



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008112

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

丁丽丹, 周家斌, 刘文博, 等. CuO/Bi₂O₃ 光催化耦合过一硫酸盐氧化降解盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 898-910.

DING Lidan, ZHOU Jiabin, LIU Wenbo, et al. Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride by CuO/Bi₂O₃ photocatalysis coupling with peroxymonosulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 898-910.

CuO/Bi₂O₃ 光催化耦合过一硫酸盐氧化降解盐酸四环素

丁丽丹¹, 周家斌^{1,*}, 刘文博¹, 陈新², 冯芹芹², 杨玉玲¹, 张天磊¹

1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070

第一作者: 丁丽丹(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水处理高级氧化技术。E-mail: 2869203647@qq.com

*通信作者: 周家斌(1972—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境功能材料与污染控制。E-mail: jbzhouwh@163.com

摘要 利用共沉淀-浸渍法合成了基于可见光响应的 CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂, 并对其光催化活化过一硫酸盐(PMS) 去抗生素盐酸四环素(TC-HCl) 的性能进行了探究。分别运用 XRD、XPS、FESEM、UV-Vis DRS 等技术对催化剂进行了结构以及形貌的表征。考察了 PMS 浓度、催化剂投加量及 pH 对 TC-HCl 去除的影响。结果表明: CuO 的掺杂有利于提高 Bi₂O₃ 的可见光催化性能, 也增强了对 PMS 的活化; 在可见光照射 100 min、催化剂的用量为 0.2 g·L⁻¹、PMS 的投加量为 10 mmol·L⁻¹ 的条件下, CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂对初始浓度为 40 mg·L⁻¹ 的 TC-HCl 的降解率可达到 99.6%; SO₄⁻ 和 ·OH 是催化降解 TC-HCl 的主要活性物种; 该复合催化剂具有很好的稳定性。以上研究结果可为探索新型非均相催化剂在抗生素废水处理的应用提供参考。

关键词 CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂; 光催化; 过一硫酸盐; 盐酸四环素

目前, 抗生素已被广泛应用于医疗、水产和畜禽养殖业等, 在人类和动物疾病防治等方面发挥极大的作用, 但进入各类水体中的抗生素污染物对水生生态系统和人体健康造成了严重威胁^[1]。与其他类型的废水相比, 抗生素废水具有毒性大、成分复杂、有机物浓度高以及可生化性差等特点, 传统的废水处理方法效果不佳^[2]。因此, 亟需研发去除水中抗生素污染物的高效降解技术。

光催化作为一种绿色高效的技术已受到了广泛关注, 近年来, Bi 系半导体光催化剂被大量报道, 如 Bi₂O₃^[3-4]、BiWO₆^[5]、BiVO₄^[6]、BiMoO₆^[7]、BiOX(X=Cl, Br, I)^[8-10]。其中, Bi₂O₃ 已被证明是一种很有前途的可见光响应催化剂, 其具有独特的性能, 如有相对窄带隙(2.5~2.8 eV), 深的价带($E_{VB}=3.13$ eV)、环境友好、稳定性能好等^[11]。然而, Bi₂O₃ 仍存在一些局限性, 如光生电子/空穴对的快速复合, 其导带边缘的电位($E_{CB}=0.33$ eV) 不足以激发电子还原氧分子, 导致 Bi₂O₃ 的光催化活性较低, 从而在较大程度上限制了其在净化水中的实际应用^[12]。金属离子掺杂或与其他半导体的耦合, 常被用来提高 Bi₂O₃ 的光催化活性, 比如原子掺杂^[13]、修饰形成壳核纳米结构^[14]、异质结的构建^[15-16] 等。

收稿日期: 2020-08-12; 录用日期: 2020-09-05

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(2020YFS0305)

过一硫酸盐 (PMS)^[17] 是可代替 H₂O₂ 的一种氧化剂, 固体 PMS 稳定、方便运输和储存, 其非对称结构容易被过渡金属离子、紫外光和热等活化^[18-19]。其中, 过渡金属催化过一硫酸盐氧化技术, 由于成本低, 活化能力强和较低的能耗被认为是有潜力的高级氧化技术^[20]。Cu、Fe、Mn 和 Co 已被证明能激活 PMS^[21]。CuO 通过 Cu²⁺/Cu⁺ 的氧化还原循环, 可促进 PMS 持续有效地活化并提高污染物的氧化去除率^[22-24]。过渡金属离子活化的均相体系操作简单方便, 然而过渡金属离子 (Fe²⁺ 等) 易被氧化或沉淀, 导致催化剂不能重复利用, 不仅导致 SO₄⁻ 减少, 而且出水铁离子浓度过高并产生大量含铁化学污泥^[25]。

本研究利用沉淀-浸渍法成功地制备了一种可见光响应的复合催化剂 CuO/Bi₂O₃, 并将光催化技术和过一硫酸盐氧化进行耦合, 构建了 CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 催化氧化体系, 以盐酸四环素 (TC-HCl) 为目标污染物, 考察了不同催化体系对于 TC-HCl 降解的活性和影响因素, 以及催化剂的稳定性, 并探讨了可见光响应的复合催化剂 CuO/Bi₂O₃ 催化降解 TC-HCl 的光催化活化 PMS 的反应机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 过硫酸氢钾 (KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄, PMS) 购买自阿拉丁工业公司; 五水合硝酸铋 (Bi(NO₃)₃·5H₂O)、甲醇 (CH₄O)、二水合氯化铜 (CuCl₂·2H₂O)、叔丁醇 (C₄H₁₀O)、硝酸 (HNO₃)、氢氧化钠 (NaOH)、乙醇 (C₂H₆O)、乙二胺四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈) 均为分析纯, 购自成都市科龙化学品有限公司; 盐酸四环素 (C₂₂H₂₅ClN₂O₈, TC-HCl) 为生物技术级, 购自上海麦克林生化有限公司; 实验室用水为超纯水。

实验仪器: 电子天平 (AX224ZH, 奥豪斯仪器 (常州) 有限公司); 紫外可见分光光度计 (UV-mini 1280, 岛津仪器 (苏州) 有限公司); 磁力搅拌器 (color squid, 德国 IKA/艾卡); 迷你马弗炉 (MF-1100C-S, 安徽贝意克设备技术有限公司); 磁力加热搅拌器 (MS-H-Pro+, 大龙兴创实验仪器 (北京) 有限公司); 实验室 pH 计 (ST3100, 奥豪斯仪器 (常州) 有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱 (WGL-458, 天津市泰斯特仪器有限公司); 医用离心机 (TQ16-WS, 长沙湘仪离心机仪器有限公司); 氙灯 (CEL-HXUV300, 北京中教金源科技有限公司); 超声清洗器 (KQ-500E, 昆山市超声仪器有限公司); X 射线衍射仪 (X' Pert PRO MPD, 荷兰帕纳科公司); 紫外可见漫反射光谱仪 (Lambda 750 S, 美国 PerkinElmer 公司); X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250 Xi, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 场发射扫描电子显微镜附加 X-Max 50 X 射线能谱仪 (Field emission scanning electron microscope Zeiss Ultra Plus, 德国蔡司); ICP-MS (PerkinElmer NexION 300X, 美国 PerkinElmer 公司); 纳米粒度及 Zeta 电位分析 (马尔文 ZS90, 英国马尔文公司); TOC 测定仪 (TOC-VCPH, 日本岛津); 液质联用 LCMS (安捷伦 qtof6550)。

