蔡 婕,徐源源,文 刚.缺陷氧化钼的制备及其可见光催化控藻机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6343-6352.
Cai J, Xu Y Y, Wen G. Visible-light-active defective MoO_3 for photocatalytic algae inactivation: Preparation and mechanisms [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6343-6352.

缺陷氧化钼的制备及其可见光催化控藻机制研究

蔡 婕,徐源源,文 刚* (西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055)

摘要: 通过水热-热聚合法(未引入外源金属离子)制备 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂,采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)等手段对其物理化学特性进行了表征,并系统探究其光催化除藻效果与作用机理.结果表明:0.2g/L MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂在可见光下照射 6h 后可去除近 98.36%的叶绿素 a;在较宽 pH 值范围内(4.0~11.0)表现出优异控藻效果,且在不同初始藻浓度下仍能保持稳定的除藻性能.猝灭实验证实光催化过程中形成的光生空穴(h^+)、羟基自由基(·OH)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)等活性物质是造成藻细胞失活的关键因素,据此明确了 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化除藻的核心作用机制.

关键词: MoO_3/MoO_{3-x}；可见光；光催化剂；抑藻
中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)11-6343-10

Visible-light-active defective MoO_3 for photocatalytic algae inactivation: Preparation and mechanisms.

CAI Jie, XU Yuan-yuan, WEN Gang* (Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6343~6352

Abstract: This study reveals the mechanism by which MoO_3/MoO_{3-x} photocatalyst inactivate algal cells. The photocatalysts were synthesized via hydrothermal and thermal polymerization methods without introducing foreign metal ions, and their physicochemical properties were characterized using XRD, XPS, SEM, and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic performance for algae removal was evaluated under visible light. Results demonstrated that 98.36% chlorophyll a was removed by 0.2g/L MoO_3/MoO_{3-x} within 6hours and the photocatalyst exhibited effective algal inhibition across a broad pH range (4.0~11.0). Additionally, the photocatalyst maintained stable performance at various initial algal concentrations. Quenching experiments confirmed that photogenerated holes (h^+), hydroxyl radicals (·OH), and superoxide radicals ($\cdot O_2^-$) were the primary reactive species responsible for algal cells inactivation. This result clarifies the core mechanism of MoO_3/MoO_{3-x} in photocatalytic algae removal.

Key words: MoO_3/MoO_{3-x}; visible light; photocatalyst; algae inhibition

目前,水体富营养化引发的藻华暴发已成为全球性生态问题,其发生频率,范围和持续时间仍在不断增加[1].大规模微藻的出现不仅破坏水生生态系统平衡,部分有毒藻类还会释放藻毒素污染水质并通过食物链危害人类健康[2-3].物理法、化学法和生物法是目前常见的控藻方法,但这些传统控藻方法存在成本高、易引发次生风险及效率低等局限性[4].光催化技术作为一种新兴环境修复技术,因其高效控藻能力、环境友好特性、广谱适用性及协同应用潜力近年来在控藻领域备受关注.而我国太阳能资源丰富,开发高效低成本的光催化剂对实现太阳光驱动除藻具有重要意义[6-8].

氧化钼(如 MoO_3、MoO_2 等)作为一种低成本、环境友好的 n 型半导体环保材料,因其独特的结构和光学特性在水处理及光催化领域具有广泛应用[9-10].MoO_3 主要存在正交相(α-MoO_3)、六方相(h-MoO_3)和单斜相(β-MoO_3)3 种不同晶相,有不同的禁带宽度和晶体结构,其中亚稳相的六方相和单斜相比稳定相的正交相有更好的光催化活性[11].此前研究中,发现 MoO_3 的微观结构与缺陷工程对其性能具有关键影响.如闫钰等制备的 h-MoO_3 在优化条件下可降解 94%的初始浓度为 50mg/L 的罗丹明 B[12].陈九菊团队通过超声化学制备的 MoO_3 纳米颗粒较不规则块状相比在自然光下有更强的光吸收

收稿日期: 2025-04-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52570012,52370018);陕西省重点科技创新团队项目(2023-CX-TD-32)
* 责任作者, 教授, hitwengang@163.com

能力[13].研究表明,通过引入氧空位缺陷可以使 MoO_3 具有类贵金属的局部表面等离子体共振效应(LSPR).在实现光谱吸收的同时能够通过电荷局域效应促进反应物分子的吸附和活化[14-15].此外,在构建异质结或复合材料时,氧空位还能通过与复合异质结的协同作用进一步提升 MoO_3 的光催化降解有机污染物的性能[16].

现有针对氧化钼型光催化剂的研究主要集中在染料、污染物的降解[17],对除藻效能及机制的研究较少,且主要聚焦于多元复合催化剂(如氧化钼-金属半导体),缺乏对单一缺陷型氧化钼光催化剂的研究.为此,本研究通过分段水热-热聚合方法,原位合成同质混晶 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂,避免引入外源金属离子的生态风险.采用 XRD/XPS/SEM 等表征方法对其形貌结构和元素组成进行分析.利用铜绿微囊藻作为目标藻种,研究合成 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂的控藻效能,以及不同因素(投量、藻密度、pH 值等)对光催化控藻效能的影响,结合藻细胞扫描电镜图像和钾、钙、镁离子释放探究 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂对藻细胞膜的损伤并对 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化控藻机制进行分析.

1 材料与方法

1.1 化学药品

钼酸铵四水合物($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$)、无水乙醇($CH_3CH_2OH$)(天津科密欧化学试剂有限公司)、硝酸($HNO_3$)(国药集团化学试剂有限公司)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)、对苯醌($C_6H_4O_2$)以及乙二酸四乙酸二钠(EDTA-2Na)(上海麦克林生化科技股份有限公司).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 MoO_3 的制备 采取传统的水热制备法将四水合钼酸铵($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$)溶于蒸馏水中(一定固液比条件下).搅拌的同时加入硝酸滴定,将溶液的 pH 值调整至 1.0,产生白色沉淀,继续搅拌 1h.最后,将溶液转移到 100mL 的不锈钢高压反应釜中,在 160℃下保持 12h.冷却至室温后,用蒸馏水洗涤过滤得到白色粉末,80℃下干燥 6h 得到 MoO_3[18].

1.2.2 MoO_3/MoO_{3-x} 的制备 将适量$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 和已制得 MoO_3 粉末在管式炉中 450℃(升温速度 5~10℃/min)退火煅烧 2h,得到带有氧空位缺陷的 MoO_3/MoO_{3-x}.

1.2 催化剂表征

光催化剂的主要表征手段有:扫描电子显微镜(国仪量子 SEM3200),透射电子显微镜(TEM,Talos F200X)观察样品的表面形态;采用 X 射线光电子能谱(XPS,美国-Thermo Fisher Scientific-K-Alpha)分析材料的元素组成、价态分布;X 射线多晶衍射(XRD,德国-Bruker-D8Advance)对材料的元素组成和状态进行物相组成分析,扫描角度 5~90°,扫描速率 10°/min;紫外-可见光谱(UV-VIS)(美国安捷伦 Cary5000)在 200~800nm 范围内扫描样品,对材料的带隙宽度进行分析.

