



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20240055

网络首发日期: 2025-01-14; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20250114.1408.002>

## Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 光芬顿协同催化降解氧氟沙星

郭沈佳, 李丹芹, 颜仪, 张武

(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

**摘要:** 为了解决二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)粉状材料难以回收、易于结块等问题,以钛片作为阳极,铂片作为阴极,NH<sub>4</sub>F作为电解液,采用阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米材料,同时辅助水热法将Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>负载其上,成功得到一种可回收的二元复合材料。使用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料的结构与形貌进行表征,并以氧氟沙星(OFL)作为评价污染物,测试了复合材料的光芬顿催化性能。结果表明,TiO<sub>2</sub>为锐钛矿晶相,Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>成功负载于TiO<sub>2</sub>表面,Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>的存在提高了TiO<sub>2</sub>光芬顿降解OFL的效率。在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为4 mL/L、pH=3时,Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>在180 min模拟太阳光照射下对OFL的降解率最高为64.4%,降解速率常数(*k*)为0.004 92 min<sup>-1</sup>。

**关键词:** 二氧化钛(TiO<sub>2</sub>); Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>; 光芬顿; 水热法; 氧氟沙星

中图分类号: O643.3; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2025)04-0066-07

## Degradation of Ofloxacin by Photo-Fenton Synergistic Photocatalysis Using Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

GUO Shenjia, LI Danqin, YAN Yi, ZHANG Wu

(College of Marine and Environment Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** To address the issues of recycling difficulty and agglomeration in powdered materials, titanium dioxide nanomaterials were prepared by anodic oxidation method using titanium sheets as the anode, platinum sheets as the cathode and NH<sub>4</sub>F as the electrolyte. A recyclable binary composite material was successfully obtained by simultaneously loading Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> onto the prepared titanium dioxide nanomaterials via hydrothermal assistance. Moreover, the crystallographic structure and morphology of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), and the photo-Fenton catalytic properties of the composites were evaluated using ofloxacin as the model pollutant. The results showed that TiO<sub>2</sub> was anatase crystalline phase and Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> was successfully loaded on the surface of TiO<sub>2</sub>. The presence of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> improved the efficiency of the photo-Fenton degradation of ofloxacin (OFL) by TiO<sub>2</sub>. At an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage of 4 mL/L and a pH value of 3, the Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> system demonstrated the degradation of OFL up to 64.4% under 180 minutes of simulated solar irradiation, exhibiting a degradation rate constant (*k*) of 0.004 92 min<sup>-1</sup>.

**Key words:** titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>); Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>; photo-Fenton; hydrothermal; ofloxacin

### 引文格式:

郭沈佳, 李丹芹, 颜仪, 等. Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 光芬顿协同催化降解氧氟沙星[J]. 天津科技大学学报, 2025, 40 (4): 66-72.

GUO S J, LI D Q, YAN Y, et al. Degradation of ofloxacin by photo-Fenton synergistic photocatalysis using Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2025, 40 (4): 66-72.

喹诺酮类药物,特别是氟喹诺酮类合成抗生素,具有高抗菌性,常被用在医疗及畜牧业中<sup>[1]</sup>。氧氟沙

收稿日期: 2024-03-19; 修回日期: 2024-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51503148)

作者简介: 郭沈佳(1999—),女,山西人,硕士研究生;通信作者: 张武,副教授, zhangwu@tust.edu.cn

星(OFL)是最常用的氟喹诺酮类广谱抗生素之一<sup>[2]</sup>。抗生素的自然降解能力有限,常常会残留在水体、生物固体、土壤和沉积物中,导致细菌耐药性的产生<sup>[3]</sup>,这不仅危害了自然环境,还对人类及动物造成了不良影响。在众多的处理工艺中,非均相光芬顿被认为是处理这类废水的有效方法,该方法具有能耗低、自由基生成快等优点<sup>[4-5]</sup>。

