

# $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ 异质结对盐酸四环素的光催化降解效果评价

汪 琼<sup>1</sup>, 张 政<sup>1</sup>, 陈宗华<sup>1</sup>, 王玉萍<sup>1,2</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

(2. 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210097)

**[摘要]** 采用溶剂热法通过控制溶剂比获得 3 种不同形貌的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结 (BT-0、BT-5、BT-10)。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、低温氮气吸附-脱附 (BET)、Zeta 电位仪和循环伏安实验等对催化剂的晶型结构、形貌和性能进行表征。研究了异质结对盐酸四环素 (TC) 的吸附和光催化降解性能, 考察了溶液的初始 pH、盐酸四环素的初始浓度和催化剂投加量对盐酸四环素光催化降解效率的影响。实验结果表明, 橄榄球状  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结具有更大的比表面积和较多孔型, 对盐酸四环素的吸附去除率更大。在异质结加入量为 0.1 g/L, 250 W 金卤灯下反应 180 min, BT-0、BT-5 和 BT-10 异质结对浓度为 0.05 g/L 初始 pH 为 8.9 的盐酸四环素去除率分别为 92.4%、99.8%、97%。异质结对盐酸四环素的光降解反应符合拟一级动力学规律。

**[关键词]**  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结, 盐酸四环素, 光降解, 形貌

**[中图分类号]** O643/X7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2017)02-0149-07

## Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride Using $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ Heterojunction

Wang Qiong<sup>1</sup>, Zhang Zheng<sup>1</sup>, Cheng Zonghua<sup>1</sup>, Wang Yuping<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** The different morphologies  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  heterojunction (BT-0, BT-5, BT-10) were synthesized by a simple glycerol-assisted alcoholthermal method via control of the volume ratio of glycerol and ethanol. The as-prepared  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  composites were characterized by XRD, FESEM, Zeta potential and cyclic voltammetry. The adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline (TC) were studied by  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  under the simulated sunlight. The influences of initial pH, the concentration and the amount of catalyst on the removal efficiency of TC were investigated. The results showed that the highest removal rate was performed by the rugby structure  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  heterojunction (BT-5) with high specific area and pore types. The removal efficiency of 0.05 g/L TC reached 92.4%, 99.8% and 97% respectively with 1 g/L BT-0, BT-5 and BT-10 heterojunction and 3h irradiation under irradiation of a 250W halogen lamp and the initial pH of TC solution 8.9. The degradation of TC using  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  heterojunction obeys the law of apparent first-order dynamics reaction.

**Key words:**  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  heterojunction, Tetracycline Hydrochloride, photodegradation, morphologies

抗生素污染对生态环境造成危害、对人类健康产生威胁, 已经成为颇受关注的一类污染类型<sup>[1]</sup>。四环素类是典型的广谱抗生素, 在水体环境中积累效果明显、不易被自然降解。因此四环素类抗生素的处理技术成为水处理科研人员探讨的重点<sup>[2]</sup>。现阶段, 抗生素污染物的处理方法主要是活性炭吸附、化学氧化法、膜分离、微生物降解法<sup>[3]</sup>等。光催化氧化法<sup>[4]</sup>作为高级氧化法的一种, 因其具有适用范围广、反应速率快、氧化能力强、无污染或少污染等特点而成为对四环素类抗生素有潜在应用前景的技术。

收稿日期: 2016-10-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (51578295)、江苏省自然科学基金 (BK20161479)、江苏省高校自然科学研究项目 (16KJB150043)、江苏省环保科技专项基金 (2013002)。

通讯联系人: 王玉萍, 教授, 研究方向: 纳米半导体光催化材料及其在环境中的应用. E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

由窄带隙半导体和  $\text{TiO}_2$  耦合形成的纳米异质结结合了纳米材料和异质结的优点,能够克服  $\text{TiO}_2$  光催化剂量子效率低和不能利用可见光等缺点,在许多领域得到广泛研究,在环境污染控制领域得到快速发展<sup>[5]</sup>. 在各种窄带隙半导体中,钛酸铋化合物( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ 等)是一类具有高可见光活性的半导体光催化材料<sup>[6-7]</sup>,带隙能高的  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) 和带隙能低的钛酸铋系化合物复合,就可以在其界面形成势垒和能谷,这将改变光生载流子的迁移过程,促进光生电子-空穴的有效分离,从而达到提高光催化效率的目的<sup>[8-9]</sup>. 研究表明纳米材料的光催化性质与材料本身的晶型、形貌、尺寸和微结构有着很大的关系<sup>[10]</sup>. 如张伦等<sup>[11]</sup>利用降低纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒的尺寸可以有效地提高其光催化性能. 李金海等<sup>[12]</sup>采用溶剂热法合成出具有超高光催化降解效果的纳米花球状的  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  异质结. 朱建<sup>[13]</sup>等的研究表明,不同形貌  $\text{TiO}_2$  对苯酚的光催化活性有差异. 周弟等<sup>[14]</sup>采用两步合成法合成出具有增强光催化活性的亚微米纤维  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结. 刘航等<sup>[15]</sup>合成出具有可见光诱导自清洁能力的  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  复合纳米线阵列. 催化剂表面的微观结构及光生载流子的激发、分离效率影响催化剂的催化效率<sup>[16]</sup>,而关于异质结形貌对光的吸收、光生载流子的分离效率及对污染物的吸附作用的影响的研究报道还较少.

