

Zn₂SiO₄-ZnO-生物炭复合物的制备及其 可见光催化 H₂O₂ 降解甲硝唑

张东硕^{1,2}, 蔡昊¹, 高凯茵¹, 马子川^{1,2}

(河北师范大学 1. 化学与材料科学学院; 2. 河北省无机纳米材料重点实验室, 石家庄 050024)

摘要: 以松木碱解液代替 NaOH 溶液作为锌盐沉淀剂, 采用水热法制备了 Zn₂SiO₄-ZnO-生物炭三元复合材料 (SOB-*x-y*, *x* 代表松木粉的用量, *y* 代表 NaOH 浓度), 通过不同手段对样品进行表征, 研究了光催化 H₂O₂ 降解甲硝唑的性能。结果表明, 制备的催化剂由枣核状硅锌矿型 Zn₂SiO₄ 介晶、多边形六方晶相 ZnO 和松木生物炭构成; 与纯六方晶相 ZnO 相比, 它具有更大的比表面积与孔容、更小的带隙能和更弱的荧光发射, 因而具有更好的光催化活性。Zn₂SiO₄-ZnO-生物炭对甲硝唑的光催化 H₂O₂ 降解过程符合准一级动力学方程, 其催化活性随 NaOH 浓度的增大而提高, 随松木粉用量的增加先增加后减小, 以 SOB-3-4 的性能最优。SOB-3-4 的速率常数(*k*)和降解率(*η*)随 pH 的降低而增大, 随 H₂O₂ 浓度的升高而增大, 随催化剂用量的增加先增大后减小; 甲硝唑的降解率随其初始浓度的升高逐渐越低。当初始 pH 为 3、催化剂用量为 0.4 g/L、H₂O₂ 投加浓度为 80 mmol/L 及甲硝唑初始浓度为 300 mg/L 时, *k* 为 2.68×10⁻² min⁻¹, 反应 3 h 后 *η* 达到 99.70%。本研究结果对处理难降解制药废水提供了重要的实验依据。

关键词: Zn₂SiO₄-ZnO-生物炭复合材料; 松木碱解液; 水热合成; 光催化; 甲硝唑

中图分类号: X52 文献标识码: A

Preparation and Visible-light Photocatalytic Degradation on Metronidazole of Zn₂SiO₄-ZnO-biochar Composites

ZHANG Dongshuo^{1,2}, CAI Hao¹, GAO Kaiyin¹, MA Zichuan^{1,2}

(1. College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Nanomaterial of Hebei Province, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract: Using pine alkali hydrolysate to replace NaOH solution as zinc salt precipitator, the Zn₂SiO₄-ZnO-biochar (SOB-*x-y*, *x* is the dosage of pine powder, while *y* is the concentration of NaOH) ternary composites were prepared by hydrothermal method. The photocatalysts were characterized by different methods. The degradation of metronidazole over the H₂O₂ photocatalysis was studied. Results showed that the as-prepared photocatalysts were composed of jube-type willemite Zn₂SiO₄ mesocrystals, hexagonal ZnO and pine biochar. Compared with pure hexagonal ZnO, the SOB-*x-y* photocatalysts has better H₂O₂ photocatalytic activity due to the higher surface area and pore volume, lower band gap energy, lower PL emission peak intensity. Metronidazole degradation using the H₂O₂ photocatalysis was well-fitted to a pseudo-first-order kinetic model by SOB-*x-y*. Its catalytic activity increased with the increase of NaOH

收稿日期: 2019-10-16; 收到修改稿日期: 2019-12-27

基金项目: 河北省自然科学基金(B2017205146); 国家重点研发计划项目(2018YFC0506901)

Natural Science Foundation of Hebei Province (B2017205146); National Key Research and Development Plan (2018YFC0506901)

作者简介: 张东硕(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 865562617@qq.com

ZHANG Dongshuo (1994-), male, Master candidate. E-mail: 865562617@qq.com

通讯作者: 马子川, 教授. E-mail: mazc@vip.163.com

MA Zichuan, professor. E-mail: mazc@vip.163.com

concentration, and increased at first and then decreased with the increase of pine flour content. The SOB-3-4 has best photocatalytic activity. Meanwhile, rate constant (k) and degradation rate (η) of SOB-3-4 increase with the decrease of pH, increase with the increase of H_2O_2 concentration, increase firstly and then decrease with the increase of catalyst dosage. Degradation rate of metronidazole gradually decreases with the increase of its initial concentration. Under the optimal condition (pH=3, catalyst dosage of 0.4 g/L, H_2O_2 dosage of 80 mmol/L, initial metronidazole concentration of 300 mg/L), k value was $2.68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and η reached 99.70% after reaction for 3 h. This study provides an important experimental basis for the treatment of pharmaceutical wastewater.

Key words: Zn_2SiO_4 -ZnO-biochar composites; pine alkali hydrolysate; hydrothermal synthesis; photocatalysis; metronidazole

甲硝唑(Metronidazole)是一种常用的抗生素,临床上主要用于抗滴虫、阿米巴原虫以及抗菌^[1],化学结构比较复杂,属于难生物降解的有机物质^[2]。通过污水排放、医疗固废排放或代谢等途径进入环境后,容易在环境中富集,给各种环境生物造成严重的影响^[3]。含甲硝唑废水的治理方法有多种,如用活性炭吸附^[4]、零价铁催化降解^[5]、紫外光降解^[6]、生物降解^[7-8]、传统的芬顿降解和光芬顿降解等^[9-11]。有些方法虽然降解得较为彻底,但耗时很长;有些方法则只是将污染物与环境分离,并没有破坏污染物;有些则对处理条件要求高,所以寻找更好的处理方法和材料依然很迫切。Shemer 等^[12]以 H_2O_2 为氧化剂,比较了 UV/ H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 和 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 在初始 pH 3.5 条件下对 1 mg/L 甲硝唑降解,分别达到 64%、76% 和 94% 的去除效果,证明均相紫外光-Fenton 方法的处理效果明显优于单一紫外光活化和单一均相 Fenton 方法。熊振湖等^[13]在初始 pH 4 和 1 mg/L 甲硝唑的条件下,测得 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 对甲硝唑的降解率为 95.8%,优于 UV/ H_2O_2 (36.2%) 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (66.6%),并且优于典型的 UV/ TiO_2 光催化法(85.5%)。Wang 等^[14]制备了磁性 g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$ 复合催化剂,在可见光照射下用它活化过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),对 20 mg/L 甲硝唑的降解率最高达到 94.5%。可见,利用光催化和催化 H_2O_2 氧化协同降解甲硝唑,可以充分发挥两类高级氧化法的优势,得到良好的处理效果。

