

CeO₂/BiOBr/CNTs 催化剂的制备及其降解抗生素性能研究

李友凤*, 方 程, 陈林羽, 唐彩霞, 吕国玲, 肖菡曦
(遵义师范学院化学化工学院, 贵州 遵义 563000)

摘要: 采用水热法合成了 CeO₂、CeO₂/BiOBr、CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 复合纳米材料催化剂, 利用 XRD、SEM、BET 和 UV-Vis 等方法对材料的结构、形貌和结构特性进行表征。在长弧氙灯照射下模拟太阳可见光降解抗生素, 研究复合纳米材料的光催化氧化性能。结果表明, CeO₂ 与 BiOBr、CNTs 间的协同作用导致其对土霉素降解效果优于 CeO₂; CeO₂/BiOBr/CNTs 对抗生素和可见光具有更高的吸收性能, 比 CeO₂/BiOBr 和 CeO₂/CNTs 有更高的降解效率。在弱碱性环境下生成活性基团 ·OH, 复合材料催化效果较好。复合材料禁带宽度都在可见光范围内, CeO₂ 的复合提高了材料的光利用效率, 增强了材料的吸附性和电子-空穴对的迁移效率, 进而提高其光催化活性。回收脱附实验表明, CeO₂/BiOBr/CNTs 复合材料具有较好的稳定性。

关键词: CeO₂/BiOBr/CNTs; 复合纳米材料; 光催化降解; 抗生素; 催化剂机理

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0122-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.023

Preparation of CeO₂/BiOBr/CNTs catalysts and their performance in antibiotics degradation

LI You-feng*, FANG Cheng, CHEN Lin-yu, TANG Cai-xia, LV Guo-ling, XIAO Han-xi
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zunyi Normal University, Zunyi 563000, China)

Abstract: CeO₂, CeO₂/BiOBr, CeO₂/CNTs and CeO₂/BiOBr/CNTs nano composite catalysts are synthesized via a hydrothermal method. The structure, morphology, and texture characteristics of as-prepared nano composite are characterized by means of XRD, SEM, BET and UV-Vis methods. Their performances in photocatalytic degradation of antibiotics are studied under the irradiation of long arc xenon lamp. It is indicated by the results that both CeO₂/BiOBr and CeO₂/CNTs exhibit a better degradation effect on antibiotics than CeO₂ because of the synergistic effect between CeO₂ and BiOBr, CeO₂ and CNTs. CeO₂/BiOBr/CNTs displays higher absorption performance for antibiotics and visible light, and delivers higher degradation efficiency than CeO₂/BiOBr and CeO₂/CNTs. The ·OH active groups generate in weakly alkaline environment, resulting in a good catalytic effect of the as-prepared composite. Band gap widths of the composite are all within the visible light range. The addition of CeO₂ helps the composite to improve its light utilization efficiency, enhancing its adsorption and electron hole pair migration efficiency, thereby increasing its photocatalytic activity. It is shown through the recovery desorption experiment that CeO₂/BiOBr/CNTs composite has good stability.

Key words: CeO₂/BiOBr/CNTs; nano composites; photocatalytic degradation; antibiotics; catalyst mechanism

抗生素广泛应用于制药和畜牧养殖等行业, 由于抗生素不能被人 and 动物完全代谢, 超量摄入的抗生素通过粪便和尿液排泄到水生环境中, 对土壤和水体造成一定程度的污染^[1-4]。治理抗生素污染的主要方法有物理吸附法、生物降解法和化学氧化法等^[5-7]。其中物理吸附法仅实现了污染物的转移, 容易造成二次污染; 由于抗生素本身的抗菌性, 生物降解法也难以对抗生素进行有效降解^[8]。

半导体光催化技术是一项重要的化学氧化法,

采用该技术利用可见光在室温下将许多有机污染物降解或矿化成小分子无机物^[9]。光催化降解抗生素主要是利用催化剂被光照射激发产生的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和光生空穴(h^+)等氧化分解抗生素有机分子, 近年来被广泛用于降解污染物^[10-12]。CeO₂ 作为一种重要的半导体稀土材料, 其表面能迅速形成和消除氧空穴缺陷, Ce⁴⁺/Ce³⁺ 良好的氧化还原能力和低氧化还原电位被广泛应用于催化领域^[13-15]。然而, 单组分 CeO₂ 作为催

收稿日期: 2023-07-28; 修回日期: 2024-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(52166008); 遵义师范学院服务地方产业革命项目(遵师 CXY[2021]01 号); 遵师博士启动基金项目(遵师 BS[2018]12 号)

