#### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2017072602

陆一达, 刘国光, 王枫亮, 等. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及其在模拟太阳光下光催化降解吲哚美辛的动力学和机理研究[J]. 环境化 学, 2017, 36(12): 2550-2557.

LU Yida, LIU Guoguang, WANG Fengliang, et al. Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites and its photocatalytic degradation of Indomethacin under simulated sunlight[J].Environmental Chemistry, 2017, 36(12):2550-2557.

# ZnFe<sub>2</sub> $O_4$ / TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及其在模拟太阳光下 光催化降解吲哚美辛的动力学和机理研究<sup>\*</sup>

陆一达 刘国光\*\* 王枫亮 邹雪刚 马京帅 张钱新 陈 平

(广东工业大学环境科学与工程学院,广州,510006)

**摘 要**本文制备了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>光催化剂,利用紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、电子透射显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的形貌、结构和光谱特征进行表征.同时,研究了不同条件下复合材料对吲哚 美辛(IDM)的光催化降解规律.结果表明,二氧化钛与铁酸锌能够很好地粘附在一起,使得吸收波长发生了红 移,扩大了吸收光谱的范围.当 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 TiO<sub>2</sub>的质量比为 3%时,在模拟太阳光的条件下该光催化剂对 IDM 的降解效果最好,降解率达到 95%.此外,IDM 的光催化降解反应符合准一级动力学规律,在 pH=5、催化剂投 加量为 0.2 g·L<sup>-1</sup>时,光催化剂的降解速率常数是纯 TiO<sub>2</sub>时的 2.15 倍.随着光催化剂投加量的增大,IDM 的降 解速率随之增加.pH=5 时最有利于光催化剂对 IDM 的降解.经过 5 次循环实验后,催化剂对 IDM 的光催化降 解率仍在 92% 以上,展现了该光催化剂的稳定性.猝灭实验揭示了光生空穴(h<sup>+</sup>)和超氧自由基在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>光催化体系中对 IDM 的降解贡献率最大,其中光生空穴(h<sup>+</sup>)的贡献率为 78.2%. **关键词** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>,光催化降解,吲哚美辛,动力学,机理.

# Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites and its photocatalytic degradation of Indomethacin under simulated sunlight

LU Yida LIU Guoguang<sup>\*\*</sup> WANG Fengliang ZOU Xuegang MA Jingshuai ZHANG Qianxin CHEN Ping

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract: In this study, stable  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  catalysts were successfully prepared by coupling  $TiO_2$  with  $ZnFe_2O_4$ . The morphology, structure and optical properities of the  $ZnFe_2O_4/TiO_2$  composites were characterized by UV-Vis absorption spectoscopy (UV-Vis), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The doping contents of 3wt%  $ZnFe_2O_4$  resulted in 2.15 fold higher photo catalytic degradation rate of indomothacin (IDM) rate than of pristine  $TiO_2$  due to the heterojunction. The photocatalytic degradation of IDM was highest under the condition of pH 5,  $T= 25^{\circ}$ . The photodegradation of IDM followed pseudo-first-order kinetics and IDM was removed 95% under 15 mins under simulated sunlight exposure. With the increase of the photocatalyst retained

Corresponding author, Tel:020-39322547, E-mail:liugg615@163.com

<sup>2017</sup>年7月26日收稿(Received: July 26, 2017).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金 (21377031, 21677040)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21377031, 21677040).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人,Tel:020-39322547, E-mail:liugg615@163.com

a stable photodegradation efficiency of >90% for at least 5 cycles. The quenching experiment revealed that the contribution rate of photogenerated holes  $(h^+)$ , which is the main active species in photocatalytic degradation of IDM, was 78.2%.

Keywords: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, photocatalytic degradation, indomethacin, kinetics, mechanism.

