

引用:欧晓霞,韦梦兰,王艺濛,等. 玉米秸秆基生物质碳量子点修饰 $g-C_3N_4/BiVO_4$ 高效光降解左氧氟沙星[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(6):935-944.

Citation:OU Xiaoxia, WEI Menglan, WANG Yimeng, TENG Fei. Efficient photodegradation of levofloxacin by $g-C_3N_4/BiVO_4$ modified with carbon quantum dots from corn stalk[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(6):935-944.

文章编号 1672-6634(2025)06-0935-10

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025020009

玉米秸秆基生物质碳量子点修饰 $g-C_3N_4/BiVO_4$ 高效光降解左氧氟沙星

欧晓霞,韦梦兰,王艺濛,滕飞

(大连民族大学 环境与资源学院,辽宁 大连 116600)

摘要 采用简便水热合成法成功将玉米秸秆生物质碳量子点(CQDs)引入 $g-C_3N_4/BiVO_4$ (CN/BVO)体系。通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、紫外-可见漫反射光谱、光致发光和电化学等技术对材料的微观结构、形态、组成及光电化学性质进行了系列表征。结果表明,在模拟太阳光照射 180 min 内, CQDs 负载量为 20 mg 的 C20-CN/BVO 复合材料对左氧氟沙星(LEV)的去除率达 89.1%,其动力学常数分别为 $g-C_3N_4$ 、 $BiVO_4$ 和 CN/BVO 的 1.6、1.8 和 1.9 倍。三维激发-发射矩阵荧光光谱实验直观揭示了 LEV 的光催化降解过程。机理研究表明,光生空穴是 LEV 降解的主要活性物种。结合自由基捕获实验及能带理论,提出了全固态 Z 型电荷转移机制。本研究为设计 $g-C_3N_4$ 基异质结光催化剂提供了新思路,同时为抗生素污染的高效绿色治理提供了创新方案,有望推动该领域的技术进步。

关键词 石墨相氮化碳;钒酸铋;生物质碳量子点;左氧氟沙星;光催化

中图分类号 X703;O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



本文电子版文后含有增强出版内容。

Efficient photodegradation of levofloxacin by $g-C_3N_4/BiVO_4$ modified with carbon quantum dots from corn stalk

OU Xiaoxia, WEI Menglan, WANG Yimeng, TENG Fei

(School of Environment and Resources, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract A simple hydrothermal synthesis method was successfully employed to incorporate corn stover-derived biomass carbon quantum dots (CQDs) into the $g-C_3N_4/BiVO_4$ (CN/BVO) system. The materials were systematically characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence and electrochemical analysis to investigate their microstructure, morphology, composition and photoelectrochemical properties. Results showed that the C20-CN/BVO composite with 20 mg CQDs loading achieved 89.1% removal effi-

收稿日期:2025-02-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21477017);辽宁省科技计划联合计划(基金)项目(2023JH2/101800001)资助

通信作者:欧晓霞,女,汉族,博士,教授,研究方向:环境功能材料与环境光化学,E-mail:ouxiaoxia@dlnu.edu.cn.

ciency for levofloxacin (LEV) under simulated sunlight irradiation within 180 minutes. Its kinetic constant was 1.6, 1.8 and 1.9 times higher than those of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$, BiVO_4 and CN/BVO , respectively. Three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy visually revealed the photocatalytic degradation process of LEV. Mechanism studies indicated that photogenerated holes were the primary active species in LEV degradation. Combining radical quenching experiments and band structure analysis, a solid-state Z-scheme charge transfer mechanism was proposed. This study provides novel insights for designing $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based heterojunction photocatalysts and offers an innovative solution for efficient and green governance of antibiotic pollution, holding promising potential to advance technological progress in this field.

Keywords $g\text{-C}_3\text{N}_4$; BiVO_4 ; biomass carbon quantum dots; levofloxacin; photocatalysis

0 引言

在全球工业化与城市化快速发展的进程中,环境问题日益严峻,已成为制约人类可持续发展的核心挑战之一。其中,抗生素污染现象尤为突出,喹诺酮类抗生素因广谱抗菌特性被列为新污染物,其过量使用导致水环境残留显著增加,引发生态风险^[1]。左氧氟沙星(LEV)作为典型喹诺酮类抗生素,由于化学结构稳定难以被常规生物降解,同时传统吸附法存在再生困难与二次污染风险,化学氧化法成本高且反应条件严苛,同样难以高效去除。

在此背景下,高级氧化技术凭借强氧化性与高效降解能力成为研究热点。其中光催化氧化技术因太阳能驱动、温和反应条件及无二次污染等特性,在抗生素污染治理领域展现巨大潜力。二维层状结构的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料因具备三方面优势被广泛研究:其一,层状纳米薄片结构为光生载流子传输提供通道;其二,合适的能带结构可有效激发电子跃迁;其三,由非金属元素构成避免了金属离子污染^[2]。然而 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料仍存在局限,例如,光生载流子复合率高导致有效活性位点不足,光吸收范围集中于紫外区(仅占太阳光 4%),以及电荷迁移速率慢^[3]。

BiVO_4 的引入为解决上述问题提供了新思路,其窄带隙特性可将光吸收范围扩展至可见光区(占太阳光 43%),显著提升光能利用率^[4]。研究表明, BiVO_4 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带匹配结构可协同优化光吸收与载流子传输^[5-6]。在此基础上,碳量子点(CQDs)的引入可进一步提升催化活性。其中生物质 CQDs 因具备三方面优势备受关注:(1) 原料可再生(源自农林废弃物);(2) 表面富含含氧官能团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$);(3) 兼具电子传输与活性位点双重功能。梁栋等人^[7]采用玉米芯基 CQDs 改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,使二苯醚类除草剂降解效率提高 2.3 倍。石玉等人^[8]通过一步煅烧法制备的 CQDs/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂显示,CQDs 修饰可使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面电荷迁移速率提升 3 倍,载流子复合率降低 40%。

本研究采用玉米秸秆基生物质 CQDs,通过绿色简便的水热合成工艺构建 CQDs- $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ (CQDs-CN/BVO)复合体系。结合 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)、光致发光(PL)和电化学等表征手段,系统解析了材料的物相组成、微观形貌、光吸收特性及电荷迁移机制。在模拟太阳光及可见光条件下,系统评估了 LEV 的降解性能,分析了初始浓度对催化活性的影响,并通过自由基淬灭实验明确了体系中的关键活性物种。

1 实验部分

实验所用试剂均为分析纯,具体材料与试剂信息见支撑材料。

1.1 光催化剂的制备

1.1.1 CQDs 的制备。将 5 g 玉米秸秆粉末分散于 80 mL 去离子水中,超声处理 30 min。转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬高压反应釜中,在 180 °C 下水热反应 6 h。自然冷却后,离心收集上清液(金黄色液体),依次通过 0.22 μm 滤膜过滤及 1 000 u 透析袋透析 36 h。最终冷冻干燥得到 CQDs 粉末。