1.3 光催化实验

1.3.1 实验装置 光催化反应实验在光化学反应器(杭州菲跃仪器有限公司 FY-GHX1)中进行,反应器中间为 500W 氙灯(杭州菲跃 FY-1),外加紫外截止滤光片($(\lambda>400nm)$滤去紫外波段,以消除紫外光对实验中藻细胞的影响.打开灯开始光催化反应,过程中通过开启冷却循环水系统保证反应温度保持 20~25℃,反应试管下部采用磁力搅拌器模拟实际水体中的轻微扰动.

1.3.2 藻种培养 实验受试藻种为从中国科学院水生生物研究所购置的铜绿微囊藻,培养基为 BG-11,在恒温光照培养箱内(上海一恒 LRH),设置温度 25℃,光照强度 1000lx,光照和黑暗周期 12h 交替,培养基和锥形瓶经过 120℃灭菌,透气封口膜防止藻液污染,每日固定摇动 2~3 次防止细胞贴壁生长,保证细胞长势良好,并持续监测细胞生长周期.

1.3.3 实验设置 选择处于对数生长期的铜绿微囊藻,高速冷冻离心机(湖南湘仪 H1850R)4500r/min 离心 10min 后弃去培养基,使用紫外可见分光光度计(中国尤尼柯 UV2600A)测定藻液在 680nm 波长处的吸光度(OD_{680}).采用磷酸盐缓冲液(pH=7.2)稀释藻细胞浓度至 2.2×10^6cells/mL(OD_{680}=0.2),取稀释后的藻液 100mL 置于试管中,加入 0.02g 光催化剂,每 1h 取样在显微镜下计数铜绿微囊藻细胞的浓度变化,并测定溶液中的叶绿素 a 含量变化,具体步骤如下:(1)真空抽滤得到滤有藻细胞的滤膜;(2)滤膜剪碎后加入 10mL 无水乙醇于离心管中避光超声,置于-4℃冰箱提取 12h;(3)于 10000r/min、4℃下离心 10min 后再提取上清液到 1cm 比色皿中,分光光度计测定 OD_{630}、OD_{645}、OD_{663}、OD_{750},根据式(1)计算

叶绿素 a 含量:

$$\text{Chl a}(\mu g/L) = V_1 \cdot \frac{11.64\times(D_{663}-D_{750})}{V\cdot L} + V_1 \cdot \frac{-2.16\times(D_{645}-D_{750})+0.1\times(D_{630}-D_{750})}{V\cdot L} \quad (1)$$

式中:V 为藻液体积;V_1 为定容体积;L 为测定比色皿光程.

按式(2)计算除藻效率 R:

$$R = (1-C_t/C_0)\times 100\% \quad (2)$$

式中:C_t 为经过光催化处理 t 小时的藻细胞叶绿素 a 含量;C_0 为初始藻细胞叶绿素 a 含量.

2　结果与讨论

2.1　光催化剂的表征

2.1.1　SEM 和 TEM 分析　采用 SEM 和 TEM 观察光催化材料的形貌特征,如图 1(a)和(b)所示,MoO_3 和 MoO_{3-x} 分别呈现近似棱柱状和片状结构,复合光催化材料中有较多小六棱柱,长度在 5~30μm 范围内(平均值约为 10μm),直径在 3~30μm(平均值 5μm)之间,长度/直径约为 5,材料表面相对光滑,与相关文献中[19]制备生长出的 MoO_3 相一致,大部分颗粒呈现出均匀光滑表面.

图 1(b)呈现出明显的片状结构,说明由水热法制备出的 α−MoO_3 在加入钼酸铵二次高温煅烧后出现 h−MoO_{3-x},这证明该过程中 MoO_3 出现了一定的相变行为导致混晶形成,有研究表明混晶比纯相有更优越的性能[20].如图 1(c)(d)所示,复合材料 MoO_3/MoO_{3-x} 样品中片状和棱柱状紧密接触,证实异相同质结 MoO_3/MoO_{3-x} 的成功复合,同质结的构建有助于半导体材料中光生电子转移,加快光生电荷和光致空穴的分离.如图 1(e)~(f)所示为 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂 EDX 扫描图,结果表明 Mo 和 O 元素在材料中均匀分布,MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂的 TEM 图像(图 1(g)~(i))可以更清晰的观察到片状结构与棱柱状结构之间紧密连接,这种独特的微观结构证实了同质材料构建的稳定性,与此同时也增强了该样品的光催化活性性能.

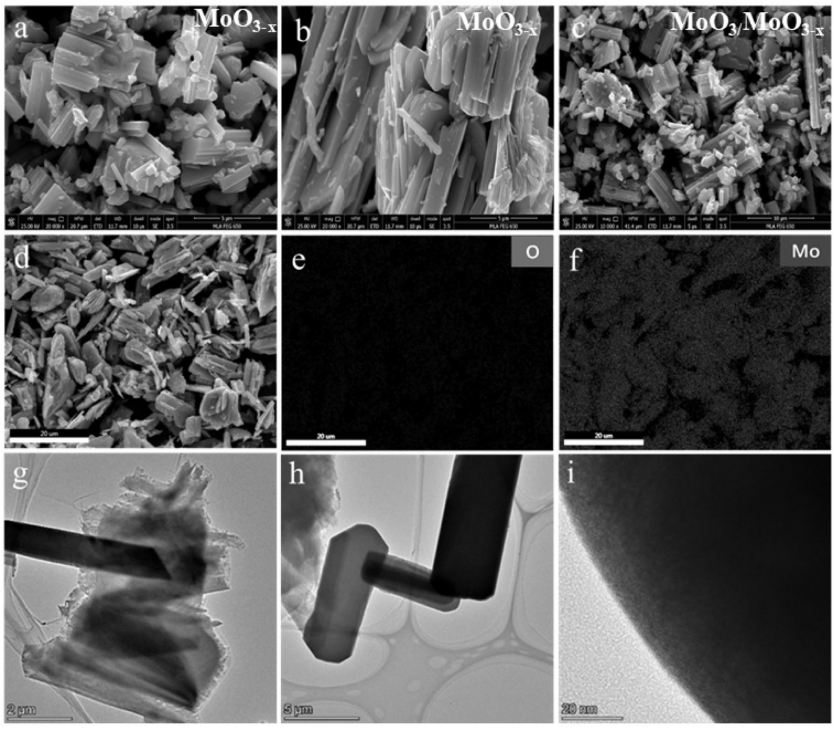


图 1　光催化材料的扫描电镜、EDX 图及透射电镜图

Fig.1　Scanning electron microscopy, EDX and transmission electron microscopy of the photocatalytic materials

2.1.2　X−射线衍射(XRD)谱图分析　如图 2(a)所示,制备的 MoO_3 粉体样品的衍射特征峰与六方相的三氧化钼(PDF#21−0569)相吻合,表明成功合成了六方相的三氧化钼.钼酸铵直接煅烧产物(MoO_{3-x})的衍射峰与正交相三氧化钼(PDF#76−1003)匹配,而 MoO_3/MoO_{3-x} 样品,其衍射峰呈现正交相和六方相三氧化钼的叠加特征说明成功合成含两种晶型的三氧化钼混合样品[28].将水热法得到的结晶性良好

的 MoO_3 与钼酸铵再次进行煅烧后,制备出的 MoO_3/MoO_{3-x} 衍射峰强度相对较弱,说明 MoO_{3-x} 中氧缺陷的存在导致其结晶度降低.由此可见成功制备了引入氧空位的异相混晶 MoO_3 复合材料.值得注意的是,与原始 MoO_3 的 XRD 谱图相比,MoO_{3-x} 衍射峰向低角度移动,说明 MoO_{3-x} 的面间距增加,这可能是由于相比 MoO_3,MoO_{3-x} 中引入了氧空位[29].