1.2 催化剂的制备

1) Bi₂O₃ 的制备。以五水合硝酸铋 (Bi₂(NO₃)₃·5H₂O) 为原料制备 Bi₂O₃。制备方法如下: 将 10.0 g 五水合硝酸铋溶解于 30 mL 硝酸 (2 mol·L⁻¹) 的水溶液中, 在磁力搅拌下, 将 1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液滴加到上述溶液中, 调节溶液至 pH>13, 持续搅拌至白色悬浮物变成黄色悬浮物, 然后在水浴 80 °C 下搅拌加热 2 h。待冷却后, 用去离子水和乙醇离心洗涤数次来除去杂质离子, 然后 60 °C 干燥 12 h。将以上所得材料在马弗炉中 450 °C 煅烧 5 h。

2) CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂的制备。将上述制备的 1.0 g Bi₂O₃ 和 0.04 g 二水合氯化铜 (CuCl₂·2H₂O) 混合加入到 10 mL 去离子水中, 磁力搅拌下, 将悬浮溶液水浴加热 (90 °C, 1 h), 冷却后用去离子水和乙醇洗涤数遍, 然后烘箱 60 °C 干燥过夜, 收集得到 CuO/Bi₂O₃。

1.3 TC-HCl 的催化降解实验

通过降解 TC-HCl 测试催化剂的光催化活化 PMS 的活性, 室温下 (20±3) °C, 在 250 mL 的烧杯

中将 20 mg 催化剂样品溶解在 TC-HCl(100 mL, 40 mg·L⁻¹) 溶液中。首先, 在黑暗中磁力搅拌悬浮液 30 min, 达到吸附-解吸平衡, 吸附达到饱和, 然后, 在溶液中加入 PMS, 打开灯(可见光源由氙灯提供 $\lambda > 420$ nm)。在一定的时间间隔内, 提取 3 mL 的样品, 并在样品中加入淬灭剂甲醇(MeOH)以消除自由基。接下来, 对样品进行离心去除催化剂。然后, 用紫外-可见分光光度计在 TC-HCl 的特征吸收波长 357 nm 处测定样品吸光度, 并进而分析 TC-HCl 的浓度变化。TC-HCl 溶液的降解率根据式(1)进行计算。

$$\mu = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: μ 为降解率; C 和 C_0 分别表示 TC-HCl 的降解浓度和初始浓度; mg·L⁻¹。

为了研究 PMS 浓度的影响, 在催化体系中分别加入 2、5、10、20 mmol·L⁻¹ PMS。为了研究催化剂投加量的影响, 在体系中分别加入催化剂为 0.05、0.1、0.2 和 0.3 g·L⁻¹ 的 CuO/Bi₂O₃。为研究酸碱性的变化对降解实验, 用 NaOH 和 HNO₃ 调节 pH 分别为 4、7、10 和 12, 比较不调节时(pH=4.9)TC-HCl 降解率的变化。为检测自由基, 在反应器中加入自由基猝灭剂, 其中叔丁醇(TBA)用于捕获·OH, 而 MeOH 用于捕获·OH 和 SO₄⁻, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)用于抑制空穴(h⁺), N₂ 用于抑制·O₂。

对于 CuO/Bi₂O₃ 的稳定性和可重复性实验, 反应后离心样品, 用蒸馏水和乙醇分别洗涤数次, 60 °C 干燥回收后重复实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

1)XRD 分析。Bi₂O₃ 和 CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。对于单独的 Bi₂O₃, 可观察到 25.7°、27.4°、33.2°、35.0°、37.6°、44.3°、45.1°、46.3°、52.4°、54.8°、57.9°、59.1° 的特征衍射峰, 分别对应于 Bi₂O₃ 的标准卡片(PDF-#71-2274)的(002)、(-121)、(-202)、(-212)、(-113)、(040)、(023)、(041)、(-322)、(-241)、(024)和(150)晶面。所有衍射峰均表现出良好的 Bi₂O₃ 单斜晶相, 窄而尖锐的衍射峰表现出 Bi₂O₃ 有良好的结晶性。由图 1 可知, CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂的 XRD 衍射峰与 Bi₂O₃ 相似, 表明复合 CuO 后并没有改变 Bi₂O₃ 的结构; 相比于 Bi₂O₃, 复合催化剂 CuO/Bi₂O₃ 衍射峰变弱, 但并未出现新的衍射峰, 其原因可能是 CuO 复合量少。

2)XPS 光谱分析。由图 2(a)可知, CuO/Bi₂O₃ 复合材料主要由 Bi、O 以及 Cu 元素组成。由图 2(b)清晰地观察到, 在 Cu2p 光谱中位于 925.00~970.00 eV 的峰, CuO/Bi₂O₃ 在 935.70 eV 和 955.70 eV 处观察到 2 个相对较强的峰分别对应 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}, 以及由 Cu 外电子震荡过程所致的, 在 944.50 eV 和 963.20 eV 处的 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的伴随卫星峰, 是 Cu²⁺ 的特征峰^[26]。反应后的催化剂, 在 941.88 eV 和 962.44 eV 处的 Cu2p 的伴随卫星峰, 以及在 934.73 eV 和 954.72 eV 为中心的优势峰可分别归因于复合材料中 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}, 为 Cu²⁺ 的特征; 在 932.55 eV 和 952.35 eV 处的 2 个峰是由于在复合材料表面形成了 Cu⁺^[27-28], 这是由于反应过程中 Cu 能激活 PMS, 发生了 Cu²⁺ 与 Cu⁺ 之间的电子转移所致(式(8)和式(9))。如图 2(c)所示, 在 158.58 eV 和 163.88 eV 处的可分别对应于 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}, 这表明 Bi 元素是 Bi³⁺^[29]。在复合 CuO 以后, 这 2 个峰同时右移, 向高能量区转移, 这可能是归因于 CuO 对 Bi₂O₃

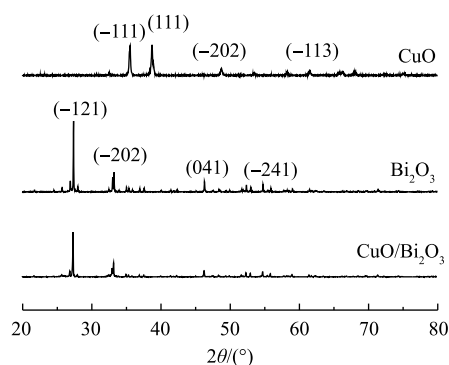


图 1 Bi₂O₃ 和 CuO/Bi₂O₃ 复合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Bi₂O₃ and CuO/Bi₂O₃ composite

