

PVP 改性 BiOI 光催化降解抗生素的研究

张洪雨¹,董静贤¹,吴雪芹²,徐红¹,钟毅¹,毛志平¹,张琳萍^{1*}

(1.生态纺织教育部重点实验室,东华大学化学化工与生物工程学院,上海 201620;

2.河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂,河南 安阳 455000)

摘要:采用溶剂热法制备出添加不同质量聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性的碘氧化铋(BiOI)粉末,通过扫描电镜、X-射线粉末衍射、紫外-可见漫反射光谱、氮气吸附和解吸附曲线对其进行表征,并将改性 BiOI 粉末用于光催化降解盐酸左氧氟沙星(LEV)。结果表明,改性 BiOI 中 BiOI_{0.3} 光催化剂对盐酸左氧氟沙星的降解效果最好,接近 90%,远高于未改性 BiOI 的降解率。

关键词:聚乙烯吡咯烷酮;改性;碘氧化铋;光催化降解;抗生素

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0173-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.08.034

Preparation of PVP modified BiOI photocatalyst and study on its application in degradation of antibiotics

ZHANG Hong-yu¹, DONG Jing-xian¹, WU Xue-qin², XU Hong¹, ZHONG Yi¹,
MAO Zhi-ping¹, ZHANG Lin-ping^{1*}

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, College of Chemistry,
Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2.Anyang Cigarette Factory, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Anyang 455000, China)

Abstract: BiOI doped by different amounts of polyvinylpyrrolidone (PVP) are synthesized via solvothermal method, and characterized by SEM, XRD, UV-Vis DRS and BET. In order to study the photocatalytic activity, the PVP modified BiOI is used to degrade levofloxacin hydrochloride (LEV). Experimental results show that BiOI 0.3 has the best degradation effect, over which the degradation rate of antibiotics approaches to 90%, much better than the 68% degradation rate over unmodified BiOI.

Key words: PVP; modification; BiOI; photocatalytic degradation; antibiotics

近年来,随着抗生素用量的不断增加,河道和水中抗生素污染问题已成为一个不可忽视的问题^[1-2]。水体中含量较高的 2 种类型的抗生素为喹诺酮类抗生素以及四环素类抗生素。氧氟沙星检出率较高,污水处理厂污水中的质量浓度为 80~368 ng/L;污泥中质量分数为 165~886 ng/g^[3]。目前净化水体的主流方法包括化学气浮法、高级氧化法、光催化降解法、吸附法和微生物处理等^[4-5]。光催化反应过程中,半导体材料产生的自由基可以有效去除有机污染物^[6]。光催化降解抗生素具有广谱性、过程稳定;且光催化剂属于环境友好型,无毒或低毒,不易造成二次污染,可循环利用,节能环保^[7]。

光催化材料有效地利用了太阳能这种清洁能源,因此研究开发光催化效率高、可见光吸收强的光催化剂成为研究热点。常用的光催化半导体材料二

氧化钛(TiO₂)由于存在禁带宽度比较大(E_g 为 3.2 eV 左右)、光生电子-空穴复合率较高等缺点^[8],只能吸收太阳光中的紫外光部分,而紫外光的能量只占了太阳光能量的 5%,所以 TiO₂并不能有效利用太阳光。铋元素拥有独特的外层电子构型(6s²),所形成化合物的禁带宽度较窄^[9],与 TiO₂光催化剂相比,具有更好的可见光吸收能力,在众多卤氧化铋光催化材料中,碘氧化铋(BiOI)禁带宽度最窄、比表面积大^[10-12],对可见光有着优异的吸收性能,引起了科研工作者的广泛关注^[13]。但是 BiOI 的空穴-电子复合率也比较高^[14],BiOI 光催化效率不足^[15],需要对其进行合理的改性^[16]。常用的改性方法有元素掺杂、贵金属负载、引入助催化剂、修饰结构形貌等^[17-18]。笔者通过引入不同质量的 PVP 调节光催化剂的生长速度,并对光催化剂的形貌进行调控^[19],从而提升光催化性能。