2.1.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析 通过 XPS 对材料的电子结构和价态进行分析,如图 2(b)所示为光催化材料的 XPS 谱图.在 233eV(Mo 3d)、284eV(C 1s)、399eV、416eV(Mo 3p) 和 530.91eV (O 1s)、975.19eV(O KL1)处观察到 6 个明显的特征峰.证实了材料中 Mo 和 O 元素的共存,这与前述 EDX 分析结果具有较好的一致性.此外,对材料的 Mo、O 元素谱图进行分峰拟合,结果如图 2(c)、(d)所示.图 2(c)中位于 233.22 和 236.27eV 处的特征峰(峰面积 67.44%)对应于 $Mo^{6+}3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$[30],位于 231.82 和 235.09eV 处的特征峰(峰面积 24.53%)对应于 $Mo^{5+}3d_{5/2}$ 和 $Mo^{5+}3d_{3/2}$,Mo^{5+}特征峰的存在归因于氧缺陷的形成[32].此前有研究表明[33]Mo^{5+} 的存在导致其产生表面等离子体共振(LSPR)效应强化光催化活性.Mo^{4+}在 229.07 和 233.02eV 处(峰面积 8.02%).图 2(d)为一个宽的不对称峰,拟合后呈现出 531.07eV(峰面积 80.23%)处的特征峰归属于晶格氧,532.34eV(峰面积 19.77%)处的特征峰属于氧空位,这是富缺陷氧化物的典型特征,并采用 ESR 进一步验证缺陷氧空位存在[35],如图 1(d). XPS 拟合的结果进一步证明了缺陷氧化钼混晶材料的成功制备.

2.1.4 紫外−可见吸收光谱分析 如图 2(e)所示,MoO_3 的吸收带边为 430nm,单一 MoO_{3-x} 可见光区吸收范围 200~800nm,但 MoO_3/MoO_{3-x} 的吸收边界出现明显红移,带边位置扩大,且吸收光谱也表明了氧空位的出现,结合其光吸收范围的增加,表明复合后 MoO_3 在可见光区的光吸收能力增强,拓展了其光响应范围.这一现象表明 MoO_3/MoO_{3-x} 比单一材料光催化活性更高.以$(\alpha h\nu)^2$ 对 hν 作图计算得到图 2(f),可得到 MoO_{3-x} 禁带宽度 2.85eV.MoO_{3-x} 的禁带宽度比 MoO_3 的(E_g=3.08eV)明显窄化,MoO_3/MoO_{3-x} 复合制备后出现禁带宽度减小的现象(E_g=2.59eV), 带隙的减小意味着光催化剂能吸收更低能量(即波长更长)的光子,从而在更宽的光谱范围内发挥作用,有利于光吸收能力的增强和载流子复合率的降低,可有效利用可见光.

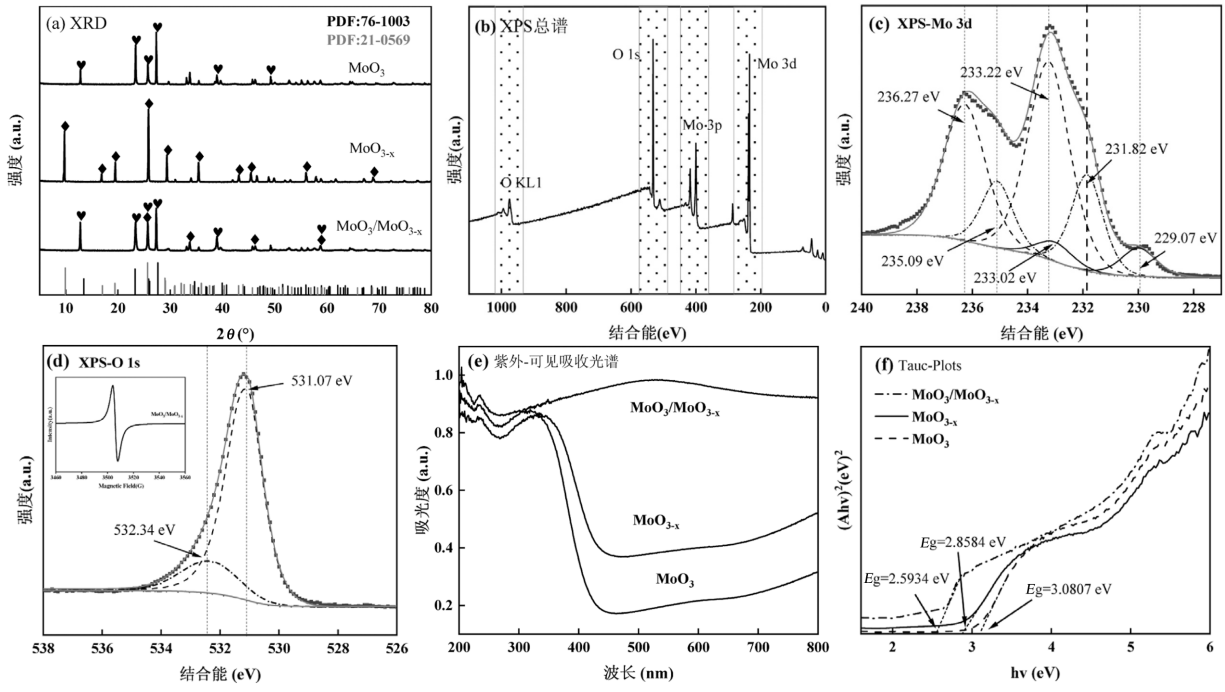


图 2 光催化材料 MoO_3/MoO_{3-x} 的特性谱

Fig.2 Structural and optical characterization of MoO_3/MoO_{3-x}

2.2 光催化剂的除藻效能

2.2.1 光催化剂对铜绿微囊藻的去除性能 图 3(a)

所示为材料的除藻效率,在不投加任何材料的空白对照组中,光照 6h 后藻细胞未出现明显损伤,藻细胞去除率约为 5%,在单独的 MoO_3 和 MoO_{3-x} 的作用下,叶绿素 a 的浓度分别下降了 30%和 50%,这说明 MoO_3 和 MoO_{3-x} 在可见光下对藻细胞存在一定的生长抑制作用,但除藻效率低下.相比之下,复合材料 MoO_3/MoO_{3-x} 在可见光下表现出最高的光催化性能,4h 后的叶绿素 a 去除率高达 97%,反应 6h 后叶绿素 a 去除率可达到 98.36%.图 3(b)的动力学拟合更加直观的展示出 MoO_3/MoO_{3-x} 的 k 值远高于单一 MoO_3、MoO_{3-x} 及对照组,表明可见光下复合材料 MoO_3/MoO_{3-x} 可有效除藻.此前研究发现块状 MoO_3 除藻效果不佳,与本研究实验结果基本一致.这主要是因为其主要吸收紫外光(<420nm),有研究将其制备为超薄形貌后紫外光照射 3h 其除藻率可达到 90%,其他研究靠引入其他金属或非金属半导体材料如 g-C_3N_4、ZnO 等提升效率, 可达到 90%以上去除率[36],但本材料使用单一前驱体制备,利用不同晶相的光催化活性差异,结合氧空位实现协同作用,与其他研究相比,可用光源范围更广,效果更稳定,同质材料复合的成本更低,制备流程简便,生态风险大幅降低.