本论文利用溶剂热法通过调节混合溶剂的比例制备了不同形貌  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结. 研究异质结对盐酸四环素降解效率的影响,考察了溶液的初始 pH、抗生素的浓度、催化剂加入量等对盐酸四环素降解效率的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂和仪器

五水合硝酸铋(分析纯),钛酸四丁酯(化学纯),无水乙醇(分析纯),丙三醇(分析纯),盐酸四环素(产自 BBI Life Sciences Corporation,简称 TC),实验室用水均为超纯水.

### 1.2 催化剂的制备

催化剂的制备:将一定比例的溶剂搅拌使其充分混合均匀,加入 0.488 5 g 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,搅拌或超声使其溶解,然后在搅拌的条件下缓慢加入 1.7 mL 的钛酸四丁酯(TBOT),搅拌 30 min 后将混合溶液超声处理 15 min,将乳白色溶液倒入 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,置于 120 °C 的鼓风干燥箱中反应 6 h. 待反应釜冷却后,将混合液进行抽滤,抽滤物烘干得到前驱体,将前驱体研磨均匀后放入马弗炉中,采用程序升温到 600 °C 下煅烧 3 h,煅烧后的产物用玛瑙研钵研磨成粉末留存. 丙三醇与乙醇的体积比分别为 0、0.05、0.1 所合成的样品分别命名为 BT-0、BT-5、BT-10.

### 1.3 催化剂的表征

X 衍射(XRD)测量采用日本理学公司的 D/max-rc X 射线粉末衍射仪进行( $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  线)测量,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA. 场发射扫描(FE-SEM)用日本 JEOL 公司生产的 HITACHI S4800 扫描电子显微镜测量. 比表面积(BET)测定用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2000 型吸附仪测定. 催化剂的电化学性能用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测量. 参比电极输入阻抗:1 012  $\Omega$ ;电位分辨率:0.1 mV;主采样速率:500 kHz;电流测量下限:小于 50 pA. 异质结的等电点采用 Zetasizer Nano ZS90 电位仪(英国 Malvern 公司)测定.

### 1.4 盐酸四环素的光降解

光催化降解实验采用 XPA-2 光化学反应仪,以自来水为冷却水,100 mL 盐酸四环素溶液中加入 0.10 g 的催化剂,并用 0.1 mol/L 盐酸或氢氧化钠调节 TC 溶液的 pH 值为酸性或碱性. 采用曝气法使反应液与催化剂充分混合 30 min 后,以 250 W 的金卤灯为模拟太阳光光源,每隔 30 min 取样一次,将样品高速离心 15 min 后,取上层清液用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度. 吸光度的选择波长为 360 nm. 根据去除率公式  $D = \{(A_0 - A_t)/A_0\} \times 100\%$  计算催化剂对 TC 的去除率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 催化剂的 XRD 分析

图 1 为不同溶剂比条件下获得的材料的 XRD 图. 从中可以看出,它们在  $2\theta$  为  $14.78^\circ$ 、 $28.50^\circ$ 、 $29.80^\circ$ 、

34.56°、37.76°、49.70°和 59.10°处出现衍射峰,经 MDI Jade5.0 软件分析得它们分别对应于 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的(2 2 2)、(6 2 2)、(4 4 4)、(8 0 0)、(6 6 2)、(8 8 0)和(12 4 4)晶面。3 个样品在 2θ 为 25.40°和 27.55°处出现衍射峰,它们分别对应于锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)晶面和金红石 TiO<sub>2</sub> 的(110)晶面。由此可见,3 个样品同时包含 TiO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 结构,它们是 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的异质结。从图中也发现,随着丙三醇体积的增加,金红石 TiO<sub>2</sub> 的(110)晶面(2θ 为 27.55°)的峰高增强,说明丙三醇的增加有利于金红石相的形成<sup>[17]</sup>。

### 2.1.2 催化剂的 SEM 分析

图 2 为不同溶剂比制备的异质结催化剂的扫描电镜图。从图 2 可见,BT-0 样品为不规则的小颗粒状(图 a,b),粒径大约在 100 nm。BT-5 样品为小颗粒堆积而成的球体(见图 c,d);BT-10(e,f)为规则的球。随着丙三醇的加入,样品形貌逐渐变为规则的球体。BT-5 样品为许多小颗粒堆积成的橄榄球,橄榄球表面的颗粒间有缝隙,直径约为 200~300 nm;BT-10 样品呈空心的球体,直径约为 500~600 nm。

### 2.1.3 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

图 3 为 3 种异质结的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和相应的孔径分布图。从图 3(a)中可以看出 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等

