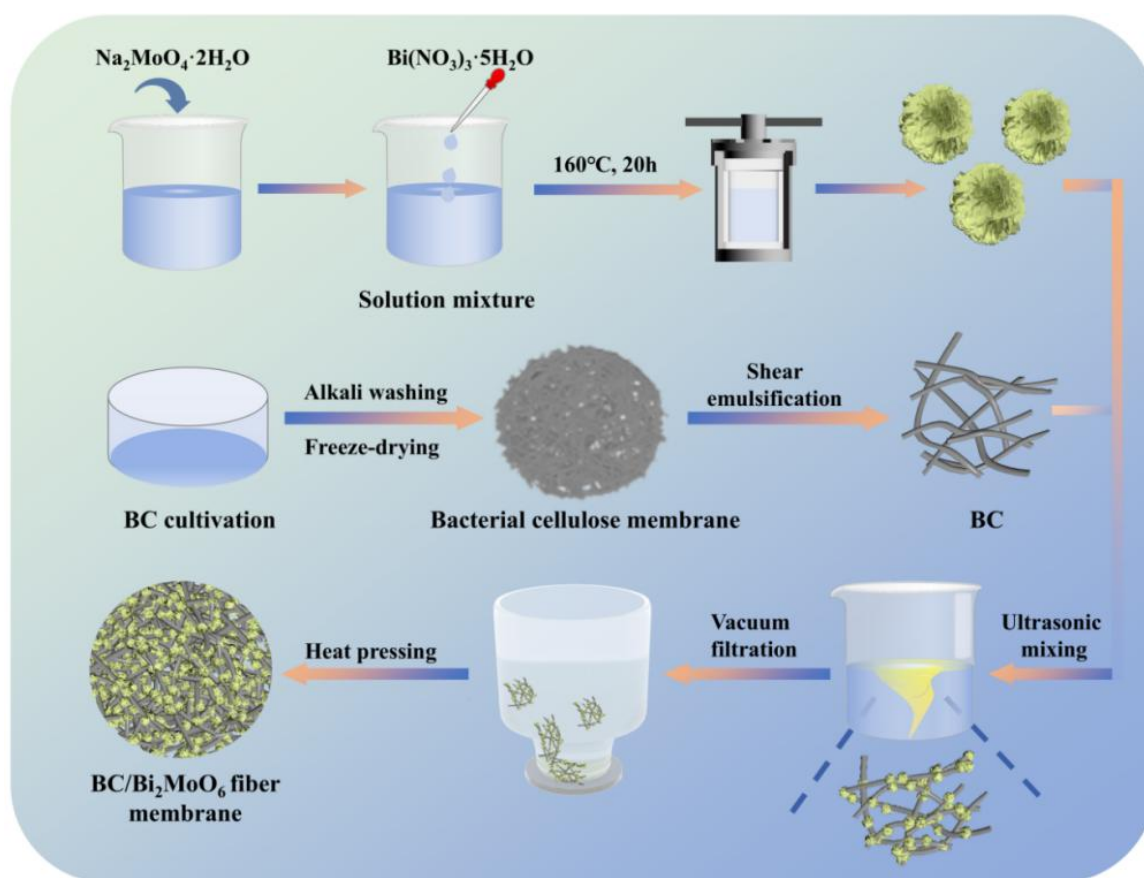


图2-1 催化剂的制备和 BC/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜的制备工艺流程图

Fig. 2-1 Preparation of catalysts and BC/ Bi_2MoO_6 composites membrane preparation process

用扫描电镜观察了 BMO、BC 和 BC/BMO-2 样品的形貌。如图 2-2（a-c）所示,表明 BMO 纳米粒子均匀分散且较少聚集在 BC 纳米纤维中，从而促进有机染料分子的渗透^[67]。此外，EDX 和 EDS 光谱显示了 BC/BMO-2 的元素分布，探讨其表面元素组成。如图 2-2（d, e）所示，元素 Bi，Mo，O 和 C 均匀地分散在 BC/BMO-2 的表面范围内，进一步验证了 BMO 颗粒在催化底物上的均匀分布。

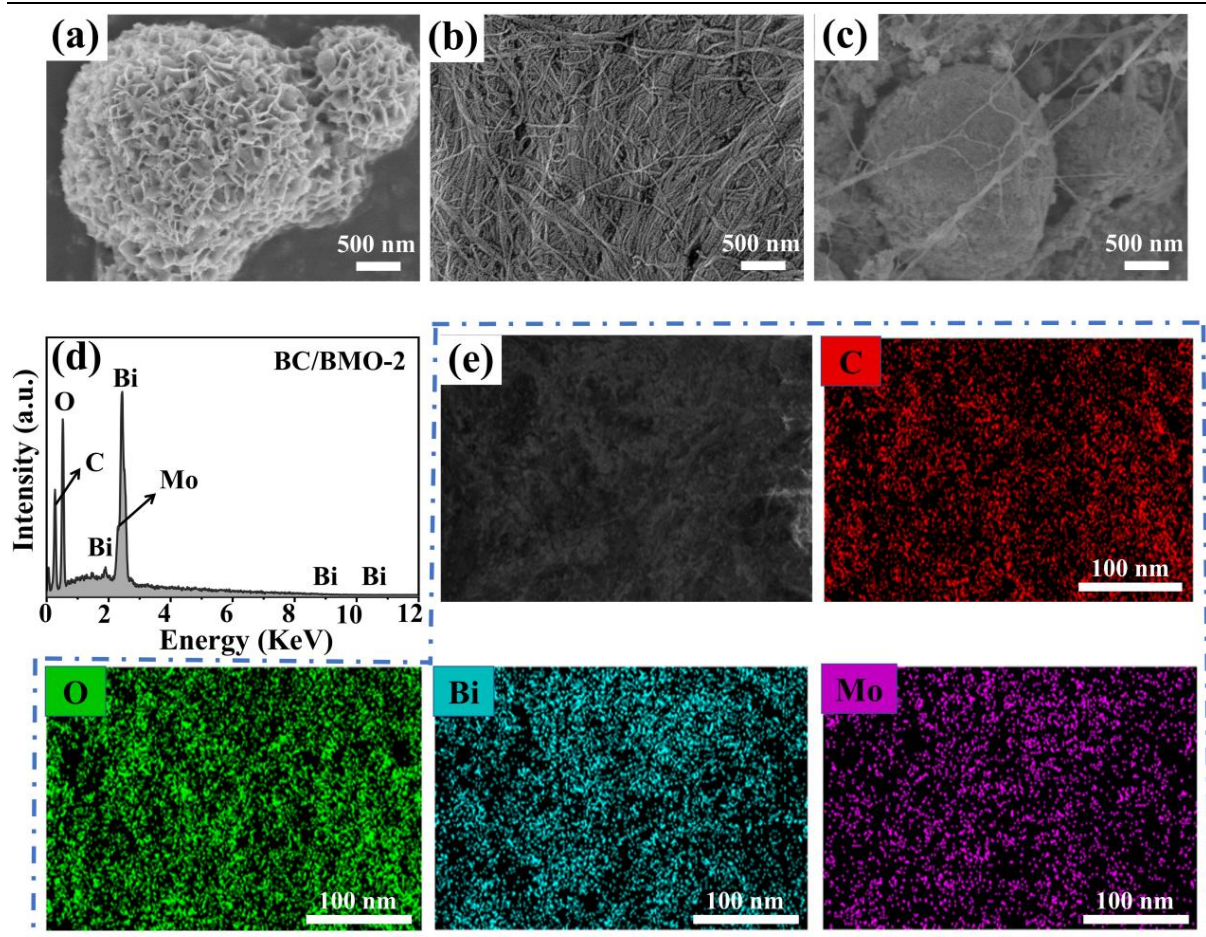


图 2-2 (a-c) BMO、BC 和 BC/BMO-2 的 SEM 图像；(d) BC/BMO-2 的 EDX 图像；(e) BC/BMO-2 中 C、O、Bi 和 Mo 的 EDS 图像

Fig. 2-2 SEM images of (a-c) BC, BMO, and BC/BMO-2; (d) EDX images of BC/BMO-2; (e) EDS images of C, O, Bi, and Mo in BC/BMO-2

通过 FTIR 光谱进一步测试和表征 BC 和 BC/BMO 纳米纤维膜中存在的官能团，如图 2-3 (a) 所示。BC/BMO 催化剂的 FTIR 光谱显示出与 BC 和纯 Bi_2MoO_6 催化剂相似的特征峰位置，在 3400cm^{-1} 附近有一个很强的特征带，这是由于在 1641cm^{-1} 处对纤维素 O-H 伸缩振动和水 H-O-H 弯曲振动的识别。在 2898cm^{-1} 和 1367cm^{-1} 处的特征带可归因于 CH_2 中的 C-H 键，在 1428cm^{-1} 处的特征带可归因于 CH_2 中 C-H 键的对称弯曲。在 2898cm^{-1} 和 1367cm^{-1} 处的特征带可归因于 CH_2 中 C-H 键的拉伸和弯曲振动， 1428cm^{-1} 处的特征带可归因于 C-H 的对称弯曲^[68]。在 1060cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 处的峰可归因于吡喃糖环之间 C-O 和 C-O-C 键的振动^[69, 70]。在纯 Bi_2MoO_6 催化剂中，在 572cm^{-1} 和 732cm^{-1} 处检测到两个明显的峰，与 MoO_6 八面体赤道氧中 Mo-O 的振动弯曲和非对称拉伸模式相匹配^[71]。在 $3200\text{--}3400\text{cm}^{-1}$ 和 1628cm^{-1} 处获得的位置属于吸附在样品表面水分子中的 OH 基团^[72]。值得注意的是，与 BC 和纯 Bi_2MoO_6 相比，BC/BMO 纳米纤维膜的一些特征峰强度减弱，这很可能是由于 Bi_2MoO_6 纳米颗粒的负载。图 2-3 (b) 的 XRD 图谱显示，晶相结构包含纯 Bi_2MoO_6 和 BC 的特征峰。XRD 图谱显示衍射峰位于 14.6° 、 16.7° 、 22.7° 、 23.5° 、 28.3° 、 32.5° 、 35.9° 、 46.6° 、 55.5° 和 58.4° ，这些衍射峰具体对应于相应晶体的晶面： (110) 、 (110) 、 (200) 、 (111) 、 (131) 、 (200) 、 (151) 、 (202) 、

(331) 和 (262) (JCPDS 21-0102) [73-75]。此外, 由于 Bi_2MoO_6 纳米粒子在 BC 载体上的覆盖, 纤维素特征峰的强度降低。通过 N_2 吸附-解吸等温线, 分析了样品的比表面积。值得注意的是, 如图 2-3 (c) 所示, BC/BMO-2 复合材料在 BMO 与 BC 整合后, 比表面积 (达到 $35.283 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 和空隙体积 ($0.093 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) 均显著增加 (表 2-3)。此外, BC/BMO-2 的孔径分布范围为 0~20 nm, IV 型等温线和相关的孔径分布曲线验证了这一点。这种高比表面积和介孔结构为 BC/BMO-2 复合材料提供了丰富的反应位点, 有利于高效光催化降解和增强与污染物分子的相互作用。BC/BMO-2 纳米纤维膜在 UV-Vis DRS 中表现出对可见光的强烈响应, 其扩展吸收波长为 539 nm (BMO 为 482 nm), 其扩展了可见光谱吸收范围, 如图 2-3 (d-f) 所示。此外, 用 Tauc 方程[76]计算带隙:

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

其中, $h\nu$ 表示光子能量, h 表示普朗克常数, E_g 表示半导体禁带宽度, A 为常数, α 为吸收系数, 对于间接带隙半导体, 其指数 n 为 $1/2$, 而对于直接带隙半导体, n 为 2。根据文献报道可知, BMO 为间接带隙半导体[31, 32]。计算后 BC/BMO-2 的禁带为 2.43 eV, 比 BMO (2.61 eV) 禁带窄, 从而捕获更多的可见光。根据电负性公式计算能带:

$$E_{VB} = x - E_e + 0.5E_g \quad (2-3)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2-4)$$

其中, E_{VB} 表示价带电势, 而 E_{CB} 则表示导带电势。半导体的电负性 (用 X 表示) 是根据其组成原子的绝对电负性的几何平均值计算得出的。 E_e 代表氢尺度上静止电子的能量, 约等于 4.5 eV, E_g 代表半导体材料的带隙能。对于 Bi_2MoO_6 , X 值为 5.17 eV。 Bi_2MoO_6 的相应 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.63 eV 和 1.98 eV。因此, BC/BMO 的估计 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 -0.54 eV 和 1.89 eV。

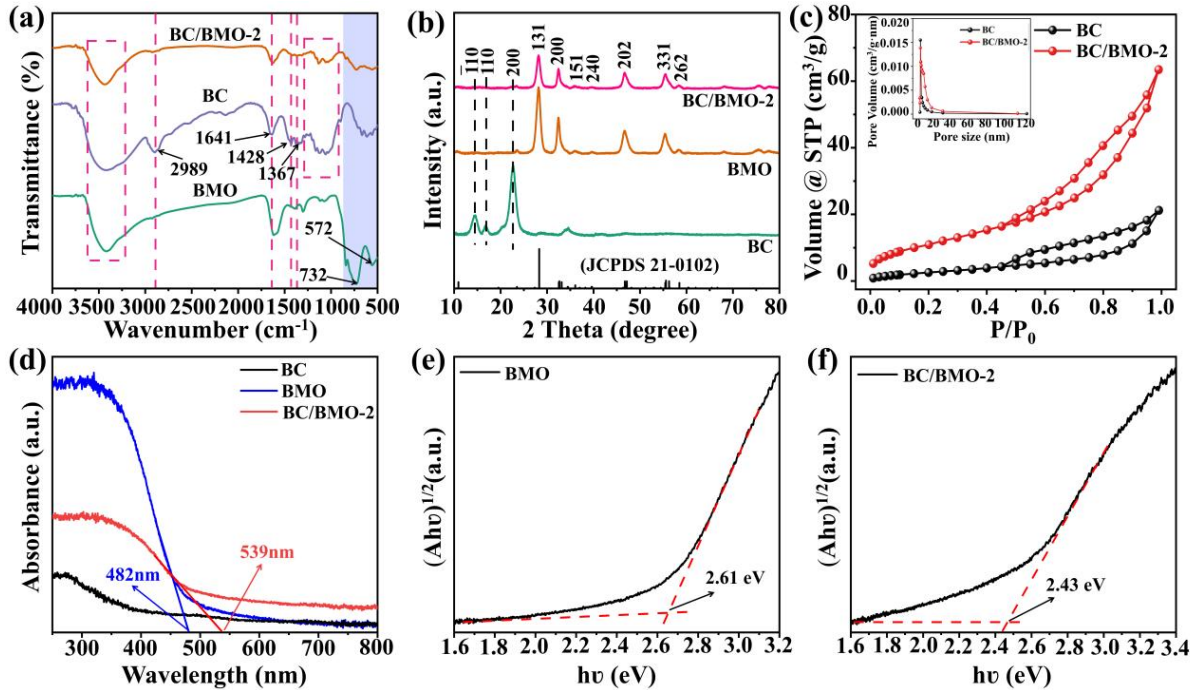


图 2-3 (a) BC/BMO-2 的 FTIR, (b) XRD 光谱; (c) BC/BMO-2 的 N_2 吸附-解吸等温线, 插图为相应的孔径分布; (d) BC, BMO 和 (e, f) BC/BMO-2 以及 BMO 和 BC/BMO-2 的 UV-vis DRS 及 Tauc 图

Fig. 2-3 (a) FTIR, (b) XRD spectra of BC/BMO-2; (c) N₂ adsorption-desorption isotherms of BC/BMO-2, the corresponding pore size distributions are inset; (d) UV-vis DRS spectra of BC, BMO, and (e, f) BC/BMO-2 and BMO and BC/BMO-2 Tauc plot

表 2-3 BC 和 BC/BMO-2 的 BET 表面积和孔隙体积

Table. 2-3 BET surface area and pore volume of BC and BC/BMO-2

样品	表面积 (m ² /g)	孔隙体积 (cm ³ /g)
BC	9.161	0.032
BC/BMO-2	35.283	0.093

2.4.2 BC/Bi₂MoO₆ 的光学表征分析

通过 XPS 分析, BC/BMO-2 复合纳米纤维膜显示出 Mo 3d、Bi 4f、C 1s 和 O 1s 的特征峰, 如图 2-4 (a-d) 所示, 证实了 BMO 和 BC 共存。Mo 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰分别位于 233.58 eV 和 230.48 eV, 反映了 MoO₆ 八面体中 Mo⁶⁺ 的氧化状态。Bi 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 在 157.28 eV 和 164.28 eV 处的峰表明 Bi₂MoO₆ 中存在 Bi³⁺ 氧化态。在 529.68 eV (Bi-O)、530.78 eV (C-O) 和 532.78 eV (Mo-O) 下的高分辨率 BC/BMO-2 O1s 光谱^[77, 78], 结合能的微小位移为 0.1 eV (例如从 529.25 变为 529.15), 这表明 O1s 结合能处可能发生强相互作用。在光致发光研究中, 如图 2-4 (e) 所示, BC/BMO-2 复合纤维膜的特征发射峰强度低于 BMO, 表明 BC 作载体有效抑制了光生电子-空穴对的复合^[79]。此外, 如图 2-4 (f) 所示, EIS 分析表明, BC/BMO-2 复合膜的弧半径减小, 这意味着内阻减小, 光生载流子的分离效率增加, 这有助于提高光催化性能。

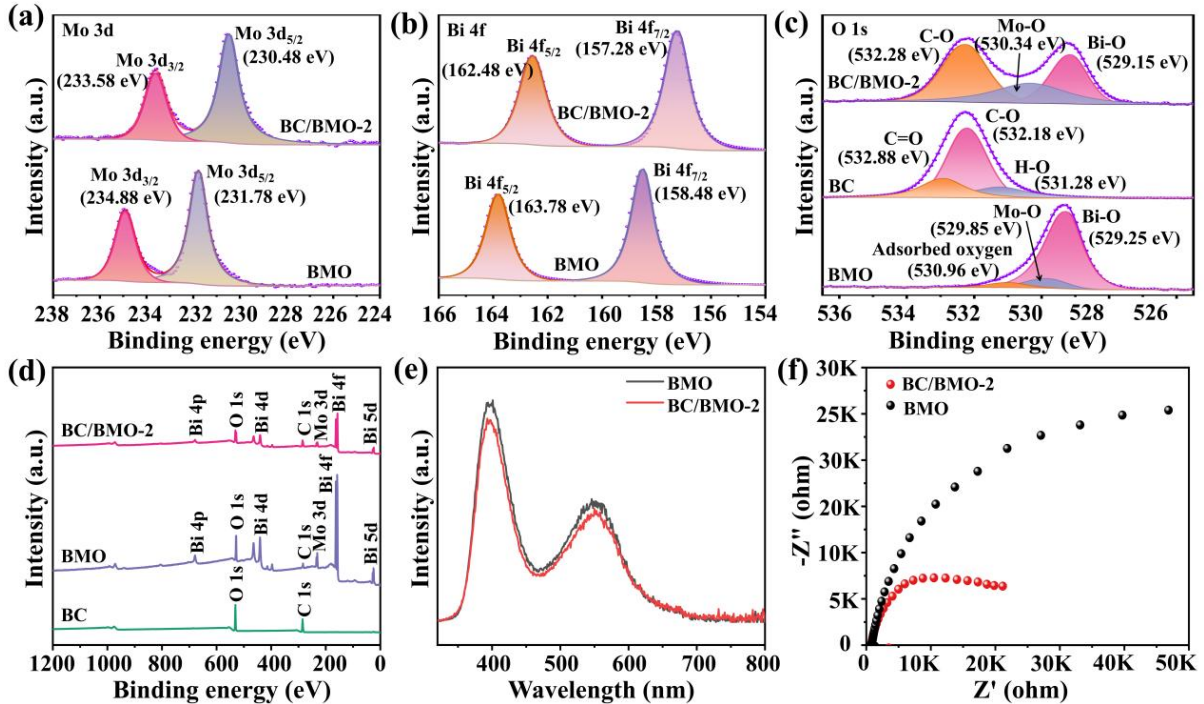


图 2-4 (a-c) Mo 3d、Bi 4f 和 O 1s 的 XPS 光谱, 以及 (d) XPS 光谱 (e) PL 和 (f) EIS

Fig. 2-4 (a-c) XPS spectra of Mo 3d, Bi 4f, and O 1s, and (d) XPS spectra (e) PL, and (f) EIS

2.4.3 光催化降解性能

以 RhB 为主要目标污染物, 在可见光条件下开展光催化降解实验, 评价了 BC/BMO 复合纤维膜的光催化降解能力。如图 2-5 (a) 所示, 空白实验证明, 当不引入光催化复