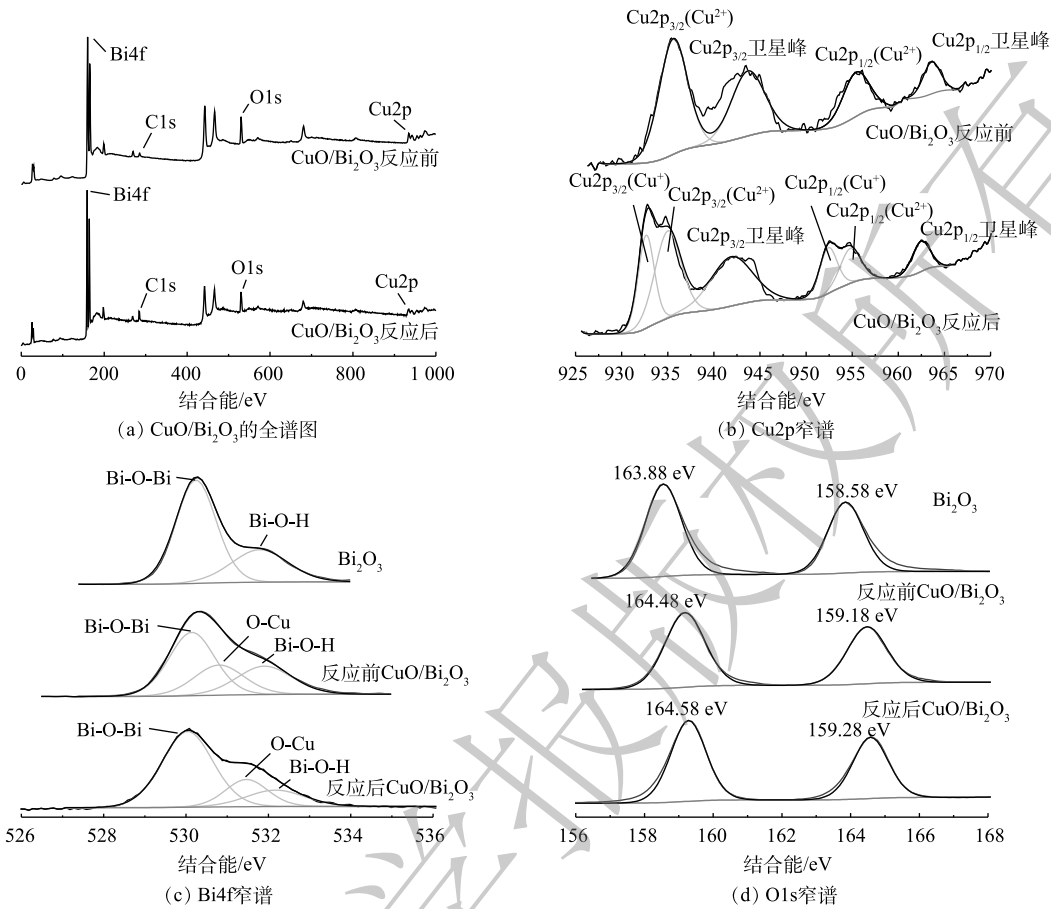


图 2 催化剂的 XPS 图

Fig. 2 XPS spectra of catalysts

的修饰效应。在图 2(d) 中, Bi₂O₃ 的高分辨 O1s 谱图在 530.21 eV 和 531.78 eV 处的峰对应于 Bi₂O₃ 晶格氧 (Bi—O—Bi) 和表面氧 (Bi—O—H), 而 CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂的 O1s 谱图在 530.14、530.79 和 531.89 eV 处分为 3 个峰, 在 530.79 eV 出现的新峰归属于 CuO 的晶格氧 (O—Cu)^[30]; 反应后 O—Cu 峰位右移, 可能是产生了 Cu⁺ 的所致。以上这些结果均表明, CuO 已成功复合到催化剂中。

3) 形貌分析。由图 3(a) 可知, Bi₂O₃ 是由许多微棒组成, 长度为十几 μm, 直径约为 1 μm, 这一结果与之前研究中报道使用其他方法所制备的 Bi₂O₃ 非常相似^[12]。由图 3(b) 可见, CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂是由许多纳米块状组成的微棒, 且微棒的表面较为粗糙, 无数的纳米片附着生长在微棒上, 这表明 CuO 已均匀复合在 Bi₂O₃ 上。

4) 紫外-可见漫反射光谱分析。如图 4 所示,

单独的 Bi₂O₃ 在 450 nm 左右有较强的吸收, 这是由于 Bi₂O₃ 的本征带隙引起的。对于 CuO/Bi₂O₃, 吸收强度在 420 nm 开始增加, 除了在 420 nm 处增强外, 光谱还显示在 450~530 nm 和 600~800 nm 区域有较强的吸收带。这说明, 经 CuO 修饰后可增强 Bi₂O₃ 的可见光吸收强度。相比未使用的 CuO/Bi₂O₃ 使用后的催化剂在 500~600 nm 处吸收强度增加, 600~800 nm 处稍有降低, 结合图 2(b) 催

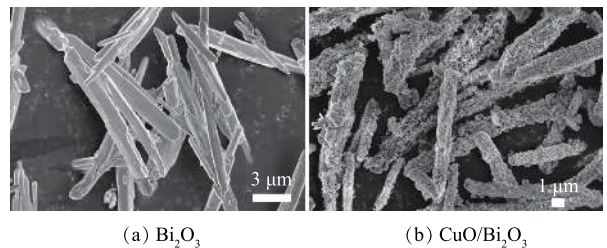


图 3 Bi₂O₃ 和 CuO/Bi₂O₃ 复合物的 FESEM 图

Fig. 3 FESEM images of Bi₂O₃ and CuO/Bi₂O₃ composite

化剂反应前后 Cu2p 窄谱的分析, 反应后催化剂光谱强度变化的原因可归结为反应后的催化剂 Cu²⁺有部分转化为 Cu⁺[31-32]。

2.2 不同体系对 TC-HCl 的降解性能

由图 5 可见, Bi₂O₃+Vis、CuO/Bi₂O₃+Vis、PMS+Vis、Bi₂O₃+PMS、CuO/Bi₂O₃+PMS、Bi₂O₃+Vis+PMS 和 CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 对 TC-HCl 的去除率分别为 15.4%、26.1%、61.3%、67.8%、79.5%、80.1% 和 99.6%。在可见光照射下, 于 CuO/Bi₂O₃ 体系中加入 PMS 后, CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系对 TC-HCl 的降解效果显著增强, 且在 100 min 后降解率几乎可达 100%。CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS、Bi₂O₃+Vis+PMS、Vis+PMS 3 种体系的 TOC 降解率分别为 36.0%、11.5%、1.6%(图 6), 其中, CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系是 Bi₂O₃+Vis+PMS 的 3.1 倍, 是 Vis+PMS 的 22.5 倍。

为了加深对降解过程的理解, 引入了伪一级动力学模型来评价实验结果。动力学模型如式 (2) 所示。

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

式中: k 为一级动力学常数, min^{-1} ; t 为降解的时间, min 。线性拟合结果见图 7。CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系的 k 值为 0.0399 min^{-1} , 是 Bi₂O₃+Vis+PMS(0.0128 min^{-1}) 体系的 2.7 倍, 是 Bi₂O₃+Vis(0.0017 min^{-1}) 的 23.5 倍, 是 CuO/Bi₂O₃+Vis(0.0027 min^{-1}) 的 14.7 倍, 其中 CuO/Bi₂O₃+Vis 是 Bi₂O₃+Vis 的 1.6 倍。类似地, Bi₂O₃+PMS、CuO/Bi₂O₃+PMS 体系对应的 k 值分别为 0.0079 min^{-1} 和 0.0115 min^{-1} , CuO/Bi₂O₃+PMS 体系对应的 k 值是 Bi₂O₃+PMS 的 1.5 倍。与 Bi₂O₃ 催化剂相比, CuO 的引入提高了复合催化剂 CuO/Bi₂O₃ 的光催化活性, 同时 CuO 也有助于活化 PMS 来提高整体催化剂的活性。