目前,药品及个人护理品(PPCPs)类污染物在污水处理系统和饮用水中的存在已经引起了人们的 广泛关注<sup>[1]</sup>.水环境中的 PPCPs 大都以痕量浓度存在,其主要通过生活污水、工业废水、养殖与畜牧废 水导入水环境<sup>[2]</sup>.吲哚美辛(IDM,理化性质见表 1)是 PPCPs 中非甾体消炎药的典型代表,可用于解热、 缓解炎性疼痛等<sup>[34]</sup>.由于 IDM 的大量频繁使用,未被去除的 IDM 常排放到水体中,使得 IDM 在水环境 中检测出的浓度达到 µg·L<sup>-1</sup>.进入水体后的 IDM 会威胁生态平衡,抑制微生物的生长,通过食物链和食 物网富集作用会在高等级生物体内累积,使其产生变异性和抗药性,进而影响整个生态系统的平衡<sup>[5]</sup>. 此外,传统的污水处理工艺(比如混凝、沉淀、过滤等)对 IDM 的去除率通常在 10% 以下,未被去除的 IDM 会进入水环境,并进而影响饮用水的供给质量,危害人体健康<sup>[6-7]</sup>.相关研究<sup>[7]</sup>也表明,人体长期摄 入痕量的 IDM,呼吸道、消化道和肾脏等器官的分泌功能将会受到损害.因此,寻求一种有效的新型处理 方法来控制水体中残留 IDM 的污染具有重要的实际意义.



近年来,凭借对有机污染物显著的处理效果,光催化技术已成为深度处理痕量 PPCPs 的热点方法 之一<sup>[8]</sup>,其中纳米 TiO<sub>2</sub>被认为是一种有前途的光催化材料.然而,由于其存在快速的电子空穴对复合和 对太阳光利用率低等问题,TiO<sub>2</sub>无法在可见光的领域下应用<sup>[9]</sup>.因此,很多学者尝试通过金属(金 Au、银 Ag、铂 Pt等)、非金属(石墨烯 RGO、氮化碳 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、碳 C 等)掺杂来增强 TiO<sub>2</sub>在可见光领域的吸收效 率,进而提高 TiO<sub>2</sub>的光催化能力<sup>[10-11]</sup>.铁酸锌(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)作为一种良好可见光的多用途半导体光催化材 料,具有廉价、无毒无害、来源广、间隙窄、多种形态和易回收等优点<sup>[12]</sup>.铁酸锌掺杂 TiO<sub>2</sub>可以使 TiO<sub>2</sub>的 吸收光谱出现红移,其光催化活性会增强<sup>[13-14]</sup>.Nguyen 等合成了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>催化剂,并且对罗丹明 B 和中性甲基红表现出良好的降解效果<sup>[12]</sup>.目前,国内外对 IDM 的研究主要集中在降解途径的方面<sup>[15]</sup>, 基于 IDM 光催化降解的研究鲜有报道.

本研究制备 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>复合材料,以 IDM 为目标污染物,探究复合材料在不同条件下对 IDM 的 光催化降解行为,并对光催化降解 IDM 的动力学和降解机制进行研究,以期为处理 IDM 提供一种新的 方法.

### 1 材料与方法(Materials and methods)

#### 1.1 试剂与仪器

试剂:吲哚美辛(IDM)、异丙醇、重铬酸钾、草酸钠、铁酸锌、P25等均购置于阿拉丁试剂公司;对苯

醌,纯度>99.0%,天津市大茂化学试剂;氢氧化钠和硫酸,均为分析纯,成都科龙化工试剂;实验用水,均 为超纯水,Smart2-Pure 超纯水/纯水一体化系统,德国 TKA.