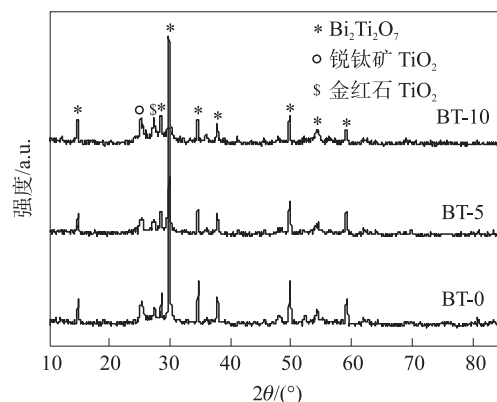


图 1 合成样品的 XRD 表征图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared heterojunction

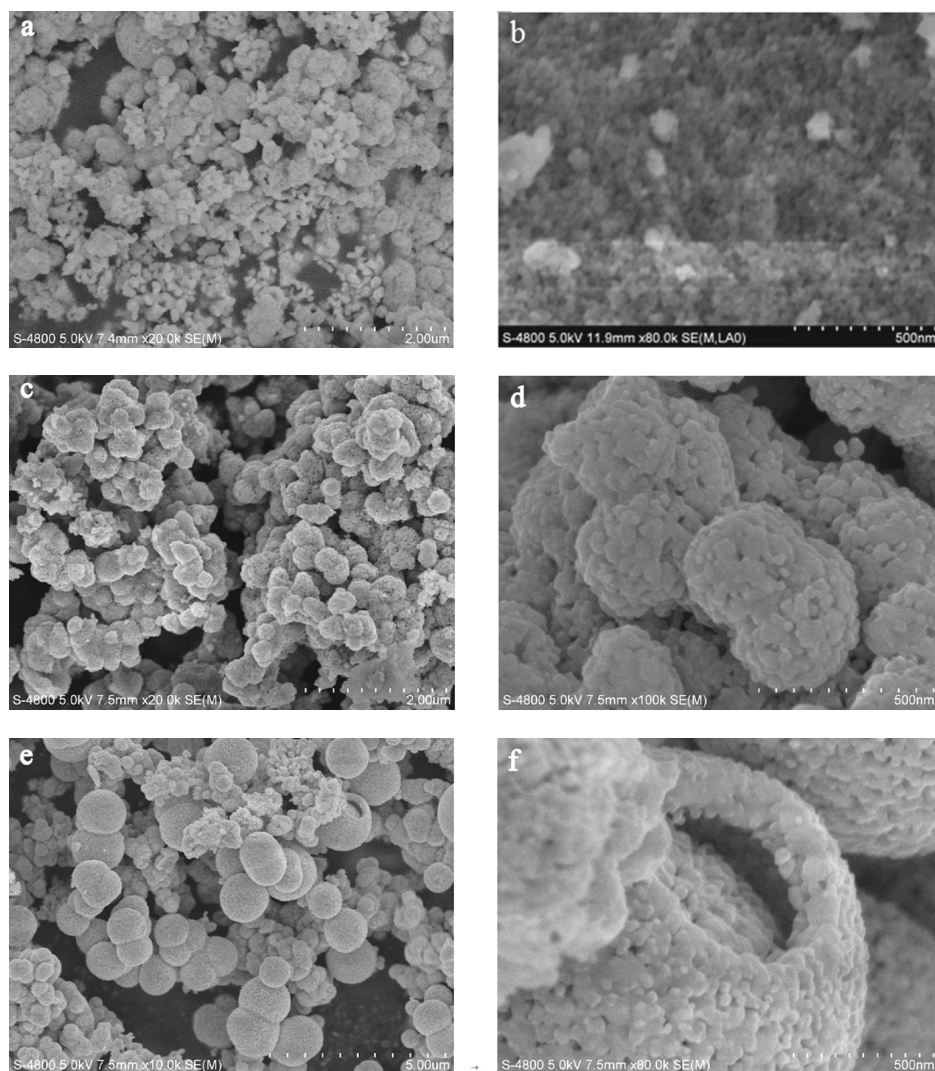


图 2 合成样品的 SEM 表征图 BT-0(a,b);BT-5(c,d);BT-10(e,f)

Fig. 2. FE-SEM images of as-prepared BT-0(a,b);BT-5(c,d);BT-10(e,f)

温线的曲线形状均属于 IV 型等温线,曲线中的滞后环表明 3 种催化剂均存在介孔结构. BJH 孔径分布曲线表明 3 种催化剂的孔径分布不同. 在低压阶段,当  $N_2$  分压小于 0.8 时,BT-5 的吸附量随  $P/P_0$  的升高缓慢增加,而 BT-10 和 BT-0 没有明显变化,此时  $N_2$  分子是以单层吸附在催化剂的孔内表面;当  $P/P_0=0.8\sim 1.0$  时,BT-5 和 BT-10 有一明显的滞后环,吸附量出现陡峭上升是由于  $N_2$  在孔道中的毛细凝结作用所致,而 BT-0 吸附量没有明显变化. 从 BJH 孔径分布曲线中可以看出,BT-5 和 BT-10 主要以大孔存在,BT-0 孔径分布比较均匀,以微孔居多. 从分布图中各个孔径对应的强度可以看出 BT-5 的孔数量多于 BT-10 和 BT-0. 从孔径累积分布图内插图中可以看出,BT-0、BT-5、BT-10 样品中介孔(粒径为 2~50 nm)的孔体积占样品总体积的比例分别为:9.09%、16.71%、0%;大孔(粒径为 50~200 nm)体积占样品总体积的比例分别为:49.01%、46.56%、62.9%. 根据 BET 方程和 BJH 方法计算样品的比表面积、孔径和孔容等孔结构参数如表 1. 一般比表面积大,不仅可以增加催化反应的活性位点,而且提高反应中电子-空穴的分离,从而提高催化剂光催化活性<sup>[18]</sup>. BT-5 小孔所占比例大于 BT-10 和 BT-0,且 BT-5 孔型较多,能提供较大的比表面积,将有利于对抗生素的吸附和光降解.

