

文章编号 1672-6634(2024)02-0069-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023080004

碳点/铁酸镍复合光催化剂的宽光谱 芬顿降解四环素研究

袁浩¹, 孙鑫海², 李瑞广¹, 施伟龙¹, 郭峰²

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003; 2. 江苏科技大学 能源与动力学院, 江苏 镇江 212003)

摘要 光催化技术与芬顿反应的协同方法是处理抗生素污水的有效策略。采用水热/煅烧法制备了具有磁回收功能的铁酸镍光催化剂(NFO), 并在其表面负载碳点(CDs)改性, 合成了 CDs/NFO 复合物。在可见光和近红外光照射下, 其对四环素(TC)光降解率分别达到 84.6% 和 34.7%。CDs/NFO 光催化剂在可见光/近红外光驱动下对 TC 优异的光芬顿催化降解活性, 不仅得益于 H_2O_2 的分解和再生过程中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的循环而生成活性物种, 还得益于 CDs 强大的光散射和电子捕获效应。研究提出了一种合理的设计思路, 构建了一种具有高效活性的磁性可循环光芬顿降解系统, 可用于处理抗生素废水。

关键词 碳点; $NiFe_2O_4$; 光芬顿; 可见光; 近红外光; 光降解

中图分类号 O644.1

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



[后附网络增强出版内容]

Achieving High-Efficient Broad Spectrum Driven Photo-Fenton Degradation of Tetracycline via Carbon Dots Modified $NiFe_2O_4$ Nanoparticles

YUAN Hao¹, SUN Xinhai², LI Ruiguang¹, SHI Weilong¹, GUO Feng²

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China; 2. School of Energy and Power, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

Abstract The synergistic reaction of photocatalysis technology and Fenton reaction is a valid strategy for the treatment of pernicious antibiotic sewage. Herein, the $NiFe_2O_4$ photocatalyst (NFO) with the function of magnetic recovery was prepared by the hydrothermal/calcination method, and further modified by loading carbon dots (CDs) on its surface to synthesize CDs/NFO compound, which exhibits the tetracycline (TC) photodegradation rate of 84.6% and 34.7% under visible (Vis) and near-infrared light (NIR) light irradiation, respectively. The high Vis/NIR-driven photo-Fenton catalytic degradation activity of TC over CDs/NFO photocatalysts is not only ascribed to the decomposition and regeneration process of H_2O_2 with

收稿日期: 2023-08-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(22006057)资助

通信作者: 施伟龙, 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 碳点基复合光催化材料的性能研究, E-mail: shiwl@just.edu.cn.

cycles of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ of NFO to generate active species, but also attributed to strong light scattering and electron trapping effects of CDs. This research presents a reasonable design idea to construct a magnetic recyclable photo-Fenton degradation system with high-efficient activity for treatment of antibiotic wastewater.

Key words carbon dots; NiFe_2O_4 ; photo-Fenton; visible; near-infrared; photodegradation

0 引言

抗生素滥用及其分子结构的稳定性使其在自然水生系统中经常被检测到,给生态环境、人类健康和微生物生长带来了诸多不利影响^[1]。为了解决抗生素废水的污染问题,人们提出了生物处理、化学氧化和物理吸附等方法,但这些方法都存在能耗高、成本高、操作复杂、二次污染等问题^[2]。近年来,基于二价氧化态铁(Fe^{2+})和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的芬顿氧化法,因 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的氧化还原电位(+2.80 V vs. SHE),被广泛应用于抗生素废水处理中^[3]。遗憾的是,传统的均相芬顿法存在 pH 耐受性差、铁渣残留量高、 Fe^{2+} 再生能力弱等问题,严重制约了其在抗生素废水处理中的实际应用^[4]。为此,人们提出了光驱动异相芬顿技术,因其优越的催化活性、 Fe^{2+} 再生性、良好的 pH 耐受性等特点而取得了长足发展^[5]。

尽管如此,大多数光芬顿催化系统仍存在催化剂回收难、成本高、合成复杂以及太阳光利用不足等缺点^[6]。目前,已开发多种紫外光(UV)和可见光(Vis)响应的光催化剂。然而,太阳光谱中占比 50%以上的近红外光(NIR)在光芬顿催化过程中仍未得到有效利用^[7]。因此,如何合理设计一种光响应范围广、原料成本低、合成工艺简单、分离回收便捷的光催化剂仍是一项亟待解决的重大挑战。

尖晶石型铁氧体(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等)作为一种具有出色稳定性和磁性的半导体材料,在光芬顿发展过程中引起了高度关注^[8]。其中,铁酸镍(NiFe_2O_4)具有窄带隙和磁性分离的特点,并且因其可在可见光/近红外光下被激发、具有经济性和环境友好性被认为是最具前景的废水处理光催化剂之一。此外,结合了过氧化氢(H_2O_2)和 NiFe_2O_4 的光芬顿催化系统可产生大量 $\cdot\text{OH}$ ^[9],从而提高污染物的光催化降解性能。遗憾的是, NiFe_2O_4 光生载流子的快速复合严重限制了进一步应用。为了改善 NiFe_2O_4 的载流子分离和转移动力学,有人提出了共催化剂改性策略,以提供更多的反应位点^[10]。因此,寻找一种具有良好稳定性、经济性和生物相容性的材料作为协同催化剂与 NiFe_2O_4 结合,提高光芬顿催化降解活性具有重要意义。

碳点(CDs)作为一种新型的零维碳基纳米材料,其核结构一般由 sp^2 杂化的碳纳米晶体或无定形碳组成^[11],具有尺寸依赖性、易官能化和上转换发光^[12]等特点,其独特的荧光特性和超高的光诱导电子转移能力,使其在光催化领域具有巨大的应用潜力。引入 CDs 与之形成复合材料以加速电荷转移与芬顿催化反应,构建高效的光芬顿复合光催化体系处理抗生素污染是一个可行的研究思路。