收稿日期:2021-04-07;修回日期:2021-06-13

作者简介:张洪雨(1997-),女,硕士研究生,研究方向为光催化材料,SHzhy2020@163.com;张琳萍(1973-),女,博士,教授,主要从事无机功能材料的合成及性能研究,通讯联系人,zhang_lp@dhu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验原料

五水合硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、聚乙烯吡咯烷酮 [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$] (PVP), 国药集团化学试剂有限公司生产; 碘化钾 (KI)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 常熟市鸿盛精细化工有限公司生产; 乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 所有试剂均未经进一步处理。

1.2 PVP 改性 BiOI 光催化剂的制备

纯 BiOI 样品通过溶剂热法制备得到, 具体的合成步骤如下: 将 0.002 5 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.002 5 mol KI 分别溶解于 20 mL 乙二醇中, 在磁力搅拌器上搅拌至完全溶解, 随后用滴液漏斗将 KI 溶液缓慢滴加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的乙二醇溶液中, 滴加完毕后继续搅拌 30 min。将反应得到的溶液转移到 40 mL 聚四氟乙烯罐内, 放入不锈钢高压釜中, 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 120°C , 在该温度下持续反应 12 h, 随后等其自然冷却至室温后取出, 洗涤, 在真空烘箱干燥 12 h, 研磨得到 BiOI 样品。

PVP 改性的碘氧化铋的制备的方法和步骤同上, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液与 KI 溶液混合均匀后, 分别加入质量为 0.10、0.15、0.20 g 和 0.30 g 的 PVP, 继续搅拌 1 h, 然后转移至反应釜反应制得 PVP 改性 BiOI 光催化剂, 根据 PVP 的加入质量不同, 样品标记为 BiOI0.1、BiOI0.15、BiOI0.2、BiOI0.3。

1.3 PVP 改性 BiOI 光催化剂的表征

通过 X 射线晶体衍射仪 (XRD, D/max-2550, Japan) 对材料表面物相结构和组成进行分析; 通过 TM-1000 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立) 观察材料表面形貌以及尺寸大小; 利用紫外-可见漫反射光谱 UV-Vis DRS (Lambda 35, PerkinElmer) 测试合成的光催化剂对紫外以及可见光的吸收和反射情况; 利用氮气吸附-脱附 (Micromeritics Tristar II 3020, 美国麦克) 测试合成的光催化剂的比表面积。

1.4 PVP 改性 BiOI 的光催化性能评价

绘制盐酸左氧氟沙星 (LEV) 的标准曲线, 在 BL-GHX-II 型光化学反应仪对改性后 BiOI 的光催化效果进行测试。用 500 W 氙灯模拟可见光, 通过循环水浴控制光降解抗生素反应温度为 20°C 。取 6 根石英试管, 分别装入 BiOI 和 BiOI0.1、BiOI0.15、BiOI0.2、BiOI0.3 粉末 25 mg, 随后分别加入 20 mg/L 盐酸左氧氟沙星溶液 30 mL。随后将石英管放入光

催化反应仪中, 暗反应 30 min, 使催化剂均匀分散在抗生素溶液中, 并且达到抗生素的吸附平衡, 然后打开氙灯光照 7 h, 每隔 1 h 取 3 mL 悬浮液, 用过滤头过滤, 用紫外分光光度计在抗生素最大吸收波长处测其吸光度从而测定溶液中的浓度, 盐酸左氧氟沙星最大吸收波长为 292 nm。计算光催化的降解率:

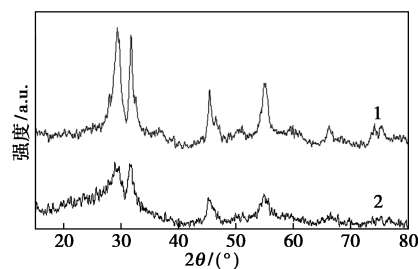
$$\text{降解率} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_0 为抗生素溶液达到吸附平衡时的质量浓度, mg/L; C_t 为某一时刻抗生素的残留质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 PVP 改性 BiOI 的 XRD 分析

