



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202206045

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

张帆, 刘晓娜, 李博, 等. 模拟日光下铌酸盐/钛酸纳米片催化降解水中环丙沙星[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3232-3242. [ZHANG Fan, LIU Xiaona, LI Bo, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water by niobate/titanate nanoflakes under simulated solar light[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3232-3242.]

模拟日光下铌酸盐/钛酸纳米片催化降解水中环丙沙星

张帆¹, 刘晓娜¹, 李博¹, 贾晨辉², 张浩清¹, 刘月¹, 谢添^{1,3}, 钱天伟^{1,✉}

1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024; 2. 山西靖田会泽环境科技有限公司, 太原 030024; 3. 中国辐射防护研究院, 太原 030024

摘 要 通过一步水热法制备新型铌酸盐/钛酸纳米片 (Niobate/titanate nanoflakes, Nb-TiNFs) 复合材料, 采用 XRD、XPS、FT-IR、SEM、TEM 等分析手段对其形貌和结构进行了表征, 并探究其在模拟日光下对目标污染物环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 的降解性能和内在反应机理。结果表明, Nb-TiNFs 可高效、快速光催化降解水中 CIP。溶液 pH 可通过影响静电作用以及羟基自由基的形成而影响 CIP 的降解, 在 pH 为 6 时, 光催化剂 (0.1 g·L⁻¹) 对水中 CIP (10 mg·L⁻¹) 的降解率最大, 即 180 min 内达到 96.2%; 常规离子 Na⁺ 和 Fe³⁺ 对 CIP 的降解无明显影响, 但 Ca²⁺ 的存在对其产生一定抑制作用。降解过程中, 超氧自由基 (·O₂⁻) 是主要的活性物质, 材料内部形成的异质结导致带隙偏移, 促进电子转移, 抑制电子-空穴对的复合, 从而促进了太阳光驱动的光催化活性。Nb-TiNFs 合成方法简单、高效、稳定且对环境友好, 在光催化去除水中新兴污染物领域具有一定的应用前景。

关键词 铌酸盐/钛酸纳米片; 可见光驱动; 光催化; 环丙沙星

抗生素作为一类新兴的药物和个人护理产品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs)^[1-2], 被广泛用于治疗和预防人体、畜禽和水产品的疾病和细菌性病害。近年来, 由于新型冠状病毒肺炎 (corona virus disease 2019, COVID-19) 疫情的爆发, 世界各地抗生素的使用急剧增加^[3], 由抗生素类毒物引起的水生环境污染问题也已成为全世界备受关注的问題^[4]。

由于抗生素类药物分子结构稳定, 被食用后不易被生物体完全吸收, 会以代谢活性产物甚至原结构形式排出体外进而释放到环境中^[5-6]。此外, 未使用或过期的药物以及生产废水的不当处理使更多的抗生素进入自然水系统中, 包括饮用水源^[7-8]。据估计, 2013 年共有 53 800 t 抗生素被释放到中国的河流和水道中^[9]。联合国的“2017 年前沿报告”指出, 水产养殖中 75% 的抗生素可能会流失到周围环境中^[10], 这对生态系统和人类健康均存在潜在的威胁^[11-12]。因此, 对水体中抗生素的去除很有必要。然而, 常规水处理工艺对这类痕量污染物去除效果有限^[13-14], 一些深度处理技术例如膜处理技术、臭氧技术、吸附技术、电化学氧化技术等, 在处理抗生素时虽然可以实现一定程度的降解^[15], 但存在着处理费用高、操作过程复杂、稳定性低、再循环能力差等问题, 这也对世界各国抗生素污水的处理提出了新的挑战。

收稿日期: 2022-06-10; 录用日期: 2022-09-19

基金项目: 山西省基础研究计划 (自由探索类) 资助项目 (202103021223119); 太原理工大学企业委托项目 (RH2000005001)

第一作者: 张帆 (1996—), 女, 硕士研究生, zhangfan1117@link.tyut.edu.cn; ✉通信作者: 钱天伟 (1968—), 男, 博士, 教授, qiantianwei@tyut.edu.cn

近年来, 基于 TiO_2 的光催化技术由于其有效性、低成本、高稳定性和环境友好性被广泛用于光催化降解含抗生素类废水。将 TiO_2 纳米粒子通过水热处理制备得到的钛酸纳米材料 (titanate nanomaterials, TNM) 通常具有较大的比表面积和精细的纳米级结构, 具有良好的去除多种污染物的性能^[16]。但是, 由于纳米 TiO_2 光催化剂的带隙 (E_g) (3.2~3.4 eV) 较大, 只对波长低于 380 nm 的紫外光有响应, 以及快速的电子-空穴复合速率, 使得 TiO_2 和 TNM 的可见光响应较弱, 从而限制了其在太阳/可见光下的应用^[17-18]。因此, 开发新兴、高效的催化剂成为近年来研究的热点。研究人员利用将光催化剂与金属和非金属掺杂、设计和构建异质结等方法, 合成了大量的 TiO_2 基光催化材料^[19], 并应用于对水体中各类有机污染物的高效去除。

本研究中通过将铌酸盐作为光反应促进剂掺入钛酸盐中, 水热法合成一类新型片状纳米复合材料-铌酸盐/钛酸纳米片 (niobate/titanate nanoflakes, Nb-TiNFs), 利用 XRD、XPS、FT-IR、SEM、TEM 等多种手段对 Nb-TiNFs 材料进行表征和分析。选取氟喹诺酮类抗生素的代表环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 作为目标污染物, 探究了 Nb-TiNFs 在模拟日光下对水中 CIP 的光催化性能和机理, 以期对光催化降解水中新兴有机污染物提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 二氧化钛 (TiO_2 (P25), 德国 Degussa 公司)、五氧化二铌 (Nb_2O_5 , 国药集团化学试剂有限公司)、环丙沙星 ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, 上海阿拉丁试剂)、对苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 天津市清华津英科技有限公司)、碘化钾 (KI, 天津市北联精细化学品开发有限公司)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、呋喃甲醇 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, 上海吉至生化科技有限公司)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 天津市富宇精细化工有限公司)、氢氧化钠 (NaOH, 上海阿拉丁试剂)、盐酸 (HCl, 国药控股有限公司)、氯化钠 (NaCl, 天津市大茂化学试剂厂)、氯化钙 (CaCl_2 , 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)、氯化铁 (FeCl_3 , 上海吉至生化科技有限公司) 均为分析纯, 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司)、甲酸 (CH_2O_2 , 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司) 均为色谱纯。

