

片状 NaBiO_3 的制备及可见光降解四环素性能

唐新德, 刘成禄, 王正容

(湖南工学院 材料与化学工程学院, 湖南 衡阳 421002)

摘 要: 以硝酸铋、次氯酸钠和氢氧化钠为原料, 采用液相沉淀法制备了片状 NaBiO_3 。通过 XRD、SEM 和 UV-Vis DRS 等对片状 NaBiO_3 的物相、微观形貌和光吸收性能进行了表征。以四环素溶液为目标降解物, 在可见光下进行光催化降解实验。结果表明, 通过该方法合成的片状 NaBiO_3 结晶度较高、带隙宽度约为 2.4 eV, 对四环素具有良好的可见光降解活性。催化剂用量及溶液的 pH 值对四环素的光降解反应有影响, 当催化剂用量为 50 mg/50 mL, 溶液 pH 值为 3 时, 片状 NaBiO_3 对 20 mg/L 的四环素光催化降解率高达 90.3%。光催化降解四环素的反应基本符合一级动力学模型。

关键词: 片状 NaBiO_3 ; 光降解; 四环素; 动力学

中图分类号: TQ 426.64 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2018)04-0726-04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20180118.036

Preparation of flake NaBiO_3 and its photocatalytic degradation of the tetracycline in visible light irradiation

TANG Xin-de, LIU Cheng-lu, WANG Zheng-rong

(Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract: Flake NaBiO_3 were prepared by a liquid-phase precipitation method with bismuth nitrate, sodium hypochlorite and sodium hydroxide as raw materials. The phase, morphology and optical absorption of the product were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy, respectively. The photocatalytic activity of samples was evaluated under visible light irradiation using tetracycline as probe molecule. The results show that the crystallinity of flake NaBiO_3 was high, its band gap width was about 2.4 eV, and its degradation activity under visible light irradiation for tetracycline was good. The photocatalyst dosage and the pH value of the solution had impact on the photodegradation reaction. The degradation rate of 20 mg/L tetracycline solution was up to 90.3% when the photocatalyst dosage was 50 mg/50 mL and the pH value of the solution was 3. The photocatalytic degradation of tetracycline basically conforms to the first-order kinetic model.

Key words: flake NaBiO_3 ; photocatalytic degradation; tetracycline; kinetic

近年来水安全问题受到世界各国的普遍关注。抗生素的广泛使用和废弃抗生素药物的不合理处置均造成了环境残留, 对人类健康和生态系统造成重大威胁^[1]。光催化氧化技术是降解环境中有害物质的一项绿色处理技术, 光催化降解抗生素成为环境研究的热点问题之一。

目前用于抗生素降解的光催化剂主要是 TiO_2 ^[2]、 ZnO ^[3], 但其仅在紫外光区有吸收, 对太阳能的利用率低。虽然已有少数可见光催化剂如 N 掺杂的 TiO_2 ^[4]、C 修饰的 Bi_2WO_6 ^[5-6]、 BiVO_4 ^[7]、 Y^{3+}

掺杂的 $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ^[8] 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ^[9] 用于抗生素的降解, 但是可见光催化降解抗生素的光催化剂的开发仍然是非常必要的。

NaBiO_3 光催化剂具有独特的电子结构(导带底部 Na 3s 和 O 2p 轨道杂化)、相对较窄的带隙, 可响应能量较低的可见光, 具有优良的光催化活性, 可应用于降解染料、杀菌、还原 CO_2 等方面^[10-14]。然而, NaBiO_3 用于抗生素降解的研究至今未见报道。本文通过简单的液相沉淀法制备了片状 NaBiO_3 , 并对其可见光降解四环素性能进行了研究。

收稿日期: 2017-07-10 修改稿日期: 2017-08-03

基金项目: 湖南省自然科学基金项目资助(2015JJ2043); 湖南省重点建设学科项目资助; 湖南省教育厅项目资助(15C0356); 大学生创新训练计划项目(H1524, H1607)

作者简介: 唐新德(1973-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工学院副教授, 博士, 主要从事功能催化材料的制备与性能研究。电话: 15116830637, E-mail: txd759@sina.com