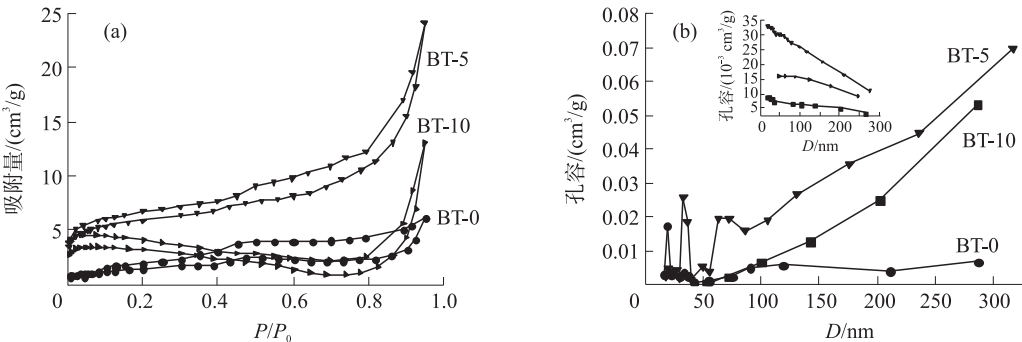


图 3 合成样品的(a)吸附-脱附等温线及(b)孔径分布图及孔径累积分布图(内插图)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution curve(b) and pore diameter accumulative distribution curve(inset) of samples for different samples

2.1.4 异质结的电化学活性分析

图 4 为以 3 种异质结制备的电极在含有 0.001 mol/L  $K_4Fe(CN)_6$  和 0.1 mol/L 的  $Na_2SO_4$  混合溶液中的循环伏安图. 从中可以看出 3 种催化剂制成的电极在-1~1 V 范围内均有氧化还原峰,说明在-1~1 V 这个范围内 3 种异质结都是电活性物质. 在此范围内出现氧化还原峰,主要是由于催化剂表面发生了直接电子转移. 异质结材料表面产生的电子与空穴发生直接电子转移,可以提高电子与空穴的分离效率<sup>[19]</sup>. BT-0、BT-5、BT-10 异质结的氧化还原峰电流分别为 0.072 mA、0.129 mA、0.116 mA. BT-5 与 BT-10 电极得到的氧化还原峰约为 BT-0 的 1.5 倍. 氧化还原峰电流增强,样品具有更好的电导性,从而可降低催化剂光生电子与空穴的复合率,提高其光催化活性<sup>[20]</sup>.

2.2 盐酸四环素的光催化降解

图 5 为 3 种异质结及纯  $TiO_2$  对 TC 的吸附和光催化降解去除率与反应时间的关系. 实验中催化剂加入量为 1 g/L,盐酸四环素的浓度为 0.1 g/L.

从图 5 异质结对 TC 的暗吸附去除结果可见,BT-0、BT-5 和 BT-10 对 TC 的吸附去除率分别为 10.25%、18.95%、16.16%,说明 BT-5 对 TC 的吸附能力大于 BT-10 和 BT-0;另一方面,从暗吸附曲线可以看出,3 种催化剂均在 30 min 时达到吸附平衡,随着吸附时间延长,出现波动,可能是由于吸附质在催化剂表面的脱附造成的. 从光催化降解去除率曲线(g,d,e,f)可见,BT-0、BT-5、BT-10 和  $TiO_2$  对 TC 的去除率分别为 66.38%、93.87%、91.90%、47.64%. 一方面说明制备的异质结催化性能优于纯  $TiO_2$ ;另一方面说明不同形貌的异质结对 TC 的去除率不同. 可能是由于 BT-5 和 BT-10 比 BT-0 有较大比表面积,且 BT-5 比 BT-10 有较多孔型,从而对 TC 的吸附能力优于 BT-10 和 BT-0. 由此说明催化剂形貌影响其对 TC 的吸附能力,从而影响其对 TC 的降解效果.