仪器: 电子分析天平 (BSA224S, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司), pH 计 (FE28, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司), 高速离心机 (KH20R, 湖南凯达科学仪器有限公司), 磁力搅拌器 (78-1, 常州荣华仪器制造有限公司), 电热鼓风干燥箱 (GZX-9023MBE, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂), 300W 氙灯弧光灯光源 (Microsolar 300W 氙灯光源, 泊菲莱), Zeta 电位仪 (Nano-ZS90, 英国 Malvern Instruments 公司), X 射线衍射仪 (XRD)(D8 ADVANCE, 德国 Bruker 公司), 热场发射扫描电镜 (SEM)(JSM-7001F, 日本电子株式会社), 高分辨透射电子显微镜 (TEM)(JEM-2010, 日本电子株式会社), X 射线光电子能谱仪 (XPS)(Thermo Scientific K-Alpha), 傅里叶红外光谱仪 (IRTracer-100 光谱仪, 日本岛津), 高效液相色谱法 (HPLC, Agilent 1260, 美国)。

1.2 Nb-TiNFs 纳米材料的制备

采用一步水热法合成 Nb-TiNFs 纳米材料, 具体步骤为: 首先将 0.8 g TiO_2 和 0.2 g Nb_2O_5 投加到 66.7 mL 的 NaOH ($10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液中, 于 25 °C 下放置于磁力搅拌器 ($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 上搅拌 12 h。接着将混合均匀的溶液移入到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中, 随后放置于不锈钢反应釜中, 并置于烘箱中 (130 °C) 进行水热处理。72 h 后, 将反应釜自然冷却至室温, 用去离子水反复洗涤几次至生成物近中性, 用无水乙醇将生成物分散后置于烘箱中 80 °C 烘干, 研磨备用。

1.3 材料的表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD) 对制备好的 Nb-TiNFs 进行晶体结构分析测定。将样品粉末用 KBr 压

片法制成样品试片,在X射线衍射仪上检测产物的晶型,扫描范围 2θ 为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

使用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对制备好的Nb-TiNFs进行形貌和微观结构分析;使用X射线光电电子能谱法(XPS)表征表面化学组成,辐射源为单色Al的K α 射线,所有的结合能都以284.8 eV的外来碳信号做内标进行校正以消除静电效应;使用傅里叶红外光谱仪测量样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR),以KBr为背景,制样中KBr与样品质量比为100:1,扫描范围为400~4 000 cm^{-1} ;使用Zeta电位仪测量不同pH下的Zeta电位,将样品按照0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例投入超纯水中制成悬浊液,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl或0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH调节溶液pH,将确定pH的悬浊液注入Zeta电位仪的测量池,进行测量。

1.4 环丙沙星(CIP)降解实验

环丙沙星光催化降解实验在300W氙灯弧光灯光源下模拟太阳光(AM1.5模式)进行。称量0.015 g的催化剂,将其分散于150 mL 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 环丙沙星溶液中,用0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠和盐酸溶液调整pH。首先,将混合溶液在避光条件下搅拌30 min,使CIP在光催化剂上达到吸附平衡。然后,将反应器置于氙灯光源下,在预设时间间隔取样,样品过0.22 μm 尼龙滤膜,用高效液相色谱仪测定滤液中CIP浓度。整个实验过程中采用循环冷却水装置以控制反应器温度为 $(25\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。此外,在高效液相色谱法中使用ZORBAX SB-C18柱(250 mm $\times$ 4.6,5 μm),柱温 40°C ,荧光检测器激发波长280 nm,发射波长450 nm。流动相体积分数为85%甲酸水(甲酸比例为0.1%),15%乙腈,流动相流速为0.25 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间为240 min。CIP的降解率根据式(1)进行计算。

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为降解率,%; C_0 是CIP的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 是 t 时刻CIP的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.5 溶液pH的影响

配置初始质量浓度为10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙沙星溶液(150 mL),投加15 mg Nb-TiNFs(催化剂质量浓度为0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),用0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl和NaOH溶液将反应体系的初始pH调节为2、4、6和8。经氙灯光源照射在预设时间间隔取样,过膜待测。

1.6 常规无机离子的影响

配置初始质量浓度为10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环丙沙星溶液(150 mL),加入不同浓度水中常见无机离子(Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+})溶液,投加15 mg Nb-TiNFs(催化剂质量浓度为0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),调节溶液pH为6。氙灯光源照射过程中在预设时间间隔取样,过膜待测。其中, Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度分别设0.5、1和1.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三个梯度, Fe^{3+} 浓度设0.5、1和1.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,总反应时长为180 min。

1.7 淬灭实验

利用对苯醌(BQ)、碘化钾(KI)、呋喃甲醇(FA)和树丁醇(TBA)分别作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$),空穴(h^+),单线态氧($^1\text{O}_2$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的淬灭剂,考察不同可能存在的活性物种对环丙沙星去除率和降解速率的影响。在光催化反应开始前,加入活性物种淬灭剂(0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),在设定时间取样过膜后检测。

1.8 催化剂重复利用实验

配置环丙沙星初始质量浓度为10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Nb-TiNFs为0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,调节pH为6,在氙灯光源照射下预设时间取样,过膜待测。180 min反应结束后,混合溶液经0.22 μm 水系滤膜真空抽滤,将滤得的粉末纯水清洗、烘干后重复利用。通过5次连续循环实验探究材料的可重复利用性能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征与分析

Nb-TiNFs 的 XRD 表征结果如图 1 所示。可见, 在 2θ 为 24° 、 28° 、 48° 、 62° 处的特征衍射峰说明 Nb-TiNFs 为钛酸钠的晶型, 可用化学式 $\text{Na}_2\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示 (x 取决于钠含量)^[20]。因此, 水热合成后生成的 Nb-TiNFs 主体为钛酸盐, 该钛酸盐由三重的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体(骨架)和层间可交换的 Na^+/H^+ 组成^[20-21]。另外, 在 Nb-TiNFs 的 XRD 图谱中未检测到铌酸盐的特征峰。这可能是掺入铌的量较少, 铌酸盐未形成晶体结构。