利用光催化 H_2O_2 氧化降解有机污染物,关键是制备高效催化剂。 ZnO 与 TiO_2 相似^[15],是宽带隙半导体材料($\sim 3.2 \text{ eV}$),具有晶型丰富、形貌和尺寸易于调控、无毒和制备成本较低等优势,适合作为光催化剂和光- H_2O_2 活化催化剂,多年来备受关注^[16]。研究发现,通过掺杂或复合其它物质可提高 ZnO 的催化性能。Gholami 等^[17]将 ZnO 纳米棒负载在生物炭表面,可以显著改善其对格美沙星(Gemifloxacin)

类药物的超声催化降解性能。基于此,我们设计用松木碱解液与锌盐发生复分解反应,制备 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 前驱体,再通过水热转化和热解处理,制备 ZnO-生物炭复合催化剂。但是,在松木碱解过程中,由于碱解导致玻璃三颈瓶的玻璃溶解,意外得到 Zn_2SiO_4 -ZnO-生物炭复合材料,发现其具有良好的可见光-Fenton 催化活性。根据文献检索,纳米结构 Zn_2SiO_4 不仅对重金属离子有良好的吸附性能^[18],而且对亚甲基蓝具有比 ZnO 更好的紫外光催化降解性能^[19],但其在环境净化中的应用很少被人们关注。本文报道 Zn_2SiO_4 -ZnO-生物炭复合材料及其对甲硝唑的可见光催化 H_2O_2 降解性能,为新型光催化剂的研制和抗生素废水的治理提供依据。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

松木粉(华北油松),取自邢台市某木器加工厂,用去离子水洗涤,干燥后机械研磨,过孔径 0.15 mm 的筛网。氯化锌(ZnCl_2)、氢氧化钠(NaOH)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均为分析纯试剂,购于天津永大化学试剂股份有限公司。甲醇(CH_3OH)为色谱纯级试剂,购于天津赛浮瑞科技有限公司。甲硝唑($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$)也为分析纯级产品,采购于北京索莱宝科技有限公司,未经纯化直接使用。实验用水均为本单位自制的去离子水(电导率 $\leq 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

WHL-25A 恒温干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); SHB-III 循环水真空泵(郑州长城科工贸有限公司); PHS-3S 型 pH 计(天津市科密欧化学试剂有限公司); MS-PB 磁力搅拌器(上海鼎科科学仪器有限公司); PLS-SXE300D 氙灯光源(北京泊菲莱科技有限公司); L-3000 高效液相色谱仪(北京普源精电科技有限公司); 5B-2F 型 COD (Chemical Oxygen Demand) 速测仪(兰州连华环保科技有限公司)。

1.2 催化剂的制备

(1) 松木碱解液的制备: 称取 3.00 g 松木屑, 转移到 250 mL 装有球形冷凝器的三口烧瓶中, 加入 60 mL、1.0 mol/L 的 NaOH 水溶液, 在磁力搅拌下加热至回流并保持 12 h, 自然冷却至室温, 得到松木碱解液。

(2) 复合锌前驱体的制备: 计量松木碱解液的体积, 取样, 用标准 HCl 溶液标定其 OH⁻ 浓度。根据松木碱解液的体积和 OH⁻ 浓度, 控制 [Zn²⁺]: [OH⁻]=1:2, 慢慢加入 ZnCl₂ 溶液, 然后在室温下陈化 4 h, 形成复合锌前驱体(包括 Zn(OH)₂、ZnSiO₃ 和 Zn₂SiO₄)。

(3) 复合锌前驱体/生物质的水热转化: 将上述含复合锌前驱体与松木碱解物的悬浊液全部转移到 200 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在 180 °C 恒温干燥箱内反应 12 h, 冷却至室温, 将沉淀抽滤并用乙醇和蒸馏水(1:1)混合液洗涤 3 次, 将洗涤后的产物在 70 °C 下干燥 6 h, 研磨过 100 目(149 μm)筛, 得到复合催化剂, 标记为 SOB-3-1, 其中, S 代表 Zn₂SiO₄(zinc silicate)、O 代表 ZnO(zinc oxide)、B 代表生物炭(biochar), 第一个数字“3”表示反应中加入的松木粉为 3 g, 第二个数字“1”表示反应中使用的 NaOH 浓度为 1.00 mol/L。

按照上述制备方法, 保持松木粉质量不变, 改变 NaOH 浓度为 2.00、3.00 和 4.00 mol/L, 可分别得到复合催化剂 SOB-3-2、SOB-3-3 和 SOB-3-4。当固定 NaOH 浓度为 4.00 mol/L 条件下, 改变松木粉的使用质量为 2 和 4 g 时, 分别得到复合催化剂 SOB-2-4 和 SOB-4-4。