通过水热法和煅烧法成功地合成出了磁性可回收的 CDs/ NiFe_2O_4 复合光催化剂,用于增强可见光/近红外光(Vis/NIR)驱动的光芬顿降解四环素(TC)的性能。制备的最佳 CDs/ NiFe_2O_4 复合催化剂在可见光/近红外光照射下的光芬顿降解率显著提高至 84.6%和 34.7%。通过电子自旋共振(ESR)和液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术,详细探讨了 CDs/NFO 复合材料的降解机理和中间产物。

1 实验

所有试剂均购自上海麦林生化有限公司,均为分析纯。

1.1 CDs 的制备

CDs 溶液是通过典型的电化学方法制备^[13]。将两根石墨棒插入去离子水中作为阳极和阴极,使用直流电源在两个电极之间施加 30 V 电压。连续搅拌 5 d 后,得到深黑色溶液。将深色溶液过滤并冷冻干燥成 CDs 固体粉末。最后称量一定量的 CDs 粉末与去离子水配制 CDs 溶液。对配置的 CDs 溶液进行相关的测试,发现测试结果与文献报道的 CDs 一致,证实 CDs 被成功合成。

1.2 NiFe_2O_4 和 $\text{CDs}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合物的制备

首先,向 60 mL 去离子水中加入 0.002 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.001 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 然后,缓慢加入 NaOH 溶液(5 mol/L)将 pH 调节至 10;搅拌 0.5 h 后转移到反应釜中,在 110 °C 下加热 12 h,然后自然冷却至室温。接着,用水和乙醇洗涤后在 60 °C 下真空干燥。最后,将制备的前驱体粉末在 400 °C 下煅烧 2 h,得到 NiFe_2O_4 纳米粒子,命名为 NFO。 $\text{CDs}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的制备与 NiFe_2O_4 的制备步骤相似,不同之处在于,在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水时,加入一定体积(0.3、0.5 和 1 mL)的 CDs 溶液(1 mg/mL)并充分混合。根据 CDs 加入量的不同将其分别命名为 $\text{CDs}/\text{NFO}-x$ ($x = 0.3, 0.5, 1$),合成过程示意图见图 1。

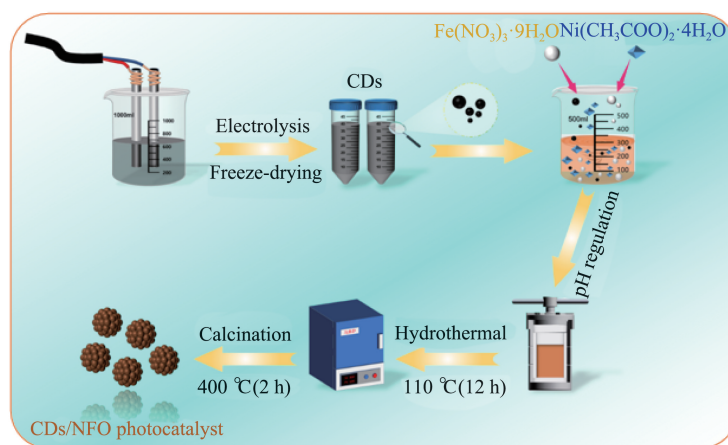


图 1 CDs/NFO 复合光催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of CDs/NFO composite photocatalyst

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 FT-IR 分析

用 XRD 测试了 NFO 和 CDs/NFO 的晶相特征,如图 2(a)所示。NFO 的 XRD 图谱与 NiFe_2O_4 标准图谱(JCPDS No. 54-0964)完全吻合,其衍射峰在 30.41°、37.55°、43.26°、53.89°、57.37°和 62.91°,分别对应于 NiFe_2O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面^[14]。 CDs/NFO 的衍射峰与单体 NFO 几乎一致,表明 CDs 的加入没有改变 NFO 的晶体结构。FT-IR 光谱验证了样品的官能团结构,如图 2(b)所示,所有样品均具有与单体 NFO 高度一致的典型振动特征峰,表明 CDs 的引入不改变 NFO 的结构特征。其中,以 3 437 cm^{-1} 为中心的宽峰与吸附水分子的 O—H 纵向伸缩振动有关^[15],1 630 和 1 388 cm^{-1} 附近的弱带可归因于 C=O 和 C=C 键的振动^[16],而出现在 581~459 cm^{-1} 的吸收带可归因于 Fe—O/Ni—O 拉伸振动的弯曲振动^[17]。此外, CD/NFO 复合材料的 C=O 和 C=C 键强度明显提高,这是引入了 CDs 所致。

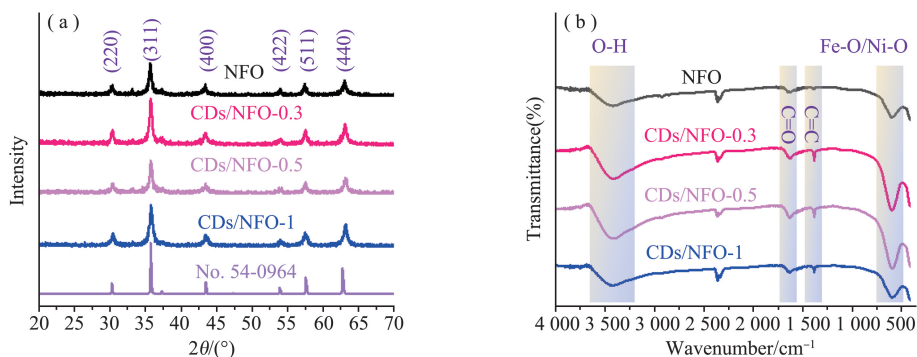


图 2 NFO 和 CDs/NFO 光催化剂的(a) XRD 图谱和(b) FT-IR 光谱

Fig. 2 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of pure NFO and CDs/NFO photocatalysts