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO 溶液、氢氧化钠、四环素均为分析纯。

SRJX-4-13 型电阻炉; BF-700 型氙灯光源; DMAX-2250 型 X 射线衍射仪; Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜; UV-2700 型紫外-可见分光光度计; 722S 型可见分光光度计。

1.2 催化剂的制备

称取 4.85 g (0.01 mol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 超声溶解于 50 mL 1 mol/L HNO_3 溶液中, 配制成 A 溶液; 量取 10 mL NaClO 溶液加入到 40 mL 40% (质量分数) NaOH 溶液混合, 配制成 B 溶液; 通过蠕动泵将 A 溶液逐滴滴加到 B 溶液中, 控制温度在 25 °C 左右, 反应 2 h, 得黄色沉淀, 分离出沉淀, 用稀 NaOH 溶液洗涤后, 80 °C 真空干燥 8 h, 再置于电阻炉中, 140 °C 煅烧 4 h, 缓慢冷却得到催化剂样品^[10,15]。

1.3 催化剂的表征

采用 X-射线衍射仪对样品进行物相分析。采用扫描电子显微镜观测样品的形貌和粒子尺寸。采用紫外-可见分光光度计对样品进行 DRS 分析。

1.4 光降解性能测试

采用自制光催化反应器, 以 300 W 氙灯 (装 400 nm 滤光片) 作为光源, 使用顶式照法 (输出功率为 20 W, 光源与液面垂直距离为 15 cm) 在暗室中进行降解四环素实验。量取 50 mL 20 mg/L 四环素溶液装入反应器中, 加入一定量的样品粉末, 然后开启磁力搅拌使粉末悬浮于四环素溶液中, 待悬浊液于暗室内充分搅拌 30 min 达到吸附平衡后, 开启光源, 每隔一定时间取样。样液离心后, 取上层清液用紫外可见分光光度计于 $\lambda_{\text{max}} = 356 \text{ nm}$ 处, 测定其吸光度 A 。采用四环素溶液的降解率来衡量试样的可见光催化活性。降解率 ($\eta, \%$) 按照式 (1) 进行计算。

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 和 C_t 分别为光降解前和光降解 t 小时后四环素溶液的质量浓度, A_0 和 A_t 分别为光降解前和光降解 t 小时后四环素溶液在 356 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 为样品的 X 射线粉末衍射图谱。

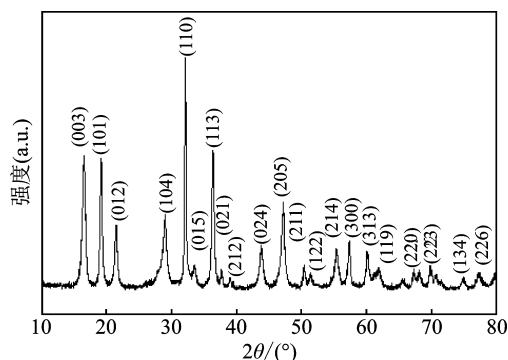


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of sample

由图 1 可知, 此衍射图谱出现了对应 (003)、(101)、(012)、(104)、(110)、(015)、(113)、(021)、(212)、(024)、(205)、(211)、(122)、(214)、(313)、(119)、(220)、(223)、(134) 和 (226) 等晶面, 与六方晶系 NaBiO_3 的 XRD 峰 (JCPDS card no. 30-1160) 一致。XRD 分析结果表明样品为单相, 没有发现其它杂峰, 且衍射峰强而尖锐, 表明样品结晶度较高。

