

## 原位产过氧化氢光芬顿体系 $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$ 对土霉素的降解：机制、降解路径和毒性变化分析

石建惠 石家汀 蒲凯凯 赵婷

### Degradation of oxytetracycline by the in situ hydrogen peroxide-producing photo-Fenton system $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$ : Mechanism, degradation pathway and toxicity change analysis

SHI Jianhui, SHI Jiating, PU Kaikai, ZHAO Ting

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230911.002>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

#### 过氧化氢处理胶粉对橡胶-沥青黏弹性的影响

Effect of hydrogen peroxide treated rubber powder on viscoelasticity of rubber modified asphalt

复合材料学报. 2019, 36(4): 1008–1016 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180716.001>

#### $WS_2/g-C_3N_4$ 异质结光催化分解水制氢性能及机制

$H_2$  production performance of photocatalyst and mechanism of  $WS_2/g-C_3N_4$  heterojunction

复合材料学报. 2021, 38(2): 591–600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.001>

#### 可磁分离 $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ 复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of magnetic separation  $Fe_3O_4/g-C_3N_4$  composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3189–3195 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010>

#### 碳纳米球复合 $g-C_3N_4$ 提升光催化降解酸性橙 II 性能

Improvement of the performance of photocatalytic degradation of acid orange II by carbon nanospheres combined with  $g-C_3N_4$

复合材料学报. 2021, 38(11): 3861–3871 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210306.001>

#### 纳米 $BiVO_4/BaTiO_3$ 复合材料光催化降解性能

Photocatalytic degradation property of nano  $BiVO_4/BaTiO_3$  composite

复合材料学报. 2019, 36(3): 756–763 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180615.001>

#### 可磁分离 $ZnFe_2O_4-TiO_2$ /还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of magnetically separatable  $ZnFe_2O_4-TiO_2$ /reduced graphene oxide composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 758–766 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190731.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230911.002

# 原位产过氧化氢光芬顿体系 $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$ 对土霉素的降解: 机制、降解路径和毒性变化分析



分享本文

石建惠\*, 石家汀, 蒲凯凯, 赵婷

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 030024)

**摘要:** 芬顿反应是一种通过  $Fe^{2+}$  催化  $H_2O_2$  分解生成羟基自由基 ( $\bullet OH$ ) 的氧化工艺, 因其  $\bullet OH$  生成速率快和操作简单等优点被广泛应用于废水中有机污染物的降解, 然而存在需要外部加入  $H_2O_2$  和 pH 适用范围窄的缺陷限制其进一步应用。为解决以上问题, 通过外加  $Fe^{2+}$  活化复合光催化剂石墨相氮化碳/碳量子点 ( $g-C_3N_4/CQDs$ ) 原位生成的  $H_2O_2$ , 构建了  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$  光芬顿体系, 避免了  $H_2O_2$  在储存和运输过程中的潜在风险, 并拓宽了反应的 pH 值范围。该体系对土霉素 (OTC) 的降解表现出优异的活性, 在  $g-C_3N_4/CQDs$  投加量为 120 mg, OTC 初始浓度为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $Fe^{2+}$  投加量为  $0.36\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , OTC 的初始 pH 为 7 时, 其降解效率高达 97%。基于自由基捕获、 $\bullet OH$  的生成变化测定及与  $H_2O_2$  生成过程的对比等实验, 证明  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$  光芬顿降解 OTC 优异的活性, 主要来源于  $Fe^{2+}$  活化原位  $H_2O_2$  产生的  $\bullet OH$  活性物种。进一步地, OTC 降解的中间产物也通过质谱联用仪检测分析, 并推断出 OTC 被降解的可能路径。此外, 通过测量光密度 ( $OD_{600}$ ) 值获得细菌的生长曲线, 结果表明随着  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$  降解 OTC 的进行, 其反应溶液的毒性是逐渐减小的。最后, 与外加  $H_2O_2$  传统芬顿体系降解 OTC 进行了对比分析, 结果表明该光芬顿体系基本能够达到传统芬顿降解 OTC 的效果, 且不受 pH 值范围的限制, 为改善芬顿反应在实际废水处理中的应用提供了新的思路。

**关键词:** 光芬顿; 光催化; 原位产过氧化氢; 土霉素; 降解路径; 毒性分析

中图分类号: O643.36; O644.1; TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)05-2520-14

## Degradation of oxytetracycline by the in situ hydrogen peroxide-producing photo-Fenton system $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$ : Mechanism, degradation pathway and toxicity change analysis

SHI Jianhui\*, SHI Jiating, PU Kaikai, ZHAO Ting

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Fenton reaction is an oxidation process that generates hydroxyl radicals ( $\bullet OH$ ) through the decomposition of  $H_2O_2$  catalyzed by  $Fe^{2+}$ , which is widely used for the degradation of organic pollutants in wastewater because of its fast  $\bullet OH$  generation rate and simple operation. In this study, the  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$  photo-Fenton system was constructed by adding  $Fe^{2+}$  activated composite photocatalyst graphite phase carbon nitride/carbon quantum dots ( $g-C_3N_4/CQDs$ ) to generate  $H_2O_2$  in situ, which avoids the potential risk of  $H_2O_2$  during storage and transportation, and broadens the pH range of the reaction. The system showed excellent activity for the degradation of oxytetracycline

收稿日期: 2023-07-07; 修回日期: 2023-08-16; 录用日期: 2023-08-29; 网络首发时间: 2023-09-12 13:20:49

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230911.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (52100101)

National Natural Science Foundation of China (52100101)

通信作者: 石建惠, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光催化水处理和能源的研究 E-mail: [shijianhui@tyut.edu.cn](mailto:shijianhui@tyut.edu.cn)

引用格式: 石建惠, 石家汀, 蒲凯凯, 等. 原位产过氧化氢光芬顿体系  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$  对土霉素的降解: 机制、降解路径和毒性变化分析 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2520-2533.

SHI Jianhui, SHI Jiating, PU Kaikai, et al. Degradation of oxytetracycline by the in situ hydrogen peroxide-producing photo-Fenton system  $g-C_3N_4/CQDs/Fe^{2+}$ : Mechanism, degradation pathway and toxicity change analysis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5): 2520-2533(in Chinese).

(OTC) with a high degradation efficiency of 97% at a  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  dosing of 120 mg, an initial OTC concentration of  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , an  $\text{Fe}^{2+}$  dosing of  $0.36 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , and an initial pH of 7 for OTC solution. The excellent activity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  photo-Fenton degradation of OTC based on experiments such as radical capture, determination of changes in the generation of  $\bullet\text{OH}$  and comparison with the  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation process was demonstrated to be mainly derived from the  $\bullet\text{OH}$  active species generated by  $\text{Fe}^{2+}$  activation of in situ  $\text{H}_2\text{O}_2$  production. Further, the intermediate products of OTC degradation were detected and analyzed by mass spectrometry, and the possible degradation paths of OTC were inferred. In addition, by measuring the optical density ( $\text{OD}_{600}$ ) value to obtain the growth curve of bacteria, the results showed that the toxicity of the reaction solution gradually decreased with the degradation of OTC by  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$ . Finally, compared with the conventional Fenton system with the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  to degrade OTC, the results showed that the photo-Fenton system can basically achieve the effect of conventional Fenton, and it is not limited by the pH range which provides a new idea for improving the application of Fenton reaction in actual wastewater treatment.

**Keywords:** photo-Fenton; photocatalysis; in-situ  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; oxytetracycline; degradation path; toxicity analysis

随着社会经济的不断发展,人类在医疗、畜牧业和农业等领域对四环素类抗生素的需求量日益增加,其中土霉素(OTC)因其广谱活性和低成本被广泛应用<sup>[1]</sup>。但在人体和动物代谢过程中大部分 OTC 被排出体外,导致其在水体和沉积物中大量积累,抑制微生物的生长,诱导耐药菌的产生,进而给生态系统和人类健康带来了巨大风险。而 OTC 是由多个电离官能团的四原子环组成的复杂分子结构,并具有高稳定性和低生物降解性,导致废水中的 OTC 难以用传统技术完全降解<sup>[2]</sup>。

目前,高级氧化技术(AOPs)通过产生高活性自由基,对难降解有机污染物表现出高反应性和低选择性作用,已广泛用于水体中抗生素的降解,具有很高的应用潜力<sup>[3]</sup>。其中,传统芬顿反应作为 AOPs 的一种深度氧化技术,涉及  $\text{Fe}^{2+}$  和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )反应产生高氧化活性的羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ ),操作简单、条件温和、 $\bullet\text{OH}$ 生成速率快,具有优越的效率和技術可行性<sup>[4]</sup>,在处理污染物领域发挥了巨大作用,许多研究者开展了相关的研究工作<sup>[5]</sup>。

然而,传统芬顿技术存在明显的缺点<sup>[6]</sup>:一方面,需要外部加入过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[7]</sup>。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 性质极不稳定,且容易发生爆炸和分解,在生产、储存、运输和使用方面均存在巨大的安全风险。因此,我们设想将原位生产的  $\text{H}_2\text{O}_2$  引入芬顿体系<sup>[8]</sup>。目前  $\text{H}_2\text{O}_2$  主要由蒽醌法、直接合成法和电化学合成法合成,但大部分是多步骤操作,且需要消耗大量能源和有机溶剂<sup>[9]</sup>。近年来光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  具有安全高效、环境友好和低成本等优点,成为一种很有前途的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产方法。Zhou 等<sup>[10]</sup>制备出具有分级孔隙和理想能带的超薄石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )纳米片高效光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,生成速率约

