

Fe-TiO₂/Nd-ZnO 物理掺混光催化降解水中培氟沙星的研究

胡泸丹, 张从良*

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了降解水中抗生素污染物培氟沙星,采用溶胶-凝胶法制备了5% Fe-TiO₂和0.7% Nd-ZnO光催化剂,以物理方式掺混探究了钛锌摩尔比对培氟沙星降解率的影响,利用XRD、UV-Vis、SEM和BET等手段对样品进行表征,并对合成的光催化剂进行培氟沙星的光降解实验研究。结果表明,当培氟沙星质量浓度为20 mg/L、反应时间为3 h、钛锌摩尔比为0.7、催化剂质量浓度为0.55 g/L、pH为6时,培氟沙星降解率高达98.96%。此时,Fe-TiO₂/Nd-ZnO的晶型发生改变,带隙宽度为3.12 eV,比表面积为39 m²/g。

关键词:培氟沙星; Fe-TiO₂/Nd-ZnO; 光催化; 物理掺混; 溶胶-凝胶法

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0201-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.040

Photocatalytic degradation of pefloxacin in water by physically blended Fe-TiO₂/Nd-ZnO

HU Lu-dan, ZHANG Cong-liang*

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To degrade pefloxacin in water, 5% Fe-TiO₂ and 0.7% Nd-ZnO photocatalysts are prepared by sol-gel method, the effect of different molar ratios of titanium to zinc on the degradation rate of pefloxacin is explored through physically blending two kinds of photocatalysts. The blended catalyst samples are characterized by XRD, UV-Vis, SEM and BET, and the photodegradation of pefloxacin over those is studied experimentally. Results show that the degradation rate of pefloxacin reaches as high as 98.96% when the concentration of pefloxacin is 20 mg·L⁻¹, the reaction lasts for 3 h, the molar ratio of titanium to zinc is 0.7, the adding amount of catalyst is 0.55 g·L⁻¹, and pH equals to 6. Meanwhile, Fe-TiO₂/Nd-ZnO has a changed crystal form, a band gap width of 3.12 eV, and a specific surface area of 39 m²·g⁻¹.

Key words: pefloxacin; Fe-TiO₂/Nd-ZnO; photocatalysis; physically blending; sol-gel method

培氟沙星是一种喹诺酮类抗生素,其主要通过选择性抑制DNA回旋酶发生作用,抑制DNA复制而具备杀菌作用^[1],常应用于医疗和畜牧业^[2-3]。然而,培氟沙星并不能被完全利用,通过动物尸体、粪便等形式进入地表水和土壤,并以污泥和污水的形式释放出来,对生态系统、人类和动物的健康产生不良影响^[4]。

半导体光催化技术具有绿色、高效、无二次污染等优点,是降解水中培氟沙星的一种常用方法^[5-6]。TiO₂和ZnO是常用的2种光催化剂^[7-10],具有无毒、成本低、光催化活性高、化学稳定性好等优点。然而由于光生电子空穴对的复合导致TiO₂和ZnO的低光电量子效率,研究表明,金属的掺杂可带来带

隙能量的变化,同时会产生晶格缺陷而改善催化剂的光催化性能^[11]。因为Fe³⁺半径接近于Ti⁴⁺,多位学者研究了Fe掺杂对TiO₂光催化性能的影响^[12-13];同时研究结果表明,Nd掺杂可提高ZnO的光催化性能,因为其在带隙中产生杂质能级并产生可见光响应^[14-16]。由于ZnO光激发电子的迁移率至少比TiO₂高2个数量级,ZnO较TiO₂具有更好的光催化活性,但酸性环境中TiO₂较ZnO更稳定,因此将2种纳米催化剂掺混可提高其光催化性能^[7-18]。

为了降解水中培氟沙星,笔者通过溶胶-凝胶法制备了5% Fe-TiO₂和0.7% Nd-ZnO催化剂,通过物理掺混研究了掺混最佳比例,并用XRD、UV-

收稿日期:2020-03-09;修回日期:2020-11-10

作者简介:胡泸丹(1992-),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制,1254806725@qq.com;张从良(1965-),男,博士,副教授,研究方向为水污染控制,通讯联系人,zhangcl201@zzu.edu.cn。