X 射线粉末衍射仪(PW3040/60 荷兰),条件为 CuKα ( $\lambda$  = 1.5406 A),扫描范围为 2 $\theta$  = 20°—80°, 管电压为 40 kV,管电流为 60 mA;北京瑞利型紫外分光光度计(UV-2500);JEM-2100F 型高分辨透射电 子显微镜(日本);旋转光反应仪(XPA-1),南京胥江机电厂;pH 测量仪(7110),德国 inoLab. 1.2 催化剂的制备

在磁力搅拌过程中将 0.5 g P25 和一定质量铁酸锌(ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与 TiO<sub>2</sub>的质量比分别控制为 0.0% wt、 1.0% wt、3.0% wt、6.0% wt、10.0% wt、20.0% wt)加入到 30.0 mL 的乙醇中搅拌 6 h 后,于 70 ℃水浴加热至 干,之后转移至马弗炉中以 5 ℃·min<sup>-1</sup>升温速率升至 500 ℃并保持 4 h.待其冷却至室温,用玛瑙钵体研 磨 1 h 至细粉状,100 目过筛后得到棕色粉末.

1.3 实验方法

称取 0.05 g IDM 溶于 50 mL 乙腈中,得到 1.00 g·L<sup>-1</sup>的 IDM 母液.于 500.00 mL 的棕色容量瓶中加入 4.00 mL的 IDM 母液,用高纯氮气吹干乙腈后加入一定量的超纯水定容,使得 IDM 的浓度为8.00 mg·L<sup>-1</sup>.

准确移取 50 mL 溶液至 50 mL 的光解管里中,加入 0.01 g 催化剂,置于圆形旋转光化学反应器 (XPA-7,南京胥江机电厂)于黑暗中磁力搅拌 30 min,使其达到吸附平衡.随后开始进行模拟太阳光催 化降解实验,每隔 5 min 取样 3 mL,用针头式过滤器过滤掉催化剂  $ZnFe_2O_4/TiO_2$ ,最后用高效液相色谱 仪(HPLC)测定 IDM 的浓度.反应条件:灯源为 350 W 氙灯,290 nm 紫外滤光片,转速 1000 r·min<sup>-1</sup>,温度 25  $\mathbb{C}$ .重复 3 次实验取平均值,实验数据的标准误差小于 5%,否则重新试验.

猝灭实验方法如下:在相同的光催化条件下(8 mg·L<sup>-1</sup> IDM, 0.2 g·L<sup>-1</sup> 3%wtZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, pH=5, T=25 ℃),1 支石英管中不加入任何猝灭剂单独光催化降解,另外 4 支石英管中分别加入 50 mmol·L<sup>-1</sup> 的异丙醇、对苯醌、重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、草酸钠(Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)后进行光催化降解.



图 1 旋转光化学反应器 Fig.1 Rotary photochemical reactor

1.4 分析测定方法

高效液相色谱仪(LC-20AT (SHIMADZU);色谱柱:VP-ODS (SHIMADZU) (150 mm×4.6 mm, 5 μm);检测器为光电二极管阵列检测器(SPD-M20A);色谱条件:流动相为甲醇-0.2%甲酸水(80:20,体积比),检测波长为 270 nm,流速为1 mL·min<sup>-1</sup>,柱温为 40 ℃,进样体积为 20 μL.

# 2 结果与讨论(Results and discussion)

#### 2.1 催化剂的表征

2.1.1 形貌表征

用透射电子显微镜对 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料进行形貌表征(如图 2 所示).由图 2 可知,二氧化钛 P25 是类球型形态,铁酸锌具有立方状的尖晶体结构,且铁酸锌能够与二氧化钛 P25 粘附在一起.



图 2 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的透射电镜图 Fig.2 TEM images of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

2.1.2 光学性能表征

图 3 是 3 种催化剂通过紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)扫描得到的光谱图.由图 3 可知,铁酸锌在可见光区域内存在极强的吸收,而 TiO<sub>2</sub>在紫外光领域下吸收强度比较大,最大吸收波长为 380 nm, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的掺杂使得 TiO<sub>2</sub>的最大吸收波长发生了红移,向可见光范围移动,扩大了 TiO<sub>2</sub>催化剂的吸收光谱,有利于光催化反应的进行.

