

改性 Bi_2WO_6 光催化降解抗生素研究进展

俞馨贤¹ 谭欣^{1,2*}

1. 西藏大学理学院 西藏拉萨 850000

2. 天津大学环境学院 天津 300350

摘要: 抗生素作为一种新兴污染物,用传统的物化和生化处理方法去除效果并不理想。近年来,钨酸铋(Bi_2WO_6)因其出色的光催化性能在环境污染治理领域受到广泛关注。本文简述了抗生素的污染现状和处理方法,以及近几年 Bi_2WO_6 的改性方法和改性 Bi_2WO_6 在降解水中抗生素的应用。最后,总结了 Bi_2WO_6 光催化剂降解抗生素废水存在的问题以及改进方向。

关键词: Bi_2WO_6 ; 改性; 光催化; 抗生素去除

Research progress in photocatalytic degradation of antibiotics by modified Bi_2WO_6

Xinxian Yu¹, Xin Tan^{1,2*}

1.School of Science, Tibet University, Lhasa 850000, China

2.School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China

Abstract: As an emerging pollutant, antibiotics have not been effectively removed by traditional physical and chemical methods. In recent years, bismuth tungstate (Bi_2WO_6) has attracted wide attention in the field of environmental pollution control due to its excellent photocatalytic performance. This article briefly describes the pollution status and treatment methods of antibiotics, as well as the modification methods of Bi_2WO_6 in recent years and the application of modified Bi_2WO_6 in the degradation of antibiotics in water. Finally, the problems and improvement directions of the photocatalytic degradation of antibiotic wastewater using Bi_2WO_6 are summarized.

Keywords: Bi_2WO_6 ; Modification; Photocatalysis; Antibiotic removal

引言

抗生素是微生物(包括细菌、霉菌、放线菌等)在生命过程中产生的一类具有抗病原体或其他活性的次级代谢产物,能干扰或抑制致病微生物的生存,被广泛且大量应用于人类医疗、农业、畜禽业、水产养殖业^{[1][2]}。中国作为一个人口和农业大国,在抗生素的生产使用方面均居世界第一。据统计,2013年中国抗生素的总生产量高达24.8万吨,较2009年增长了近2倍,总使用量约为16.2万吨,是同时期英国抗生素使用量的150倍^{[3][4]}。在中国,由于抗生素在人类医疗和畜牧业中的过度使用,导致其在污水厂、自然水体、土壤等环境中检测情况严重超标^{[5][6]}。此外抗生素在人类和动物体内很难代谢,大部分会以原型或活性代谢物的形式残留在排泄物中进入环境。抗生素进入环境后,导致环境中产生耐药细菌(ARB),动物产生抗生素抗性基因(ARGs),对环境中水生生物乃至人体健康造成极其严重的危害^[7]。因此,对于降解抗生素已成为刻不容缓的任务。

抗生素废水主要危害在于抗生素及其转化的中间产物仍然具有生物毒性^[8]。因此抗生素废水的处理不仅仅是降低浓度,更重要的是降解抗生素结构中起抑菌作用的官能团^[9]。抗生素废水的常用处理技术包括生物降解法、物理吸附法、高级氧化法等。目前我国传统污水处

理厂中大多采用生物法污水处理工艺,但污水处理厂出水中仍可检测出不同种类抗生素残留物,大部分抗生素的去除效果并不理想^[10]。吸附法虽然操作便利、效果稳定,但并不能真正地把抗生素转化为新的无毒无害物质,且吸附剂价格昂贵、回收再利用困难^[11]。高级氧化法包括臭氧氧化、光催化氧化、芬顿氧化、过硫酸盐氧化、电化学氧化等。其机理是利用高活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$)把抗生素分解为小分子物质,甚至彻底降解为 CO_2 和 H_2O ^[12]。高级氧化法因其高效性和无害化,被广泛应用于抗生素废水的降解^{[13][14]}。光催化氧化法是一种将太阳能转化为化学能的新型光化学技术,该技术自Fujishima等人在1972年首次报道以来,一直受到广泛关注^[15],也被认为是解决环境污染问题最有发展前景的技术之一。