以 4.00 mol/L 的 NaOH 溶液代替松木碱解液, 重复步骤(2)和(3)得到的纯 ZnO 样品作为对比催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 Kubo-X1000 型比表面积&孔径分析仪(北京彼奥德电子技术有限公司)测试复合催化剂的比表面积、孔容和平均孔径; 利用 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi Limited, Japan)测试复合催化剂的形貌, 并利用其附带的 INCA Energy 350 能谱仪测定表面区的元素组成; 通过 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱分析仪(Thermo Fisher, America)测量试样的 FT-IR 谱图, 用 KBr 压片, 扫描范围是 4000~400 cm⁻¹; 使用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(Bruker AXS, Germany)测定复合催化剂的晶相结构; 在 FLS980 型荧光光谱仪上测定样品的光致发光光谱(PL), 激发波长为 365 nm, 测定其在 450~850 nm 范围的发光信号; 采用 Cary 5000 型紫外可见分光光度计测定紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),

测定参照物为 BaSO₄。

1.4 吸附及催化降解实验

在吸附实验中, 控制甲硝唑初始浓度为 300 mg/L, SOB-3-4 和 ZnO 的用量为 0.4 g/L。取 50 mL 的甲硝唑溶液置于 100 mL 的烧杯中, 溶液 pH 调至 3.0, 加入催化剂, 在恒温(30 °C)的条件下磁力搅拌。在吸附时间 *t* 为 0.5、2、4、6、8、10、15、20、30、45 和 60 min 时, 各取 0.2 mL 溶液, 用 0.45 μm 的微孔过滤器过滤后, 测定甲硝唑浓度。

在全部降解实验中甲硝唑溶液的使用量都为 50.0 mL, 反应温度为(30±2)°C、氙灯光源固定在距反应器液面 10 cm 的上方, 功率为 300 W, 磁力搅拌。在不同复合催化剂的 H₂O₂ 光催化活性实验中, 控制甲硝唑初始浓度为 300 mg/L、催化剂用量为 0.4 g/L、H₂O₂ 投加浓度为 40 mmol/L 及反应体系的初始 pH 为 3.0。在研究反应条件影响的实验中, 均使用 SOB-3-4 样品, 仅改变其中一个变量(H₂O₂ 投加浓度、催化剂用量、甲硝唑初始浓度及反应体系的初始 pH), 而其它条件保持一致。

每次实验开始时, 将反应器放入暗箱中, 先搅拌 30 min, 使其达到吸附平衡, 用注射器取第一个试样, 其浓度作为催化降解过程的初始浓度; 然后滴加 H₂O₂ 溶液(30wt%), 同时打开光源, 反应开始计时, 每隔 20 min 取样, 用 0.45 μm 的微孔过滤器过滤后, 用 HPLC 法测量试样浓度, 并按式(1)计算去除率。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为甲硝唑的降解率(%), C_0 为 H₂O₂ 光催化反应的初始甲硝唑浓度(mg/L), C 为反应到 *t* 时刻时甲硝唑的浓度(mg/L)。

1.5 分析方法

采用 L-3000 型高效液相色谱仪测定溶液中甲硝唑的浓度。使用的色谱柱为 EC-C18 (4.6 mm×100 mm, 2.7 μm), 柱温控制在 30 °C, 流动相为体积比 80:20 的水-甲醇混合液, 流速为 0.8 mL/min, 进样体积为 20.0 μL。检测器波长设定为 277 nm。采用 5B-2F 型 COD (Chemical Oxygen Demand) 速测仪测定甲硝唑溶液的 COD 浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂可见光催化 H₂O₂ 降解甲硝唑活性的比较

图 1 示出了在 pH=3.0 及非光照条件下 SOB-3-4

和 ZnO 对甲硝唑的吸附动力学曲线,可以看出,复合催化剂和对比催化剂对甲硝唑地吸附很快,在实验设定的 30 min 内都可达到吸附平衡;SOB-3-4 的吸附性能大于 ZnO,但其吸附率也仅为 12.9%,因此必须借助催化氧化作用有效去除甲硝唑。

分别测定不同 NaOH 浓度和不同松木粉使用量得到的两组复合催化剂样品的可见光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的动力学曲线,并用准一级动力学方程拟合得到速率常数,如图 2(a,b)所示。从图 2(a)可以看出,松木粉用量相同时,随着 NaOH 浓度的升高,所得复合催化剂光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的速率、 η 和 k 单调地增大,这表明 SOB 对甲硝唑降解反应的

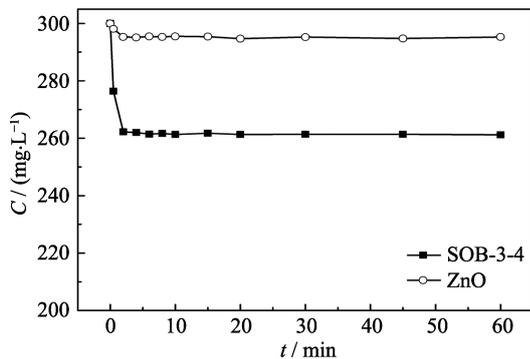


图 1 催化剂对甲硝唑的吸附动力学曲线
Fig. 1 Adsorption kinetic curves of metronidazole on the catalysts

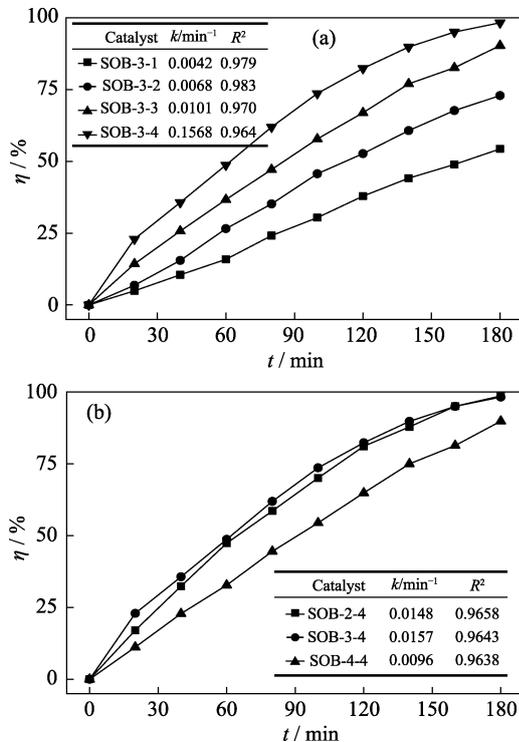


图 2 光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的动力学分析
Fig. 2 Degradation kinetics of metronidazole by H_2O_2 photocatalysis
(a) Effect of NaOH concentration; (b) Effect of pine wood flour dosage