#### 2.1.3 结构表征

采用 XRD 衍射图谱可以对 3 种催化剂的晶体结构信息特征进行分析.图 4 为 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>和 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的 XRD 的图谱.在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 XRD 中,在 30.4°、35.7°和 57.1°有较强的衍射峰,表明了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是尖晶石结构(JCPDS file: No.79-1150).而二氧化钛(JCPDS CARD 04-0477)分别在 25.8°、 37.82°、48.07°、53.94°、55.05°、62.74°和 70.34°有较强的衍射峰,与之相对应的晶面分别为(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)和(220)<sup>[16]</sup>.对于新型的光催化材料 3%wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>,其 XRD 衍 射峰与纯 TiO<sub>2</sub>的衍射峰相同,并没有出现新的衍射峰.其中原因可能有两点,一是 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在表面与 TiO<sub>2</sub> 结合并没有进入到晶格里面,二是因为掺杂的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的含量比较少<sup>[17]</sup>.





TiO<sub>2</sub> and 3% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>



**图 4** 3%wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料的 XRD 谱图 **Fig.4** XRD patterns of 3%wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

#### 2.2 催化剂光催化降解 IDM 的影响因素

#### 2.2.1 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>掺杂量

根据 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的掺杂量,按照不同的质量比来制备不同比例的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合光催化纳米材料. 图 5 为在相同的环境条件下,纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、纯 TiO<sub>2</sub>、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 TiO<sub>2</sub>混合,1% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>、3% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>、6% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>、10% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>以及 20% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>对 IDM 的光催化降 解情况.在暗反应中,复合材料并没有吸附 IDM,同时可以看出纯 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对 IDM 在模拟太阳光的照射 下没有降解作用.IDM 的光催化降解反应符合准一级动力学.从图 5 可以看出,经过 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>掺杂后的 TiO<sub>2</sub>对 IDM 的光催化降解效果要远远好于掺杂前的 TiO<sub>2</sub>,当 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与 TiO<sub>2</sub>的质量比为 3%时,复合光 催化材料对 IDM 的降解效果最好,此时反应速率常数 k 为 0.3274 min<sup>-1</sup>,比纯 TiO<sub>2</sub>高出 1 倍多.这是因为 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带比较窄,太阳光照射时容易产生光生电子同时在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带留下了许多光生空穴 (h<sup>+</sup>).由于掺杂后 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与 TiO<sub>2</sub>粘附紧密形成了异质结构,光电子更高效地传给价带宽的 TiO<sub>2</sub>,能够 有效地促进光生电子空穴对的分离,产生更多的活性物质,从而提高 TiO<sub>2</sub>的光催化活性.但随着 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 TiO<sub>2</sub>的质量比的增加,电子空穴对的复合率会随之增强,从而导致了 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料光催化性 能降低.因此,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>掺杂 TiO<sub>2</sub>的最佳掺杂比例为 3%wt.

2.2.2 光催化剂投加量

图 6 为不同浓度光催化剂 3wt% ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>对 IDM 光降解的影响.光催化剂 3% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 的浓度分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60 g·L<sup>-1</sup>.IDM 光催化降解符合准一级动力学规律,其对应的速 率常数分别为 0.0064、0.2243、0.2551、0.2749、0.2892、0.3065 min<sup>-1</sup>.随着 3% wt ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>的光催化剂 浓度不断增大时,IDM 的降解速率也随之加快.因为当光催化剂的投加量增加时,催化剂的活性位点数 有效增加,能够产生更多的活性氧物种,进而加快了 IDM 的降解.



#### 2.2.3 pH 值

图 7 所示为不同 pH条件下 IDM 的光催化降解效果.从图中可以看出,当 pH=3 和 pH=5 时,IDM 表现出较大的降解速率,降解速率常数分别达到 0.2791 min<sup>-1</sup>和 0.3162 min<sup>-1</sup>,其中当 pH=5 时降解速率 达到最大.而当 pH>7 时,IDM 的降解速率没有发生明显的变化.