作者简介: 李友凤(1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事工业催化与三废处理研究, 通讯联系人, liyoufeng2005@sina.com。

剂在催化降解反应中通过调节 CeO₂ 的形貌和颗粒大小来提高其催化剂活性和选择性,但是未能将 CeO₂ 催化降解技术广泛地实际应用^[16-17]。复合另一种半导体能改变光催化剂的性能,同时制备方法和反应条件等控制都会改善光催化活性。BiOBr 的禁带宽度为 2.64 eV 左右,能够利用可见光进行光催化,性质也比较稳定,是一种优良的可见光催化剂^[18]。尽管 BiOBr 在可见光下表现出良好的光催化性能,但由于光生载流子的分离效率还是不高,其光催化活性还不够强,离实际应用还有一些差距。因此,为了提高 BiOBr 的光催化性能,进行了各种改良研究。赵星鹏等^[19]研究发现 BiOBr/CeO₂ 对可见光有更高的吸收性能,对磺胺异噁唑降解效率比 CeO₂ 和 BiOBr 更强,并对模拟太阳光照射下的光催化反应机理有了初步研究。曹亚亚等^[20]研究了不同煅烧温度下获得的 CeO₂/BiOBr 光催化降解甲基橙,发现异质结构的 CeO₂/BiOBr 比单体 CeO₂ 和 BiOBr 光响应范围大大增加,光催化活性更高。通常 BiOBr/CeO₂ 的比表面积较小,表面活性位较少,对活性物吸附性较低。

提高光催化剂降解活性的一种有效方法是将半导体纳米颗粒固定在无机多孔载体的内表面和外表面形成复合材料。多孔的载体具有很大的比表面积、大量的孔隙、良好的分散性和很强的吸附性,可以吸附富集低浓度污染物,通过两相之间形成的界面,污染物分子可以从吸附剂部位向光催化剂转移。碳纳米管(CNTs)具有中空的层状结构、大的比表面积、良好的化学稳定性和热稳定性等优点,光催化剂经 CNTs 负载会大大改善其性能,拓宽光响应波长至可见光范围,在光催化领域具有广阔地应用前景^[21]。

笔者首先用水热法合成 CeO₂、CeO₂/BiOBr、CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 纳米材料,通过 XRD、SEM、BET 和 UV-Vis 等方法对材料的结构、形貌和织构特性等性能进行表征分析,利用长弧氙灯模拟太阳可见光,以土霉素为目标降解物,用紫外-可见分光光度计检测溶液的吸光度,研究复合纳米材料的组成与光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸铈(AR)、碳酸氢铵(AR)、尿素(AR)、十六烷基三甲基溴化铵(AR)、五水硝酸铋(AR)、柠檬酸(AR)、聚乙二醇(AR)、盐酸盐土霉素(AR)、

氢氧化钠(AR)、盐酸(AR)、多壁碳纳米管(市场购买)等。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 CeO₂ 的制备

称取 0.42 g 一水合柠檬酸钠溶解于一定量的去离子水中,加入 1.0 g 尿素并充分搅拌至全部溶解,称取 0.868 g 六水合硝酸铈溶于适量去离子水中,溶解后缓慢加入到一水合柠檬酸钠与尿素的混合液中,经过恒温加热磁力搅拌器恒温 60℃ 搅拌 2 h,再放入聚四氟乙烯中于恒温 140℃ 下电加热 10 h,冷却后抽滤,洗涤,干燥,最后放入马弗炉中 550℃ 煅烧 4 h 后得到微黄色 CeO₂ 产品。

1.2.2 CeO₂/BiOBr 的制备

将 0.97 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 加入到 40 mL 的乙二醇甲醚中,磁力搅拌溶解后加入 1.16 g CH₃(CH₂)₁₅NBr(CH₃)₃ 搅拌至溶解,记为 A 溶液;称取 0.35 g CeO₂ 于 40 mL 乙二醇甲醚中超声 30 min 后磁力搅拌 30 min 形成悬浮液 B;将溶液 A 和溶液 B 混合后磁力搅拌 30 min,转移至 100 mL 反应釜中 160℃ 保温 2 h,冷却后抽滤,用去离子水和乙醇交替洗涤,将洗涤好的样品放入电热干燥箱干燥好后取出研磨成粉备用。

1.2.3 CeO₂/CNTs 的制备

将 0.75 g 的 CNTs 加到 40 mL 乙二醇甲醚中,磁力搅拌 30 min 混合均匀为 A 溶液;再将 0.75 g 的 CeO₂ 加到 40 mL 乙二醇甲醚中超声 30 min 后磁力搅拌 30 min 记为 B 溶液;将 A、B 溶液混合搅拌 30 min 装入反应釜 160℃ 保温 2 h,冷却,抽滤,洗涤,干燥后取出研磨成粉末得 CeO₂/CNTs 的复合材料。