Nb-TiNFs 的 TEM 和 SEM 表征结果分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示。由图 2(a) 可以看出, 复合材料呈现清晰的片状结构, 可见其为钛酸钠纳米片结构。通常情况下, P25 在 130°C 和 72 h 的水热条件下可形成钛酸纳米管^[22], 而片状结构一般是形成管状结构前的中间产物。本研究未成管的原因可能是 Nb_2O_5 的掺杂影响了复合材料的最终构型^[23]。由图 2(b) 也可以看出, Nb-TiNFs 呈片层无序堆叠形成的块状形态。

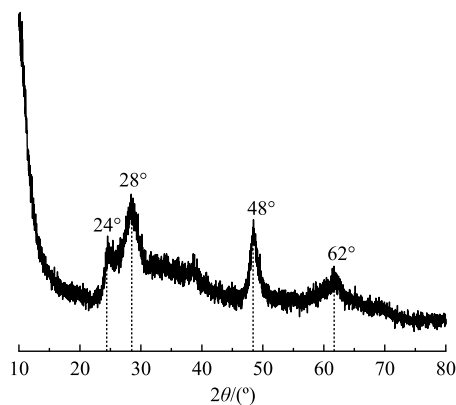
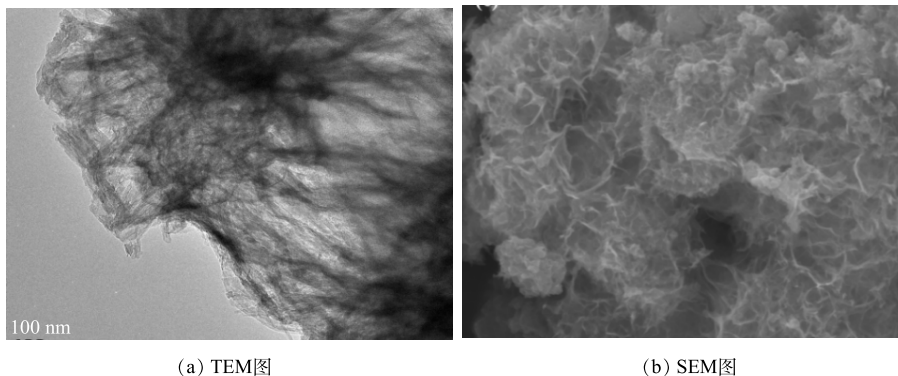