图 7 不同 pH 对 IDM 光降解的影响 Fig.7 Effect of pH values on the photo-degradation of IDM

由于 IDM 的  $pKa=4.5^{[18]}$ ,在 pH 7.0—9.0 范围内, IDM 主要存在形态为 IDM<sup>-</sup>;在 pH 3.0—5.0 的范 围内, IDM 主要以分子形态为主.而当 pH>6.5 时, TiO<sub>2</sub>以负电荷的形态存在;当 pH<6.5 时, TiO<sub>2</sub>以正电 荷的形态存在<sup>[19]</sup>.当 pH 值为 7、9 时, IDM 以负离子形态为主, 而 TiO<sub>2</sub>以负离子形态为主, 故不利于光催 化降解.此外, 当 pH=3 时, IDM 则以中性分子存在, TiO<sub>2</sub>以正电荷存在;当 pH=5 时, TiO<sub>2</sub>以正电荷存在, IDM 会解离出来部分负离子态 IDM<sup>-</sup>, 最有利于 TiO<sub>2</sub>与 IDM 吸附反应发生.因此, 当 pH=5 时, 此时最有 利于 IDM 在 TiO<sub>2</sub>表面进行光催化降解.

2.2.4 光催化稳定性

为了考察 3wt% ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料的稳定性,在光催化实验结束后,离心分离光催化剂,蒸馏水洗涤 3 次后烘干,催化剂重复利用实验结果见图 8.从图 8 可知,光催化活性第 5 次跟第一次相比对 IDM 的降解率几乎没变,保持在 90%以上.这说明光催化剂活性稳定,可重复利用性强,表现了复合光催化材料性能的优越性.

2.3 光催化降解的机理研究

2.3.1 活性氧物种的研究

活性氧物种在光催化降解的过程中起决定性作用.为了探究 IDM 光催化降解过程中起主要作用的 活性氧物种,本研究进行了光催化反应体系猝灭实验.实验中添加异丙醇、对苯醌、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>分 别猝灭 OH、超氧自由基、e<sup>-</sup>和 h<sup>+</sup>,见图 9.

9





由图 9 得出,空白实验组、及加入异丙醇、对苯醌、重铬酸钾和草酸钠后 IDM 的降解过程都符合准 一级反应动力学,其对应的光催化降解速率常数分别为 0.2569、0.2530、0.1597、0.1919、0.0559 min<sup>-1</sup>.猝 灭实验表明,对 IDM 的光催化降解起主要作用的活性氧物种是 h<sup>+</sup>和超氧自由基,部分 e<sup>-</sup>也起到一定的 作用,而<sup>-</sup>OH 的影响是微不足道的.其中加入 50 mmol L<sup>-1</sup>的草酸钠后,IDM 的降解速率从 0.2569 min<sup>-1</sup>降 低为 0.0559 min<sup>-1</sup>.根据式(1)可以计算出 h<sup>+</sup>、超氧自由基和 e<sup>-</sup>对降解的贡献率分别为 78.2%、37.8% 和 25.3%.

$$R = (K - K_0) / K \tag{1}$$

式中:*R* 表示活性氧自由基(ROS)参与降解 IDM 的贡献率;*K* 表示空白实验中测得 IDM 光降解准一级 动力学的速率常数;*K*<sub>0</sub>表示加入猝灭剂后测得 IDM 光降解准一级动力学方程的速率常数. 2.3.2 光催化降解机制

降解机制见图 10,二氧化钛是 P 型半导体材料,其能带隙宽(3.2 eV)<sup>[20]</sup>,在可见光下不易使电子跃 迁.而由于 N 型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的能带隙比较窄(1.92 eV)<sup>[21]</sup>,当太阳光照射时电子空穴对易从价带跃迁到导带.由于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与 TiO<sub>2</sub>之间存在异质结构,源源不断的光电子聚集在 N 型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的导带而后迁移到 宽价带 TiO<sub>2</sub>的表面上,光电子产生的同时在 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带留下了更多的光生空穴 (h<sup>+</sup>).另外光电子也