光催化活性随 NaOH 浓度的增大而提高。但是,若继续提高 NaOH 浓度($>4 \text{ mol/L}$),会使松木碱解液十分粘稠,不利于复合催化剂的制备。图 2(b)的结果表明,在 NaOH 浓度为 4 mol/L 的条件下,松木粉用量为 2 和 3 g 所得样品的可见光催化 H_2O_2 活性接近,SOB-3-4 的 k 略大于 SOB-2-4;当松木粉用量增大到 4 g 时,所得样品的 k 反而减小,可见光催化 H_2O_2 活性降低。比较而言,以 SOB-3-4 可见光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的催化活性最优。

将 SOB-3-4 与纯 ZnO 降解甲硝唑的可见光催化活性以及不加 H_2O_2 (单纯可见光催化)和未施光照(单独催化 H_2O_2)条件下的降解效果进行比较,结果如图 3 所示,可以看出,在相同条件下 SOB-3-4 降解甲硝唑的可见光催化 H_2O_2 降解活性明显优于 ZnO,其速率常数是 ZnO 的 1.71 倍。这说明用松木碱解液代替单纯无机碱(NaOH)作 Zn^{2+} 的沉淀剂,可显著提高产物的可见光催化 H_2O_2 降解活性;同时也表明,该复合催化剂在可见光和 H_2O_2 协同作用下具有催化活性,但不具备单独可见光催化活性或单独催化 H_2O_2 活性。

此外,对 SOB-3-4 可见光催化降解甲硝唑反应前后(0 和 180 min)溶液的 COD 进行了分析。结果表明,其 COD 分别为 296.4 和 57.3 mg/L,矿化率为 80.7%,证明在光催化过程中甲硝唑能够被氧化降解^[6]。

2.2 SOB 和 ZnO 的表征结果

2.2.1 XRD 表征结果

用上述实验优化得到的 SOB-3-4 样品与 ZnO 进行对比分析,以揭示松木碱解液作沉淀剂产生的作用。图 4 为 SOB-3-4 和 ZnO 的 XRD 图谱,由图可见,用 NaOH 溶液作沉淀剂得到的 ZnO 的衍射峰尖锐且强,说明其结晶状态良好,并可归属为六方晶相 ZnO (JCPDS 89-0510)^[20];而用松木碱解液得到的 SOB 的图谱有较高的衍射背底,衍射线宽化且谱

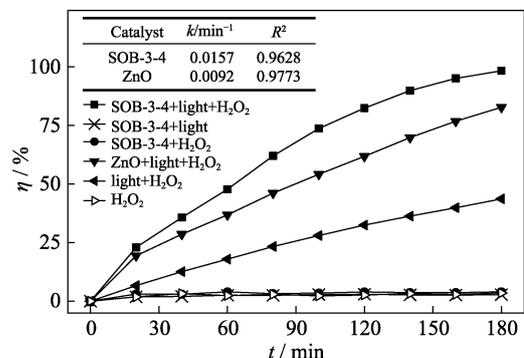


图 3 不同反应体系降解甲硝唑效果比较
Fig. 3 Comparison of metronidazole degradation in different reaction systems

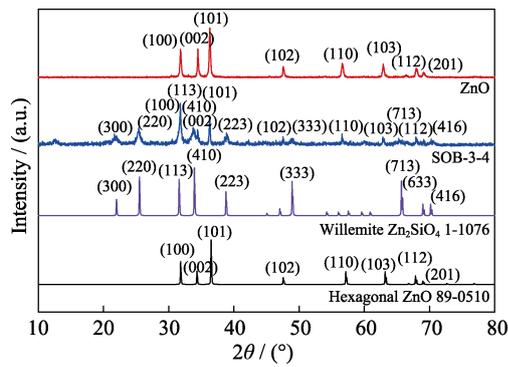
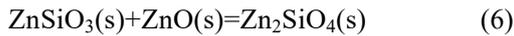
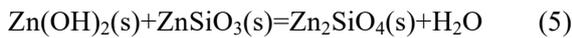
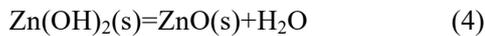
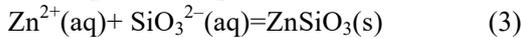
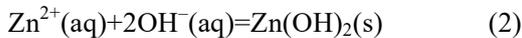


图 4 SOB-3-4 和 ZnO 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of SOB-3-4 and ZnO

峰数增多, 说明其结晶状态变差, 检索结果显示它由硅锌矿(Zn₂SiO₄, JCPDS 1-1076)和六方晶相 ZnO 组成。分析 SOB-3-4 的制备过程: 在步骤(1)中热碱液会与容器玻璃内表面反应生成 Na₂SiO₃, 并与松木粉发生碱性降解及剥皮等反应^[21]; 在步骤(2)中 ZnCl₂ 将分别与剩余的游离 OH⁻ 及 SiO₃²⁻ 反应, 生成 Zn(OH)₂ 和 ZnSiO₃ 复合锌前驱体(见反应方程式(2, 3)); 在步骤(3)中 Zn(OH)₂ 前驱体发生水热转化形成六方晶相 ZnO(见反应方程式(4)), 同时 Zn(OH)₂ 和 ZnO 均可与 ZnSiO₃ 反应生成硅锌矿型 Zn₂SiO₄(见反应方程式(5, 6))^[22]。Zn₂SiO₄ 和 ZnO 的晶体成核与生长过程会受到松木生物质碱性解离物的影响, 因而结晶状态变差及晶体形貌改变。