2.3 PMS 投加量对降解性能的影响

如图 8 所示, 催化体系中加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 时, 降解效率显著增加。当 PMS 的浓度增加到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 TC-HCl 的催化降解速率可以达到 100%, 这表明较高浓度的 PMS 有助于产生更多的活性 SO_4^- 。然而, 当 PMS 浓度进一步增加到 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, TC-HCl 的降解效

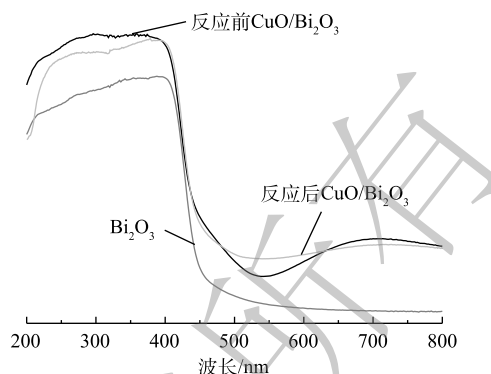
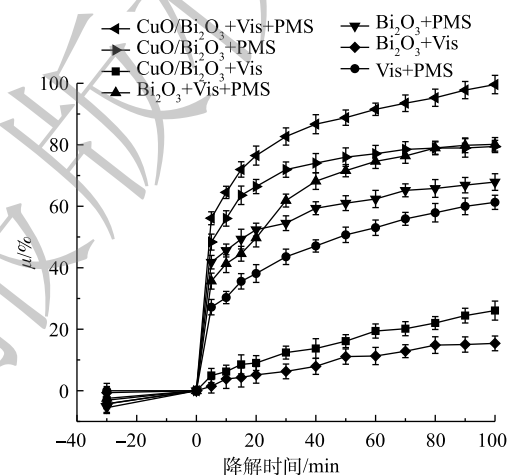


图 4 UV-vis DRS 图谱

Fig. 4 UV-vis DRS spectra



注: 实验条件为 TC-HCl 的初始浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 暗吸附时间 30 min, 可见光照射 100 min。

图 5 不同体系 TC-HCl 的降解曲线图

Fig. 5 Curves of TC-HCl degradation by different systems

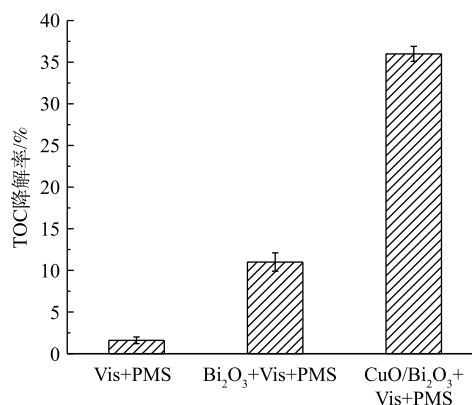


图 6 不同体系对 TC-HCl 的 TOC 降解效果

Fig. 6 TOC degradation effects of TC-HCl by different systems

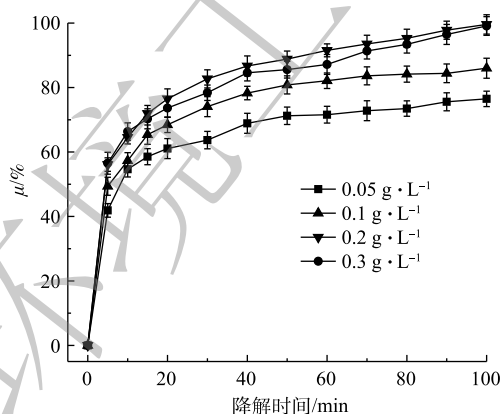
率几乎不再增加,这是由于高浓度的PMS会发生自由基的淬灭,导致SO₄⁻自身反应生成S₂O₈²⁻和S₂O₈⁻。因此,本研究选用10 mmol·L⁻¹的PMS作为TC-HCl催化降解的最佳浓度。

2.4 催化剂投加量对降解性能的影响

如图9所示,在可见光照射100 min内,当催化剂用量从0.05 g·L⁻¹增加到0.2 g·L⁻¹时,对TC-HCl的光催化去除率提高。进一步将光催化剂用量增加到0.3 g·L⁻¹,TC-HCl的去除率并没有较大的变化。这是由于在较低的催化剂用量下没有足够的催化活性中心,催化活性较低^[33]。此外,在催化剂用量过高的情况下,光催化剂颗粒的团聚和沉降所致,光穿透率降低,光散射效应发生,从而导致催化剂表面的活性中心数量减少,催化活性降低^[34]。在催化剂用量为0.2 g·L⁻¹和0.3 g·L⁻¹时,在100 min时降解率几乎相同。考虑到材料成本,选择0.2 g·L⁻¹的催化剂用量进行实验。

2.5 溶液初始pH对降解性能的影响

溶液pH影响催化剂的表面电荷和体系中自由基种类,进而影响TC-HCl的降解。因此,研究了不同溶液初始pH在CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS体系中对TC-HCl降解的影响,结果如图10所示。未调节时悬浮溶液的初始pH为4.9,缓慢加入HCl或NaOH溶液调节溶液pH,分别调节pH为4、7、10和12。当pH为



注:实验条件为TC-HCl的初始浓度40 mg·L⁻¹,PMS投加量10 mmol·L⁻¹,暗吸附时间30 min,可见光照射100 min。

图9 催化剂投加量对TC-HCl降解的影响

Fig. 9 Effects of catalyst dosage on the degradation of TC-HCl

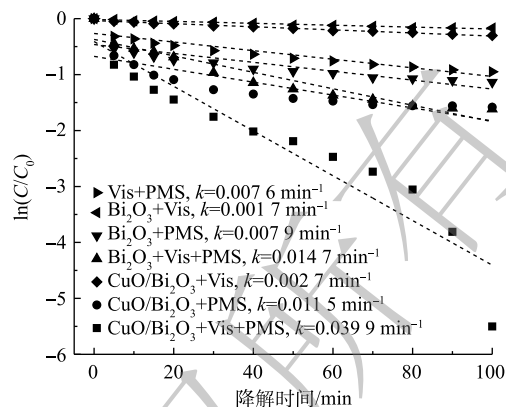
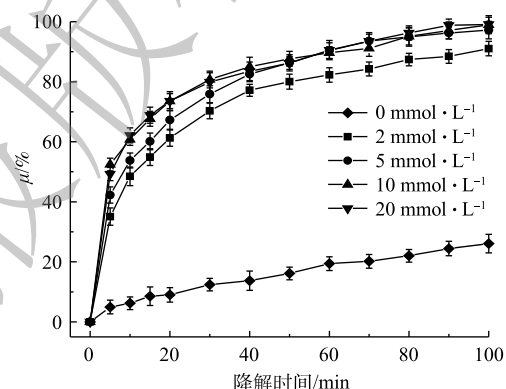