能更易从 P型 TiO<sub>2</sub>的价带转移到 N型 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的价带上,同时在 P型的 TiO<sub>2</sub>的价带产生更多的光生空 穴(h<sup>+</sup>).P型二氧化钛的价带中的空穴可以启动整个光催化氧化反应,两者的有效结合能够大大地提高 电子空穴对的转移和分离能力<sup>[22-23]</sup>.此外,光电子(e<sup>-</sup>)可以和水中的溶解氧 O<sub>2</sub>反应生成超氧自由基  $O_2^{[24]}$ ,加快了对 IDM 的降解能力.活性氧物种的产生,会进攻药物 IDM 的官能团,经过一系列的反应后 (见式 2—5),最终生成 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O.



图 10 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>光催化降解 IDM 的可能机制图

Fig.10 Proposed mechanism of photocatalytic degradation of IDM by ZnFe202/ TiO2

$$ZnFe_2O_2/ TiO_2 + hv \longrightarrow ZnFe_2O_4(h^+) -TiO_2(e^-)$$
(2)

$$0_2 + e^- \longrightarrow 0_2$$
 (3)

$$ZnFe_2O_4(h^+) + IDM \rightarrow (IDM)^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
(4)

$$ROS+ IDM \rightarrow products \tag{5}$$

# 3 结论(Conclusions)

(1) 成功地制备了  $3wt\%ZnFe_2O_4/TiO_2$ 复合材料,表明  $TiO_2$ 能够很好地与  $ZnFe_2O_4$ 结合,使得催化剂 的吸收光谱发生了红移,在太阳光下有较好的吸收.

(2)当  $ZnFe_2O_4$ 与 TiO<sub>2</sub>的质量比为 3%时, $ZnFe_2O_4$ /TiO<sub>2</sub>复合材料对 IDM 的光催化降解效果最好.

(3) IDM 的光催化降解过程符合准一级反应动力学规律,当 pH=5 时, IDM 的光催化降解速率最快. 在相同的光催化条件下,随着催化剂投加量的增大, IDM 的光催化降解速率也随之增加.

(4)猝灭实验表明,光生空穴(h<sup>+</sup>)和超氧自由基对 IDM 的降解起主要作用.

#### 参考文献(Reference)

- [1] EVGENIDOU E N, KONASTANTINOUI K, LAMBROPOULOU D A. et.al. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review[J]. Science of the Total Environment, 2015, 505:905-926.
- [2] BARCELO D, PETROVIC M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(4):1141-1142.
- [3] 刘晓晖, 董文平, 乔光明,等. 水环境中药品和个人护理品的迁移转化转化、毒性效应及其风险评估[J]. 科技导报, 2015, 33 (16): 56-60.

LIU X H, DONG W P, QIAO G M, et.al. Transport-transformation, toxic effect and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in water[J]. Science Technology Review, 2015, 33(16):56-60(in Chinese).

- [4] HEBERER T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water [J]. Journal of Hydrology, 2002, 266 (3-4):175-189.
- [5] 陈平,刘国光, 王枫亮, 等. UV 降解水溶液中吲哚美辛的动力学研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2043-2049.
   CHEN P, LIU G G, WANG F L, et. al. Photodegradation kinetics of indometacin by UV radiation in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(6): 2043-2049(in Chinese).
- [6] RADJENOVIC J, PETROVIC M, BARCELO D.et.al. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment [J]. Water Research, 2009, 43(3):831-841.

