

多壁碳纳米管/钨酸铋复合光催化剂降解环丙沙星

罗力莎¹, 马 军², 辛丙靖¹, 于凤丽¹, 周 明¹, 刘中芳³

(1. 吉林化工学院 资源与环境工程学院, 吉林 吉林 132021; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 重庆工业职业技术学院 建筑工程与艺术设计学院, 重庆 401120)

摘 要: 采用水热合成法制备的多壁碳纳米管/钨酸铋复合光催化剂(MWCNTs/Bi₂WO₆), 通过光催化氧化处理环丙沙星(CIP)废水, 并用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和比表面积分析(BET)等技术对MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂进行表征。结果表明, 该复合催化剂中Bi₂WO₆属于斜方晶型, 颗粒均匀且与MWCNTs紧密交织。多壁碳纳米管的引入使该复合催化剂的光催化性能和吸附性能都明显优于纯Bi₂WO₆。当MWCNTs掺杂量为6%时, 复合催化剂的光催化活性最高。在催化剂用量为0.5 g/L、CIP初始浓度为20 mg/L、pH值为6.8、光催化处理180 min的条件下, 对CIP的去除率可达91.5%。经过4次重复循环使用, 对CIP的去除率仍能达到80%以上。光催化活性的增强, 可归因于MWCNTs的掺杂有效抑制了光生电子-空穴对复合。

关键词: 多壁碳纳米管; 钨酸铋; 光催化剂; 环丙沙星

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0052-06

Degradation of Ciprofloxacin by Composite Photocatalysts of Multi-walled Carbon Nanotubes/Bi₂WO₆

LUO Li-sha¹, MA Jun², XIN Bing-jing¹, YU Feng-li¹, ZHOU Ming¹, LIU Zhong-fang³

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132021, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. College of Architectural Engineering and Art Design, Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China)

Abstract: Prepared by the hydro-thermal method, the composite photocatalysts multi-walled carbon nanotubes/bismuth tungstate (MWCNTs/Bi₂WO₆) were used to treat ciprofloxacin wastewater. The structure and the morphology of MWCNTs/Bi₂WO₆ were characterized by the X-ray diffraction (XRD), the scanning electron microscope (SEM), and the Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques. The results indicated that the Bi₂WO₆ in the catalyst was rhombic crystal with uniform particles, and was closely interwoven with MWCNTs. The introduction of MWCNTs enhanced the photocatalytic activity and the adsorption performance of the MWCNTs/Bi₂WO₆ composite, compared with the pure Bi₂WO₆. The photocatalytic activity of the composite catalysts reached the maximum with 6% MWCNTs. Ciprofloxacin removal rate of 91.5% was achieved in 180 min when catalyst dosage was 0.5 g/L, the initial concentra-

基金项目: 吉林市科技局资助项目(20166024)

通信作者: 马军 E-mail: majun@hit.edu.cn

tion of the ciprofloxacin was 20 mg/L, and pH was 6.8. The removal rate of the ciprofloxacin remained beyond 80% after 4 cycles. The enhanced photocatalytic activity was attributed to the doping of MWCNTs, which suppressed the recombination of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: multi-walled carbon nanotube; bismuth tungstate; photocatalyst; ciprofloxacin

喹诺酮类抗生素(FQs)因具有抗菌谱广、抗菌性强、半衰期长、使用方便及价格低廉等特点,迅速成为医药工业领域研究开发的热点^[1]。在我国大量FQs抗生素化合物被广泛应用,但70%的药物是未经代谢而直接被排泄到环境中,成为一种新型污染物^[1]。光催化氧化技术是一种有效处理难降解有机废水的高级氧化技术,该技术产生的自由基具有极强的活性,可与有机化合物反应,使水体中有毒的难降解大分子有机物降解为低毒或者无毒的小分子物质,甚至完全矿化^[2,3]。钨酸铋由于自身的特性,使其具有较高的可见光光催化活性,但是电子-空穴的复合率限制了其推广应用,因此需要通过改性、掺杂等方法进一步提高光催化活性。多壁碳纳米管(MWCNTs)具有机械性能良好、活性位点丰富、比表面积较大、电子传导率高等优点^[4,5],可作为光催化剂的改性材料,提高光催化剂活性^[6]。