Vis、SEM 和 BET 等手段对样品进行表征;探究了催化剂质量浓度和 pH 对培氟沙星降解率的影响。

1 实验

1.1 实验材料

六水硝酸钕、六水硝酸铁、氢氧化钠、乙酸、酞酸四丁酯、二乙醇胺,天津科密欧化学试剂有限公司生产;二水乙酸锌,天津永达化学试剂有限公司生产;无水乙醇,天津天力学试剂有限公司生产;盐酸,天津科通化学试剂有限公司生产;以上试剂均为分析纯。培氟沙星,质量分数为 99.6%,郑州兴人化工有限公司生产;所有药品均未进一步处理。

1.2 实验仪器

101-1S 型真空干燥箱;H2050R 型离心机;KSW 型电炉温度控制器;AUY220 型电子天平;HJ-6A 型磁力加热搅拌器;TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计;JSM-7500F 型扫描电子显微镜;JW-BK132F 型比表面积测试仪;D8-Advance 型号 X 射线衍射仪,衍射角为 10~80°,Cu 靶 K α 照射,扫描电压为 40 kV,加速电流为 40 mA。

1.3 实验内容

1.3.1 催化剂制备

将 15 mL 无水乙醇和 9 mL 乙酸在烧杯 A 中均匀混合,搅拌条件下缓慢加入 10 mL 钛酸四丁酯;取无水乙醇和乙酸在烧杯 B 中均匀混合,加入 0.57 g 六水硝酸铁使之溶解,搅拌条件下将 B 烧杯中溶液慢慢滴入 A 烧杯,磁力搅拌 1.5 h 即得 Fe-TiO₂ 溶胶,干燥后 500℃ 煅烧 5 h 即得 Fe-TiO₂ 催化剂。

将 18 mL 无水乙醇和 5.21 g 二水乙酸锌加入烧杯 C,加入等量无水乙醇和 0.087 g 六水硝酸钕于烧杯 D 中,待六水硝酸钕完全溶解后再加入 6 mL 二乙醇胺并搅拌均匀。搅拌条件下将 D 烧杯中溶液慢慢滴入烧杯 C,磁力搅拌 1.5 h 即得 Nd-ZnO 溶胶,干燥后于 450℃ 煅烧 2.5 h 即得 Nd-ZnO 催化剂。

将 Fe-TiO₂ 和 Nd-ZnO 按不同钛锌摩尔比进行掺混,充分研磨即得所需催化剂。

1.3.2 培氟沙星光降解实验

取质量浓度为 20 mg/L 培氟沙星溶液 500 mL 置于 300 mm×60 mm 反应器中,加入 0.125 g 光催化剂,用锡箔将反应器包裹避光,将 10 W 紫外线灯管置于溶液中进行光催化反应。同时,对溶液进行曝气使催化剂均匀悬浮于溶液中。反应 180 min 后取出 10 mL 溶液,以 5 000 r/min 离心 3 min,取上清

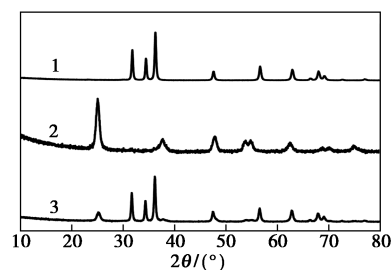
液用紫外分光光度计测定其吸光度,并根据其标线计算出培氟沙星的浓度,进而求得培氟沙星降解率。