1.2.4 CeO₂/BiOBr/CNTs 的制备

将 0.75 g 的 CNTs 加到 40 mL 乙二醇甲醚中,磁力搅拌 30 min 混合均匀为 A 溶液;再将 0.75 g 的 CeO₂/BiOBr 加到 40 mL 乙二醇甲醚中超声 30 min 后磁力搅拌 30 min 记为 B 溶液;将 A、B 溶液混合搅拌 30 min 装入反应釜 160℃ 保温 2 h,冷却,抽滤,洗涤,干燥后取出研磨成粉末得 CeO₂/BiOBr/CNTs 的复合材料。

1.3 分析检测

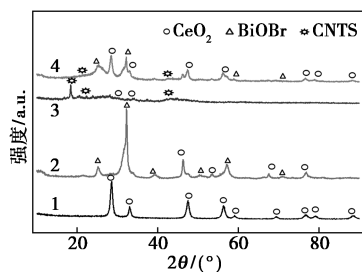
利用 X 光线衍射仪(XRD)、扫描电子显微电镜(SEM)、比表面积分析仪(BET)和紫外-可见(UV-Vis)漫反射吸光光谱法等对 CeO₂ 纳米材料进行形貌、结构、织构特性和能带结构进行表征;利用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱仪测定抗生素在降解

过程的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

复合材料 CeO_2 、 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中谱线 1 可知, 2θ 分别为 25.8、28.9、43.5、52.3、54.7、64.3、71.5° 和 73.3° 时有特征衍射峰, 与立方萤石结构的 CeO_2 吻合, 单一 CeO_2 的衍射峰尖锐, 在 $2\theta = 28.9^\circ$ 时对应的峰值强度最高, 表明此晶体平面在总的晶体结构中占优势, 而且谱图中无其他明显衍射峰存在, 说明在合成过程中引入的杂质较少、结晶度好、纯度高^[22-23]。 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 的衍射图谱中均存在着每种单一物质的特征衍射峰, 表明不同材料能够复合在一起, 并且部分特征峰发生了轻微的偏移。从图 1 谱线 2 中可以看出, 样品中有明显的 CeO_2 和 BiOBr 衍射峰。从图 1 谱线 3 中可以看到 CNTs 和 CeO_2 峰。从图 1 谱线 4 中可以看出, 样品为 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 复合物。由于纤维状的碳纳米管粒径小、结晶度不高, 同时 CeO_2 颗粒镶嵌在纤维状的碳纳米管内, 其衍射峰强度降低。



1— CeO_2 ; 2— $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$; 3— CeO_2/CNTs ; 4— $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$

图 1 CeO_2 、 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 复合材料的 XRD 图谱

2.2 SEM 分析

CeO_2 、 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 样品的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可知, CeO_2 粉末约为 50 nm 的颗粒状; 从图 2(b) 中可以看出, BiOBr 为纳米片组成的多孔蜂窝状球形颗粒, 球形直径约为 1~2 μm , CeO_2 镶嵌在 BiOBr 球形颗粒表面; 从图 2(c) 中可以看出, CNTs 为纤维状, 直径约为 5~10 nm, CeO_2 颗粒负载在纤维表面; 从图 2(d) 中可以看出, CeO_2 颗粒和 BiOBr 颗粒粘附在片状的 CNTs 纤维表面, 颗粒状的 CeO_2 、片状的 BiOBr 和纤维状的 CNTs 包裹成 3D 球形结构, 球形直径约