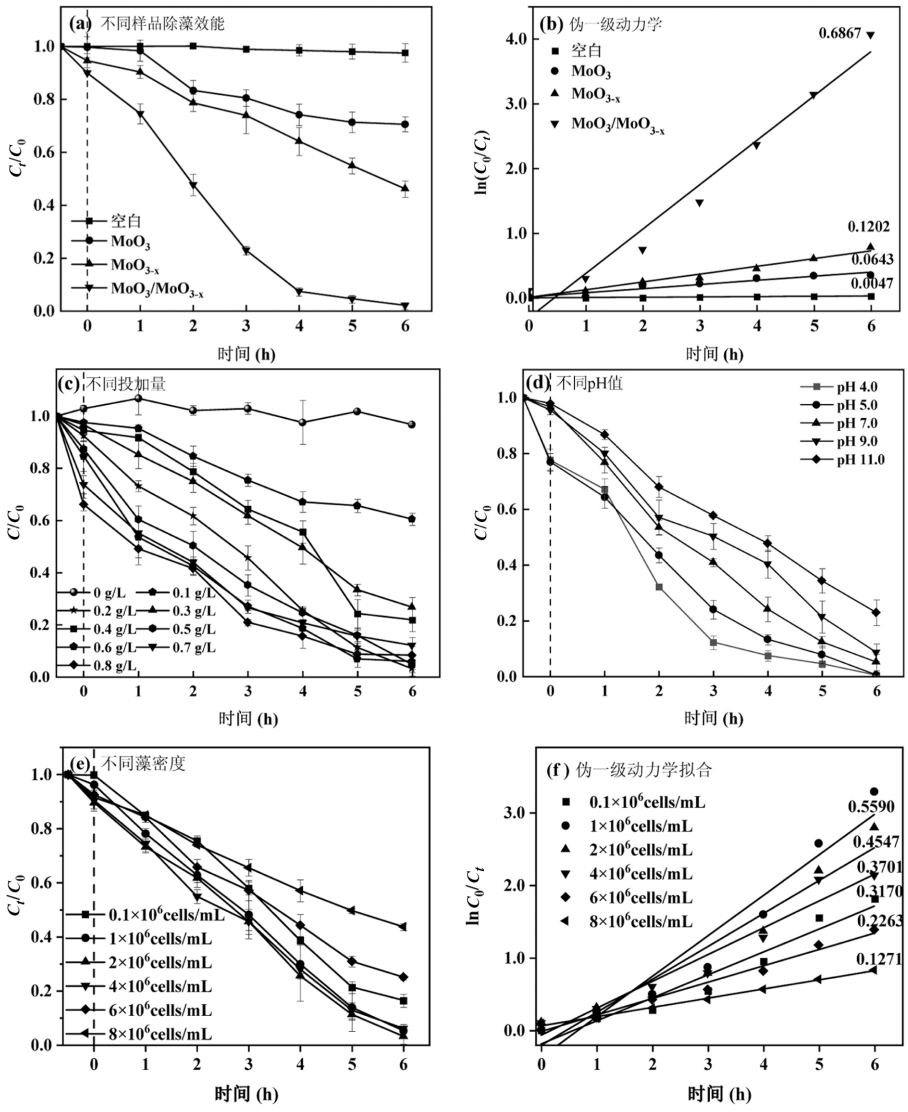


图 3　不同影响因素下光催化剂的除藻效能及其伪一级动力学拟合

Fig.3　Algae removal efficacy of photocatalysts and its pseudo-primary kinetic fitting under different influencing factors

温度=(25±1)℃, 反应时间=6h

2.2.2　不同因素对除藻效果的影响　在实际水环境中投加光催化剂除藻需要考虑多种环境因素对

控藻效果的影响,其中投量影响实际应用的成本,藻密度、pH 值也会对除藻效果产生影响[37].如图 3(c)所示,实验组藻浓度在前 30min 暗吸附和 6h 光催化反应下均有所降低,且暗吸附过程中藻浓度随 MoO_3/MoO_{3-x} 投量增大而减小,这表明增大材料与藻细胞的接触面积可提高吸附效率.投量 0.8g/L 时,暗吸附去除率为 35.42%.然而随着光催化剂投量的增加,6h 光照后铜绿微囊藻的去除率并未随之同步增加,0.1~0.8g/L 投量的去除率分别为 40.87%、98.36%、76.66%、79.25%、96.41%、95.78%、93.22%、90.16%,其中投量为 0.2g/L 时,去除率最佳,这表明尽管提高催化剂投量可以提供更多的活性位点,从而提高光催化效率,但光催化剂投量并非越多除藻效果越好,因为过量投加反而形成蔽光效应,影响了光源利用率,导致除藻效率下降[39].图 3(d)中 MoO_3/MoO_{3-x} 在不同 pH 值条件下对藻均表现出良好的灭活能力,其灭活顺序依次为:pH 4 > pH 5 > pH 7 > pH 9>pH 11.溶液中铜绿微囊藻细胞表面带负电,酸性条件下溶液中 H^+浓度高,从而质子化催化剂表面含氧官能团,导致催化剂表面正电荷增加,易与藻细胞表面的负电荷之间形成更强的静电吸引作用[40],从而促进藻细胞与光催化剂的吸附或聚集,有助于藻细胞去除.碱性条件下藻细胞去除率仍能达到 78.67%,pH 7、pH 9 去除率都在 97%以上,说明 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂在不同 pH 值下均能发挥良好的控藻性能.

从图 3(e)、(f)可知,藻密度为 2~4×10^6cells/mL 时,0.2g/L MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂投量下除藻率达 98.36%,藻密度升高至 6~8×10^6cells/mL 左右,除藻率降低到 52.32%.光催化反应速率 k 值从 0.5590 降低到 0.1271.这可能是因为高藻密度会导致水体对光的吸收和散射作用增强,影响了催化剂的光利用效率.同时,在高藻密度条件下,过量的藻细胞占据了有限的催化剂活性位点,阻碍了光催化剂与更多藻细胞的接触,抑制了吸附-催化过程[41].在高藻密度条件下,藻细胞表现出双重防护机制[42],通过增强抗氧化防御及形成物理屏障(细胞聚集),阻碍活性氧物种(ROS)的致死累积.尽管高藻密度下会显著抑制光催化的除藻效率,但研究表明 6×10^6cells/mL 及以下范围的藻密度环境中 0.2g/L 的 MoO_3/MoO_{3-x} 为最佳投加剂量.因此,在实际应用中需权衡藻密度上限与催化性能,或采取非剂量依赖型方案(如高负载催化剂、反应器设计优化)以应对高藻负荷.