纯 BiOI 和 BiOI0.3 的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。



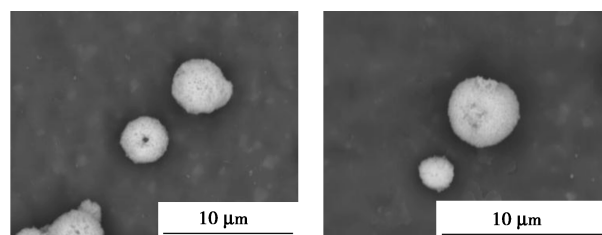
1—纯 BiOI; 2—BiOI

图 1 纯 BiOI 和 PVP 改性 BiOI 样品的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出, 2 个样品在 29.6° 、 31.7° 、 45.4° 、 55.2° 处均出现衍射峰, 分别对应 BiOI 的 (102)、(110)、(200)、(212) 晶面, 对比标准库 (JCPDS Card No. 10-0445) 中的 BiOI 结构可知, 合成的样品为四方晶系 BiOI。PVP 改性后 BiOI 的衍射峰变宽、变弱, 表明 PVP 的加入降低了 BiOI 的结晶性。

2.2 PVP 改性 BiOI 的 SEM 分析

不同质量 PVP 改性的 BiOI 的 SEM 图如图 2 所示。



(a) BiOI

(b) BiOI0.1

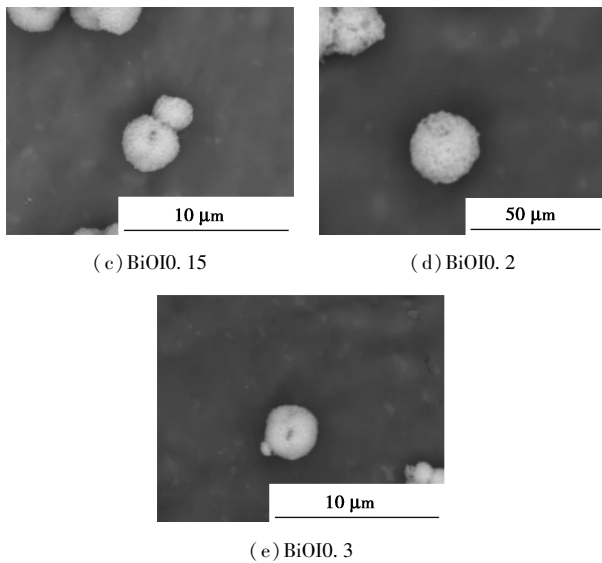


图 2 添加不同质量 PVP 改性的 BiOI 的 SEM 图

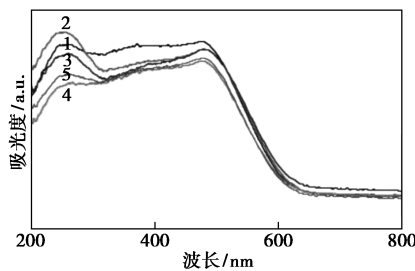
从图 2 中可以看出,纯 BiOI 与经过 PVP 改性的 BiOI 都呈现中空微球状的结构,微球由排列稀疏的纳米片组装而成。中空微球结构具有很高的比表面积,同时还可以使光发生衍射和反射,提高光子的捕获率^[18]。

2.3 PVP 改性 BiOI 的光学性能

为研究 PVP 改性 BiOI 的光学吸收特性,对其进行了紫外-可见漫反射光谱测试,结果如图 3 所示,并计算半导体的禁带宽度:

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

其中: α 为紫外漫反射吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为频率; A 为常数; E_g 为半导体禁带宽度; n 值取决于半导体中电子跃迁特征,BiOI 的 n 值为 4。

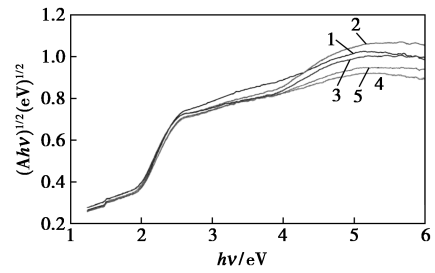


1—BiOI;2—BiOI0.1;3—BiOI0.15;4—BiOI0.2;5—BiOI0.3

图 3 紫外漫反射图

从图 3 中可以看出,PVP 改性前后的 BiOI 在 200~650 nm 波长范围内都有较强的吸收峰,由此可见合成的光催化剂对紫外以及可见光都有较好的吸收,光谱中波长的吸收边界较广。