为 2~3 μm 。多孔的球形结构增加其比表面积, 增强了其吸附性和电子-空穴对的迁移效率, 从而增加了光催化氧化性能。

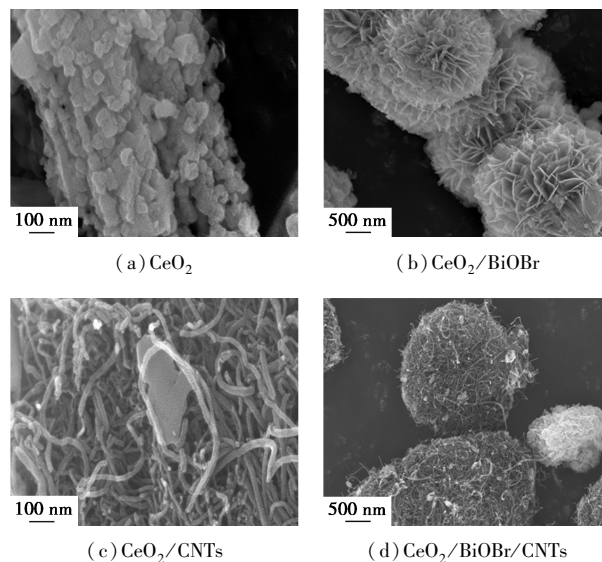


图 2 不同复合材料的 SEM 图谱

2.3 BET 分析

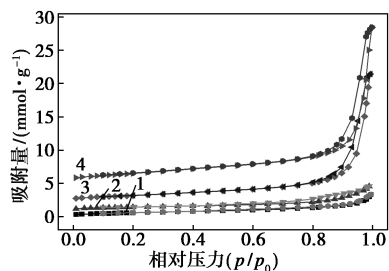
CeO_2 、 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 样品的 BET 分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 4 个样品的比表面积分别为 48.98、37.11、96.8275 m^2/g 和 129.5785 m^2/g , BiOBr 和 CeO_2 复合物导致 CeO_2 的比表面积降低, 但是由于 BiOBr 使得 CeO_2 的孔容和孔径增大; 整体来看, CNTs 促使复合物 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 比表面积急剧上升, 孔容和孔径增大, 尤其是 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 的比表面积比 CeO_2 增大约 2 倍, 这是由于纤维状的多孔碳纳米管具有较大的比表面积、孔容和孔径, 促使 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 复合材料的比表面积、孔容和孔径增大。

表 1 不同复合材料样品的 BET 分析结果

序号	样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
1	CeO_2	48.9830	0.1158	9.45
2	$\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$	37.1130	0.1233	12.29
3	CeO_2/CNTs	96.8275	0.6736	27.82
4	$\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$	129.5785	0.8079	24.93

CeO_2 、 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}$ 、 CeO_2/CNTs 和 $\text{CeO}_2/\text{BiOBr}/\text{CNTs}$ 样品的吸附-脱附曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 样品呈现出典型的介孔材料 (2~50 nm) 特征的吸附-脱附等温线^[24]。从图 3 谱线 1、谱线 2

中可以看出,CeO₂ 和 CeO₂/BiOBr 样品的吸附-脱附值相对降低;从图 3 谱线 3、谱线 4 中可以看出,CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 样品的吸附-脱附值显著增加,当 p/p_0 大于 0.8 时,吸附-脱附值呈明显上升趋势,CeO₂/BiOBr/CNTs 颗粒的吸附-脱附值最大,这与 SEM 和 BET 分析结果基本相符。

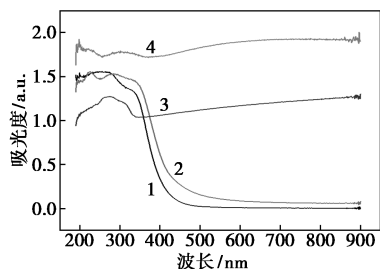


1—CeO₂; 2—CeO₂/BiOBr; 3—CeO₂/CNTs; 4—CeO₂/BiOBr/CNTs

图 3 不同复合材料的吸附-脱附曲线

2.4 UV-Vis 拉曼吸收光谱分析

利用紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 吸光光谱仪测定 CeO₂、CeO₂/BiOBr、CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 样品的吸光度和能带结构,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,根据样品 CeO₂ 和 CeO₂/BiOBr 曲线作切线,与横坐标交点分别约为 425 nm 和 450 nm,经计算可得光子能量为 2.92 eV 和 2.76 eV;根据样品 CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 曲线作切线,与横坐标交点约分别为 550 nm 和 775 nm,向波长增大的方向移动,经计算可得光子能量为 2.26 eV 和 1.60 eV,4 个样品都属于可见光范围,因此催化剂可在可见光下被激发。并且,4 个样品的可见激发光波长越来越大,所需要激发能量越来越低,因此,可见光催化性能越来越好。



1—CeO₂; 2—CeO₂/BiOBr; 3—CeO₂/CNTs;
4—CeO₂/BiOBr/CNTs

图 4 不同复合材料的 UV-Vis 吸收光谱图

2.5 光催化降解性能的研究

为研究材料的光催化性能,考察 CeO₂、CeO₂/BiOBr、CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr/CNTs 样品在模拟太阳光对抗生素的光催化降解性能,选用土霉