2.2 扫描电镜分析

图 2 为样品的 SEM 图。

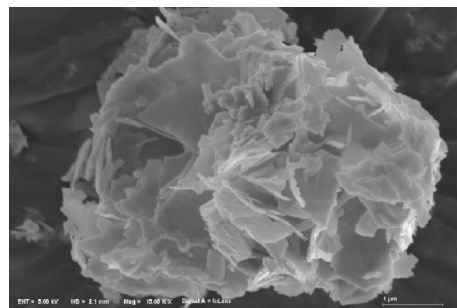


图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 TEM image of sample

由图 2 可知, 样品由薄片组成, 薄片表面光滑, 厚度约为 10 ~ 20 nm, 粒径尺寸不均, 大部分薄片粒径约为 0.5 ~ 2 μm。

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

图 3 为样品的 UV-Vis 漫反射光谱图。

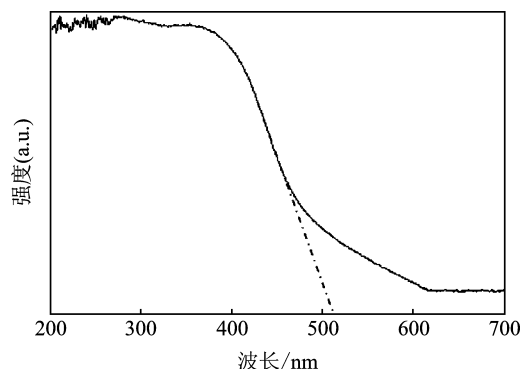


图 3 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 3 UV-Visible DRS spectrum of sample

由图 3 可知, 在波长 420 ~ 700 nm 范围内, 样品

对可见光都有吸收;样品的吸收边大约为 515 nm, 根据公式 $E_g = 1240/\lambda_g$, 可得对应的带隙宽度约为 2.4 eV。

2.4 可见光催化降解性能

2.4.1 光催化剂用量对光降解反应的影响 图 4 是片状 NaBiO_3 光催化剂用量对光降解反应的影响。四环素溶液 pH 值为 3、光照时间为 2 h。

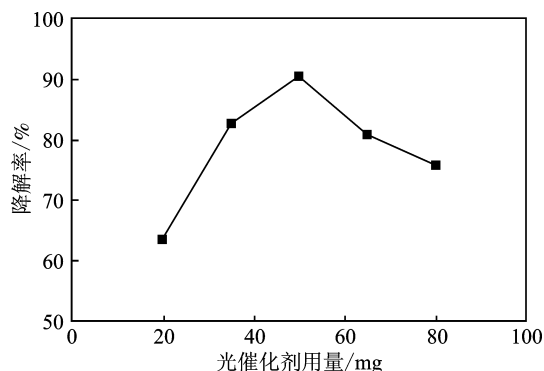


图 4 光催化剂用量对光降解反应的影响

Fig. 4 Effect of photocatalyst dosage on degradation reaction

由图 4 可知,随着催化剂用量的增加,片状 NaBiO_3 对四环素的光催化降解率先增加后降低,光催化剂用量为 50 mg/50 mL 时,对四环素的光催化降解率最大,光照 2 h 达到 90.3%。这是因为对于一定量的四环素溶液,适当的增加光催化剂用量会使得更多的 NaBiO_3 表面受到照射,对光催化是有利的,然而光催化剂过量会阻碍光线在溶液中的穿透,造成光散射,从而使得反应速率降低,最终四环素的光催化降解率降低。

2.4.2 四环素溶液 pH 值对光降解反应的影响 催化剂用量 50 mg,光照时间为 2 h。四环素溶液 pH 值对光降解反应的影响见图 5。

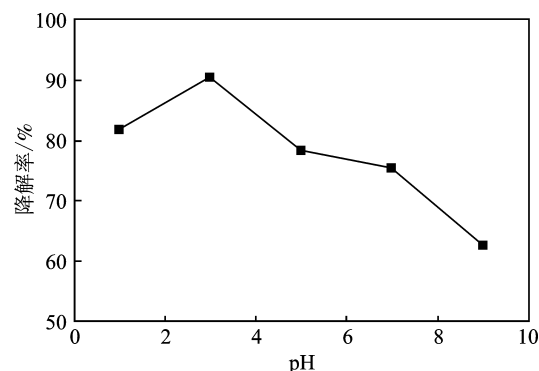


图 5 四环素溶液 pH 值对光降解反应的影响

Fig. 5 Effect of the pH value of the tetracycline solution on degradation reaction

由图 5 可知,随四环素溶液 pH 值的增大,片状 NaBiO_3 对四环素的光催化降解率先增加后降低,pH 值为 3 时,降解率达到最大值。这是因为光催化反应过程中,适当的氢离子浓度可促进强氧化性的氢氧自由基产生,有利于光催化降解反应的进行,而氢