一、改性 Bi_2WO_6 光催化降解抗生素研究进展

目前研究人员发现了许多具有光催化活性的半导体材料,如 TiO_2 ^[15]、 ZnO ^[16]、 CdS ^[17]、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[18]、 Bi_2WO_6 ^[19]等。其中 Bi_2WO_6 自1999年首次被报道在可见光照射下可催化水裂解产生 O_2 以来,因其出色的光催化性能受到广泛关注。 Bi_2WO_6 其导带由W5d轨道组成,价带是Bi6s和 $\text{O}2p$ 杂化轨道构成,禁带宽度约为2.75eV,能吸收波长小于450nm的可见光^[20]。 Bi_2WO_6 是n型直接带隙半

导体材料,属于 Aurivillius 层状钙钛矿家族,由层状的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 穿插生长于类钙钛矿型的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层而形成。这种结构促进了光产生载流子(电子-空穴对)的有效分离,以及在层之间产生内部电场,从而获得更好的光催化性能^[21]。除了光催化性能外, Bi_2WO_6 还具有其他理想的化学和物理性能,包括相对无毒、良好的电稳定性和光稳定性等。作为半导体光催化剂 Bi_2WO_6 有许多优点,但也存在由于禁带宽度限制,可见光的利用率不高,光生载流子复合率高,活性位点暴露少等问题。针对以上特点,常见的 Bi_2WO_6 改性方法主要有元素掺杂、碳负载、构建异质结等。

1.1 元素掺杂

在 Bi_2WO_6 晶体晶格中掺杂金属或非金属元素能够调节 Bi_2WO_6 的能带结构,扩大光吸收范围,限制光产生电子-空穴对的快速复合来提高半导体的光催化活性。Wang^[22] 等通过一步水热法成功合成了 I 插层 Bi_2WO_6 光催化剂,表征结果表明, I 的掺杂改变了 Bi_2WO_6 的形貌,增大了比表面积,增加了表面活性位点,缩小了带隙,增强了可见光吸收。且 I 插层扩大了层间距,加速了光生电荷的分离和转移。与纯 Bi_2WO_6 相比, $\text{I}_{0.30}\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 光催化活性提高了 3.1 倍,并对水中的环丙沙星(CIP)和磺胺甲恶唑(SMZ)具有良好的降解和矿化效果。Zhu^[23] 等在 Bi_2WO_6 溶解了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的前驱体溶液中分别加入一定量的金属离子,采用水热法合成了 Mg、Fe、Zn 和 Cu 掺杂的 Bi_2WO_6 。结果表明, 1% Mg- Bi_2WO_6 降解效率最高,其光降解得益于 Mg^{2+} 掺杂提供了更大的比表面积和更多的活性位点加速了抗生素吸附;并引入了新的杂质能级,缩小了带隙;以及 Mg^{2+} 掺杂促进了光生电子向 O_2 的转移以及 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成。与原始材料相比,金属离子掺杂显著增强了 Bi_2WO_6 降解诺氟沙星(NOR)和 CIP 的光催化活性。

1.2 碳负载

碳负载是改善 Bi_2WO_6 光催化性能的常用方法之一。具有共轭大 π 结构的碳材料具有高导电率和特殊的导电性。目前,碳材料常用于光催化的有氧化石墨烯(GO)、生物炭、碳量子点(CQDs)、石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)等^[24]。Liang^[25] 等采用水热法成功制备了具有花状结构的生物质碳改性 Bi_2WO_6 , 生物质碳的负载增大了催化剂的比表面剂和活性位点;电子自旋共振(ESR)和捕获实验表明生物质碳是四环素光降解过程中良好的电子受体;此外生物质碳为电子与氧分子和氢离子反应提供了更多的位点,促进了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成。与纯 Bi_2WO_6 相比,所有 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$ 样品可见光光催化降解四环素(TC)能力显著增强。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}$ (6:1) 样品显示出最佳的光催化活性, 90 min TC 的去除率约为 85.4%。Wu^[26] 等通过溶剂热法以及水热法成功合成了 N,P 共掺杂 CQDs 改性的 Bi_2WO_6 纳米复合材料。提升了可见光下光催化降解 CIP 的效率。研究表明,引入 CQDs 拓宽了载流子的吸

收边缘,加快载流子的分离和传输效率。Zhao^[27] 等通过简单的水热法成功制备了 $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料,紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、光致发光光谱(PL)和瞬态光电流响应(I-t)的结果表明, $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料光催化活性增强可归因于可见光捕获能力增强和高效的电荷分离能力。