素为目标物,在 500 W 氙灯光源的专用光催化反应仪器中进行光催化氧化反应,循环冷却水温度根据需求调节,反应试管为专用石英材质玻璃管。首先配制一定浓度的抗生素溶液,量取 200 mL 的溶液放置于烧杯中作为反应溶液,用 pH 计测量溶液 pH,然后加入一定量的催化剂样品,超声波分散 1~2 min,然后暗室环境下搅拌 5 min 以达到吸附-脱附平衡。氙灯光照下反应,每隔 5~10 min 取 1 次溶液,经 0.60 μm 滤膜过滤,用紫外-可见光光度计进行吸光度的测定,根据吸光度和浓度间的标准曲线换算出抗生素浓度,抗生素降解率 η 的计算式为:

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为抗生素溶液初始质量浓度,mg/L; A_t 为 t 时刻抗生素的质量浓度,mg/L。

为了研究降解反应过程速度快慢,采用一级动力学反应方程对实验数据进行拟合:

$$\ln(A_0/A_t) = kt \quad (2)$$

式中: k 为伪一级反应动力学常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

2.5.1 pH 对复合材料降解性能的影响

为了比较不同 pH 下复合材料降解性能的差异,用氢氧化钠和盐酸调节降解液的酸碱性,控制降解液初始 pH 在 5.0~10.0,模拟太阳光光源下降解液初始 pH 对降解过程的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,当加入催化剂材料超声波分散过程中,溶液中的抗生素浓度大大降低,这是由于抗生素有机物分子首先被吸附到催化剂材料表面,不同的复合材料吸附能力不同,导致超声波分散及吸附-脱附平衡后抗生素浓度的差异。降解液从酸性到碱性,随着初始 pH 的增大,抗生素的降解率先增大后减小,溶液偏弱碱性时,降解率达到最大。pH = 7.5 时,CeO₂、CeO₂/CNTs 与 CeO₂/BiOBr/CNTs 催化剂样品的降解率最高,分别为 88.42%、94.78% 和 99.12%;pH = 8.5 时,CeO₂/BiOBr 催化剂样品的降解率最大,为 96.1%。显然,CeO₂/BiOBr 和 CeO₂/CNTs 双组分复合材料催化性能优于单一组分的 CeO₂,这是由于 CeO₂ 与 BiOBr、CeO₂ 与 CNTs 间的协同作用促进其光催化氧化性能。CeO₂/BiOBr/CNTs 三组分复合材料催化效果最好,当反应 10 min 时,土霉素的降解率在 98% 以上,这是由于 CeO₂/BiOBr/CNTs 复合材料的比表面积大、吸附性好。目标物首先吸附在催化剂表面,然后 CeO₂ 与 BiOBr 催化活性组分进行催化降解反应,因此,其催化降解效果最好,这与 BET 检测结果相符。