为块体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 7 倍。本课题组<sup>[11-12]</sup>先前的工作也证明石墨相氮化碳/碳量子点(CQDs)在可见光下表现出优异的光催化产  $\text{H}_2\text{O}_2$  能力。因此,欲在  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  原位生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的基础上,通过外加  $\text{Fe}^{2+}$  构成光芬顿体系来降解污染物。另一方面,需要严格的 pH 控制<sup>[13]</sup>。传统芬顿反应 pH 值的适用范围较窄,通常 pH 在 2.5~3.5 范围内才能发挥其优异的催化活性,导致废水必须通过额外的酸化过程,用大量酸进行芬顿预处理,这就大大地增加了处理成本<sup>[14]</sup>。为了满足实际应用,有必要拓宽 pH 值范围。Jiang 等<sup>[15]</sup>构建的  $\text{CdS}/\text{还原氧化石墨烯}(\text{rGO})/\text{Fe}^{2+}$  原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  光芬顿体系对苯酚的降解活性可达 97%,同时基于 rGO 的高官能团克服了降解过程对 pH 的敏感性,使反应体系在 pH=4~6 范围内均表现出良好的降解活性。

综上所述,本文设计并构建了  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系,该体系中  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  在可见光下高效产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.71 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ),随后  $\text{Fe}^{2+}$  原位将其活化生成  $\bullet\text{OH}$  活性物种,进而实现了对 OTC 的高效降解。该体系的构建成功地避免了外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的风险,并实现了在宽 pH 值范围下发生芬顿反应。本文主要研究了以下三方面的内容:(1)探究光催化剂  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  的投加量、OTC 初始浓度、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量、OTC 的初始 pH 等因素对光芬顿降解 OTC 的影响;(2)提出原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿反应降解 OTC 的机制;(3)测定分析 OTC 降解过程中的中间产物及其生物毒性变化,并提出 OTC 可能的降解路径。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

盐酸、葡萄糖、水杨酸、草酸铵(AO)、草酸,

国药集团化学试剂有限公司；三聚氰胺、氨水、对苯醌 (p-BQ)、 $\text{AgNO}_3$ 、异丙醇 (IPA)，天津市大茂化学试剂厂；七水合硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、乙腈，上海麦克林生化科技股份有限公司；所用试剂均为分析纯。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 材料制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  依据本课题组以往的工作合成<sup>[11]</sup>。具体为：首先在加热后的去离子水中加入 15 g 三聚氰胺，冷却至室温后缓慢加入 15 mL 的盐酸溶液，搅拌 30 min 后干燥得到盐酸三聚氰胺。然后将盐酸三聚氰胺在马弗炉中以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的加热速率在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h，研磨得到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。其次是 CQDs 的制备，在 50 mL 去离子水中加入 9 g 葡萄糖，搅拌至溶解后加入 50 mL 氨水，随后进行 2 h 的超声处理。然后加入盐酸调节 pH 至中性，得到 CQDs 溶液。最后，通过水热法将 CQDs 负载于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面，将 1 g  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和 25 mL CQDs 溶液在室温下搅拌 6 h，然后转移到聚四氟乙烯高压反应釜中，在  $180^\circ\text{C}$  的条件下反应 8 h，洗涤干燥后得到  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$ 。

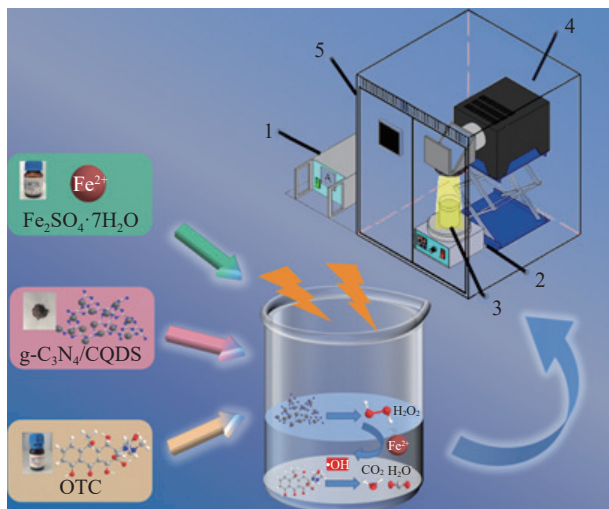
### 1.2.2 原位产 $\text{H}_2\text{O}_2$ 光芬顿体系 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$ 的搭建与评价

通过降解 OTC 分析评价  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系中  $\text{Fe}^{2+}$  活化原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的光芬顿催化活性，如图 1 所示；通过分析降解中间产物研究其降解路径和生物毒性变化；对比分析该光芬顿体系与外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  传统芬顿降解 OTC 的效果；通过活性物种捕获实验及对降解过程中的  $\cdot\text{OH}$  的生成变化测定实验分析该光芬顿体系降解 OTC 的主要活性物种；通过对 OTC 的循环降解实验分析评价该光芬顿体系的稳定性。

### 1.2.3 分析方法

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  性能测试：将一定量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  分散到 100 mL 去离子水中，在黑暗条件下搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡。然后在 300 W 氙灯照射 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 下进行 120 min 的光反应，每隔 30 min 取样 1 次，过滤去除催化剂。通过草酸钛钾法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度： $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性介质中与草酸钛钾反应形成稳定的橙色复合物，在波长 400 nm 处有最大吸收。

(2) 降解 OTC 光催化性能测试：将一定量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  分散在 100 mL 一定浓度的 OTC 溶液



1. Light source switch; 2. Magnetic stirrer; 3. Reaction solution (Graphite phase carbon nitride/carbon quantum dots ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$ )-oxytetracycline (OTC)- $\text{Fe}^{2+}$ ); 4. Photocatalytic reaction chamber; 5. Xenon lamp steady current power supply

图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus

中，在黑暗中搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡。之后加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为光芬顿体系的  $\text{Fe}^{2+}$  铁源，在 300 W 氙灯照射 ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) 下进行 120 min 的光反应，每隔 30 min 取样 1 次，过滤去除催化剂。通过 HPLC (色谱柱型号：Shim-pack GIST C18) 测定 OTC 的浓度，测试条件如下：有机相 (乙腈) 和水相 (草酸， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的体积比为 3 : 7，检测波长为 356 nm，流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，进样量  $10 \mu\text{L}$ 。在循环实验中，离心收集反应后的催化剂并用去离子水和乙醇洗涤，之后每个循环实验中都需要添加新的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

(3)  $\cdot\text{OH}$  的生成变化测定：通过水杨酸分光光度法测定了降解过程中的  $\cdot\text{OH}$ 。测定原理是基于水杨酸捕获  $\cdot\text{OH}$  生成的 2, 3-二羟基苯甲酸和 2, 5-二羟基苯甲酸，二者在波长 510 nm 处有最大吸收<sup>[16]</sup>。具体过程如下：每隔 30 min 取样 1 次，过滤去除催化剂，加入水杨酸-乙醇溶液，在波长 510 nm 处测定其吸光度值，进而测定  $\cdot\text{OH}$  的浓度。

(4) OTC 降解中间产物的测定：利用 LC-MS (色谱柱：Eclipse Plus C18  $100 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $3.5 \mu\text{m}$ ) 分析  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系降解 OTC 的中间产物。流动相：A(0.1% 甲酸水) : B(乙腈) = 8 : 2；进样量： $10 \mu\text{L}$ ；喷雾电压：正离子 3.8 kV；毛细管温度： $320^\circ\text{C}$ ；辅助气温度： $300^\circ\text{C}$ ；扫描范围：50~600  $m/z$ 。

(5) 毒性评价方法： $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿



降解 OTC 中间产物的生物毒性是以大肠杆菌 (*E. coli*) 作为受试菌体进行的毒性检测。具体方法为：分别采用空白组 (Luria-Bertani (LB) 培养基)、对照组 (LB 培养基+20 mg·L<sup>-1</sup> OTC 溶液) 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿降解 30 min、60 min、90 min 和 120 min 后的反应溶液 (LB 培养基+不同取样时间反应液) 培养大肠杆菌 12 h，之后连续测定后 12 h 的光密度 (OD<sub>600</sub>) 值来进行生物毒性判断。

2 结果与讨论

2.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的合成

所制备样品的 XRD 图谱如 图 2(a) 所示，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 显示出 13.1°和 27.4°两个主要的特征峰，对应其 (100) 和 (002) 晶面，分别代表 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的七嗪环结构和芳香环内的层间堆叠结构<sup>[17]</sup>。而掺杂 CQDs 后仍存在着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征峰，说明 CQDs 的负载并没有破坏 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构，但峰强度有所下降，这主要是由于 CQDs 在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面的覆盖，并且在 10.6°处出现了一个新的峰值，是由于通过水热反应将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 CQDs 结合时，部分 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 核心结构被破坏而形成了平面内六边形结构。此外，在 12.2°所出现的新峰是由 13.1°(100) 信号转化而来，这可能是由于三均三嗪环结构的重要连接基 N—(C)<sub>3</sub> 的氧化所构成<sup>[18]</sup>。图 2(b) 为所制备样品的 FTIR 图谱。由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的三嗪环结构所致在 808 cm<sup>-1</sup> 均存在特征峰。在 1 200~1 650 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带是指 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 杂环的 C—N 和 C=N 伸

展振动<sup>[19]</sup>。此外，3 100~3 400 cm<sup>-1</sup> 的宽吸收带则对应于氨基 (N—H) 和催化剂表面吸附的羟基 (C—OH)。CQDs 的特征振动出现在 1 080 cm<sup>-1</sup> (C—O)、1 400 cm<sup>-1</sup> (C—H)、1 610 cm<sup>-1</sup> (C=C) 和 1 732 cm<sup>-1</sup> (C=O)。并且由于 CQDs 表面羟基 (—OH) 的存在，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 在 3 100~3 400 cm<sup>-1</sup> 的吸收带被加强<sup>[20]</sup>。图 2(c) 和 图 2(d) 为所制备样品的 TEM 图像。可以看出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有明显的二维块体结构，且由于 HCl 气体的释放而呈现出明显的多孔结构。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 保留了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的多孔二维块体结构，CQDs 均匀地分散在其表面上。总之，通过 XRD、FTIR 和 TEM 的结果证明了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 光催化剂被成功合成。