笔者采用水热合成法制备多壁碳纳米管/钨酸铋复合光催化剂(MWCNTs/Bi₂WO₆),并对其表征,同时分析MWCNTs掺杂量、溶液初始浓度、催化剂投加量等对光催化降解环丙沙星(CIP)的影响,通过循环试验验证该复合催化剂的稳定性,分析光催化作用的降解机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验仪器:磁力搅拌器、离心机、超声波清洗器、天平、紫外分光光度计、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、比表面积分析仪(BET)、LED面板灯(42 W)。

试验试剂:环丙沙星、钨酸钠、硝酸铋、柠檬酸均为分析纯,多壁碳纳米管(MWCNTs,质量分数>95%),试验用水均为超纯水。

向烧杯中加入30 mL超纯水、5 mmol硝酸铋和0.2 g柠檬酸,溶解后放于磁力搅拌器上搅拌30 min。再加入2.5 mmol钨酸钠及一定质量的多壁碳纳米管(质量分数分别为0.2%、4%、6%和8%),磁力搅拌1 h,将前驱体溶液放入50 mL聚四氟乙烯反应罐中,然后置于不锈钢反应釜里,密闭后放入烘箱中,一定温度下反应12 h后,冷却至室温。用蒸

馏水及无水乙醇清洗数次并离心,再放入70℃烘箱中干燥24 h,得到MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂粉末,用玛瑙研钵研细备用。

1.2 催化剂的表征与试验方法

样品经过喷金处理后,采用扫描电子显微镜在10 kV工作电压下观察催化剂负载形貌。以CuK α 为辐射源,在波长为0.154 nm、管压和管流分别为40 kV和100 mA、扫描角度(2 θ)为10°~80°、扫描速度为0.03°/s条件下,采用X射线衍射仪分析催化剂的晶体结构。采用比表面积分析仪测定催化剂的比表面积、孔容、孔径分布以及氮气吸附-脱附曲线。采用MWCNTs掺杂量为6%的复合催化剂进行性能表征。

在室温条件下,将200 mL浓度为20 mg/L的CIP溶液置于烧杯中,用0.1 mol/L盐酸或NaOH调节溶液pH值为6.8。加入0.5 g/L不同MWCNTs掺杂量的MWCNTs/Bi₂WO₆催化剂,避光环境下当复合催化剂达到吸附平衡后开始光催化。LED灯与烧杯的距离为5 cm,光催化时间为3 h,每隔30 min取样一次,连续取6次。水样经0.45 μ m滤膜过滤后测定276 nm处的吸光度,并计算CIP去除率。

在CIP浓度为20 mg/L、溶液pH值为6.8、光照时间为180 min、复合催化剂(MWCNTs掺杂量为6%)投加量为0.5 g/L条件下,进行复合催化剂重复使用试验,以分析该复合催化剂的稳定性。每次试验结束后,静置反应混合液,弃去上层清液,再用乙醇和水的混合液(1:1)清洗3~5次复合催化剂,在70℃条件下烘干后进行下一次试验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 SEM表征

图1为催化剂的SEM照片。可知,Bi₂WO₆催化剂是由片状组装而成的花球态颗粒,颗粒粒径为几微米且相对均匀。而MWCNTs/Bi₂WO₆催化剂基本呈球状,并且粒径较小,这种较小的粒径有利于提高催化剂的光催化活性。球状的Bi₂WO₆与管状的MWCNTs相互交织在一起,说明MWCNTs成功掺杂