2.2 微观形貌分析

图 3(a,b)为 NFO 和 $\text{CDs}/\text{NFO}-0.5$ 的 SEM 图像。可以看出单体 NFO 纳米颗粒的尺寸约为 20~50

nm, 具有高度团聚的不规则形貌。CDs 引入后, CDs/NFO-0.5 仍保持与 NFO 相同的形貌。从图 3(c) 中高分辨率 TEM 图像中, 可观察到 CDs 均匀分布在 NFO 的表面。在图 3(d) 中, CDs/NFO-0.5 中两个晶格间距(0.21 和 0.25 nm)分别对应于碳点和 NFO 的(001)和(311)晶面^[18], 表明 CDs 被成功引入到 CDs/NFO 复合体系。图 3(e, f)分别为 CDs/NFO-0.5 的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和元素图谱, 可以明显观察到样品含有 Ni、Fe、O 和 C 元素且分布均匀。

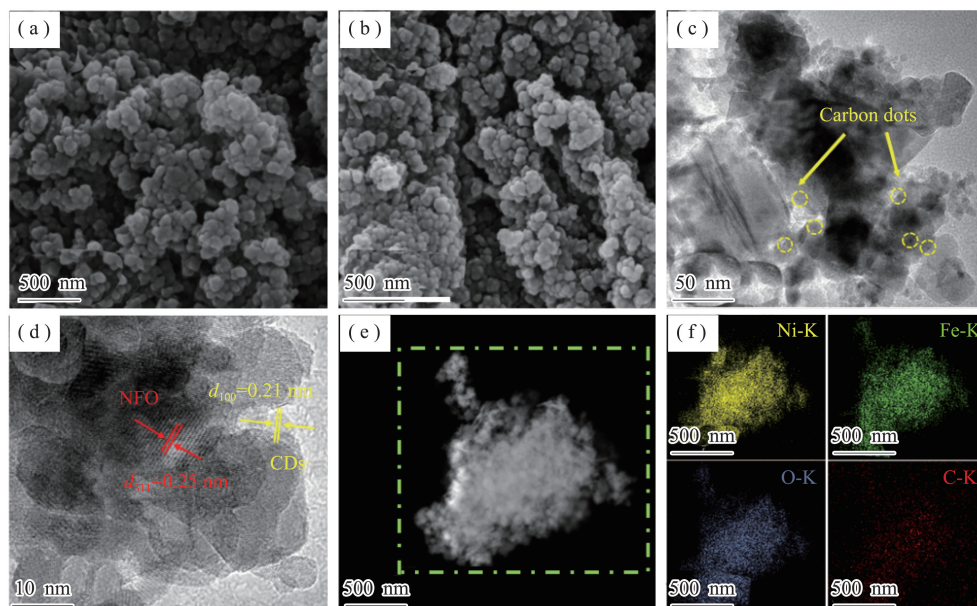


图 3 (a) NFO 和 (b) CDs/NFO-0.5 的 SEM 图像; (c) 和 (d) CDs/NFO-0.5 的高分辨 TEM 图像;

(e) 和 (f) CDs/NFO-0.5 的 HAADF-STEM 和元素图谱图像

Fig. 3 SEM images of (a) NFO and (b) CDs/NFO-0.5; (c, d) HRTEM images of CDs/NFO-0.5;

(e) and (f) HAADF-STEM and elemental mapping images of CDs/NFO-0.5

2.3 XPS 分析

通过 XPS 光谱确定 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的表面化学组成。如图 4(a) 所示, NFO 和 CDs/NFO-0.5 由碳、镍、铁和氧组成。从 NFO 和 CDs/NFO 的 Ni 2p 高分辨率 XPS 光谱[图 4(b)]可以清楚观察到 NFO 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 分别位于结合能 855.0 和 872.8 eV 处, 结合能相差 17.8 eV, 这证明 Ni 处于 2+ 氧化态^[19]。此外, Ni 2p_{3/2} 峰可卷积分峰为位于 854.7 和 856.6 eV 的两个峰, 这可归因于 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 氧化态的存在^[20]。除此之外, 位于 861.6 和 879.7 eV 的峰可归因于卫星峰(表 S1)^[21]。NFO 的 Fe 2p 光谱[图 4(c)]有两个分别位于 711.0 和 724.7 eV 的主峰, 可分别归因于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}^[22]。其中, Fe 2p_{3/2} 可分解为以 710.7 和 713.2 eV 为中心的两个 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 峰(表 S2), 而 717.9 eV 处的峰属于卫星峰^[23]。O 1s 的高分辨率 XPS 光谱[图 4(d)]可分解成结合能为 529.9 和 531.3 eV 的峰(表 S3), 分别属于金属氧键(Ni—O/Fe—O)和吸附水(O—H)^[24]。CDs/NFO-0.5 的 C 1s 光谱[图 4(e)]可分解为位于 285.1、286.4 和 288.7 eV 的三个峰, 分别归因于 C—C/C=C、C—O 和 C=O 键(表 S4), 揭示了 CDs/NFO 复合体系中 CDs 的成功负载。与原始 NFO 相比, CDs/NFO-0.5 各元素的高分辨率 XPS 光谱结合能有微小的偏移, 这表明 NFO 和 CDs 之间发生了化学作用和电子迁移。

2.4 光学性能和能带结构分析

图 5(a) 为 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的 UV-Vis DRS 光谱, 可以看出, NFO 在波长 728 nm 处有一个典型的吸收边^[25]。同时, 由于样品中存在缺陷带, NFO 的吸收尾部延伸到了近红外区域(760 nm 以上)^[26]。NFO 的吸收光谱在 750 nm 附近出现一个尖锐的峰, 这可能是来自于从 Ni 3d-t_{2g} 到 Ni 3d-e_g 的 d-d 跃迁^[27]。与 NFO 相比, CDs/NFO-0.5 复合材料在 Vis/NIR 区有强烈的吸收, 这说明 CDs 具有强大的光散射和捕集效应^[28]。图 5(b) 为根据 Kubelka-Munk 函数^[29]变换 DRS 光谱后得到的 (αhν)² 和 hν 的关系图, 确定 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的带隙(E_g)分别为 1.54 和 1.30 eV。如图 5(c) 所示, 为了获得样品的导带(CB)位置, 在 500、800 和 1 000 Hz 下测试了莫特-肖特基(M-S)曲线; 根据 E(NHE)=E(Ag/AgCl)+0.197, 得