2.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿体系对 OTC 的降解活性

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系中复合光催化剂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs (此时不添加 Fe<sup>2+</sup>) 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的结果如图 3(a) 所示，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 在可见光照射下反应 120 min，生成的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度可以达到 0.17 mmol·L<sup>-1</sup>。之后，通过在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的悬浮液中外加 Fe<sup>2+</sup>，构建了可见光下原位产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿体系，并研究了该体系及不同对比条件下对 OTC 的光芬顿降解能力，结果如图 3(b)、图 3(c) 所示。由结果可知，仅在光照条件下，无 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 和 Fe<sup>2+</sup>参与时，反应 120 min 后 OTC 的降解效率仅达到 14%。仅在反应体系中加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs，OTC 的降解效率也仅仅为 16%。仅加入 Fe<sup>2+</sup>时，由于一定的絮凝作用，OTC 的降解效率约为 31%。当加入 Fe<sup>2+</sup>，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>在黑暗条件下反应 120 min，OTC 能够去除约 34%。而在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿体系中，OTC 降解效率可高达 97%，该体系中 OTC 的光催化降解符合二级动力学方程<sup>[16]</sup>：

$$C^{-1} - C_0^{-1} = kt$$
 (1)

式中：C<sub>0</sub> 为 OTC 的初始浓度；C 为 t 时刻后 OTC 浓度；二级速率常数 k=0.011 mg·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。

结果表明，OTC 在光照下是比较稳定的，不易发生自身降解<sup>[21]</sup>。而仅仅依赖 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 对 OTC 的光催化降解作用，其降解效果也不理想。仅加入 Fe<sup>2+</sup>时，Fe<sup>2+</sup>浓度较小，虽没有产生明显的絮凝体，但也会起到一定的去除作用。同时发现 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>在黑暗条件下由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 无法产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 形成芬顿体系，降解效率也远远小于光芬顿体系。但是，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿

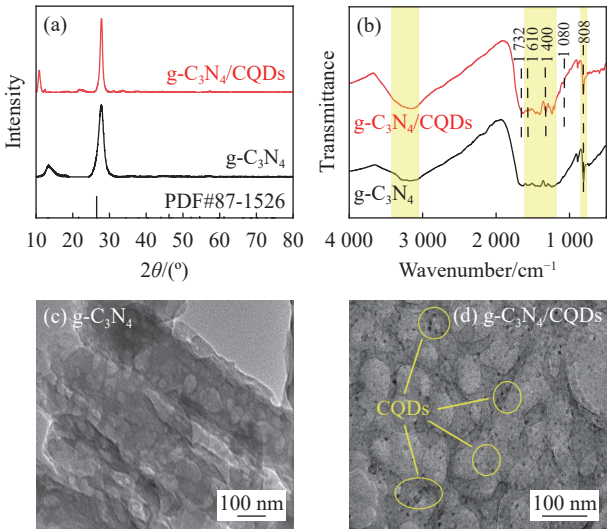
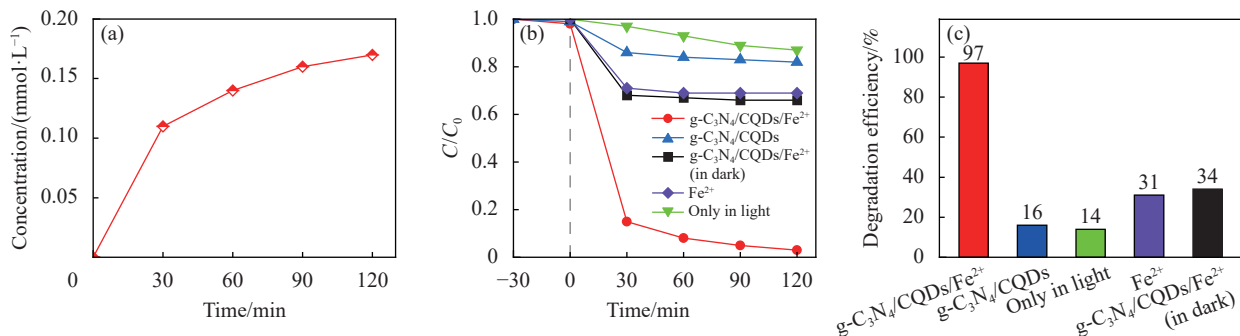


图2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)；g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (c) 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs (d) 的 TEM 图像

Fig. 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs; TEM images of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (c) and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs (d)



The reaction conditions is  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  120 mg, initial pH=7;  $C_0$ —Initial concentration of OTC;  $C$ —Concentration of OTC after time  $t$

图3 (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的能力;  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系对 OTC 的降解曲线 (b) 和降解效率 (c)

Fig. 3 (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  photocatalytic productivity of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$ ; Degradation curves (b) and degradation rate (c) of OTC by  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  system

体系可以使 OTC 几乎达到完全降解。更重要地是,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  对 OTC 降解效率的增加与  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  光催化生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  量的增加是呈正相关的, 可见 OTC 的降解效率主要依赖于  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  原位生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间的相互作用。

### 2.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$ 光芬顿体系降解 OTC 的影响因素优化

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系中  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  的投加量对 OTC 降解的影响如图 4 所示, 随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  投加量的增加, OTC 的降解效率呈先上升后下降的趋势。当  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  投加量为 120 mg 时, OTC 的降解效率达到最大值, 为 95%, 其二级速率常数为  $0.008 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。而  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  的投加量为 80 mg、100 mg 和 140 mg 时, OTC 的降解效率分别为 79%、90% 和 84%, 二级速率常数分别为 0.001、0.003 和  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。产生上述结果的原因可能是由于随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  投加量的增加, 可产生更多的  $\text{H}_2\text{O}_2$  参与光芬顿过程, 如图 4(d) 所示, 但过量的光催化剂可能会在悬浮液中过度聚集, 增加反应溶液的浊度, 从而影响可见光的透射率并降低可见光的吸收率<sup>[22]</sup>, 进一步影响降解效果。因此, 光催化剂  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  最佳的投加量为 120 mg。

为了更好地评估  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系的催化活性, 选择不同浓度的 OTC 溶液作为目标污染物, 如图 5 所示。随着 OTC 的初始浓度从  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 光催化降解效率先升高后降低, 降解效率依次为 93%、95%、97% 和 84%, 二级速率常数分别为 0.005、0.008、0.011 和  $0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。其中, OTC 溶液的初始浓

度为 10、15 和  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 三者的降解效果相差不多。但当浓度继续增加到  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 降解效果明显下降, 这是由于催化剂的表面积是一定的, 则活性中心也是有限的, 当 OTC 的浓度增大时, 活性中心不变或被中间产物占据, 导致活性部位相对减少, 从而造成反应速率降低<sup>[23]</sup>。为了体现  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系优越的降解能力, OTC 溶液的初始浓度被定为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

通常,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度是影响传统芬顿工艺中有机污染物降解效率重要的影响因素。因此, 在  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿降解 OTC 的实验中, 加入了浓度分别为 0.18、0.36、0.54 和  $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{2+}$ , 实验结果如图 6 所示。随着  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度从  $0.18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , OTC 的降解效率也随之增加, 但当  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度进一步增加, 从  $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 降解效率依次降低, 分别为 85%、97%、89% 和 79%, 其二级速率常数分别为 0.002、0.011、0.003、 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。原因是过量的  $\text{Fe}^{2+}$  可能消耗活性物种, 它可以被  $\bullet\text{OH}$  氧化生成  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$  ( $\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ )<sup>[24]</sup>。因此, 选择  $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  作为最佳  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。

OTC 溶液的初始 pH 值 (pH=3、5、7、9、11) 通过 HCl 和 NaOH 来调节。由图 7 可以观察到,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  在不同初始 pH 值条件下均对 OTC 表现出良好的降解活性。当初始 pH=7 时, OTC 的降解效率最优, 可达到 97%, 二级速率常数  $k=0.011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当初始 pH 值为 3、5、9、11 时,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  对 OTC 也表现出较理想的降解活性, 降解效率分别为 88%、87%、87% 和 86%, 二级速率常数均低于  $0.011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