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)是一种宽带隙的 n 型半导体材料,在紫外光照射下可产生电子与空穴,与氧气、水反应能生成强氧化性的羟自由基(·OH)、超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)等活性自由基,具有高稳定性、良好生物相容性、环保性和无毒性<sup>[6-8]</sup>等优点,是光催化材料领域研究的重点之一。然而,TiO<sub>2</sub>粉末在水中存在易失活、易凝聚、回收困难等缺点,为此研究者们<sup>[9]</sup>通过阳极氧化法氧化钛片制备 TiO<sub>2</sub>,成功使 TiO<sub>2</sub> 生长于钛片基体上,所得 TiO<sub>2</sub> 难以脱落且利于回收。但是,TiO<sub>2</sub> 的带隙较宽(3.2 eV)<sup>[10]</sup>,常常需要被高能量的紫外光激发,导致光生载流子分离困难,致使光催化的效率降低。为了增强 TiO<sub>2</sub> 的实用性,改性 TiO<sub>2</sub> 成为当前研究的主流。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能与铁氧材料结合,形成非均相光芬顿体系<sup>[11]</sup>。Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 作为一种具有代表性的铋铁氧体材料,具有很窄的带隙(1.8 eV),同时由于 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 晶体的特殊结构 [ (Bi<sup>3+</sup>)<sub>24</sub> (Bi<sup>5+</sup>Fe<sup>3+</sup>) (O<sup>2-</sup>)<sub>40</sub> ]<sup>[12]</sup>,铁元素以 Fe<sup>3+</sup> 的形式存在其中,Fe<sup>3+</sup> 被还原生成的 Fe<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应可提高光催化活性。有研究<sup>[13]</sup>使用水热法制备 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 材料,对 30 mg/L 罗丹明 B 的光芬顿降解率达 75%,同时使用氧化石墨烯(GO)改性使降解率提高到 95%,证明了 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 材料具有优异的光芬顿催化活性。

本研究通过水热法将 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 负载于 TiO<sub>2</sub> 基体上,制备了二元复合材料 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>。在模拟太阳光照射的条件下对氧氟沙星进行降解,该材料表现出良好的类芬顿光催化活性及循环利用性,这一结果为抗生素废水处理提供一种新的策略。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

九水硝酸铁、五水硝酸铋、氟化铵,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;乙二醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;硝酸,分析纯,天津市化学试剂供销公司;过氧化氢,分析纯,天津市科密

欧化学试剂有限公司;氧氟沙星,分析纯,北京索莱宝科技有限公司;去离子水,实验室自制。

XRD-6100 型 X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司;MIRA LMS 型扫描电子显微镜,泰思肯(中国)有限公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜、JEM-2100HR 型高分辨率透射电子显微镜,日本电子株式会社(JEOL);NAI-GHY-DGNGH 型光化学反应仪,上海那艾精密仪器有限公司。

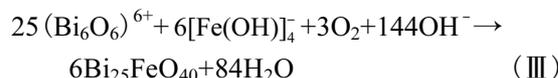
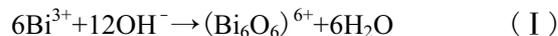
### 1.2 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂的制备

#### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> 的制备

通过阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 材料。将裁剪好的钛片(20 mm × 30 mm × 0.1 mm)依次放入无水乙醇、去离子水中超声处理 10 min,干燥后备用。清洗后的钛片作为阳极,铂片作为阴极,在 25 mL 乙二醇中加入 0.840 g NH<sub>4</sub>F 和 0.5 mL H<sub>2</sub>O 作为电解液,在 30 V 恒压下氧化 3 h。得到的钛片分别在无水乙醇、去离子水中洗涤 1 min,在 450 °C 下退火 120 min 得到 TiO<sub>2</sub> 纳米管。

#### 1.2.2 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的制备

取 0.505 g 九水硝酸铁和 0.605 7 g 五水硝酸铋放入烧杯中,加入 10 mL 1 mol/L 的硝酸溶液,磁力搅拌至溶液澄清。将 2 mol/L NaOH 溶液滴加至上述溶液中,直到所得上清液 pH 为 10,得到的棕色沉淀经过离心过滤后,清洗 3 次,并转移至 25 mL 高压釜中,加入 15 mL 2 mol/L NaOH 溶液并搅拌均匀。将阳极氧化得到的 TiO<sub>2</sub> 产物垂直放入上述高压釜中,160 °C 加热 4 h。将多次过滤、洗涤得到的粉末进行干燥,得到 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 粉末。将钛片取出,用去离子水洗涤后进行干燥,得到 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂。其中 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 在碱性条件下由溶液中 Bi<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 与过量的 OH<sup>-</sup> 反应形成<sup>[14]</sup>。主要反应式如下:



### 1.3 光芬顿降解实验

光芬顿降解实验在带有 520 W 氙灯的光化学反应器中进行。每次将 2 份 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂(20 mm × 30 mm × 0.1 mm)加入含有 50 mL 3 mg/L OFL 溶液的石英烧杯中(后续实验中均保持一样的催化剂投加量)。首先在黑暗条件下静置 30 min 以达到吸附解析平衡,然后暴露于 520 W 氙灯全波长光照下反应 180 min。在反应过程中,每隔 30 min 取 3 mL

溶液,利用紫外-可见分光光度计测定 300 nm 波长处的吸光度,进而计算 OFL 残留质量浓度。反应遵循拟一级动力学模型〔公式(1)〕。

$$\ln(\rho/\rho_0) = kt \quad (1)$$

式中: $\rho$  为反应完成后污染物的质量浓度, $\rho_0$  为污染物的初始质量浓度, $k$  为拟一级动力学常数, $t$  为反应时间。

### 1.4 催化剂的结构表征

X 射线衍射(XRD)测试采用 Cu-K $\alpha$  辐射源,工作电流 40 mA,工作电压 40 kV,扫描速率 5(°)/min,扫描范围 10°~70°。使用扫描电子显微镜(SEM)拍摄样品形貌,拍摄时加速电压为 3 kV。使用场发射透射电子显微镜(TEM)对样品微观形貌和晶格间距进行分析,使用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)拍摄样品形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果分析

TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 和 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱如图 1 所示。与标准卡片(JCPDS: 21-1272)<sup>[15]</sup>对比,Ti 基底上出现了 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿结构的(101)和(004)晶面的衍射峰。制备的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 粉末在 24.4°、30.2°和 32.6°的衍射峰与标准卡片(JCPDS: 46-0416)<sup>[16]</sup>峰位基本一致。复合后的 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 材料在 25.3°、38.0°的衍射峰可归因于 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)晶面的衍射,在 30.7°和 32.3°的衍射峰归因于 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 材料的(222)和(321)晶面的衍射,证明 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 材料成功负载于 TiO<sub>2</sub> 上。

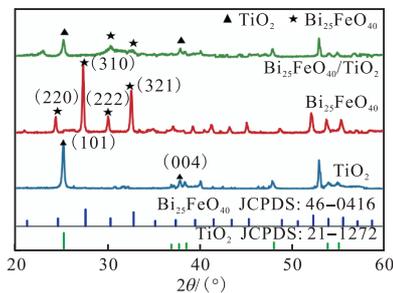
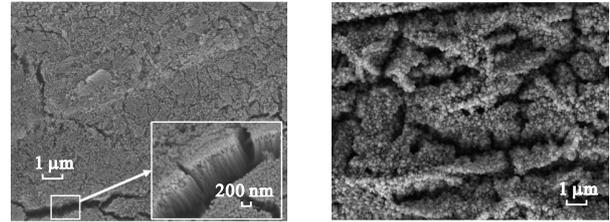


图 1 TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 和 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> and Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

### 2.2 SEM 和 TEM 结果分析

通过 SEM 对 TiO<sub>2</sub> 和 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的形貌结构进行观察,结果如图 2 所示。由图 2 可明显看出,制备的 TiO<sub>2</sub> 材料为管状结构,垂直分布于 Ti 片表面。

Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 呈现出团聚的粒状结构,相较于单相 TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 粒径明显增大,这可能是碱性水热条件下多组分的相互作用所致。

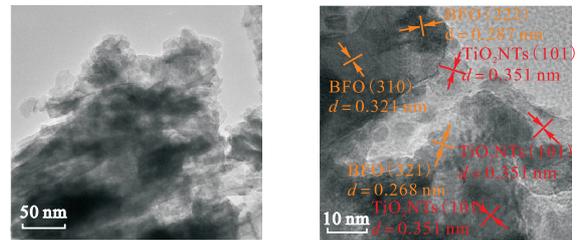


(a) TiO<sub>2</sub> (b) Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

图 2 TiO<sub>2</sub> 及 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> and Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