PVP 改性前后的 BiOI 的禁带宽度图如图 4 所示。



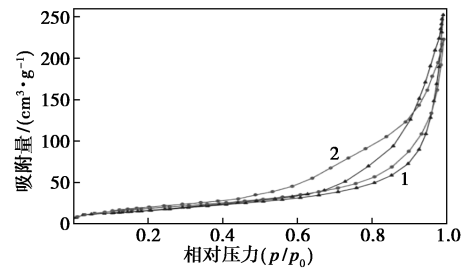
1—BiOI;2—BiOI0.1;3—BiOI0.15;4—BiOI0.2;5—BiOI0.3

图 4 禁带宽度图

由图 4 可以看出,经过不同质量 PVP 改性后的 BiOI 带隙都在 1.74 eV 左右,与未经改性的 BiOI 带隙(1.74 eV)相似,由此可见 PVP 的添加保持了光催化剂原有的较窄的带隙。

2.4 PVP 改性 BiOI 的氮气等温吸附脱附等温线及孔径分布

BiOI 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线如图 5 所示。

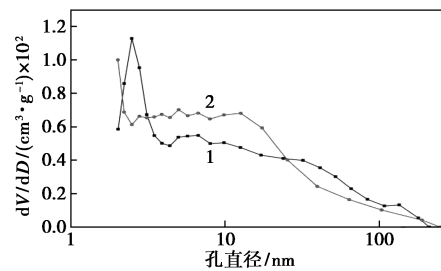


1—BiOI;2—BiOI0.3

图 5 BiOI 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

由图 5 可以看出,纯 BiOI 以及 BiOI0.3 的等温线都是 IV 型等温线,表明无论是否加入 PVP 进行改性,所得光催化剂都为介孔结构。两者都有滞后回环,并且 BiOI0.3 滞后环向低压区移动,面积较大,表明有较大的孔结构。

BiOI 样品的孔径分布如图 6 所示。



1—BiOI;2—BiOI0.3

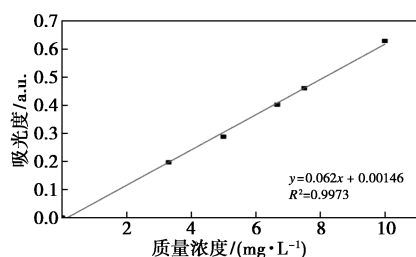
图 6 BiOI 样品的孔径分布曲线

由图 6 可以看出,纯 BiOI 的介孔直径在 2~4 nm 之间,大孔直径在 8~11 nm 之间,其比表面积

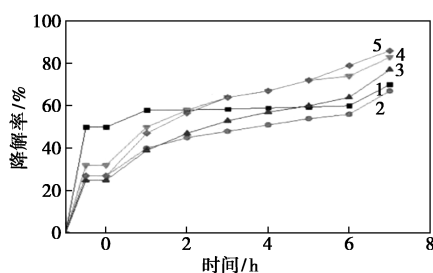
为 $58.57 \text{ m}^2/\text{g}$ 。经 0.3 g PVP 改性的 BiOI $_0.3$ 介孔直径在 $1\sim 3 \text{ nm}$ 之间,大孔直径在 $5\sim 8 \text{ nm}$ 之间,其比表面积为 $70.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 。光催化剂的比表面积越大,发生反应的活性位点也越多,光催化的活性也将更好。

2.5 PVP 改性 BiOI 光催化性能分析

复合材料的光催化性能如图 7 所示。



(a) 盐酸左氧氟沙星标准曲线



1—BiOI; 2—BiOI $_0.1$; 3—BiOI $_0.15$; 4—BiOI $_0.2$; 5—BiOI $_0.3$

(b) PVP 改性 BiOI 对盐酸左氧氟沙星的降解效果

图 7 盐酸左氧氟沙星标准曲线和 PVP 改性 BiOI 对盐酸左氧氟沙星的降解效果

由图 7(b)可以看出,0 h 前为暗反应,此时,浓度下降是因吸附带来的,盐酸左氧氟沙星的浓度大约下降 30%,而纯 BiOI 降解的盐酸左氧氟沙星溶液吸附效果最好,大约在 50%左右。0 h 后开始光催化降解盐酸左氧氟沙星溶液,可以看出,纯的 BiOI 虽然吸附效果好,但是光催化降解能力比较差,随着 PVP 添加质量的增加,降解效果逐渐提升,合成中添加了 0.3 g PVP 的 BiOI $_0.3$ 降解效果最好,光照 7 h 后,对盐酸左氧氟沙星的降解率接近 90%。这是因为经过 PVP 改性的 BiOI $_0.3$ 有着更大的比表面积,能够更好地降解盐酸左氧氟沙星。