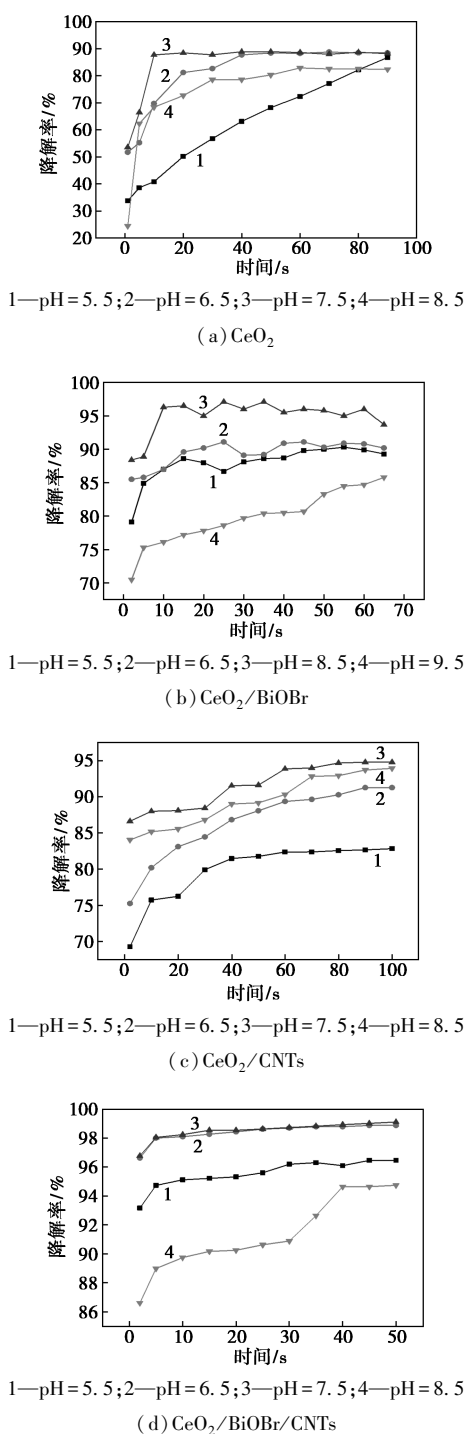


图 5 pH 对复合材料降解性能的影响

2.5.2 催化剂质量浓度对降解性能的影响

分别称取一定量的复合材料催化剂样品,加到质量浓度为 0.01 g/L 的 200 mL 土霉素溶液中,控制催化剂质量浓度为 0.05~0.3 g/L、降解液的 pH 为 7.0 左右进行光催化降解实验,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着催化剂质量浓度的增加,土霉素的降解率增大,当催化剂质量浓度为 0.2~0.3 g/L 时,降解率最大并趋于恒定。说明在降解

土霉素有机污染物时,取催化剂质量浓度为 0.2 g/L,即可获得较好的催化降解效果。随着催化剂质量浓度的增加,催化活性组分 CeO₂ 和 BiOBr 表面缺陷形成的氧空位以及氧空位产生的游离氧 ·O²⁻ 增多,另外光照激发产生更多的活性物种 h⁺ 和 HO·,但是过多的催化剂会引起活性物种的淬灭,从而降低催化氧化活性^[25]。

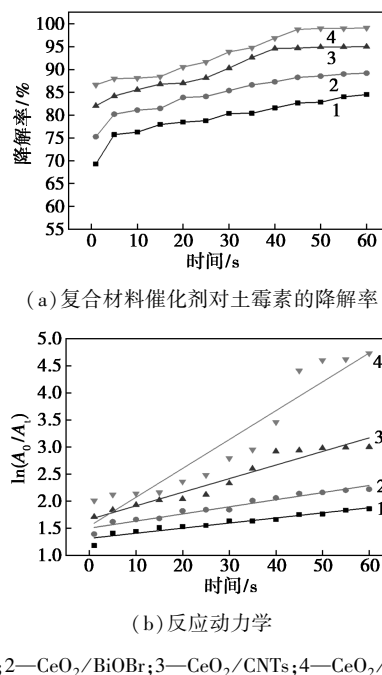


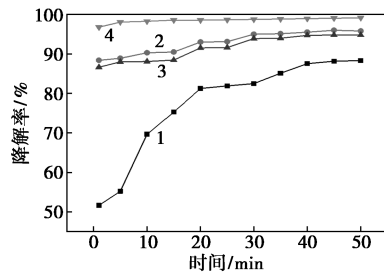
图 6 复合材料催化剂对土霉素的降解率及反应动力学

从反应动力学分析可知,CeO₂/BiOBr 的降解速率常数 k 为 0.013 15 min⁻¹,是 CeO₂(0.009 39 min⁻¹) 的 1.4 倍,说明 CeO₂ 与 BiOBr 的复合光催化效率增大,这是由于二者形成了异质结,抑制了活性物种的快速复合,进而提高了复合材料的催化效果;CeO₂/CNTs(0.025 1 min⁻¹) 是 CeO₂ 的 2.67 倍,表明 CeO₂ 和 CNTs 起到了协同作用,增强了电子空穴对的迁移效率;而 CeO₂/BiOBr/CNTs 的降解速率常数最大为 0.053 28 min⁻¹,是 CeO₂ 的 5.67 倍。

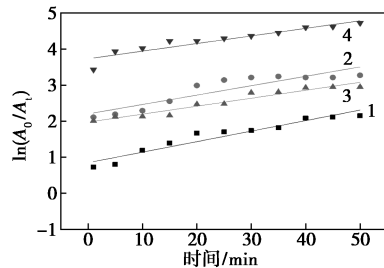
2.5.3 降解机理分析

为了研究复合材料对抗生素有机污染物的降解机理,在最佳操作参数下考察降解率随时间的变化情况和反应速率常数,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当超声波分散和吸附-脱附平衡后,CeO₂/BiOBr/CNTs 催化剂对土霉素的降解率在 95% 以上,CeO₂/CNTs 和 CeO₂/BiOBr 的降解率超过 85%,显然此时以吸附为主,有机污染物分子吸附在碳纳米管的孔道内与球形 BiOBr 的蜂窝状孔道内,