2.2.2 SEM 表征

图 5(a, b) 分别示出了 ZnO 和 SOB-3-4 样品颗粒的 SEM 照片, 对比样品可以看出: ZnO 主要是由准六角形颗粒相互堆叠而成, 颗粒表面光滑, 尺寸不均匀, 约分布在 50~450 nm 之间; SOB-3-4 样品含有大量的枣核状颗粒和少量的多边形颗粒, 多边形颗

粒表面光滑, 具有 ZnO 的特征, 而枣核状颗粒表面粗糙, 由极小的纳米颗粒组装而成, 类似于介晶颗粒^[23], 并且尺寸相对均匀, 平均尺寸约为 250 nm×180 nm (长轴×短轴), 推测其为 Zn₂SiO₄。根据非经典结晶(Non-classical crystallization)理论^[24], 在水热反应条件下, 被有机聚合物包覆的无机纳米粒子作为结晶基元, 容易通过介观自组装和融合机制形成介晶。由前述分析可知, 在制备 SOB-3-4 的水热体系中含有大量的松木生物质有机聚合物, 这些生物质大分子容易包覆在新生的 Zn₂SiO₄ 纳米晶核表面, 然后通过典型的介观自组装-融合机制形成枣核状 Zn₂SiO₄ 介晶颗粒。

由图 5(c) 的 EDS 分析结果可以得出, SOB-3-4 主要含有 O、Zn、Si 和 C 四种元素, Zn 与 Si 的原子数比为 1.53, 小于 Zn₂SiO₄ 的化学计量比(2), 而 O 与 Si 的原子数比为 7.67, 显著大于 Zn₂SiO₄ 的化学计量比(4)。样品中 C 的含量达到 16.87at%, 说明碱解形成的松木生物质在水热条件下发生碳化, 形成了生物炭^[25]。由于生物炭, 特别是水热碳化得到的生物炭含有丰富的羟基、羰基和羧基等氧官能团, 所以与 Zn₂SiO₄ 和 ZnO 相比, 生物炭的存在对 Zn 和 Si 的原子组成造成“稀释效应”, 而对 O 的原子组成主要产生“增浓效应”。因此, SOB-3-4 主要是由 Zn₂SiO₄ 介晶构成, 其次是 ZnO 微晶和松木生物炭, 是一种三元复合材料。

2.2.3 FT-IR 分析

图 6 是 ZnO 和 SOB-3-4 样品的 FT-IR 谱图。比较发现, SOB-3-4 的谱图中存在三个特征峰, 分别归属于 ZnO 表面化学吸附水 H-O-H 伸缩振动(3432 cm⁻¹)、H-O-H 弯曲振动(1630 cm⁻¹)和 Zn-O 伸缩振动(575 cm⁻¹), 但其谱峰的中心位置发生了不同程度的蓝移且谱峰的强度变弱。SOB-3-4 的谱图比 ZnO 多 4 个峰, 其中 2927 cm⁻¹ 处的弱峰、1243 cm⁻¹ 处的中强峰可分别归属于生物炭的 C-H 及 C-O-C 的不对称伸缩振动峰, 位于 924 cm⁻¹ 的强峰和

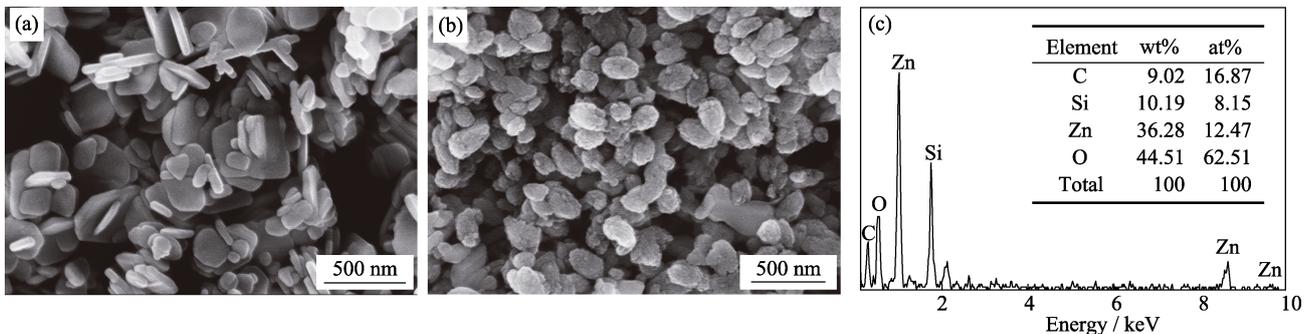


图 5 (a) ZnO 的 SEM 照片, SOB-3-4 的 (b) SEM 照片和 (c) EDS 谱图
Fig. 5 (a) SEM image of ZnO, (b) SEM image and (c) EDS results of SOB-3-4

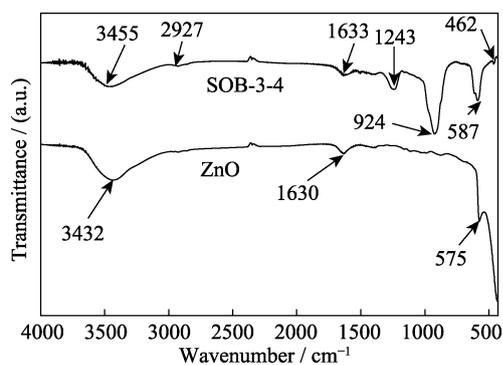


图 6 ZnO 和 SOB-3-4 的红外光谱图
Fig. 6 FT-IR spectra of ZnO and SOB-3-4

462 cm^{-1} 的弱峰分别归属于 Zn_2SiO_4 的 O-Si-O 伸缩振动峰和弯曲振动峰。FT-IR 谱图的表征结果与 SEM/EDS 分析结果一致。