图7 不同体系对TC-HCl降解速率常数

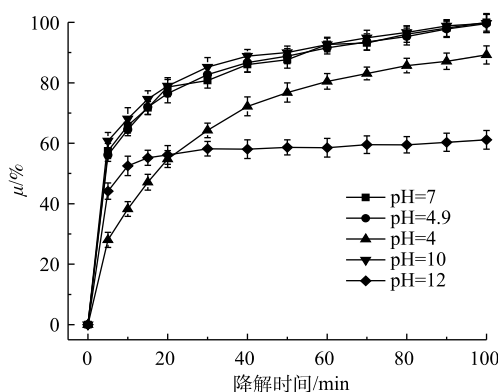
Fig. 7 TC-HCl degradation rate constants for different systems



注:TC-HCl的初始浓度40 mg·L⁻¹,催化剂投加量0.2 g·L⁻¹,暗吸附时间30 min,可见光照射100 min。

图8 在CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS体系中PMS浓度的影响

Fig. 8 Influence of PMS concentration on the CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS system



注:TC-HCl的初始浓度40 mg·L⁻¹,催化剂投加量0.2 g·L⁻¹,PMS浓度10 mmol·L⁻¹,暗吸附时间30 min,可见光照射100 min。

图10 不同pH对TC-HCl降解的影响

Fig. 10 Effect of different pH on the degradation of TC-HCl

4时, TC-HCl的降解率为89.2%, 随着pH增加, pH在4.9~10时, 降解率基本没有变化。这一结果表明, 在较宽的pH范围内, TC-HCl在催化体系中可以有效地降解, 这比传统只有在强酸性条件下才能进行的Fenton反应具有明显的优势。当溶液酸性增强时, 体系中的PMS主要以 H_2SO_5 的形式存在(式(3)), 不利于催化剂与其反应生成 SO_4^- , 并且由Cu离子溶出情况看出, pH为4时, Cu^{2+} 溶出有很大的增加(图11), 降低了催化剂的活性。碱性条件可以强化PMS生成强氧化自由基^[35], 但当pH为12时, 降解率下降了40%。这一发现可以部分解释为, 在强碱性条件下, 产生的 SO_4^- 自由基被转化为 $\cdot\text{OH}$ (式(4)和式(5)), 这不利于TC-HCl的降解, 因为 $\cdot\text{OH}$ ($<1\ \mu\text{s}$)的寿命比 SO_4^- ($10\sim 30\ \mu\text{s}$)短得多^[36]。此外, 金属氧化物催化剂的表面电荷依赖于其表面零电荷(pH_{pzc})和溶液pH。由图12可知, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的 $\text{pH}_{\text{pzc}}=4.6$, 当 $\text{pH}<4.6$ 时, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米粒子表面带正电荷, $\text{pH}>4.6$ 时, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的表面带负电荷^[37]; 当 $\text{pH}>10$ 时, PMS主要以 SO_5^{2-} 存在^[38], 此时催化剂表面和 SO_5^{2-} 都是电负性, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在 $\text{pH}=12$ 时的劣化性能的可以部分解释为静电电荷的排斥力。而且, 相比未调节pH时, Cu^{2+} 的溶出也有所增加。根据以上实验结果, 为了实验操作简单, 现选择不调节pH。

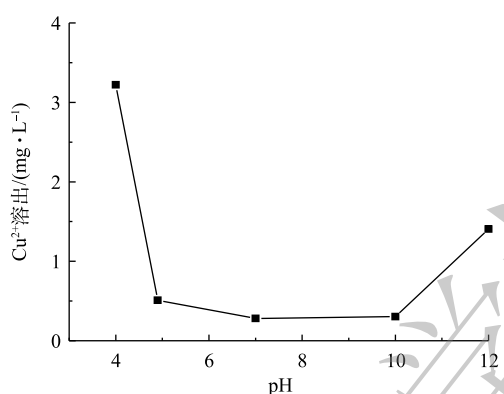


图11 在不同pH条件下 Cu^{2+} 的溶出

Fig. 11 Dissolution of Cu^{2+} at different pH

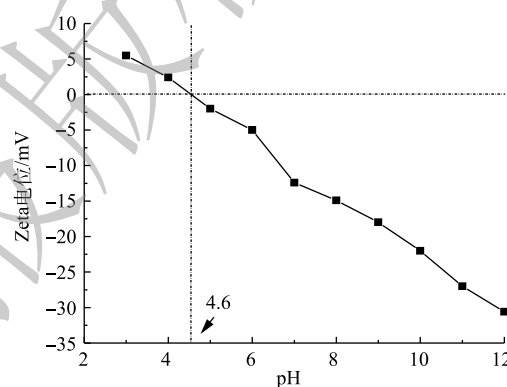


图12 在不同pH条件下 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 粒子的Zeta电位

Fig. 12 Zeta potential of $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ particle at different pH



此外, 为了进一步突出 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Vis} + \text{PMS}$ 催化氧化体系在本研究中的优异性能, 将本研究的结果与该领域其他报道关于 Bi_2O_3 复合其他物质的复合催化剂降解TC-HCl进行了比较, 如表1所示。结果表明, 这些报道中降解TC-HCl的最高降解速率为 $0.0354\ \text{min}^{-1}(\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3)$, 本研究降解速率为 $0.0399\ \text{min}^{-1}(\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3)$, 并且本研究TC-HCl的初始浓度是 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的4倍。通过上述对比表明, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Vis} + \text{PMS}$ 体系对TC-HCl具有很好的降解效果。

表1 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 与其他催化剂降解TC-HCl的比较

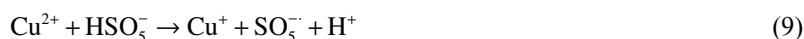
Table 1 Comparison of TC-HCl degradation between $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ and other catalysts

| 催化剂 | 初始浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | 波长/nm | 氧化剂 | 降解时间/min | 去除率/% | 一级动力学常数/ min^{-1} | 来源 |
|--|--|--------|-----|----------|-------|----------------------------|------|
| $\text{AgI}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ | 7.3 | >420 | — | 120 | 80 | — | [39] |
| $\text{BiOCl}/\text{Bi-Bi}_2\text{O}_3$ | 10 | >420 | — | 150 | 97 | 0.019 9 | [40] |
| $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | 20 | >420 | — | 160 | 89 | 0.013 5 | [41] |
| $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 10 | >420 | — | 60 | 90 | 0.035 4 | [42] |
| $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 40 | >420 | PMS | 100 | 99 | 0.039 9 | 本研究 |

