(010)晶面暴露的 Bi₂MoO₆纳米片对 土霉素和四环素的可见光催化降解

康勤书1 汪圣尧1 沈 敏1 戴 珂2 陈 浩1

1. 华中农业大学理学院,武汉 430070; 2. 华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070

摘要 以(010)晶面暴露的 Bi₂ MoO₆纳米片作为光催化剂,通过改变溶液 pH 值、催化剂用量及目标降解物 的初始浓度等考察 Bi₂ MoO₆纳米片对土霉素(Oxytetracycline,OTC)和四环素(Tetracycline,TC)在可见光下降 解效果的影响;通过加入不同的自由基清除剂来考察光催化过程的机理。结果表明:光催化剂对 OTC 和 TC 的 降解效果会因其在溶液中的存在形式不同而改变,随着溶液 pH 值的升高 OTC 与 TC 会发生逐级电离。在最佳 pH 值(pH=11)条件下,可见光辐照 1 h 后,OTC 与 TC 分别降解 42.1%和 58.8% (催化剂质量浓度为 1.4 g/L)。OTC 和 TC 的光催化降解动力学研究表明,其降解过程符合伪一级动力学方程,其降解动力学常数分别 为 0.006 64 min⁻¹和 0.008 45 min⁻¹。光催化降解机理的研究表明,空穴是主要的活性物质,其原因可能是在 pH 值为 11 时,大量的 OTC 和 TC 被吸附在光催化剂表面,有利于光生电子从光催化剂迁移至目标降解物。

关键词 Bi₂MoO₆;可见光;催化降解;土霉素;四环素

中图分类号 X 506; O 643.32 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2014)05-0067-06

四环素类属于广谱抗生素,主要应用于人类的 药物治疗和畜牧养殖业^[1]。土霉素(Oxytetracycline,OTC)和四环素(Tetracycline,TC)作为四环 素类抗生素的代表性物质常被用作抗菌剂和生长因 子。1999年,用于人类和动物的各类抗生素约有 1.3万 t^[2],其中的大多数会通过代谢途径进入环 境[3]。多数抗生素在环境中因无法降解而产生积 累,近年来因抗生素的不断累积引发的环境问题引 起了国内外学者的广泛关注[4]。毒理研究表明,环 境中抗生素的大量累积不仅使细菌产生抗药性,而 且对环境中的其他生物也具有慢性毒性[5]。当前, 四环素类抗生素过度使用引起的环境污染问题日益 突显,传统化学处理工艺和常规处理工艺都难以将 其完全有效除去,而且常规处理法很可能因其主体 的四环结构的存在而产生毒性更大的中间产物[6]。 研究表明,常规的氧化处理法很难将抗生素完全降 解直至矿化[7]。因此,寻找一种清洁高效的抗生素 降解处理方法成为科学家们关注的一个重要研究方 向。近年来,一系列深度氧化技术被广泛地运用于 四环素类抗生素的降解和环境污水的处理[8-9],例如 电化学氧化法、湿式氧化法、光催化氧化法和紫外降

解法等。其中,光催化氧化技术与其他方法比较,因 其具有耗能低、效率高、污染小等优点而倍受青睐。 赵纯等[10] 合成的二氧化钛-疏水沸石复合光催化 剂,在紫外光照射150 min 可降解溶液中99%的土 霉素。Palominos 等^[11]在模拟太阳光下利用 TiO₂ 和 ZnO 作为光催化剂降解四环素,光催化反应结束 后,溶液中的四环素被降解,而不加催化剂光照后溶 液仍然具有抗菌活性(antibacterial activity, AA), 且在使用 ZnO、溶液 pH 值为 11 时达到最好的降解 效果。由上述研究可知,宽禁带半导体光催化材料 都可以降解 OTC 和 TC。但是,绝大多数的这种材 料因只具有紫外光活性,对光能的利用率较低。因 此,寻找一种具有可见光活性的光催化剂用于 OTC 和 TC 的降解具有极重要的意义。目前,国内外关 于使用钼酸盐作光催化剂降解四环素类抗生素的研 究尚未见报道。笔者以合成的(010)晶面暴露的 Bi₂MoO₆纳米片作为光催化剂,以 500 W 卤钨灯作 为光源,通过改变溶液 pH、催化剂用量、目标降解 物的初始浓度,研究 Bi₂ MoO₆ 纳米片对土霉素 (OTC)和四环素(TC)的可见光降解效果影响;通过 加入不同的自由基清除剂来考察光催化过程的机