- [7] BASHA S, KEANE D, MORRISSEY A, et al. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, indomethacin using novel photocatalytic Adsorbents (IPCAs) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(22):584-595.
- [8] 陈平, 王枫亮, 苏海英,等. 水体中二氧化钛(P25)光催化降解甲芬那酸的机理[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1627-1635.
   CHEN P, WANG F L, SU H Y, et. al. Photo-catalytical degradation of mefenamic acid by TiO<sub>2</sub>(P25) in aqueous solution[J].
   Environmental Chemistry, 2016, 35(8):1627-1635(in Chinese).
- [9] ZIYLANYAVAS A, INCE N H. Enhanced photo-degradation of paracetamol on n-platinum-loaded TiO<sub>2</sub>: The effect of ultrasound and OH/ hole scavengers[J]. Chemosphere, 2016, 162:324-332.
- [10] SURENJAN A, SAMBANDAM B, PRADEEP T, et al. Synthesis, characterization and performance of visible light active C-TiO<sub>2</sub>, for pharmaceutical photodegradation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1):757-767.
- [11] DR M M K, ANSARI S A, LEE J, et al. Highly visible light active Ag@ TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized by electrochemically active biofilm: A Novel Biogenic Approach[J]. Nanoscale. 2013. 4427-4435.
- [12] NGUYEN T B, DOONG R. et. al. Fabrication of highly visible-light-responsive ZnFe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures for the enhanced photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Rsc Advances, 2016, 6. 103428-103437.
- [13] XU S, HUANG H, WANG C, et al. Synthesis, characterization and hydrophilic properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, composite film[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 65:210-215.
- [14] XU Q, FENG J, LI L, et al. Hollow ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 641:110-118.
- [15] LI R, KONG J, LIU H, et al. A sulfate radical based ferrous peroxydisulfate oxidative system for indomethacin degradation in aqueous solutions[J]. Rsc Advances, 2017, 7(37):22802-22809.
- [16] ZHANG Z L, WAN M, MAO Y L. et. al. Enhanced photovoltaic effect of TiO<sub>2</sub>-based composite ZnFe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2012, 233(2):15-19.
- [17] 苏海英,王盈霏,王枫亮,等.g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料光催化降解布洛芬的机制[J].中国环境科学,2017,37(1):195-202.
   SU H Y, WANG Y F, WANG F L, et al. Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites and the mechanism research of the photocatalysis degradation of ibuprofen[J]. China Environmental Science, 2017, 37(1):195-202(in Chinese).
- [18] 黄军磊,刘国光,王枫亮,等. 模拟饮用水消毒过程中高铁酸钾降解吲哚美辛的动力学分析[J]. 环境化学,2016,35(10): 1985-1993.

HUANG J L, LIU G G, WANG F L, et al. Kinetics of indomethacin degradation by potassium ferrate in simulated disinfection of drinking water[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(10):1985-1993(in Chinese).

- [19] 牟晓英,崔福义,杨晓楠等.水环境里纳米二氧化钛的表征及其零电位点的研究[J]. 纳米科技, 2011(1):43-45.
   MU X Y, CUI F Y, YANG X N, et al. Characterization of aqueous nano-sized titanium dioxide and research on their isoelectric points [J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2011(1): 43-45(in Chinese).
- [20] WANG Y, ZHU L, GAO F, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub> composites[J]. 2017, DOI: 10.1088/1757-899X/167/1/012038.
- [21] KHADGI N, UPRETI A R, LI Y, et al. Simultaneous bacterial inactivation and degradation of an emerging pollutant under visible light by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> co-modified with Ag and rGO[J]. Rsc Advances, 2017, 7(43):27007-27016.
- [22] ZHU X, ZHANG F, WANG M, et al. Facile synthesis, structure and visible light photocatalytic activity of recyclable ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. Applied Surface Science, 2014, 319(1):83-89.
- [23] WANG F, CHEN P, FENG Y, et al. Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C<sub>3</sub> N<sub>4</sub>, photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 207: 103-113.
- [24] YAO Y, QIN J, CHEN H, et al. One-pot approach for synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid as an efficient photocatalyst for degradation of aqueous organic pollutants.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 291:28-37.