然后光照下发生催化氧化反应^[26]。由 UV-Vis 分析可知,4种复合材料催化剂的禁带宽度为 1.60~2.92 eV,在可见光范围内,因此在可见光照射下,CeO₂和BiOBr均被激发生成光生电子-空穴对,降解液碱性条件下也产生羟基自由基·OH,同时光照激发出超氧自由基·O₂⁻,如图8所示,这都是催化氧化反应的活性基团。实验发现,将反应后的CeO₂/BiOBr/CNTs复合材料超声波脱附、离心分离并用去离子水清洗,然后检测清洗液的吸光度,未发现残留的土霉素有机物分子,说明土霉素有机物分子被氧化降解成小分子。



(a) 复合材料催化剂对降解性能的影响



(b) 一级反应动力学

1—CeO₂; 2—CeO₂/BiOBr; 3—CeO₂/CNTs; 4—CeO₂/BiOBr/CNTs

图7 土霉素降解过程的动力学分析

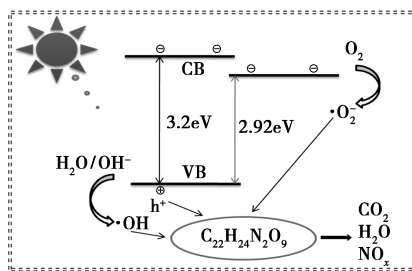


图8 土霉素光催化降解机理

3 结论

(1) 采用水热法制备了颗粒状的CeO₂、多孔蜂窝状球形颗粒的CeO₂/BiOBr、纤维状CeO₂/CNTs和3D球形结构的CeO₂/BiOBr/CNTs纳米复合材料,多孔结构增加了复合材料的比表面积和吸附性能。

(2) 纳米复合材料的禁带宽度为 1.60~2.92 eV,均在可见光范围,在弱碱性环境下,长弧氙灯激发产生活性基团·OH、h⁺、·O₂⁻及电子-空穴对,具有较好的光催化效果。

(3) 在抗生素降解过程中,有机高分子首选吸附在复合材料表面,然后活性基团与其进行催化氧化反应,降解为低分子化合物。CeO₂/BiOBr/CNTs复合材料的催化效果优于双组分CeO₂/BiOBr和CeO₂/CNTs,CeO₂与BiOBr、CNTs间的协同作用导致其催化效率优于CeO₂。

参考文献

- [1] 徐萍,王娜,文志潘,等.新型纳米CeO₂催化类Fenton降解盐酸四环素[J].环境化学,2020,39(3):601-609.
- [2] Conde C M, Fernandez C D, Novoa M J C, et al. Biotic and abiotic dissipation of tetracyclines using simulated sunlight and in the dark[J]. Science of the Total Environment, 2018, 635: 1520-1529.
- [3] Wan D J, Wu L R, Liu Y D, et al. Enhanced adsorption of aqueous tetracycline hydrochloride on renewable porous clay-carbon adsorbent derived from spent bleaching earth via pyrolysis[J]. Langmuir, 2019, 35(11): 3925-3936.
- [4] Cao Y, Lei X Y, Chen Q L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by novel porous hollow cube Zn-Fe₂O₄[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 364: 794-800.
- [5] Hahasan Z, Jeon J, Jhung S H. Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 151-157.
- [6] Yao W, Urrehman S W, Wang H, et al. Pilot-scale evaluation of micropollutant Abatement by conventional ozonation, UV/O₃, and an electro-peroxone process[J]. Water Research, 2018, 138: 106-117.
- [7] Doll T E, Frimmel F H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials: Determination of intermediates and reaction pathways[J]. Water Research, 2004, 38(4): 955-964.
- [8] Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review-part I[J]. Chemosphere, 2009, 75: 417-434.
- [9] Nasuhoglu D, Yargeau V, Berk D. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation (λ = 254 nm)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186: 67-75.
- [10] Liu S H, Lin W X. A simple method to prepare g-C₃N₄-TiO₂/waste zeolites as visible-light responsive photocatalytic coatings for degradation of indoor formaldehyde[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 368: 468-476.
- [11] Wang J L, Zhang G G K, Zhang P Y. Graphene-assisted photothermal effect on promoting catalytic activity of layered MnO₂ for gaseous formaldehyde oxidation[J]. Applied Catalysis B, 2018, 239: 77-85.