收稿日期: 2014-06-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21307035)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(0100146110004)

康勤书,博士,讲师.研究方向:分析化学. E-mail: kangqinshu@mail. hzau. edu. cn

通信作者: 陈 浩,博士,教授. 研究方向: 分析化学及食品安全与分析. E-mail: hchenhao@mail. hzau. edu. cn

理^[12],以期为钼酸铋光催化降解四环素类抗生素的 降解效果影响因素和降解机理提供一些参考和 依据。

1 材料与方法

1.1 设备及材料

1)设备。紫外-可见光分光光度计(岛津 UV-2450,日本);纯水系统(Milli-Q Millipore,美国);离 心机(安亭科学仪器厂 LXJ-IIB,上海);酸度计 (METTLER TOLEDO,美国)。

2)试剂。土霉素(Oxytetracycline,OTC)和四 环素(Tetracycline,TC)(\geq 99%,Sigma公司); Bi(NO₃)₃•5H₂O(\geq 96%,国药集团化学试剂有 限公司);(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O(\geq 99%,国药 集团化学试剂有限公司);乙腈(色谱纯,国药集团化 学试剂有限公司);HCl(分析纯,国药集团化学试剂 有限公司);氨水(国药集团化学试剂有限公司);试 验用水为 Milli-Q 水。

1.2 Bi₂MoO₆纳米片的制备

将一定量的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O 溶于 30 mL 去离子水后加入至溶有一定量Bi(NO₃)₃ • 5H₂O的硝 酸溶液中,其中 Bi : Mo=1 : 1,待溶液无色澄清,持 续搅拌 15 min 后,逐滴滴加 CTAB 溶液,得到白色 沉淀。使用氨水调节 pH 值至 6,陈化24 h时后,转 入水热杯,140 ℃下水热反应 8 h,冷却至室温,去离 子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 3 次,在 50 ℃鼓风干 燥箱干燥过夜,收集样品,表征(待发表),备用。

1.3 光催化降解试验

以一定量合成的 Bi₂ MoO₆ 纳米片作催化剂,在 500 W 卤钨灯照射下降解 100 mL 的 20 mg/L 的 OTC 或 TC 溶液。初始在避光条件下反应 30 min, 以使催化剂和催化目标物达到吸附-解吸平衡。光 照后每隔 15 min 从反应容器内提取 5 mL 悬浮液, 将悬浮液置于离心管内 4 000 r/min 离心5 min,测 定上清液中的 OTC 或 TC 浓度。

2 结果与分析

2.1 pH 值的影响

1)溶液 pH 值对 OTC 和 TC 存在形式的影响。 图 1 是不同 pH 值下 OTC 和 TC 的紫外-可见光吸 收光谱的最大波长。可以看出,随着 pH 值的升高, 最大吸收波长也相应增大。



图 1 不同 pH 值下土霉素和四环素 的紫外-可见光吸收最大波长

Fig. 1 λ_{max} of OTC and TC at different pH

2)溶液 pH值对光催化性能的影响。图 2A 和 图 2B分别为不同的 pH条件下钼酸铋纳米片对 OTC 和 TC 的吸附率和光催化降解效果。从图 2A 中可以看出,随着溶液 pH 值的升高,OTC 和 TC 在光催化剂表面的吸附率也相应增大,其中对于 TC 和 OTC 的吸附率均在 pH=12 时最高。

从图 2B 中可以看出,在光催化降解方面,随着 溶液 pH 值的升高,光催化剂对 OTC 和 TC 的光催 化降解效率不断提高,其中TC在 pH值为11时的



Bi₂MoO₆:100 mg; OTC(TC):20 mg/L; 吸附平衡时间,30 min Adsorption equilibrium time,30 min;降解时间,60 min Irradiation time,60 min.