合纤维膜时, RhB 降解效率可忽略不计。仅添加 BC 纤维膜时, RhB 降解率较低, 但添加 BC/BMO 复合纤维膜时 RhB 降解率有所提高, BC/BMO-1、BC/BMO-2、BC/BMO-3 和 BC/BMO-4 的降解率分别为 46.4%、70.1%、67.5%和 64.1%, 说明 BC/BMO 复合纤维膜的合理构建可以有效提高光催化性能。BC/BMO-2 的光催化效率最高 (70.1%), 表明 BC 和 BMO 以合适的比例组合是获得稳定光催化性能的关键。为了更准确地比较样品的催化性能, 采用一级动力学模型对可见光照射下 BC/BMO 复合纤维膜催化降解 RhB 的过程进行动力学拟合分析:

$$-\ln(C/C_0)=kt \quad (2-5)$$

其中 k 表示反应速率常数, C_0 表示 RhB 的初始浓度, C 表示特定时间 t 的 RhB 浓度。如图 2-5 (b) 和表 2-4 所示, 获得的 k 值的大小为 BC/BMO-2 (0.00802 min^{-1}) > BC/BMO-3 (0.00746 min^{-1}) > BC/BMO-4 (0.00647 min^{-1}) > BC/BMO-1 (0.00422 min^{-1}) > BC (0.00194 min^{-1}) > 空白 (0.00066 min^{-1})。

图 2-5 (c, d) 显示了不同浓度的 PMS 对在可见光下的 BC/BMO-2 催化系统内 RhB 降解的影响。当 PMS 浓度从 0.1 g/L 提高到 0.3 g/L 时, RhB 降解率显著提高。这是由于 PMS 浓度的增加导致活性自由基数量的增加, 从而提高了 RhB 的降解率。然而, 值得注意的是, 尽管 PMS 浓度增加, 但在相同的时间范围内, 0.3 g/L PMS 浓度对 RhB 的降解效果最为显著, 在 150 min 时降解率达到 88.6%。RhB 在光催化反应过程中的降解速率遵循一级动力学方程, 根据该方程可以计算出光催化反应的表观速率常数 k 。如图 2-5 (d) 所示, 在 BC/BMO-2/PMS-0.3 g/L 体系中, RhB 在光照条件下的动力学常数为 0.0144 min^{-1} , 是纯 BMO 降解动力学常数的 5 倍以上。基于上述实验结果, PMS 的浓度选择为 0.3 g/L。

表 2-4 RhB 降解的伪一阶速率常数 (k) 和相关系数 (R^2)

Table. 2-4 Pseudo-first order rate constants (k) and correlation coefficients (R^2) for RhB degradation

样品	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Black	0.00066	0.98718
BC	0.00194	0.92723
BC/BMO-1	0.00422	0.99625
BC/BMO-2	0.00802	0.99248
BC/BMO-3	0.00746	0.9929
BC/BMO-4	0.00647	0.99817
BC/BMO-2/PMS	0.0144	0.98229
BC/P25	0.00286	0.99598
BC/P25/PMS	0.00679	0.99777

进一步探究了 pH 值对 BC/BMO-2/PMS 体系降解 RhB 的作用, 因为 pH 值会影响反应自由基的生成以及有机物与 PMS 的表面电荷特性。通常, 催化剂表面在较低 pH 值下不带电或带正电, 而 PMS 在酸性条件下主要以 HSO_5^- 的形式存在。因此, 这导致带负电的 PMS 和催化剂之间产生静电吸引, 从而促进 PMS 和活性催化表面位置之间的相互作用。如图 2-5 (e) 所示, 该系统在弱酸至中性条件下 (无 pH 调节) 表现出优异的降解

性能。相反，随着溶液碱度的升高，降率下降，与之前的研究结果一致^[80]。BC/BMO-2 较好的 pH 耐受性主要是由于 HSO_5^- 在碱性条件下与 OH^- 反应生成 SO_5^{2-} 的能力， SO_4^{2-} 和 h^+ 消耗 OH^- 最终转化为 $\cdot\text{OH}$ 的能力^[81]；随着 pH 值的升高，BMO-2 对 HSO_5^- 、RhB 和 BC/静电排斥能力增强，进一步抑制了 RhB 的去除效果。此外，图 2-5 (f, g) 显示了这一点，在相同的情况下，BC/BMO-2/PMS 系统下 RhB 的降解比 P25 催化剂更有效，对于添加 BC、BC/BMO-2、BC/BMO-2/PMS、BC/P25 和 BC/P25/PMS 的系统，RhB 降解反应速率常数 k 分别为 0.00679 min^{-1} 、 0.00802 min^{-1} 、 0.00286 min^{-1} 和 0.00679 min^{-1} 。BC/BMO-2/PMS 的反应速率常数 k 约为 BC/TiO₂ 的 2.8 倍，BC/BMO-2/PMS 的反应速率常数 k 约为 BC/P25/PMS 的 1.2 倍，表明 BC/BMO 与 PMS 之间存协同作用。

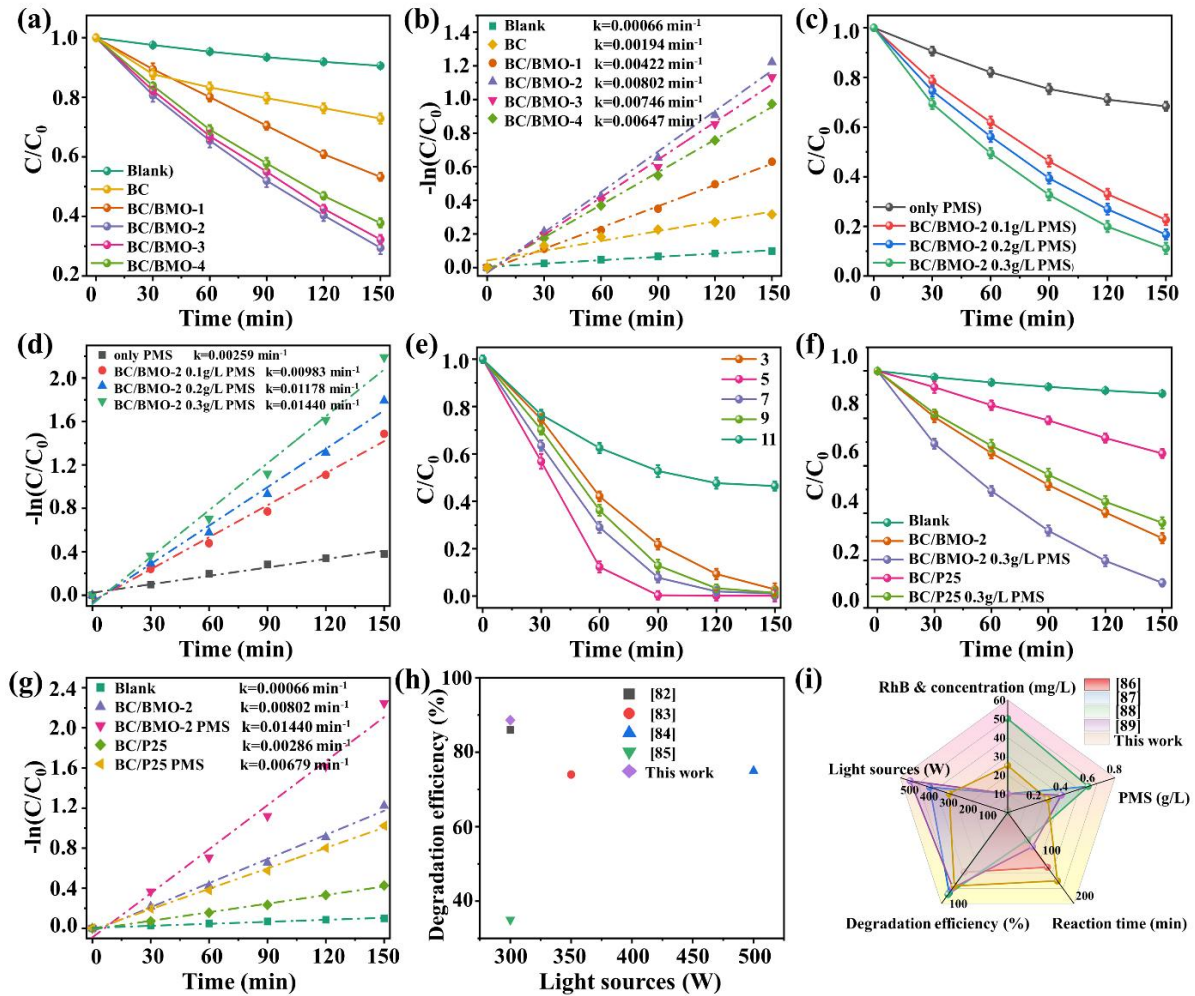


图 2-5 (a) 所有样品在可见光照射下的 RhB 降解速率；(b) RhB 一阶动力学曲线；(c) PMS 初始浓度对 RhB 降解的影响，(d) 相应的一阶动力学曲线；(e) pH 值变化对 RhB 降解效率的影响；(f) BC/TiO₂ (P25) 和 BC/BMO-2 在添加和不添加 PMS 的情况下对 RhB 的降解效率，以及 (g) 一阶动力学曲线；(i, h) 与不同的钼酸铋改性和相同体系光催化降解的雷达对比图^[82-89]

Fig. 2-5 (a) Degradation rates of RhB under visible light exposure for all samples; (b) RhB pseudo-first-order kinetic curves; (c) The Effect of PMS Initial Concentration on RhB Degradation, and (d) corresponding pseudo-first-order kinetic curves; (e) The impact of pH changes on the degradation efficiency of RhB; (f) The degradation efficiency of RhB by BC/TiO₂ (P25) and BC/BMO-2 with and (g) without the addition of PMS, as well as pseudo-first-order kinetic curves; (i, h) Comparison of radar spectra with different bismuth molybdate modifications and photocatalytic degradation in the same system^[82-89]

此外,还对 PMS 活化体系、BC/BMO-2 光催化体系以及 BC/BMO-2/PMS 协同催化体系三种活化体系的 RhB 降解效果进行了对比研究。如图 2-5 (f) 所示,单独的光催化处理对有机污染物的去除效果不显著,主要由于活性物种的生成不足,导致有机污染物难以得到有效降解。其中,BC/BMO-2 光催化体系对 RhB 的降解率达到了 70.1%。然而,PMS 的活化过程需适量的催化剂,单独活化 PMS 的降解率为 19.8%,而 BC/BMO-2 与 PMS 的协同作用显著提升了体系的催化降解性能,其降解效率高达 88.6%。这一结果表明,BC/BMO-2 在耦合体系中具有较好的适用性,且相较于独立体系,该耦合体系展现出更强的氧化降解能力。值得注意的是,考虑到我们采用的简便合成方法和光催化反应条件(例如,为光催化剂、光催化和高级氧化协同催化提供载体),如图 2-5 (h, i) 所示,与文献中报道的其他钼酸铋基材料和类似催化系统相比,BC/BMO-2/PMS 在对 RhB 降解方面展现出一定的优势。

2.4.4 自由基捕获实验、重复使用性能及光催化降解机理

此外,为了深入研究 BC/BMO-2/PMS 系统光催化降解 RhB 的基本机制,还进行了一系列自由基捕获实验^[90]。如图 2-6 (a) 所示,加入 IPA 后,RhB 的降解率为 70.1%。这表明在催化反应中, $\cdot\text{OH}$ 的影响可以忽略不计。然而,加入 AO、MeOH、p-BQ 和 FFA 后,RhB 的降解率分别被抑制到 56.1%、35.5%、22.8%和 29.8%,这表明在 BC/BMO-2/PMS 体系中,活性物种对 RhB 降解的影响程度为 $\cdot\text{O}_2^- > {}^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^{\cdot-} > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 ${}^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起了关键作用。

对 BC/BMO-2/PMS 的循环行为和结构稳定性进行了研究。如图 2-6 (b) 所示,循环测试结果表明,BC/BMO-2/PMS 在完成五个循环后催化效率没有明显下降,其中 RhB 的降解率可达 80%以上,表现出优异的性能稳定性。此外,如图 2-6 (c) 所示,BMO 和 BC/BMO-2 在循环反应前后的 XRD 图未有明显变化,表明光催化剂具有良好的稳定性。上述结果表明,BC/BMO-2 具有一定的结构稳定性和可重复使用性。

根据 BC/BMO-2 复合纤维膜的特性和自由基捕获实验的结果,揭示 BC/BMO-2/PMS 体系下 RhB 光催化降解的潜在机制,如图 2-6 (d) 所示。在该体系中,BC/BMO-2 复合材料作为光催化剂,在可见光照射下,BC/BMO-2 的 VB 中的 e^- 在光的激发下跃迁到 CB 中,同时在 VB 中留下 h^+ ,这种电子跃迁为随后的氧化还原反应提供了必要的电子-空穴对(式(2-6))。BC/BMO-2 导带中的电子被充分还原以与系统中的氧化(O_2)相互作用以产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)(式(2-7))。光诱导电子可激活 PMS 进一步生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化剂,从而有效降解有机污染物(式(2-8))。此外,BC/BMO-2 导带上的电子还可以直接与 PMS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,其中一部分生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,直接攻击 RhB 分子,导致其降解,另一部分与水反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(2-9)-(2-11))。 h^+ 还可氧化 PMS 形成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,从而形成 ${}^1\text{O}_2$ (式(2-12)和(2-13))。此外,BC/BMO-2/PMS/Vis 系统中的 ${}^1\text{O}_2$ 可由 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生(式(2-14))。最终,在 BC/BMO-2/PMS/Vis 系统中,多种活性氧物种(包括 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 ${}^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$)协同作用,共同促进 RhB 的降解(式(2-15))。该机理不仅揭示了 BC/BMO-2 复合材料在光催化降解 RhB 过程中的优异

性能, 而且为后续光催化系统的设计和完善提供了重要的理论框架。

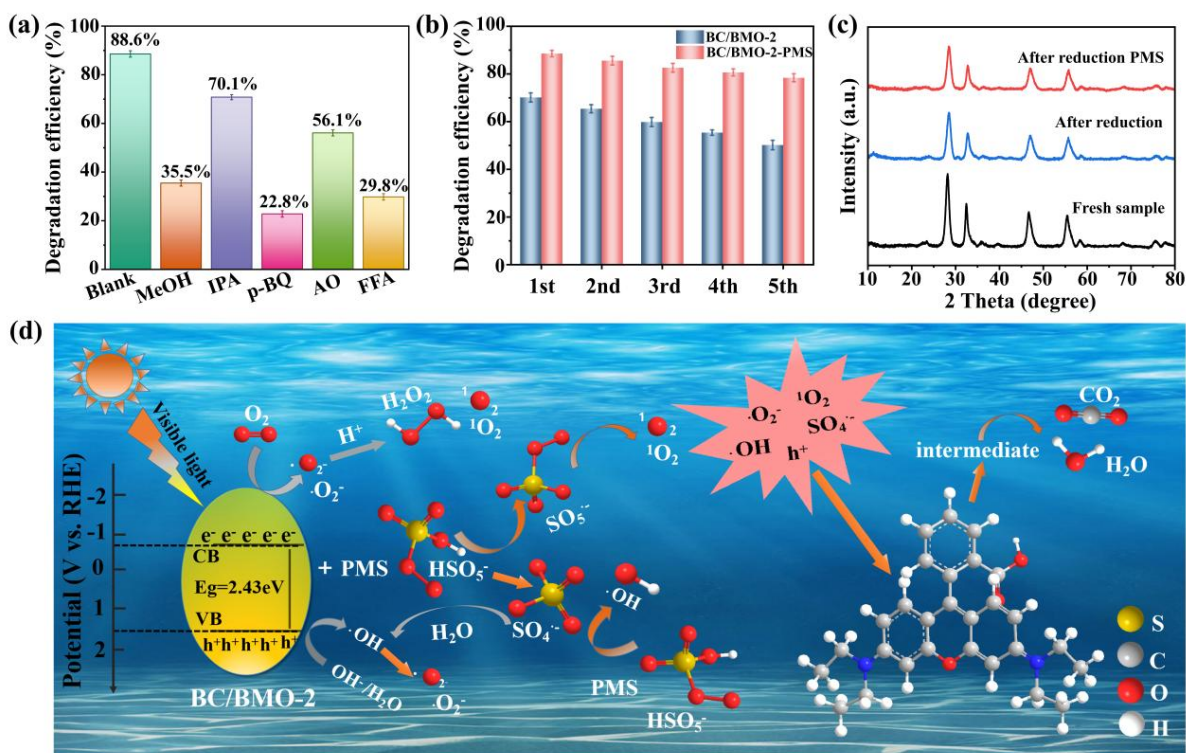
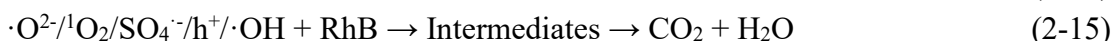


图 2-6 (a) 自由基捕获剂对 RhB 降解的影响; (b) BC/BMO-2 的可重复使用性能; (c) 循环测试前后 BC/BMO-2 的 XRD 图谱; (d) BC/BMO-2/PMS/Vis 系统降解 RhB 的可能机理

Fig. 2-6 (a) Radical trapping agent effects on RhB degradation, (b) reusable performance of BC/BMO-2, (c) XRD profiles of BC/BMO-2 before and following cyclic testing. (d) Photocatalytic degradation mechanism of BC/BMO-2/PMS system, (d) Possible mechanisms of RhB degradation in the BC/BMO-2/PMS/Vis system

2.5 本章小结

采用生物培养和溶剂热法制备了 BC 和 BMO, 并通过简单的剪切乳化、真空抽滤和热压的方法制备了一系列 BC/BMO 复合纤维膜。结合 PMS 活化, 在可见光驱动的光催化过程中形成耦合体系, 考察其对 RhB 降解的协同效应。

(1) UV-vis DRS 表明, BC 作为载体, 增强了 BMO 的光吸收能力, 同时 PL 和 EIS 测量结果表明, 促进了 BC/BMO 复合纤维膜界面光生电子空穴载体的分离和传输。

(2) BC/BMO-2 膜在 300 W 氙灯下对 RhB 在 150 min 的降解率可达 70.1%, 但当

向体系中加入 PMS，其中当 PMS 浓度为 0.3 g/L 时，在可见光照射下 150 min 内降解率达 88.6%。经过 5 次循环后，复合纤维膜对 RhB 的降解率仍能达到 80%以上。

(3) 结合 PMS，在可见光驱动的光催化过程中形成耦合体系，通过自由基捕获实验结果表明，可见光/BC/BMO-2/PMS 体系在降解过程中产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 多种活性物质，并对降解 RhB 有协同作用，其影响顺序为 $\cdot\text{O}_2 > ^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^{\cdot-} > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。

(4) 由于 BMO 因能带结构限制，可见光吸收范围窄，光生载流子数有限。虽 BC/BMO-2 系统通过 BC 复合提升了光吸收能力，但该体系在可见光区域的吸收强度以及载流子效率的提升还存在一定的局限性。

第 3 章 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究

3.1 引言

在第二章研究中，前期采用生物培养和溶剂热法分别制备了 BC 和 BMO，并通过简单的剪切乳化、真空辅助抽滤和热压的方法制备了 BC/BMO 复合纤维膜。然而实验发现，Bi₂MoO₆ 在细菌纤维素纤维上的负载稳定性欠佳，重复多次实验后，催化剂有部分脱落，致使其对罗丹明 B 的光催化效率没有达到理想效果。

为解决上述问题，本章改进制备工艺以强化 Bi₂MoO₆ 在细菌纤维素载体上的负载牢固性，降低脱落率，提升光催化性能。具体而言，首先采用生物培养技术和化学自聚合法制备了细菌纤维素/聚多巴胺 (BC/PDA) 复合纤维膜；随后将纳米 Bi₂MoO₆ 光催化颗粒负载于 BC/PDA 膜上，采用真空抽滤和冷冻干燥方法制备了 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜；最后，对所设计的 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 纤维膜的催化降解性能进行评价。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

本章中使用的主要实验试剂及药品见表 3-1。

表 3-1 实验试剂

Table. 3-1 Experimental reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
细菌纤维素	C ₆ H ₁₀ O	/	实验室自制
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	AR	国药集团化学试剂
甘露醇	C ₆ H ₁₄ O ₆	AR	国药集团化学试剂
胰蛋白胨	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	生化试剂	国药集团化学试剂
酵母粉	/	AR	国药集团化学试剂
硝酸铋 (III)，五水	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	AR	上海阿拉丁
钼酸钠，二水	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	AR	上海阿拉丁
盐酸多巴胺	C ₈ H ₁₂ ClNO ₂	AR	上海阿拉丁
过硫酸铵	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	AR	上海阿拉丁
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	AR	上海阿拉丁
磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	AR	上海阿拉丁
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	AR	上海阿拉丁
二氧化钛 (P25)	TiO ₂	AR	上海阿拉丁
罗丹明 B (RhB)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	AR	国药集团化学试剂
异丙醇 (IPA)	C ₃ H ₈ O	AR	国药集团化学试剂
草酸铵 (AO)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	AR	国药集团化学试剂
对苯醌 (p-BQ)	C ₆ H ₄ O ₂	AR	国药集团化学试剂

3.2.2 实验仪器

本章中使用的主要实验仪器见表 3-2。

表 3-2 实验仪器
Table. 3-2 Experimental apparatus

实验仪器设备	型号	生产厂家
恒温水浴振荡器	SHA-B	国华企业集团有限公司
真空抽滤装置	/	郑州兴华玻璃仪器厂
氙灯光源	0-300 W	北京菁美瑞科技有限公司
真空冷冻干燥机	LGJ-10	北京松源华兴科技发展有限公司
超声波细胞粉碎机	NAI-CS900	上海那艾实验仪器有限公司
紫外可见分光光度计	UVmini-1285	日本岛津公司
高速剪切乳化机	/	上海明昂仪器仪表有限公司
接触角测量仪	SDC-200S	佛山华世通精密仪器有限公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	Rigaku Smart Lab SE	日本 Rigaku 公司
光致发光光谱	FLS1000	英国 Edinburgh 公司
表面积和孔隙度分析仪	Autosorb IQ	美国 Quantachrome 公司
X 射线光电子能谱	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司