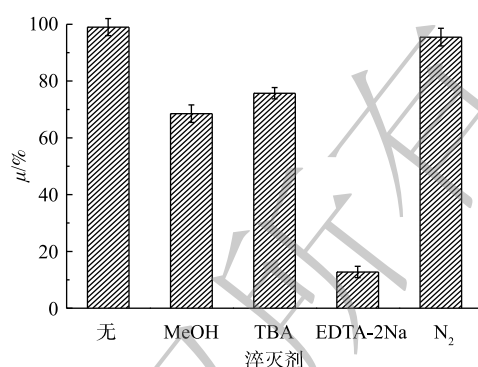
2.6 光催化协同 PMS 氧化降解 TC-HCl 的机理

为了进一步探究氧化体系降解 TC-HCl 的反应机理,进行了自由基捕获实验(图 13)。在 CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 系统中加入淬灭剂 TBA 后,TC-HCl 降解率下降了 25%,这表明·OH 是导致 TC-HCl 降解的一个活性物种。当加入 MeOH 时,TC-HCl 的降解率降低了 32%,这表明 SO₄^{-·}在 TC-HCl 的降解中是主要的活性物种。在 N₂ 通入饱和和下,TC-HCl 的降解率降低了约 4%,表明·O₂也参与了降解过程,但作用可忽略不计。当加入 EDTA-2Na 时,TC-HCl 的降解率下降了 85%,这是由于 h⁺的强氧化能力所致。以上结果表明,在 TC-HCl 的降解过程中,主要的活性物种为·OH、SO₄^{-·}和 h⁺。

CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂和 TC-HCl 溶液暗吸附 30 min 后达到吸附饱和,接着加入光和 PMS 进行催化降解,由于吸附饱和吸附率仅约 7%,所以在暗吸附后主要作用是催化作用,因此,基于上述实验和讨论,阐述光催化耦合高级氧化过程降解 TC-HCl 的催化协同机制(图 14)。首先,负载 CuO 后,Bi₂O₃ 价带上的电子被可见光激发到导带,通过界面转移过程转移到 CuO 上^[43],激发电子将通过 Cu²⁺与 Cu⁺的循环消耗,从而延长 Bi₂O₃ 的价空穴寿命,实现了电子和空穴的有效分离,使得 CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂的光催化活性增强。其次,加入 PMS 后,PMS 捕获光生电子产生 SO₄^{-·},进一步抑制了电子/空穴对复合(式(6)~式(8));CuO/Bi₂O₃ 复合催化剂中的 Cu 能激活 PMS 生成 SO₄^{-·}和 SO₅^{-·},Cu²⁺与 Cu⁺的电子转移可以使 Cu 循环利用(式(9)和式(10)),反应前后复合催化剂 XPS 关于 Cu2p 的分析也印证了这一点。上述产生的 SO₄^{-·}、·OH 和 h⁺的活性物种具有很强的氧化性能,能够快速氧化降解 TC-HCl(式(11))。



此外,用 LCMS 分析了 TC-HCl 降解的中间体,以便于更好地理解该光催化氧化降解过程的机理^[44]。图 15(a)、图 15(b) 分别为降解前后 TC-HCl 的质谱图。反应开始,随着氧化物种(SO₄^{-·}/·OH/h⁺)



注:实验条件为TC-HCl的初始浓度40 mg·L⁻¹,催化剂投加量0.2 g·L⁻¹,PMS浓度10 mmol·L⁻¹,暗吸附时间30 min,可见光照射100 min。

图 13 不同淬灭剂对 TC-HCl 降解的影响

Fig. 13 Effect of different radical scavengers on the degradation of TC-HCl

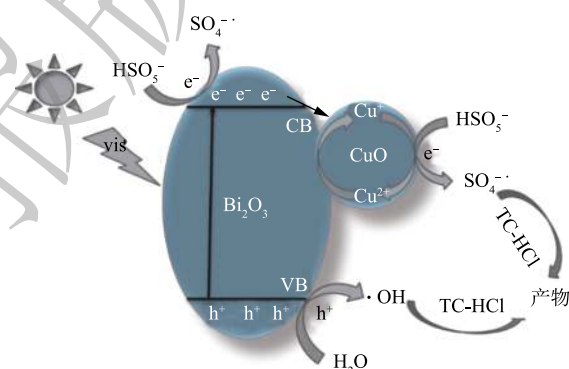


图 14 CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系降解 TC-HCl 的可能机理图

Fig. 14 Possible mechanism for TC-HCl degradation by the CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS system

的产生, TC-HCl分子开环反应和化学键的断裂被破坏, 降解到 100 min后 TC-HCl在质荷比 $m/z=445$ 处的峰几乎消失, 根据 m/z , 鉴定了 6 种可能的中间体, 其 m/z 分别为 431、400、359、305、257、274。图 16给出了可能的降解路径。

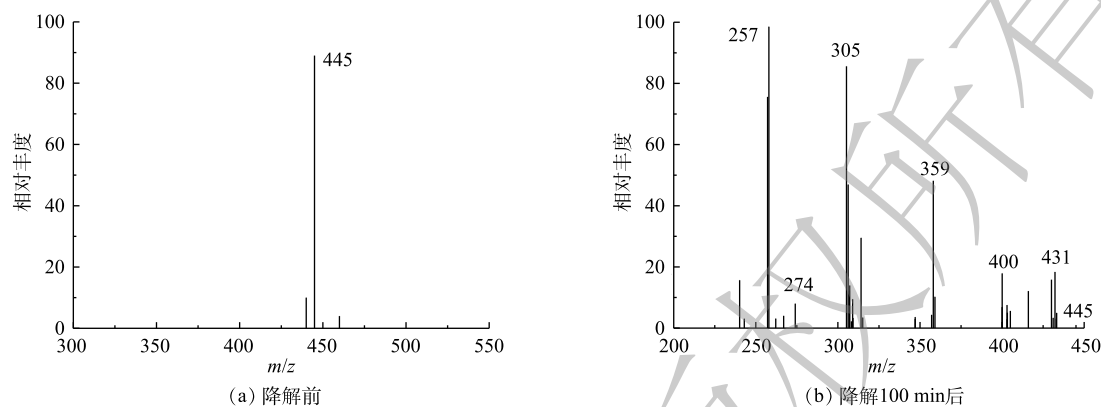


图 15 在 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Vis}+\text{PMS}$ 体系中降解 TC-HCl 的质谱

Fig. 15 Mass spectra of TC-HCl degradation by $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Vis}+\text{PMS}$ system