2.2.3 藻细胞膜通透性变化 图 4(a)、(b)揭示了藻细胞在光催化过程中的表面形态变化,对照组表明 6h 光照下仅有个别藻细胞出现轻微褶皱,这是因为藻细胞在生长过程中的正常凋亡.表明单纯光照对藻细胞膜结构影响有限.实验组中可以看出,在光催化反应 6h 时,大量藻细胞聚集在材料周围,细胞表面干瘪并且存在多处凹陷,但大部分藻细胞仍保持球形边界.这说明藻细胞壁和细胞膜虽遭受一定的损伤,MoO_3/MoO_{3-x} 主要使藻细胞团聚在光催化剂表面,并通过攻击藻类生长代谢所需的功能体及改变细胞膜通透性使藻细胞失活.与其他将藻细胞溶解去除的催化剂不同,本催化剂可降低藻细胞彻底破裂释放藻毒素的次生风险[44].

如图 4(c)所示,在可见光照射 6h 后,对照组 K^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}的浓度均呈现相对稳定的状态,这说明单独的可见光对藻细胞膜通透性无影响.相比之下,如图 4(d)所示,光催化反应 6h 内,实验组的 Ca^{2+}、Mg^{2+}浓度总体表现出增高的趋势,其中,Ca^{2+}从初始的 0.776mg/L 增加至 1.905mg/L,Mg^{2+}从 0.875mg/L 增至 1.378mg/L. 表明 MoO_3/MoO_{3-x} 在光催化过程中作用于藻细胞壁和膜,导致藻细胞的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}渗漏,溶液中含量增加.此外,实验组 K^+浓度在 6h 内从 5.76mg/L 增加至 6.93mg/L,整体呈现为先升高后降低,这可能是由于在除藻过程中产生的 ROS 活于在光催化过程中,MoO_3/MoO_{3-x} 产生的 ROS 活性物质能够持续攻击藻细胞,造成细胞壁和细胞膜表面的肽聚糖结构受损,破坏了细胞膜选择透过性[34],造成 K^+释放,光催化反应 4h 后降低是因为铜绿微囊藻在亚致死氧化压力下会激活膜脂重组[35],暂时减少离子泄露[36],以及光催化剂表面位点及细胞碎片吸附 K^+[37].

由图 4(e)可知实验组中藻细胞的 Zeta 电位绝对值从 43.9mV 降低至 33.6mV,这是因为 MoO_3/MoO_{3-x} 可释放活性自由基去除有机物使其电荷变少,从而影响藻细胞的表面电位,结合上述实验证实了 MoO_3/MoO_{3-x} 在可见光照射下影响藻细胞表面的膜结构,使细胞失去稳定性,促进与催化剂接触最终导致藻细胞失活.

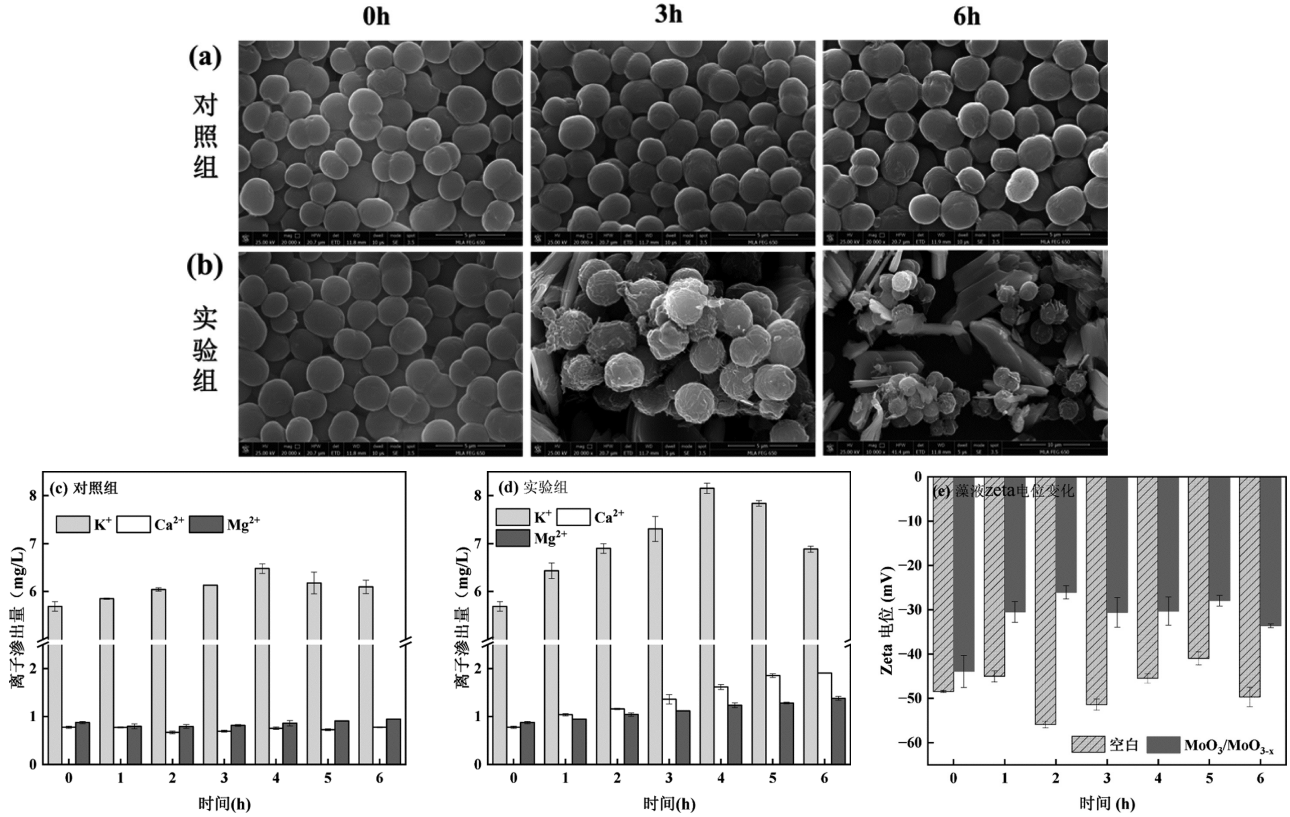


图 4　光催化过程中藻细胞表面形态变化及细胞膜通透性变化

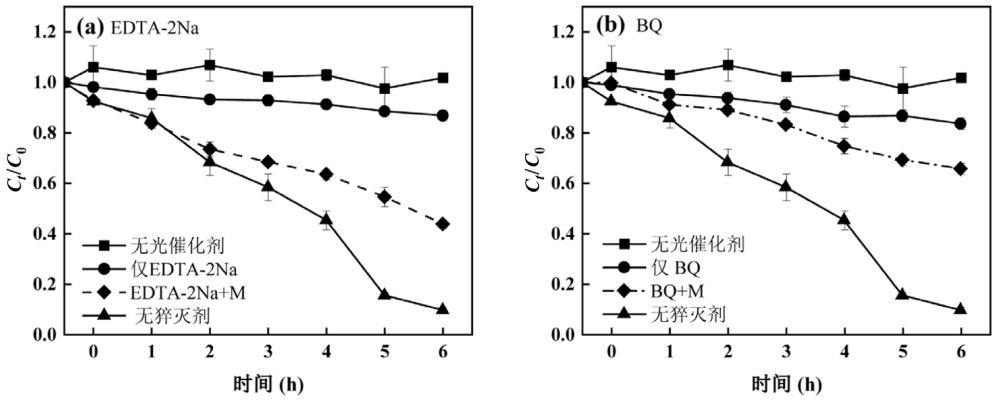
Fig.4　Changes in surface morphology and membrane permeability of algal cells during photocatalysis