3.2.3 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备

(1) BC/PDA 复合纤维膜的制备

BC 的制备具体见 2.2.3 小节。配置缓冲液：称取 5 mmol KH₂PO₄、3.5 mmol Na₂HPO₄ 以及 13 mmol 过硫酸铵，随后将上述物质完全溶解在 100mL 去离子水中，并用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液用于调节溶液 pH 值，直至所配制的缓冲溶液 pH 值达到并稳定在 8.5。首先在量取 40 mL 缓冲溶液，用均质机将 50 mg BC 膜粉碎成纳米纤维分散体。然后加入一定量的盐酸多巴胺，其加入量分别为 10 mg、20 mg、30 mg、40 mg，置于摇瓶中振荡 24 h（120 rpm，30℃），得到 BC/PDA 分散液。采用真空辅助抽滤法制备 BC/PDA 纤维膜。采用真空冷冻干燥技术对样品进行冷冻保存。采用该方法制备了一系列 BC/PDA 膜，分别命名为 BC/PDA-1、BC/PDA-2、BC/PDA-3 和 BC/PDA-4。

(2) BC/PDA/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备

首先，在最佳 PDA 添加量下，通过自聚合反应在 BC 纤维表面原位生成 PDA 涂层，成功制备 BC/PDA 分散液。然后加入一定量的 Bi₂MoO₆ 光催化剂，通过细胞粉碎机超声 5 min 得到 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 分散液。其他制备工艺与 BC/PDA 膜的制备工艺一致，最后通过真空辅助抽滤和冷冻干燥得到 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 光催化复合纤维膜。其中，分别以 50 mg、100 mg、150 mg 和 200 mg 的 Bi₂MoO₆ 作为光催化剂，制备的复合纤维膜依次命名为 BC/PDA/BMO-1、BC/PDA/BMO-2、BC/PDA/BMO-3 和 BC/PDA/BMO-4。

3.3 性能与表征

3.3.1 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 形貌和结构表征

对制备的样品分别进行 SEM、FTIR 和 XRD 等测试，具体操作见 2.3.1 小节。拉伸力学性能测试样品的力学性能采用中国 PT-1198 GTD-C 来测试得到。将样品裁剪成数根 5 cm × 1 cm 的长方形样条，拉伸速度为 20.0 mm/min。采用接触角测量仪（WCA），经样品预处理后，利用微量注射器滴液，通过光学成像与软件分析，测定液-固界面切线夹角，最终获取接触角均值。

3.3.2 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 光学表征测试

在 Autolab 电化学分析仪（Nova2.0.1）上进行 EIS 和循环伏安测试（CV）分析。样品的光学表征测试具体操作见 2.3.2 节。

3.3.3 吸附及光催化性能测试

利用 RhB 的降解率来评估所制备的复合纤维膜催化剂的吸附和光催化活性。在 25℃ 黑暗条件下考察了吸附性能，考察了不同 PDA 含量的 BC/PDA 材料的吸附性能。将不同 PDA 含量（10 mg、20 mg、30 mg 和 40 mg）的 BC/PDA 复合纤维膜材料加入 25 mg/L 的浓度 30 ml RhB 溶液中，用紫外-可见分光光度计在 550 nm 处记录溶液中 RhB 的吸光度，并在反应后 t 点测定各样品溶液中染料浓度（Q_t, mg/g）。使用公式（3-1）确定 Q_t：

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3-1)$$

式中：C₀ 表示活性染料的初始浓度，mg/L；C_t 表示时间点 t 处染料的浓度，mg/L；Q_t 表示时间点 t 处吸附的染料，mg/g；V 表示吸附溶液的体积，mL；m 表示材料的质量，mg。

研究了不同 Bi₂MoO₆ 含量的 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 催化材料的催化性能。将一定质量的含不同量 Bi₂MoO₆ 的材料（50 mg、100 mg、150 mg、200 mg）置于 50 mL 浓度为 25 mg/L 的 RhB 溶液中，在 500 W 氙灯模拟可见光照射下进行光催化实验，反应体系持续通入氧气。实验每隔 30 min 取样，用 UV-Vis 分光光度计在 550 nm 波长处测定溶液吸光度。将复合光催化膜清洗并回收，然后在相同的实验条件下进行下一次光催化实验，回收循环次数为 15 次。样品中 RhB 的降解率按下式计算：

$$D(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (3-2)$$

式中：D（%）为降解率；C₀ 为活性染料的初始浓度，mg/L；C_t 为反应一定时间后活性染料的浓度，mg/L；t 为反应时间，min。

3.3.4 自由基捕获实验

为了确定所涉及的活性物种，通过添加过量的不同自由基清除剂进行了自由基清除实验。分别使用异丙醇（IPA，1 mM）、对苯醌（p-BQ，1 mM）和草酸铵（AO，1 mM）

作为 -OH 、 -O_2^- 和 h^+ 的猝灭剂，进行自由基捕获实验^[91, 92]。具体操作见 2.3.4 节。

3.4 结果与讨论

3.4.1 BC/PDA/Bi₂MoO₆ 的形貌和结构表征分析

BC/PDA/Bi₂MoO₆ 的制备流程图如图 3-1 所示。首先，将 BC 剪切，制备 BC 分散液，通过化学自聚反应在 BC 表面原位生成 PDA 层，随着反应时间的延长，PDA 逐渐沉积并牢固附着于 BC 上，最终使 PDA 完全包覆在 BC 上。随后，将 Bi₂MoO₆ 加入上述分散液中。需要注意的是 PDA 涂层可被视为装载 Bi₂MoO₆ 纳米粒子的理想平台，因为 PDA 中存在羟基，可与金属离子发生反应，形成金属氧化物纳米粒子^[93]。此外，这一反应过程还能增强 Bi₂MoO₆ 与纤维之间的相互作用^[94]。基于上述结构特征，BC 膜的三维网络结构中均匀分布的 PDA 和 Bi₂MoO₆ 纳米粒子，加上 BC 膜良好的亲水性，在光催化降解有机污染物的过程中，可以产生有效的吸附作用。

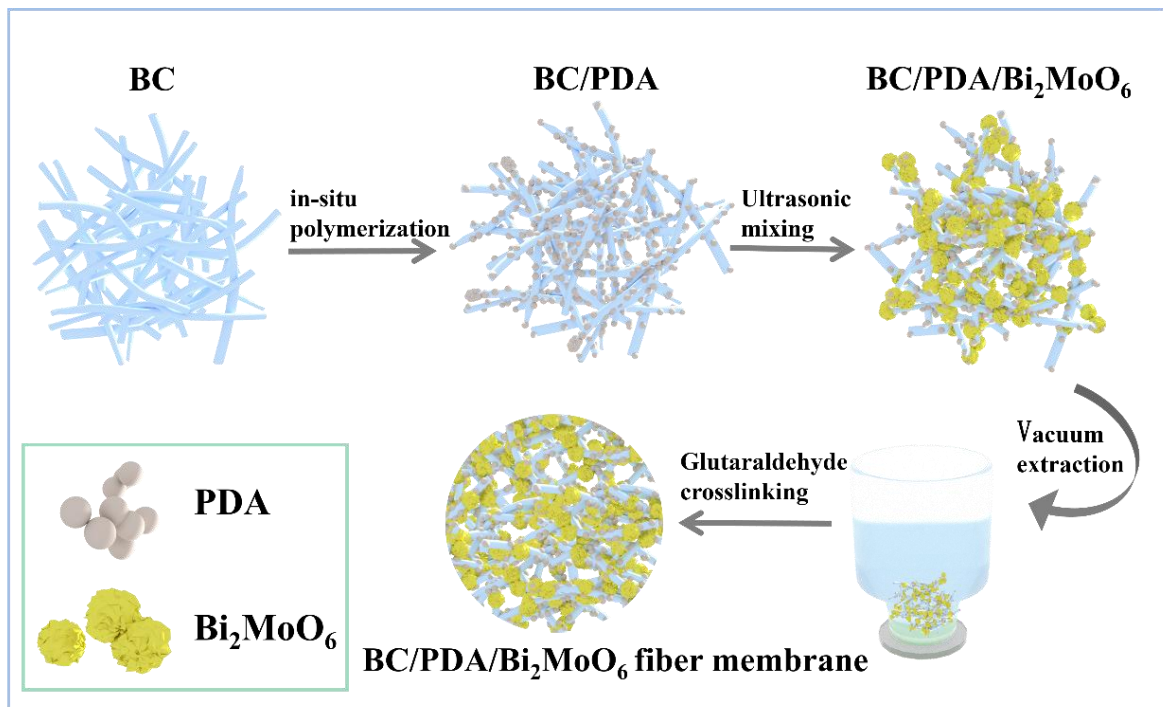


图 3-1 BC/PDA/Bi₂MoO 的制备流程图

Fig 3-1. Preparation flowchart of BC/PDA/Bi₂MoO₆

对 BC、BC/PDA、BMO 和 BC/PDA/BMO 样品的表观形态进行了 SEM 分析。图 3-2 (a) 显示了交织的三维纳米纤维结构，纤维直径约为 500 nm。涂覆 PDA 层后，原始 BC 薄膜的纳米纤维直径增至约 100 μm (图 3-2 (b))。可以观察到 PDA 涂层沿 BC 纳米纤维均匀分布，这表明它能够提高后续工艺中活性层的负载量。纯 BMO 材料由 2 μm 的微球组成，微球由微小的纳米片形成，纳米片的交叉和聚集使其微球具有很高的比表面积 (图 3-2 (c))^[67]，提供了大量的反应活性中心，提高了催化剂的活性。此外，如图 3-2 (d) 所示，BMO 纳米粒子在 BC/PDA 纳米纤维中分散均匀，聚集较少。这一特性有利于有机染料分子向 BC 膜内部扩散，提高 PDA 的吸附能力。如图 3-2 (e) 所示，

微球形 BMO 纳米颗粒在 BC/PDA/BMO 纳米纤维中的分布较为均匀。此外,通过 EDX (图 3-2f) 和 EDS (图 3-2 (g)) 显示的元素分布,研究了 BC/PDA/BMO 表面的元素组成。Bi、Mo、O、N 和 C 元素均匀地分布在 BC/PDA/BMO 的整个表面,这进一步证实了 BMO 在催化剂载体上的均匀分散。

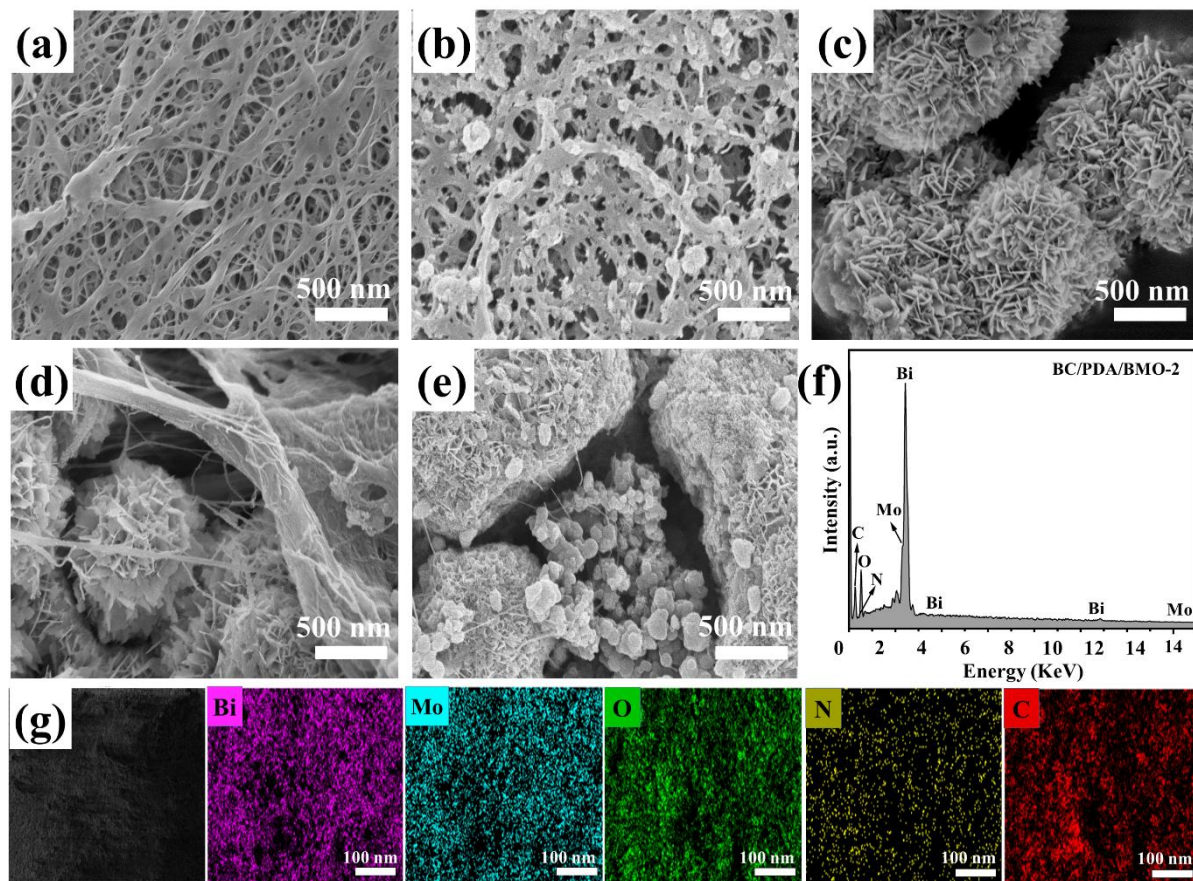


图 3-2 (a) BC、(b) BC/PDA、(c) BMO、(d) BC/BMO 和 (e) BC/PDA/BMO 的 SEM 图像以及 (f) BC/PDA-BMO 2 的 EDX 和 (g) Mo、Bi、N、O 和 C 的 EDS 图像

Fig. 3-2 SEM images of (a) BC, (b) BC/PDA, (c) BMO, (d) BC/BMO and (e) BC/PDA/BMO and (f) the EDS maps of BC/PDA/BMO-2 and (g) EDS elemental distribution images of Mo, Bi, N, O, and C

通过 FTIR 测试对 BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO 的分子结构和化学组成进行了表征如图 3-3 (a) 所示。BC 纤维在 1430 cm^{-1} 、 1714 cm^{-1} 、 2898 cm^{-1} 和 3425 cm^{-1} 处出现的峰分别是 BC 分子中羰基、饱和碳-氢键和 O-H(包括氢键)伸缩振动峰的特征峰^[68, 94-96]。与 BC 相比, BC/PDA 的 FT-IR 图在 1629 cm^{-1} 处出现了芳香环内 N-H 的弯曲振动峰^[97], 在 $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ 处由于仲胺和羟基峰共轭产生了明显的吸收带, 可以看出比 BC 曲线的吸收带宽, 上述曲线中峰的出现表明 PDA 成功负载在 BC 上。BC/PDA/BMO 纳米粒子表面含有大量的 OH, 其特征峰位于 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 这增加了吸收峰的强度^[98]。 $500-1000\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值是由于 MoO_6 中 Mo-O 键的振动, 其中 Mo-O 的不对称伸缩振动出现在 730 cm^{-1} 处^[71], 与 BC 中观察到的峰值相比, 该峰值有所减弱, 这可能是由于 PDA 和 BMO 纳米粒子之间存在涂层的缘故。

通过 XRD 分析确定了 BC、BMO、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的相结构如图 3-3 (b) 所示, 在 BC 的 14.5° 、 16.7° 和 22.5° 处观察到与 BC 晶体结构相对应的特征峰, 这

些特征峰分别对应于 (110)、(110) 和 (200) 晶面。在 BC/PDA 样品中也观察到了这些峰, 而且峰强度有所增加。在 BC/PDA 膜中加入 BMO 后, 上述结构特征峰的强度明显减弱。合成的 BMO 样品在 10.91° 、 23.51° 、 28.30° 、 32.53° 、 36.13° 、 46.94° 、 55.48° 和 58.47° 共有 8 个特征衍射峰, 这些特征衍射峰归因于特征衍射峰 (020)、(011)、(131)、(200)、(151)、(202)、(133) 和 (262) 晶面 (JCPDS 21-0102) [75]。真空辅助抽滤后获得的 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜也显示出上述明显的特征衍射峰, 表明复合纤维膜已成功制备。

使用 UV-Vis DRS 谱图研究了制备的复合材料对可见光的响应如图 3-3 (c) 所示。BMO 的光吸收带边约为 500 nm, 根据公式 (2-2), 计算出 BMO 的带隙宽度约为 2.78 eV (如图 3-3 (c) 所示)。图 3-3 (d) 显示了 BC、BC/PDA、BC/BMO 和 BC/PDA/BMO-2 样品的 UV-Vis DRS 谱图, 其中 BC/PDA/BMO 的吸光度显著增加。此外, 还观察到 BC/PDA/BMO 的光吸收带边发生了红移, 在可见光区域的吸光度超过了其他物质, 这种现象的主要原因是 PDA 和 BMO 之间的协同相互作用, 这增强了光生载流子在 BC/PDA/BMO 光催化剂表面的迁移, 从而可以扩大可见光的利用率。

膜的机械性能在实际应用中也很重要, 因为它们有助于可重复使用和可回收性。BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的机械性能特征如图 3-3 (e) 所示。BC 和 BC/PDA 结果表明, 抗拉强度相当, 约为 0.7 MPa。然而, PDA 涂层的加入提高了 BC/PDA 断裂时的拉伸伸长率, 从而改善了机械性能。这可能是由于 PDA 聚合反应后 PDA 和 BC 的分子链之间形成交联, 从而增强了聚合物链之间的连接强度。BC/PDA/BMO-2 复合材料的拉伸强度 (0.51 MPa) 低于上述纤维膜, 这是因为加入 BMO 后, BMO 和 BC/PDA 之间的相互作用可能会导致膜中分子链之间的结构紊乱, 这可能会影响所制备膜的机械性能。

通过测量 WCA 评估了 BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的表面疏水性。如图 3-3 (f) 所示, BC 的水接触角为 29.2° , 而 BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 样品的水接触角分别为 23.2° 和 23.1° 。结果表明, 当 BC 上同时负载 BMO 和 PDA 时, PDA 的附着力可使 BMO 在 BC 纤维表面均匀分布, 从而进一步提高纤维膜的亲水性。

通过 N_2 吸附-解吸实验研究了 BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的孔隙结构如图 3-3 (g) 所示。结果表明, 所有样品都表现出 H1 的 IV 等温线 (IUPAC 分类), 表明存在均匀的介孔结构 [99]。BC/PDA/BMO-2 膜的 BET 比表面积为 $64.365 \text{ m}^2/\text{g}$, 是纯 BC 膜 ($19.341 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 3.3 倍, 是 BC/PDA 膜 ($27.620 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 2.3 倍。这表明, 在 BC/PDA 中加入 BMO 后, 比表面积显著增加。从图 3-3 (h) 中的孔径分布曲线可以看出, 在小于 50 nm 的范围内, BC/PDA/BMO-2 的孔体积高于 BC 和 BC/PDA, 这可能是由于纳米级 BMO 的加入使其比表面积和孔体积增大所致。如图 3-3 (i) 所示, 对 BC/BMO 和 BC/PDA/BMO-2 复合材料进行了 PL 光谱分析。结果表明, BC/PDA/BMO-2 材料的发光强度比 BC/BMO 低, 这表明 PDA 的加入可能促进了光生载流子的传输, 从而降低了电子和空穴之间的复合率, 这将在催化系统中产生更多的光生载流子, 从而加快 BC/PDA/BMO-2 对污染物的光催化降解速率。