氧自由基在中性及碱性下易分解,不利于光催化降解反应的进行^[6]。

2.5 光降解反应动力学分析

对片状 NaBiO_3 样品光催化降解四环素反应进行动力学分析。在催化剂用量为 50 mg、pH 值为 3、光照时间为 2 h 条件下进行光降解反应。暗处吸附 30 min 后取样并开始光照,每 20 min 取样一次,根据四环素吸光度-浓度的标准曲线拟合方程得到光降解前和光降解 t 小时后四环素溶液的质量浓度 C_0 和 C_t ,其 $\ln(C_0/C_t)$ 与光照反应时间的关系见图 6。

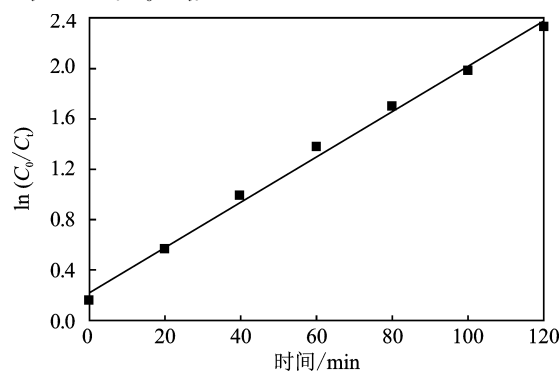


图 6 片状 NaBiO_3 光降解四环素的 $\ln(C_0/C_t) - t$ 关系图

Fig. 6 $\ln(C_0/C_t)$ versus t plot of photodegradation of the tetracycline over flake NaBiO_3

由图 6 可知,样品的 $\ln(C_0/C_t)$ 与时间 t 有较好的线性关系,线性拟合度 $R^2 = 0.9953$,光催化降解四环素的反应基本符合一级动力学模型 $\ln(C_0/C_t) = kt$,反应速率常数为 0.01795 min^{-1} 。

3 结论

通过液相沉淀法制备了结晶度较高的可见光响应的片状 NaBiO_3 ,其带隙宽度约为 2.4 eV。光降解四环素溶液实验表明,片状 NaBiO_3 在可见光的照射下对四环素具有良好的可见光催化降解活性,催化剂用量及溶液的 pH 值对四环素的光降解反应有影响,当催化剂用量为 50 mg/50 mL,溶液 pH 值为 3 时,片状 NaBiO_3 对 20 mg/L 的四环素光催化降解率高达 90.3%。反应动力学研究表明,片状 NaBiO_3 光催化降解四环素的反应符合一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] Nuria P N, Angel M, Rosa P. Immunoanalytical determination of tetracycline and sulfonamide residues in edible products: a review[J]. Anal Bioanal Chem 2009, 95(4): 907-920.
- [2] Zhao C, Zhou Y, Johannes D, et al. Advantages of $\text{TiO}_2/5\text{A}$ composite catalyst for photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution: Comparison between TiO_2 and $\text{TiO}_2/5\text{A}$ composite system[J]. Chem Eng J 2014, 248(7): 280-289.