(下转第134页)

- 2105–2110.
- [19] Li X, Jia Y, Zhou M H, *et al.* High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 397: 11.
- [20] Qu S, Yuan Y F, Yang X N, *et al.* Carbon defects in biochar facilitated nitrogen doping: The significant role of pyridinic nitrogen in peroxymonosulfate activation and ciprofloxacin degradation [J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 11.
- [21] Li L, Lai C, Huang F L, *et al.* Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides [J]. *Water Res*, 2019, 160: 238–248.
- [22] Li S, Tang J C, Wang L, *et al.* Carbon coating enhances single-electron oxygen reduction reaction on nZVI surface for oxidative degradation of nitrobenzene [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 770: 13.
- [23] 张晨. 铁络合类芬顿反应降解水中典型有机物的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- [24] Deng J M, Dong H R, Zhang C, *et al.* Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 202: 130–137.
- [25] Liu S Y, Lai C, Li B S, *et al.* Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of *p*-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 10.
- [26] Lian T T, Huang C, Liang F, *et al.* Simultaneously providing iron source toward electro-fenton process and enhancing hydrogen peroxide production via a Fe₃O₄ nanoparticles embedded graphite felt electrode [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11 (49): 45692–45701.
- [27] Zhou T, Zou X L, Wu X H, *et al.* Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical FeO tetraphosphate Fenton-like system [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 37: 320–327.
- [28] Rajoriya S, Bargole S, Saharan V K. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 37: 192–202.
- [29] Tang J, Tang L, Feng H P, *et al.* pH-dependent degradation of *p*-nitrophenol by sulfidated nanoscale zerovalent iron under aerobic or anoxic conditions [J]. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 581–590.
- [30] Zhong Q F, Lin Q T, Huang R L, *et al.* Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar [J]. *Chem Eng J*, 2020, 380: 10.
- [31] 黄卫红, 杨丹, 阮介兵, 等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12): 71–75.
- [32] Ganiyu S O, Zhou M H, Martinez-huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 235: 103–129.
- [33] 蒋曼洁. 基于铁矿石/H₂O₂ 的类芬顿体系降解 PCE 的动力学模型研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [34] 代朝猛, 贾辰炎, 胡佳俊, 等. 过氧乙酸高级氧化技术机理及影响因素研究进展 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(1): 1–9. ■
-
- (上接第 127 页)
- [12] Lu B, Wang X, Li L, *et al.* Direct spectroscopic evidence on the photocatalytic activities of different ZnO crystal facets toward photo-induced decomposition of CH₂O [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 62–67.
- [13] Li Y F, Liu J L, Wang G W, *et al.* Preparation of a CeO₂/γ-Al₂O₃ composite and its catalytic degradation performance [J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2020, 27: 1–9.
- [14] Ji P F, Zhang J L, Chen F, *et al.* Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 148–154.
- [15] Fazal A, Javed I, Tariq J, *et al.* Structural, morphological, Raman, optical, magnetic, and antibacterial characteristics of CeO₂ nanostructures [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy Materials*, 2016, 23(1): 102–108.
- [16] Yang H M, Zhang K, Shi R R, *et al.* Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ nanocomposites [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1370–1374.
- [17] Na T, Liu J Y, Shen W J, *et al.* Tuning the shape ceria nanomaterials for catalytic applications [J]. *Chinese Journal Catalysis*, 2013, 34(5): 838–850.
- [18] Yang Y, Zhang C, Lai C, *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management [J]. *Advance in Colloid Interface Science*, 2018, 254: 76–93.
- [19] 赵星鹏, 王娅乔, 高生旺, 等. BiOBr/CeO₂ 复合材料的制备及光催化降解磺胺异噁唑 [J]. *应用化学*, 2021, 38(4): 422–430.
- [20] 曹亚亚, 黄少斌, 尹佳芝. 不同煅烧温度制备的 n-p 型 CeO₂/BiOBr 光催化剂性能研究 [J]. *分子催化*, 2016, 30(2): 159–168.
- [21] 卢格斯特, 岑立, 高翔, 等. CeO₂/CNTs 复合光催化剂的制备及其对抗生素废水光催化降解研究 [J]. *科学技术与工程*, 2012, 12(24): 6226–6228.
- [22] Montini T, Melcheionna M, Monai M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂ based materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 5987–6041.
- [23] 张敬波, 薛崇禹, 魏亚娟. 二氧化铈中空立方体光解水催化剂的制备 [J]. *唐山师范学院学报*, 2021, 43(6): 17–20.
- [24] Li Y F, Lin J L, Xie B, *et al.* Preparation of M₂O₃-CeO₂ (M = La, Fe, and Al) compound oxide catalyst and its degradation performance [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2020, 35(2): 335–341.
- [25] Ji P, Wang L, Chen F, *et al.* Ce³⁺-centric organic pollutant elimination by CeO₂ in the presence of H₂O₂ [J]. *Chem Cat Chem*, 2010, 2(12): 1552–1554.
- [26] 张申平, 王艺蒙, 葛宇, 等. 基于孔材料的多元复合光催化剂降解抗生素 [J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3287–3299. ■