图 1 Nb-TiNFs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Nb-TiNFs



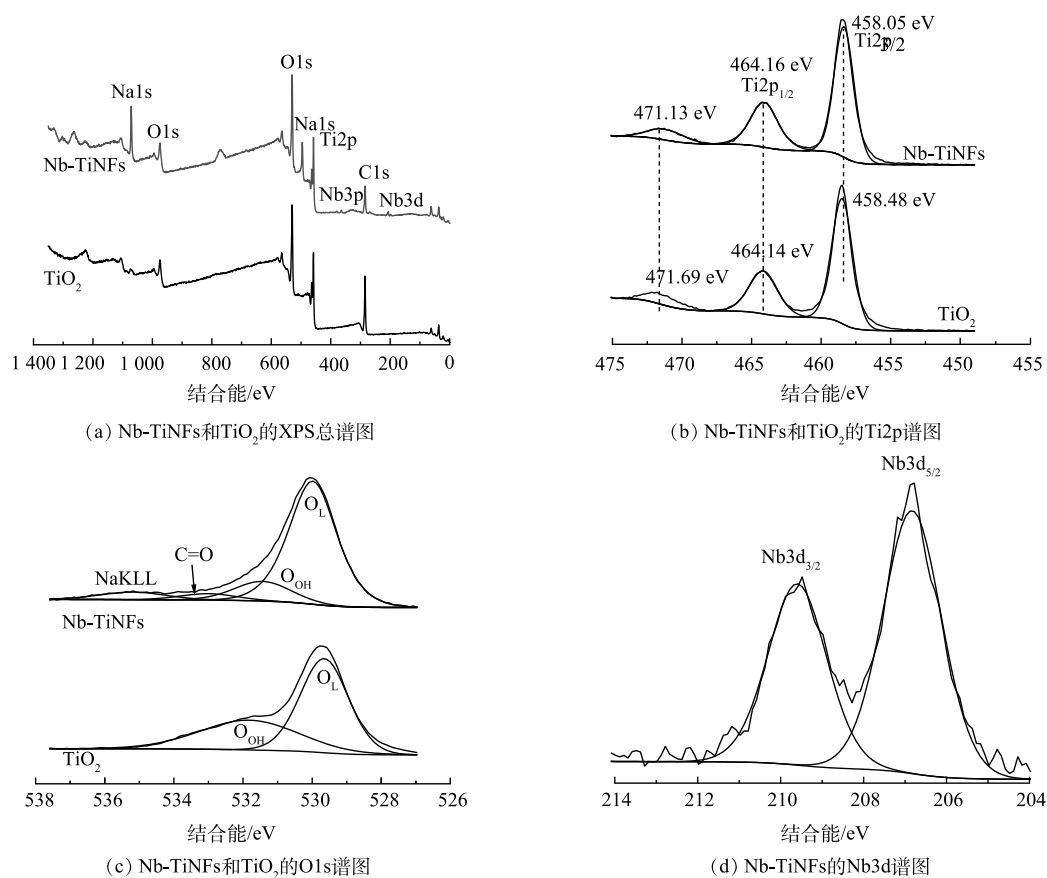
(a) TEM图

(b) SEM图

图 2 Nb-TiNFs 的透射和扫描电镜图

Fig. 2 TEM and SEM images of Nb-TiNFs

Nb-TiNFs 和 TiO_2 的 XPS 谱图如图 3 所示, 其中, 图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)、图 3(d) 中的所有信号都经过了 $\text{C}1s$ 校准。由 XPS 总谱 (图 3(a)) 中可以看出, Nb-TiNFs 的主要元素是 O(60.69%)、Ti(21.14%)、Na(17.23%)、Nb(0.95%), 显然, 在这种合成条件 (130°C , 72 h) 下, 钛酸盐的产率远远高于铌酸盐。在 $\text{Ti}2p$ 谱图 (图 3(b)) 中, 结合能分别位于 458.05 eV 和 464.16 eV 的 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰和 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 峰表明 Nb-TiNFs 中的 Ti 为 Ti^{4+} 的特征^[24]。在 $\text{O}1s$ 谱图 (图 3(c)) 中, TiO_2 具有 2 个特征谱峰, 其中, 位于低结合能 529.68 eV 附近的信号峰对应于晶格氧 (OL), 位于高结合能 531.82 eV 附近的信号峰对应于材料表面吸附的羟基 ($-\text{OH}$); Nb-TiNFs 材料具有 4 个谱峰, 其中低结合能 530.0 eV 附近的信号峰对应于晶格氧 (OL), 高结合能 531.4 eV 附近的信号峰对应于材料表面吸附的羟基 ($-\text{OH}$), 533.0 eV 处的信号峰对应 $\text{C}=\text{O}$ 键的信号峰, 535.2 eV 处的信号峰对应 NaKLL 峰。在 Nb3d 谱图 (图 3(d)) 中, 掺杂的 Nb 元素的 Nb 3d $_{3/2}$ 峰和 Nb 3d $_{5/2}$ 峰均以 Nb^{5+} 的形式存在^[25-28]。

图3 Nb-TiNFs和TiO₂的XPS谱图Fig. 3 XPS spectra of Nb-TiNFs and TiO₂

Nb-TiNFs和TiO₂的红外图谱如图4所示, 3 430 cm⁻¹和3 399 cm⁻¹附近的宽峰为Ti-OH及吸附水的—OH伸缩振动峰, TiO₂和Nb-TiNFs的峰有轻微偏移, 可能是由于Nb的掺杂所导致。TiO₂在2 945 cm⁻¹附近的峰为—CH₂—的吸收峰, 1 634 cm⁻¹附近的峰为催化剂表面物理吸附水的H—O—H弯曲振动峰, 400~700 cm⁻¹对应着金属氧化物键, 664 cm⁻¹和543 cm⁻¹对应着Ti—O键, 882 cm⁻¹处的峰对应着Nb—O键^[29-30]。分析说明该催化剂表面存在较丰富的羟基官能团, 而表面羟基有利于捕获光生空穴, 生成强氧化性的羟基自由基, 有利于光催化降解^[31]。

Nb-TiNFs在不同pH下的Zeta电位见图5。可见, Nb-TiNFs的等电点约为2.8。当溶液pH为2.8时, Nb-TiNFs所带电荷为零; 当溶液pH小于等电点时, 导致碱性解离小于酸性解离, 则Nb-TiNFs的Zeta电位为正值; 当溶液pH大于等电点时, 导致碱性解离大于酸性解离, 则Nb-TiNFs的Zeta电位为负值。因此, 当pH<2.8时, Nb-TiNFs的表面带正电, 当pH>2.8时, Nb-TiNFs的表面带负电。

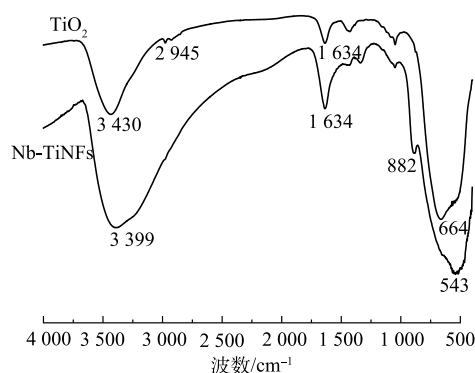


图4 Nb-TiNFs的红外图谱

Fig. 4 Infrared spectra of Nb-TiNFs

2.2 光催化降解性能分析

黑暗条件下的吸附预实验结果表明, CIP(初始质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 30 min 内达到吸附平衡, 材料对 CIP 的吸附量为 2.68%, 可忽略不计。在光催化实验中, 光催化剂的投加量是影响催化效率的 1 个重要因素^[32]。图 6 反映了在 CIP 的初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6 的条件下, 催化剂质量浓度 ($0.05 \sim 0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 对 CIP 降解的影响情况。结果表明, CIP 的去除率随着光催化剂投加量的增加而升高, 当催化剂质量浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 60 min 内 CIP 的去除率为 30.89%, 催化剂质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 60 min 左右 CIP 的去除率达到 91.67%, 催化剂的质量浓度增加到 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 60 min 内去除率分别增至 93.33% 和 96.92%。当催化剂为 0.05 、 0.1 、 0.2 和 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 180 min 后 CIP 的去除率分别为 94.6%, 96.1%, 97.8% 和 98.7%。出于实际应用考虑, $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂即可以满足应用需求, 故之后的实验选用投加 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 光催化。

目标污染物的初始质量浓度也会对光催化剂的催化效率产生重要影响, 为此, 本研究考察了在相同催化剂浓度下不同初始质量浓度 CIP 的降解性能 (图 7)。如图 7 所示, 当 Nb-TiNFs 为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 6、CIP 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 起初 CIP 被迅速降解, 60 min 左右即达到平衡, 3 h 后降解率达 96%。随着 CIP 初始质量浓度升高, 其降解率逐渐下降, 当 CIP 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 h 后降解率分别下降至 92% 和 56%。

为探究 Nb-TiNFs 在可见光驱动 (visible light drive, VLD) 下的降解性能, 本研究使用 UV 滤光片 ($<420 \text{ nm}$) 滤掉紫外光以考察 Nb-TiNFs 在可见光下对 CIP 的降解性能。如图 8 所示, 在 CIP 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Nb-TiNFs 质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6 的条件下, 当使用滤光片反应 180 min 后, CIP 的去除率由 96.1% 降至 46.1%。因此, 在日光下, 可见光 CIP 的去除贡献为 46.1%, 紫外光的去除贡献为 50%。如前所述, TiO_2 基光催化剂只对紫外光响应^[17-18], 而 Nb-TiNFs 材料对 CIP 的降解过程中虽然紫外光仍起着重要作用, 但结果表明, 铌酸盐的掺入一定程度上增强了材料的可见光驱动性能。