- [3] Elmolla E S ,Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin , ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process [J]. J Hazard Mater 2010 ,173(1/2/3) : 445-449.
- [4] Vaiano V ,Sacco O ,Sannino D ,et al. Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO_2 photocatalysts [J]. Chem Eng J 2015 , 261(1) : 3-8.
- [5] Di J ,Xia J ,Ge Y ,et al. Novel visible-light-driven $\text{CQDs}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ hybrid materials with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and mechanism insight [J]. Appl Catal B-Environ 2015 ,168/169 (6) : 51-61.
- [6] 杨莉 ,李旭 ,汪子孺 ,等. 基于酵母的钨酸铋空心微球制备及其光催化降解盐酸四环素性能 [J]. 化工新型材料 2016 44(2) : 98-101.
- [7] Dong L ,Guo S ,Zhu S ,et al. Sunlight responsive BiVO_4 photocatalyst: Effects of pH on L-cysteine-assisted hydrothermal treatment and enhanced degradation of ofloxacin [J]. Catal Commun 2011 ,16(1) : 250-254.
- [8] Zhao J ,Yao B ,He Q ,et al. Preparation and properties of visible light responsive Y^{3+} doped $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ photocatalysts for ornidazole decomposition [J]. J Hazard Mater , 2012 229/230(8) : 151-158.
- [9] Ren A ,Liu C ,Hong Y ,et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterostructures [J]. Chem Eng J 2014 258(12) : 301-308.
- [10] Kako T ,Zou Z ,Katagiri M ,et al. Decomposition of organic compounds over NaBiO_3 under visible light irradiation [J]. Chem Mater 2007 ,1(2) : 198-202.
- [11] Yu K ,Yang S ,He H ,et al. Visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B over NaBiO_3 : Pathways and mechanism [J]. J Phys Chem A ,2009 ,113(37) : 10024-10032.
- [12] Ding Y ,Zhou P ,Tang H. Visible-light photocatalytic degradation of bisphenol A on NaBiO_3 nanosheets in a wide pH range: A synergistic effect between photocatalytic oxidation and chemical oxidation [J]. Chem Eng J 2016 291 (5) : 149-160.
- [13] Chang X ,Huang J ,Cheng C ,et al. Photocatalytic decomposition of 4-t-octylphenol over NaBiO_3 driven by visible light: Catalytic kinetics and corrosion products characterization [J]. J Hazard Mater 2010 ,173(1/2/3) : 765-772.
- [14] Mkhali I A. Preparation and characterization of NaBiO_3 nanopowders by different methods for photocatalytic reduction of CO_2 [J]. Ceram Int 2014 40(4) : 5795-5800.
- [15] 潘军青 ,万平玉 ,孙艳芝 ,等. 纳米铋酸钠的合成及其结构表征 [J]. 高等学校化学学报 ,2004 ,25(12) : 2204-2207.
- (上接第 720 页)
- [9] Fang C H ,Liu P I ,Chung L C ,et al. A flexible and hydrophobic polyurethane elastomer used as binder for the activated carbon electrode in capacitive deionization [J]. Desalination 2016 399: 34-39.
- [10] Li N ,An J K ,Wang X ,et al. Resin-enhanced rolling activated carbon electrode for efficient capacitive deionization [J]. Desalination 2017 419: 20-28.
- (上接第 725 页)
- [6] Heinze T ,Schwikal K ,Banhel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization [J]. Macromol Bioscience 2005(5) : 520-525.
- [7] Fukaya Y ,Hayashi K ,Wada M ,et al. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: Required factors for anions [J]. Green Chemistry ,2008 ,10(1) : 44-46.
- [8] Zhang H ,Wu J ,Zhang J ,et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful non-derivatizing solvent for cellulose [J]. Macromolecules 2005 38(20) : 8272-8277.
- [9] 周雅文 ,程宝箴 ,邓宇 ,等. 胶原纤维在离子液体中的溶解特性研究 [J]. 中国皮革 2010 39(7) : 22-25.
- [11] Alencherry T ,A. R. N ,Ghosh S ,et al. Effect of increasing electrical conductivity and hydrophilicity on the electro-sorption capacity of activated carbon electrodes for capacitive deionization [J]. Desalination 2017 415: 14-19.
- [12] Das R ,Hamid S B A ,Ali M E ,et al. Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present ,past and future [J]. Desalination 2014 354: 160-179.
- [10] Meng Zhuojun ,Zheng Xuejing ,Tang Keyong. 离子液体中胶原纤维的溶解与再生 [J]. 徐彬 ,王国伟编译. 西部皮革 2014 36(14) : 45-53.
- [11] Bonhôte P ,Ana-Paula Dias ,Papageorgiou N ,et al. Hydrophobic , highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. Inorganic Chemistry ,1996 35(5) : 1168-1178.
- [12] Zhang Qiang ,Wang Qianqian ,Lv Shun ,et al. Comparison of collagen and gelatin extracted from the skins of Nile tilapia(*Oreochromis niloticus*) and channel catfish(*Ictalurus punctatus*) [J]. Food Bioscience 2016 ,13: 41-48.
- [13] 刘丽莉 ,马美湖 ,杨协力. 牛骨 I 型胶原蛋白提取及结构表征 [J]. 食品科学 2010 31(2) : 87-91.
- [14] 汪建熊 ,隋秀芝 ,陈育晖 ,等. 用 SDS-PAGE 电泳法测定小分子多肽分子量的研究 [J]. 丝绸 2001(12) : 44-48.