1.1.2 g-C₃N₄ 的制备。g-C₃N₄ 合成参照本课题组前期方法^[9]:将 10 g 三聚氰胺置于 50 mL 带盖坩埚中,移入箱式炉中心区域。以 10 °C/min 升温至 550 °C,保温煅烧 4 h。自然冷却后研磨黄色固体 g-C₃N₄,命名为 CN。

1.1.3 CQDs/CN/BiVO₄ 复合材料的制备。采用简单水热法合成 CQDs/CN/BiVO₄ 复合材料,合成路线如图 1 所示。具体步骤如下,将 2.425 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解于 30 mL HNO₃ 溶液(2 mol/L),得到溶液 A。同时,将 0.585 g NH₄VO₃ 溶解于 30 mL NaOH 溶液(2 mol/L),得到溶液 B。将溶液 A 逐滴加入溶液 B 中,剧烈搅拌 30 min 后调节 pH 至 7,得到黄色悬浮液。依次加入 0.460 g 的 CN 粉末和不同质量 CQDs (10、20 和 30 mg)粉末,继续搅拌 1 h 后转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,于 180 °C 水热反应 10 h。离心收集沉淀,去离子水和乙醇洗涤后 80 °C 干燥过夜,分别命名为 CQDs(10 mg)/CN/BiVO₄ (C10-CN/BVO),CQDs(20 mg)/CN/BiVO₄ (C20-CN/BVO),CQDs(30 mg)/CN/BiVO₄ (C30-CN/BVO)。纯 BiVO₄ (BVO)及 CN/BVO(摩尔比 1:1)通过相同工艺制备,仅不添加 CN/CQDs 和 CQDs。



图 1 玉米秸秆基 CQDs/CN/BiVO₄ 复合材料制备流程

Fig. 1 Preparation process of corn straw based CQDs/CN/BiVO₄ composites

1.2 材料表征

材料物相、形貌、电化学分析等详细信息见支撑材料。

1.3 光催化降解实验

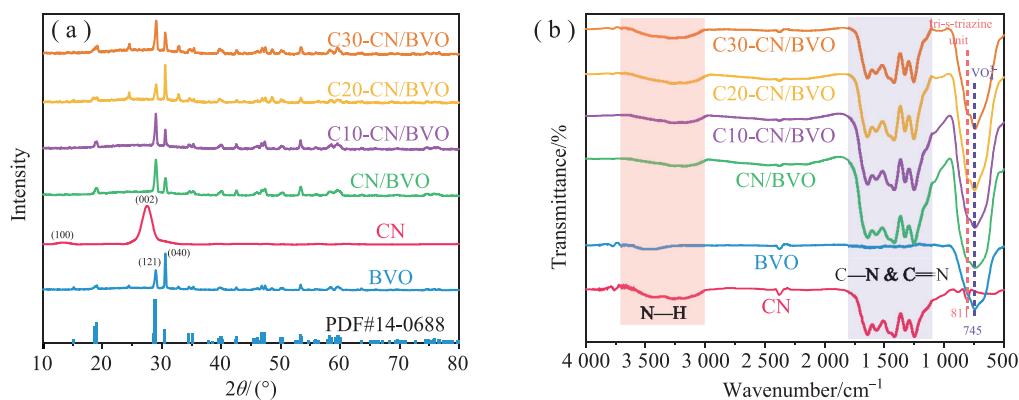
为了评估合成光催化剂在模拟太阳光、可见光和自然阳光下对 LEV 的光催化效率,实验采用 300 W 氙灯(CEL-HXF300,CEAULIGHT)作为模拟光源,配备 420 nm 滤光片以消除紫外光。实验具体步骤可见于支撑材料。此外,采用拟一级反应动力学模型对降解过程进行了描述,方程为 $\ln(C_0/C_t) = kt$,其中 k 、 t 、 C_0 、 C_t 分别为动力学常数、反应时间、开始时 LEV 的浓度、 t 时间时 LEV 的浓度。最后,为研究材料的稳定性,收集第一次实验溶液离心后的沉淀,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,在 60 °C 烘箱中烘干后再次测试,循环 3 次,分析材料光催化性能的稳定程度。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

通过 XRD 表征分析样品的物相[图 2(a)]。纯 CN 在 13.1°和 27.6°处出现特征峰,分别对应于三嗪单元面内重复结构和共轭芳环的层间堆叠^[10]。纯 BVO 的 XRD 图谱与单斜白钨矿 BVO 结构的标准卡(PDF #14-0688)高度吻合,其特征峰在 15.1°、18.6°、18.9°、28.9°、30.5°、34.5°、35.2°、39.8°、42.4°、46.7°、47.3°、50.3°、53.3°、58.4°和 59.4°分别对应于(020)、(110)、(011)、(121)、(040)、(200)、(002)、(211)、(051)、(240)、(042)、(202)、(161)、(321)和(123)晶面。值得注意的是,(121)与(040)晶面峰强比与标准卡存在差异^[11-12],这与水热工艺促进(040)晶面暴露有关,SEM 表征进一步验证了该现象[图 3(b)]。二元 CN/BVO 复合材料中,BVO 的(040)峰强因 CN 覆盖而减弱。CQDs 因负载量低未在 XRD 中显现,且添加不同 CQDs 量(10~30 mg)的复合材料均未出现杂峰,表明 CQDs 的引入未改变 CN/BVO 的晶体结构。

表面官能团通过 FT-IR 表征〔图 2(b)〕。3 000~3 700 cm^{-1} 区域的宽峰归属于 N—H 键的拉伸振动^[10]。纯 CN 在 806 cm^{-1} 处的特征峰对应于 g- C_3N_4 三嗪单元的呼吸振动^[13]。1 200~1 700 cm^{-1} 区域的多重峰归因于 C—N 和 C=N 杂环的特征拉伸振动模式^[13-14]。纯 BVO 在 728 cm^{-1} 处的峰归因于 VO_4^{3-} 的反对称拉伸振动^[10]。CN/BVO 复合光催化剂的 FT-IR 光谱呈现出 BVO 和 CN 对应的特征峰,证实二者成功复合。此外,CQDs/CN/BiVO₄ 的 FT-IR 光谱与 CN/BVO 高度相似,表明 CQDs 的引入未改变原有官能团结构。