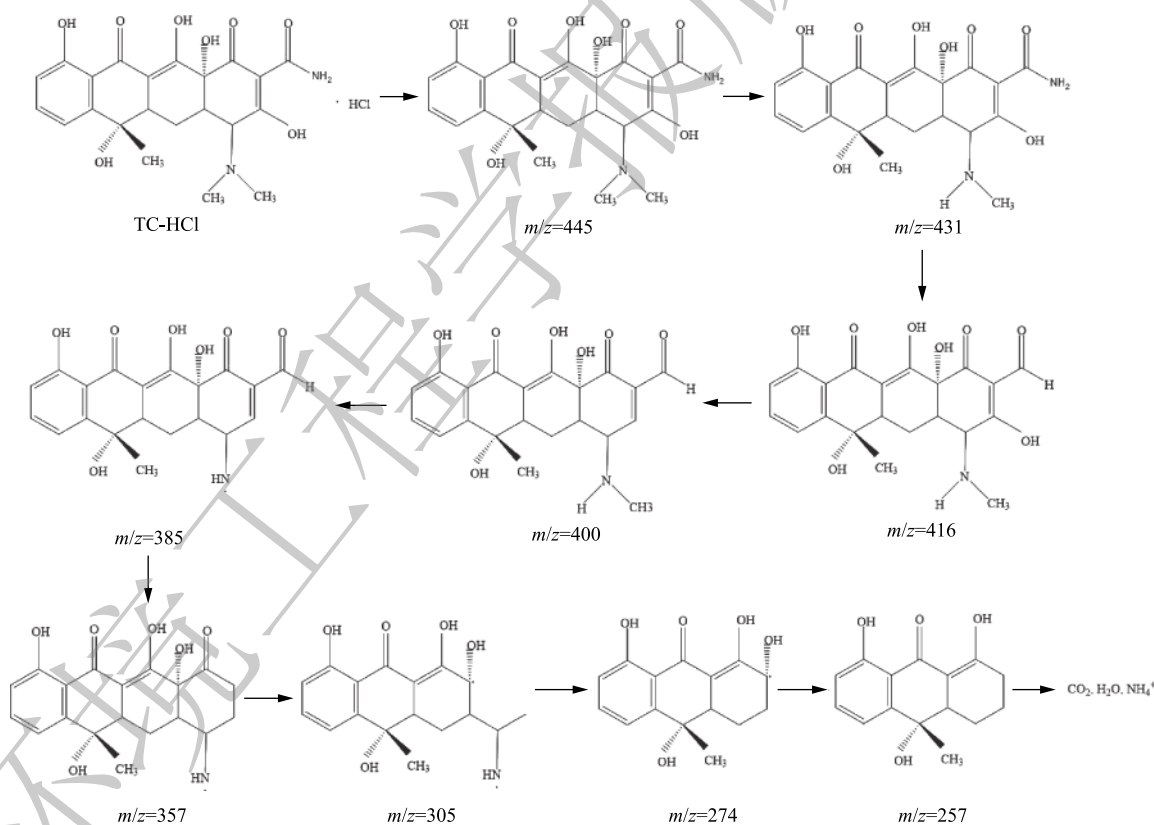


图 16 TC-HCl 的降解路径

Fig. 16 Degradation pathway of TC-HCl

2.7 催化剂的可重复使用性能

$\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的稳定性和可重复性实验如图 17 所示。可以看出, 催化剂 $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 经过 4 次循环实验, 催化降解效果并没有很大的降低, 第 4 次循环实验降解效率依然有 89.5%。所以, $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 有很好的循环使用性和稳定性能; 从第 1 次到第 4 次降解率降低的原因很可能是离心获

取时催化剂有所损失。

3 结论

1) 在催化剂用量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最佳条件下, 经过 100 min 可见光照射后, CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系对 TC-HCl 降解率达到 99.6%。这说明 CuO/Bi₂O₃ 具备较好的光催化活化 PMS 的能力。

2) CuO/Bi₂O₃+Vis 体系相比 Bi₂O₃+Vis 体系降解 TC-HCl 的效率增加了 10.7%, CuO/Bi₂O₃+PMS 体系相比 Bi₂O₃+PMS 体系降解 TC-HCl 的效率增加了 11.7%。可见, CuO 的掺杂抑制了光生电子/空穴对的复合, 不仅增加了可见光催化活性, 而且活化了 PMS。

3) Bi₂O₃+Vis+PMS 体系相比 Bi₂O₃+Vis 体系对 TC-HCl 的降解率增加了 64.7%, CuO/Bi₂O₃+Vis+PMS 体系相比 CuO/Bi₂O₃+Vis 体系对 TC-HCl 的降解率增加了 73.5%。这说明光催化技术和过一硫酸盐氧化过程的耦合显著增加了 TC-HCl 的降解效率。

4) h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是降解 TC-HCl 的主要活性物质, 且该复合催化剂具有很好的稳定性。

参考文献

- [1] 张玲, 王文文, 常红玉, 等. 抗生素废水处理方法的研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 30-33.
- [2] 郭鹏飞, 曾旭, 姚国栋, 等. 催化湿式氧化技术用于抗生素废水处理的研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(2): 1-3.
- [3] 蒋辽川, 丁勇能, 彭学雅, 等. g-C₃N₄/Bi₂O₃复合材料的制备及其光催化降解性能的研究[J]. 广州化工, 2019, 47(18): 37-39.
- [4] 刘一鸣, 张曦, 陈芳艳, 等. Ag₃PO₄/Bi₂O₃异质结光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2019, 33(5): 89-96.
- [5] PENG D J, ZOU Z G, LONG F, et al. Solid state synthesis of nonstoichiometric Bi₂WO₆/Bi₂O₃ composites as visible-light photocatalyst[J]. *Ionics*, 2016, 22(12): 2347-2353.
- [6] SAISON T, CHEMIN N, CHANEAC C, et al. Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: Impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5657-5666.
- [7] LI S J, HU S W, ZHANG J L, et al. Facile synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles anchored on Bi₂MoO₆ microflowers with improved visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 93-101.
- [8] SHAN L W, WANG G L, LIU L Z, et al. Band alignment and enhanced photocatalytic activation for alpha-Bi₂O₃/BiOCl(001) core-shell heterojunction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406: 145-151.
- [9] TANG X D, WANG Z R, WU N, et al. A novel visible-light-active beta-Bi₂O₃/BiOBr heterojunction photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2019, 119: 119-123.
- [10] HE R A, CHENG K Y, WEI Z Y, et al. Room-temperature in situ fabrication and enhanced photocatalytic activity of direct Z-scheme BiOI/g-C₃N₄ photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 964-972.
- [11] LU Y, XU L J, LIU C L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of composite magnetic photocatalyst Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄/alpha-Bi₂O₃[J]. *Materials Technology*, 2019, 34(5): 301-311.

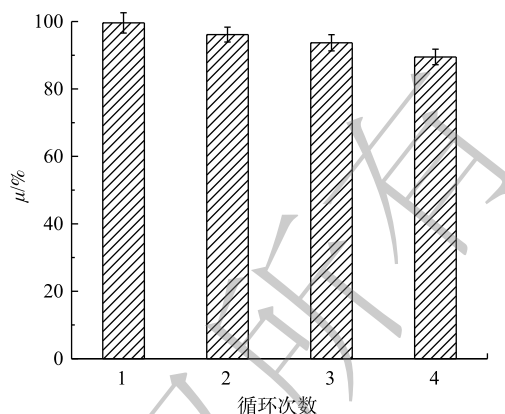


图 17 CuO/Bi₂O₃ 复合物对 TC-HCl 降解的循环实验
Fig. 17 Cyclic experiments of TC-HCl degradation by CuO/Bi₂O₃ composite