2 实验结果及分析

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

不同光催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中谱线 1 可以看出,在 31.771、34.419、36.255、47.539、56.600、62.856、67.951° 和 69.092° 处有衍射峰,分别对应六方晶系纤锌矿 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面。从图 1 中谱线 2 可以看出,在 25.354、37.784、48.076、53.921、55.114、62.726、68.594、70.357° 和 75.092° 处有衍射峰,分别对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面;而从图 1 中谱线 3 可以看出,在 25.354、31.771、34.419、36.255、47.539、56.600、62.856、67.951° 和 69.092° 处有衍射峰,其中 25.354° 对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101) 晶面,其余的分别对应六方晶系纤锌矿 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面,说明 2 种催化剂掺杂后晶相与掺杂前相比发生了变化,该变化是催化效率提高的原因。

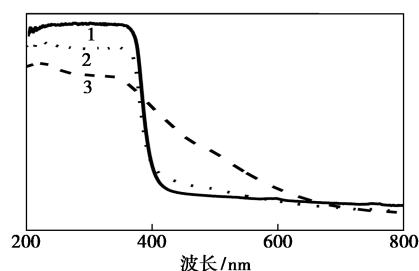


1—Nd-ZnO; 2—Fe-TiO₂; 3—Fe-TiO₂/Nd-ZnO

图 1 不同催化剂的 XRD 图像

2.1.2 UV-Vis 分析

不同光催化剂的紫外漫反射图如图 2 所示。



1—Nd-ZnO; 2—Fe-TiO₂; 3—Fe-TiO₂/Nd-ZnO

图 2 不同光催化剂的紫外漫反射图

由图2中可以看出,3种样品对光的吸收强度不同,波长在380 nm以下时,Fe-TiO₂/Nd-ZnO的吸收强度在Nd-ZnO和Fe-TiO₂之间;而当波长大于380 nm时,Nd-ZnO和Fe-TiO₂的吸收强度快速下降,通过Tauc公式分别计算得出d-ZnO、Fe-TiO₂、Fe-TiO₂/Nd-ZnO的带隙宽度分别为3.18、3.01 eV和3.12 eV。

2.1.3 SEM分析

不同光催化剂的电镜扫描图像如图3所示。由图3中可以看出,掺杂比为0.7的Fe-TiO₂/Nd-ZnO催化剂中Fe-TiO₂与Nd-ZnO混合均匀,经计算得知Nd-ZnO粒径为64 nm,Fe-TiO₂粒径为32 nm。不同光催化剂的比表面积如表1所示。由表1可