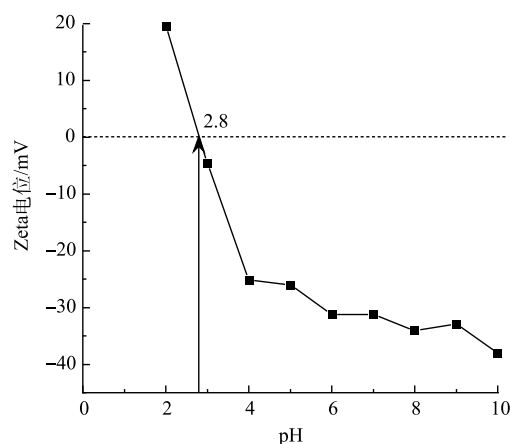


图 5 Nb-TiNFs 在不同 pH 下的 Zeta 电势

Fig. 5 Zeta potential of Nb-TiNFs at different pHs

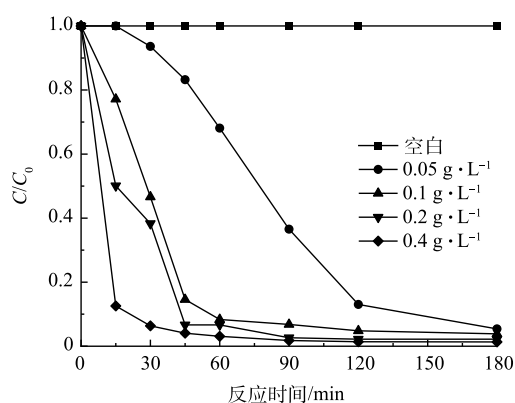


图 6 Nb-TiNFs 的质量浓度对 CIP 降解率的影响

Fig. 6 Effect of the concentration of Nb-TiNFs on CIP degradation rate

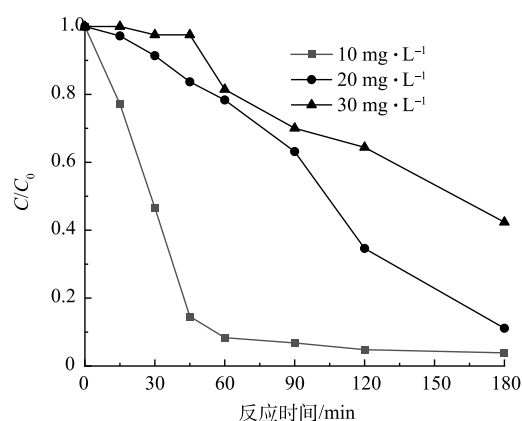


图 7 CIP 初始浓度对降解率的影响

Fig. 7 Effect of the initial concentration of CIP on CIP degradation rate

溶液 pH 在水处理过程中是不可忽略的因素。溶液的 pH 会影响催化剂的表面性质和污染物分子的形态分布,进而通过静电作用影响催化剂对污染物的去除^[33]。同时,溶液 pH 也会影响光催化过程中活性氧物种的形成和活性,影响光催化体系的氧化能力。不同溶液 pH 对 Nb-TiNFs 光催化降解环丙沙星的影响情况见图 9。结果表明,在 CIP 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Nb-TiNFs 质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,当溶液 pH=2 时,反应 180 min 后 CIP 的去除率最低,为 87%,而当 pH 为 4、6 和 8 时,180 min 后 CIP 的最终去除率分别为 95.6%、96.1%、95.9%。有研究^[34]表明,CIP 作为一种可解离抗生素,由于其结构中的亚氨基-NH 和羧基-COOH 上的质子化和脱质子化过程,使其在不同的 pH 条件下呈现不同的存在形式,在 $\text{pH} < 8.7$ 的溶液中 CIP 表现为正电,在溶液 pH 为 8.7~10.6 时 CIP 呈电中性,在溶液 $\text{pH} > 10.6$ 时 CIP 显示负电性。在本研究中, Nb-TiNFs 的等电点为 2.8,因此,溶液 pH 为 2 时, Nb-TiNFs 表面带正电,与 CIP 之间存在静电斥力,进而导致环丙沙星去除率的下降。而 pH 为 4、6 和 8 时, Nb-TiNFs 表面带负电, CIP 带正电,两者之间的静电吸引促使 Nb-TiNFs 能够捕获更多的 CIP,从而进一步增强其降解效率。此外,随着 pH 的升高溶液中的氢氧根数量增多,为羟基自由基的产生提供了更多可能性,这也可能是引起环丙沙星去除效率升高的原因。

实际水体中普遍存在的无机阳离子可能对环丙沙星的去除产生影响^[35]。本研究考察了在初始 CIP 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 光催化剂质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,水中典型 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 对 Nb-TiNFs 在可见光下降解 CIP 的影响(图 10)。由图 10 可见,当 Na^+ 浓度在 $0.5 \sim 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其