3 结论

通过溶剂热法合成了不同 PVP 质量的 BiOI 中空微球。通过紫外-可见漫反射光谱分析可以看出,BiOI 在紫外以及可见光不同波长范围内都有较强的吸收,通过计算可得,PVP 改性前后 BiOI 的禁

带宽度基本不变。从氮气等温吸附脱附图可以看出,BiOI $_0.3$ 比表面积大约在 $70 \text{ m}^2/\text{g}$,比纯 BiOI 高大约 20%,可见 PVP 改性将明显增大催化剂的比表面积,介孔直径和大孔直径明显减小。对盐酸左氧氟沙星进行降解实验,BiOI $_0.3$ 催化剂降解效果最优,光照 7 h 后,盐酸左氧氟沙星降解率接近 90%,远远高于纯 BiOI,证明 PVP 改性确实有效提高了光催化活性。

参考文献

- [1] Neetu Talreja, Mohammad Ashfaq, Divya Chauhan, *et al.* Strategic doping approach of the Fe-BiOI microstructure; An improved photodegradation efficiency of tetracycline [J]. ACS Omega, 2021, 6: 1575-1583.
- [2] Nie X P, He X T, Yang Y T, *et al.* Analysis of quinolones residues in aquaculture waters in the pearl river delta [J]. Environmental Science, 2009, 1: 266-270.
- [3] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* The content level and behavioral characteristics of typical antibiotics in urban sewage treatment plants [J]. Environmental Science, 2007, 28(8): 1779-1783.
- [4] Jiang W, Li Z, Liu C B, *et al.* Enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation of tetracycline using BiOI/MIL-125(Ti) composite photocatalyst [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 854: 157166.
- [5] Zhang T, Lang L. Analysis of antibiotic residues and treatment methods in environmental Water [J]. Technology Forum, 2016, 33: 84-85.
- [6] Nafiseh Pourshirbanda, Alireza Nezamzadeh-Ejehieh, *et al.* The coupled AgI/BiOI catalyst: Synthesis, brief characterization, and study of the kinetic of the EBT photodegradation [J]. Chemical Physics Letters, 2020, 761: 138090.
- [7] Zhao Xiuqin, Xiang Qiankun. NanoTiO $_2$ doping modification of metal ions and its application in the treatment of wastewater [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(2): 163-165.
- [8] Cheng H Q, Huang Y J, Wu J, *et al.* Controllable design of bismuth oxyiodides by in-situ self-template phase transformation and heterostructure construction for photocatalytic removal of gas-phase mercury [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 131: 110968.
- [9] Huang X J, Guo Q B, Yan B C, *et al.* Study on photocatalytic degradation of phenol by BiOI/Bi $_2$ WO $_6$ layered heterojunction synthesized by hydrothermal method [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322: 114965.
- [10] Sudharani A, Sunil Kumar K, Ramanadha Mangiri, *et al.* Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI nanocomposites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 123891.
- [11] Du J, Zhang J X, Yang T Y. The Research on the Construction and the photocatalytic performance of BiOI/NH $_2$ -MIL-125(Ti) composite [J]. Catalysts, 2021, 11(1): 24.