2.2.4 BET 测定

表 1 给出了不同催化剂的比表面积、孔容及孔径, 由表 1 可知, SOB-3-4 和 ZnO 都属于介孔材料, 孔径相近, 并且 SOB-3-4 的比表面积和孔容均明显大于 ZnO, 这有利于增加活性位, 提高对甲硝唑的吸附和催化降解能力。

2.2.5 UV-Vis DRS 测定

催化剂的光吸收性能对其光催化 H_2O_2 降解活性具有显著的影响, 一般认为, 吸收带边红移和吸光度增加对提高光催化活性有利^[26]。图 7(a, b) 分别为 SOB-3-4 和 ZnO 的紫外-可见漫反射谱图与 $(ah\nu)^2 \sim h\nu$ 曲线, 由图可见, ZnO 在 400 nm 以下有较强的吸收, 带隙能为 3.21 eV, 与其本征吸收相一致; SOB-3-4 虽然在紫外区光吸收变弱, 但在可见光区有较强吸收, 这说明 SOB-3-4 具有更好的可见光催化活性, 可以增加降解过程中对可见光的利用率。按 Kubelka-Munk 理论函数方程计算得到 SOB-3-4 的禁带宽度为 3.01 eV。

2.2.6 PL 光谱分析

材料的光致发光与其光催化活性的大小有密切关系^[27]。图 8 为 SOB-3-4 和 ZnO 在 365 nm 紫外光激发下获得的 PL 谱, 由图可见, ZnO 在测试波长范围内都有较强的发光信号峰, 峰顶位于 620~660 nm 较宽范围内; 而 SOB-3-4 的荧光信号明显减弱, 几

表 1 不同催化剂的比表面积、孔容及孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of catalysts

Catalyst	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size/nm
SOB-3-4	31.29	0.32	20.40
ZnO	24.39	0.24	19.74

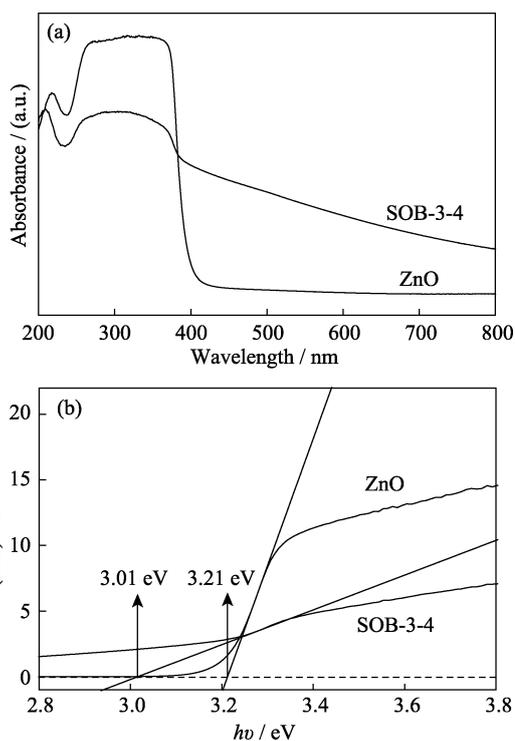


图 7 SOB-3-4 和 ZnO 的紫外-可见漫反射光谱(a)及其对应的 $(ah\nu)^2$ 与光子能量关系图(b)
Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of SOB-3-4 and ZnO (a), and corresponding relationship between $(ah\nu)^2$ and photonic energy(b)

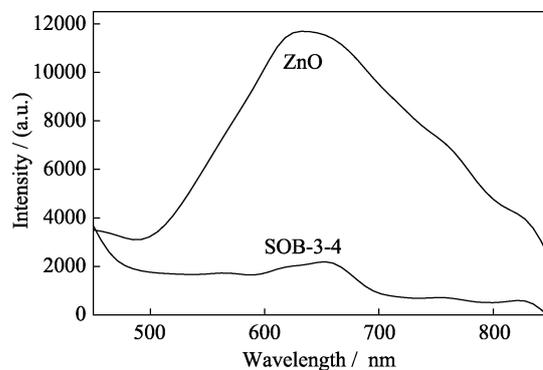


图 8 SOB-3-4 和 ZnO 的光致发光光谱图
Fig. 8 PL spectra of SOB-3-4 and ZnO

乎检测不到信号峰, 说明其具有更快的表面光生电子-空穴迁移速率, 能够有效抑制电子-空穴复合, 这可能是其对降解甲硝唑具有更好可见光催化 H_2O_2 降解活性的原因之一。

2.3 反应条件对复合催化剂活性的影响

2.3.1 pH 的影响

SOB-3-4 是由 Zn_2SiO_4 、ZnO 和松木生物炭构成的三元复合材料, 其表面电荷受介质 pH 的影响, 同时 pH 也改变甲硝唑的赋存形态, 从而影响自由基的产生和甲硝唑的降解。研究考察了 SOB-3-4 投加量为 0.4 g/L、甲硝唑初始浓度为 300 mg/L、 H_2O_2

使用浓度为 40 mmol/L 时, 溶液初始 pH 对甲硝唑降解率的影响。如图 9 所示, 随 pH 升高甲硝唑的降解曲线下移, η 和 k 减小。当 pH=9.0 时, η 为 78.0%、 k 为 $8.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 而在 pH=2.0 条件下, η 与 k 分别升至 99.4% 和 $2.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。说明酸性环境有利于甲硝唑的 H_2O_2 光催化降解, 这一效应与 Fe-Zn-oxide/hydrochar 催化体系相似^[28], 这主要是由于酸性环境有利于 $\cdot OH$ 的产生。