到 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的导带电位分别为 -0.62 和 -0.67 eV。NFO 和 CDs/NFO-0.5 的能带结构图见图 5(d)。

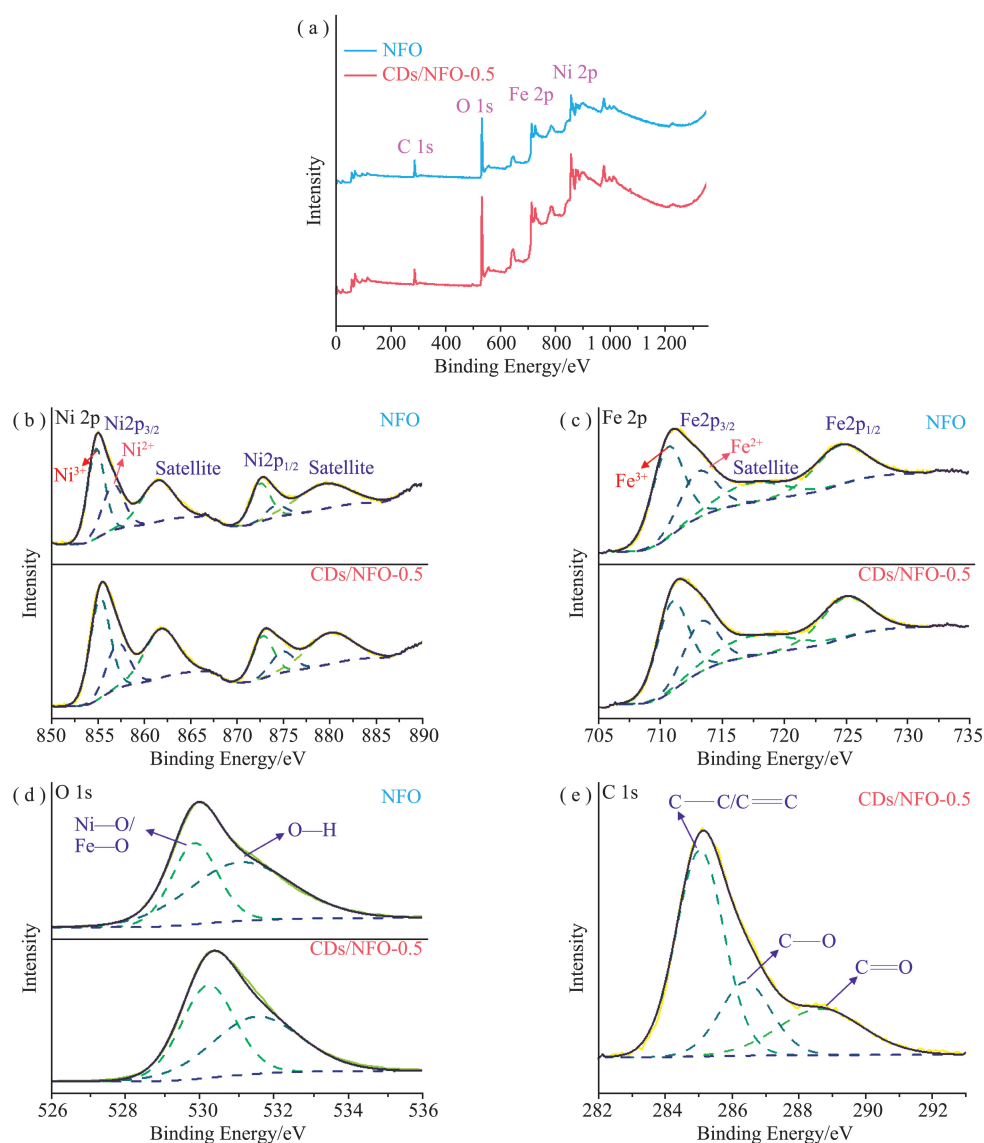


图4 NFO 和 CDs/NFO-0.5 复合材料的(a) XPS 光谱和高分辨 XPS 光谱:(b) Ni 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s 和 (e) C 1s

Fig. 4 XPS spectra of NFO and CDs/NFO-0.5: (a) survey spectra, (b) Ni 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s and (e) C 1s

2.5 光芬顿催化性能测试

在 Vis/NIR($\lambda > 420$ nm 或 $\lambda > 800$ nm)照射下, NFO 和 CDs/NFO 对 TC 的光芬顿降解性能如图 6(a)和(c)所示。可以看出, 由于 TC 分子在水生环境中的稳定性, 在 120 min 内, 不添加光催化剂的情况下, TC 溶液的浓度保持不变; 在此条件下施加 Vis 或 NIR 光照, TC 的降解率分别提高到 30% 或 12.5%, 在无催化剂的情况下性能小幅提高的可能原因是光照产生了光热效应所致^[30]。值得注意的是, 在加入 NFO 后, Vis 或 NIR 驱动的降解活性显著提高, 这是因为 NFO 激发产生的光生电子与 O_2 反应生成具有强氧化性的活性物种。在此基础上加入 H_2O_2 后, 由于 H_2O_2 被 NFO 中循环的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 活化并产生 $\cdot OH$, NFO 的降解效率显著提高。此外, 由于 CDs 的电子俘获效应, 在 Vis/NIR 照射下, CDs/NFO 的光催化性能进一步提高。图 6(b, d) 为相应的伪一阶动力学曲线, 拟合降解速率常数 k 列于表 S5。在 Vis 条件下, CDs/NFO-0.5 复合材料的 k 值(0.0108 min^{-1})是纯 NFO(0.0076 min^{-1})的 1.42 倍, 而加入 H_2O_2 后的 CDs/NFO-0.5 的 k 值(0.0156 min^{-1})是无 H_2O_2 的 1.44 倍[图 6(b)]。同时, 该复合体系具有近红外光响应能力, 在 NIR 下对 TC 的光催化降解能力也具有相同的趋势[图 6(d)]。这表明 Vis/NIR 光催化降解性能的增强主要是因为 CDs 的电子捕获效应和 NFO 中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环对 H_2O_2 的活化过程。