(下转第 181 页)

- of polyesters derived from the glycolysis of PET[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(16): 1461-1473.
- [3] Altun S, Ulcay Y. Improvement of waste recycling in PET fiber production[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, 12(4): 231-237.
- [4] Raheem A B, Noor Z Z, Hassan A, *et al.* Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 225: 1052-1064.
- [5] Valh J V, Vončina B, Lobnik A, *et al.* Conversion of polyethylene terephthalate to high-quality terephthalic acid by hydrothermal hydrolysis: The study of process parameters[J]. *Textile Research Journal*, 2020, 90(13-14): 1446-1461.
- [6] Tan J P K, Tan J, Park N, *et al.* Upcycling poly(ethylene terephthalate) refuse to advanced therapeutics for the treatment of nosocomial and mycobacterial infections [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7878-7885.
- [7] Achilias D S, Karayannidis G P. The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development[J]. *Water, Air and Soil Pollution; Focus*, 2004, 4(4-5): 385-396.
- [8] Grause G, Handa T, Kameda T, *et al.* Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 523-528.
- [9] Yue Q F, Wang C X, Zhang L N, *et al.* Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(4): 399-403.
- [10] Imran M, Kim B K, Han M, *et al.* Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9): 1686-1693.
- [11] Siddiqui M N, Redhwi H H, Achilias D S. Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 98: 214-220.
- [12] Liu Q, Li R, Fang T. Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 535-541.
- [13] Pudack C, Stepanski M, Faessler P. PET recycling-contributions of crystallization to sustainability [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 92(4): 452-458.
- [14] L K, F F, Kovácsik D E A. One-pot depolymerization and polycondensation of PET based random oligo- and polyesters[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(10): 2167-2181.
- [15] Hu Y, Wang Y, Zhang X, *et al.* Synthesis of poly(ethylene terephthalate) based on glycolysis of waste PET fiber[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2020, 57(6): 430-438.
- [16] Park R, Sridhar V, Park H. Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, 22(3): 664-672.
- [17] 徐惠, 熊峰, 彭振军, 等. 响应面法优化废旧PET催化醇解工艺[J]. *精细化工*, 2018, 35(12): 25-31.
- [18] Durante M, Ferramosca A, Treppiccione L, *et al.* Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of supercritical CO₂ extraction of oil from patè olive cake: Yield, content of bioactive molecules and biological effects in vivo[J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127405.
- [19] 瞿昌毓, 李艳红, 张远琴, 等. 响应曲面法优化昭通褐煤制备农业腐植酸钾[J]. *现代化工*, 2020, 40(4): 99-103.
- [20] Katoch S, Sharma V, Kundu P P, *et al.* Optimization of PET glycolysis process by response surface methodological approach: A two-component modelling using glycolysis time and temperature [J]. *ISRN Polymer Science*, 2012, 2012: 630642. ■

(上接第176页)

- [12] He R G, Chen R, Luo J H, *et al.* Fabrication of graphene quantum dots modified BiOI/PAN flexible fiber with enhanced photocatalytic activity[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, 37(6): 2011022 (1 of 9).
- [13] Yang X R, Chen Z, Zhao W, *et al.* Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 864: 158784.
- [14] Owais Mehraj, Bilal M, Pirzada, Niyaz A Mir, *et al.* A highly efficient visible-light-driven novel p-n junction Fe₂O₃/BiOI photocatalyst: Surface decoration of BiOI nanosheets with Fe₂O₃ nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 642-651.
- [15] Yang X R, Chen Z, Zhao W, *et al.* Construction of porous-hydrangea BiOBr/BiOI n-n heterojunction with enhanced photodegradation of tetracycline hydrochloride under visible light [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 864: 158784.
- [16] Rong Hao, Xin Xiao, Xiaoxi Zuo, *et al.* Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209-210: 137-145.
- [17] Cui Y H, Yang L L, Zheng J, *et al.* Synergistic interaction of Z-scheme 2D/3D g-C₃N₄/BiOI heterojunction and porous PVDF membrane for greatly improving the photodegradation efficiency of tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 335-348.
- [18] Fu Y M, Ren Z Q, Wu J Z, *et al.* Direct Z-scheme heterojunction of ZnO/MoS₂ nanoarrays realized by flowing-induced piezoelectric field for enhanced sunlight photocatalytic performances [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119785.
- [19] Liu W J, Wang S, Zhao Y, *et al.* PVP-induced Bi₂S₃/BiOCl photocatalyst with open hollow structures for the removal of ciprofloxacin under visible-light irradiation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157995.
- [20] Wang Y Q, Qu M, Feng H W, *et al.* Research progress of bismuth oxyhalide photocatalyst [J]. *Chemical Progress*, 2014, 33(3): 660-667. ■