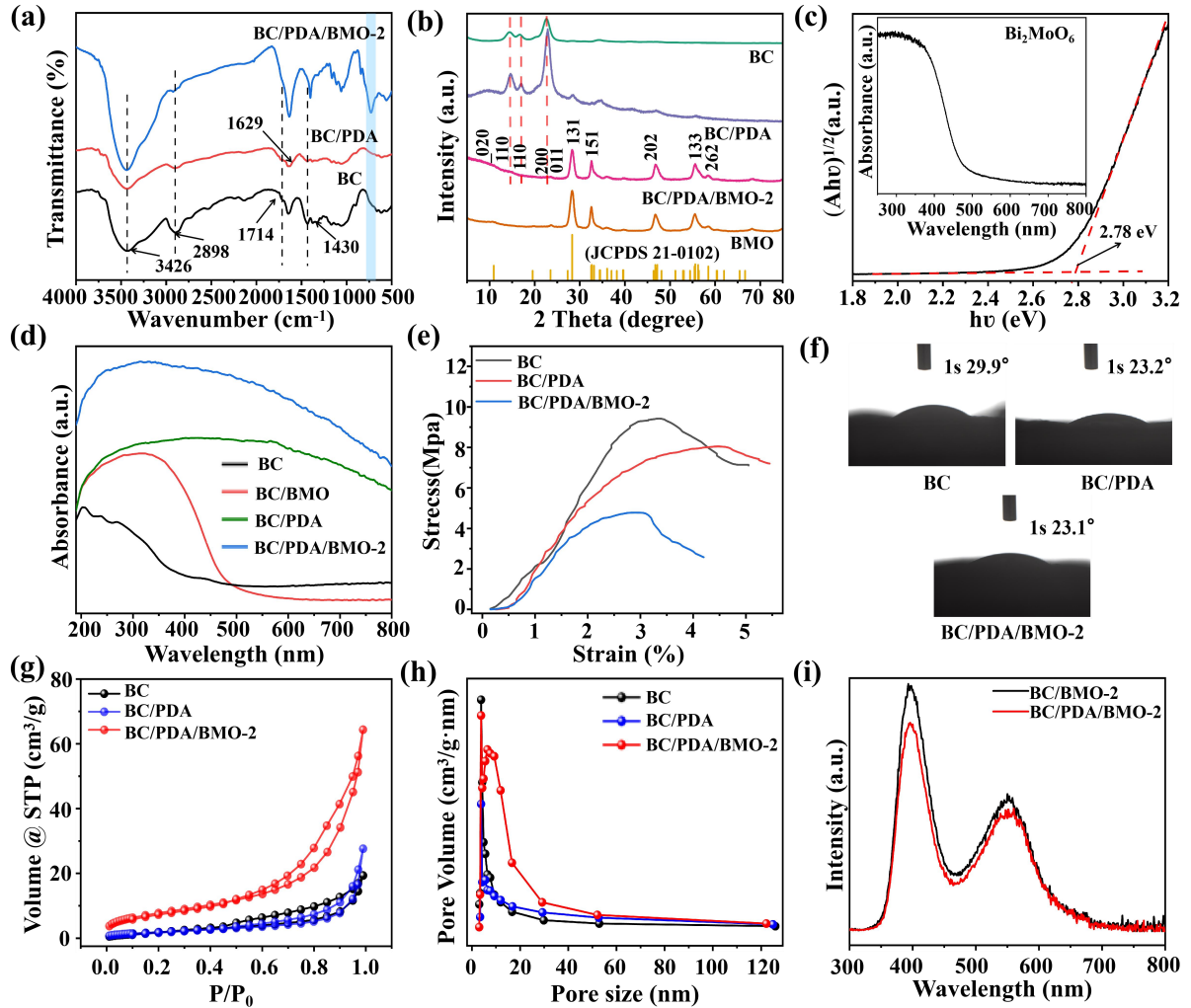


图 3-3 FTIR (a)、XRD (b) BC、BC/PDA、BC/BMO 和 BC/PDA/BMO-2 的光谱；(c) BMO 的 UV-Vis DRS 谱图和 (d) BC、BC/PDA、BC/BMO 和 BC/PDA/BMO-2；(e) 应力-应变曲线；(f) 接触后 1 秒，BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 样品表面水滴的照片；(g) N_2 吸附-解吸等温线和 (h) BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的孔径分布曲线；(i) BC/PDA 以及 BC/PDA/BMO-2 的发光光谱

Fig. 3-3 FTIR (a), XRD (b) spectra of BC, BC/PDA, BC/BMO and BC/PDA/BMO-2; (c) UV-Vis DRS of BMO and (d) BC, BC/PDA, BC/BMO and BC/PDA/BMO-2; (e) stress-strain curves; (f) photographs of water droplets on the surface of BC, BC/PDA and BC/PDA/BMO-2 samples at 1s after contact, (g) N_2 adsorption and desorption isotherms and (h) pore size distribution curves of BC, BC/PDA and BC/PDA/BMO-2, (i) luminescence spectra of BC/PDA and BC/PDA/BMO-2

3.4.2 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 的光化学性能表征分析

为了评估材料的表面化学成分和元素状态，对 BC、BC/PDA、BC/PDA/BMO-2 进行了 XPS 光谱分析。如图 3-4 (a) 所示，在 BC/PDA/BMO-2 的 XPS 测量光谱中检测到了 Bi 4f、Mo 3d、C 1s、N 1s 和 O 1s。所有含 PDA 的样品都在 397-400 eV 处出现了新的 N 1s 峰。对于 BC/PDA/BMO-2 样品，图 3-4 (b) 中 159.18 eV 和 164.48 eV 处的 Bi 4f 特征峰可分别归因于 Bi^{3+} 的 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}^[100-102]。根据图 3-4 (c)，在 BC/PDA/BMO-2 光谱中检测到的 232.38 eV 和 235.58 eV 处的峰分别是 Mo^6 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 轨道^[102, 103]。如图 3-4 (d) 所示，C 1s 的峰值分别集中在 284.78 eV、286.58 eV 和 288.18 eV，分别对应于 C-C、C-N 和 C=O 键。根据图 3-4 (e)，BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的 N 1s

光谱显示峰值分别位于 399.98 eV 和 397.78 eV, 分别对应于 N 1s 的 N-H 键和 C=N-C 键^[104]。此外, 图 3-4 (f) 中的 O 1s 峰在 529.68 eV、530.78 eV 和 532.78 eV 处卷曲成三个峰, 分别归因于 Bi-O、Mo-O 和 C-O 键^[78, 105]。BC/PDA/BMO-2 的 O 1s 结合能发生了移动, 变化范围从 532.98 eV 到 530.78 eV, 这表明与 BC 和 BC/PDA 相比, BMO 和 PDA/BMO 在两个 O 1s 结合能处可能存在相互作用。上述 XPS 结果与 XRD、SEM、EDS 和 FTIR 表征, 结果表明 BC/PDA/BMO 复合材料样品已成功制备。

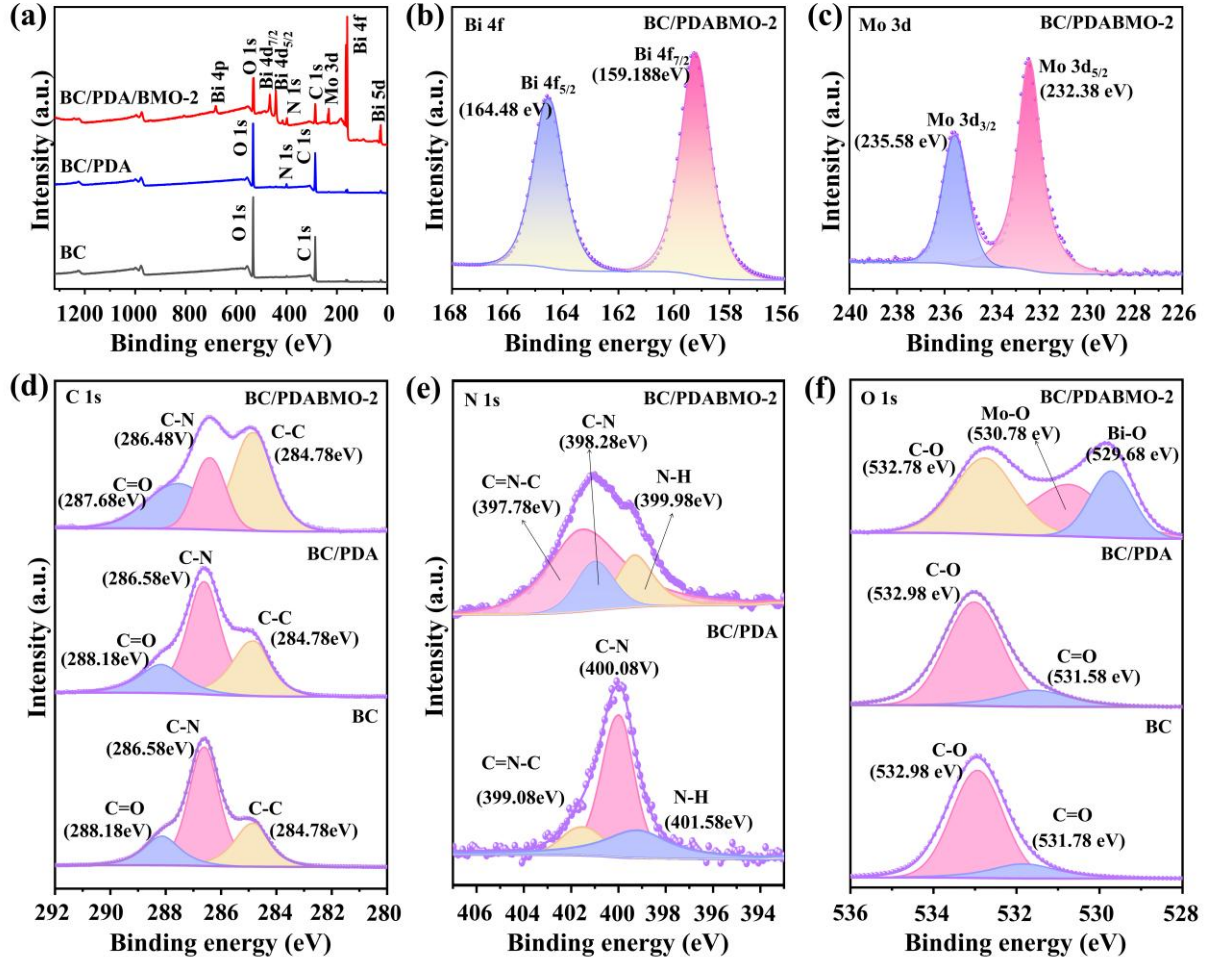


图 3-4 (a) BC、BC/PDA 和 BC/PDA/BMO-2 的 (b) Bi 4f、(c) Mo 3d、(d) C 1s、(e) N 1s 和 (f) O 1s 的 XPS 光谱和 XPS 分峰图

Fig. 3-4 (a) XPS spectra and peak plots of (b) Bi 4f, (c) Mo 3d, (d) C 1s, (e) N 1s, and (f) O 1s for BC, BC/PDA, and BC/PDA/BMO-2

通过测量复合纤维膜的 EIS 和 CV, 阐明了光催化性能增强的原因, 揭示了电荷分离和转移效率。如图 3-5 (a, b) 所示, 一般来说, 弧半径越小, 电荷迁移速率越快^[106, 107], 其中 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜与 BC/BMO-2 复合纤维膜相比, 弧半径更小, 电荷转移阻抗更低, 因此更有利于电荷转移和电子-空穴分离, 复合材料的光催化性能得到了增强。

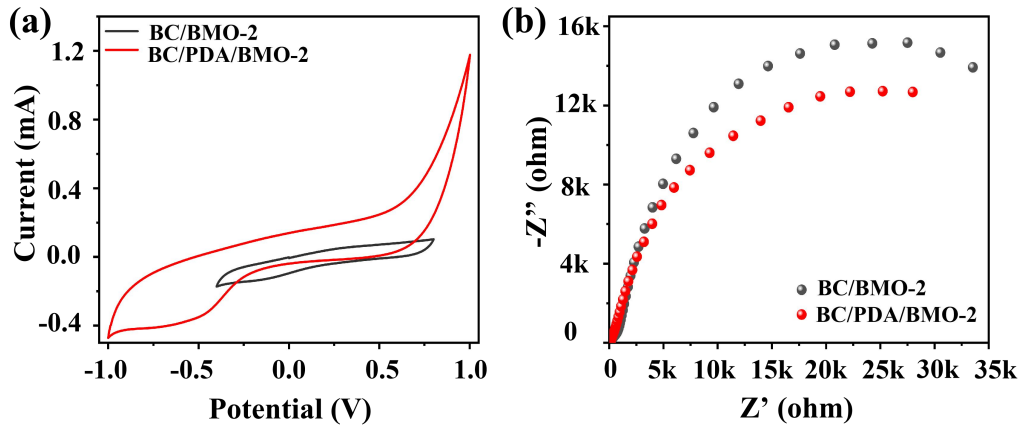


图3-5 BC/BMO 和 BC/PDA/BMO-2 的 CV (a) 和 EIS (b) 曲线

Fig. 3-5 (a) CV, and (b) EIS curves of BC/BMO and BC/PDA/BMO-2

3.4.3 吸附和光催化性能

吸附与催化的协同效应可以提高传统光催化剂对污染物的降解效率，对光催化技术的开发和应用具有重要意义。图 3-6 (a) 显示了不同 PDA 含量的 BC/PDA/BMO 纤维膜的吸附性能比较。在 150 min 时，不同 PDA 含量的 BC/PDA/BMO 纤维膜对 RhB 的吸附量分别为 2.48 mg/g、3.51 mg/g、4.26 mg/g、4.11 mg/g 和 3.75 mg/g，而纯 BC 纤维膜对 RhB 的吸附量为 3.42 mg/g。加入 PDA 后，BC/PDA/BMO 纤维膜的吸附容量增加，这是因为 PDA 的亲水性增强了对染料的吸附，更重要的是，100 mg 的 BMO 使 BC/PDA/BMO 纤维膜具有更好的吸附能力。从图 3-6 (b, c) 可以看出，RhB 的降解率并没有随着 BMO 含量的增加而增加，BMO 的最佳添加量为 100 mg。随着复合膜中 BMO 量的增加，BMO 颗粒和 BC 纳米纤维可能会相互堆积，导致活性位点受阻或难以暴露。实验结果表明，在无光条件下 150 min 后，样品 BC、BC/BMO、BC/PDA/BMO-1、BC/PDA/BMO-2、BC/PDA/BMO-3 和 BC/PDA/BMO-4 对 RhB 的吸附率分别约为 24.4%、33.0%、47.1%、53.5%、52.1% 和 50.6%。

图 3-6 (d) 呈现了不同 BMO 含量的 BC/PDA/BMO 复合纤维膜在可见光条件下的催化降解性能。BC/PDA 纤维膜可去除少量 RhB 分子，这归因于纳米纤维膜的吸附能力有限。可见光照射 150 min 后，不同 BMO 含量的 BC/PDA/BMO 复合纤维膜能有效降解 RhB 染料，降解率分别为 69%、76%、74% 和 71%。BC/PDA/BMO 复合纤维膜的降解速率明显高于 BC/BMO 复合膜。值得注意的是，过多的 BMO 负载削弱了 BC/PDA/BMO 复合纤维膜的催化性能，而 100 mg BMO 制备的 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜的催化性能最好^[108, 109]。此外，如图 3-6 (e) 所示，根据一级动力学方程 (式 2-5) 可以计算出光催化反应的表观速率常数 k ，获得的 k 值的顺序如下 (表 3-3)：BC/PDA/BMO-2 > BC/PDA/BMO-3 > BC/PDA/BMO-4 > BC/PDA/BMO-1 > BC/BMO > BC/PDA-3 > BC > Black，其中 BC/PDA/BMO-2 的 k 值最大，比 BC、BC/PDA 和 BC/BMO 分别高 4.38 倍、1.32 倍和 1.31 倍。

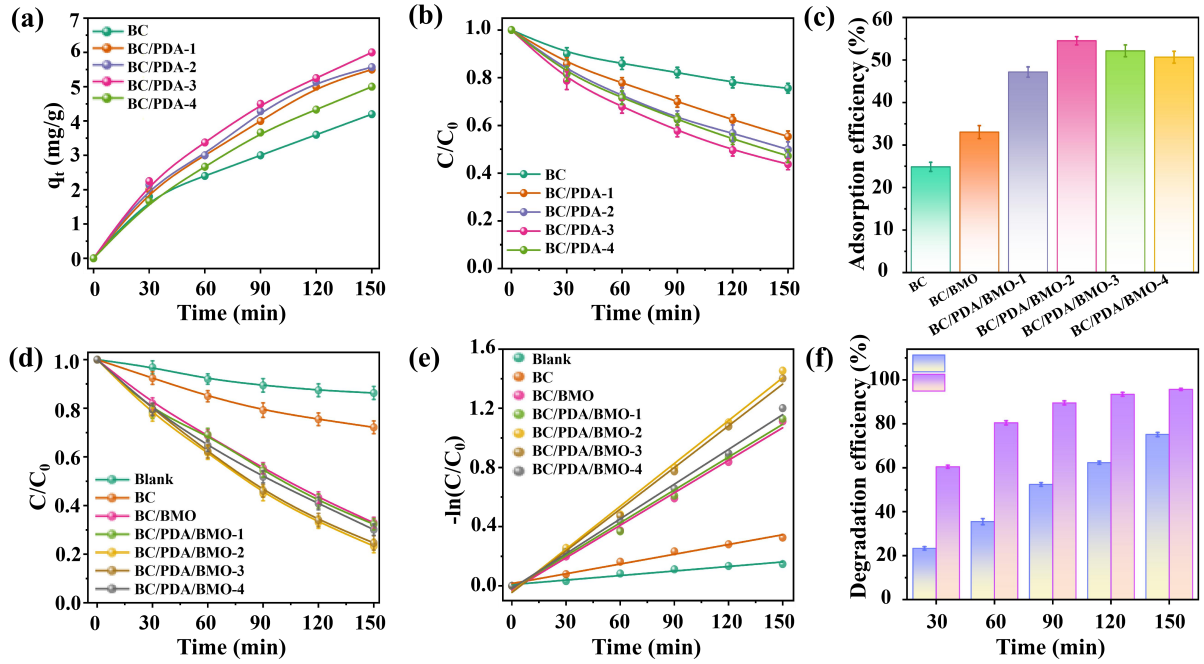


图 3-6 (a) 不同 BMO 含量的 BC/PDA/BMO 纤维膜对 RhB 的吸附量和 (b) 吸附效率; (c) 不同样品对 RhB 的吸附率; (d) 可见光下所有样品对 RhB 的光降解; (e) RhB 降解的一级动力学模拟; (f) 通氧或不通氧情况下 BC/PDA/BMO 的光催化性能测试

Fig.3-6 Adsorption capacity (a) and adsorption efficiency (b) of RhB on BC/PDA/BMO fiber membranes with different BMO contents, (c) adsorption rate of RhB by different samples, (d) photodegradation of RhB on all samples under visible light, (e) first-order kinetic simulation for the degradation of RhB, (f) photocatalytic performance test of BC/PDA/BMO with or without the passage of oxygen

表 3-3 RhB 降解的拟一级速率常数 (k) 和相关系数 (R^2)

Table. 3-3 Pseudo-first order rate constants (k) and correlation coefficients (R^2) for RhB degradation

样品	k (min^{-1})	R^2
Black	0.00102	0.95299
BC	0.0022	0.98291
BC/PDA	0.00593	0.98562
BC/BMO	0.00733	0.99172
BC/PDA/BMO-1	0.0074	0.98861
BC/PDA/BMO-2	0.00965	0.99316
BC/PDA/BMO-3	0.00939	0.99438
BC/PDA/BMO-4	0.00783	0.99452

图 3-6 (f) 显示了 BC/PDA/BMO-2 在氧气存在下对 RhB 光催化性能的影响。值得注意的是, 加入氧气 150 min 后, 降解效率达到 96%, 是不添加氧气时降解效率的 1.3 倍。这一现象表明 BC/PDA/BMO 在可见光照射下可能与氧分子发生强烈的相互作用, 产生更多的超氧自由基。在表 3-4 中对比相关文献中钨酸铋基催化剂降解 RhB 的催化性能。结果表明, BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜对有机污染物具有良好的光催化降解性能。

表 3-4 不同钼酸铋基光催化剂对 RhB 的催化性能比较

Table. 3-4 Comparison of the catalytic performance of various bismuth molybdate-based photocatalysts for RhB

样品	光源	RhB 的体积 和浓度	时间 (min)	降解率 (%)	文献
Ag/Bi ₂ MoO ₆ nanocomposites	Xenon lamp (350 W)	80 ml 10 mg/L	120	74	[83]
La-doped Bi ₂ MoO ₆	Xenon lamp (500 W)	100 ml 10 mg/L	300	75	[84]
Ag ₃ PO ₄ /Bi ₂ MoO ₆ heterojunction	Xenon lamp (300 W)	50 ml 10 mg/L	100	35	[90]
Bi ₂ MoO ₆ -carbon nano-fiber (CNF)	$\lambda > 420$ nm	100 ml 10 mg/L	360	87	[110]
ZnO/Bi ₂ WO ₆	UV-Vis (350 W)	40 ml 10 mg/L	150	90.4	[111]
Bi ₂ MoO ₆ /conjugated polyene	$\lambda > 420$ nm	50 ml 10 mg/L	160	96	[112]
TiO ₂ -Bi ₂ MoO ₆ / Bi _{3.64} Mo _{0.36} O _{6.55}	> 420 nm	100 ml 10 ⁻⁵ mol/L	120	93	[113]
BC/PDA/ Bi ₂ MoO ₆	Xenon lamp (500 W)	30 ml 25 mg/L	150	76 96.1 (+O ₂)	This work

3.4.4 重复使用性能及光催化降解机理

研究了 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜的重复使用性能和稳定性。如图 3-7 (a) 所示, 光照条件下 15 次循环后, RhB 的降解效率为 47.2%, 这可能是由于仅发生吸附反应时, 大量染料分子会吸附在纤维膜上, 反应位点变少, 去除率低; 而吸附在 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜表面的染料分子在光照条件下被催化降解, 暴露的反应位点较多, 有利于提高降解效率。BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜在光照和氧气条件下降解 RhB, 15 次循环后降解效率保持在 82%。此外, 如图 3-7 (b) 所示, 循环试验后 BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜的 XRD 表征没有明显的结构变化, 表明 BC/PDA/BMO-2 具有良好的重复使用性和稳定性。