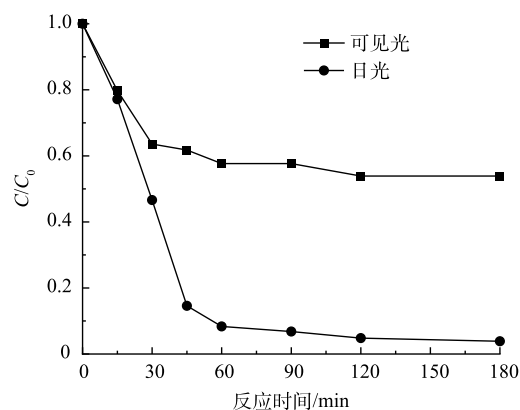


图 8 不同光源对 CIP 降解率的影响

Fig. 8 Effects of different light sources on CIP degradation rate

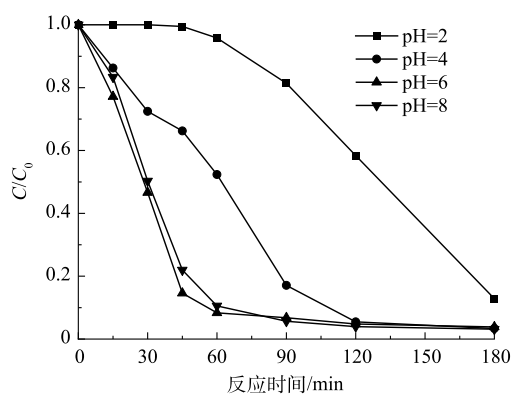


图 9 pH 对 CIP 降解率的影响

Fig. 9 Effect of pH on CIP degradation rate

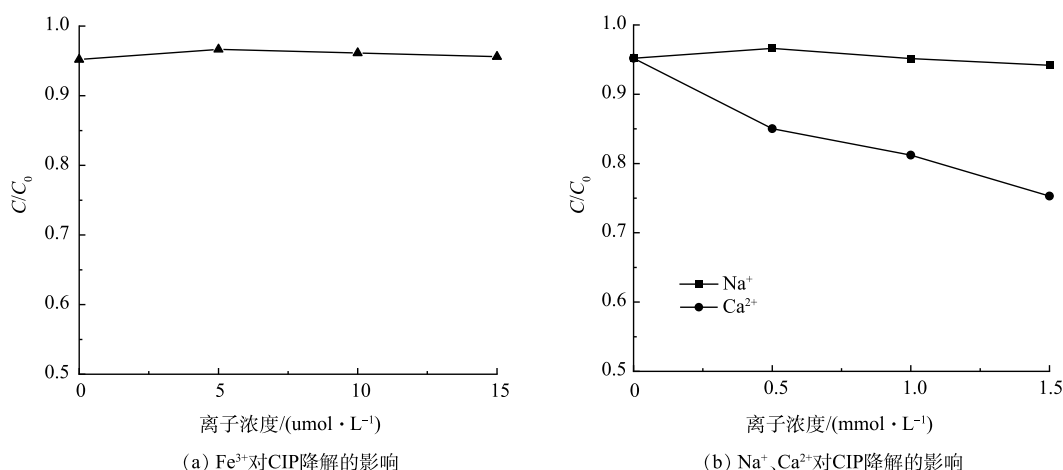


图 10 不同共存离子对 Nb-TiNFs 光催化降解环丙沙星的影响

Fig. 10 Effects of different coexisting ions on the photocatalytic removal of ciprofloxacin by Nb-TiNFs

对环丙沙星的光催化去除的影响微乎其微。当 Na^+ 浓度为 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 氙灯照射下 120 min 后环丙沙星的去除率为 94.17%, 比未加入 Na^+ 时仅降低了 1.02%。然而, 当共存 Ca^{2+} 浓度为 $0.5 \sim 1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 光催化 120 min 后, 溶液中 CIP 降解率降低了 10.2%~19.9%, 抑制作用较为显著。这可能是由于带正电的 Ca^{2+} 与环丙沙星在催化剂表面竞争吸附位点, 从而抑制了环丙沙星的去除。而当溶液中共存的阳离子浓度相同时, Ca^{2+} 的影响大于 Na^+ , 这可能是因为带正电的阳离子与环丙沙星在催化剂表面竞争吸附, 二价阳离子的竞争力更强, 此外, Ca^{2+} 与有机污染物的螯合能力较强, Ca^{2+} 可以与环丙沙星键合形成分子量较大的络合物, 不利于环丙沙星在催化剂表面的吸附和光催化去除^[36], 考虑到常温下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积 K_{sp} 为 4×10^{-38} , 因此中性水体中存在的 Fe^{3+} 浓度较小, 故添加共存 Fe^{3+} 浓度为 $5 \sim 15 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。少量共存的 Fe^{3+} 可轻微促进 CIP 的光催化去除, 当加入 $5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{3+} 时, 可见光照射 120 min 后 CIP 的去除率由原来的 95.19% 升高至 96.67%, 这可能是因为 Fe^{3+} 的电子捕获作用进一步促进了电子和空穴的分离, 有利于材料表面活性自由基的产生, 但随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 促进作用更加微弱, 几乎可以忽略不计。

2.3 环丙沙星的降解机理及降解过程中的活性物种分析

不同淬灭剂对环丙沙星降解速率的影响如图 11 所示。其中初始 CIP 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 淬灭剂质量浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6。结果表明, 在加入 BQ、KI、FA 和 TBA 后, 光照 60 min 内 CIP 的去除率由 91.7% 分别降至 36.1%、28.2% 和 80.6% 和 89.7%, 与未添加淬灭剂相比, 去除率分别降低了 55.6%、63.5% 和 11.1% 和 2%, 180 min 反应结束后, CIP 的去除率由 96.2% 分别降至 42.8%、85.6% 和 90.6% 和 95.9%。结果表明, 超氧自由基、空穴、单线态氧和羟基自由基在环丙沙星的降解过程中均发挥了作用, 其中超氧自由基发挥的作用最显著。

根据以上结果推测在模拟日光下 Nb-TiNFs

光催化 CIP 的机理。经过水热处理, 具有不同能带隙 (E_{g}) 的 2 种半导体材料可能形成异质结构。当太阳光照射时, 钛酸盐和铌酸盐均可被激发, 从而形成具有不同能带间隙的 2 种材料的导带 (conduction band, CB) 和价带 (valence band, VB) (式 (2) 和式 (3)), 光子激发价带 (VB) 上的电子跃迁至导带 (CB) 形成光生电子, 同时 VB 上留下光生空穴。通常情况下, 产生的光生空穴-电子对 ($\text{h}^+ \cdot \text{e}^-$) 易发生复合而耗散能量, 而由于 Nb 的掺杂和异质结构的形成, 导致导带发生偏移, 使得钛酸盐上生成的电子转移到铌酸盐的 CB 上 (式 (4)) 从而抑制了 $\text{h}^+ \cdot \text{e}^-$ 的复合, 增加了载流子的分离效率。转移的 e^- 将被其他受体 (氧气) 捕获以形成 $\cdot\text{O}_2^-$ (式 (5)), 并进一步产生 $\cdot\text{OH}$ (式 (6)), 同时, 空穴 (h^+) 氧化 H_2O 分子可产生 $\cdot\text{OH}$ (式 (7)), 并且空穴也可以直接攻击 CIP 将其降解 (式 (9))。另一方面, O_2 受光能量激发后生成 $^1\text{O}_2$ (式 (8))。CIP 被生成的活性氧 (reactive oxygen species, ROS) ($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$) 降解甚至矿化 (式 (10))。