表 1 不同样品的比表面积、孔容、孔径

Table 1 Specific surface area, volume of sample and pore diameter with different samples

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	孔容/ $(cm^3/g)$	平均孔径/nm
BT-0	5.169	$9.500\times10^{-3}$	51.98
BT-5	19.90	$3.700\times10^{-2}$	93.18
BT-10	14.45	$2.000\times10^{-2}$	189.6



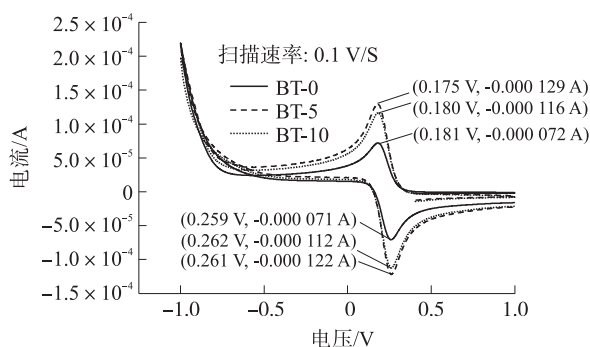
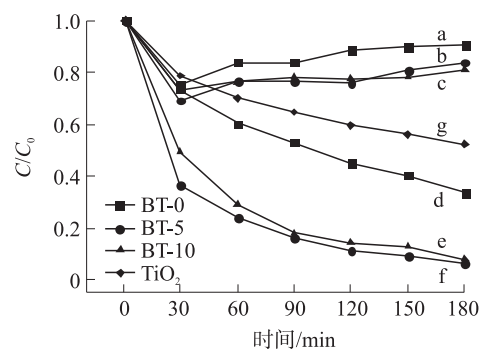


图4 合成异质结样品的循环伏安图

Fig. 4 The CV of as-prepared Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> samples图5 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结对盐酸四环素的吸附(a,b,c)及降解(d,e,f),TiO<sub>2</sub>对TC的降解(g)Fig. 5 Adsorption (a, b, c) and degradation (d, e, f) of TC on Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction and TiO<sub>2</sub> (g)

## 2.3 光催化条件对 TC 去除率的影响

### 2.3.1 溶液的初始 pH

选取 100 mL 浓度为 0.1 g/L 的 TC 溶液 9 份,分别调整溶液的 pH 为 3.6、6.2 和 8.9,分别加入 1 g/L 3 种异质结,吸附 30 min 后在 250 W 金卤灯下反应 180 min,考察溶液的初始 pH 对各异质结去除 TC 的影响,实验结果见图 6。从图 6 可见,3 种异质结在碱性条件下对 TC 的去除率大于酸性和中性条件。在 3 种 pH 条件下,BT-5 对 TC 的去除率均大于 BT-10 和 BT-0。溶液的初始 pH 对 BT-0 降解 TC 的影响最明显。

溶液的 pH 值作为光催化反应中的重要参数,对四环素的水解形态,催化剂表面电荷性质和吸附行为有很大影响<sup>[21-22]</sup>。一方面 pH 值影响催化剂的稳定性,催化剂在其等电点对应的 pH 下稳定性最差。从 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结的 Zeta 电位图(如图 7(a)所示)可知,BT-0、BT-5、BT-10 的等电点分别在 6.2、5.2、5.9 左右。溶液的酸碱度越偏离其等电点,催化剂越稳定,越有利于催化剂的催化效果。而且,当外界溶液的 pH 大于其等电点值,两性离子释放质子带负电;当外界溶液的 pH 小于其等电点值,两性离子质子化带正电,因此随着 pH 增大,催化剂表面的 OH<sup>-</sup>增加,导致羟基自由基的量增加( $\cdot\text{OH}$  可以通过捕获光生空穴产生),从而提高其降解效率<sup>[23]</sup>。另一方面盐酸四环素溶液具有 3 个 pKa,如图 7(b)<sup>[24]</sup>,pH<3.3 时,TC 以 H<sub>4</sub>L<sup>+</sup> 存在,3.3<pH<7.7 时,呈 H<sub>3</sub>L<sup>0</sup> 态;7.7<pH<9.7 时,呈 H<sub>2</sub>L<sup>-</sup> 态;9.7<pH<12 时,呈 HL<sup>2-</sup> 态。在不同的 pH 下溶液中非离解的 TC 和有机离子等在催化剂表面的竞争吸附程度不同亦影响光催化反应效果。故 pH 的影响是上述各种因素影响的综合结果<sup>[25]</sup>。

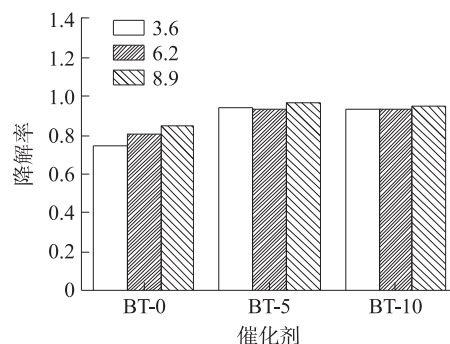
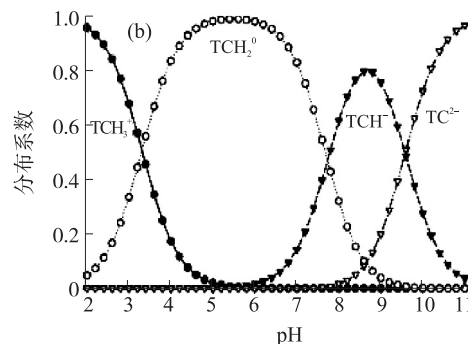
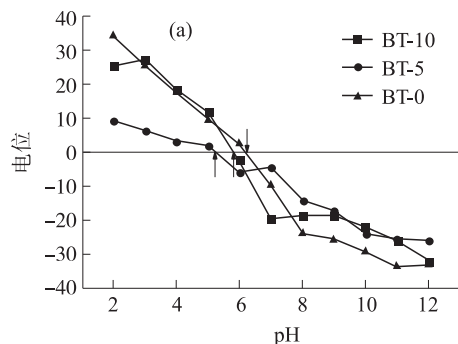