为了确定 BC/PDA/BMO-2 光催化降解污染物的主要活性物质, 在不同清除剂存在下对 RhB 进行了降解实验。如图 3-7 (c) 所示, AO (捕获 h^+) 的加入似乎对 RhB 的降解没有显著影响。这一现象表明 h^+ 不是主要的活性物质。相反, 加入 BQ ($\cdot O_2^-$) 和 IPA ($\cdot OH$) 后, RhB 的去除率显著降低, 说明 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 在光降解反应中起着重要作用。因此, 光降解过程主要受体系中 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的控制。用 Tauc 方程式 (2-2) 计算 Bi₂MoO₆ 的带隙。如图 3-3 (c) 所示, Bi₂MoO₆ 的计算带隙 (E_g) 约为 2.78 eV。Bi₂MoO₆ 的带位置 (E_{VB}/E_{CB}) 可使用公式 (2-3) 和 (2-4) 估算, Bi₂MoO₆ 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别计算为 -0.72 eV 和 2.06 eV, 为光催化反应提供了理论基础。PDA 层的在 BC/PDA/BMO-2 体

系中发挥了双重协同作用。首先, BMO 在 BC/PDA/BMO-2 上的均匀分散减少了纳米粒子的团聚, 使其与染料分子充分接触。基于先前报道的 PDA 吸附机理, 主要机理包括芳环与有机染料之间的静电和氢键相互作用, 从而证明 PDA 层对有机染料分子的高效吸附性能^[114]。其次通过界面电荷转移调控光生载流子分离。在可见光激发下, Bi_2MoO_6 产生的电子-空穴对通过 PDA 层界面定向迁移, 电子转移至 PDA 层后与持续通入的 O_2 结合生成 $\cdot\text{O}_2^-$ (式 (3-3) 和 (3-4)), 空穴则在 Bi_2MoO_6 价带直接参与氧化反应。氧气的持续通入不仅促进电子转移抑制复合, 还为 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成提供充足原料, 三者共同作用实现 RhB 的高效降解 (式 (3-5) - (3-7))。该体系的协同效应验证了 PDA 层在改善吸附性能、调控电荷分离及增强自由基生成方面的关键作用, 实现了 RhB 染料的高效降解 (式 (3-8) 和 (3-9))。

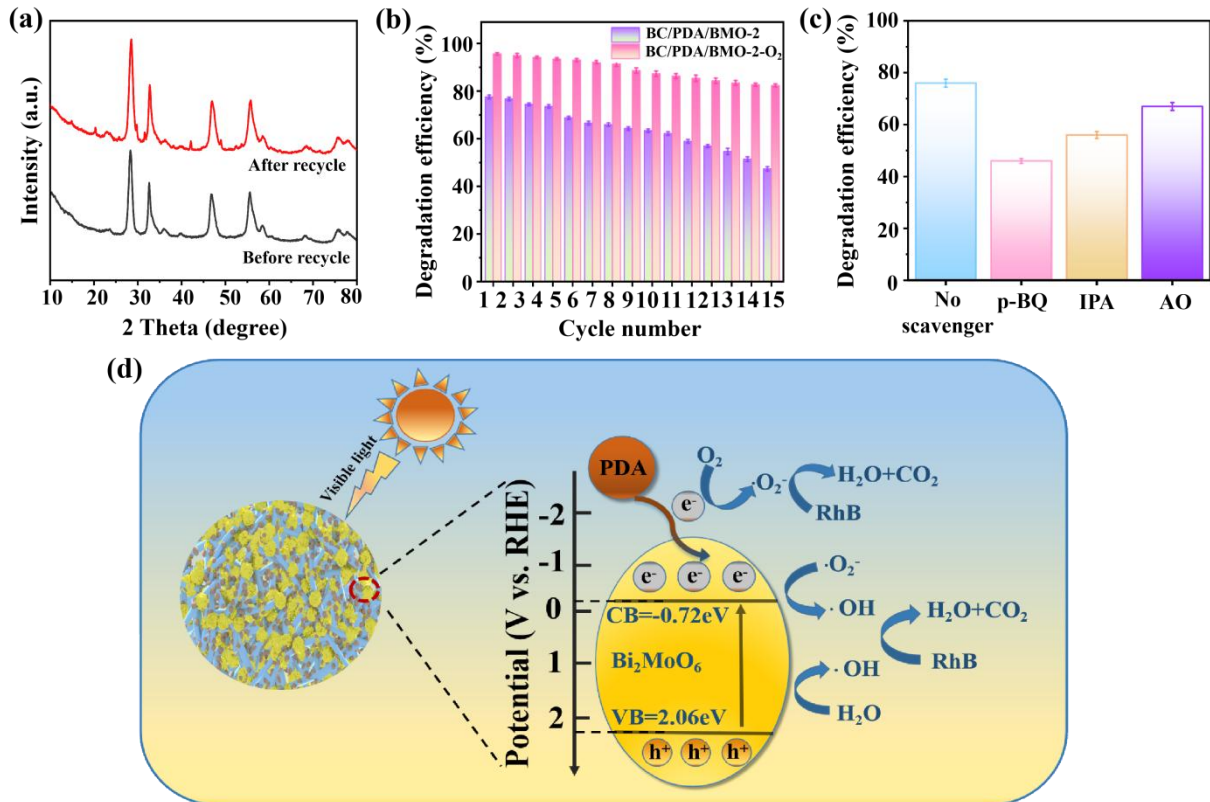


图 3-7 (a) BC/PDA/BMO-2 复合纤维膜的重复使用性及 (b) 反应前后的 XRD 图谱; (c) 不同自由基捕获剂去除 RhB 的光催化活性比较; (d) BC/PDA/BMO-2 复合膜降解 RhB 的机理图

Fig. 3-7 (a) Reusability of BC/PDA/BMO-2 composite fiber membrane and (b) XRD patterns before and after reaction; (c) Comparison of photocatalytic activity of different free radical scavengers for RhB removal; (d) Mechanism diagram of RhB degradation by BC/PDA/BMO-2 composite membrane

3.5 本章小结

本章中多巴胺作为一种具有“桥”效应的粘合剂，不仅改善了 BMO 纳米颗粒的光催化性能，同时增强了纳米颗粒和纤维素纤维之间的结合力，并通过生物培养、化学自聚合和真空辅助抽滤方法制备了 BC/PDA/BMO 膜。

(1) 以 BC 为载体支撑骨架，在三维网格中制备了吸附-光催化 BC/PDA/BMO 复合纤维膜。形态分析表明，BMO 纳米粒子在 PDA 修饰的纤维素纳米纤维上的分布是均匀的，这导致纤维素纳米纤维的比表面积显著增加，从而增加了可用于去除染料分子的活性位点的数量。

(2) 光催化表征表明，PDA 修饰后提升 BC/BMO 复合膜的载流子分离效率与电子传输能力。PL 分析显示，BC/PDA/BMO-2 的荧光强度较 BC/BMO 降低，表明 PDA 有效抑制了光生电子-空穴复合。EIS 分析表明，修饰后的电荷转移阻抗弧半径减小，结合 CV 曲线特征，证实其优化了载流子迁移路径。

(3) 通过在催化体系中加入 O_2 后，催化膜的性能呈现显著提升。BC/PDA/BMO-2 与 BC/PDA/BMO-2/ O_2 复合膜材料在 150 min 反应时间内对 RhB 的降解率分别为 76% 和 96.1%。值得注意的是，经过 15 次循环使用后，BC/PDA/BMO-2 膜仍可达到 82.0% 以上的降解效率，显示出良好的稳定性。

第 4 章 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜的制备及其光催化性能研究

4.1 引言

在先前的研究中，尽管 PDA 在一定程度上增强了 Bi₂MoO₆ 催化剂与载体间的粘合力，但 PDA 在长期使用过程中易发生脱色，导致界面稳定性下降。因此采用具抗氧化性能的戊二醛进行交联，不仅进一步增强了粘合力，其抗氧化性还能保护材料组分在制备过程中不被氧化。然而，BC/Bi₂MoO₆ 在实际应用中仍面临着光生电子-空穴对复合率较高的问题，限制了其催化效率。为了解决这一问题，本章在 BC/Bi₂MoO₆ 复合材料的基础上，引入了具有优异电子传输性能的 MXene 材料，制备了 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜。MXenes 作为一类新型二维纳米材料，其优异的导电性能与丰富的表面官能团，在环境治理领域展现出巨大潜力^[115]。在光催化体系中，MXenes 与半导体材料间的界面工程可有效调控载流子迁移路径，显著抑制光生电子-空穴对的复合，从而提升光催化效率。

本章重点考察了 MXene 的引入对复合膜光催化性能的影响。通过优化 MXene 的含量，成功构建了具有高效光生电子转移能力的 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜。实验结果表明，该复合膜的光催化降解有机污染物效率显著提升，同时表现出优异的稳定性和可重复使用性。MXene 的引入为提高 BC 基复合材料的光催化性能提供了一种有效策略，为光电催化材料的开发提供新的思路，并为未来在环境污染治理中的广泛应用开辟更广阔的前景。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品

本章中使用的主要实验试剂及药品见表 4-1。

表 4-1 实验试剂

Table. 4-1 Experimental reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
细菌纤维素	C ₆ H ₁₀ O	/	实验室自制
碳化铝钛	Ti ₃ AlC ₂	AR	上海阿拉丁
氟化锂	LiF	AR	上海阿拉丁
盐酸	HCl	AR	天津北联精细化学品开发有限公司
戊二醛	C ₅ H ₈ O ₂	AR	上海阿拉丁
罗丹明 B (RhB)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	AR	国药集团化学试剂
异丙醇 (IPA)	C ₃ H ₈ O	AR	国药集团化学试剂
草酸铵 (AO)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	AR	国药集团化学试剂
对苯醌 (p-BQ)	C ₆ H ₄ O ₂	AR	国药集团化学试剂

4.2.2 实验仪器

本章中使用的主要实验仪器见表 4-2。

表 4-2 实验仪器

Table. 4-2 Experimental apparatus

实验仪器设备	型号	生产厂家
恒温水浴振荡器	SHA-B	国华企业集团有限公司
真空抽滤装置	/	郑州兴华玻璃仪器厂
氙灯光源	0-300 W	北京菁美瑞科技有限公司
真空冷冻干燥机	LGJ-10	北京松源华兴科技发展有限公司
超声波细胞粉碎机	NAI-CS900	上海那艾实验仪器有限公司
热压机	M.YM.00200	艺辉首饰器材
紫外可见分光光度计	UVmini-1285	日本岛津公司
高速剪切乳化机	/	上海明昂仪器仪表有限公司
傅立叶红外光谱仪	IRPrestige21	日本岛津公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	Rigaku Smart Lab SE	日本 Rigaku 公司
光致发光光谱	FLS1000	英国 Edinburgh 公司

4.2.3 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜的制备

(1) Ti₃C₂T_x MXene 分散液的制备

根据先前文献中报道的方法^[116], 称取 2 g LiF 与 40 mL 的 9 mol/L 盐酸加入聚四氟乙烯烧杯中磁力搅拌 30 min。搅拌条件下向烧杯中缓慢加入 2.0 g Ti₃AlC₂ 粉末, 并使混合物在搅拌下在 35 °C 下进行 24 h。将蚀刻的 Ti₃C₂T_x 沉淀物在去离子水中在剧烈振荡下再分散并进一步剥离约 10 min。最后, 在 5000 rpm 下离心 30 min 后, 将所得分散液稀释得到浓度为 5 mg/mL 的 Ti₃C₂T_x MXene 分散液。

(2) BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜的制备

BC、BC/Bi₂MoO₆ 复合纤维膜的制备具体见 2.2.3 小节。将 5 mg/mL MXene 悬浮液加入到 BC/Bi₂MoO₆ 的悬浮液中, 其加入量分别为 5 mL、10 mL、15 mL、20 mL 的 MXene 分散体, 搅拌 30min, 最后通过真空辅助抽滤、戊二醛交联和热压法得到 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合纤维膜。不同量 MXene 悬浮液制备的复合膜分别标记为 BC/BMO/MXene-5、BC/BMO/MXene-10、BC/BMO/MXene-15 和 BC/BMO/MXene-20。

4.3 性能与表征

4.3.1 BC/Bi₂MoO₆/MXene 形貌和结构表征

采用 SEM、FFTIE 和 XRD 等方法对样品进行表征分析, 具体实验步骤参照 2.3.1 节。

4.3.2 BC/Bi₂MoO₆/MXene 光学表征测试

在 Autolab 电化学分析仪 (Nova2.0.1) 上进行 EIS 和线性循环伏安曲线 (LSV) 分析。样品的光学表征测试具体操作见 2.3.2 节。

4.3.3 光电催化性能的测试

本实验采用 300W 氙灯光源开展光催化及光电催化降解研究。实验装置由圆柱形石英电解槽构成，其中 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 规格的试样通过电极夹固定，光源经旋转调节装置后以 90° 入射角垂直照射样品表面。在光电催化系统中，样品作为工作电极，铂片 (Pt) 作为对电极，并通过直流电源施加额外电压。实验选用 50 mL 浓度为 25 mg/L 的罗丹明 B (RhB) 溶液作为降解对象，其中加入 0.2 M Na_2SO_4 作为电解质，同时通过气泵以恒定流量持续通入 O_2 作为氧化剂，以促进光生空穴的氧化反应。实验环境温度控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，反应时长为 150 min。为确保实验结果的准确性，每组实验均进行三次平行测试详细实验流程见 2.3.3 节说明。

4.3.4 自由基捕获实验

具体操作见 3.3.4 节。

4.4 结果与讨论

4.4.1 $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MXene}$ 的形貌和结构表征分析

本章基于前期工艺，引入 MXene 纳米片，构建了新型 $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MXene}$ 复合纤维膜（图 4-1）。首先，通过高速剪切技术将原位生长的细菌纤维素 (BC) 转化为均匀悬浮液，增大表面积以提供更多活性位点。随后，将溶剂热法制备的 Bi_2MoO_6 纳米颗粒按比例加入 BC 悬浮液中，形成初步复合结构。接着，将一定量的 5 mg/L 的 MXene 溶液加入 $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 混合悬浮液中搅拌充分接触，通过真空辅助抽滤使 MXene 与 $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 形成紧密层状结构，并通过戊二醛交联。最后，采用热压法处理交联后抽滤膜，进一步增强各组元间的结合力，制备出性能优异的复合纤维膜。

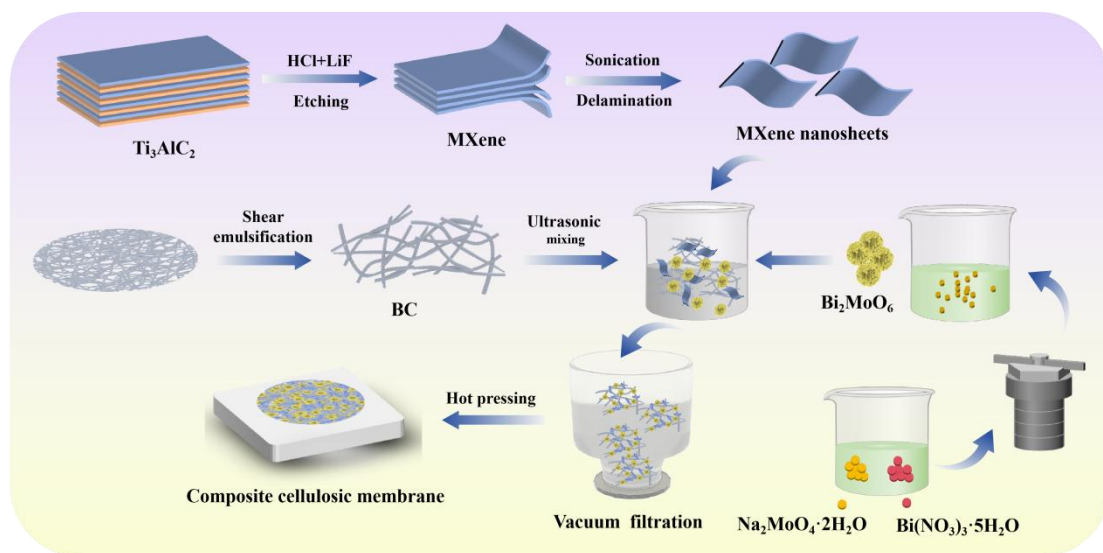


图 4-1 $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MXene}$ 复合膜的制备工艺

Fig. 4-1 Preparation process of $\text{BC}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{MXene}$ composite film

图 4-2 对所制备样品的微观形貌展开研究。从图 4-2 (a-c) 可观察到，BMO 和 MXene 在 BC 纤维中实现了均匀分散，团聚现象被有效抑制，这种均匀分散的微观结构，拓展

了材料的比表面积,为有机染料分子提供了更多的渗透路径,从而显著促进了有机染料分子在复合材料内部的扩散与传质过程,对提升催化反应效率具有关键作用^[67]。此外,通过对 BC/BMO/MXene-15 的 SEM 截面图(图 4-2 (d))进行分析,发现该复合材料具有独特的堆积层状结构。这种结构的形成源于材料制备过程中各组分的自组装行为以及界面间的相互作用。在催化反应过程中,该堆积层状结构能够有效增加污染物分子与内层 BMO、MXene 之间的接触面积,提供更多的活性位点,促进光生载流子的分离与传输,提升复合材料对污染物的催化降解能力。另外通过 EDX 和 EDS 分析 BC/BMO/MXene-15 的元素分布,探究其表面元素组成。在图 4-2 (e, f) 中, Bi、Mo、O 和 C 元素在 BC/BMO/MXene-15 的表面呈现均匀分,有力地证实了 BMO、MXen 在催化底物表面实现了均匀负载。

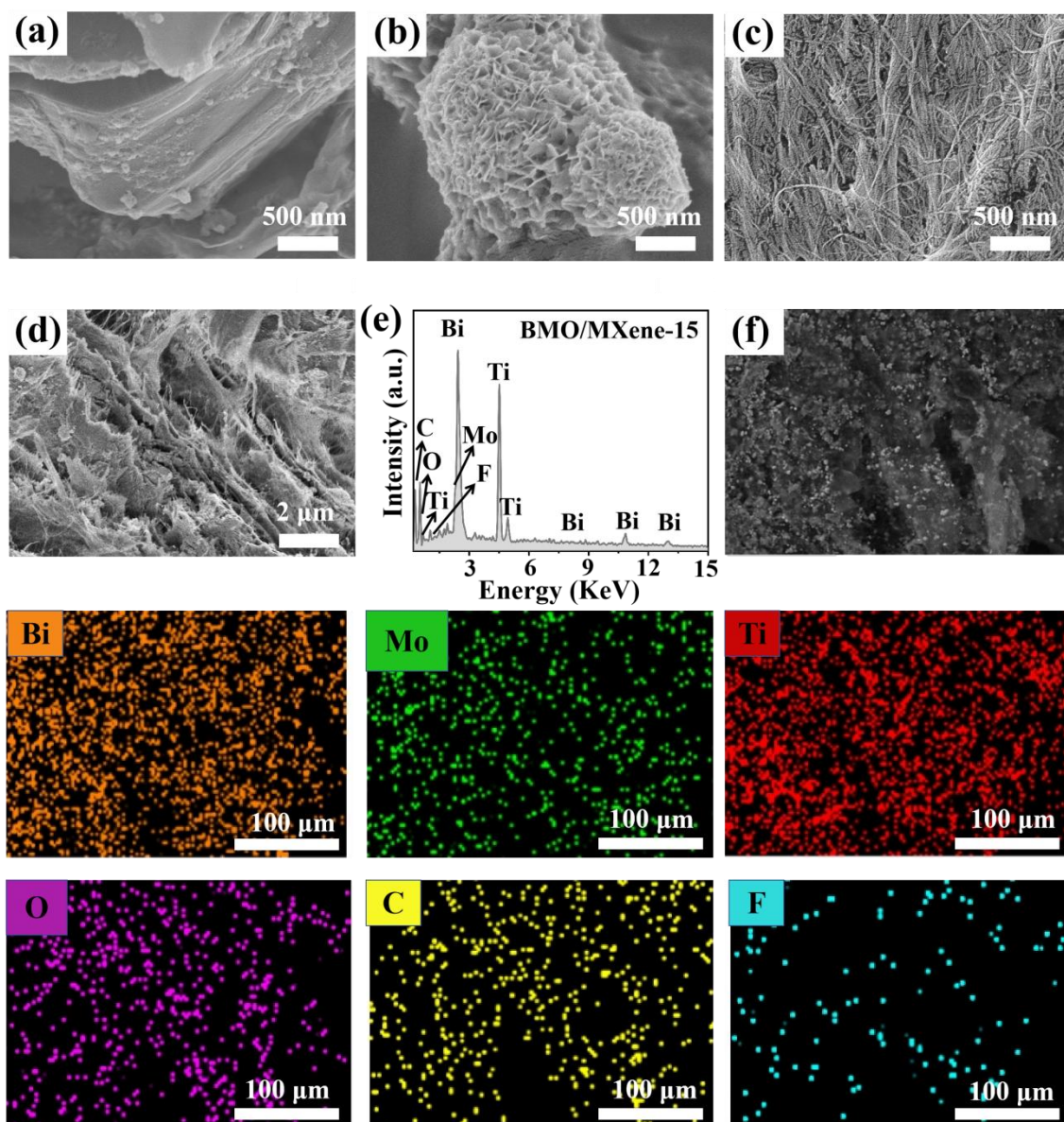


图 4-2 (a)MXene、(b)BMO、(c)BC 和 (d)BC/BMO/MXene-15 的 SEM 图及 (e)BC/BMO/MXene-15 的 SEM 截面图; (f) BC/BMO/MXene-15 的 EDX 图和 (g) EDS 图