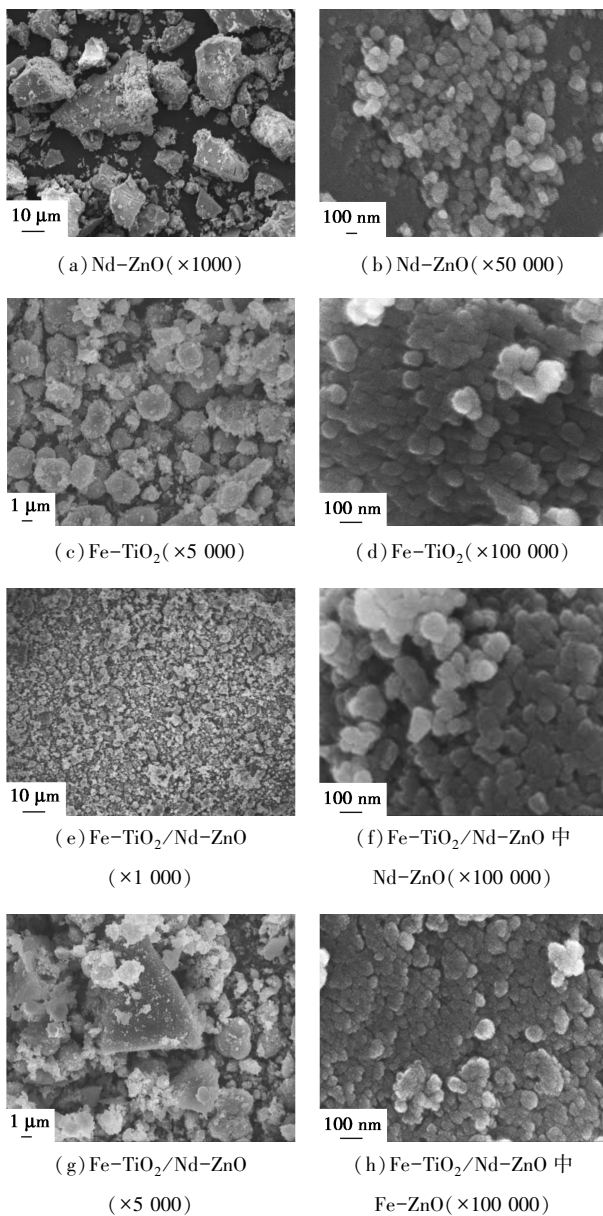


图3 不同光催化剂的SEM图

表1 不同光催化剂的比表面积

光催化剂	Fe-TiO ₂	Nd-ZnO	Fe-TiO ₂ /Nd-ZnO
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	77	11	39

见,物理掺杂后的比表面积在Fe-TiO₂和Nd-ZnO之间,该结果与SEM图像相符合。

2.2 培氟沙星光降解实验

不同钛锌摩尔掺混比对培氟沙星降解率的影响如图4所示。从图4中可以看出,当Ti/Zn摩尔比小于0.7时,随着Fe-TiO₂掺混量的增加,培氟沙星的降解率呈现上升趋势;当Ti/Zn大于0.7时,随着Fe-TiO₂掺混量的增加,培氟沙星的降解率呈现下降趋势,在Ti/Zn为0.7时达到最高,为94.96%。结果表明,复合材料的形貌、粒径、带隙宽度、比表面积等参数对复合材料的光催化性能有影响^[19-20]。

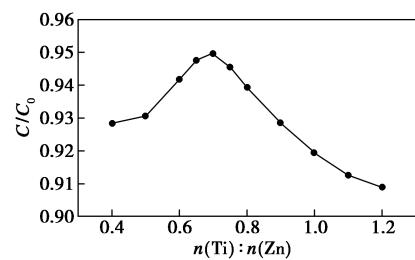


图4 Ti/Zn摩尔比对培氟沙星降解率的影响

催化剂质量浓度对培氟沙星降解率的影响如图5所示。

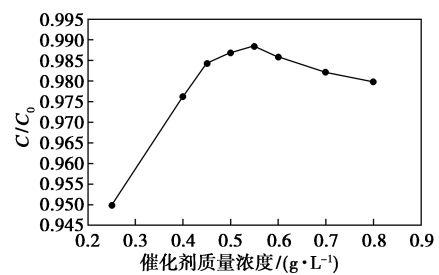


图5 催化剂质量浓度对培氟沙星降解率的影响

由图5中可以看出,当催化剂质量浓度为0.55 g/L时,培氟沙星降解率最高为98.84%;当催化剂质量浓度大于0.55 g/L时,培氟沙星降解率反而降低。原因是催化剂质量浓度小于0.55 g/L时,催化剂质量浓度的增大会增加光生电子和空穴的数量,进而会提高反应速率和光催化效率;而当催化剂质量浓度大于0.55 g/L时,过量的催化剂会阻挡紫外光的透射,反而使培氟沙星的降解率降低。

pH 对培氟沙星降解率的影响如图 6 所示。

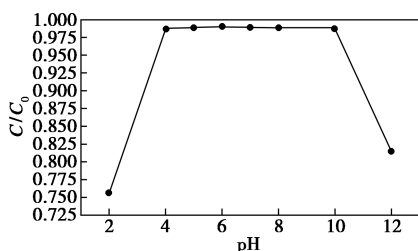


图 6 pH 对培氟沙星降解率的影响

由图 6 中可以看出,pH 在 4~10 范围内培氟沙星降解率可达到 98.7%,且 pH 为 6 时高达 98.96%,说明掺混后的光催化剂对酸碱具备一定的耐受性,在过酸或过碱条件下催化剂表面电荷性质会受到影响而使催化效率急剧下降。