通过 TEM 对 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的微观形貌进行分析,结果如图 3 所示。在图 3(a)中可以明显观察到管状结构与粒状结构。图 3(b)中显示的晶格条纹间距为 0.321、0.287、0.268 nm,分别对应 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 的(310)、(222)、(321)晶面,晶格条纹间距 0.351 nm 对应锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)晶面。这就进一步证实了 XRD 与 SEM 的结果,表明 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的成功复合。



(a) TEM (b) HRTEM

图 3 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 及 HRTEM 图像

Fig. 3 TEM and HRTEM images of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

### 2.3 降解条件对催化剂的影响

#### 2.3.1 催化条件的影响

保持溶液 pH 为 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 4 mL/L,在 520 W 氙灯照射下进行不同催化条件的实验,结果如图 4 所示。由图 4(a)可知:未加入催化剂的空白条件下,OFL 的浓度无明显变化,说明其具有光稳定性;仅有 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂存在的情况下,OFL 降解率仅有 26.0%;仅存在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的条件下,OFL 的降解率可达 44.3%,说明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在光照下对 OFL 具有降解性;在 TiO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 同时存在的条件下,降解率提高到 47.6%,变化不明显,说明在 TiO<sub>2</sub> 的存在下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入并不能对 OFL 的降解起到明显的促进作用;而在 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 同时存在的条件下,降解率提高到 62.7%,相较于

Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 光催化体系, 降解率增加了 36.7% (绝对值)。且从图 4(b) 中可以看出, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂对 OFL 的降解遵循拟一级动力学模型, 降解速率常数约为 0.004 70 min<sup>-1</sup>, 高于光催化体系, 这证明了光催化反应与芬顿催化反应具有协同作用。

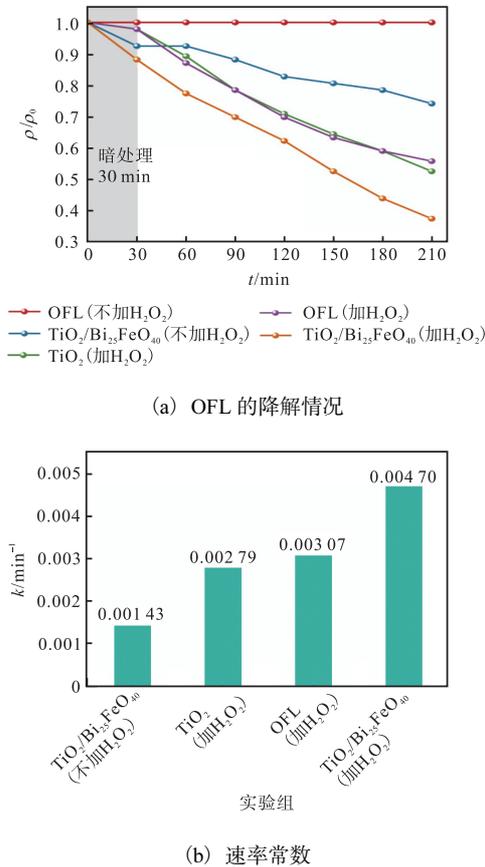


图 4 不同催化条件下 OFL 的降解情况及速率常数

Fig. 4 Degradation and rate constants of OFL under different catalytic conditions

### 2.3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量会影响光芬顿催化体系中活性物质的产生量, 从而影响 OFL 的降解率<sup>[17]</sup>。在 pH 为 7 的条件下, 投加不同量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 进行实验, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 可以明显看出, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量小于 4 mL/L 时, OFL 降解率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加而增加, 这是由于在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量较小时, 体系中不能产生足量的氧化自由基。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量达到 4 mL/L 时, OFL 的降解率最高。相反, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量达到 6 mL/L 时, 降解效率并没有明显提升。这是由于过多的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会消耗溶液中的·OH, 产生氧化力更弱的 HO<sub>2</sub>·自由基<sup>[18]</sup>, 影响了 OFL 的降解率。从图 5(b) 中可以明显看出, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为 4 mL/L 时, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>/光芬顿体系速率常数最大。