Fig. 4-2 (a) SEM images of MXene, (b) BMO, (c) BC, and (d) BC/BMO/MXene-15, and (e) the SEM cross-sectional image of BC/BMO/MXene-15; (f) EDX and (g) EDS elemental images of BC/BMO/MXene-15

为探究复合材料的分子结构和化学组成，采用 MXene、BMO、BC 和 BC/BMO/MXene-15 材料进行表征。图 4-3 (a) 展示了 FTIR 光谱的结果，其中可以在 562cm^{-1} 和 732cm^{-1} 处观察到两个峰，对应于 Ti-O 及与 MoO_6 八面体赤道氧中 Mo-O 的振动弯曲和非对称拉伸模式相匹配，BC/BMO/MXene-5 膜的 FTIR 光谱在 3350cm^{-1} (O-H 伸缩)、 2900cm^{-1} (C-H 伸缩)、 1060cm^{-1} (C-O-C 拉伸振动) 和 1630cm^{-1} (-OH 弯曲) 处具有峰，这些峰是纤维素特征峰，与文献中的 BC 红外特征峰一致^[9]。

为了探究所制备样品的晶体结构，图 4-3 (b) 显示了 Ti_3AlC_2 、MXene、BMO、BC 和 BC/BMO/MXene-15 的 XRD 图像，图 4-3 (b) 中可以看到 Ti_3AlC_2 经过刻蚀和插层处理后，Al 元素的特征峰 (104) 完全消失和 MXene 的成功合成，同时，随着宽度的增加，(002) 向更小的角度偏移，进一步表明 Al 层已被成功去除。BC 在 14.5° 、 16.7° 和 22.5° 处观察到与 BC 晶体结构相对应的特征峰，这些特征峰分别对应于 (110)、(110) 和 (200) 晶面。合成的 BMO 样品在 10.91° 、 23.51° 、 28.30° 、 32.53° 、 36.13° 、 46.94° 、 55.48° 和 58.47° 共有 8 个特征衍射峰，这些特征衍射峰归因于特征衍射峰 (020)、(011)、(131)、(200)、(151)、(202)、(133) 和 (262) 晶面 (JCPDS 21-0102)。此外，真空辅助抽滤后获得的 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜也显示出上述明显的特征衍射峰，表明复合纤维膜已成功制备，BC、MXene 的特征峰有所减弱，可能是由于 BC、BMO 和 MXene 的负载造成的。

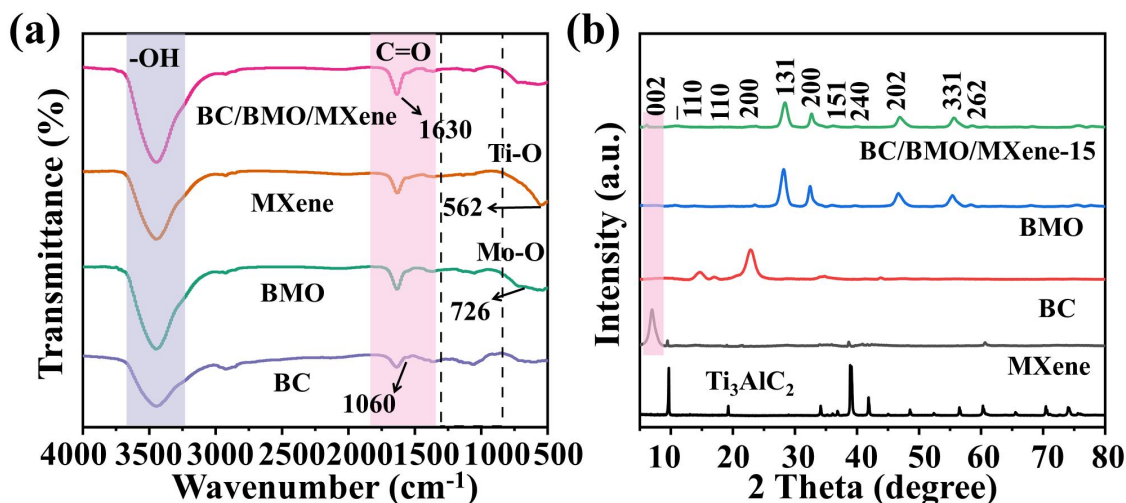


图 4-3 复合纤维膜的 (a) FTIR 图和 (b) XRD 谱

Fig. 4-3 FTIR and XRD spectra of the composite fiber membrane

4.4.2 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 的光学表征分析

通过 EIS 与 LSV 的测试分析，可以评估样品的电化学特性如图 4-4 所示。其中，EIS 作为评估材料催化过程中电子转移的难易程度。研究表明，在光催化体系中，较低的电荷转移电阻有利于促进光生载流子的有效分离^[117]。从图 4-4 (a) 所示的 EIS 曲线可以看出，BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 复合材料的电荷转移电阻呈现出与 MXene 含量相关的非线性变化趋势。适量的 MXene 能够显著提升材料的导电特性，然而当加入量过多时，会导致 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 三维纤维网络结构的堵塞，从而延长电子传输路径，最终引

起电荷转移电阻的上升。图 4-4 (b) 的 LSV 测试结果表明, 在 1-2V 电位区间内, 不同 MXene 含量的 BC/Bi₂MoO₆/MXene 复合材料均表现出明显的电流响应特性, 其中 BC/BMO/MXene-15 显示出显著的电流响应特性。结合 EIS 与 LSV 测试结果综合分析, BC/BMO/MXene-15 展现出了优异的电化学性能, 后续实验选用 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜进行光电催化降解实验。

图 4-4 (c) 通过对 BC、BMO、BC/BMO 以及 BC/BMO/MXene-15 复合材料的光谱分析可以看出, MXene 的引入不仅增强了材料的光吸收能力, 还推动了其在可见光范围内的有效吸收, 提高了复合材料的光催化活性。具体而言, 在紫外-可见光谱的 200-800nm 区间, BC/BMO/MXene-15 的光吸收强度明显增大, 尤其是在可见光区域的吸收峰值有所上移, 这与 MXene 材料本身具有优异的光捕获能力以及其独特的二维层状结构所带来的光散射效应增强相关。此外, 通过引入 MXene, 复合材料的电子转移行为得到改善, 促进了光生电子有效分离, 从而增强了光催化反应的速率。此外, 为了研究材料的光生载流子复合情况, 还通过 PL 光谱研究了 BC/BMO 和 BC/BMO/MXene-15 这两种复合纤维膜进行了光致发光光谱分析。在图 4-4 (d) 中可观察到, BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜的发光强度比 BC/BMO 低, 这表明 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜光生电荷载流子的复合率相对较低。因此, 这些结果表明, BMO 与 MXene 复合可以加速光生载流子的传输并抑制其后续复合, 从而提高光催化效率。

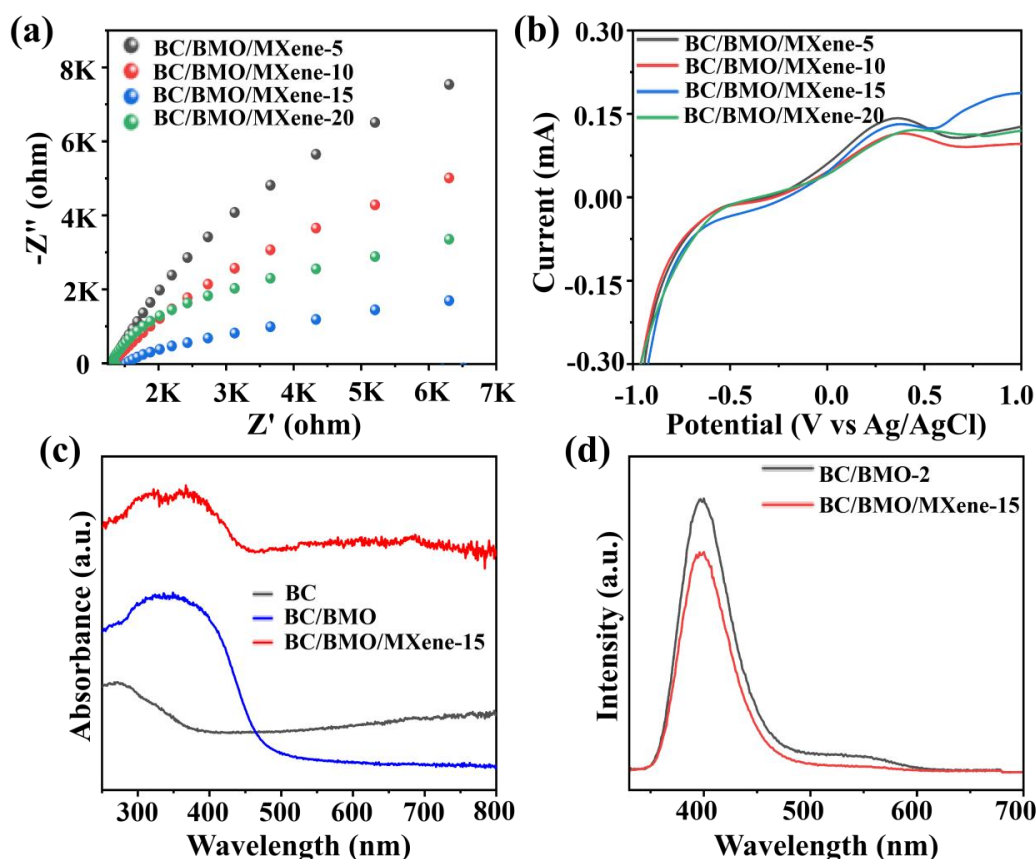


图 4-4 BC/BMO/MXene 的 (a) EIS、(b) LSV 曲线和 (c) UV-Vis DRS 图; (d) BC/BMO 以及 BC/BMO/MXene-15 的 PL 谱图

Fig. 4-4 (a) EIS, (b) LSV curves, and (c) UV-Vis DRS spectra of BC/BMO/MXene; (d) PL spectra of BC/BMO and BC/BMO/MXene-15

为明确材料表面化学组成及元素化学状态，采用 XPS 对 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜进行分析。如图 4-5 (a) 所示，样品的全谱中可清晰识别 Bi 4f、Mo 3d、C 1s、F 1s 和 O 1s 的特征峰，而 Ti 元素信号因与其他峰位能量重叠导致峰分辨受限。结合能图 4-5 (b-e) 分析表明，Mo 在 231.98 eV (Mo 3d_{5/2}) 和 235.08 eV (Mo 3d_{3/2}) 处的双峰特征对应于 +6 价态 (Mo⁶⁺)，与 Bi₂MoO₆ 中 Mo 的氧化态一致^[72]。Bi 在 158.68 eV (Bi 4f_{7/2}) 和 163.98 eV (Bi 4f_{5/2}) 处的特征双峰归属于 Bi³⁺^[72]。进一步分析 O 1s 谱发现，其可解卷积为四组特征峰分别是位于 529.48 eV 的晶格氧 (对应 Bi₂MoO₆ 中 Mo-O-Bi 键)、530.34 eV 的吸附氧 (表面羟基或物理吸附 H₂O)、532.18 eV 的氧空位缺陷以及 532.78 eV 的 C-O 键合氧。值得注意的是，吸附氧与氧空位峰强度的显著提升表明复合材料表面活性位点密度增加，这一特性可有效促进反应物催化过程中的电荷转移，而晶格氧结合状态的改变可能进一步影响材料的电子结构与稳定性。上述 XPS 结果与 XRD、SEM-EDS 及 FTIR 表征数据相吻合，证实了 BC/BMO/MXene-15 复合材料的成功制备。

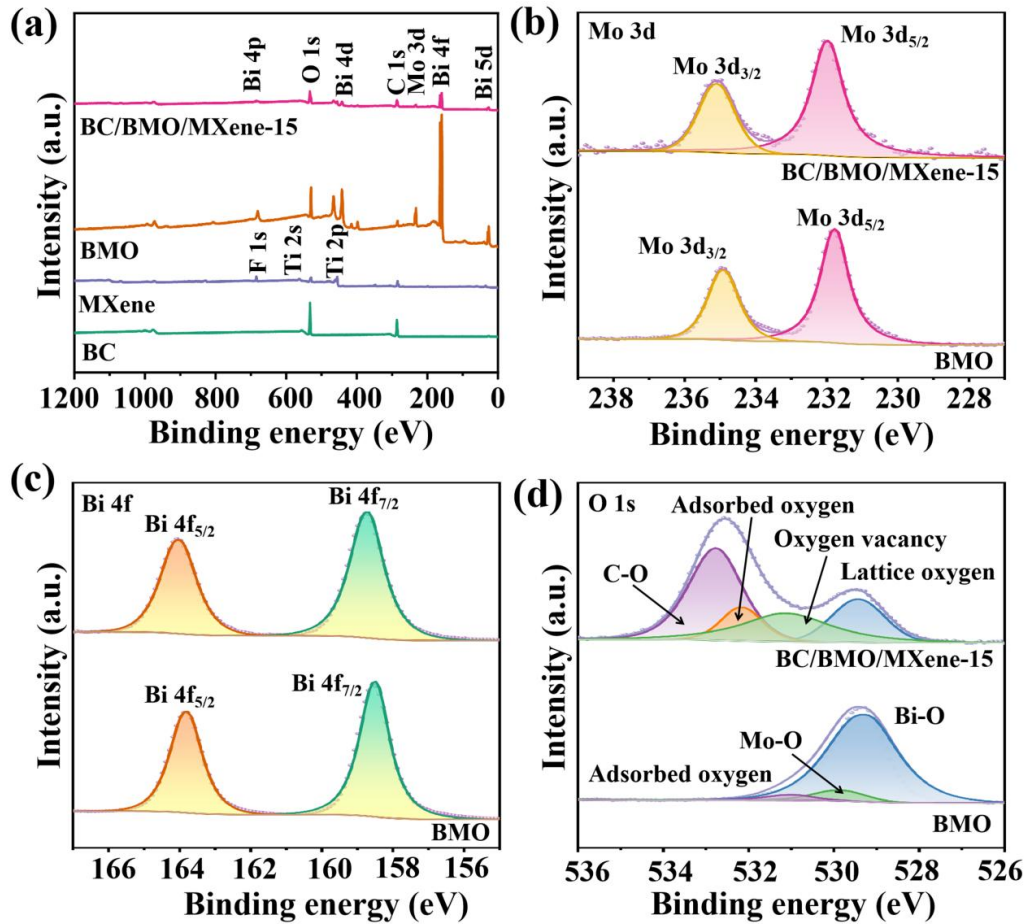


图 4-5 (a) BC、MXene、BMO 和 BC/BMO/MXene-15 的 (b) Mo 3d、(c) Bi 4f 和 (d) O 1s 的 XPS

Fig. 4-5 (a) XPS spectra and peak plots of (b) Mo 3d, (c) Bi 4f, and (d) O 1s for BC, MXene, BMO, and BC/BMO/MXene-15

4.4.3 BC/Bi₂MoO₆/MXene N₂ 吸附-脱附表征分析

BMO、BC 以及 BC/BMO/MXene-15 在 N₂ 吸附-脱附过程中的曲线与孔径分布情况如图 4-6 和表 4-5 所示。引入 MXene 后，BC/BMO/MXene-15 的 BET 表面积达到了 42.906 m²/g，显示出其 BET 比表面积优于 BC/BMO (30.728 m²/g)。在图 4-6 的小插图中，呈

现了样品的孔径分布情况,结果表明,在 0-15 nm 范围内,样品含有丰富的介孔结构,这些介孔为光催化反应提供了充足的反应位点,有助于污染物分子的吸附和迁移,整体上提升了光催化性能。

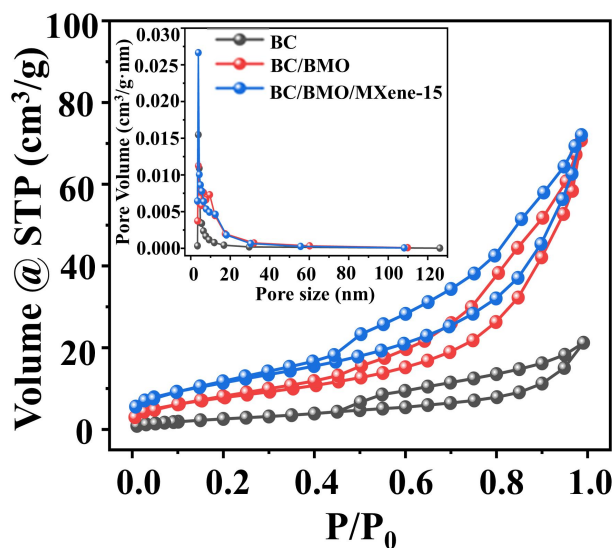


图 4-6 BC、BC/BMO 以及 BC/BMO/MXene-15 的 N₂ 吸附-解吸等温线,插图为相应的孔径分布图

Fig. 4-6 N₂ adsorption-desorption isotherms for BC, BC/BMO, and BC/BMO/MXene-15, with corresponding pore size distributions in the insets

表 4-3 BC、BC/BMO-2 和 BC/BMO/MXene-15 的 BET 表面积和孔隙体积

Table 4-3 BET surface area and pore volume of BC and BC/BMO-2

样品	表面积 (m ² /g)	孔隙体积 (cm ³ /g)
BC	9.161	0.032
BC/BMO	35.283	0.093
BC/BMO/MXene-15	42.906	0.105

4.4.4 复合纤维膜的光电催化性能测试

光催化技术在实际应用中面临的一个巨大挑战是如何在保持高效催化性能的同时,实现对可见光的有效利用以及提高催化剂的稳定性和重复使用性。为了深入探究这一问题,研究了四种不同 BMO 量的 BC/BMO 复合纤维膜(包括 BC/BMO-1、BC/BMO-2、BC/BMO-3 和 BC/BMO-4)在可见光照射下的光催化性能,通过对比分析其催化效率,揭示了材料结构与光催化活性之间的内在关系。在此基础上,进一步构建了基于可见光驱动的光电催化体系,该体系通过优化光生载流子的分离和传输效率,提升了催化性能。在该体系中,研究了在不同外加电压下 BC/BMO/MXene-15 复合膜在可见光下的光电催化性能。此外,还对 BC/BMO/MXene-15 膜的重复使用性进行了研究。

图 4-7 (a) 展示了 BC/BMO-1、BC/BMO-2、BC/BMO-3 和 BC/BMO-4 在 300 W 氙灯下,在可见光下对 RhB 的催化降解性能。首先,随着 BMO 含量的增加,BC/BMO 膜的光催化效率提高,其中 BC/BMO-2 膜在可见光区的光催化活性最高,在可见光下的光催化降解率为 33.96%。在此基础上,BMO 填充了 BC 纤维网络,进一步增加 BMO 可能导致光催化剂之间的接触。一般,若光催化剂出现团聚现象,那么已分离的光生电子

便易于在各光催化剂颗粒之间发生转移，会再次被捕获。BMO-3 和 BC/BMO-4 膜的光催化活性降低的原因是光生电子-空穴对的复合。BCBMO-2 膜在可见光下的光催化降解率为 33.96%。

如图 4-7 (b) 所示，BC/BMO/MXene-15 复合材料的光电催化性能随外加电压呈现显著变化。通过调控外电场强度，可有效引导光生载流子的定向迁移，促进阳极材料中的光生电子经外部回路向阴极转移，从而实现电子-空穴对的空间分离。实验结果表明，在 2 V 偏压下，该复合材料展现出最优的催化性能。然而，随着电压持续升高至 2 V 以上，光生载流子将先参与水的氧化还原反应生成 O_2 和 H_2 ，而非污染物的降解过程。基于此，本研究选取 2 V 作为 RhB 降解的最佳工作电压，在可见光照射下其降解效率达 41.80%。图 4-7 (c, d) 进一步展示了不同反应条件下 BC/BMO/MXene-15 膜的催化性能差异。值得注意的是，分子氧在光催化反应中扮演着双重角色：既可作为活性物种的前驱体，又能有效抑制自由基的复合。因此，向反应体系中持续通入空气可显著提升材料的催化效率。实验数据显示，在 EC、PC、PEC 及 PEC 与 O_2 四种条件下，RhB 的降解率分别为 5.6%、25.3%、39.1% 和 68.8%。特别值得关注的是，BC/BMO/MXene-15 膜展现出光电协同效应，其光电催化降解率达到单一光催化和电催化降解率之和的 1.26 倍。此外，在 O_2 条件下，该材料的催化性能得到进一步提升。在表 4-4 中对比相关文献中光电催化降解 RhB 的催化性能。结果表明，BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜对有机污染物具有良好的光电催化降解性能。