图6 溶液的初始 pH 值对 TC 降解率的影响

Fig. 6 The effect of initial pH on the degradation rate of TC

图7 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结 Zeta 电位与 pH 的关系曲线(a);TC 溶液中各种型体的分布系数与溶液 pH 值的关系曲线(b)Fig. 7 The curve of Zeta potential and pH of as-prepared Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> samples(a);The relationship curve of distribution coefficient of various types vs. pH of solution(b)

2.3.2 催化剂加入量

选取 100 mL 浓度为 0.1 g/L 的 TC 溶液 9 份,调整溶液的 pH 为 8.9,分别加入 0.5 g/L、1.0 g/L 和 1.5 g/L 3 种异质结,吸附平衡后在 250 W 金卤灯下反应 180 min,考察催化剂的加入量对 TC 去除率的影响,实验结果见图 8. 从图 8 中可以看出,催化剂的加入量对抗生素的去除率影响较小. 对于 BT-0 和 BT-10,在催化剂加入量为 1.5 g/L 时,降解效果更好;而 BT-5,在加入量为 1 g/L 时,降解效果最好;这种现象可能是因为,当催化剂的加入量增大时,催化剂的有效吸附面积增大,但催化剂吸收光子的能力接近或达到饱和状态,也会影响催化剂的降解效率<sup>[26]</sup>.

2.3.3 抗生素的初始浓度

选取催化剂的加入量为 1 g/L,溶液的初始 pH 为 8.9,吸附平衡后在 250 W 金卤灯下反应 180 min,考察 TC 的初始浓度对其去除效率的影响,实验结果如图 9. 从图 9 中可见,3 种异质结的去除规律相同,TC 初始浓度越小,去除率越大. BT-5 和 BT-10 在低浓度下对 TC 的去除率接近 100%. 可能有两种原因:一方面是 TC 的初始浓度越大,催化剂表面的活性位点被完全覆盖,使得表面产生的自由基减少,从而导致催化去除率下降;另一方面初始浓度增大,降解中间化合物增多产生的竞争使去除率下降<sup>[25]</sup>.

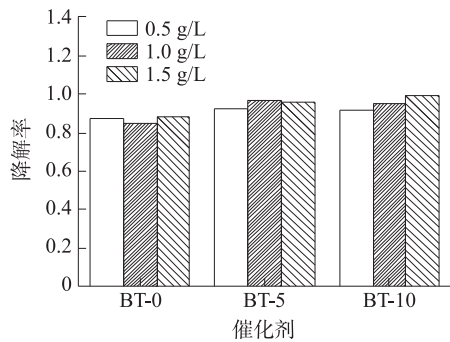


图 8 催化剂加入量对 TC 降解率的影响

Fig. 8 The effect of catalysts amount on the degradation rate of TC

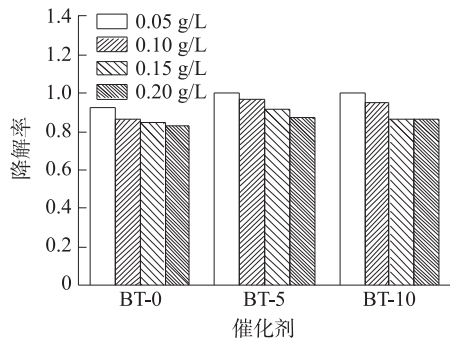


图 9 四环素的初始浓度对 TC 降解率的影响

Fig. 9 The effect of  $C_0$  on the degradation rate of TC with different catalysts

根据一级动力学模型,对 3 种催化剂加入量为 1 g/L,四环素 (pH=8.9) 的初始浓度分别为 0.05 g/L、0.1 g/L、0.15 g/L、0.2 g/L 的光催化降解结果进行数据模拟,得到  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  的关系如图 10 所示.