1.3 构建异质结

半导体异质结是由两种或多种具有不同带隙能量的半导体通过紧密连接的界面组成。半导体异质结的构建是扩大光催化剂的光响应范围和载流子分离效率的有效途径^[28]。Guo^[29] 等采用水热法和溶剂热法成功制备了零维 Bi_2WO_6 纳米颗粒/二维层状 BiOCl 异质结复合材料。实验表征和密度泛函理论(DFT)计算证实,其优异的光催化性能主要来自于 Bi_2WO_6 和 BiOCl 异质结界面的有效电荷分离。在模拟阳光照射下, 1% $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiOCl}$ 对土霉素(OTC)的光催化活性和矿化率均优于单个 BiOCl 。OTC 降解率是 BiOCl 的 2.7 倍,矿化率分别是 BiOCl 的 5.3。Li^[30] 等通过静电旋压-煅烧-溶剂热合成路线,在 Ta_3N_5 纳米纤维表面生长了大量的 Bi_2WO_6 纳米片。成功构建了具有强界面相互作用的 Z 型 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结光催化剂。独特的 Z 型异质,实现了各组分之间界面的紧密接触,极大地促进光生载流子的分离。在可见光下, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 在降解和矿化 TC 方面的光催化性能显著优于纯 Bi_2WO_6 和 Ta_3N_5 。Zhu^[31] 等通过水热反应成功地构建了具有直接 Z 型异质结构的光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 。表征结果表明,复合后的催化剂具有较强的可见光吸收能力和光生载流子转移能力。在可见光照射下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ (180 $^\circ\text{C}$) 对 CIP 的降解效率最佳, 25 min 内可达 99.7% 左右,与纯 Bi_2WO_6 相比,催化剂对 CIP 的降解效率提高了 47.9%。

二、结语与展望

综述上述,改性 Bi_2WO_6 在抗生素污水处理方面表现出了广阔的应用前景。但目前有关 Bi_2WO_6 降解抗生素的研究还存在局限性:(1)目前主要的制备方法为水热法和溶剂热法,无法应用于工业的大规模生产,需要开发更稳定、更具实际应用意义的制备方法。(2)抗生素废水通常有悬浮物浓度高、有机物浓度高、pH 波动大等特点。但目前对 Bi_2WO_6 去除水中抗生素的应用,大多数研究人员集中在降解单一的抗生素上,在水环境中的应用有限。因此要结合实际抗生素废水情况,多开展污水混合实验,为 Bi_2WO_6 在抗生素废水中的应用提供更可靠的数据参考。(3)为了进一步改善 Bi_2WO_6 基光催化剂在废水处理中的前景,除进行了大量探索的四环素类和氟喹诺酮类药物外,还应对环境中常见的其他种类的抗生素药物进行更多研究。

参考文献:

[1] 章强,辛琦,朱静敏,等.中国主要水域抗生素污

染现状及其生态环境效应研究进展 [J]. 环境化学, 2014, 33(07): 1075-83.

[2] 王路光, 朱晓磊, 王靖飞, 等. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险 [J]. 工业水处理, 2009, 29(05): 10-4.

[3] 张延, 严晓菊, 孙越, 等. 中国抗生素滥用现状及其在环境中的分布情况 [J]. 当代化工, 2019, 48(11): 2660-2+6.

[4] 晋春虹. 四环素类抗生素的去除技术研究进展与展望 [J]. 山东化工, 2022, 51(18): 102-6.

[5] 张玮玮, 弓爱君, 邱丽娜, 等. 废水中抗生素降解和去除方法的研究进展 [J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38

(06): 401-10.

[6] 王佳豪, 许锴, 刘康乐, 等. 水中磺胺类抗生素去除技术的研究进展 [J]. 应用化工, 2020, 49(07): 1796-801.

[7] LI S J, CHEN J L, HU S W, et al. Facile construction of novel Bi₂WO₆/Ta₃N₅ Z-scheme heterojunction nanofibers for efficient degradation of harmful pharmaceutical pollutants [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402.

[8] ZHU B, SONG D, JIA T, et al. Effective Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin over Flower-like Fe₃O₄/Bi₂WO₆ Composites [J]. Acs Omega, 2021, 6(2): 1647-56.