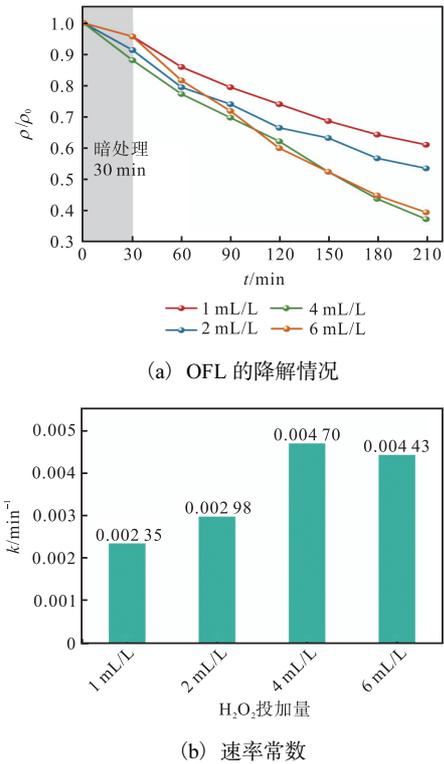


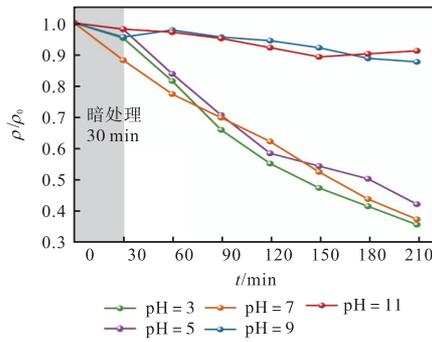
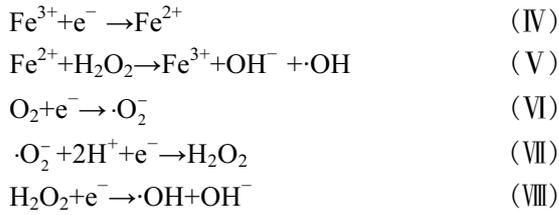
图 5 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量下 OFL 的降解情况及速率常数

Fig. 5 Degradation and rate constants of OFL with different dosages of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

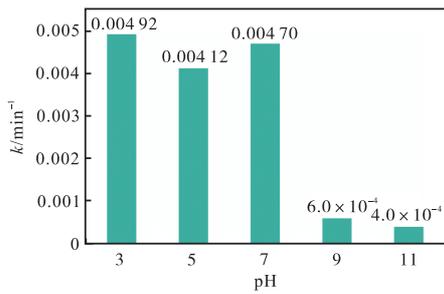
### 2.3.3 溶液 pH 的影响

在光芬顿反应体系中, 溶液的 pH 对催化剂稳定性具有重要影响。分别使用 1 mol/L 的 HCl 溶液及 1 mol/L 的 NaOH 溶液调整溶液的初始 pH 为 3~11, 同时投加 4 mL/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 以考察不同 pH 条件下催化剂对 OFL 的降解情况, 结果如图 6 所示。由图 6(a) 可知, pH 为 3 时 OFL 的降解率最高, 为 64.4%。OFL 在碱性条件下几乎没有降解。由图 6(b) 可知, pH = 3 时, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 光芬顿体系的 OFL 降解速率常数最大, 约为 0.004 92 min<sup>-1</sup>。在类芬顿光催化反应体系中, Fe<sup>3+</sup> 得到电子生成 Fe<sup>2+</sup> [式 (IV)], Fe<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成 OH<sup>-</sup> 和·OH [式 (V)]<sup>[19]</sup>。·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 由光生电子(e<sup>-</sup>)与溶液中氧气(O<sub>2</sub>)反应得到 [式 (VI)], 随后·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 会与溶液中氢离子(H<sup>+</sup>)以及 e<sup>-</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [式 (VII)]。当溶液呈酸性时, 过多的 H<sup>+</sup> 与生成的 OH<sup>-</sup> 结合生成 H<sub>2</sub>O, 导致更多·OH 的生成。此外, 过多的·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 e<sup>-</sup> 被消耗, 生成了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以与 e<sup>-</sup> 反应生成·OH [式 (VIII)], 同时抑制了电子与空穴的复合, 提高了催化效率。当溶液呈碱性时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与 OH<sup>-</sup> 发生反应, 导致·OH 产生量的减少, 且 Fe<sup>2+</sup> 在碱性条件下易水解, 造成 Fe<sup>2+</sup> 消耗, 使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的参与量显著降低, 进而导致 OFL 的降