入 Bi_2WO_6 中。

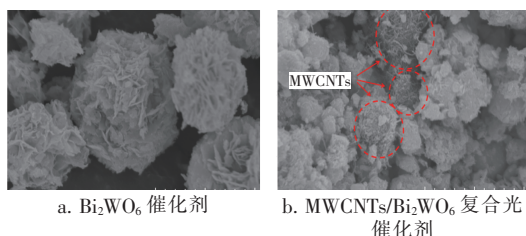


图1 催化剂的SEM照片

Fig. 1 SEM images of catalysts

2.1.2 XRD 表征

图2为催化剂的XRD结果。

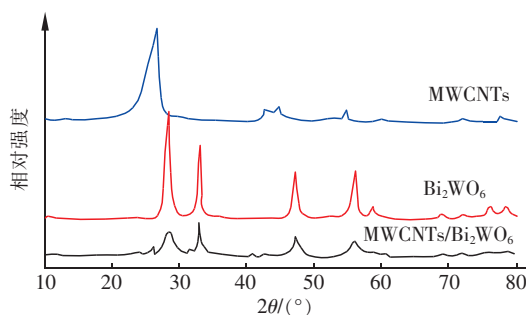


图2 催化剂的XRD结果

Fig. 2 XRD pattern of catalysts

从图2可以看出, Bi_2WO_6 的衍射角 2θ 分别为 28.3° 、 32.8° 、 47.1° 、 55.8° 、 58.6° 、 68.9° 、 75.6° 和 78.5° , 各衍射峰的位置分别对应斜方晶相 Bi_2WO_6 的 (131)、(200)、(002)、(202)、(133)、(391)、(204) 和 (462) 晶面的特征峰, 与标准卡 (JCPDS NO. 39-0256) 一致, 并且未出现其他杂峰, 可以确认样品为纯相的 Bi_2WO_6 。MWCNTs 有两处明显的特征峰, 其衍射角 2θ 分别为 26.6° 和 44.6° , 合成的 MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂保留了 Bi_2WO_6 的所有特征峰, 只是衍射峰的强度略有降低。另外, 复合催化剂含有 MWCNTs 的衍射峰, 但是衍射强度较低, 这可能是由于 MWCNTs 的掺杂量较少造成的。MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂含有 Bi_2WO_6 及 MWCNTs 的特征峰, 进一步说明 MWCNTs 成功掺杂进 Bi_2WO_6 中。

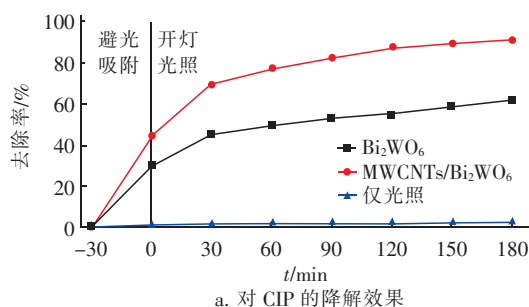
2.1.3 BET 表征

当 MWCNTs 掺杂量分别为 0%、2%、4%、6% 和 8% 时, 催化剂的比表面积分别为 45.73 、 65.23 、 77.93 、 89.24 和 $95.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 。可见, 随着 MWCNTs 掺杂量的增加, 复合催化剂的比表面积逐渐增大。MWCNTs 的优点之一就是具有较大的比表面积, 对

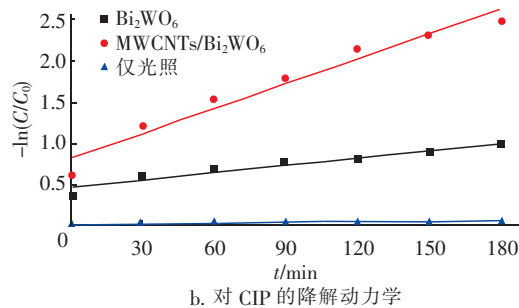
目标物有较强的吸附性能, 因此对 Bi_2WO_6 掺杂一定量的 MWCNTs 有利于提高比表面积, 增强吸附性能, 从而提高催化剂的光催化活性。后续试验也证明, 掺杂量为 8% 的 MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂的吸附性能最高。另外, 通过掺杂 MWCNTs, 使复合催化剂的粒径变小, 也有利于比表面积的增加。

2.2 复合催化剂的光催化活性

图3为 MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂的催化活性 (MWCNTs 的掺杂量为 6%)。



a. 对 CIP 的降解效果



b. 对 CIP 的降解动力学

图3 不同光催化剂的催化活性

Fig. 3 Photocatalytic activity of different catalysts

由图3(a)可知, 在不加催化剂的条件下, 光照 180 min 对 CIP 的去除率仅为 2.1%, 说明仅光照对 CIP 的降解能力很小。在光催化条件下, 180 min 后 MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合催化剂对 CIP 的去除率为 91.5%, 比 Bi_2WO_6 催化剂的去除率提高了 30%。由图3(b)可以看出, 以 Bi_2WO_6 和 MWCNTs/ Bi_2WO_6 为催化剂, 光催化降解 CIP 符合拟一级反应动力学, MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂的速率常数为 0.010 min^{-1} , 高于 Bi_2WO_6 催化剂 (0.003 min^{-1})。这说明碳纳米管的加入增大了催化剂的比表面积, 有利于催化剂对 CIP 的吸附, 并加速了光催化反应, 同时复合催化剂的粒径变小也有效提升了 Bi_2WO_6 的光催化活性。可见, 本试验制备的 MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂活性优于纯 Bi_2WO_6 催化剂。