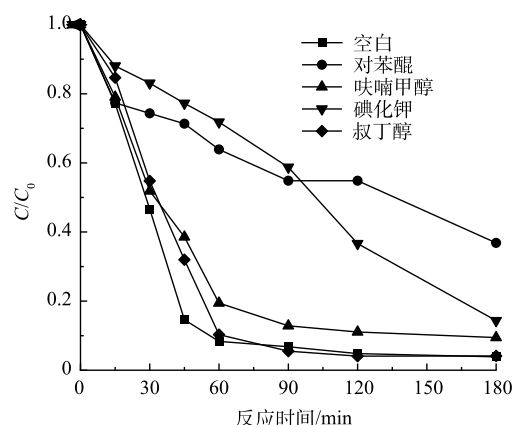
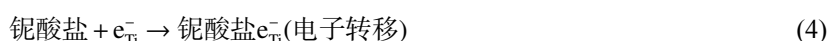


图 11 不同淬灭剂对 CIP 降解的影响

Fig. 11 Effects of different quenchers on CIP degradation



2.4 光催化剂的重复利用性能

光催化剂的稳定性与其是否可以在实际工程中应用紧密相关,只有重复使用过程中性能稳定的催化剂才具备经济性,图12为Nb-TiNFs光催化剂的可重复利用性能测试结果,其中催化剂的质量浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,CIP溶液质量浓度为 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为6.0。结果表明,5次循环利用过程中,反应180 min后CIP的去除率没有显著下降,仅由96.2%降低为94.3%。说明Nb-TiNFs催化剂在重复使用过程中具有较高的稳定性,并且保持着较高的活性,该催化剂具有实际应用的潜力。

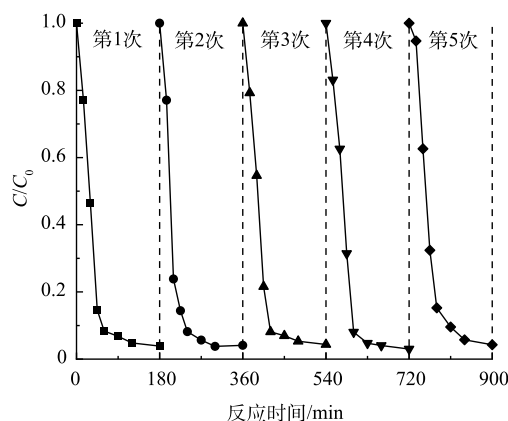


图12 Nb-TiNFs对CIP的可重复利用性能

Fig. 12 Degradation performance of Nb-TiNFs on CIP during five recycles

3 结论

1) Nb-TiNFs复合材料呈现出铌酸盐和钛酸盐的异质结构,其形貌为掺杂铌酸盐的钛酸纳米片。

2) Nb-TiNFs在模拟太阳光下可高效快速光催化降解水中新兴污染物CIP,在pH为6时, $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Nb-TiNFs光催化剂180min内对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP的降解率可达96.2%。pH、共存离子等因素对Nb-TiNFs光催化降解水中CIP影响程度不同。

3) ROS($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$, ${}^1\text{O}_2$)在环丙沙星的降解过程中均发挥了作用,其中超氧自由基发挥的作用最显著。

4) 5轮光催化重复去除实验中,CIP的去除率由96.2%降低为94.3%,仅下降1.9%。说明Nb-TiNFs催化剂具有较高的稳定性,具有实际应用前景。

5) 钛酸盐和铌酸盐的异质结构导致带状复合材料的带隙偏移,便于转移激发电子从钛酸盐到铌酸盐,抑制电子-空穴对的复合,从而极大地促进了太阳光驱动的光催化活性。与基于 TiO_2 的光催化剂相比,Nb-TiNFs不需要强制性的额外UV光源来激发反应过程,在太阳光下即可彻底反应。