解受到抑制。



(a) OFL 的降解情况



(b) 速率常数

图6 不同 pH 条件下 OFL 的降解情况及速率常数

Fig. 6 Degradation and rate constants of OFL under different pH conditions

### 2.3.4 循环稳定性

Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 材料使用后易于回收, 使用后可在洗涤、干燥后进行循环实验, 循环实验时溶液 pH = 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 4 mL/L, 结果如图 7 所示。

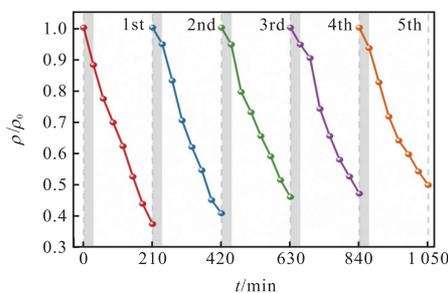


图7 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的循环降解效率

Fig. 7 Cyclic degradation efficiency of Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>

由图 7 可知, 经过 5 次循环后, OFL 的降解率为 50.3%。这是由于 Ti 基底上负载物含量较低, 与

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应后 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 含量减少, 有轻微脱落, 活性位点减少; 同时在多次循环后, 负载于基底上的污染物未能及时降解, 在一定程度上影响了材料下一次的催化活性。

催化剂循环使用 5 次前后的 XRD 图谱如图 8 所示。由图 8 可知, 反应前后的物相结构无明显变化, 证明材料具有循环稳定性。

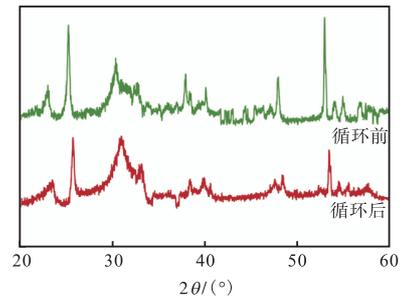


图8 催化剂循环前后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of catalysts before and after cycling

### 2.4 芬顿光催化协同机理

为了探究光芬顿反应体系中主要参与反应的活性物质, 使用抗坏血酸、草酸钠、异丙醇分别作为 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、h<sup>+</sup> 和 ·OH 的捕获剂进行自由基离子捕获实验<sup>[20]</sup> (溶液 pH = 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 4 mL/L), 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 未加入捕获剂时, OFL 的降解率可达 62.7%。抗坏血酸加入后, OFL 几乎未进行降解, 证明了 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 是催化反应中的主要自由基。当加入草酸钠和异丙醇后, OFL 降解率分别降低 22.7%、45.2%, 催化反应受到了一定的抑制, 证明 h<sup>+</sup>、·OH 也参与了光催化过程。3 种活性物质对光芬顿协同体系的贡献程度大小依次为 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> > ·OH > h<sup>+</sup>。

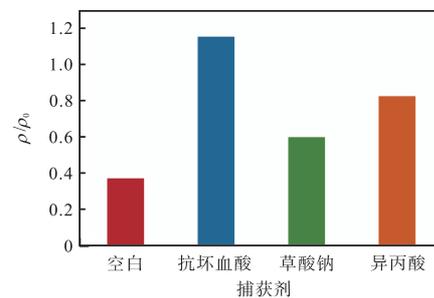


图9 不同捕获剂存在下 OFL 的降解

Fig. 9 Degradation of OFL in the existence of different scavengers

根据上述结果, 本文提出 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合材料光芬顿催化降解 OFL 的一种可能机理, 如图 10 所示, 其中 TiO<sub>2</sub> 带隙为 3.26 eV, Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 带隙为 1.80 eV<sup>[21]</sup>。

由于  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  均具有比  $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$  更小的价带 ( $-0.33\text{ eV}$ , 相对饱和甘汞电极), 且  $\text{TiO}_2$  的价带更大,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  价带上被激发的电子会转移到  $\text{TiO}_2$  的价带上, 与水中的溶解氧反应生成超氧自由基 [式(VI)];  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  中的  $\text{Fe}^{3+}$  与电子反应生成  $\text{Fe}^{2+}$  [式(IV)],  $\text{Fe}^{2+}$  与水中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子反应生成  $\cdot\text{OH}$  [式(V)], 同时再次生成  $\text{Fe}^{3+}$ , 确保光芬顿反应的循环进行。此外,  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子可以直接被光线照射生成  $\cdot\text{OH}$ , 反应中生成的活性自由基  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  具有强氧化性, 可直接氧化分解水中的 OFL。