- [12] HU J L, LI H M, HUANG C J, et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi_2O_3 under visible light irradiation by Cu(II) clusters modification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142: 598-603.
- [13] XUE S S, HE H B, FAN Q Z, et al. La/Ce-codoped Bi_2O_3 composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye[J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2017, 60: 70-77.
- [14] KONG J J, XIAN F L, WANG Y Q, et al. Boosting interfacial interaction in hierarchical core-shell nanostructure for highly effective visible photocatalytic performance[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(11): 6137-6143.
- [15] ZHANG L P, WANG G H, XIONG Z Z, et al. Fabrication of flower-like direct Z-scheme beta- $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible light photoactivity for rhodamine B degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 162-171.
- [16] HE R A, ZHOU J Q, FU H Q, et al. Room-temperature in situ fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 273-282.
- [17] 王霁, 董正玉, 吴丽颖, 等. 纳米铁酸铜催化剂活化过一硫酸盐降解苯胺废水[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(3): 334-338.
- [18] CHEN X, ZHOU J B, ZHANG T L, et al. Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride using photocatalysis and sulfate radical-based oxidation processes by Co/ BiVO_4 composites[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 1-8.
- [19] WANG Y B, CAO D, ZHAO X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoO_x -doped ordered mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1112-1121.
- [20] SHAO H X, ZHAO X, WANG Y B, et al. Synergetic activation of peroxymonosulfate by Co_3O_4 modified g- C_3N_4 for enhanced degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 810-818.
- [21] LI W, LI Y X, ZHANG D Y, et al. $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 121209.
- [22] YANG Z Y, DAI D J, YAO Y Y, et al. Extremely enhanced generation of reactive oxygen species for oxidation of pollutants from peroxymonosulfate induced by a supported copper oxide catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 546-555.
- [23] LI J, YE P, FANG J, et al. Peroxymonosulfate activation and pollutants degradation over highly dispersed CuO in manganese oxide octahedral molecular sieve[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 754-762.
- [24] FARSHID G, NEMATOLLAH J. Graphite-supported CuO catalyst for heterogeneous peroxymonosulfate activation to oxidize direct orange 26: The effect of influential parameters[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2017, 43(8): 4623-4637.
- [25] 白妮, 王爱民, 孙志勇, 等. 粉煤灰负载 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 非均相催化 H_2O_2 降解甲基橙研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(5): 38-40.
- [26] DING Y B, PAN C, PENG X Q, et al. Deep mineralization of bisphenol A by catalytic peroxymonosulfate activation with nano $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ with strong Cu-Fe interaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 2-15.
- [27] WANG Q, WU X Q, ZHANG L. Designed of bifunctional Z-scheme $\text{CuSnO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions film for photoelectrochemical catalytic reduction and ultrasensitive sensing nitrobenzene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 398-407.
- [28] YU J J, KIWI J, WANG T H, et al. Evidence for a dual mechanism in the $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}$ photocatalyst during the degradation of sulfamethazine under solar or visible light: Critical issues[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 375: 270-279.
- [29] LIU W, ZHOU J B, ZHOU J. Facile fabrication of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanosheets composite with enhanced photocatalytic activity for doxycycline degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(4): 3294-3308.

- [30] REDDY K H, PARIDA K, SATAPATHY P K. CuO/PbTiO₃: A new-fangled p-n junction designed for the efficient absorption of visible light with augmented interfacial charge transfer, photoelectrochemical and photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(38): 20359-20373.
- [31] OH J T, CHOWDHURY S R, LEE T I, et al. Synergetic influence of Au/Cu₂O core-shells nanoparticle on optical, photoelectrochemical, and catalytic activities of Au/Cu₂O/TiO₂ nanocomposite[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 160: 936-943.
- [32] YUE Y M, ZHANG P X, WANG W, et al. Enhanced dark adsorption and visible-light-driven photocatalytic properties of narrower-band-gap Cu₂S decorated Cu₂O nanocomposites for efficient removal of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121302.
- [33] PUANGPETCH T, SOMMAKETTARIN P, CHAVADE S, et al. Hydrogen production from water splitting over Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled perovskite titanate nanocrystal photocatalysts under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(22): 12428-12442.
- [34] SHI Y Y, LUO L J, ZHANG Y F, et al. Synthesis and characterization of porous platelet-shaped alpha-Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity for 17 alpha-thynylestradiol[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(2): 1049-1064.
- [35] 张明明, 李静, 龚焱, 等. 铁酸锰纳米球修饰石墨相氮化碳光催化活化过一硫酸盐去除双酚A[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 9-19.
- [36] YANG J L, ZHU M S, DIONYSIOU D D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment?[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116627-116630.
- [37] DENG J, YA C, GE Y J, et al. Activation of peroxymonosulfate by metal (Fe, Mn, Cu and Ni) doping ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of enrofloxacin[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(5): 2338-2349.
- [38] HU L M, ZHANG G S, LIU M, et al. Enhanced degradation of bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with Co₃O₄-Bi₂O₃ catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 300-310.
- [39] ZHANG Z Y, JIANG D I, XING C S, et al. Novel AgI-decorated beta-Bi₂O₃ nanosheet heterostructured Z-scheme photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants with enhanced performance[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(25): 11582-11591.
- [40] WU K, QIN Z G, ZHANG X S, et al. Z-scheme BiOCl/Bi-Bi₂O₃ heterojunction with oxygen vacancy for excellent degradation performance of antibiotics and dyes[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(9): 4017-4029.
- [41] JIA S C, FENG Y T, ZHAN Q F, et al. The solvothermal synthesis of novel beta-Bi₂O₃/(BiO)₄(OH)₂CO₃ heterojunctions and its photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(5): 4050-4057.
- [42] SHAO, B B, LIU Z F, ZENG G M, et al. Nitrogen-doped hollow mesoporous carbon spheres modified g-C₃N₄/Bi₂O₃ direct dual semiconductor photocatalytic system with enhanced antibiotics degradation under visible light[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16424-16436.
- [43] LI G H, DIMITRIJEVIC N M, CHEN L, et al. Role of surface/interfacial Cu²⁺ sites in the photocatalytic activity of coupled CuO-TiO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 19040-19044.
- [44] HUANG H, MA C C, ZHU Z, et al. Insights into enhanced visible light photocatalytic activity of t-Se nanorods/BiOCl ultrathin nanosheets 1D/2D heterojunctions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 218-229.

(责任编辑: 曲娜)

Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride by CuO/Bi₂O₃

photocatalysis coupling with peroxymonosulfate

DING Lidan¹, ZHOU Jiabin^{1*}, LIU Wenbo¹, CHEN Xin², FENG Qinqin², YANG Yuling¹, ZHANG Tianlei¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

*Corresponding author, E-mail: jbzhouwh@163.com

Abstract In the study, the CuO/Bi₂O₃ composite catalyst based on visible light response was synthesized by co-precipitation-impregnating method, then its photocatalytic-activated peroxymonosulfate (PMS) and BPA degradation were evaluated. The structure and morphology of the catalyst were analyzed by XRD, XPS, FESEM, and UV-Vis DRS. The effects of the operational parameters including PMS concentration, catalyst dosage, and pH on photocatalytic degradation of TC-HCl were investigated. The results showed that doping CuO was beneficial to improve the visible light catalytic performance of Bi₂O₃ and also enhance the activation of PMS. Under the conditions such as the catalyst dosage of 0.2 g·L⁻¹, 100 min visible light irradiation, PMS concentration of 10 mmol·L⁻¹, the degradation rate of TC-HCl solution with initial concentration of 40 mg·L⁻¹ could reach 99.6% by the CuO/Bi₂O₃ composite catalyst. The quenching experiments of free radicals demonstrated that SO₄⁻ and ·OH were the main active species for catalytic degradation of TC-HCl. The cycle experiments proved that the composite catalyst had good stability. The research can provide reference for exploring the application of new heterogeneous catalysts in antibiotic wastewater treatment.

Keywords CuO/Bi₂O₃ composite catalyst; photocatalysis; peroxymonosulfate; tetracycline hydrochloride