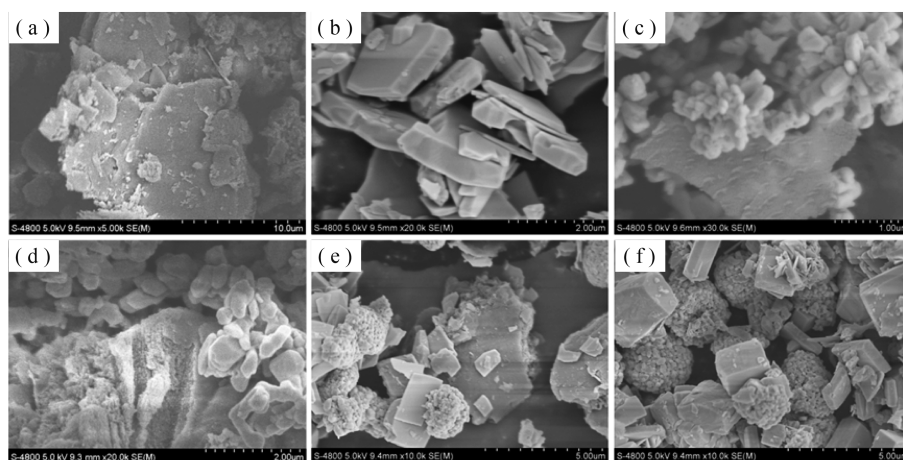


注:(a) XRD 图谱;(b) FT-IR 光谱。

图 2 CN、BVO、CN/BVO 和不同 CQDs 添加量的 CN/BVO 复合材料的 XRD 图谱和 FT-IR 光谱

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR spectrum of CN, BVO, CN/BVO and CN/BVO Composites with different CQDs content

材料形貌通过 FESEM 进行表征(图 3)。纯 CN 呈现二维层状结构,边缘粗糙〔图 3(a)〕。纯 BVO 为表面光滑的不规则十面体单晶,(040)和(110)晶面被高度暴露〔图 3(b)〕,与 XRD 结果一致。二元 CN/BVO 复合材料中,块状 BVO 紧密生长于 CN 纳米片表面。CQDs 引入后,复合材料形貌随 CQDs 含量增加逐渐粗糙化,BVO 晶体由块状聚集成花球状,同时与 CN 纳米片形成紧密异质界面,这有利于电荷分离与迁移。



注:(a) CN;(b) BVO;(c) CN/BVO;(d~f) 不同 CQDs 添加量的 CN/BVO 复合材料。

图 3 样品的 FESEM 图像

Fig. 3 FESEM images of samples

2.2 光电化学分析

通过 UV-Vis DRS 表征样品的光学性能〔图 4(a)〕。纯 CN 与 BVO 的吸收边分别位于 460 和 530 nm,与文献报道一致^[11]。与纯 CN 相比,二元光催化剂 CN/BVO 的最大吸收边波长向长波方向移动,三元 CQDs-CN/BVO 的吸收边分别从 520 nm 红移至 560 nm,表明异质的结形成拓宽了光响应范围。采用 Tauc 方程计算带隙能:

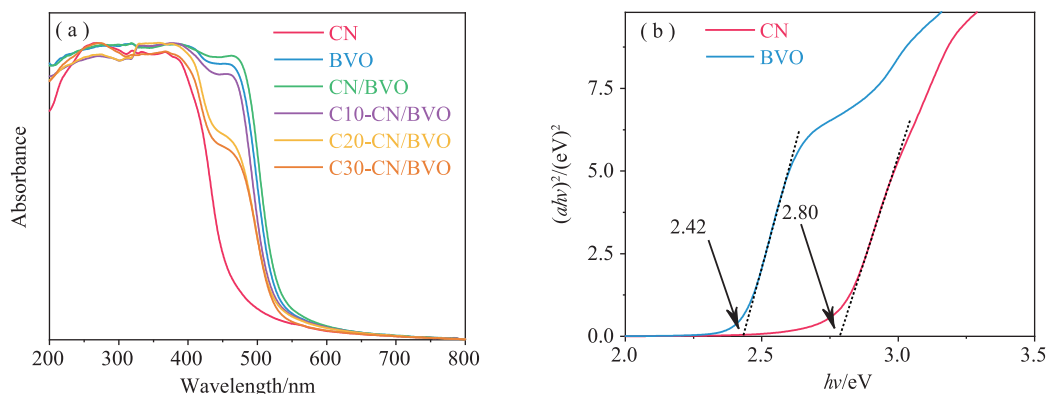
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

式中, α 、 h 、 ν 、 A 和 E_g 分别为吸收系数、普朗克常数、光频、常数和带隙能。 n 值的选择取决于半导体的光学跃迁特性。CN 和 BVO 均属于直接跃迁半导体($n=1/2$)^[15]。如图 4(b)所示, CN 和 BVO 的 E_g 分别为 2.80 和 2.42 eV, 与文献值吻合^[15-16]。为了进一步研究光生载流子在异质结中的分离和转移, 计算了 CN 和 BVO 的导带(CB)和价带(VB)位置。CN 和 BVO 的价带电位(E_{VB})和导带电位(E_{CB})可以通过以下公式进行计算:

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g, \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g, \quad (3)$$

式中 X 为电负性; E^e 为氢尺度上自由电子的能量[4.5 eV vs. NHE(标准氢电极)]^[17]。CN 和 BVO 的 X 值分别为 4.73 和 6.16 eV^[16,18]。计算得 CN 的 $E_{VB} = -1.17$ eV 和 $E_{CB} = 1.63$ eV, BVO 的 $E_{VB} = 0.45$ eV 和 $E_{CB} = 2.87$ eV(vs. NHE)。CN 和 BVO 的能带结构如图 S1(a)所示。M-S 测试[图 S1(b)]显示材料均为 n 型半导体, CN 和 BVO 的平带电位 E_{fb} 为 -1.17 和 -0.37 eV(vs. Ag/AgCl)。利用方程 $E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197$ ^[19], 将 CN 和 BVO 的 E_{fb} 分别转换为 -0.83 和 -0.17 eV(vs. NHE)。普遍认为 n 型半导体的 E_{fb} 比 E_{CB} 值高 0.2 eV^[11]。因此, 转换后的 CN 和 BVO 的 E_{CB} 值分别为 -1.17 和 -0.37 eV。 E_{VB} 可由式(4)确定, CN 和 BVO 的 E_{VB} 分别为 1.63 和 2.05 eV。因此, 由此确定的 CN 的 E_{CB} 和 E_{VB} 与理论计算值吻合, 而 BVO 的结果也与之报道一致^[20]。



注: (a) CN、BVO、CN/BVO 和不同 CQDs 添加量的复合材料的 UV-Vis DRS 图谱; (b) CN 和 BVO 的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线。

图 4 样品的 UV-Vis DRS 图谱和 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra and plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of samples

光生电荷迁移行为通过 PL 光谱($\lambda_{ex}=350$ nm)分析(图 5)。PL 强度与载流子复合率呈正相关, 较高的发射强度通常对应较低的电荷分离效率及催化活性。纯 CN 表现出最强的 PL 发射强度, 表明其电荷复合严重; 纯 BVO 的 PL 发射强度最弱。CN/BVO 异质结的 PL 信号显著低于 CN, 证实异质结构能够有效地抑制电荷复合。CQDs 的引入进一步降低复合材料的 PL 发射强度, 表明其作为电子传输媒介促进了电荷分离。