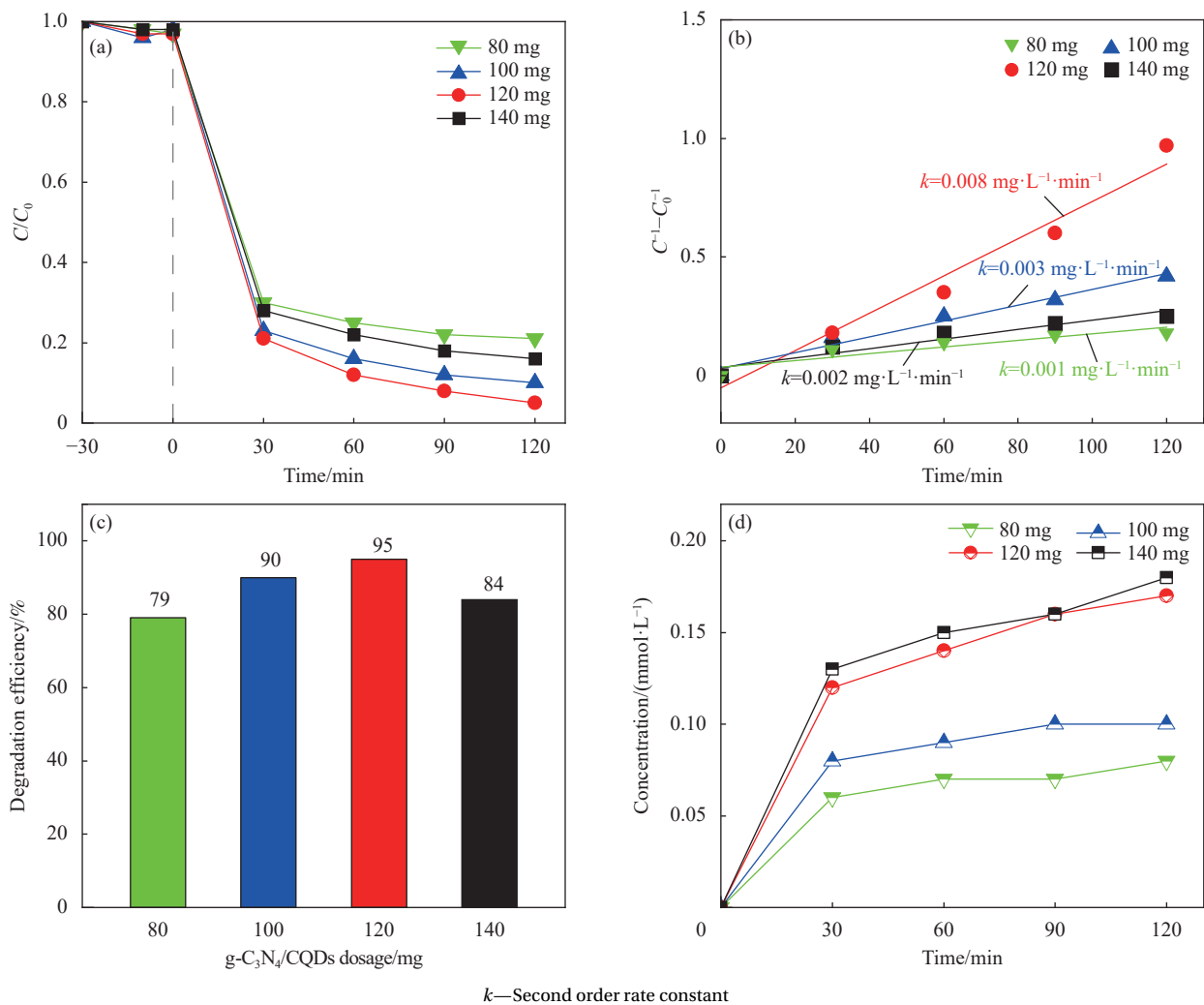


图 4 不同 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 投加量对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系降解 OTC 的降解曲线 (a)、二级动力学方程 (b)、降解效率 (c) 和不同投加量产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的能力 (d)

Fig. 4 Degradation curves (a), second-order kinetic equation (b), degradation rate (c) of OTC with different dosage of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system and ability to produce H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in different dosage (d)

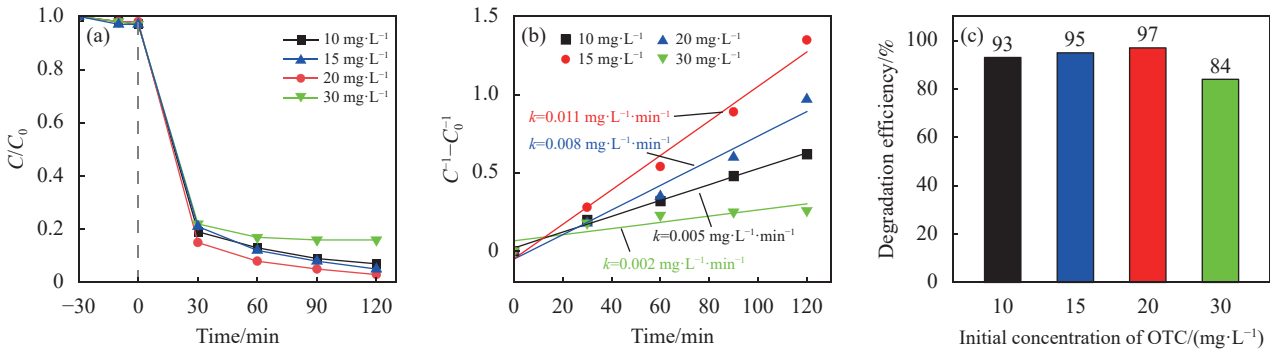


图 5 不同 OTC 的初始浓度对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系降解 OTC 的降解曲线 (a)、二级动力学方程 (b) 和降解效率 (c)

Fig. 5 Degradation curves (a), second-order kinetic equation (b) and degradation rate (c) of OTC with different initial concentration of OTC for g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system

由此可见，与传统芬顿体系相比，该光芬顿体系可在较宽的初始 pH 范围内均有良好的催化性能，拓宽了其 pH 的应用范围。一方面，这是由于

OTC 在不同 pH 的水溶液中呈现不同的形态，随着 pH 的增加主要有 H<sub>3</sub>OTC<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>OTC、HOTC<sup>-</sup>、OTC<sup>2-</sup>等形式<sup>[25]</sup>，而它们对·OH 的反应性顺序为



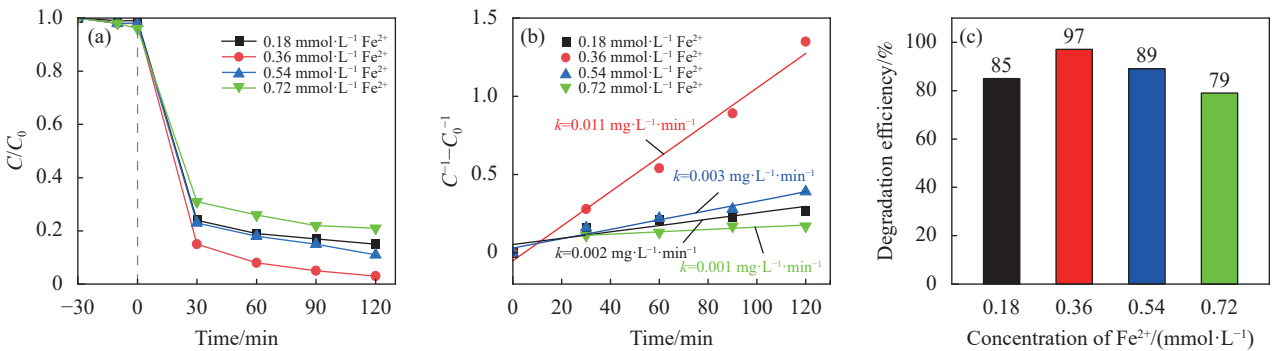


图6 不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系降解 OTC 的降解曲线 (a)、二级动力学方程 (b) 和降解效率 (c)

Fig. 6 Degradation curves (a), second-order kinetic equation (b) and degradation rate (c) of OTC with different concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  for  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  system

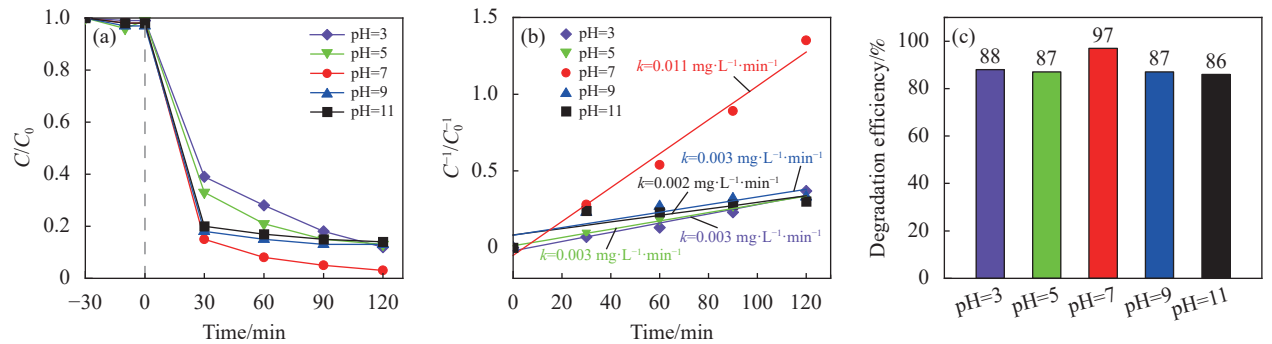


图7 不同 OTC 的初始 pH 对  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系降解 OTC 的降解曲线 (a)、二级动力学方程 (b) 和降解效率 (c)

Fig. 7 Degradation curves (a), second-order kinetic equation (b) and degradation rate (c) of OTC with different initial pH for  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  system

$\text{OTC}^{2-} \rightarrow \text{HOTC}^- \rightarrow \text{H}_2\text{OTC} \rightarrow \text{H}_3\text{OTC}^{+}$ <sup>[26]</sup>。而且当 pH 值较大时, 溶液中大量的  $\text{OH}^-$  易转化为  $\cdot\text{OH}$ <sup>[27]</sup>, 以上分析表明碱性条件有利于 OTC 的降解。另一方面, 对于传统芬顿工艺来讲, 其反应活性受溶液 pH 值的影响很大, 最佳 pH 值为 2.5~3.5。当 pH 过高时, 会抑制反应中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环<sup>[28]</sup>。因此可见, 以上两种影响因素对于 OTC 的降解存在着一种竞争关系。此外, 基于课题组之前的研究<sup>[12]</sup>发现,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  在可见光照射下产生的光生空穴能够氧化水产生的氢质子, 而且 CQDs 上存在的大量官能团会有一部分氢质子脱落, 为反应溶液提供酸性环境, 导致  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  在初始溶液为中性时, 表现出最高的降解活性。同时, 原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  也可以在宽的初始 pH 的范围内均对 OTC 表现出良好的降解活性。

2.4  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系与传统外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  芬顿降解 OTC 的比较