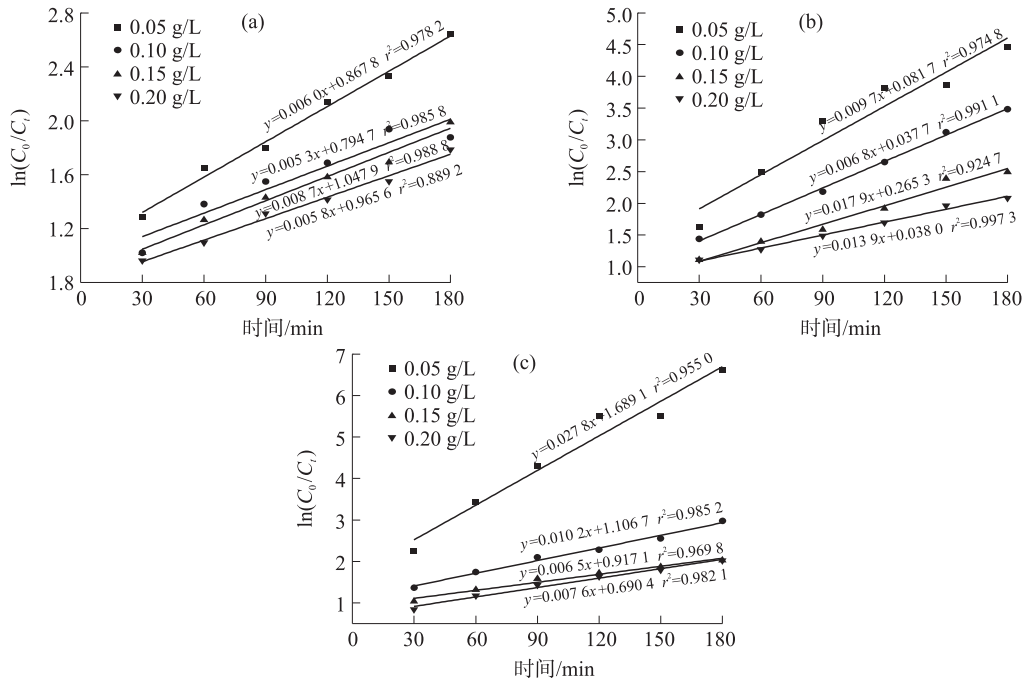


图 10 不同浓度 TC 的  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  的关系图

Fig. 10 Plots of  $\ln(C_0/C_t)$  vs.  $t$  of TC with different initial concentration

由图 10 可以看出,不同浓度四环素的  $\ln(C_0/C_t)$  与时间  $t$  保持较好的线性关系,说明该光催化均符合一级反应动力学规律. 化学反应动力学方程中的  $k$  值越大,说明光催化反应降解效果越好<sup>[27]</sup>. 利用最小二乘法线性拟合得到实验的光催化反应的拟合参数如表 2. 由表 2 可知,3 种催化剂对 TC 的降解均在最小初始浓度下效果最好,浓度越低越有利于抗生素的降解;而且,BT-5 的平均  $k$  值大于 BT-10 和 BT-0,说明不同的催化剂对抗生素的光催化降解效果不同.

表 2 异质结催化剂对各种浓度的 TC 催化降解的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of degradation of TC in different samples under different initial concentration

样品	$C_0/(g/L)$	$r^2$	$k/min^{-1}$	截距	样品	$C_0/(g/L)$	$r^2$	$k/min^{-1}$	截距	样品	$C_0/(g/L)$	$r^2$	$k/min^{-1}$	截距
BT-0	0.05	0.978 2	0.006 0	0.867 8	BT-5	0.05	0.974 8	0.009 7	0.081 7	BT-10	0.05	0.955 0	0.027 8	1.689 1
	0.10	0.985 8	0.005 3	0.794 7		0.10	0.991 1	0.006 8	0.033 7		0.10	0.985 2	0.010 2	1.106 7
	0.15	0.988 8	0.008 7	1.047 9		0.15	0.924 7	0.017 9	0.265 3		0.15	0.969 8	0.006 5	0.917 1
	0.20	0.889 2	0.005 8	0.965 6		0.20	0.997 3	0.013 9	0.038 0		0.20	0.982 1	0.007 6	0.690 4

### 3 结论

采用溶剂热法通过控制乙醇和丙三醇的体积比可以获得不同形貌的 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结. 在未加甘油时 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结为大小不均匀的颗粒状;当甘油与乙醇的比例为 0.05 和 0.1 时,Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结分别为橄榄球状和空心球状. 实验结果表明,由于橄榄球状 Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结具有更大的比表面积和较多孔型,对盐酸四环素的吸附的去除率更大. 在异质结加入量为 0.1 g/L,250 W 金卤灯下反应 180 min,BT-0、BT-5 和 BT-10 异质结对浓度为 0.05 g/L 初始 pH 为 8.9 的盐酸四环素去除率分别为 92.4%、99.8%、97.0%.