初始藻浓度=2.2×10^{6}cells/mL, pH=(7.2±0.2), 温度=(25±1)℃, 反应时间=6h

2.3　光催化除藻机理

2.3.1　自由基猝灭实验　如图 5(a)~(c)所示,不投加催化剂的情况下,EDTA−2Na(h^+)、对苯醌 BQ($O_2\cdot^-$)、叔丁醇 TBA(·OH)三类猝灭剂对藻细胞的生长影响不大.图 5(d)表明三种猝灭剂中 BQ 的添加显著影响 MoO_3/MoO_{3-x} 的光催化除藻性能,经 6h 反应后,仅灭活 30%的藻细胞,在添加 EDTA−2Na 猝灭剂后,约有 50%的藻被灭活,说明 $O_2\cdot^-$和 h^+是 MoO_3/MoO_{3-x} 在可见光下灭活藻细胞的主要活性物质.而在加入 TBA 猝灭剂后,MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂对藻的灭活效率略有降低,表明·OH 在光催化过程中对藻的灭活也起到一定的促进作用.猝灭实验表明光催化剂会产生活性物质引起藻细胞的氧化应激,从而损伤藻细胞达到抑制藻细胞生长的目的.

2.3.2　机理分析　基于以上实验结果提出 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化除藻机理,如图 6 所示.



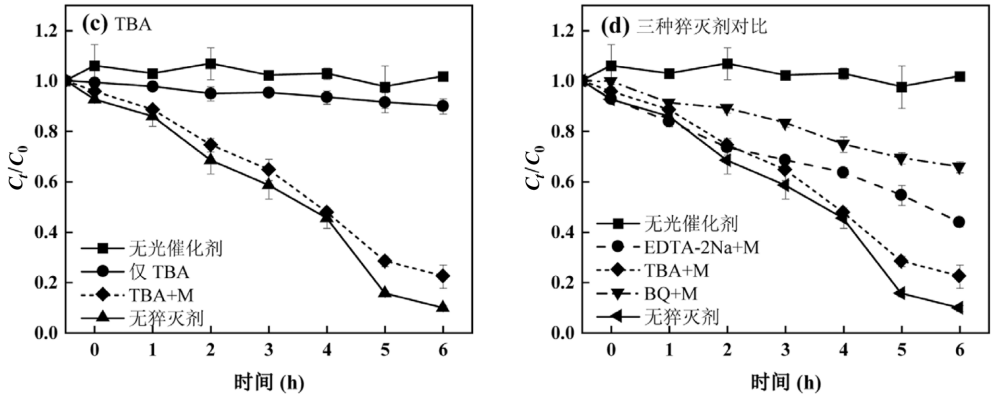


图 5 不同猝灭剂对铜绿微囊藻的影响对比

Fig.5 Evaluating the role of reactive species scavengers in the photocatalytic inactivation of Microcystis aeruginosa

[EDTA−2Na]=1.0mmol/L, [BQ]=1.0mmol/L, [TBA]=1.0mmol/L,初始藻浓度=2.2×10^6cells/mL, pH=(7.2±0.2), 温度=(25±1)℃,反应时间=6h

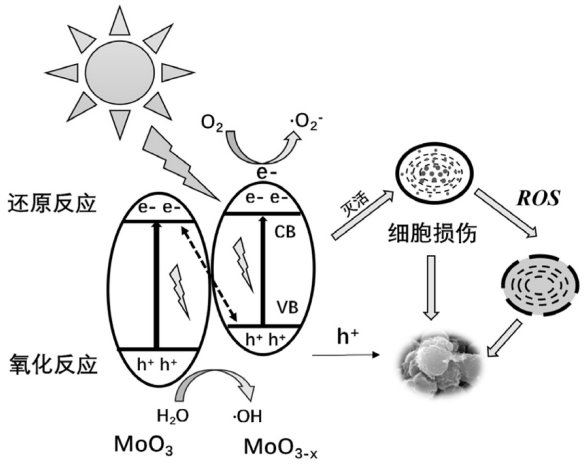


图 6 光催化材料 MoO_3/MoO_{3-x} 的控藻机理

Fig.6 Schematic illustration of the algal control mechanism by MoO_3/MoO_{3-x} photocatalyst

在可见光照射下,MoO_3 及 MoO_{3-x} 吸收可见光,从而引发光电子(e^-)从价带向导带跃迁,形成光生电子−空穴对.MoO_{3-x} 中存在的氧缺陷(O_v)可有效捕获光生电子,抑制电子−空穴对的快速复合.此外,在 MoO_3 和 MoO_{3-x} 之间形成的异相同质结构,使光生电子从 MoO_3 的导带跃迁至 MoO_{3-x} 的价带,并在费米能级平衡的过程中进一步促进光生载流子的分离[38].在光催化过程中,MoO_{3-x} 导带中的电子将氧气(O_2)还原为超氧自由基($\cdot O_2^-$),参与藻细胞的灭活.与此同时,MoO_3 价带中的空穴(h^+)会表现出强氧化能力,其中大部分空穴直接氧化破坏藻细胞,少部分空穴则氧化水(H_2O)生成羟基自由基($\cdot OH$),进一步攻击藻细胞.因此,藻细胞失活是光生空穴(h^+)、羟基自由基($\cdot OH$)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)等多种活性物质的共同作用.氧缺陷的存在加速电子向活性位点的转移,减少光生载流子的复合,从而提高了材料的吸附能力和反应活性.MoO_3 与 MoO_{3-x} 形成的同质结构优势可显著提升光催化除藻效率[39].

2.4 与现有光催化剂差异对比

在现有的研究中,用于去除有害藻类的光催化剂种类多样,表 1 列出了近年来报道的部分光催化剂除藻技术的现有成果及其作用机制.从表中可以看出,大多数研究光源均采用可见光(>420nm),这表明光催化剂选择中,其可见光吸收能力较为重要.