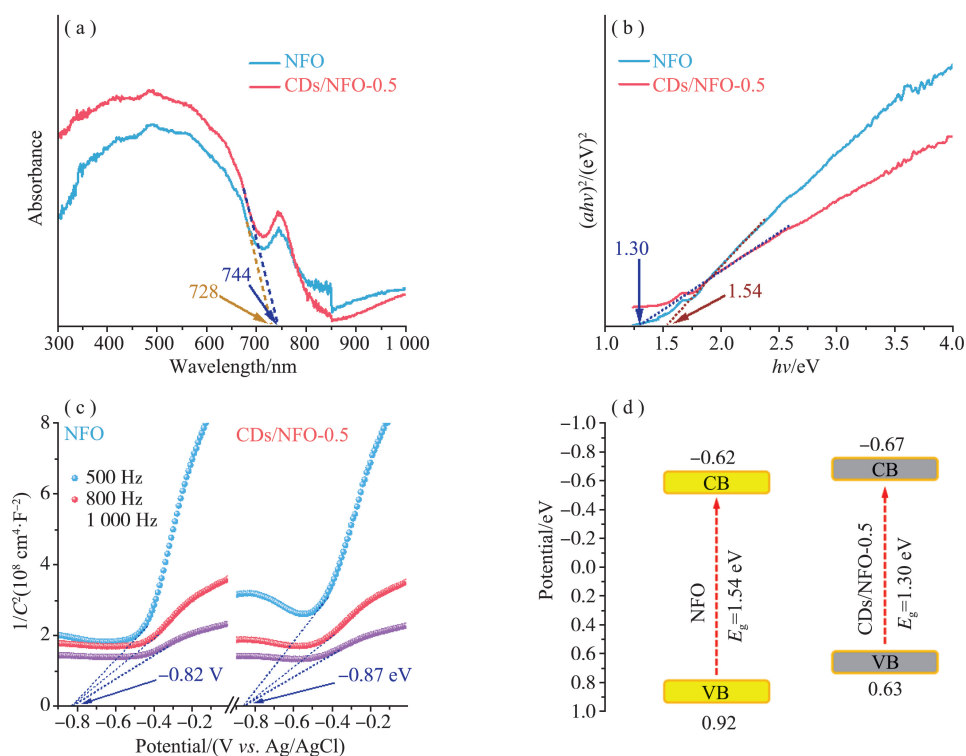


图5 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的(a) UV-Vis DRS 光谱和(b)对应的 $(ah\nu)^2$ 和 $h\nu$ 的关系图;
(c) 不同频率下的 M-S 曲线和(d) 能带结构图

Fig. 5 (a) UV-vis absorption spectra and (b) plots of $(ah\nu)^2$ - $h\nu$ of NFO and CDs/NFO-0.5;
(c) M-S plots of NFO and CDs/NFO-0.5 composite at different frequencies;
(d) Energy band structure diagrams of NFO and CDs/NFO-0.5

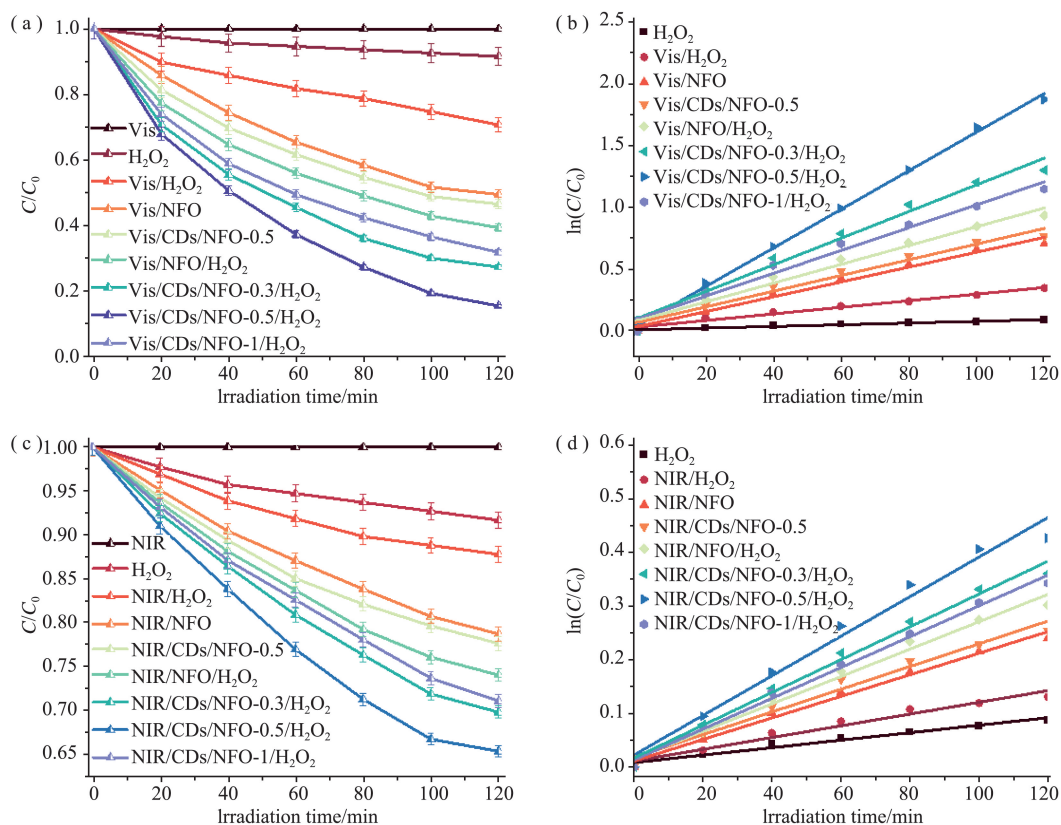


图6 在 Vis/NIR 照射下样品的(a,c)光芬顿 TC 的降解曲线和(b,d)反应动力学拟合曲线
Fig. 6 (a, c) Photo-Fenton TC degradation curves and (b, d) reaction kinetic fitting plots
of as-prepared samples under Vis/NIR light irradiation