2.3.2 H_2O_2 浓度的影响

图 10 显示了 H_2O_2 投加浓度分别为 10、40 和 80 mmol/L 时 SOB-3-4 光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的动力学曲线, 可以看出, 随着 H_2O_2 浓度的增大, 速率常数增大, 甲硝唑降解率提高, 当 H_2O_2 浓度为 80 mmol/L 时, 速率常数为 $2.68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 降解率达到 99.70%。通常认为, 在适当的浓度范围内提高 H_2O_2 用量可以与催化剂足够多的活性位点反应, 产生更多的羟基自由基($\cdot OH$), 从而加快降解甲硝唑^[29]。

2.3.3 催化剂用量的影响

由图 11 可知, SOB-3-4 的用量对甲硝唑的降解效果有较大的影响, 当催化剂用量由 0.1 g/L 增大到 0.4 g/L 时, 甲硝唑的降解速率和降解率明显提高。这是因为增加催化剂的用量可以提供更多的活性位

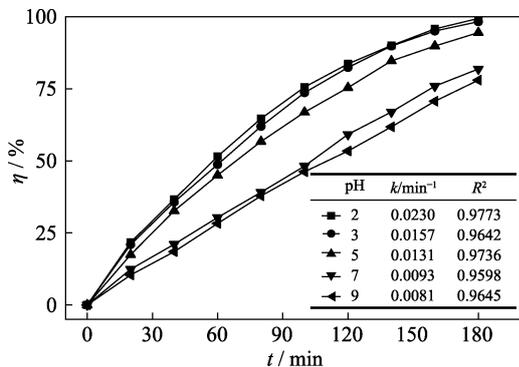


图 9 SOB-3-4 在不同 pH 条件下对甲硝唑的降解率
Fig. 9 Effect of pH on metronidazole degradation over SOB-3-4

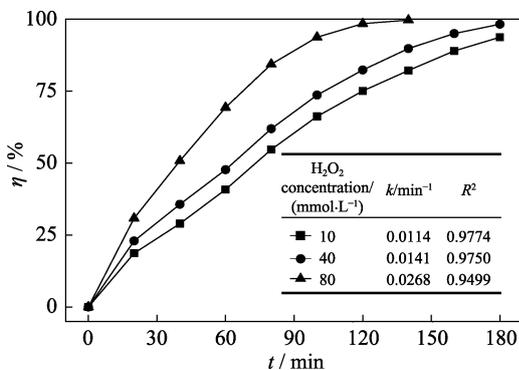


图 10 H_2O_2 浓度对 SOB-3-4 的甲硝唑降解性能的影响
Fig. 10 Effect of H_2O_2 concentration on the degradation efficiency of metronidazole over SOB-3-4

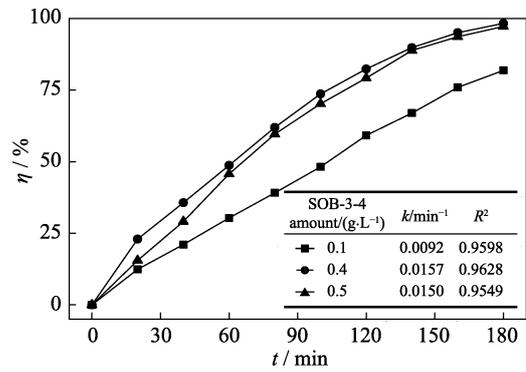


图 11 SOB-3-4 的用量对甲硝唑的降解效能的影响
Fig. 11 Effect of SOB-3-4 amount on the degradation efficiency of metronidazole

点, 加快 H_2O_2 分解产生更多的 $\cdot OH$, 从而增强甲硝唑的降解^[30]。但是, 当继续增加催化剂的用量时, 甲硝唑的降解效果反而略有下降, 这可能是由于催化剂团聚造成的。

2.3.4 甲硝唑初始浓度的影响

在初始 pH 为 3、催化剂用量为 0.4 g/L、 H_2O_2 投加浓度为 40 mmol/L 及反应时间为 3 h 的条件下, 考察了初始甲硝唑浓度对其光催化 H_2O_2 降解效果的影响, 结果见图 12。从图中可以看出, 随着甲硝唑初始浓度的升高, 其降解率逐渐降低。这是因为甲硝唑浓度越高, 参与竞争利用催化剂活性位点和 $\cdot OH$ 的目标物分子数越多, 被氧化降解的甲硝唑分子数不会减少, 但其降解率会下降。

3 结论

1) 在玻璃容器中先用 NaOH 溶液回流处理松木粉得到松木碱解液, 使之与锌盐反应形成复合锌前驱体, 再经水热转化, 成功制备出 Zn_2SiO_4 -ZnO-生物炭三元复合材料(SOB-x-y)。该材料由硅锌矿型 Zn_2SiO_4 、六方晶相 ZnO 和松木生物炭构成, Zn_2SiO_4 呈枣核状介晶颗粒;

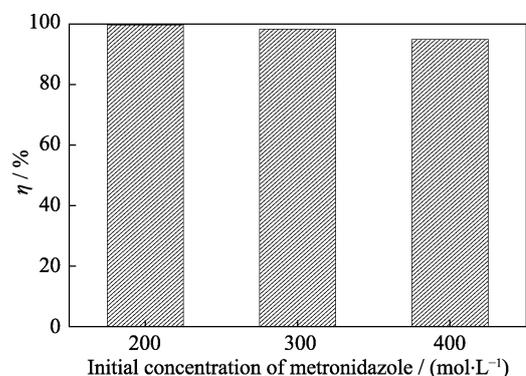


图 12 甲硝唑浓度对其光芬顿降解效果的影响
Fig. 12 Effect of initial concentration of metronidazole on the degradation over SOB-3-4