将  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系与传统外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  芬顿体系对 OTC 的降解活性进行了比较分

析。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$ 、外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  光芬顿和外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  暗芬顿体系对 OTC 的降解效果如图 8(a)~8(c) 所示, 3 种体系对 OTC 的降解效率顺序从大到小依次为外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  光芬顿 >  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  > 外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  暗芬顿, 降解效率分别为 99%、97%、82%, 二级速率常数分别为 0.029、0.011 和  $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。其中, 原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系对 OTC 的降解效果明显高于外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  暗芬顿体系, 这是由于光催化体系能够产生光生电子, 光生电子可以促进  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  的转化<sup>[29]</sup>, 提高芬顿反应的效率。而原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系与外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  光芬顿体系降解 OTC 效率相差不大, 可见原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  光芬顿体系基本能够达到传统光芬顿体系的效果, 但前者的优势是可以避免外加性质极不稳定的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进而降低成本和安全风险<sup>[30]</sup>。综上所述, 原位产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系为改进芬顿降解 OTC 提供了新的方向。

2.5 OTC 降解的循环稳定性

光催化剂的稳定性对实际降解有机污染物具有重要意义。通过光芬顿降解循环实验测试光催

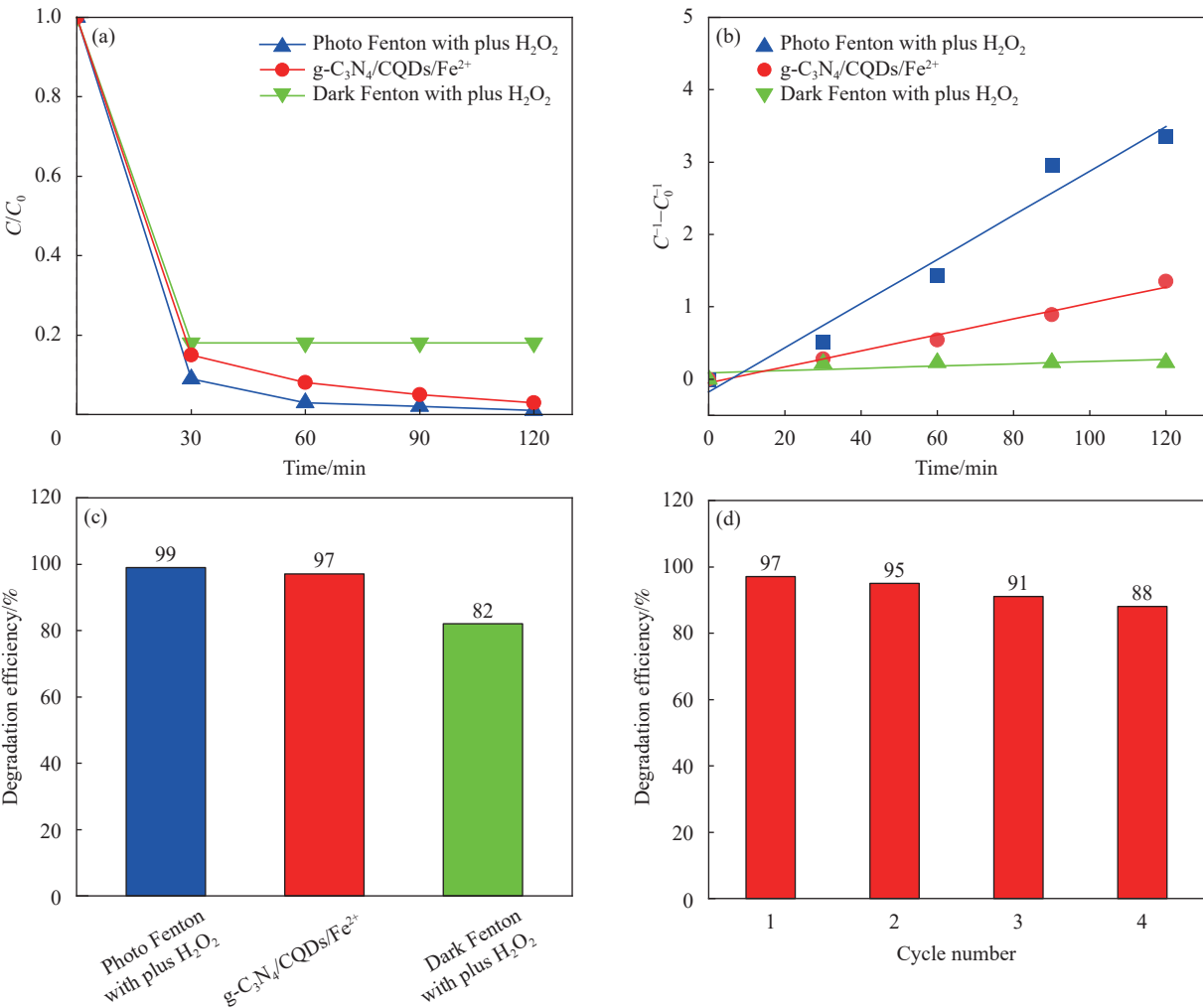


图 8 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系对比传统外加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 芬顿体系降解 OTC 的降解曲线 (a)、二级动力学方程 (b) 和降解效率 (pH=7, 0.36 mmol·L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 0.17 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (c) ; (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系降解 OTC 的稳定性测试结果

Fig. 8 Degradation curves (a), second-order kinetic equation (b) and degradation rate of OTC with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system compared with the traditional plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton system (pH=7, 0.36 mmol·L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 0.17 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (c) ; (d) Stability test results of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system for degradation of OTC

化剂的稳定性。由图 8(d) 可见，循环 4 次后，该体系仍保持较高的光催化活性，OTC 降解效率仅下降 9%，表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 具有良好的稳定性，在 4 次循环实验中能稳定地提供原位产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。在循环实验中，每个循环都添加了新的 Fe<sup>2+</sup>。

2.6 OTC 降解机制

利用 p-BQ、IPA、AgNO<sub>3</sub>、AO 分别捕获超氧自由基 (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、羟基自由基 (•OH)、光生电子 (e<sup>-</sup>) 和空穴 (h<sup>+</sup>)，对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>降解 OTC 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 过程进行活性物种捕获实验。图 9(a) 为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系降解 OTC 的活性物种捕获实验结果。当在光催化反应中加入 AO 时，光催化活性基本无变化，表示 h<sup>+</sup>不是该反应的主要活性物种。当 p-BQ 被添加到反应体

系中，光催化活性受到轻微抑制，一方面，由 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 降解 OTC 的结果可看出，•O<sub>2</sub><sup>-</sup>作为直接降解 OTC 的活性物种时无明显作用；另一方面，•O<sub>2</sub><sup>-</sup>作为中间物种参与生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的过程中占比较小 (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>+2H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的捕获实验相符 (图 9(b))，因此导致参与光芬顿降解过程中 •O<sub>2</sub><sup>-</sup>的作用较弱。而在 AgNO<sub>3</sub> 的存在下，降解速率急剧下降，这是由于捕获 e<sup>-</sup>使 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量急剧下降，导致该反应体系没有产生足够的 •OH 来降解 OTC，表明 e<sup>-</sup>是降解 OTC 的主要参与者。对于 IPA 存在的条件下，OTC 的降解效率也大幅度下降，表明 •OH 是降解 OTC 主要的直接活性物种。同时可以观察到，捕获 •OH 后，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量是基本无变