2.3 复合催化剂催化效能的影响因素

2.3.1 MWCNTs 掺杂量对光催化效果的影响

图4为MWCNTs掺杂量对复合催化剂降解CIP的影响。

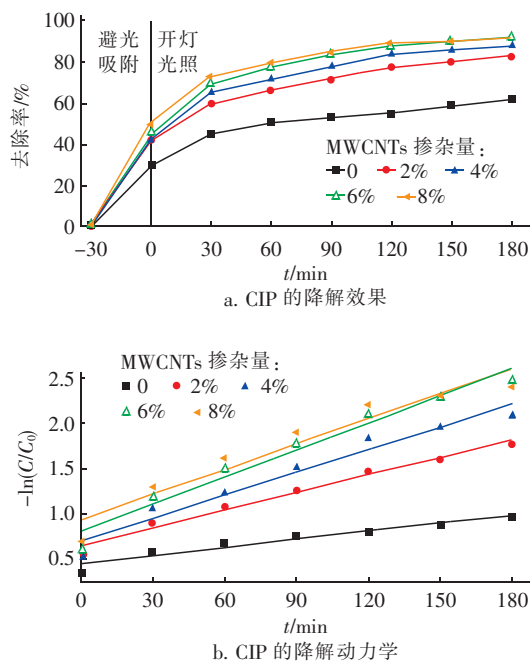


图4 MWCNTs掺杂量对复合催化剂降解CIP的影响

Fig. 4 Effect of MWCNTs dosage on CIP degradation

由图4(a)可知,光催化氧化180 min后, Bi_2WO_6 催化剂对CIP的去除率为62.2%,掺杂MWCNTs的 Bi_2WO_6 复合催化剂对CIP的去除率均高于 Bi_2WO_6 催化剂,当MWCNTs掺杂量分别为2%、4%、6%和8%时,对CIP的去除率分别为83.1%、87.5%、91.5%和91.0%,其中MWCNTs掺杂量为6%时,复合催化剂的光催化活性最优。MWCNTs具有较好的电子转移能力,有利于光生电荷载流子快速转移,提高光生电荷分离效率,降低光生空穴和电子的复合几率^[7]。合适的MWCNTs掺杂量有利于提高 Bi_2WO_6 催化剂的光催化活性,但是掺杂量过度则会降低CIP的降解效果,这是由于MWCNTs会吸收可见光,过多的MWCNTs会抑制 Bi_2WO_6 对可见光的吸收,从而降低光催化效率。

从图4(b)可以看出,不同掺杂量的MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂降解CIP符合拟一级反应动力学,随着掺杂量的增加,速率常数逐渐增大,掺杂量为6%时速率常数最高,继续增加掺杂量至8%后,速率常数略有下降,为 0.0092 min^{-1} 。另外,