光催化活性通过瞬态光电流[图 6(a)]和电化学阻抗[图 6(b)]分析评估。三元复合材料的光电流强度均高于 BVO, 但低于 CN, 表明 CQDs 的引入提升了载流子分离效率, 这与文献报道的 BiVO₄/g-C₃N₄ 体系一致^[19]。EIS 奈奎斯特图显示, C20-CN/BVO 的阻抗弧半径最小, 对应最低的电荷迁移电阻。结果表明, CQDs 的引入通过增强光电流响应和降低电荷迁移阻力, 显著提升了光催化性能。

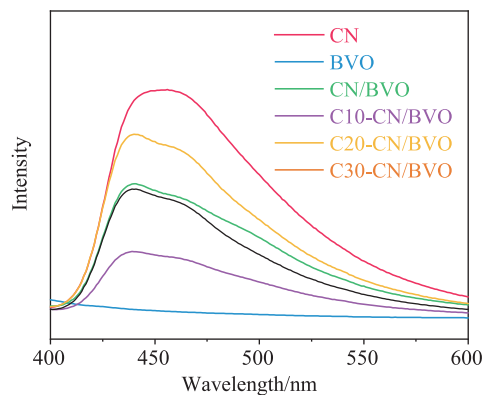
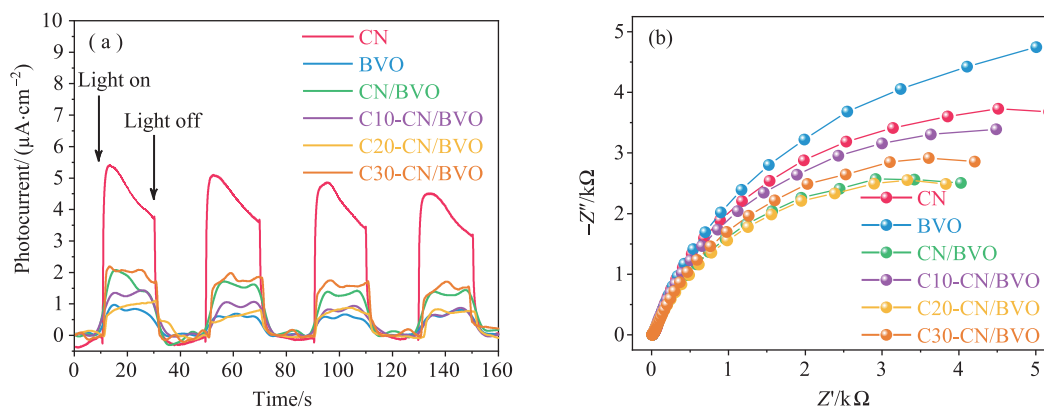


图 5 CN、BVO、CN/BVO 和不同 CQDs 添加量的复合材料的 PL 光谱

Fig. 5 PL spectra of CN, BVO, CN/BVO and composites with different CQDs content

2.3 光催化活性评价

光催化性能通过模拟太阳光及可见光下的 LEV 降解实验评估(图 7)。吸附平衡阶段, CN、BVO、CN/BVO 及三元复合材料的吸附率分别为 1.4%、3.8%、3.0%、2.0%、5.3% 和 6.5%, 随 CQDs 含量增加呈现上升趋势。值得注意的是, CN/BVO 在模拟太阳光下的降解效率低于纯 CN 和 BVO, 表明异质结形成未显著提升活性物种生成。CQDs 引入后, 三元复合材料降解效率呈现火山型曲线, 其中 C20-CN/BVO 表现最佳: 模拟太阳光下 180 min 降解率达 89.1%, 分别为 CN、BVO 和 CN/BVO 的 1.2、1.2 和 1.3 倍。动力学分析显示 C20-CN/BVO 的速率常数 k 值(0.0122 min^{-1})较 CN(0.0075 min^{-1})、BVO(0.0069 min^{-1}) 和 CN/BVO(0.0063 min^{-1}) 提升了 1.6~1.9 倍。可见光下实验结果与模拟太阳光一致, C20-CN/BVO 的 k 值显著优于其他材料。初始浓度实验表明, 当 LEV 浓度从 10 mg/L 增至 20 mg/L 时, C20-CN/BVO 的降解率从 92.8% 降至 86.0%, 仍保持较高催化效能, 归因于 CQDs 促进的高效电荷分离机制, 为实际应用提供了浓度适应性保障。



注: (a) 瞬态光电流响应曲线; (b) EIS Nyquist 图。

图 6 CN、BVO、CN/BVO 和不同 CQDs 添加量的 CN/BVO 复合材料的瞬态光电流响应曲线和 EIS Nyquist 图

Fig. 6 Transient photocurrent response curves and EIS Nyquist diagrams of CN, BVO, CN/BVO and CN/BVO composites with different CQDs additions

循环稳定性测试(图 S2)显示, C20-CN/BVO 在 3 次循环后 LEV 降解率从 89.1% 微降至 87.8%, 表明三元复合材料结构稳定且结合紧密。降解率降低主要归因于催化剂回收过程中的物理损耗及活性位点占据, 材料自身无明显化学损耗, 展现出良好的循环使用性能。