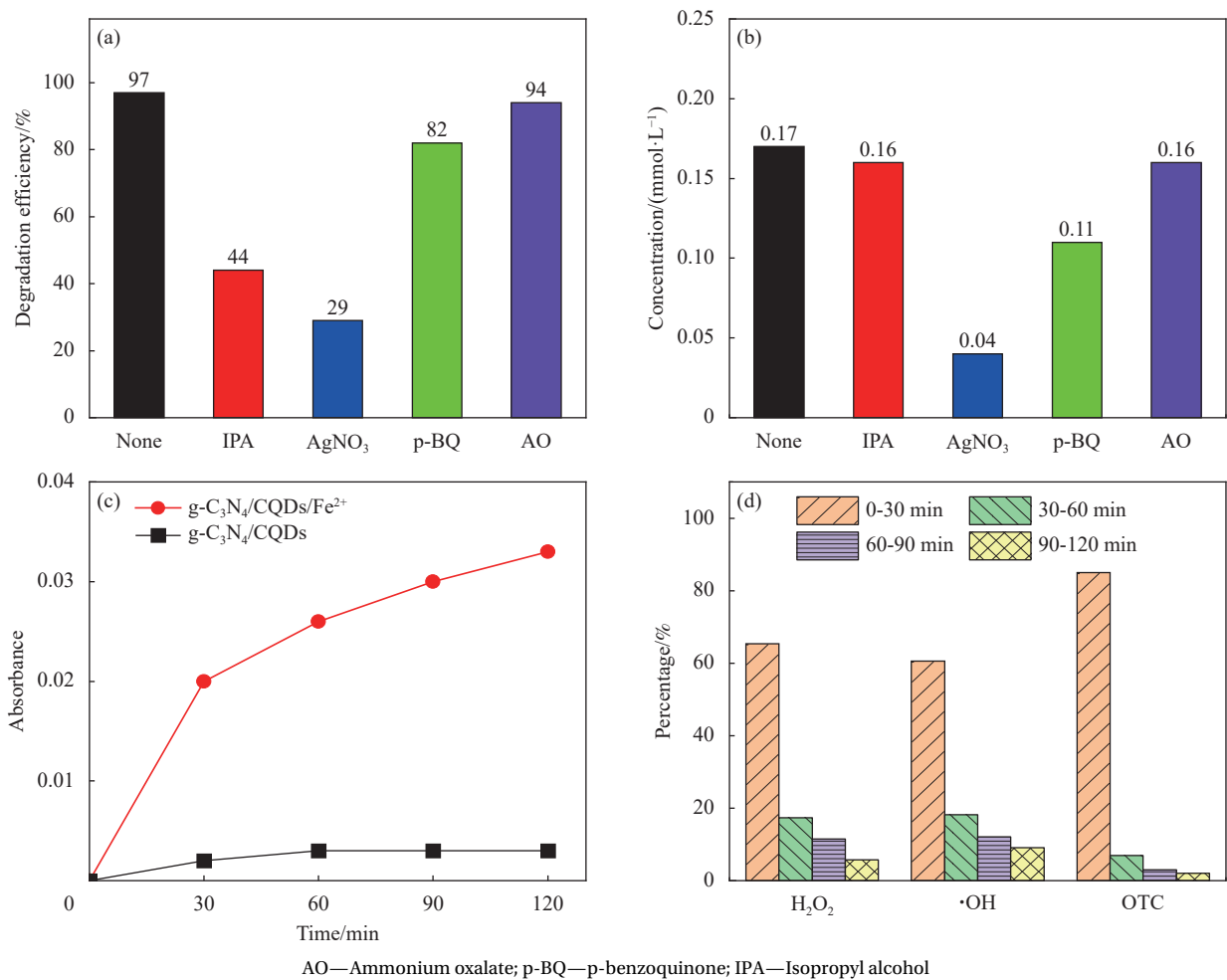


图9 不同捕获剂对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>降解 OTC 的影响 (a) 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的影响 (b); (c) •OH 的生成变化测定实验; (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系•OH 生成与 OTC 降解各时间段效果比例图

Fig. 9 Effects of different trapping agents on OTC degradation in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> (a) and production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs (b); (c) Experiment for the determination of changes in the generation of •OH; (d) Proportion of the results of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production capacity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs, the •OH generation capacity and the effect on degrading OTC of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> in each time period

化的,说明在原位生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的过程中, •OH 发挥的作用是可以忽略的。因此推测, •OH 主要由 Fe<sup>2+</sup> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 原位产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 构成的芬顿体系产生。

为了进一步验证 •OH 的产生来源,进行了 •OH 的生成变化测定实验。图 9(c) 可以发现无 Fe<sup>2+</sup> 时,光催化剂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 几乎不产生 •OH。但对于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> 光芬顿体系,随着反应的进行, •OH 含量逐渐增多,远远高于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 产生的,且 •OH 的生成量变化与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 反应过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量的变化曲线趋势基本吻合,表明 Fe<sup>2+</sup> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的结合有利于 •OH 的生成。同时将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> 体系 •OH 的生成及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> 光芬顿降解 OTC 三者各时间段的结果占比进

行了对比分析,由图 9(d) 可以看出 3 个体系的反应都主要发生在前 30 min,且每个时间段 3 个体系反应所占占比趋势均相似,这表明 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量越多,Fe<sup>2+</sup> 活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 就形成更多的 •OH,则 OTC 的降解效率也会相应地大幅度增加。以上结果再次证明 OTC 的降解是由 Fe<sup>2+</sup> 活化 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 原位产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成的。

基于上述结果,提出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> 光芬顿降解 OTC 的可能机制,如图 10 所示。光照激发使复合光催化剂 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs 的光生电子-空穴分离 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs+hν→g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs+e<sup>-</sup>+h<sup>+</sup>)。一方面,光生空穴氧化水产生氢质子 (4h<sup>+</sup>+2H<sub>2</sub>O→4H<sup>+</sup>+O<sub>2</sub>),另一方面,光生电子迁移到 CQDs 表面与吸附的氧气发生反应。其中,一部分光生电子

通过一步双电子反应 ( $\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$ ), 另一部分光生电子通过两步单电子反应路径生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_2+\text{e}^-\rightarrow\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^-+2\text{H}^++\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$ )。随后, 原位生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  被  $\text{Fe}^{2+}$  迅速还原, 产生大量的  $\cdot\text{OH}$  用于降解 OTC ( $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^-+\cdot\text{OH}$ )。此外, 在

光照的情况下,  $\text{Fe}^{3+}$  被一部分光生电子还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 促进  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的氧化还原循环 ( $\text{Fe}^{3+}+\text{e}^-\rightarrow\text{Fe}^{2+}$ )。最终, OTC 在  $\cdot\text{OH}$  及  $\text{h}^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  等活性自由基的作用下被迅速降解为中间体及  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{OTC}+\text{h}^+/\cdot\text{O}_2^-/\cdot\text{OH}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Intermediate products}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ )。