图 2 不同 pH 值条件下 Bi₂ MoO₆ 对 OTC 和 TC 的吸附率(A)和降解率(B)

Fig. 2 Adsorption percentages (A) and photodegradation efficiencies (B) of OTC and TC at different pH

降解率达到最大值,而 OTC 的降解率则在 pH 值为 12 时达到最大值。

2.2 光催化降解动力学

在上述筛选出的最佳 pH 条件下,通过紫外-可 见光吸收光谱测得 OTC 和 TC 在可见光催化降解 下终浓度与初始浓度之比。如图 3 所示,拟合后浓 度比的对数与时间呈良好的线性关系,符合 Langmuir-Hinshelwood 模型^[13]。Bi₂ MoO₆ 纳米片光催 化降解 OTC 和 TC 2 h 的降解率分别为 49.1%和 57.0%,拟合方程如(1)所示:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \frac{k'kc}{1+kc} \tag{1}$$

当催化反应的底物浓度 kc <<1 时,可对方程 (1)进行简化,简化结果如(2)所示:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k_1 c \tag{2}$$

方程(2)称为伪一级动力学方程,其中,k₁为伪一级动力学常数,c为反应物浓度。

可以通过浓度比对数对时间作图求得伪一级动 力学常数(k_1),经计算 Bi₂ MoO₆ 纳米片对 OTC 和 TC 的降解动力学常数分别为 0.006 64 min⁻¹ 和 0.008 45 min⁻¹。







Fig. 3 The linear transformation of $\ln(c_t/c_0)$ vs.

time for the photocatalytic degradations of OTC and TC

2.3 催化剂的用量对光催化性能的影响

为考察不同催化剂用量对光催化降解反应的影响,在 pH=11,降解底物质量浓度为 20 mg/L 的 100 mL 溶液中加入不同质量的 Bi₂MoO₆纳米片光 催化剂,置于可见光下辐照 60 min,结果如图 4 所 示。对比不同浓度催化剂的降解率,在催化剂质 量浓度为1.4 g/L 时,OTC 和 TC 的降解率分别为 42.1%和 58.8%,均达到最佳降解效率。因此,在 以下光催化降解反应中,光催化剂的用量选择为 140 mg。



pH=11; Bi₂MoO₆:140 mg; OTC.TC:20 mg/L;降解时间.60 min Irradiation time.60 min.

图 4 催化剂用量对光催化降解土霉素和四环素的影响

Fig. 4 Effect of the amount of catalyst on photodegradation efficiencies of OTC and TC

2.4 底物初始浓度对光催化性能的影响

为考察不同底物初始浓度对光催化性能的影响,在 pH=11 的 100 mL 溶液中加入 1.4 g/L 的 Bi₂ MoO₆ 纳米片光催化剂,置于可见光下辐照 60 min,降解不同浓度的 OTC 和 TC,其结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着底物初始质量浓度的增加, 光催化降解效率先增大后逐渐减小,最优底物质量 浓度为20 mg/L。



pH=11; Bi₂MoO₆:140 mg;降解时间,60 min Irradiation time, 60 min.

图 5 初始质量浓度对光催化降解土霉素和四环素的影响 Fig.5 Effect of initial concentration on the photodegradation efficiencies of OTC and TC

2.5 光催化作用中的活性物质

为考察光催化活性物质对 Bi₂ MoO₆ 纳米片光 催化剂降解 OTC 和 TC 的动力学影响,分别选取异 丙醇、甲醇用作自由基清除剂,其中 0.1 mol/L 的异 丙醇用于清除 • OH, 0.1 mol/L 的甲醇用于清除 • OH和 • O₂⁻,加入不同自由基后的降解动力学 曲线如图 6 所示。对不同条件下 OTC 和 TC 的浓 度比进行伪一级动力学拟合,求得其动力学常数 (表 1)。在没有捕获剂的条件下,OTC 和 TC 的伪