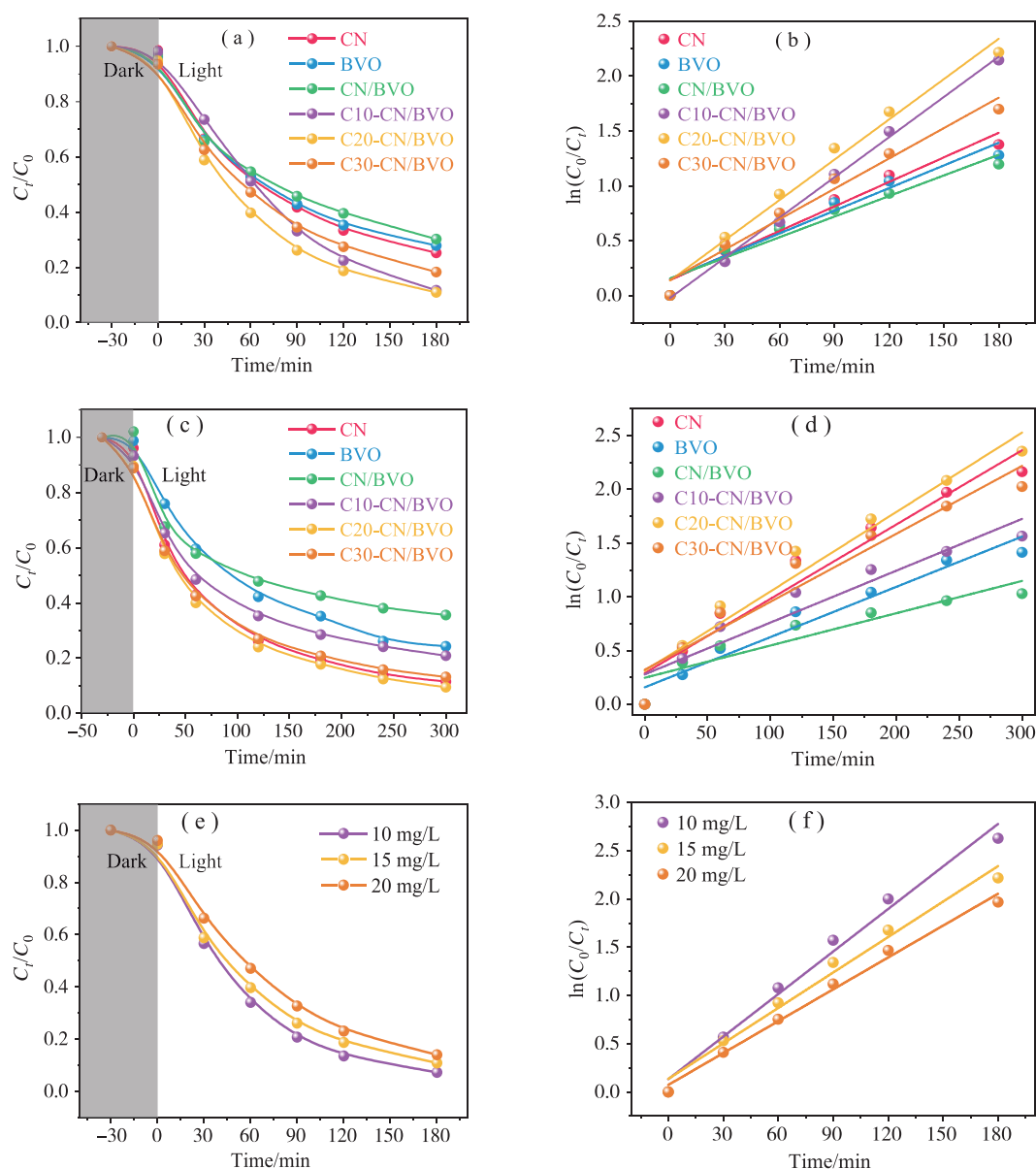
2.4 光催化机理

荧光光谱分析采用三维激发-发射矩阵荧光光谱(3D EEMs)监测 LEV 降解过程(图 8)。初始 LEV 溶液在 $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (200 \sim 400 \text{ nm})/(400 \sim 600 \text{ nm})$ 区域呈现类腐殖质荧光特征, 包含两个主峰($E_{\text{x}}/E_{\text{m}} = 285/460 \text{ nm}$ 和 $E_{\text{x}}/E_{\text{m}} = 330/460 \text{ nm}$)^[21-22]。吸附平衡后荧光强度轻微降低, 归因于催化剂的物理吸附作用。光照后荧光信号显著淬灭并向短波方向偏移, 表明活性物种与 LEV 分子发生反应。120 min 光照后, 原主峰消失并形成弱荧光信号($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = (200 \sim 300 \text{ nm})/(325 \sim 425 \text{ nm})$), 对应小分子中间体的生成。随着光照时间延长, 荧光强度持续衰减, 最终矿化为 CO_2 、 H_2O 及低分子量化合物。该结果与 LEV 降解实验高度吻合, 证实 C20-CN/BVO 具有高效矿化能力。

自由基淬灭实验采用 IPA、VC 和 EDTA-2Na 分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h^+)的捕获剂。结果表明, 添加 EDTA-2Na 和 VC 后, C20-CN/BVO 的 LEV 降解率分别降至 48.8% 和 54.6%, 表明 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性物质, 其中 h^+ 起主导作用, 而 $\cdot\text{OH}$ 的单独作用不显著(添加 IPA 后降解率仅下降 2.3%)。值得注意的是, 根据前述的降解实验和降解机制推断发现, $\cdot\text{OH}$ 与其他活性物质之间存在的协同作用极大促进光催化反应的进行。

结合 LEV 降解实验、自由基捕获实验结果以及能带结构分析, 构建了 CQDs-CN/BVO 光催化降解 LEV 的潜在电荷分离与转移机理。在光照条件下, 当半导体光催化剂吸收等于或大于其带隙的能量时, CN

和 BVO 中 VB 的电子被激发跃迁至 CB,在 VB 中形成空穴^[23]。在传统的 II 型异质结中,由于 CN(-1.17 eV vs. NHE)的 CB 位置更负,CN 的 CB 中电子迁移到 BVO 的 CB(0.45 eV vs. NHE)。相反,BVO 的 VB 中光生空穴向相反方向转移,从 BVO 的 VB 向 CN 的 VB 迁移。这一过程使光生载流子的有效分离成为可能,促进了载流子在异质结内的有效输运。有趣的是,由于 BVO 的 E_{CB} (0.45 eV vs. NHE)比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 电位(-0.33 eV vs. NHE)更正,积累在 BVO CB 上的光生电子不能将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基^[24-25]。同时,由于 CN 的 E_{VB} (1.63 eV vs. NHE)低于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (2.40 eV vs. NHE)^[4]和 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (2.72 eV vs. NHE)^[26]对应的氧化还原电位,CN 的 E_{VB} (1.63 eV vs. NHE)不能氧化 OH^- 和 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。显然,传统的电荷转移模式与捕获实验结果不一致。因此,传统的 II 型异质结不适合解释 CQDS-CN/BVO 光催化体系的反应机理。如图 10 所示,全固态 Z 型异质结构的电子转移模式可能更加符合 CQDS-CN/BVO 光催化体系。其中,由于能带结构的差异,BVO 上的光生电子向 CN 的 VB 位置迁移,并与 CN 上的光