参 考 文 献

- [1] LI F, DU P, LIU W, et al. Hydrothermal synthesis of graphene grafted titania/titanate nanosheets for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: solar-light-driven photocatalytic activity and computational chemistry analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 685-694.
- [2] 伊学农, 方佳男, 高玉琼, 等. 紫外线-氯联合高级氧化体系降解水中的萘普生[J]. 环境工程学报, 2019, 13(05): 1030-1037.
- [3] CHEN Z, GUO J, JIANG Y, et al. High concentration and high dose of disinfectants and antibiotics used during the COVID-19 pandemic threaten human health[J]. Environmental Sciences Europe, 2021, 33(1): 11-11.
- [4] BAYAN E M, PUSTOVAYA L E, VOLKOVA M G. Recent advances in TiO_2 -based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 24: 101822.
- [5] YANG W, WANG Y. Enhanced electron and mass transfer flow-through cell with C_3N_4 - MoS_2 supported on three-dimensional graphene photoanode for the removal of antibiotic and antibacterial potencies in ampicillin wastewater[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119574.
- [6] ZHANG L, WANG W, JIANG D, et al. Photoreduction of CO_2 on BiOCl nanoplates with the assistance of photoinduced oxygen vacancies[J]. Nano Research, 2015, 8(3): 821-831.
- [7] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. Water research (Oxford), 1998, 32(11): 3245-3260.
- [8] HEBERER T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data[J]. Toxicol Lett, 2002, 131(1-2): 5-17.
- [9] ZHANG Q, YING G, PAN C, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.
- [10] MCGIADE, JACQUELINE. (2017). Nanomaterials: applying the precautionary principle, in UNEP (2017). Frontiers 2017 emerging issues of environmental concern[J]. United Nations Environment Programme, Nairobi.
- [11] ZHOU C, LAI C, XU P, et al. In situ grown $\text{AgI}/\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ heterojunction photocatalysts for visible light degradation of sulfamethazine: efficiency, pathway, and mechanism[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 4174-4184.
- [12] YI X, LIN C, ONG E J L, et al. Occurrence and distribution of trace levels of antibiotics in surface waters and soils driven by non-point source pollution and anthropogenic pressure[J]. Chemosphere, 2019, 216: 213-223.
- [13] KANAKARAJU D, GLASS B D, OELGEMÖLLER M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 219: 189-207.
- [14] ROSMAN N, SALLEH W N W, MOHAMED M A, et al. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 532: 236-260.
- [15] SAMY M, IBRAHIM M G, GAR ALALM M, et al. Effective photocatalytic degradation of sulfamethazine by $\text{CNTs}/\text{LaVO}_4$ in suspension and dip coating modes[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116138.
- [16] 郑佩, 秦昉, 白波, 关卫省. TiO_2 @碳纳米管吸附去除盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3615-3624.
- [17] JIANG L, YUAN X, ZENG G, et al. In-situ synthesis of direct solid-state dual Z-scheme $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ photocatalyst for the degradation of refractory pollutant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 376-385.
- [18] CHEN S, HUANG D, ZENG G, et al. In-situ synthesis of facet-dependent $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PANI}$ photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic degradation performance: Synergism of interfacial coupling and hole-transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122840.
- [19] DONG H, ZENG G, TANG L, et al. An overview on limitations of TiO_2 -based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures[J]. Water Research, 2015, 79: 128-146.
- [20] 隋睿, 刘晓娜, 杨改强, 等. 铈酸盐负载钛酸纳米片对水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附研究[J]. 太原科技大学学报, 2022, 43(1): 82-87.
- [21] LIU X, DU P, PAN W, et al. Immobilization of uranium(VI) by niobate/titanate nanoflakes heterojunction through combined adsorption and solar-light-driven photocatalytic reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 11-22.
- [22] DUAN J, JI H, XU T, et al. Simultaneous adsorption of uranium(VI) and 2-chlorophenol by activated carbon fiber supported/modified titanate nanotubes (TNTs/ACF): Effectiveness and synergistic effects[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126752.
- [23] 康丽, 刘文, 刘晓娜, 等. 铈酸盐改性钛酸纳米片对水中 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附行为及机制[J]. 环境科学, 2018, 39(7): 3212-3221.
- [24] 闫俊青. 基于 TiO_2 半导体光生载流子分离、可见光范畴拓展策略探究[D]. 南开大学, 2015.
- [25] MARSHALL M S J, NEWELL D T, PAYNE D J, et al. Atomic and electronic surface structures of dopants in oxides: STM and XPS of Nb- and La-doped $\text{SrTiO}_3(001)$ [J]. Physical review. B, Condensed matter and materials physics, 2011, 83(3): 035410: 1-035410: 6.
- [26] BANKAR B D, RAVI K, SUBRAMANIAN S, et al. Niobium oxide supported on cubic spinel cobalt oxide as an efficient heterogeneous

- catalyst for the synthesis of imines via dehydrogenative coupling of amines and alcohols[J]. *Catalysis Letters*, 2022: 1-14.
- [27] OUYANG W, ZHOU Y, FEI X, et al. Simultaneous removal of NO and dichloromethane (CH_2Cl_2) over Nb-loaded cerium nanotubes catalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 111: 175-184.
- [28] SASAHARA A, TOMITORI M. XPS and STM study of Nb-doped TiO_2 (110)-(1 $\times$ 1) surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(34): 17680-17686.
- [29] XIA T, ZHANG W, MUROWCHICK J B, et al. A facile method to improve the photocatalytic and lithium-ion rechargeable battery performance of TiO_2 nanocrystals[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11): 1516-1523.
- [30] CHEN X, LIU L, LIU Z, et al. Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1510.
- [31] 张文海, 吉庆华, 兰华春, 等. ZnTiO_3 - TiO_2 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(2): 693-700.
- [32] 赵健慧. MnO_2 基多界面异质结制备及其可见光催化降解环丙沙星研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [33] 刘秀, 王磊, 刘婷婷, 等. 钨酸铼光催化降解萘普生效果及其机理[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(10): 2643-2653.
- [34] SUN S P, HATTON T A, CHUNG T. Hyperbranched polyethyleneimine induced cross-linking of polyamide-imide nanofiltration hollow fiber membranes for effective removal of ciprofloxacin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 4003-4009.
- [35] 任学昌, 刘宏飞, 张翠玲, 等. 水体中常见无机阳离子对 TiO_2 薄膜光催化还原Cr(VI)的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(2): 288-292.
- [36] KASHIF N, OUYANG F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO_2 [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2009, 21(4): 527-533.
- (责任编辑: 曲娜)

Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water by niobate/titanate nanoflakes under simulated solar light

ZHANG Fan¹, LIU Xiaona¹, LI Bo¹, JIA Chenhui², ZHANG Haoqing¹, LIU Yue¹, XIE Tian^{1,3}, QIAN Tianwei^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Jingtian Huize Environmental Technology Co. Ltd., Taiyuan 030024, China; 3. China Institute of Radiation Protection, Taiyuan 030024, China

*Corresponding author, E-mail: qiantianwei@tyut.edu.cn

Abstract Novel Niobate/titanate nanoflakes (Nb-TiNFs) composites were prepared by one-step hydrothermal method, and their morphology and structure were characterized by XRD, XPS, FT-IR, SEM, TEM, etc. Degradation performance and intrinsic reaction mechanism of target pollutant ciprofloxacin (CIP) by Nb-TiNFs composites under simulated sunlight were studied. The results showed that CIP in water could be efficiently and rapidly degraded by Nb-TiNFs through photocatalysis. The solution pH could affect the electrostatic effect and the formation of hydroxyl radicals, as well as CIP degradation. The maximum degradation rate of CIP ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) occurred at $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Nb-TiNFs ($0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) photocatalyst and pH 6, which was 96.2% within 180 min. Co-existing inorganic ions, such as Na^+ and Fe^{3+} , had no significant effect on the degradation, but the presence of Ca^{2+} partially inhibited the CIP removal. Superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$) were the primary reactive oxygen species for CIP photodegradation. The formation of heterojunctions led to the shift of the band gap, the promotion of electron transfer and the suppression of electron-hole pair complexation, thus promoted sunlight-driven photocatalytic activity. The synthesis method of Nb-TiNFs is simple, efficient, stable and environmentally friendly, and it has promising applications in the field of photocatalytic degradation of emerging pollutants in water.

Keywords niobate/titanate nanoflakes; solar-light-driven; photocatalysis; ciprofloxacin