表 1 现有光催化剂除藻的相关研究

Table 1 Relevant studies on algae removal by existing photocatalysts

光催化剂	时间(h)/光源	藻细胞密度 (cells/mL)	催化剂用量 (g/L)	去除率(%)	pH 值适应性	原料成本/规模化潜力	主要活性物种	文献参考
$TiO_2/g-C_3N_4$	6(可见光)	2.7×10^6	2	88.1	7.2	低(纯度难控)	$\cdot O_2^-$、H_2O_2、$\cdot OH$	[40]
Ag/AgCl@ ZIF−8	6(可见光)	4.78×10^6	0.1	93.1	—	高(难量产)	$\cdot O_2^-$、h^+、$\cdot OH$	[41]
$g-C_3N_4/MoO_3$	3(可见光)	2.7×10^6	0.3	97	2~9	中(纯度难控)	$\cdot O_2^-$ $\cdot OH$	[27]
$B-SiO_2@TiO_2$	8.5(紫外−可见光)	2.7×10^6	5	100	8~10	中(步骤复杂)	—	[42]
$BiO_2-x/BiNbO_7$	2.5(可见光)	2.5×10^6	0.3	91	—	高(步骤复杂)	$\cdot O_2^-$	[43]
MoO_3/MoO_{3-x}	6(可见光)	2.2×10^6	0.2	98.36	4~11	中(工艺简单)	$\cdot OH$、h^+、$\cdot O_2^-$	本文

注:“—”无数据.

此前研究大多集中在 TiO_2、g-C_3N_4、Bi 基和 Ag 基材料,但 TiO_2 依赖紫外光,g-C_3N_4 活性物种单一、光生载流子复合率高且产量低,各有弊端.相比之下,本研究中的 MoO_3/MoO_{3-x} 成本低于 Bi/Ag 基催化剂,且无需贵金属修饰即可实现高效的可见光响应,虽比 TiO_2 和 g-C_3N_4 原料价格高,但可见光下的活性与稳定性更优,在宽 pH 值范围下仍能保持稳定高效的除藻能力,且可协同多活性物种攻击藻细胞,比单一 ROS 催化剂或紫外依赖型更高效.在可见光催化剂中,其除藻率和环境适应性均属第一梯队,但原料和制备更简单,同时产率较高,可达 85%以上,批次稳定性良好.因此在未来实际应用中具备一定的规模化潜力.

3　结论

3.1　采用简单的水热及热聚合法在 MoO_3 中引入氧空位合成混晶缺陷氧化钼光催化材料 MoO_3/MoO_{3-x},其在可见光下 6h 能够去除约 98.36%的藻细胞.

3.2　MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂的最优除藻投加量为 0.2g/L.不同 pH 值环境条件下对 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂的除藻效果影响存在差异,酸性条件下对藻细胞的破坏力更强但在中性及弱碱性环境仍能保持高效去除率.MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂在不同初始藻浓度下仍能保持较好的光催化除藻效果.

3.3　MoO_3/MoO_{3-x} 光催化过程中破坏藻细胞的结构,使藻细胞干瘪发生凹陷.MoO_3/MoO_{3-x} 光催化剂在可见光下能够有效作用于藻细胞膜表面,损坏细胞选择透过性功能,使藻液 Zeta 电位下降,导致藻细胞失稳.

3.4　在 MoO_3/MoO_{3-x} 光催化除藻过程中, h^+、·OH 和·O_2^-共同导致藻细胞失活,其中, ·O_2^-和 h^+是除藻过程中的主要活性物质.

参考文献：

[1] Huisman J, Codd G A, Paerl H W, et al. Cyanobacterial blooms [J]. Nature Reviews Microbiology, 2018,16(8):471−483.

[2] D.M. Anderson, Approaches to monitoring, control and management of harmful algal blooms (HABs) [J]. Ocean & Coastal Management, 2009,52(7):342.

[3] 马子雅,严长安,李立新,等.微囊藻毒素的人群暴露健康危害与防控研究 [J]. 中国科学:生命科学, 2025,55(1):113−130.
Ma Z Y, Yan C A, Li L X, et al. The adverse effects and mitigation strategies of microcystin exposure in humans: a critical review [J]. Science China: Life Sciences, 2025,55(1):113−130.

[4] Chen H M, Zhu Y Y, Zhang Y, et al. Cyanobacterial bloom expansion caused by typhoon disturbance in Lake Taihu China, Environmental Science and Pollution Research, 2020,27:42294−42303.

[5] S. Colas, B. Marie, E. Lance, et al. Overview on a harmful cyanobacterial neurotoxin from the environmental scale to the molecular target, Environmental Research, 2021,193:110590.

[6] J. Mao, X. An, Z. Gu, et al. Visualizing the interfacial charge transfer between photoactive microcystis aeruginosa and hydrogenated TiO_2, Environmental Science & Technology, 2020,54: 10323–10332.

[7] 杨留留,刘　宏,陈厚望,等.漂浮型 $BiOCl_{0.6}I_{0.4}$/GO 光催化剂的制备及其除藻性能 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4633−4644.
Yang L L, Liu H, Chen H W, et al. Preparation of floating $BiOCl_{0.6}I_{0.4}$/GO photocatalyst and its algae removal performance [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4633−4644.

[8] Li T M, Zeng W, Zhang Y Y, et al. Nanobelt−assemblednest−like MoO_3 hierarchical structure: Hydrothermal synthesis and gas sensingproperties [J]. Materials Letters, 2015,160(12):476−479.

[9] 谷　娜,赵扩林,高金龙,等.正交相氧化钼的制备及除藻效果研究 [J]. 现代化工, 2019,39(5):164−167.
Gu N, Zhao K L, Gao J L, et al. Preparation of orthogonal phase molybdenum oxide and its effect in removing algae. Modern Chemical Industry, 2019,39(5):164−167.

[10] 张彤彤,杨　红,马克伟,等.一维纳米 h−MoO_3 的制备及其光催化降解罗丹明 B 的研究 [J]. 广西大学学报(自然科学版), 2018,43:2438−2444.
Zhang T T, Yang H, Ma K W, et al. Preparation of one−dimensional nano−sized *h*−MoO_3 and its photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. Journal of Guangxi University (Nat. Sci. Ed.), 2018,43:2438–2444.

[11] Wang M, Tan G Q, Wang Y, et al. Stable LSPR effect and full−spectrum photocatalytic water purification by g-C_3N_{4-x}/MoO_{3-x} with passivated interface oxygen vacancies [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022,891:161928.

[12] Liang L W, Chang Q, Cai T T, et al. Combining carbon dots with WO_{3-x} nanodots for utilizing the full spectrum of solar radiation in photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,428:131−139.

[13] 陈九菊,李　滨,姜　伟.三氧化钼纳米颗粒的制备与性能分析 [J]. 黑龙江工程学院学报(自然科学版), 2009,23:66−68.
Chen J J, Li B, Jiang W. Synthesis and performance characterization of MO_3 nanoparticles [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Technology (Natural Science Edition), 2009,23:66−68.

[14] Lu W, Li H, Xue Z. Synthesis of h−MoO_3 nanorods and h−/α−MoO_3 composites and their photocatalytic performance [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023,33(7):2155−2167.

[15] 张多多,刘小峰,邱建荣.基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器 [J]. 物理学报, 2020,69(18):138−151.
Zhang D D, Liu X F, Qiu J R. Ultrafast optical switches and pulsed lasers based on strong nonlinear optical response of plasmonic nanostructures [J]. Acta Phys. Sin., 2020,69(18):138−151.