MWCNTs掺杂量的增加,会提升催化剂的制备成本。因此,选择MWCNTs掺杂量为6%的复合催化剂的光催化活性最高,且经济成本较低,后续试验均采用该掺杂量。

2.3.2 催化剂投加量对光催化效果的影响

图5为MWCNTs/ Bi_2WO_6 催化剂投加量对CIP降解效果的影响。

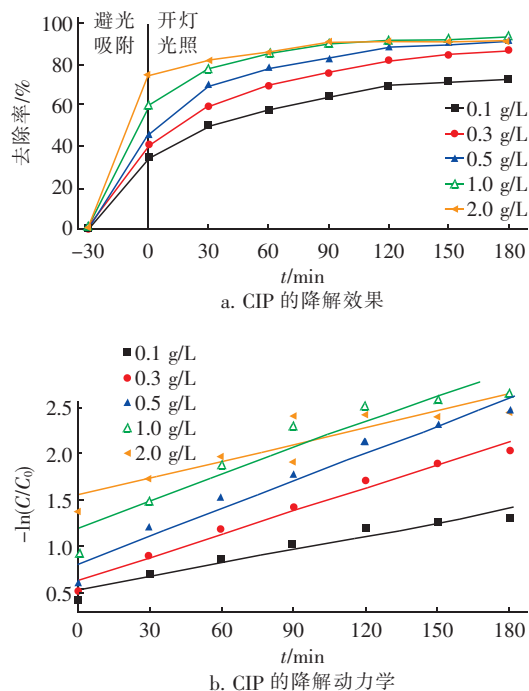


图5 MWCNTs/ Bi_2WO_6 催化剂投加量对CIP降解效果的影响

Fig. 5 Effect of MWCNTs/ Bi_2WO_6 composite catalyst dosage on CIP degradation

由图5(a)可知,避光吸附30 min后,CIP去除率随着催化剂投加量的增加而明显升高,说明复合催化剂投加量增加有利于对CIP的吸附去除。开灯光照180 min后,CIP去除率并没有随着催化剂投量的增加而显著增大,这是由于适当增加催化剂的用量,有利于催化剂对污染物的吸附,催化剂表面的羟基自由基可以快速氧化污染物,有利于提高光催化活性,但是过多的催化剂则会增加反应液的浊度,不利于复合催化剂对光的吸收,因此对CIP的去除率产生一定影响^[8]。另外,由图5(b)可知,随着催化剂投量的增加,光催化降解速率常数不断增加,投加量为0.5 g/L时,速率常数最大,为 0.010 min^{-1} ,继续增大投加量,速率常数逐渐降低。可见,复合催化剂投量为0.5 g/L时光催化效果最佳,经过180 min光催化后对CIP的去除率为91.5%。

2.3.3 CIP 初始浓度对光催化效果的影响

图6为CIP初始浓度对光催化效果的影响。

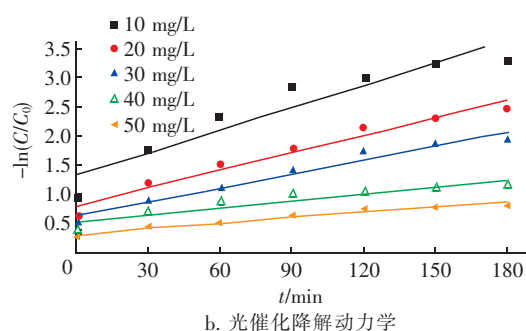
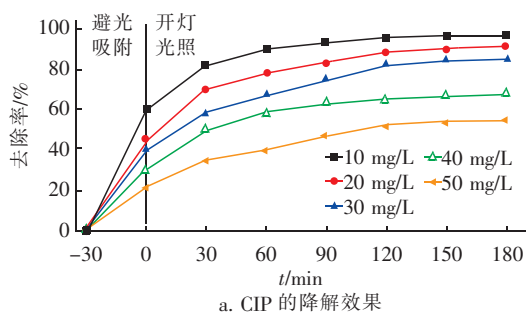


图6 CIP 初始浓度对光催化效果的影响

Fig. 6 Effect of CIP initial concentration on photocatalysis

由图6(a)可知,当CIP初始浓度为10 mg/L时,在催化剂吸附和光催化的作用下,CIP的去除速率很快,并且CIP去除率在避光吸附30 min时就达到60%,用光催化氧化60 min后可达到90%。当CIP初始浓度提高到20 mg/L时,去除速率有所下降,但是在光催化150 min后,CIP去除率可以达到90%。若继续增大CIP初始浓度,则CIP的去除率逐渐降低。当CIP初始浓度分别为30和40 mg/L时,光催化180 min后,CIP的去除率分别为85.3%和68.2%。当CIP浓度继续升高至50 mg/L时,光催化氧化的效果最差,光照180 min后,去除率仅为55%。由图6(b)可知,不同CIP初始浓度的光催化反应均符合拟一级反应动力学,并且随着CIP初始浓度的增加,反应速率常数逐渐降低。这是由于催化剂投量一定时,在30 min的避光条件下,CIP浓度越低,其被吸附去除的效果越好;另一方面是由于CIP浓度越高,吸附在催化剂表面的污染物越多,使得催化剂表面的活性位点减少,降低了光催化降解效果。

2.4 复合催化剂的稳定性

重复使用MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂的试

验结果表明,由水热合成法制备的MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂具有良好的稳定性,经过连续4次光催化试验,对CIP的去除率虽然有所下降,但是去除率均在80%以上。CIP去除率降低的原因,一方面是由于在重复使用过程中催化剂的损失,另一方面可能是由于CIP和其中间产物吸附在复合催化剂表面,占据了复合催化剂的活性位点,虽然对催化剂进行了数次洗脱,但仍有少部分污染物不能完全被洗脱,造成催化剂活性降低。

2.5 光催化机理分析

图7为MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂催化降解CIP的机理。

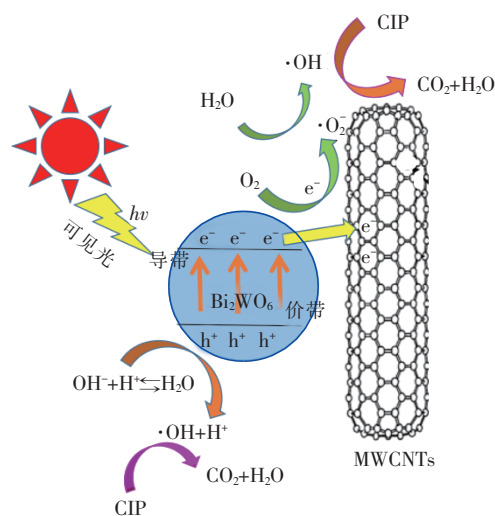


图7 MWCNTs/Bi₂WO₆ 复合催化剂光催化降解CIP机理

Fig. 7 Photocatalytic degradation mechanism of MWCNTs/Bi₂WO₆ composite photocatalysts