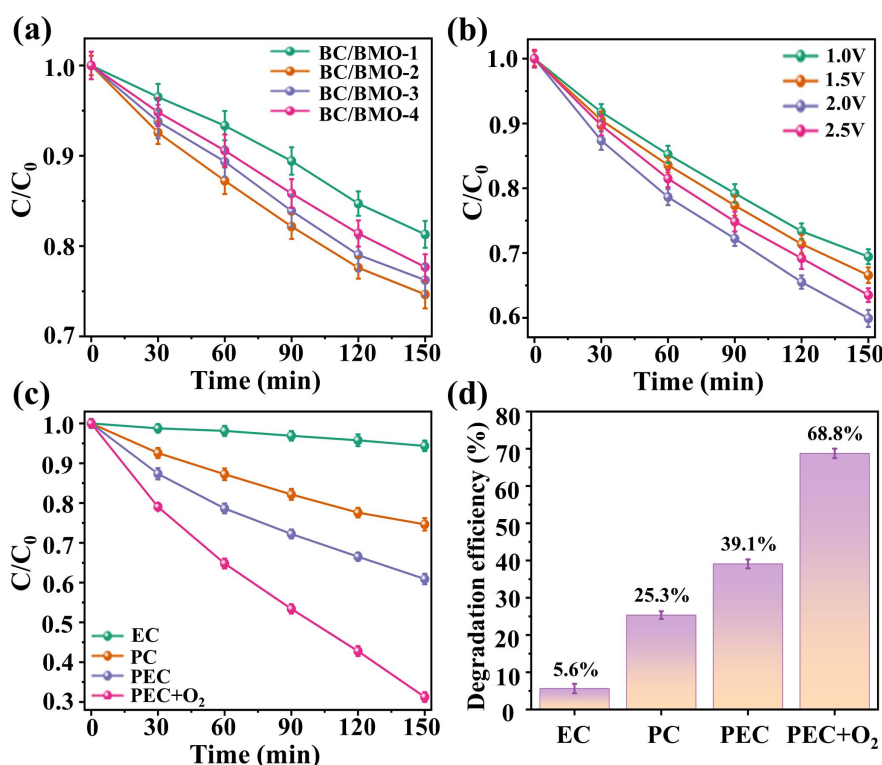


图 4-7(a) BC/BMO 对 RhB 的降解; (b) BC/BMO/MXene-15 对 RhB PEC 降解; (c) BC/BMO/MXene-15 对 RhB 在不同条件下的降解行为及 (d) 相应降解率

Fig. 4-7 (a) Degradation of RhB by BC/BMO under visible light; (b) PEC degradation of RhB by BC/BMO/MXene-15 under visible light; (c) Degradation behavior and (d) corresponding degradation rate of RhB under different conditions by BC/BMO/MXene-15

表 4-4 不同光催化剂在 PEC 体系中对 RhB 的催化性能比较

Table. 3-4 Comparison of the catalytic performance of different photocatalysts for RhB in the PEC system

样品	光源	RhB 的体积 和浓度	时间 (min)	降解率 (%)	文献
Bi-Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	Xenon lamp (500 W)	20 ml 10 mg/L	180	80	[118]
Bi ₂ O ₃ /WO ₃	Xenon lamp (300 W)	50 ml 10 mg/L	180	73.4	[119]
Bi ₂ WO ₆ /ITO	Xenon lamp (500 W)	150 ml -	180	87.2	[120]
ZnO:N/EHP	Xenon lamp (500 W)	- 5 mg/L	180	43	[121]
BC/BMO/MXene-15	Xenon lamp (300 W)	50 ml	150	41.8	This work
		25 mg/L		68.8 (+O ₂)	

4.4.5 重复使用性能及光催化降解机理

研究了 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜的重复使用性能和稳定性。如图 4-8 (a) 所示, 在 2V 外加电压、有氧环境及 150min 可见光照射条件下, 对 BC/BMO/MXene-15 膜进行了可重复性测试。经 8 次循环使用后, 复合膜对 RhB 降解效率仍保持在 60% 以上, 证实其具备优异的重复使用特性。图 4-8 (b) 中的 XRD 表征结果显示, 循环实验前后 BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜的晶体结构未发生显著变化, 进一步验证了 BC/BMO/MXene-15 复合材料良好的重复使用性和结构稳定性。

此外, 为了深入研究 BC/BMO/MXene-15/O₂ 系统光催化降解 RhB 的基本机制, 还开展了自由基捕获实验。如图 4-8 (c) 所示, 加入 IPA、p-BQ 和 AO 后, 对 RhB 的降解率分别为 43.2%、36.9% 和 13.5%。这表明在该催化反应中, 活性物种对 RhB 降解的影响程度为 $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$, 其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 起了关键作用。

BC/BMO/MXene 复合材料光电加 O₂ 催化降解罗丹明 B 的机理涉及多个相互作用的过程。在可见光条件下, 由于 BMO 的较小的能带宽度, 可实现对光子的有效捕获并产生电荷载流子。光生电子通过 BMO 与 MXene 之间的异质结界面迅速迁移至 MXene 纳米片层, MXene 的高导电性和丰富的表面官能团不仅加速了电子的传输, 还有效抑制了 BMO 中载流子的复合。与此同时, BMO 价带中的空穴直接氧化 RhB, 或与水分子反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。外加电场则驱动电子向阴极迁移, 促进 O₂ 在 MXene 表面发生电子还原反应, 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H₂O₂。最终, 光生空穴、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性物种与罗丹明 B 发生反应, 导致其降解。



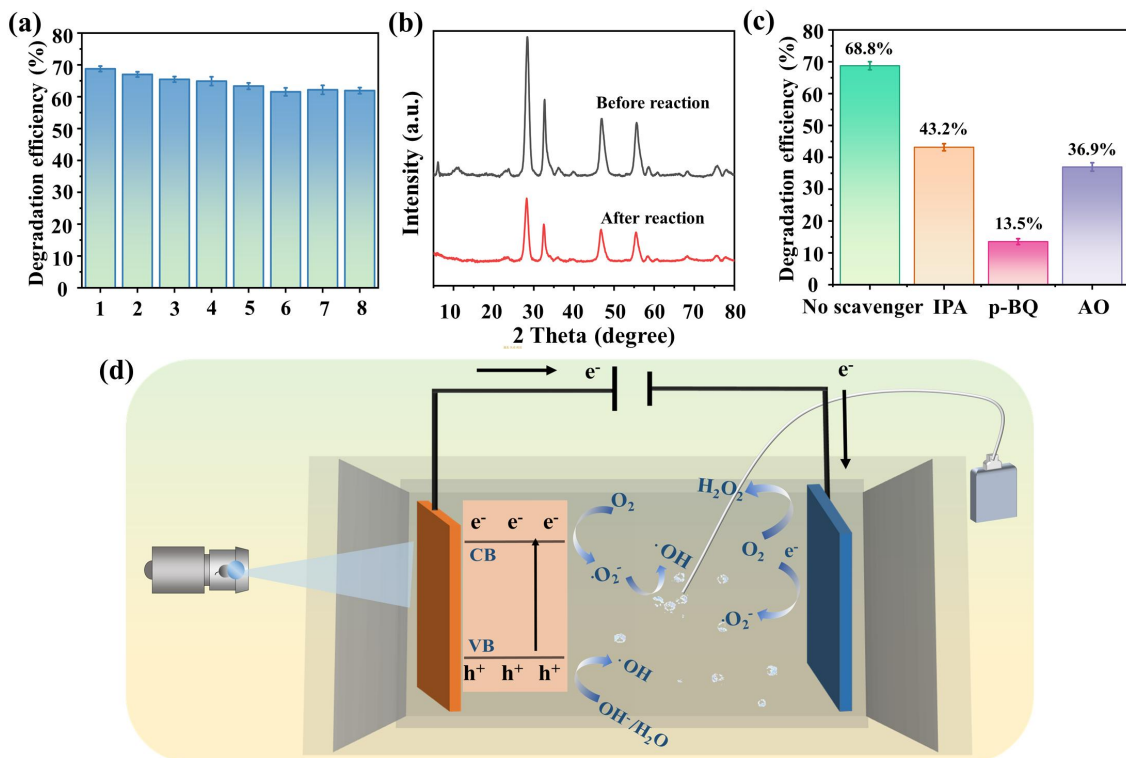
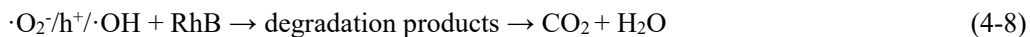


图 4-8 (a) BC/BMO/MXene-15 的可重复使用性能及 (b) 循环测试前后的 XRD 图; (c) 不同自由基捕获剂对 RhB 降解性能的影响; (d) BC/BMO/MXene-15 复合膜降解 RhB 的作用机理示意图
Fig. 4-8 (a) Reusable performance of BC/BMO/MXene-15 and (b) XRD patterns before and after cyclic testing; (c) The influence of different free radical scavengers on the degradation performance of RhB; (d) Schematic diagram of the degradation mechanism of RhB by BC/BMO/MXene-15 composite membrane

4.5 本章小结

本章采用真空辅助抽滤、戊二醛交联和热压处理技术，制备了 BC/BMO 及 BC/BMO/MXene 复合纤维膜。通过光电催化降解实验，系统研究了 BC/BMO/MXene-15 膜在不同外加偏压下的催化性能，并探讨了氧气注入对可见光驱动体系的增效机制。主要研究结果如下：

1、UV-vis DRS 分析表明，MXene 拓宽了 BC/BMO 体系的光响应范围，增强可见光吸收能力。EIS 和 LSV 表征显示，其降低电荷转移电阻、提升光电流密度，显著促进光生载流子分离迁移。加 O_2 时，BC/BMO/MXene-15 膜 150 min 内对 RhB 降解效率达 68.8%，较 EC、PC、PEC 分别提高 12.3、2.71 和 1.76 倍。

2、BC/BMO/MXene-15 复合纤维膜循环稳定性优异，8 次循环后 RhB 降解效率仍超 60%。XRD 分析显示，循环前后材料未发生相变或晶型转变，结构稳定。MXene 降低光生载流子复合率、提升电荷分离效率，优化光催化性能；稳定界面结构增强材料可重复使用性，为环境污染物降解应用提供理论依据。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本研究以 BC 为载体,通过负载 Bi_2MoO_6 构建复合催化材料体系;随后,为提高催化剂的负载量和稳定性,采用化学自聚合法合成 PD,并通过真空抽滤技术制备了 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜;进一步地用戊二醛交联,并通过加入 MXene 材料,构建了 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 光电催化体系,提升有机污染物的降解效率。本研究通过优化催化剂负载方式、引入新型材料以及构建催化体系等策略,有效提升了光催化材料的水处理性能。主要包括:

(1) 通过溶剂热法制备 Bi_2MoO_6 纳米粒子,并采用非原位法将其负载于 BC 基体上,再通过真空辅助抽滤及热压工艺制备 BC/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜。通过 SEM、XRD、FTIR、XPS 和 BET 等表征手段证实了 Bi_2MoO_6 的成功负载。以 RhB 为模型污染物,考察了 PMS 浓度、催化剂投加量及 pH 值对降解性能的影响。实验结果表明,最佳条件下,150 min 内 RhB 降解率达到 88.6%。在不调节 pH 的条件下,经过 5 次循环实验,降解效率仍可达到 80%以上,表明该体系具有良好的稳定性。

(2) 通过生物培养技术和化学自聚合制备了细菌纤维素/聚多巴胺 (BC/PDA) 复合纤维膜,再采用真空辅助抽滤和冷冻干燥法制备了均匀负载 Bi_2MoO_6 光催化材料的 BC/PDA/ Bi_2MoO_6 复合纤维膜。该膜用于催化降解有机污染物。结果表明, Bi_2MoO_6 的最佳添加量为 100 mg, PDA 的最佳添加量为 30 mg。BC/PDA 纤维载体不仅能高效、稳定地负载 Bi_2MoO_6 颗粒,还能通过降低电荷转移阻抗和提高光吸收能力,改善复合膜的光催化性能。此外,BC/PDA 纳米纤维膜具备良好的吸附性能,使得膜催化剂的吸附-光催化耦合反应加快污染物的降解。实验结果显示,在 500 W 氙灯照射和通氧环境下 150 min, BC/PDA/ Bi_2MoO_6 膜对 RhB 的催化降解率提高至 96%,经过 15 次循环后,降解率仍能保持 82%,显示出良好的光催化稳定性。

(3) 利用三维纳米纤维网络将 Bi_2MoO_6 负载在 BC 上,并引入二维 MXene 材料作为电子传输媒介,以协同增强催化活性。随后,通过真空辅助抽滤、戊二醛交联和热压方法制备了 BC/ Bi_2MoO_6 /MXene 复合纤维膜。研究表明, MXene 的引入显著拓宽了材料的光响应范围并增强了可见光吸收能力。通过在光电催化反应中引入氧气,进一步促进了氧化还原反应的进行,显著提高了复合材料的光催化活性和稳定性。实验结果表明, BC/BMO/MXene-15 复合膜在通入 O_2 和 300 W 氙灯照射下,对 RhB 的降解效率在 150 min 内达到 68.8%,相较于原始 BC/BMO 膜 (25.3%) 提升了 2.72 倍。经过 8 次循环实验后,复合膜对 RhB 降解效率仍保持在 60%以上, XRD 表征证实其晶体结构未发生显著变化。这为开发高效、稳定的光催化材料提供了可行策略,同时也为光催化反应器的设计提供了新思路。

5.2 展望

本研究通过制备的细菌纤维素/钼酸铋复合纤维材料在有机污染物降解领域展现出优异的催化性能，其与多元体系的协同作用显著提升了催化效能。然而，考虑到研究过程中遇到的难题与局限性，本人建议可以在以下几个方面进行更深入的探索：

（1）鉴于当前研究用罗丹明 B 模拟污染物，而实际废水成分复杂，后续需将光催化体系用于实际废水处理或以其他不同污染物为研究对象，考察降解效果、稳定性及抗干扰能力，评估其应用潜力。

（2）尽管已对光催化降解机制有一定认识，但组分间复杂相互作用及多因素协同机制仍待深入探究，后续可利用多种表征手段，进一步揭示多因素协同作用机制。

参考文献

- [1] 王艺竹. 钼酸铋/氮化碳负载碳纤维的制备及其光催化性能研究[D]. 黑龙江: 黑龙江大学, 2024.
- [2] Dutta S, Srivastava S K, Gupta A K. Polypyrrole–polyaniline copolymer coated green rice husk ash as an effective adsorbent for the removal of hexavalent chromium from contaminated water [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(7): 2431-43.
- [3] 王涵,唐克,洪新,等.两种形貌纳米 Co_3O_4 的表征及其对喹啉的吸附性能[J].*石油学报(石油加工)*,2025,41(02): 466-476.
- [4] Zhao J, Xu L, Su Y, et al. Zr-MOFs loaded on polyurethane foam by polydopamine for enhanced dye adsorption [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 101: 177-88.
- [5] Cheng K Y, Kaksonen A H, Douglas G B. Sequential in situ hydrotalcite precipitation and biological denitrification for the treatment of high-nitrate industrial effluent [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 172: 373-81.
- [6] Saidulu D, Gupta B, Gupta A K, et al. A review on occurrences, eco-toxic effects, and remediation of emerging contaminants from wastewater: Special emphasis on biological treatment based hybrid systems [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105282.
- [7] Duan X, Sun H, Wang S. Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(3): 678-87.
- [8] Yu J, Tang L, Pang Y, et al. Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation: A two-electron transfer path and key impact factors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118160-118160.
- [9] Yang X, Rosario-Ortiz F L, Lei Y, et al. Multiple Roles of Dissolved Organic Matter in Advanced Oxidation Processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11111-31.
- [10] Hu H, Xu K. Physicochemical technologies for HRP and risk control [M]. *High-Risk Pollutants in Wastewater*. 2020: 169-207.
- [11] Zhao R, Ma T, Zhao S, et al. Uniform and stable immobilization of metal-organic frameworks into chitosan matrix for enhanced tetracycline removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122893-122893.
- [12] Shui Z, Yao L, Pu X, et al. Synthesis of a novel zeolite–activated carbon composite using lithium–silicon–powder waste for ammonia-nitrogen and methylene blue removal[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(33): 14616-14624.
- [13] 游梦思,赵振,陈敏,等.白腐真菌对酸性橙 7 的脱色降解[J].*生物工程学报*,2023,39(08):3436-3450.

- [14] 梁丽华. 藻菌共生生物膜系统修复煤炭矿区污染水体的研究[D].西安: 西北大学, 2012.
- [15] Khan Z U H, Gul N S, Sabahat S, et al. Removal of organic pollutants through hydroxyl radical-based advanced oxidation processes [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 267: 115564-115564.
- [16] Saravanan A, Deivayanai V C, Kumar P S, et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook [J]. *Chemosphere*, 2022,308(P3): 136524-136524.
- [17] Koundle P, Nirmalkar N, Momotko M, et al. Tetracycline degradation for wastewater treatment based on ozone nanobubbles advanced oxidation processes (AOPs)—Focus on nanobubbles formation, degradation kinetics, mechanism and effects of water composition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 156236-156236.
- [18] Covinich L G, Bengoechea D, J. Fenoglio R, et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review [J]. *American Journal of Environmental Engineering*, 2014, 4(3): 56-70.
- [19] Chaplin B P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications [J]. *Environ Sci: Processes Impacts*, 2014, 16(6): 1182-203.
- [20] He Y, Zhong D, Xu Y, et al. Preparation of Ti/SnO₂-Sb₂O₄-La/ β -PbO₂ electrode and its electrochemical oxidation performance of dye wastewater [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111378-111378.
- [21] Lei X, Hu S, Liu K, et al. Electrochemical oxidation of Rhodamine B in dye wastewater by a novel boron-doped diamond electrode: parameter optimization and degradation mechanism [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317: 100243.
- [22] Sun Q, Zhao Y, Zhang J, et al. Efficient degradation of antibiotics over Co(II)-doped Bi₂MoO₆ nanohybrid via the synergy of peroxymonosulfate activation and photocatalytic reaction under visible irradiation [J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134807-134807.
- [23] Zhang J, Zhao X, Wang Y, et al. Peroxymonosulfate-enhanced visible light photocatalytic degradation of bisphenol A by perylene imide-modified g-C₃N₄ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 976-85.
- [24] 钱鑫.细菌纤维素基纳米复合光催化凝胶的结构设计及其构效相关性研究[D].西安: 陕西科技大学,2022.
- [25] Fu Q, Wang X-X, He H, et al. A comparative study on the degradation of carbamazepine by UV laser/chlorine and UV laser/PS processes: Performance and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149496.
- [26] Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [27] Chen Y, Wang L, Sun H, et al. Self-assembling TiO₂ on aminated graphene based on

- adsorption and catalysis to treat organic dyes [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539(prepublish):147889.
- [28] Van Thuan D, Ngo H L, Thi H P, et al. Photodegradation of hazardous organic pollutants using titanium oxides-based photocatalytic: A review [J]. *Environmental Research*, 2023, 229: 116000.
- [29] Mohamadpour F, Amani A M. Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(29): 20609-45.
- [30] Chen D, Cheng Y, Zhou N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 268: 121725.
- [31] Ma T, Yang C, Guo L, et al. Refining electronic properties of Bi_2MoO_6 by In-doping for boosting overall nitrogen fixation via relay catalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122643.
- [32] Lin Z, Xu J, Gu H, et al. A review on research progress in photocatalytic degradation of organic pollutants by Bi_2MoO_6 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110911.
- [33] Antonio M R, Teller R G, Sandstrom D R, et al. Structural characterization of bismuth molybdates by X-ray absorption spectroscopy and powder neutron diffraction profile analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(10): 2939-2944.
- [34] You H, Liu S, Ta N, et al. Facet-dependent catalysis of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ for selective oxidation of isobutene to methacrolein [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14(8): 2259-67.
- [35] Cui H, Dong S, Wang K, et al. Synthesis of a novel Type-II $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunction photocatalyst: Excellent photocatalytic performance and degradation mechanism for Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 255: 117758.
- [36] Wang M, You M, Guo P, et al. Hydrothermal synthesis of Sm-doped Bi_2MoO_6 and its high photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 728: 739-46.
- [37] Guo C, Xu J, Wang S, et al. Facile synthesis and photocatalytic application of hierarchical mesoporous Bi_2MoO_6 nanosheet-based microspheres[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(10): 3602-3608.
- [38] Yu T, Li Z, Chen S, et al. Facile Synthesis of Flowerlike Bi_2MoO_6 Hollow Microspheres for High-Performance Supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6): 7355-61.
- [39] Umapathy V, Manikandan A, Arul Antony S, et al. Structure, morphology and opto-magnetic properties of Bi_2MoO_6 nano-photocatalyst synthesized by sol-gel method [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(10): 3271-8.
- [40] Lan Y, Kong Q, Wang D, et al. Construction of highly efficient 0D/2D $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$

heterojunctions for visible-light-driven photodegradation of 1-naphthol [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(2): 2149-56.

[41] Yuan K, Jia H, Chen D, et al. In Situ Synthesis of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ Heterojunction for Efficient Degrading of Persistent Pollutants [J]. *Materials*, 2023, 16(10): 3631.

[42] Xu X, Meng L, Dai Y, et al. Bi spheres SPR-coupled $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ with hollow spheres forming Z-scheme $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterostructure for simultaneous photocatalytic decontamination of sulfadiazine and Ni(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120953.