2.6 光催化剂回收能力和稳定性测试

如图7所示,CDs/NFO-0.5在没有外场的条件下是悬浮在去离子水中的,施加外场后,光催化剂被迅速固定在瓶壁上,并且在磁铁撤走之后落于瓶子底部,这表明CDs/NFO-0.5具有出色的磁回收能力。循环稳定性实验评估了CDs/NFO-0.5的稳定性,结果表明光芬顿降解率在四个循环后没有明显下降[图S2(a)]。在图S2(b)和(c)中,CDs/NFO-0.5光催化剂在光芬顿降解反应前后的SEM图像显示其微观结构差异很小,进一步表明CDs/NFO具有出色的稳定性。

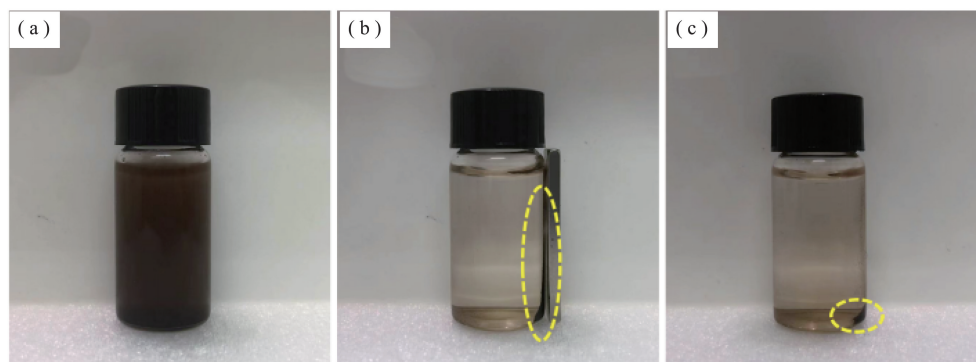


图7 CDs/NFO-0.5(a)分散在溶液,(b)磁性回收后和(c)磁性消失之后的光学照片

Fig. 7 Photographs of (a) CDs/NFO-0.5 in solution and (b, c) during and after the magnetic recovery

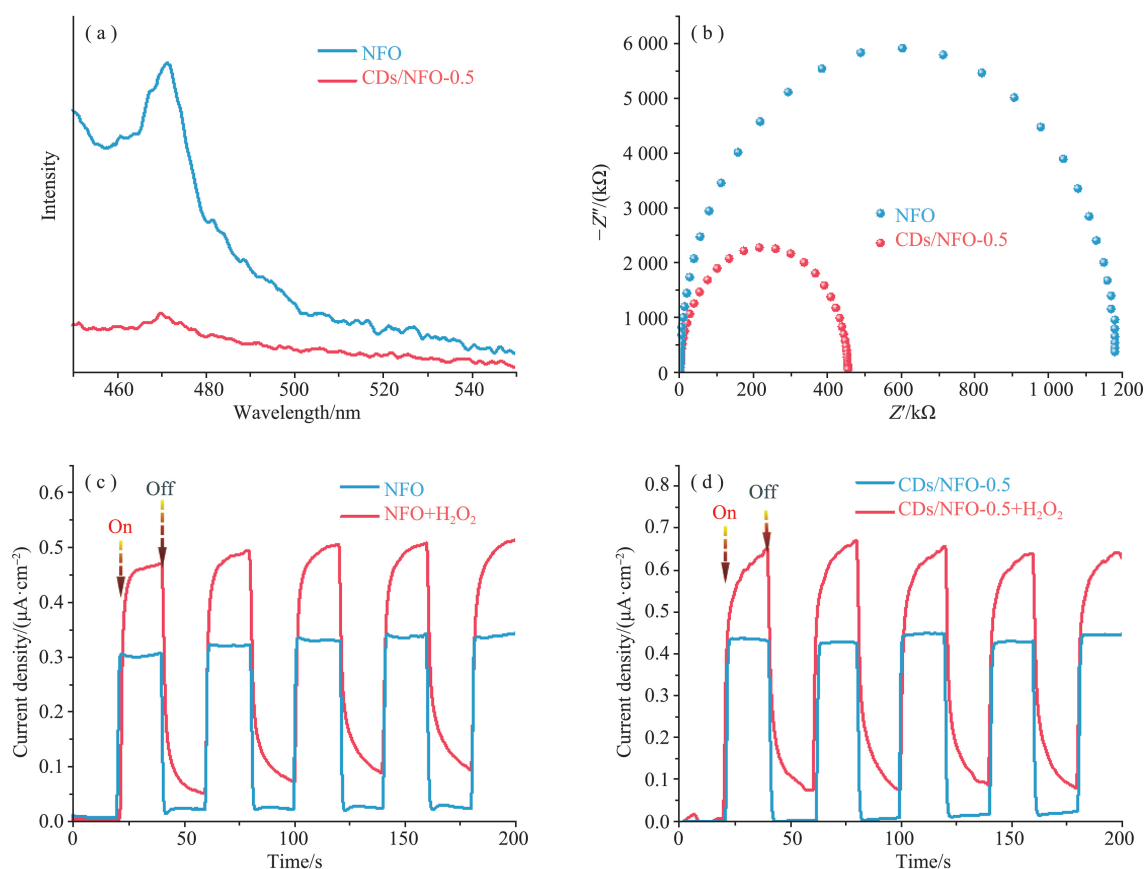


图8 NFO和CDs/NFO-0.5复合物的(a)PL光谱和(b)EIS光谱;(c,d)在可见光照射下,NFO和CDs/NFO-0.5在添加/不添加 H_2O_2 的情况下的光电流曲线