3 结论

利用溶胶-凝胶法制备了 5% Fe-TiO₂ 和 0.7% Nd-ZnO,并进行物理掺混,当掺混钛锌摩尔比为 0.7 时,晶相发生变化,且催化剂粒径变小,致使催化效率提高。结果表明,培氟沙星质量浓度为 20 mg/L、催化剂质量浓度为 0.55 g/L、pH 为 4~10、反应时间为 3 h 时的降解率为 98.7%,且 pH 为 6 时高达 98.96%。

参考文献

- [1] Zhang Congliang, Cui Shujie, Wang Yan. Adsorption removal of pefloxacin from water by halloysite nanotubes[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 23: 12-15.
- [2] Zhang Congliang, Li Jiaojiao, Li Shunyi. Photocatalytic degradation of pefloxacin in water by modified nano-zinc oxide[J]. Materials Letters, 2017, 206: 146-149.
- [3] Farid Ahmed, Aaliya Minhaz, Muhammad Raza Shah, et al. Highly selective and sensitive chemosensor for detection of Pefloxacin in tap water based on click generated triazole[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 332-338.
- [4] Murillo Pulgarín José A, Alañón Molina Aurelia, Jiménez García Elisa. Simplex optimization of the variables influencing the determination of pefloxacin by time-resolved chemiluminescence[J]. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 193: 117-124.
- [5] Zhou Yaoyu, He Yangzhuo, Xiang Yujia, et al. Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube[J]. Science of The Total Environment, 2019, 646: 29-36.
- [6] 卫毅梅, 柏杨巍, 刘丹妮, 等. 纳米 TiO₂ 表面晶相结构转化及其光催化活性研究[J]. 现代化工, 2019, 39(12): 171-175.
- [7] Sun Dongfeng, Wang Kai, Xu Zhijian, et al. Synthesis and photocatalytic activity of sulfate modified Nd-doped TiO₂ under visible light irradiation[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(5): 491-497.
- [8] Shahram Moradi, Parviz Aberoomand-Azar, Sanaz Raeis-Farshid, et al. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20(4): 373-378.
- [9] 罗祖云, 冯振亮, 洪若瑜. 二氧化钛空心微球的可控制备及其处理染料废水性能研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(11): 72-75, 84.
- [10] 代国宾, 高书霞, 王德义, 等. TiO₂ 纳米晶制备条件对降解亚甲基蓝的影响研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(06): 33-37.
- [11] Anuja Bokare, Mrinal Pai, Anjali A Athawale. Surface modified Nd doped TiO₂ nanoparticles as photocatalysts in UV and solar light irradiation[J]. Solar Energy, 2013, 91: 111-119.
- [12] Akbar Eshaghi, Halimeh Moradi. Optical and photocatalytic properties of the Fe-doped TiO₂ nanoparticles loaded on the activated carbon[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(8): 1879-1885.
- [13] 焦华. 二氧化钛合成新型 Fe-TiO₂ 复合材料的实验研究[J]. 当代化工, 2018, 47(05): 958-961.
- [14] Oranuch Yayapao, Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of Nd-doped ZnO for photocatalysis[J]. Materials Letters, 2013, 90: 83-86.
- [15] Govindan Poongodi, Rangasamy Mohan Kumar, Ramasamy Jayavel. Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd doped ZnO thin films prepared by spin coating method[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4169-4175.
- [16] 陈昕, 张从良. Nd 掺杂 ZnO 光催化降解水中培氟沙星[J]. 水处理技术, 2019, 45(06): 52-55.
- [17] Dragana Štrbac, Christos A Aggelopoulos, Goran Štrbac, Marinos Dimitropoulos, et al. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 113: 174-183.
- [18] Mohammad Reza Delsouz Khaki, Mohammad Saleh Shafeeyan, Abdul Aziz Abdul Raman, et al. Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 258: 354-365.
- [19] Abderrahim El Mragui, Ikram Daou, Omar Zegaoui. Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials[J]. Catalysis Today, 2019, 321-322: 41-51.
- [20] Tian Jintao, Wang Jianfei, Dai Jinhui, et al. N-doped TiO₂/ZnO composite powder and its photocatalytic performance for degradation of methyl orange[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 723-730. ■