[43] Govinda raj M, Vijayakumar E, Neppolian B, et al. Influence of Ag nanoparticles anchored on protonated g- C_3N_4 - Bi_2MoO_6 nanocomposites for effective antibiotic and organic pollutant degradation [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(41): 25511-23.

[44] Yang G, Liang Y, Zheng H, et al. Fe-polyoxometalate nanodots decorated Bi_2MoO_6 nanosheets with dominant $\{0\ 1\ 0\}$ facets for photo-Fenton degradation of antibiotics over a wide pH range: Mechanism insight and toxicity assessment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123167.

[45] Feng Q, Zhou J, Zhang Y. Coupling Bi_2MoO_6 with persulfate for photocatalytic oxidation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(21): 19108-18.

[46] Guo J, Shen C-H, Sun J, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ p-n heterostructure composites for the degradation of norfloxacin under visible light irradiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118109.

[47] Dayal M S, Catchmark J M. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 144: 447-53.

[48] Sulaeva I, Henniges U, Rosenau T, et al. Bacterial cellulose as a material for wound treatment: Properties and modifications. A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(8): 1547-71.

[49] Chen C, Ding W, Zhang H, et al. Bacterial cellulose-based biomaterials: From fabrication to application [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118995.

[50] Liu Y, Liu H, Guo S, et al. A review of carbon nanomaterials/bacterial cellulose composites for nanomedicine applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 323: 121445.

[51] Chatterjee S, Sharma S, Prasad R K, et al. Cellulase Enzyme based Biodegradation of Cellulosic Materials: An Overview [J]. *South Asian Journal of Experimental Biology*, 2016, 5(6): 271-82.

[52] Shah N, Ul-Islam M, Khattak W A, et al. Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1585-98.

[53] Ahmed J, Gultekinoglu M, Edirisinghe M. Bacterial cellulose micro-nano fibres for wound healing applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 41: 107549.

- [54] Betlej I, Zakaria S, Krajewski K J, et al. Bacterial Cellulose - Properties and Its Potential Application [J]. Sains Malaysiana, 2021, 50(2): 493-505.
- [55] Zhang B-x, Yu H, Zhang Y, et al. Bacterial cellulose derived monolithic titania aerogel consisting of 3D reticulate titania nanofibers [J]. Cellulose, 2018, 25(12): 7189-96.
- [56] Qian X, Xu Y, Xu Y. Bacterial cellulose based TiO_2 -CdS nanocomposite gel with enhanced photocatalytic activity for adsorptive degradation of cationic dye [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 127873.
- [57] Libbrecht W, Verberckmoes A, Thybaut J W, et al. Soft templated mesoporous carbons: Tuning the porosity for the adsorption of large organic pollutants [J]. Carbon, 2017, 116: 528-46.
- [58] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2010, 159(2): 189-97.
- [59] Winkler M-K H, Meunier C, Henriot O, et al. An integrative review of granular sludge for the biological removal of nutrients and recalcitrant organic matter from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 489-502.
- [60] Cai Q, Hu J. Effect of UVA/LED/ TiO_2 photocatalysis treated sulfamethoxazole and trimethoprim containing wastewater on antibiotic resistance development in sequencing batch reactors [J]. Water Research, 2018, 140: 251-60.
- [61] Ao X, Li Z, Zhang H. A comprehensive insight into a rapid degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate enhanced UV-A LED/g- C_3N_4 photocatalysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 356: 131822.
- [62] Sun S, Li J, Ding H, et al. Engineered tourmaline/g- C_3N_4 composites for photocatalytic Fenton-like oxidation: Synergy of spontaneous interface polarization and surface iron circulations induced by minerals [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141718.
- [63] Shao M, Ning F, Wei M, et al. Hierarchical Nanowire Arrays Based on ZnO Core-Layered Double Hydroxide Shell for Largely Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 24(5): 580-6.
- [64] Li G, Nandgaonkar A G, Wang Q, et al. Laccase-immobilized bacterial cellulose/ TiO_2 functionalized composite membranes: Evaluation for photo- and bio-catalytic dye degradation [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 89-98.
- [65] 李增贝. Pt- TiO_2 @BC 的合成及其对染料光催化降解和吸附性能研究[D].太原: 中原工学院, 2023.
- [66] Zhu L, Zhang W D, Chen C H, et al. Solvothermal synthesis of bismuth molybdate hollow microspheres with high photocatalytic activity [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2011, 11(6): 4948-56.
- [67] Li S, Hu S, Zhang J, et al. Facile synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles anchored on Bi_2MoO_6

microflowers with improved visible light photocatalytic activity [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 497: 93-101.

[68] Li L, Zhong D, Xu Y, et al. A novel superparamagnetic micro-nano-bio-adsorbent PDA/Fe₃O₄/BC for removal of hexavalent chromium ions from simulated and electroplating wastewater [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(23): 23981-93.

[69] Yuan Z, Yin H, Zheng M, et al. Biodegradable, robust, and conductive bacterial cellulose @PPy-P macrofibers as resistive strain sensors for smart textiles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 349(PB): 122963-122963.

[70] Hu S, Wang T, Shao Z, et al. Brassinosteroid Biosynthetic Gene SlCYP90B3 Alleviates Chilling Injury of Tomato (*Solanum lycopersicum*) Fruits during Cold Storage [J]. *Antioxidants*, 2022, 11(1): 115.

[71] Xie R, Fan J, Fang K, et al. Hierarchical Bi₂MoO₆ microsphere photocatalysts modified with polypyrrole conjugated polymer for efficient decontamination of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2022, 286(Pt 1): 131541.

[72] Sasikala V, Sarala S, Karthik P, et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine-B and Crystal Violet in wastewater: a sustainable approach using bismuth molybdate [J]. *Emergent Materials*, 2024: 1-12.

[73] Raja A, Kang M, Im Y, et al. Effective photocatalytic hydrogen generation and degradation for single cobalt and tungsten metal atom oxide anchored on titanium dioxide-bismuth molybdate-reduced graphene oxide [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 480: 144114.

[74] Charurungsipong P, Than-ardna B, Manuspiya H. A novel polydopamine-coated bacterial cellulose/g-C₃N₄ membrane for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 283: 137738.

[75] Phuruangrat A, Keereesaensuk P-O, Karthik K, et al. Synthesis of Ag/Bi₂MoO₆ Nanocomposites Using NaBH₄ as Reducing Agent for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis of Rhodamine B [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 30(2): 322-9.

[76] Yang Q, Zhai Y, Xu T, et al. Facile fabrication of Se BiOBr photocatalyst immobilized on palm bark with enhanced visible light photocatalytic performance for estradiol degradation [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 130: 127-35.

[77] Yang F, Shen Y, Cen Z, et al. In situ construction of heterostructured bimetallic sulfide/phosphide with rich interfaces for high-performance aqueous Zn-ion batteries [J]. *Science China Materials*, 2022, 65: 356-363.

[78] Li S, Chen J, Hu S, et al. A novel 3D Z-scheme heterojunction photocatalyst: Ag₆Si₂O₇ anchored on flower-like Bi₂WO₆ and its excellent photocatalytic performance for the degradation of toxic pharmaceutical antibiotics [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(2):

529-41.

[79] Li S, Zhang J, Hu S, et al. Synthesis of flower-like Ta₃N₅-Au heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1137-44.

[80] Luo Y, Li C, Liu Z, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate (PMS) by CNN@NH₂-MIL-101(Fe) Z-scheme heterojunction for phthalates degradation under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148683.

[81] Xu M, Lu M, Yang Y, et al. Efficient degradation of pollutants by Bi₂WO₆/BiOCl heterojunction activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112156.

[82] Yi J, Zeng H, Lin H, et al. Fabrication of direct Z-scheme Ag₂O/Bi₂MoO₆ heterostructured microsphere with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 935: 168151.

[83] Dai Z X, Zhang L Y, Ruan C L, et al. Synthesis of Ag/Bi₂MoO₆ composite nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of RhB solution [J]. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2022, 17(1): 179-91.

[84] Zhang P, Yi Y, Yu C, et al. High photocatalytic activity of lanthanum doped Bi₂MoO₆ nanosheets with exposed (0 0 1) facets [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(10): 8617-29.

[85] Du X, Wan J, Jia J, et al. Photocatalytic degradation of RhB over highly visible-light-active Ag₃PO₄-Bi₂MoO₆ heterojunction using H₂O₂ electron capturer [J]. Materials & Design, 2017, 119: 113-123.

[86] Li Y, Li M, Zhu C, et al. Main factors for photocatalytic degradation of rhodamine B by MoS₂ activated PMS [J]. Materials Letters, 2023, 341: 134191.

[87] Liu Y, Guo H, Zhang Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by BiVO₄ under visible light for degradation of Rhodamine B [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 653: 101-7.

[88] Ji F, Li C, Liu Y, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Cu/ZSM₅ for decolorization of Rhodamine B [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 135: 1-6.

[89] Zhan X, She Z, Yue Z, et al. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B via Fe-g-C₃N₄ Activated Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes and the Synergistic Mechanism [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2024, 41(1): 271-83.

[90] Du X, Wan J, Jia J, et al. Photocatalytic degradation of RhB over highly visible-light-active Ag₃PO₄-Bi₂MoO₆ heterojunction using H₂O₂ electron capturer [J]. Materials & Design, 2017, 119: 113-23.

[91] Brandes R, Trindade E C A, Vanin D F, et al. Spherical Bacterial Cellulose/TiO₂ Nanocomposite with Potential Application in Contaminants Removal from Wastewater by Photocatalysis [J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(9): 1861-8.

- [92] Liu Y, Chen L, Yuan Q, et al. A green and efficient photocatalytic route for the highly-selective oxidation of saturated alpha-carbon C–H bonds in aromatic alkanes over flower-like Bi₂WO₆ [J]. Chemical Communications, 2016, 52(6): 1274-7.
- [93] Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous beta-cyclodextrin polymer [J]. Nature, 2016, 529(7585): 190-4.
- [94] Wang M, Cui Z, Yang M, et al. Core/shell structured CdS/polydopamine/TiO₂ ternary hybrids as highly active visible-light photocatalysis [J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 544: 1-7.
- [95] Xu Z, Miyazaki K, Hori T. Fabrication of polydopamine-coated superhydrophobic fabrics for oil/water separation and self-cleaning [J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 243-51.
- [96] 赵玲玲.细菌纤维素基功能性纳米纤维膜的制备及其离子吸附性能研究[D].安徽: 安徽工程大学, 2022.
- [97] Qin Z, Liu W, Chen H, et al. Preparing photocatalytic paper with improved catalytic activity by in situ loading poly-dopamine on cellulose fibre [J]. Bulletin of Materials Science, 2019, 42(2): 54.
- [98] Zhao P, Qin N, Ren C L, et al. Surface modification of polyamide meshes and nonwoven fabrics by plasma etching and a PDA/cellulose coating for oil/water separation [J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 883-91.
- [99] Pan S, Zhang X, Qian J, et al. A new strategy to address the challenges of nanoparticles in practical water treatment: mesoporous nanocomposite beads via flash freezing [J]. Nanoscale, 2017, 9(48): 19154-61.
- [100] Li S, Chen J, Hu S, et al. Facile construction of novel Bi₂WO₆/Ta₃N₅ Z-scheme heterojunction nanofibers for efficient degradation of harmful pharmaceutical pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126165.
- [101] Li S, Shen X, Liu J, et al. Synthesis of Ta₃N₅/Bi₂MoO₆ core-shell fiber-shaped heterojunctions as efficient and easily recyclable photocatalysts [J]. Environmental Science: Nano, 2017, 4(5): 1155-67.
- [102] Li S, Wang C, Liu Y, et al. Photocatalytic degradation of antibiotics using a novel Ag/Ag₂S/Bi₂MoO₆ plasmonic p-n heterojunction photocatalyst: Mineralization activity, degradation pathways and boosted charge separation mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128991.
- [103] Zuo G, Wang Y, Teo W L, et al. Enhanced photocatalytic water oxidation by hierarchical 2D-Bi₂MoO₆@2D-MXene Schottky junction nanohybrid [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126328.
- [104] Zhang J, Tao H, Wu S, et al. Enhanced durability of nitric oxide removal on TiO₂ (P25) under visible light: Enabled by the direct Z-scheme mechanism and enhanced structure

- defects through coupling with C_3N_5 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 296: 120372
- [105] Yang F, Shen Y, Cen Z, et al. In situ construction of heterostructured bimetallic sulfide/phosphide with rich interfaces for high-performance aqueous Zn-ion batteries [J]. *Science China Materials*, 2021, 65(2): 356-63.
- [106] Li S, Dong K, Cai M, et al. A plasmonic S-scheme Au/MIL-101(Fe)/BiOBr photocatalyst for efficient synchronous decontamination of Cr(VI) and norfloxacin antibiotic [J]. *eScience*, 2024, 4(2): 100208.
- [107] Li S, Yan R, Cai M, et al. Enhanced antibiotic degradation performance of $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi_2MoO_6$ S-scheme photocatalyst by carbon dot modification [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 164: 59-67.
- [108] Rajabi H R, Farsi M. Quantum dot based photocatalytic decolorization as an efficient and green strategy for the removal of anionic dye [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 31: 478-86.
- [109] Shamsipur M, Rajabi H R. Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: effect of ferric ion doping [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2014, 122: 260-7.
- [110] Zhang M, Shao C, Mu J, et al. Hierarchical heterostructures of Bi_2MoO_6 on carbon nanofibers: controllable solvothermal fabrication and enhanced visible photocatalytic properties [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(2): 577-84.
- [111] Da Silva Lacerda V, López-Sotelo J B, Correa-Guimarães A, et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 155: 67-76.
- [112] Li H, Hou W, Tao X, et al. Conjugated polyene-modified Bi_2MoO_6 (MMo or W) for enhancing visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172-173: 27-36.
- [113] Zou J-P, Luo S-L, Zhang L-Z, et al. One-pot solvothermal syntheses of ternary heterostructured $TiO_2-Bi_2MoO_6/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55}$ controllable in terms of composition, morphology and structure: Materials of high visible-light driven photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141: 608-18.
- [114] 徐旭冉.细菌纤维素基功能复合材料的结构设计及其性能研究[D].南京: 南京理工大学, 2022.
- [115] Zeng X, Zhao C, Jiang X, et al. Functional tailoring of multi-dimensional pure MXene nanostructures for significantly accelerated electromagnetic wave absorption[J]. *Small*, 2023, 19(41): 2303393.
- [116] Zhang J, Xia L, Yang L, et al. Ti_3C_2Tx MXene nanobelts with alkali ion intercalation: Dual-purpose for enhanced lithium-ion batteries and microwave absorption[J]. *Carbon*, 2025:

120148.

[117] Liu Q, Yu Z, Liang D, et al. Elemental imprinting-induced interfacial growth strategy to bridge g-C₃N₄ and Bi₂MoO₆ with engineering rapid electron transfer pathway for efficient visible light-driven photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 154057.

[118] Liu Z , Wang Q , Tan X ,et al. Solvothermal preparation of Bi/Bi₂O₃ nanoparticles on TiO₂ NTs for the enhanced photoelectrocatalytic degradation of pollutants[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 815:152478.

[119] Jiang T, Cheng L, Han Y, et al. One-pot hydrothermal synthesis of Bi₂O₃-WO₃ p-n heterojunction film for photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116428.

[120] Li, J., Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., et al. Efficient visible light degradation of rhodamine B by a photo-electrochemical process based on a Bi₂WO₆ nanoplate film electrode. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(18), 6832-6836.

[121] Reis R Y N, Lima A E B, Costa M J S, et al. Enhanced photoelectrocatalytic performance of ZnO films doped with N₂ by a facile electrochemical method [J]. Surfaces and Interfaces, 2020, 21: 100675.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

1、发表论文

- [1] **Tao Y**, Wu D, Sarkodie B, et al. Preparation of BC/PDA/Bi₂MoO₆ composite nanofiber membranes and efficient removal of organic pollutants from wastewater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 702: 134809.
- [2] **Tao Y**, Wu D, Feng Q, et al. Activation of bacterial cellulose/bismuth molybdate composite fibrous membrane for PMS degradation of Rhodamine B under visible light conditions. International Journal of Biological Macromolecules, 2025 (已返修)
- [3] Han X, **Tao Y**, Xu C, et al. Electrospinning of n-hemin/PAN Nanocomposite Membranes and Its Photo-Enhanced Enzyme-like Catalysis[J]. Polymers, 2022, 14(23): 5135.
- [4] 韩旭, **陶云**, 赵磊, 等. 金属螯合三维交联结构聚丙烯腈中空纤维膜的制备及其自清洁性能[J]. 复合材料学报, 2023, 40(10):5840-5847.
- [5] Mao Z, Wu D, Sarkodie B, **Y Tao**, et al. Scalable, acid-resistant polyaniline deposited amidoxime PAN nanofibers for efficient adsorption and detoxification of Cr (VI) wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 496, 12(5): 113153.

2、主持和参与项目

- [1] 2022-2024 年**主持**安徽工程大学先进纤维研究中心开放课题一基于 AOPAN/PU 纳米纤维膜光酶耦合体系的构建及其协同催化机制研究, 2023AFMC17;
- [2] 2023 年度**参与**安徽省基金一无针式电纺规模化制备高通量 PVA 纳米纤维超滤膜关键技术开发及机理研究 (第 14 位)
- [3] 2023.09.22-2024.09.30 **参与**校企合作项目一新型中空纤维基湖泊净化器开发及其性能研究 (第 7 位)

3、发表专利

- [1] **陶云**, 武丁胜, 凤权。一种细菌纤维素/钼酸铋复合光催化材料的制备方法 (实审, 专利号: 202510125290.0)
- [2] 汪邓兵, 凤权, 武丁胜, 曾海鳌, 李祥林, 李申, 柳巨澜, **陶云**, 孙紫薇, 陈缘。一种高通量、快吸附的吸附膜的制备及吸附应用 (实审, 专利号: CN202410689001.5)
- [3] 武丁胜, 凤权, 刘锁, 曾海鳌, **陶云**, 胡金燕, 陈子秀, 周堂, 赵磊。一种光酶耦合催化材料的制备方法及其应用 (已授权, 专利号: CN202011500725.9)

4、获奖情况

- [1] 2024 学年 国家奖学金
- [2] 2024年12月 第十三届安徽工程大学专利发明与创新大赛 特等奖 (排名第一)
- [3] 2024年8月 第十二届“金三发·当盛”杯 二等奖 (排名第二)
- [4] 2024年8月 安徽省大学生创新大赛 (2024) 铜奖 (排名第二)
- [5] 2024年6月 第十一届“挑战杯·华安证券”安徽省创业计划竞赛 铜奖 (排名第一)
- [6] 2024年6月 第五届全国大学生绿色染整科技创新大赛 三等奖 (排名第二)
- [7] 2024年4月 第十二届“安徽合力杯”校 铜奖 (排名第一)

- [8] 2023年12月 第十二届芜湖大学生专利创新创业大赛 二等奖（排名第二）
- [9] 2023年9月 第九届安徽工程大学互联网+创新创业大赛获得校 一等奖（排名第一）
- [10] 2023年9月 第九届安徽工程大学互联网+创新创业大赛获得校 二等奖（排名第二）
- [11] 2023年8月 第十一届“金三发·当盛”杯 三等奖（排名第二）
- [12] 2023年6月 第三届“外教社·词达人”校 二等奖
- [13] 2023年5月 第六届中国纺织品高校大学生创新创业大赛 二等奖（排名第五）
- [14] 2023年5月 校第四十二期入党积极分子培训班获得 “优秀学员”

致谢

总觉来日方长，却不知岁月清浅，时节如流。三载悠悠，研途漫漫，始于桑落，别于荷月，提笔谢辞，落笔为终。不知不觉写到论文最后一章，意味着研究生生涯进入尾声，感慨良多。入学于 2022 年的一个盛夏，也终于结束在 2025 年的一个盛夏，准备着千言万语，却不知如何言语，但时间似乎回答了所有。

落其实者思其树，学其成时念吾师。感谢我的导师凤权教授，从论文开题到定稿以来给予我耐心的指导和帮助，细致地检查论文并且提出宝贵的修改意见，给予了我极大的包容，跟随老师科研学习的三年中，我在学习、工作和为人处世方面受益良多，在科研遇到困难挫折时，老师会积极开导鼓励我，与我共同探讨科研问题，指引我前行。在此，诚挚感谢老师谆谆教诲，致以崇高的敬意，心存感激。还要感谢先进纤维研究中心课题组武丁胜老师、韩旭老师、汪帝老师等，老师们在学习上和生活中对我的帮助和支持。

感谢师妹、师弟以及课题组的每一位师兄师姐，同门及师弟们在学术上提出的宝贵建议，平日里的互帮互助，是我求学期间弥足珍贵的财富；感谢 321 寝室的小伙伴们生活上的包容与关心，让我拥有了美好的宿舍生活，愿我们都能既有前程可奔赴，亦有岁月可回首！

最后要深深感谢我的爸爸妈妈，不辞辛劳的养育了我，尊重我求学道路上的每一个决定，让我可以无所顾忌的追求所谓的理想，你们永远是我停靠的港湾，最想拥抱的人！

肆载寒暑，无论是喜悦还是酸楚，所有经历，于我都是礼物。所有相遇，于我都是宝藏。借此，祝所有相遇。