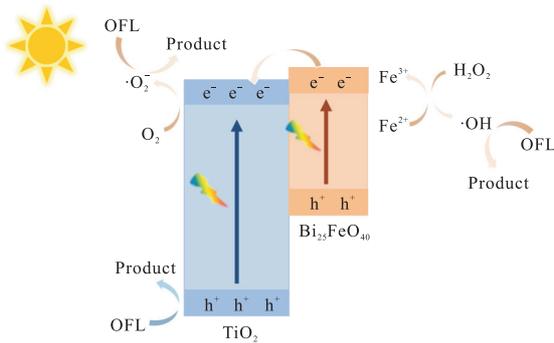


图 10  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{TiO}_2$  复合材料芬顿及光催化协同降解 OFL 的机理

Fig. 10 Fenton and photocatalytic synergistic degradation mechanism of OFL by  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{TiO}_2$  composites

### 3 结 语

本文通过水热法将  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  负载于阳极氧化制备的  $\text{TiO}_2$  上。XRD 测试证明了  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  成功生长在  $\text{TiO}_2$  上。通过 SEM 观察到  $\text{TiO}_2$  为管状结构, 垂直分布于 Ti 基底上, 而  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{TiO}_2$  复合材料为小颗粒组成的粒状结构, 且粒子间间隙变大, 可以提高材料的接触面积。光芬顿实验证明了复合材料产生芬顿与光催化的协同作用, 降解率明显高于没有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的光催化降解。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $4\text{ mL/L}$ 、溶液 pH 为 3 的条件下, 催化剂对 OFL 的降解率最高, 为 64.4%。通过自由基捕获实验验证了  $\cdot\text{O}_2^-$  是催化反应中的主要活性自由基。通过循环反应, 证实了材料具有良好的循环可回收性。 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{TiO}_2$  复合材料的制备为粉状材料结块团聚以及二次污染问题的解决提供了一条新途径。同时,  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{TiO}_2$  复合材料还为环保可回收催化剂处理含有氧氟沙星或其他抗生素的废水提供了一个新思路。

#### 参考文献:

[1] OLMO F, COLINA A, HERAS A. Determination of

ofloxacin in urine using UV/Vis absorption spectroelectrochemistry[J]. *Microchemical journal*, 2024, 198: 110186.

[2] LIU M J, YU X W, YANG M Y, et al. The co-presence of polystyrene nanoplastics and ofloxacin demonstrates combined effects on the structure, assembly, and metabolic activities of marine microbial community[J]. *Journal of hazardous materials*, 2023, 459: 132315.

[3] RIAZ L, MAHMOOD T, KHALID A, et al. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 704–720.

[4] LI F, LIU K W, BAO Y P, et al. Molecular level removal of antibiotic resistant bacteria and genes: a review of interfacial chemical in advanced oxidation processes[J]. *Water research*, 2024, 254: 121373.

[5] HU C Y, HE J K, LIANG J J, et al. Heterogeneous photo-Fenton catalyst  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$  with dual Z-scheme heterojunction for degradation of tetracycline[J]. *Environmental research*, 2023, 231: 116313.

[6] KOMARAIHAH D, RADHA E, JAMES J, et al. Effect of particle size and dopant concentration on the Raman and the photoluminescence spectra of  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor thin films[J]. *Journal of luminescence*, 2019, 211: 320–333.

[7] 徐竞帆, 周绿山, 李颖, 等. 玄武岩纤维- $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2$  光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. *当代化工*, 2024, 53(1): 132–136.

[8] XU D, MA H L. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted  $\text{TiO}_2$  photocatalysis[J]. *Journal of cleaner production*, 2021, 313: 127758.

[9] HAO L, LIU T Y, YAN J C, et al. Anodized BiOI coatings and their photocatalytic activity of organic dye degradation[J]. *Surfaces and interfaces*, 2020, 20: 100562.

[10] RASHID R, SHAFIQ I, GILANI M R H S, et al. Advancements in  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysis for environmental remediation: strategies for enhancing visible-light-driven activity[J]. *Chemosphere*, 2023, 349: 140703.