2) 与纯六方晶相 ZnO 相比, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-ZnO}$ -生物炭复合催化剂的比表面积和孔容增大、带隙能减小、荧光发射强度显著减弱, 其比表面积为 $31.29 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$, 带隙能为 3.01 eV ;

3) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-ZnO}$ -生物炭复合催化剂对甲硝唑的光催化 H_2O_2 降解过程符合准一级动力学方程, 其光催化活性明显优于 ZnO, 并且随 NaOH 浓度的增大而提高, 随松木粉用量的增大先增大后减小, 以 SOB-3-4 的催化活性最优;

4) SOB-3-4 光催化 H_2O_2 降解甲硝唑的速率常数和降解率受体系 pH、 H_2O_2 浓度、催化剂用量及甲硝唑初始浓度的影响。单因素试验结果表明, 甲硝唑降解反应的速率常数随 pH 的降低而增大, 随 H_2O_2 浓度的升高而增大, 随催化剂用量的增加先增大后减小; 随甲硝唑初始浓度的升高其降解率逐渐降低;

5) 当初始 pH 为 3、催化剂用量为 0.4 g/L 、 H_2O_2 投加浓度为 80 mmol/L 及甲硝唑初始浓度为 300 mg/L 时, 速率常数为 $2.68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 反应 3 h 后降解率达到 99.70%。

参考文献:

- [1] YANG L L, WEI Q S, LI Z C, *et al.* Effects of dissolved organic matter (DOM) on photodegradation of metronidazole. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, **43**(14): 13–15.
- [2] INGERSLEV F, TORÄNG L, LOKE M L, *et al.* Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 2001, **44**(4): 865–872.
- [3] MÉNDEZ-DÍAZ J D, PRADOS-JOYA G, RIVERA-UTRILLA J, *et al.* Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **345**(2): 481–490.
- [4] RIVERA-UTRILLA J, PRADOS-JOYA G, SÁNCHEZ-POLO M, *et al.* Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 298–305.
- [5] FANG Z Q, QIU X Q, CHEN J H, *et al.* Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **100**(1/2): 221–228.
- [6] JOHNSON M B, MEHRVAR M. Aqueous metronidazole degradation by UV/ H_2O_2 process in single-and multi-lamp tubular photo-reactors: kinetics and reactor design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(17): 6525–6537.
- [7] JOSS A, ZABCZYNSKI S, GÖBEL A, *et al.* Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1686–1696.
- [8] CARBALLA M, OMIL F, TERNES T, *et al.* Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research*, 2007, **41**(10): 2139–2150.
- [9] HÖFL C, SIGL G, SPECHT O, *et al.* Oxidative degradation of aox and cod by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4): 257–264.
- [10] AMMAR H B, BRAHIM M B, ABDELHÉDI R, *et al.* Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **420**: 222–227.
- [11] LUO T T, WANG M, TIAN X K, *et al.* Safe and efficient degradation of metronidazole using highly dispersed beta-FeOOH on palygorskite as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2019, **236**: 1–7.
- [12] SHEMER H, KUNUKCU Y K, LINDEN K G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 2006, **63**(2): 269–276.
- [13] XIONG Z H, CHEN Z X, LIU J M. Comparison of metronidazole degradation by different advanced oxidation processes in low concentration aqueous solutions. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, **3**(3): 465–469.
- [14] WANG X Y, WANG A Q, MA J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **336**: 81–92.
- [15] RAI S C, WANG K, DING Y, *et al.* Piezo-phototronic effect enhanced UV/visible photodetector based on fully wide band gap Type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array. *ACS Nano*, 2015, **9**(6): 6419–6427.
- [16] QI K Z, CHENG B, YU J G, *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **727**: 792–820.
- [17] GHOLAMI P, DINPAZHOH L, KHATAEE A, *et al.* Sonocatalytic activity of biochar-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 2019, **55**: 44–56.
- [18] YANG Y, ZHUANG Y, HE Y H, *et al.* Fine tuning of the dimensionality of zinc silicate nanostructures and their application as highly efficient absorbents for toxic metal ions. *Nano Research*, 2010, **3**(8): 581–593.
- [19] QIAO Z, YAN T J, ZHANG X F, *et al.* Low-temperature hydrothermal synthesis of Zn_2SiO_4 nanostructures and the novel photocatalytic application in wastewater treatment. *Catalysis Communications*, 2018, **106**: 78–81.
- [20] XIE J, LI P, LI Y T, *et al.* Solvent-induced growth of ZnO particles at low temperature. *Materials Letters*, 2008, **62**(17/18): 2814–2816.
- [21] 陈嘉川, 刘温霞, 杨桂花, 等. 造纸植物资源化学. 北京: 科学出版社, 2012: 68–71.
- [22] LI Y, HUA Y X, LIN Z Y. A novel process for synthesis of zinc silicate. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2007, **6**(3): 224–229.
- [23] ZU L H, QIN Y, YANG J H. In situ synergistic crystallization-induced synthesis of novel Au nanostar-encrusted ZnO mesocrystals with high-quality heterojunctions for high-performance gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(19): 10209–10218.
- [24] LUDI B, NIEDERBERGER M. Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. *Dalton Transactions*, 2013, **42**(35): 12554–12568.
- [25] WANG L P, CHANG Y Z, LI A M. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **108**: 423–440.
- [26] LI S J, MA Z C, WANG L, *et al.* Influence of MnO_2 on the photocatalytic activity of P-25 TiO_2 in the degradation of methyl orange. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51**(2): 179–185.
- [27] YU C L, YANG K, YU J C, *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(11): 1157–1163.
- [28] LIANG C, LIU Y, LI K, *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2017, **188**: 105–111.
- [29] PLGNATELLO J J. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**: 944–951.
- [30] DÜKKANCI M, GÜNDÜZ G, YILMAZ S, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1/2/3): 343–350.