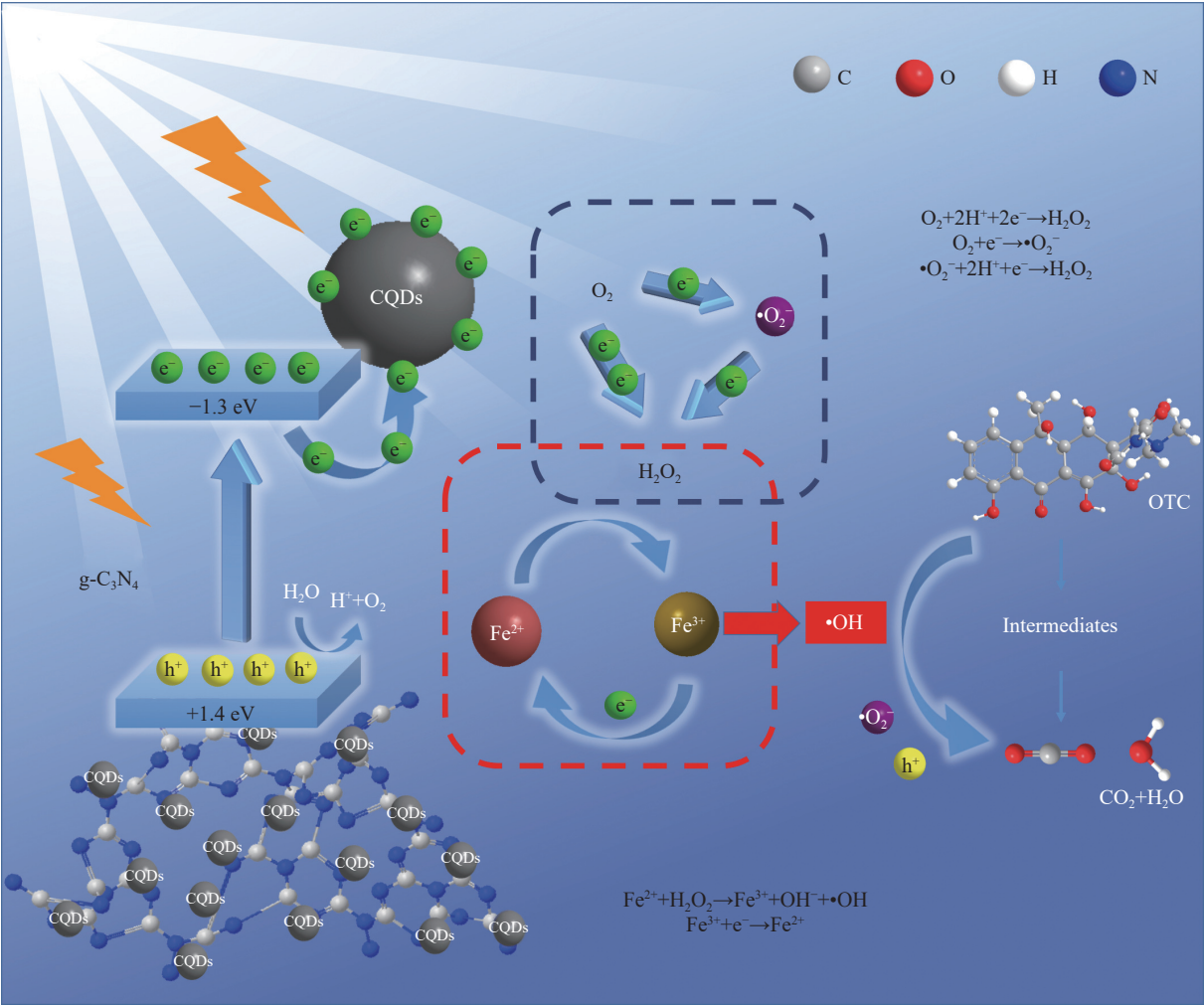


图 10 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系对 OTC 的降解机制

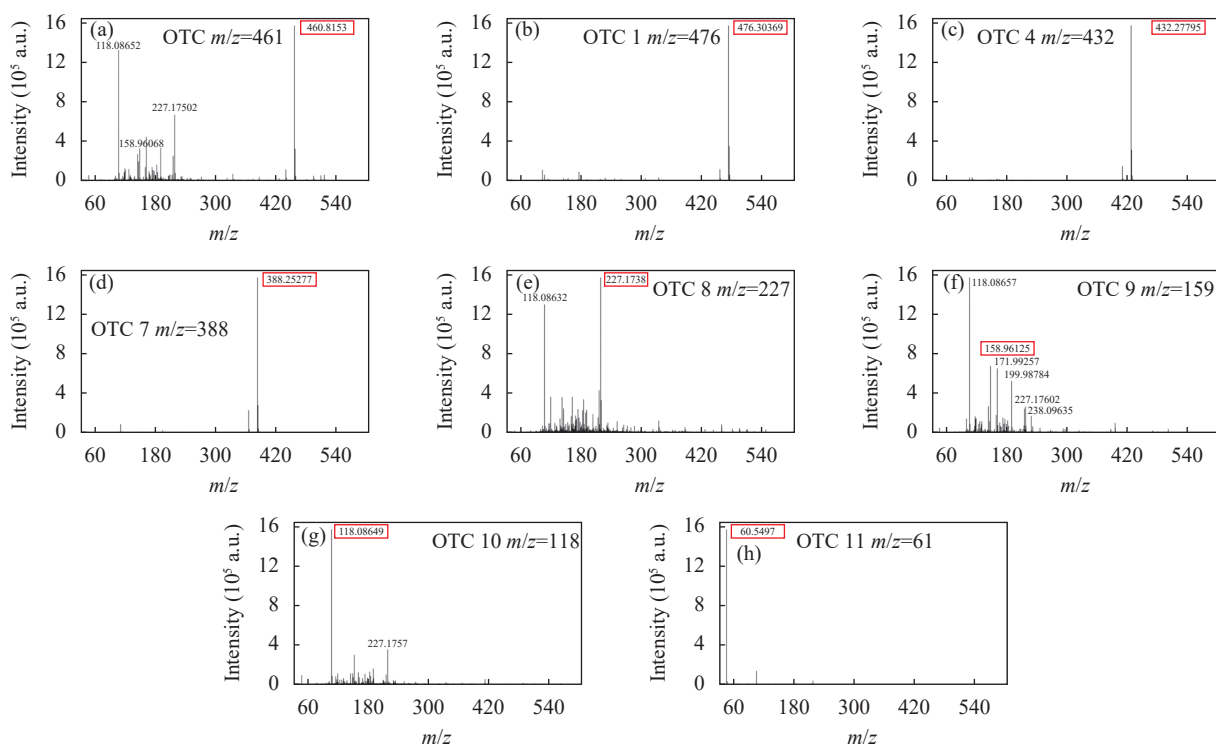
Fig. 10 Mechanism of degradation of OTC by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system

2.7 OTC 降解路径

为了更好地了解 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿体系对 OTC 的降解途径, 使用 LC-MS 检测降解反应过程的中间产物并推导出以下 OTC 降解的可能途径, 如图 11、图 12 所示。路径 1: 基于捕获实验结果及机制研究可知  $\cdot\text{OH}$  为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>光芬顿体系降解 OTC 的主要活性物种, 而芳香环是最有利于被  $\cdot\text{OH}$  攻击的靶位点之一<sup>[31]</sup>。因此, OTC 的芳香环首先被单羟基化转化形成 OTC 1,

随后, OTC 1 二次羟基化形成 OTC 2<sup>[31]</sup> 或者脱羰基形成 OTC 3。同样发现  $\cdot\text{OH}$  可以促进脱甲基化、脱水和去羟基化以破坏碳环结构<sup>[32]</sup>。因此推出路径 2: OTC 脱甲基化形成 OTC 4, 然后通过脱水、脱甲基、脱甲酰基和去羟基化形成 OTC 5<sup>[33]</sup>。路径 3: OTC 脱羰基形成的 OTC 6 通过 N-甲基的消除和开环反应导致 OTC 7 的产生<sup>[34]</sup>。然后 OTC 7 羟基化转化形成 OTC 3, 或者和 OTC 5 进一步碳环断裂, 活性基团逐渐被去除, 直至形成 OTC



图 11  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$ 体系对 OTC 的 HPLC-MS 和质谱分析Fig. 11 HPLC-MS and mass spectra of OTC by  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  system

$8^{[35]}$ 。最后在进一步的光芬顿氧化反应中, 经历开环、脱水和脱甲基反应产生了小分子有机化合物 (OTC 9~OTC 11) $^{[36-37]}$ , 最终可能转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。此外, 我们也发现基于芬顿反应降解 OTC 的路径更倾向于路径 1 $^{[33, 38-39]}$ , 而以上实验结果也证明  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿降解 OTC 的主要活性物种为  $\bullet\text{OH}$ , 与芬顿反应的主要活性物种是相同的, 因此推断该体系降解 OTC 的 3 条路径中, 路径 1 为更可能的降解路径。

## 2.8 毒性分析

通过研究空白组 (LB 培养基)、对照组 (LB 培养基+20 mg/L OTC 溶液) 和 4 组  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系 30、60、90 和 120 min 反应溶液 (LB 培养基+不同取样时间反应液) 对 *E. coli* 生长的抑制作用, 进而对  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系降解 OTC 不同时间产生中间产物的生物毒性进行对比。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  体系在不同时间段降解 OTC 的  $\text{OD}_{600}$  值如图 13 所示, 各组的  $\text{OD}_{600}$  值由小到大依次为对照组 (0.11) < 30 min  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  组 (0.31) < 60 min  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  组 (0.42) < 90 min  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  组 (0.46) < 120 min  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  组 (0.49) < 空白组 (0.61)。可见, 随着降解时间的增加,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿降解 OTC 产

生的中间产物对大肠杆菌的生长抑制作用显著降低, 表明  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿降解 OTC 的整个过程中产生中间产物的毒性是逐渐减小的。

## 3 结论

(1) 通过外加  $\text{Fe}^{2+}$  成功活化复合光催化材料石墨相氮化碳/碳量子点 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$ ) 原位生产的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 构建  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系, 解决了传统芬顿技术外加  $\text{H}_2\text{O}_2$  和窄 pH 值范围的限制。

(2)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系在催化剂  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}$  投加量为 120 mg, OTC 初始浓度为 20 mg/L,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为  $0.36 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH 为 7 时, OTC 的降解效率高达 97%, 基本能够达到传统芬顿降解 OTC 的效果。

(3) 通过自由基捕获、 $\bullet\text{OH}$  的生成变化测定实验及与  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成过程的对比等实验, 证明  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿降解土霉素 (OTC) 优异的活性主要来源于光芬顿过程产生的  $\bullet\text{OH}$ 。

(4) 在降解过程中  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CQDs}/\text{Fe}^{2+}$  光芬顿体系降解的中间产物主要由羟基化、脱甲基、脱水等形成, 并且随着时间的增长中间产物的毒性不断减小。

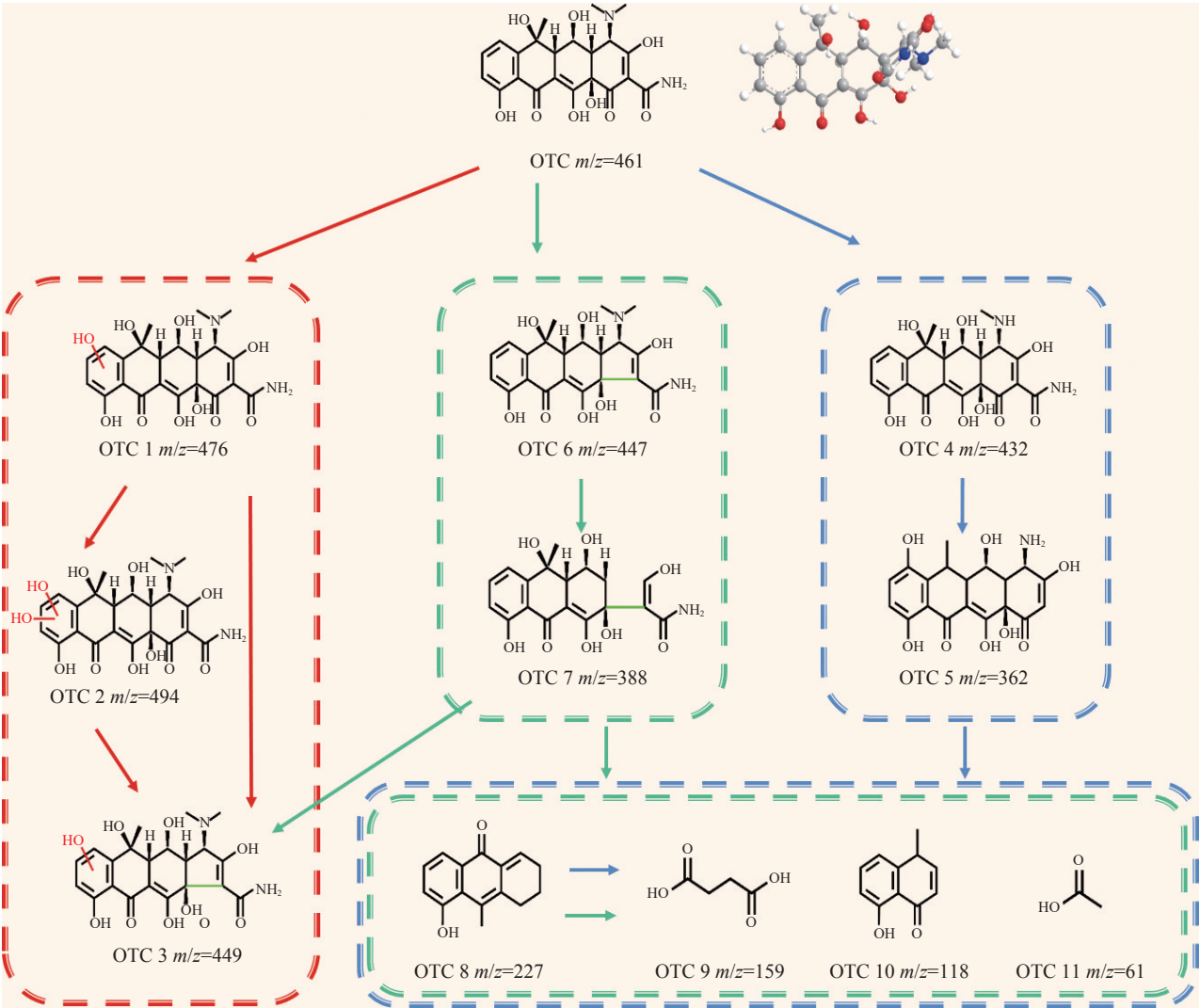


图 12 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系对 OTC 的降解途径

Fig. 12 Proposed degradation pathways of OTC by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system

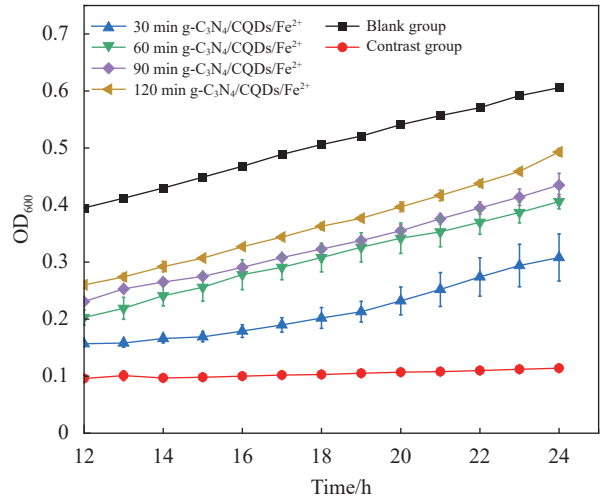


图 13 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup>体系在不同时间段降解 OTC 的光密度 (OD<sub>600</sub>) 值

Fig. 13 Optical density (OD<sub>600</sub>) values of degradation OTC at different time periods by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CQDs/Fe<sup>2+</sup> system

参考文献：

[ 1 ] WU S, ZHANG J M, XIA A, et al. Microalgae cultivation for antibiotic oxytetracycline wastewater treatment[J]. Environmental Research, 2022, 214: 113850.