Fig. 8 (a) PL spectra and (b) EIS spectra of NFO and CDs/NFO-0.5 composite; (c, d) Photocurrent curves of NFO and CDs/NFO-0.5 with/without the addition of H_2O_2 under visible light irradiation

2.7 光电化学测试

样品的PL光谱如图8(a)所示,NFO及其复合物的光致发光主峰均在470 nm处。相比之下,CDs/

NFO-0.5 的光谱强度随着 CDs 的引入而显著降低,这表明由于 CDs 的电子转移特性^[31],有效提高电子-空穴对的表面分离能力。另外,EIS 图显示[图 8(b)]CDs/NFO-0.5 的阻抗弧半径远远小于 NFO,进一步证明 CDs/NFO 复合材料的高导电性和快速界面电荷弛豫^[32]。光电流响应结果[图 8(c)和(d)]显示,两个样品的光电流强度和循环都相当稳定,CDs/NFO-0.5 复合材料的光电流强度($0.44 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)高于 NFO ($0.3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),原因是 CDs 的电子捕获特性赋予 CD/NFO-0.5 出色的光生载流子分离效率和光电流响应。为了进一步研究 H_2O_2 对电子转移的贡献,在 Na_2SO_4 电解质溶液中加入 H_2O_2 , H_2O_2 被视作空穴捕获剂($\text{h}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + 2\text{H}^+$)^[33],NFO 和 CDs/NFO-0.5 的光电流强度分别增加到 0.51 和 $0.67 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,这意味着, H_2O_2 在光芬顿降解体系中对光生载流子的快速转移发挥了重要作用。

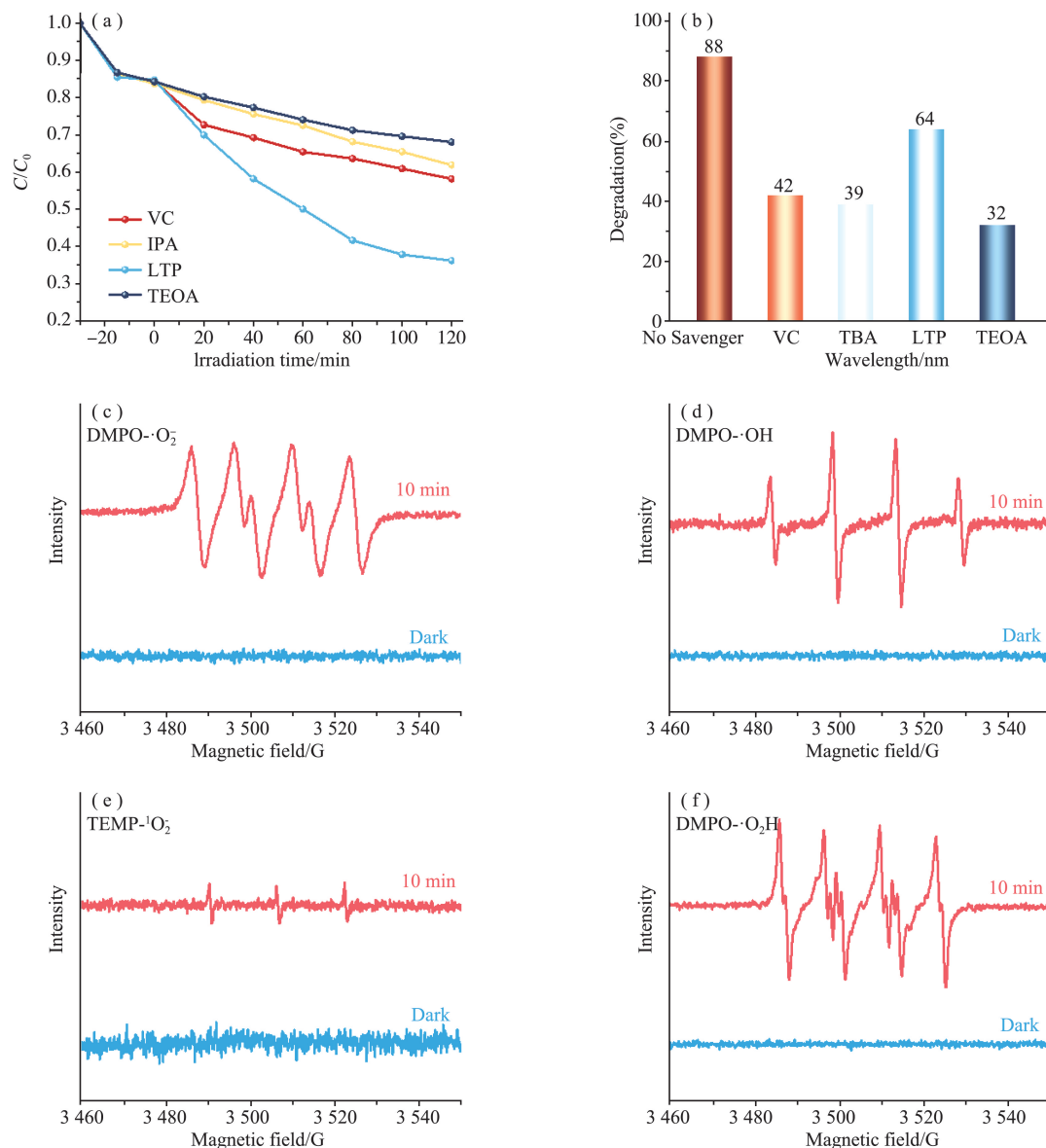


图9 CDs/NFO-0.5 的(a)活性物种捕获实验曲线和(b)降解率;可见光照射下 CDs/NFO-0.5 的(c) $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$ 、(d) $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 、(e) $\text{TEMP} \cdot \text{O}_2$ 和(f) $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2\text{H}$ 的 ESR 谱