[16] Li K, Wu W, Jiang Y, et al. Highly enhanced H_2 evolution of MoO_3/gC_3N_4 hybrid composites based on a direct Z−scheme photocatalytic system [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021,8(5): 1154−1165.

[17] 张泽迁.h−MoO_3 的结构相变及其光催化性质的研究 [D]. 北京:中央民族大学, 2023.
Zhang Z Q. Structural Phase Transitions and Photocatalytic Properties

of h-MoO_3 [D]. Beijing: Minzu University of China, 2023.

[18] Song Y, Zhao Y, Huang Z, et al. Aqueous synthesis of molybdenum trioxide (h-MoO_3, α-MoO_3· H_2O and h-/α-MoO_3 composites) and their photochromic properties study [J]. Journal of alloys and compounds, 2017,693:1290-1296.

[19] Liu C, Ersan M S, Plewa M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination of algal organic matter extracted from freshwater and marine algae [J]. Water Research, 2018,142:313-324.

[20] Lu W, LI H, XUE Z. Synthesis of h-MoO_3 nanorods and h-/α-MoO_3 composites and their photocatalytic performance [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023,33(7):2155-2167.

[21] Zheng F, Dong F, Lv Z, et al. A novel g-C_3N_4/tourmaline composites equipped with plasmonic MoO_{3-x} to boost photocatalytic activity [J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021,43:100434.

[22] Fang J, Ma J, Yang X, et al. Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa* [J]. Water Research, 2010,44(6):1934-1940.

[23] 舒 敏,梁俊辉,陈 达,等.基于水热合成法制备的 MoO_{3-x} 纳米槽 SERS 基底的特性研究 [J]. 人工晶体学报, 2024,53(6):1061-1068.
Shu M, Liang J H, Chen D, et al. Study on the characteristics of MoO_{3-x} nanoslot SERS substrate prepared by hydrothermal method [J]. Journal of synthetic Crystals, 2024,53(6):1061-1068.

[24] F Rahman, Zavabeti A, Rahman M A, et al. Dual Selective Gas Sensing Characteristics of 2D α-MoO_{3-X} via a Facile Transfer Process [J]. 2019.

[25] 张睿宸,杨汉培,高 照,等.MoO_{3-x}/BiOCl 异质结光催化剂的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究 [J]. 环境科技, 2020,33(1):1-6.
Zhang R C, Yang H P, Gao Z, et al. MoO_{3-x}/BiOCl heterojunction photocatalyst: preparation and visible-light photocatalytic performance in degradation of tetracycline hydrochloride [J]. Environmental Science and Technology, 2020,33(1):1-6.

[26] Etman A S, Abdelhamid H N, Yuan Y, et al. Facile water-based strategy for synthesizing MoO_{3-x} nanosheets: Efficient visible light photocatalysts for dye degradation [J]. ACS Omega, 2018,3(2):2193-2201.

[27] Wang D, Ao Y, Wang P. Effective inactivation of *Microcystis aeruginosa* by a novel Z-scheme composite photocatalyst under visible light irradiation [J]. Science of the Total Environment, 2020, 746:141-149.

[28] 符晨峻.漂浮型改性金属有机框架光催化剂的制备及其除藻性能研究 [D]. 长春:中国科学院大学(中国科学院东北地理与农业生态研究所), 2024.
Fu C J. Preparation of floating modified metal-organic framework photocatalyst and its algae removal performance [D]. Changchun: University of Chinese Academy of Sciences (Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences), 2024.

[29] Fan G, Zhan J, Luo J, et al. Fabrication of heterostructured Ag/AgCl@g-C_3N_4@UIO-66(NH_2) nanocomposite for efficient photocatalytic inactivation of Microcystis aeruginosa under visible light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404:124062.

[30] Fan G, Zhou J, Zheng X, et al. Fast photocatalytic inactivation of Microcystis aeruginosa by metal-organic frameworks under visible light [J]. Chemosphere, 2020,239:124721.

[31] Yin K, Deng Y, Liu C, et al. Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,346:298-306.

[32] 王 铮,陈龙飞,陈广洲.铜绿微囊藻和微囊藻毒素的去除研究进展 [J]. 应用化工, 2022,51(11):3404-3408.
Wang H, Chen L F, Chen G Z. Progress of removal of microcystis aeruginosa and microcystin [J]. Applied Chemistry Industry, 2022, 51(11):3404-3408.

[33] 詹佳钧.漂浮型 g-C_3N_4@MOF 纳米光催化剂的制备及光催化除藻效能与机理研究 [D]. 福州:福州大学, 2021.
Zhan J J. Synthesis of a floating g-C_3N_4@MOF nano-photocatalyst and investigations on its photocatalytic inactivation effects and mechanisms on algae [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2021.

[34] Barapatre A, Aadil K R, Jha H. Synergistic antibacterial and antibiofilm activity of silver nanoparticles biosynthesized by lignin-degrading fungus [J]. Bioresources and Bioprocessing, 2016,3:1-13.

[35] Murray S A, Kohli G S, Farrell H, et al. A fish kill associated with a bloom of Amphidinium carterae in a coastal lagoon in Sydney, Australia [J]. Harmful Algae, 2015,49:19-28.

[36] Liu Y, Zhao Y, Sun Y, et al. A 4e-–2e-cascaded pathway for highly efficient production of H_2 and H_2O_2 from water photo-splitting at normal pressure [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,270: 118875.

[37] Bahmani F, Kazemi S H, Wu Y, et al. $CuMnO_2$-reduced graphene oxide nanocomposite as a free-standing electrode for high-performance supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375:121966.

[38] 刘苏杰.$CuInS_2$ 对 CdS 光催化制氢性能的优化研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2023.
Liu S J. Study on $CuInS_2$ for optimizing the photocatalytic hydrogen production performance of CdS [D]. Taiyuan: University of Taiyuan, 2023.

[39] Liu Z, Zheng Y, Zhang S, et al. (1-x)$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_{3-x}BiFeO_3$ solid solutions with enhanced piezocatalytic dye degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2022,290:120831.

[40] Song J, Wang X, Ma J, et al. Visible-light-driven in situ inactivation of Microcystis aeruginosa with the use of floating g-C_3N_4 heterojunction photocatalyst: Performance, mechanisms and implications. Applied Catalysis B: Environmental. 2018,226:83-92.

[41] Fan G D, You Y F, Wang B, et al. Inactivation of harmful cyanobacteria by Ag/AgCl@ZIF-8coating under visible light: Efficiency and its mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,256:117866.

[42] Zhou Q, Yin H B, Wang A L, et al. Preparation of hollow B-SiO_2@TiO_2 composites and their photocatalytic performances for degradation of ammonia-nitrogen and green algae in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019,27(10):2535-2543.

[43] Xu D, Li G, Dong Y, et al. Photocatalytic O_2 activation enhancement and algae inactivation mechanism of BiO_{2-x}/Bi_3NbO_7 van der Waals heterojunction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,312: 121402.

作者简介：蔡 婕(1999-),女,甘肃武威人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要研究方向饮用水水质安全保障.发表论文 1 篇.1063539593@qq.com.