[ 2 ] WANG J S, YI X H, XU X T, et al. Eliminating tetracycline antibiotics matrix via photoactivated sulfate radical-based advanced oxidation process over the immobilized MIL-88A: Batch and continuous experiments[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431(3): 133213.

[ 3 ] FANG G G, LI J L, ZHANG C, et al. Periodate activated by manganese oxide/biochar composites for antibiotic degradation in aqueous system: Combined effects of active manganese species and biochar[J]. Environmental Pollution, 2022, 300: 118939.

[ 4 ] VILLEGAS-GUZMAN P, GIANNAKIS S, RTIMI S, et al. A green solar photo-Fenton process for the elimination of

- bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 538-549.
- [5] LIU Y, ZHAO Y, WANG J L. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124191.
- [6] 于晓丹, 林鑫辰, 冯威, 等.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ @生物碳骨架复合材料的一步法制备及 UV-Fenton 催化性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(11): 2500-2506.
- YU Xiaodan, LIN Xincheng, FENG Wei, et al. One-step preparation and UV-Fenton properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ @bio-carbon composites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(11): 2500-2506(in Chinese).
- [7] LIU Y, FAN Q, WANG J L. Zn-Fe-CNTs catalytic in situ generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 166-176.
- [8] WANG Y J, SONG H M, CHEN J, et al. A novel solar photo-Fenton system with self-synthesizing  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Enhanced photo-induced catalytic performances and mechanism insights[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145650.
- [9] 张小玉, 曲干, 薛冬萍, 等. 碳基催化剂用于电催化氧还原生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研究进展: 策略、计算及实际应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(5): 24-46.
- ZHANG Xiaoyu, QU Gan, XUE Dongping, et al. Recent process of carbon-based catalysts for the production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by electrocatalytic oxygen reduction: Strategies, calculation and practical[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2023, 44(5): 24-46 (in Chinese).
- [10] ZHOU L, FENG J R, QIU B C, et al. Ultrathin g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheet with hierarchical pores and desirable energy band for highly efficient  $\text{H}_2\text{O}_2$  production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118396.
- [11] 罗一飞, 石建惠, 王辉, 等. pg- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CQDs 复合物可见光下光催化产过氧化氢的性能研究 [J]. *太原理工大学学报*, 2023, 54(2): 235-240.
- LUO Yifei, SHI Jianhui, WANG Hui, et al. Photocatalytic production of hydrogen peroxide by pg- $\text{C}_3\text{N}_4$ /CQDs composite under visible light[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology* 2023, 54(2): 235-240(in Chinese).
- [12] 罗一飞. 磷掺杂和碳量子点负载改性多孔石墨相氮化碳可见光产过氧化氢的性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- LUO Yifei. Performance of phosphorus-doped and carbon quantum dot-loaded modified porous graphitic phase carbon nitride for hydrogen peroxide production under visible light [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023(in Chinese).
- [13] CLARIZIA L, RUSSO D, DI SOMMA I, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 358-371.
- [14] TIAN S H, ZHANG J L, CHEN J, et al.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(37): 13333-13341.
- [15] JIANG Z Y, WANG L Z, LEI J Y, et al. Photo-Fenton degradation of phenol by  $\text{CdS}/\text{rGO}/\text{Fe}^{2+}$  at natural pH with in situ-generated  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 367-374.
- [16] 孙厚祥, 张立中, 张化冰. 复合材料  $\text{TiO}_2/\text{MCM}-41$  光催化降解四环素的研究 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(9): 119-125.
- SUN Houxiang, ZHANG Lizhong, ZHANG Huabing. Photocatalytic degradation of tetracycline by composite  $\text{TiO}_2/\text{MCM}-41$  [J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(9): 119-125(in Chinese).
- [17] YANG S B, GONG Y J, ZHANG J S, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [18] DI J, XIA J X, LI X W, et al. Constructing confined surface carbon defects in ultrathin graphitic carbon nitride for photocatalytic free radical manipulation[J]. *Carbon*, 2016, 107: 1-10.
- [19] TENG Z Y, LYU H Y, WANG C Y, et al. Bandgap engineering of ultrathin graphene-like carbon nitride nanosheets with controllable oxygenous functionalization[J]. *Carbon*, 2017, 113: 63-75.
- [20] ZHAO S, ZHAO X. Polyoxometalates-derived metal oxides incorporated into graphitic carbon nitride framework for photocatalytic hydrogen peroxide production under visible light[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 366: 98-106.
- [21] WANG M, JIN C Y, KANG J, et al.  $\text{CuO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  2D/2D heterojunction photocatalysts as efficient peroxymonosulfate activators under visible light for oxytetracycline degradation: Characterization, efficiency and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 128118.
- [22] ZHANG S, ZHAO S R, HUANG S J, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light by nano-hybrids of CoFe alloy nanoparticles and nitrogen-/sulfur-codoped mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130516.
- [23] 王松, 徐立新, 郭庆, 等. 纳米  $\text{Fe}-\text{TiO}_2$  可见光下光催化降解罗丹明 B[J]. *功能材料*, 2023, 54(4): 4150-4156.
- WANG Song, XU Lixin, GUO Qing, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by nano  $\text{Fe}-\text{TiO}_2$  under visible light[J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(4): 4150-

- 4156(in Chinese).
- [24] HU J, LI J, CUI J, et al. Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> photocatalysis-Fenton synergy degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121399.
- [25] WANG L, ALI J, WANG Z B, et al. Oxygen nanobubbles enhanced photodegradation of oxytetracycline under visible light: Synergistic effect and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124227.
- [26] HAN C H, PARK H D, KIM S B, et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment[J]. *Water Research*, 2020, 172: 115514.
- [27] 王旭, 陈熙, 徐新阳, 等. CQDs/TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及光催化降解抗生素 [J]. *环境化学*, 2022, 41(12): 3876-3885.  
WANG Xu, CHEN Xi, XU Xinyang, et al. Preparation of CQDs/TiO<sub>2</sub> composites and photocatalytic degradation of antibiotic wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(12): 3876-3885(in Chinese).
- [28] ZHANG Y, ZHOU M H. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 436-450.
- [29] SHI Y H, SUN Y S, JIN J N, et al. Strongly coupled FeOOH nanoparticles/O doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for visible-light-driven effective treatment of oxytetracycline hydrochlorides[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(22): 33722-33735.
- [30] SHI W L, SUN W, LIU Y N, et al. A self-sufficient photo-Fenton system with coupling in-situ production H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of ultrathin porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets and amorphous FeOOH quantum dots[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129141.
- [31] TRAN M L, NGUYEN C H, VAN TRAN T T, et al. One-pot synthesis of bimetallic Pt/nZVI nanocomposites for enhanced removal of oxytetracycline: Roles of morphology changes and Pt catalysis[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 111: 130-140.
- [32] HUO X Q, YI H, ALMATRAFI E, et al. Insights into Fenton-like oxidation of oxytetracycline mediated by Fe-doped porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanomaterials: Synthesis, performance and mechanism[J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(7): 1828-1841.
- [33] TANG S F, LI X, ZHANG C, et al. Strengthening decomposition of oxytetracycline in DBD plasma coupling with Fe-Mn oxide-loaded granular activated carbon[J]. *Plasma Science & Technology*, 2019, 21(2): 90-96.
- [34] GUSAIN R, KUMAR N, OPOKU F, et al. MoS<sub>2</sub> nanosheet/ZnS composites for the visible-light-assisted photocatalytic degradation of oxytetracycline[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 4721-4734.
- [35] GAO S Y, FENG D K, CHEN F, et al. Multi-functional well-dispersed pomegranate-like nanospheres organized by ultrafine ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals for high-efficiency visible-light-Fenton catalytic activities[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129282.
- [36] LAI C, MA D S, YI H, et al. Functional partition of Fe and Ti co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photo-Fenton degradation of oxytetracycline: Performance, mechanism, and DFT study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122546.
- [37] SUN H M, ZHOU T, KANG J N, et al. High-efficient degradation of oxytetracycline by visible photo-Fenton process using MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Performance and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121771.
- [38] PEREIRA J H O S, VILAR V J P, BORGES M T, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO<sub>2</sub> under natural and simulated solar radiation[J]. *Solar Energy*, 2011, 85(11): 2732-2740.
- [39] LIU Y Q, HE X X, FU Y S, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 229-239.