(3)

一级动力学常数分别为 0.006 0、0.008 9 min⁻¹,在 加入异丙醇作为捕获剂清除•OH 后,OTC 和 TC 的伪一级动力学常数变为 0.005 6、0.007 6 min⁻¹, 而在加入甲醇清除•OH 和•O₂⁻后其伪一级动力 学常数变为 0.000 9、0.002 5 min⁻¹。通过计算得 到78.3%和 57.3%的光催化降解效率是由 H⁺ 贡 献,而其余 15.0%和 28.1%的光催化降解效率是由 其他活性氧贡献的。



图 6 不同自由基清除剂存在下光催化降解土霉素(A)和四环素(B)的效果

Fig. 6 The photocatalytic degradation of OTC (A) and TC (B) without or with scavengers during photocatalytic degradation process

表 1 不同目由基清除剂存在下光催化降解动力学?

Table 1 Scavengers used, oxidizing species quenched and k_1 for OTC and TC after quenched by scavengers

抗生素 Antibiotics	捕获剂 Scavengers	捕获自由基 ROSs quenched	速率常数 k_1/\min^{-1}	R^2
ОТС	无捕获剂 No scavengers	/	0.006 0	0.960
	异丙醇 Isopropanol	• OH	0.005 6	0.986
	甲醇 Methanol	$\mathrm{H^{+}}$, • OH	0.000 9	0.991
	无捕获剂 No scavengers	/	0.008 9	0.970
TC	异丙醇 Isopropanol	• OH	0.007 6	0.961
	甲醇 Methanol	$\mathrm{H^{+}}$, • OH	0.002 5	0.983

3 讨 论

OTC 与 TC 存在着三级解离常数: pK_{a1} ,分别 中出现 OTCH⁻和 TCH⁻;随着落 为 3. 27 和 3. 30; pK_{a2} ,分别为 7. 32 和 7. 68; pK_{a3} , 步变化,溶液中出现大部分的 OT 分别为 9. 11 和 9. 69。如方程(3)所示,在酸性溶液 小部分的 OTC²⁻和 TC²⁻;当 pH 中,OTC 和 TC 会与溶液中大量质子结合形成 TC 会完全脱去质子,发生三级电 OTCH₃⁺和 TCH₃⁺;随着 pH 的升高,OTCH₃⁺和 TC²⁻[⁷]。 OTCH₃⁺(T CH₃⁺)⇔OTCH₂[±](TCH₂[±])⇔OTC⁻(TC⁻)⇔ OTC2⁻(TC2⁻)

由于(010)晶面为 Bi₂ MoO₆的高活性面,因此, 在暴露的(010)晶面上晶格氧会发生脱离,进而造成 高活性(010)面的氧缺失^[14],丢失氧的晶面带正电 可与溶液中带负电的分子或离子相互吸引^[15]。因 此,当溶液环境为碱性时,发生三级电离形成的 OTC²⁻和 TC²⁻ 会最大程度地吸附在光催化剂表 面,而 Bi₂ MoO₆ 纳米片光催化剂对 OTC 和 TC 降 解时起主要作用的是空穴。光催化剂与降解底物的 吸附作用越好,越有利于光生空穴和电子在光催化 剂与降解底物之间传递,因此,不难理解在碱性环境 TCH₃⁺脱去 1 个质子在溶液中形成两性分子 OTCH₂[±]和TCH₂[±];当溶液为弱碱性环境时,溶液 中出现OTCH⁻和TCH⁻;随着溶液 pH 值的进一 步变化,溶液中出现大部分的OTCH⁻和TCH⁻和 小部分的OTC²⁻和TC²⁻;当 pH > 10 时,OTC 和 TC 会完全脱去质子,发生三级电离形成OTC²⁻和 TC^{2-[7]}。