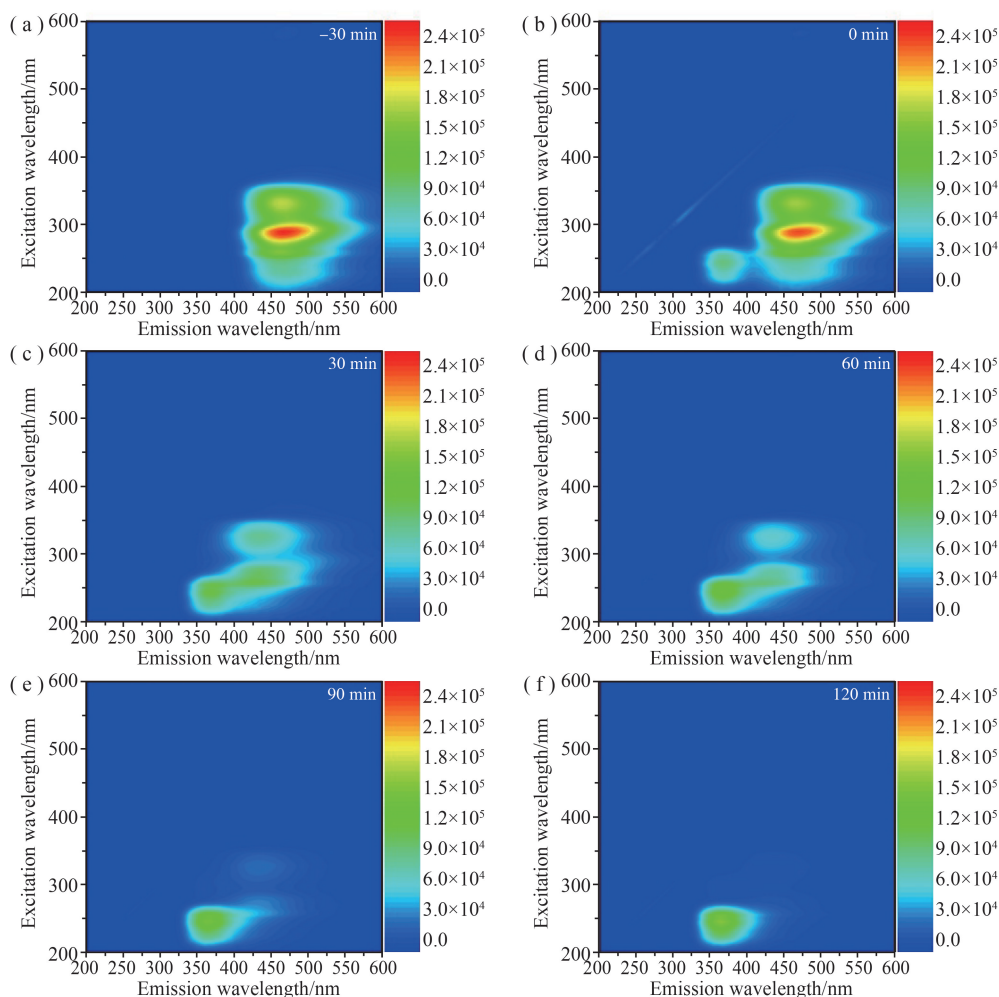


注:不同光催化剂对 LEV 光催化降解;在模拟太阳光条件下,(a) 降解曲线和(b) 拟一级动力学曲线;在可见光条件下,(c) 降解曲线和(d) 拟一级动力学曲线;(e) C20-CN/BVO 在模拟太阳光下对不同浓度 LEV 的效率曲线及(f) 拟一级动力学曲线。

图 7 光催化性能在模拟太阳光及可见光条件下的 LEV 降解实验评估

Fig. 7 Evaluation of photocatalytic performance for LEV degradation under simulated sunlight and visible light conditions

生空穴复合,而由于引入了高导电性的 CQDs 电子媒介,它能够将 BVO 的 CB 上的光生电子捕获,并且转移到 CN 的 VB,并与 CN 的 VB 上的空穴复合,促进了载流子复合,这种电荷转移机制导致了大量的光生电子和空穴分别在 CN 导带和 BVO 价带上积聚,提高了 CQDs/CN/BVO 的光生载流子分离效率,同时使其禁带宽度降低,提高了对可见光的吸收能力。此外,CN(-1.17 eV vs. NHE)的 CB 中积累的电子高于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 eV vs. NHE),能将溶解的 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。同时,BVO 的 VB 中富集的空穴(2.87 eV vs. NHE)高于 $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ (2.40 eV vs. NHE)和 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ (2.72 eV vs. NHE),空穴可以氧化 OH^- 和 H_2O ,生成 $\cdot\text{OH}$ 。结果表明,这种全固态 Z 型电荷转移路径不仅有利于体系中载流子的分离效率,而且保留了较强的氧化还原能力,从而显示出较高的光催化性能。基于以上讨论,可以得出构建的 CQDs/CN/BVO 光催化体系显著促进了大量活性物种的产生。最后,在不同活性物种的协同作用下,LEV 被充分降解。



注:(a) -30 min ; (b) 0 min ; (c) 30 min ; (d) 60 min ; (e) 90 min ; (f) 120 min 。

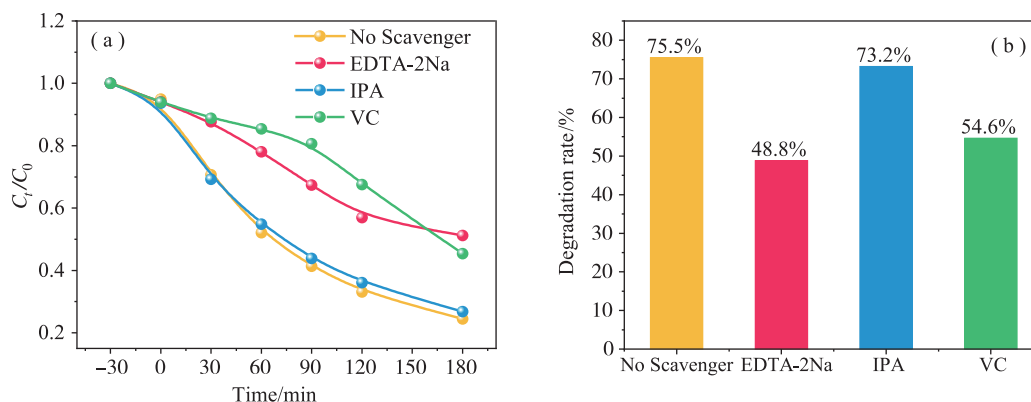
图 8 C20-CN/BVO 体系中 LEV 在不同反应时间的 3D EEMs

Fig. 8 3D EEMs of LEV in C20-CN/BVO system at different reaction times

3 结论

本文通过水热合成法成功制备了生物质 CQDs 修饰的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ 异质结光催化剂。采用一系列手段对样品的理化性质进行了表征。结果表明,CQDs 凭借其丰富的表面官能团、优异的光致发光特性及电子传输能力,显著促进了光生载流子的分离与迁移,并拓宽了光吸收范围。其中,C20-CN/BVO 表现出最优催化性能,在模拟太阳光下 180 min 对 LEV 的降解率达 89.1% ,其动力学常数分别为纯 CN、BVO 及 CN/BVO 的 1.6、1.8 和 1.9 倍。可见光条件下该材料仍保持高效降解性能,3D EEMs 实验直观揭示了 LEV 的降解过程。自由基捕获实验证实光生空穴为主要活性物种。结合能带结构分析,提出全固态 Z 型电荷转移

机制:CQDs 作为电子媒介,促进 BVO 导带电子与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 价带空穴复合,使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导带电子和 BVO 价带空穴分别富集,既保持了强氧化还原能力,又提升了载流子分离效率。本研究为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基异质结设计及对抗生素污染的治理提供了新思路。



注:(a) 光催化降解 LEV 的影响;(b) 对应的降解速率。

图9 不同捕获剂对 $\text{C}20\text{-CN}/\text{BVO}$ 光催化降解 LEV 的影响及对应的降解速率

Fig. 9 The effect of different traps on the photocatalytic degradation of LEV by $\text{C}20\text{-CN}/\text{BVO}$ and the corresponding degradation rate