[11] REN L, LU S Y, FANG J Z, et al. Enhanced degradation of organic pollutants using  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  microcrystals as an efficient reusable heterogeneous photo-Fenton like catalyst[J]. *Catalysis today*, 2017, 281: 656–661.

[12] LI X F, QIU Y L, ZHU Z L, et al. Novel recyclable Z-

- scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon nanotubes/Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic performance towards tetracycline degradation[J]. Chemical engineering journal, 2022, 429: 132130.
- [13] 陈志鹏,尹涵,黄静宇,等. Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 及 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>/GO 的制备及其光芬顿催化性能[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(1): 46-50.
- [14] 徐啸,刘杰. 水热法制备软磁矿材料 Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> 及其催化性能研究[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(12): 29-32.
- [15] KHOJASTEH F, MERSAGH M R, HASHEMIPOUR H. The influences of Ni, Ag-doped TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, Ag-doped SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites on recombination reduction in dye synthesized solar cells[J]. Journal of alloys and compounds, 2022, 890: 161709.
- [16] MA Z P, ZHANG L N, MA X, et al. Design of Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BC/Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> photocatalyst with unique electron transfer channels for efficient degradation of tetracycline hydrochloride waste[J]. Chemosphere, 2022, 289: 133262.
- [17] 李江朋,张慧斌. 三维多孔 LaFeO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 光芬顿和光催化协同脱色亚甲基蓝[J]. 无机盐工业, 2024, 56(5): 141-148.
- [18] LIU D, LI C L, NI T J, et al. 3D interconnected porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybridized with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots for enhanced photo-Fenton performance[J]. Applied surface science, 2021, 555: 149677.
- [19] SUN K Q, YUAN H, YAN Y J, et al. Visible-light-response 2D/2D Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> van der Waals S-scheme heterojunction with efficient photocatalysis-self-Fenton degradation of antibiotics[J]. Journal of water process engineering, 2024, 58: 104803.
- [20] LI J M, CAO Z, WANG Q Z, et al. Highly dispersed Fe/SnS<sub>2</sub>/kaolinite composite for the enhanced photo-Fenton degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Journal of alloys and compounds, 2024, 976: 173061.
- [21] GUO S J, LI D Q, YAN Y, et al. A novel recyclable photocatalytic composite TiO<sub>2</sub>NTs@Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> for tetracycline mineralization[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2024, 456: 115799.

责任编辑:周建军

(上接第 65 页)

- Uptake and effects of the antimicrobial florfenicol, microplastics and their mixtures on freshwater exotic invasive bivalve *Corbicula fluminea*[J]. Science of the total environment, 2018, 622/623: 1131-1142.
- [26] YU P, LIU Z Q, WU D L, et al. Accumulation of polystyrene microplastics in juvenile *Eriocheir sinensis* and oxidative stress effects in the liver[J]. Aquatic toxicology, 2018, 200: 28-36.
- [27] CHEN Q Q, YIN D Q, JIA Y L, et al. Enhanced uptake of BPA in the presence of nanoplastics can lead to neurotoxic effects in adult zebrafish[J]. Science of the total environment, 2017, 609: 1312-1321.
- [28] MAKHDOUMI P, HOSSINI H, PIRSAHEB M. A review of microplastic pollution in commercial fish for human consumption[J]. Reviews on environmental health, 2023, 38(1): 97-109.
- [29] ZHU L, BAI H Y, CHEN B J, et al. Microplastic pollution in North Yellow Sea, China: observations on occurrence, distribution and identification[J]. Science of the total environment, 2018, 636: 20-29.
- [30] BARNES D K A, GALGANI F, THOMPSON R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments[J]. Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences, 2009, 364(1526): 1985-1998.
- [31] SINGH A P, DEVI A S. Microplastics and single use plastics: a curse of over consumerism[J]. International journal of advanced scientific research and management, 2019, 4(4): 384-388.
- [32] LI Z Q, CHANG X Q, HU M H, et al. Is microplastic an oxidative stressor? Evidence from a meta-analysis on bivalves[J]. Journal of hazardous materials, 2022, 423: 127211.
- [33] LONG Z X, PAN Z, WANG W L, et al. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China[J]. Water research, 2019, 155: 255-265.

责任编辑:周建军