下 Bi₂ MoO₆ 纳米片的光催化降解效率较高^[16]。

催化剂用量及初始底物浓度对光催化作用影响 的研究是十分重要的^[17]。催化剂质量浓度为 14 g/L、降解物质量浓度为 20 mg/L 是本试验光催化 反应的最佳降解条件。而选择高于或低于这个最佳 条件时,Bi₂MoO₆纳米片光催化降解 OTC 和 TC 的 效率都有所降低。这是因为,当催化剂浓度过低时 光照产生的光生电子和空穴浓度过低,不利于光催 化反应的进行;催化剂浓度过高时其粒子对光的散 射作用增强,催化剂对于光的利用率下降^[18]。而初 始底物浓度对于光催化作用的影响可以解释为:当 催化剂的浓度一定时,催化剂活性面上对于 OTC 和 TC 的吸附位点的数量是一定的。因此,当初始 底物浓度能够使催化剂表面对底物的吸附达到饱和 时,根据 Bi₂ MoO₆纳米片的降解机理,主要的降解 作用来自空穴的氧化,而游离在溶液中的底物无法 被空穴氧化降解。因此,再增大底物的浓度对吸附 量不会产生影响^[7]。

在半导体光催化材料收到光的激发过程中,光生 电子和空穴会迁移至半导体表面与水中 O₂、OH⁻和 H₂O 等发生反应进而产生活性氧(reactive oxygen species, ROSs),如:•OH、•O₂⁻、•HO₂、H₂O₂ 等^[19]。因此,我们将异丙醇和甲醇选作自由基捕获 剂^[20]加入光催化降解过程中来探究 Bi₂ MoO₆纳米片 的光催化作用机理。在强碱性环境中,OTC 和 TC 分 子脱去质子形成带负电的 OTC²⁻和 TC²⁻,其高电子 云密度区域容易受到•OH的进攻,引起氧化还原反 应,进而导致其降解率较高^[21]。而我们发现在降解 过程中,OTC 的降解速率高于 TC,这可能是因为 OTC 较 TC 在分子结构上多一个羟基,这个细小的 差别导致 OTC 在碱性环境中更容易受到•OH 的 进攻发生降解。

我们制备的(010)晶面暴露的 Bi₂MoO₆纳米片 能够较快地降解土霉素(OTC)和四环素(TC)。溶 液的 pH 值会影响 OTC 和 TC 在溶液中的存在形 式,进而影响 OTC 和 TC 的吸附及降解效果。结果 表明,筛选出的最佳 pH 值为11.0。可见光辐照 60 min 后,OTC 和 TC 的降解率分别为 42.1% 和 58.8% (催化剂用量为 140 mg)。对 OTC 和 TC 的光催化降解动力学研究表明,其降解过程符合伪 一级 动力学方程,其降解动力学常数分别为 0.006 64 min⁻¹和 0.008 45 min⁻¹。Bi₂MoO₆纳米 片对 OTC 和 TC 的光催化降解效果主要是催化剂 暴露的(010)晶面高活性面上的氧空穴产生,其原因 可能是在强碱性环境里带负电的 OTC 和 TC 与带 正电的氧空穴相互作用产生较高的吸附率有关。

参考文献

- [1] KHAN M H,BAE H,JUNG J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1):659-665.
- [2] HALLING-SØRENSEN B, SENGELØV G, TJØRNELUND J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation prod-

ucts to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology,2002,42(3):263-271.