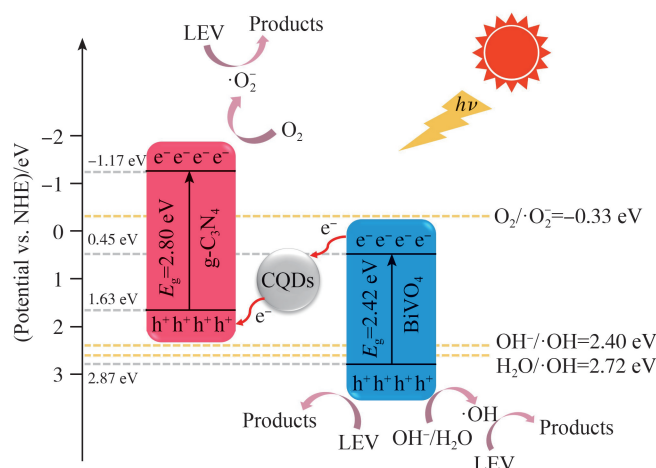


图10 $\text{CQDs}/\text{CN}/\text{BVO}$ 光催化体系下 LEV 降解机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of LEV degradation mechanism under $\text{CQDs}/\text{CN}/\text{BVO}$ photocatalysis system

参 考 文 献

- [1] ZHU P, LUO D, LIU M, et al. Flower-globular $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ with a dual Z-scheme heterojunction for highly efficient degradation of antibiotics under visible light[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121503.
- [2] 王智皓, 龙腾文, 冯建光, 等. SiC 量子点敏化 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光阴极在光催化燃料电池中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(4): 78-88.
- [3] 李星杰, 孙玮, 明邱焱, 等. 硫掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备及其光催化产氢性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, 37(1): 70-75.
- [4] CHEN F, YANG Q, WANG Y, et al. Novel ternary heterojunction photocatalyst of Ag nanoparticles and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheets co-modified BiVO_4 for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 133-147.
- [5] LI Z, JIN C, WANG M, et al. Novel rugby-like $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ core/shell Z-scheme composites prepared via low-temperature hydrothermal method for enhanced photocatalytic performance[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 232: 115937.
- [6] GAO Y, SUN L, BIAN J, et al. Accelerated charge transfer of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ Z-scheme 2D heterojunctions by controllably introducing phosphate bridges and Ag nanocluster co-catalysts for selective CO_2 photoreduction to CO [J]. Applied Surface Science, 2023, 610:

155360.

- [7] 梁栋,魏志娜,王磊,等. 碳量子点修饰 $g-C_3N_4$ 缓解二苯醚类除草剂污染[J]. 环境化学,2024,43(4): 1234-1243.
- [8] 石玉,陈芳艳,唐玉斌,等. 碳量子点/ $g-C_3N_4$ 复合光催化剂的制备及光催化降解四环素性能[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版),2020,34(2): 90-96.
- [9] 陈璞,欧晓霞,赵可,等. $In_2S_3/g-C_3N_4$ 复合光催化剂的制备及其光催化降解四环素[J]. 硅酸盐通报,2023,42(1): 310-318.
- [10] LI X, CHEN T, QIU Y, et al. Magnetic dual Z-scheme $g-C_3N_4/BiVO_4/CuFe_2O_4$ heterojunction as an efficient visible-light-driven peroxy-monosulfate activator for levofloxacin degradation[J]. Chemical Engineering Journal,2023,452: 139659.
- [11] CHEN P, OU X, XIA C, et al. Construction of dual Z-scheme $g-C_3N_4/BiVO_4(040)/In_2S_3$ photocatalyst for efficient photocatalytic degradation and sterilization under solar light irradiation[J]. Applied Surface Science,2024,643: 158665.
- [12] CHEN P, OU X, XIA C, et al. A novel dual S-scheme heterojunction photocatalyst $KBCN/t-BiVO_4/m-BiVO_4$ induced by phase-transformed bismuth vanadate for highly efficient degradation of ciprofloxacin in full-spectrum: degradation pathway, DFT calculation and mechanism insight[J]. Separation and Purification Technology,2024,349: 127866.
- [13] ZHANG C, JIA M, XU Z, et al. Constructing 2D/2D $N-ZnO/g-C_3N_4$ S-scheme heterojunction: efficient photocatalytic performance for norfloxacin degradation[J]. Chemical Engineering Journal,2022,430: 132652.
- [14] LI X, QIU Y, ZHU Z, et al. Construction of magnetically separable dual Z-scheme $g-C_3N_4/\alpha-Fe_2O_3/Bi_3TaO_7$ photocatalyst for effective degradation of ciprofloxacin under visible light[J]. Chemical Engineering Journal,2022,440: 135840.
- [15] OU M, WAN S, ZHONG Q, et al. Hierarchical Z-scheme photocatalyst of $g-C_3N_4@Ag/BiVO_4(040)$ with enhanced visible-light-induced photocatalytic oxidation performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2018,221: 97-107.
- [16] BAO J, BAI W, WU M, et al. Template-mediated copper doped porous $g-C_3N_4$ for efficient photodegradation of antibiotic contaminants[J]. Chemosphere,2022,293: 133607.
- [17] WANG Y, TAN G, LIU T, et al. Photocatalytic properties of the $g-C_3N_4/\{010\}$ facets $BiVO_4$ interface Z-Scheme photocatalysts induced by $BiVO_4$ surface heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2018,234: 37-49.
- [18] TANG Q Y, LUO X L, YANG S Y, et al. Novel Z-scheme $In_2S_3/BiVO_4$ composites with improved visible-light photocatalytic performance and stability for glyphosate degradation[J]. Separation and Purification Technology,2020,248: 117039.
- [19] KANG E, KIM J H. Hierarchically interconnected $g-C_3N_4/BiVO_4/ZnO$ array via spin coating for high photoelectrochemical performance[J]. Applied Surface Science,2022,604: 154407.
- [20] YANG Q, TAN G, ZHANG B, et al. $Cs_{0.33}WO_3/(t-m)-BiVO_4$ double Z-type heterojunction photothermal synergistic enhanced full-spectrum degradation of antibiotics[J]. Chemical Engineering Journal,2023,458: 141378.
- [21] LOU J, HAN H, ZHANG Z, et al. Citric acid modulated strong magnetic $CoFe-LDH/CoFe_2O_4$ coupled dielectric barrier discharge plasma for efficient levofloxacin degradation: enhanced internal electric field and accelerated electron migration[J]. Journal of Hazardous Materials,2024,480: 136077.
- [22] DU J, WANG C, SUN M, et al. Novel vacuum UV/ozone/peroxymonosulfate process for efficient degradation of levofloxacin: performance evaluation and mechanism insight[J]. Journal of Hazardous Materials,2024,463: 132916.
- [23] FU J, YU J, JIANG C, et al. $g-C_3N_4$ -based heterostructured photocatalysts[J]. Advanced Energy Materials,2018,8(3): 1701503.
- [24] JIN C, WANG M, LI Z, et al. Two dimensional $Co_3O_4/g-C_3N_4$ Z-scheme heterojunction: Mechanism insight into enhanced peroxymonosulfate-mediated visible light photocatalytic performance[J]. Chemical Engineering Journal,2020,398: 125569.
- [25] WANG J, XIA Y, ZHAO H, et al. Oxygen defects-mediated Z-scheme charge separation in $g-C_3N_4/ZnO$ photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-chlorophenol and hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2017,206: 406-416.
- [26] REN M, AO Y, WANG P, et al. Construction of silver/graphitic- C_3N_4 /bismuth tantalate Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light-driven performance for sulfamethoxazole degradation[J]. Chemical Engineering Journal,2019,378: 122122.