#### [参考文献]

- [1] 李晓明,王飞,李建勇,等. 饮用水中抗生素污染现状及降解技术研究进展[J]. 食品安全期刊,2016(7):94-95.
- [2] 唐庆礼,何成达,罗亚红,等. 四环素类抗生素生产废水处理技术进展[J]. 环境科学与管理,2006,31(7):99-102.
- [3] 刘元望,李兆君,冯瑶,等. 微生物降解抗生素的研究进展[J]. 农业环境科学学报,2016,35(2):212-224.
- [4] 张方方,魏振康,霍喜. 臭氧高级氧化技术降解水体中抗生素的研究进展[J]. 四川化工,2016,19(2):27-30.
- [5] 于洪涛,全燮. 纳米异质结光催化材料在环境污染控制领域的研究进展[J]. 化学进展,2009,21(2/3):406-419.
- [6] YAO W F,WANG H,XU X H,et al. Photocatalytic property of bismuth titanate Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[J]. Applied catalysis A:general, 2004,259(1):29-33.
- [7] ZHANG Z Y,JIANG C Y,DU P,et al. Synthesis and characterization of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction by glycerol-assisted alcoholthermal method[J]. Ceramics international,2015,41(3):3 932-3 939.
- [8] 黄兵华,张晓飞,宋磊,等. TiO<sub>2</sub> 光催化水处理技术综述[J]. 水处理技术,2014,40(3):11-21.
- [9] 徐缙,陈建林,王仪春,等. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 可见光催化降解染料废水实验研究[J]. 环境科学学报,2007,27(9):1 439-1 443.
- [10] 郭琬. 铋系氧酸盐的形貌调控及其光催化性能研究[D]. 长春:东北师范大学,2015.
- [11] 张伦. 不同形貌的微纳米 Cu<sub>2</sub>O 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的制备及其光催化性能研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2015.
- [12] LI J H,HAN M S,GUO Y,et al. Hydrothermal synthesis of novel flower-like BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with superior photocatalytic activity toward tetracycline removal[J]. Applied catalysis A-general,2016,524:105-114.
- [13] 朱建,曹艳凤,卞振峰,等. 双醇诱导自组装制备多级蛋壳结构 TiO<sub>2</sub> 材料及其光催化性能研究[J]. 中国科学:化学,2012,42(11):1 627-1 635.
- [14] ZHOU D,YANG H,TU Y F,et al. In situ fabrication of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure submicron fibers for enhanced photocatalytic activity[J]. Nanoscale research letters,2016,11.
- [15] LIU H,CHEN Y J,TIAN G H,et al. Visible-light-induced self-cleaning property of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-TiO<sub>2</sub> composite nanowire arrays[J]. Langmuir,2015,31(21):5 962-5 969.
- [16] 闫世成,罗文俊,李朝升,等. 新型光催化材料探索和研究进展[J]. 中国材料进展,2010,29(1):1-10.
- [17] 刘松脆,吕康乐,邓克俭,等. 三种不同晶型二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. 影像科学与光化学,2008,26(2):138-147.

(下转第 160 页)

- [4] 李龙. 论传统武术与武术传统[J]. 南京体育学院学报(社会科学版), 2013(6):15-17.
- [5] 宋周莺, 刘卫东. 产业集群研究进展探讨[J]. 经济地理, 2007(2):286.
- [6] 龚双红. 国内产业集群研究述评[J]. 河南商业高等专科学校学报, 2006(1):8-10.
- [7] 任平. 论马克思主义“出场学”的两个循环[J]. 学术月刊, 2008(9):42-47.
- [8] 汤立许. 武术套路竞赛市场开发策略的研究[J]. 广州体育学院学报, 2006(4):91-93.
- [9] 关于加快发展体育产业促进体育消费的若干意见[EB/OL]. <http://www.lnic.cn/xyjyc/jjdt/zcdt/2014/12/116271.shtml>.
- [10] 吴义杰, 何健. 产业集群的演化过程及形成机制[J]. 甘肃社会科学, 2010(5):181-184.
- [11] 朱成晟. 基于 FDI 的产业集群发展模式与动力机制——以浙江嘉善木业集群为例[J]. 中国工业经济, 2004(3):106-112.
- [12] 战焰磊. 产业集群对区域经济发展的双向效应——基本方式与作用机理[J]. 技术经济与管理研究, 2011(1):100-103.
- [13] 李连杰. 经济强大是武术发展根基, 不敢忘“尚武精神”[EB/OL]. <http://sports.sina.com.cn/o/2010-08-28/21275172044.shtml>.

[责任编辑:陆炳新]

(上接第155页)

- [18] PAVLOVIC D M, BABIC S, HORVAT A J M, et al. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals[J]. Trac-trends in analytical chemistry, 2007, 26(6):1 062-1 075.
- [19] DAI Z H, LIU S Q, JU H X, et al. Direct electron transfer and enzymatic activity of hemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix[J]. Biosensors and bioelectronics, 2004, 19(8):861-867.
- [20] CAO T P, LI Y J, WANG C H, et al. Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> nanosheets/TiO<sub>2</sub> submicron fibers heterostructures: in situ fabrication and high visible light photocatalytic activity[J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(19):6 922-6 927.
- [21] WEI X X, CHEN J W, XIE Q, et al. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin[J]. Environmental science and technology, 2013, 47(9):4 284-4 290.
- [22] 宋晨怡, 胡霞林, 尹大强. 四环素在光催化剂 TiO<sub>2</sub> 上的吸附研究[J]. 环境化学, 2011, 30(7):1 291-1 296.
- [23] 冷文华, 成少安, 刘鸿, 等. 负载型二氧化钛光催化降解苯胺[J]. 环境科学学报, 2000, 20(4):499-503.
- [24] JIAO S J, ZHENG S R, YIN D Q, et al. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. Chemosphere, 2008, 73(3):377-382.
- [25] 周娅. 制备 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNTs 复合磁性光催化剂及光催化降解四环素类抗生素[D]. 西安:长安大学, 2013.
- [26] PARRA S, OLIVERO J, PULGARIN C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension[J]. Applied catalysis B environmental, 2002, 36(1):75-85.
- [27] 葛林科, 陈景文, 张思玉, 等. 水中氟喹诺酮类抗生素加替沙星的光降解[J]. 科学通报, 2010, 55(11):996-1 001.

[责任编辑:顾晓天]