- [3] DELÉPÉÉ R, MAUME D, LE BIZEC B, et al. Preliminary assays to elucidate the structure of oxytetracycline's degradation products in sediments: determination of natural tetracyclines by high-performance liquid chromatography-fast atom bombardment mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2000, 748 (2): 369-381.
- [4] YUAN F, HU C, HU X, et al. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2):1256-1263.
- [5] WU J, JIANG Y, ZHA L, et al. Tetracycline degradation by ozonation, and evaluation of biodegradability and toxicity of ozonation byproducts[J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2013, 8(5):580-586.
- [6] JEONG J, SONG W, COOPER W J, et al. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes[J]. Chemosphere, 2010, 78(5): 533-540.
- [7] ZHAO C, DENG H P, LI Y, et al. Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO₂ under UV irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176 (1/2/3): 884-892.
- [8] MIYATA M,IHARA I,YOSHID G, et al. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/TiO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry[J]. Water Science Technology,2011,63:456-461.
- [9] BAI J,LIU Y,LI J, et al. A novel thin-layer photoelectrocatalytic (PEC) reactor with double-faced titania nanotube arrays electrode for effective degradation of tetracycline[J]. Applied Catalysis B;Environmental,2010,98(3):154-160.
- [10] 赵纯,邓慧萍. 疏水沸石负载纳米 TiO₂光催化去除水中土霉素 [J]. 同济大学学报:自然科学版,2009,37(10): 1360-1365.
- [11] PALOMINOS R A, MONDACA M A, GIRALDO A, et al. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions[J]. Catalysis Today, 2009, 144(1/2): 100-105.
- [12] 戴珂,陈海波,刘昌伟,等.磺胺类药物光催化降解活性与分子 电子结构相关性研究[J].华中农业大学学报,2012,31(3): 351-356.
- [13] AYAD M M, ABDELLATEF H E, EL-HENAWEE M M, et al. Spectrophotometric and spectrofluorimetric methods for analysis of acyclovir and acebutolol hydrochloride[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2007,66(1):106-110.
- [14] ZHENG Y, DUAN F, WAN J, et al. Enhanced photocatalytic activity of bismuth molybdates with the preferentially exposed {0 1 0} surface under visible light irradiation[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2009,303(1/2): 9-14.

- [15] CHEN Y, HU C, QU J H, et al. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 197(1):81-87.
- [16] BAO N Z.SHEN L M.TAKATA T.et al. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(1):110-117.
- [17] HAQUE M M, MUNEER M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 51-57.
- [18] ABELLAN M N, BAYARRI B, GIMENEZ J, et al. Photocata-

lytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(3/4): 233-241.

- [19] MARTIN S T, LEE A T, HOFFMANN M R. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons[J]. Environmental Science Technology, 1995, 29(10):2567-2573.
- [20] YANG H.LI G Y.AN T C.et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂:a case of sulfa drugs[J]. Catalysis Today,2010,153(3/4):200-207.
- [21] LI K X, YEDILER A, YANG M, et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. Chemosphere, 2008, 72(3):473-478.

Photocatalytic degradation of oxytetracycline and oetracycline by Bi₂**MoO**₆ **nanosheets with** (010) **facets exposed to visible light**

KANG Qing-shu¹ WANG Sheng-yao¹ SHEN Min¹ DAI Ke² CHEN Hao¹

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The photocatalytic degradation of two widely used antibiotics including Oxytetracycline (OTC) and Tetracycline (TC) in the aqueous suspension containing $Bi_2 MoO_6$ nanosheets with (010) facets exposed to visible light was studied. The effects of catalyst amount, initial pH, and initial concentrations of substrates on the rates of photocatalytic degradation were investigated. The radical scavengers were added into the reaction solution to evaluate the activities of the free radicals. Results showed that pH significantly affected the degradation of OTC and TC. The maximum removal rates of OTC and TC were obtained at pH 11.0 with concentration of $Bi_2 MoO_6$ of 1.4 g/L and initial concentration of substrates of 20 mg/L. Under these conditions, 42.1% of OTC and 58.8% of TC were degraded under visible light for 60 minutes. The disappearance of these two compounds followed a pseudo-first-order kinetics based on the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model. The rate constants for OTC and TC were 0.006 64 min⁻¹ and 0.008 45 min⁻¹, respectively. The surface reaction on $Bi_2 MoO_6$ played an important role in degrading OTC and TC. The further study of reactive oxygen species (ROSs) showed that the photo-generated hole (h⁺) was mainly responsible for the degradation of OTC and TC.

Key words Bi₂MoO₆; visible light; photocatalytic degradation; Oxytetracycline; Tetracycline

(责任编辑:陆文昌)