(责任编辑:蒲锡鹏)

支撑材料

Supporting Information

玉米秸秆基生物质碳量子点修饰 g-C₃N₄/BiVO₄
高效光降解左氧氟沙星
Corn stalk-based biomass carbon quantum dots
modified g-C₃N₄/BiVO₄ efficient
photodegradation levofloxacin

欧晓霞,韦梦兰,王艺濛,滕飞

OU Xiaoxia, WEI Menglan, WANG Yimeng, TENG Fei

(大连民族大学 环境与资源学院, 辽宁 大连 116600)

(School of Environment and Resources, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

1 实验部分

1.1 试剂

三聚氰胺(C₃H₆N₆, 99.5%)、硝酸(HNO₃, 68%)和溴化钾(KBr, 99.0%)购自国药化学试剂有限公司。偏钒酸铵(NH₄VO₃, 99.0%)购自沈阳第二试剂厂。无水硫酸钠(Na₂SO₄, 99.0%)购自沈阳第三试剂厂。氢氧化钠(NaOH, 96.0%), 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na, 99.7%)、异丙醇(IPA, 99.7%)和抗坏血酸(VC, 99.7%)购自天津科密欧化学试剂有限公司。无水乙醇(CH₃CH₂OH, 99.7%)购自天津天大化学试剂厂。五水合硝酸铋[Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, 99.0%]和左氧氟沙星(LEV)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。试剂均为分析纯, 无需进一步纯化。所有实验都使用去离子水。

1.2 材料表征

采用X射线衍射仪(XRD, Shimadzu XRD-6000)在Cu K α 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)的条件下进行物相分析, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。表面官能团通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Shimadzu IR Prestige-21)测定(KBr压片, $500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$)。微观形貌利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S-4800)观察。光吸收性能通过紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS, Shimadzu UV-2600)表征(BaSO₄为参比, $200 \sim 800\ \text{nm}$)。电荷分离效率利用光致发光(PL, Shimadzu RF-6000)光谱测试($\lambda_{\text{ex}} = 350\ \text{nm}$), 并利用Shimadzu RF-6000对污染物的三维激发-发射矩阵荧光光谱(3D EEMs)进行了评估。

1.3 光催化降解实验

首先制备了含有15 mg/L LEV的50 mL溶液, 然后加入40 mg的光催化剂样品。在黑暗环境中对溶液进行10 min的超声处理, 并搅拌20 min, 以建立吸附-解吸平衡。随后将溶液转移到光照环境中。在指定的时间间隔内, 抽取3 mL正在进行光催化降解的LEV溶液样品, 并通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤以去除残留的光催化剂。最后, 使用岛津UV-2600紫外-可见分光光度计在331 nm处测量LEV溶液的吸光度。光催化

收稿日期: 2025-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21477017); 辽宁省科技计划联合计划(基金)项目(2023JH2/101800001)资助

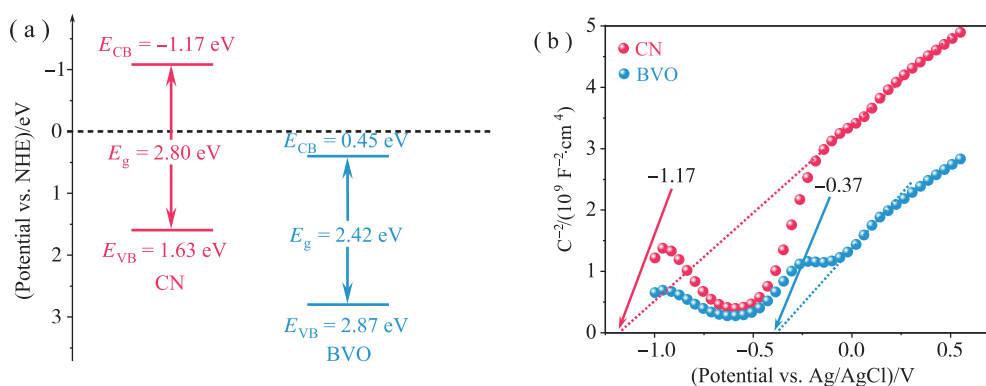
通信作者: 欧晓霞, 女, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 环境功能材料与环境光化学, E-mail: ouxiaoxia@dlnu.edu.cn.

剂的降解性能(η)由公式 $\eta = (C_0 - C_t)/C_0$ 评价,其中 C_0 为光照前 LEV 溶液的初始吸光度, C_t 为 t 时刻 LEV 溶液的吸光度。在活性物种捕获实验中,分别利用 1 mmol/L IPA、1 mmol/L VC 和 1 mmol/L ED-TA-2Na 分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h^+)的捕获剂。

1.4 电化学分析

所用电解质为 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液。使用铂网作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极。为了制备工作电极,使用了 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 FTO 玻璃基板。通过将 50 mg 制备的光催化剂和 100 μL Nafion 分散在 1 mL 乙醇中,并超声 30 min,制备出均匀悬浮液。随后,将悬浮液涂覆在 FTO 玻璃基板上,并在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 2 h。

2 结果与讨论



注:(a) 能带结构;(b) 平带电位。

图 S1 CN 和 BVO 的能带结构和平带电位(E_{fb})

Fig. S1 Band structures and flat band potentials (E_{fb}) of CN and BVO

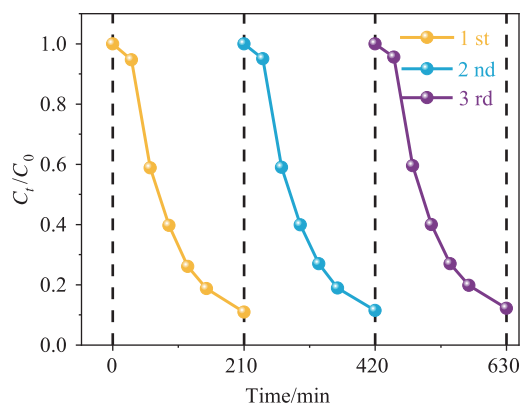


图 S2 C20-CN/BVO 光催化剂对 LEV 的光催化降解循环性能曲线

Fig. S2 Cyclic photocatalytic degradation performance curves of the C20-CN/BVO photocatalyst for LEV

(责任编辑:蒲锡鹏)