由图7可知,当光源照射复合催化剂时,Bi₂WO₆的价带电子发生从价带到导带的跃迁,产生了光生电子(e⁻)和空穴(h⁺),MWCNTs捕获了Bi₂WO₆的光生电子,与MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂表面的溶解氧形成超氧负离子,同时空穴将吸附在催化剂表面的氢氧根和水氧化成了·OH。而·O₂⁻和·OH将CIP氧化成CO₂和H₂O。可见,MWCNTs可以捕获光生电子,从而抑制电子-空穴对的复合,促进CIP的降解^[9]。

3 结论

采用水热合成法成功制备了MWCNTs/Bi₂WO₆复合光催化剂,其具有球状Bi₂WO₆颗粒与管状MWCNTs均匀交织的形貌特征,复合催化剂颗粒大小均匀,同时具备纯相Bi₂WO₆及MWCNTs的特征

峰。MWCNTs的掺杂有效提升了 Bi_2WO_6 的光催化活性,当掺杂量为6%时复合催化剂的光催化活性最高。当复合催化剂投量为0.5 g/L时,光催化降解CIP的效果较好,反应180 min后对CIP的去除率为91.5%。随着CIP初始浓度的增加,复合催化剂的吸附及光催化作用均降低。另外,MWCNTs/ Bi_2WO_6 复合光催化剂具有良好的重复使用性能,重复使用4次后对CIP的去除率仍高于80%。

参考文献:

- [1] Dorival-García N, Zafra-Gómez A, Cantarero S, *et al.* Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Microchem J*, 2013, 106: 323 – 333.
- [2] Lu Z Y, Chen F, He M, *et al.* Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO_2 photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution[J]. *Chem Eng J*, 2014, 249: 15 – 26.
- [3] 张格红. 低价带金属氧化物光催化剂的制备及其降解水中抗生素研究[D]. 西安:长安大学, 2014.
Zhang Gehong. Synthesis of Low-band Gap Metal Oxides Photocatalyst and the Study on Their Degradation of Antibiotic in Water[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014 (in Chinese).
- [4] De Volder M F, Tawfick S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes: present and future commercial applications[J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535 – 539.
- [5] 周艺, 黄可龙, 李倦生, 等. MWCNT/ TiO_2 复合材料光催化活性研究[J]. *功能材料*, 2008, 39(8): 1391 – 1394.
Zhou Yi, Huang Kelong, Li Juansheng, *et al.* Study on photoactivity of MWCNT/ TiO_2 multiplex nanocomposite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 39(8): 1391 – 1394(in Chinese).
- [6] Xu Y J, Zhuang Y B, Fu X Z. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO_2 by doping carbon nanotubes: A case study on degradation of benzene and methyl orange[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(6): 2669 – 2676.
- [7] 梁敏, 莫创荣, 张金莲, 等. 复合磁性光催化剂 $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 的制备及其光催化性能[J]. *化工环保*, 2016, 36(2): 183 – 188.
Liang Min, Mo Chuangrong, Zhang Jinlian, *et al.* Preparation of $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite magnetic photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2016, 36(2): 183 – 188(in Chinese).
- [8] 张孝杰. 改性ZnS光催化剂的制备及其选择性吸附/光降解环丙沙星行为研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
Zhang Xiaojie. Study on Synthesis of Modified ZnS Photocatalysts and Its Selectivity Adsorption/Photocatalytic Degradation Ciprofloxacin[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010(in Chinese).
- [9] Liu B, Li Z Y, Xu S, *et al.* Facile in situ hydrothermal synthesis of $\text{BiVO}_4/\text{MWCNT}$ nanocomposites as high performance visible-light driven photocatalysts[J]. *J Phys Chem Solids*, 2014, 75(8): 977 – 983.



作者简介:罗力莎(1981 –), 女, 吉林省吉林市人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为污水处理理论与应用。

E-mail: luolisha408@163.com

收稿日期: 2018 – 04 – 25