Fig. 9 (a) Active species trapping experiment curves and (b) degradation rate during the photo-Fenton degradation of TC over CDs/NFO-0.5; ESR spectra of (c) $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^-$, (d) $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$, (e) $\text{TEMP} \cdot \text{O}_2$ and (f) $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2\text{H}$ for CDs/NFO-0.5 under visible light irradiation

2.8 自由基捕获实验

通常,光催化降解性能取决于降解过程中活性物种的种类和数量,如 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ ^[34]。图 9

(a)和(b)为自由基捕获实验曲线和降解率。在进行光芬顿降解反应前,在 TC 溶液中加入 VC、TBA、LTP 和 TEOA 清除剂,分别测试 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 h^+ 的作用^[35]。可以发现加入 VC、TBA 和 TEOA 后,TC 的最终降解率被有效抑制,分别下降至 42%、39%和 32%,表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 是 CDs/NFO/ H_2O_2 体系中的主要活性物种。引入 LTP 后,降解率仅有轻微下降,表明 $^1\text{O}_2$ 并非光芬顿过程中的主要活性氧^[36]。为了进一步验证自由基对 TC 降解的贡献,检测了样品的 ESR 谱,用 DMPO 识别该体系中的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{O}_2\text{H}$,并用 TEMP 识别了 $^1\text{O}_2$ ^[37]。如图 9(c~f)所示,在黑暗条件下,DMPO- $\cdot\text{OH}$ 、DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 、TEMP- $^1\text{O}_2$ 和 DMPO- $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 没有特征信号,而在可见光照射 10 min 后,可以观察到 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 、DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和 DMPO- $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 的强信号,证实了 CDs/NFO 复合体系在光芬顿降解过程中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 。相反,TEMP- $^1\text{O}_2$ 的信号仍然很微弱,这表明 $^1\text{O}_2$ 在光芬顿反应中的贡献很小。

2.9 光芬顿降解机理

通过上述分析,CDs/NFO 复合材料在 Vis/NIR 照射下光芬顿降解活性增强的可能机理如图 10 所示。在 Vis/NIR 照射下,NFO 会被激发产生光生载流子(e^- 和 h^+),其中 e^- 可以转移到导带(CB),在价带(VB)上留下 h^+ 。由于 CDs 的电子捕获特性, e^- 被提取到 CDs 表面,从而促进了光生载流子的分离和转移。同时,由于 CDs/NFO 的 CB 位置(-0.67 eV)比 O_2 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 之间的转变电位(-0.33 eV)更负,因此 CB 上的 e^- 可以直接氧化 O_2 生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)〔式(1)〕^[38]。然而,CDs/NFO 的 VB 位置负于 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O 之间的转换电位(2.4 eV),因此 VB 上的 h^+ 无法与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$;但由于 h^+ 的强氧化性,TC 会进一步被降解生成 CO_2 和 H_2O ^[39]。同时,引入 H_2O_2 的光芬顿过程会产生更多的自由基来分解抗生素。原因之一是 $\cdot\text{OH}$ 的形成,即 NFO 材料 CB 中的 e^- 能将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,有利于 Fe^{2+} 的循环利用,并与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$,间接提高 TC 的降解效率〔式(2, 3)〕^[40]。此外, h^+ 还能氧化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 用于 TC 的降解〔式(4)〕。另一个原因是通过上述产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 形成 H_2O_2 〔式(5~7)〕^[41]。有趣的是,生成 H_2O_2 的原料 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 也来自 H_2O_2 的分解〔式(8)〕,这就限制了催化效率,因为过多的 H_2O_2 会消耗 $\cdot\text{OH}$ 。根据活性物种捕获试验和 ESR 测量, $^1\text{O}_2$ 在该体系中的作用很弱。因此,CDs/NFO 光芬顿体系中的 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 对 TC 的降解起着关键作用。通过 LC-MS 联用技术,进一步研究了 CDs/NFO/ H_2O_2 体系光催化降解 TC 过程中产生的主要中间产物,见图 S3。

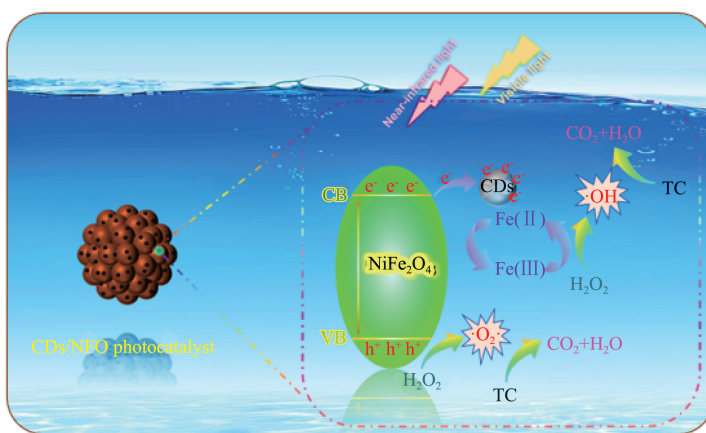
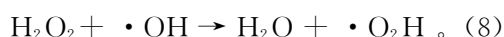
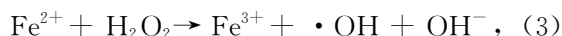
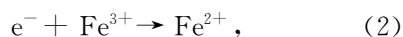
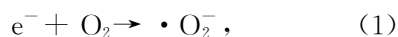


图 10 CDs/NFO 复合光催化剂 Vis/NIR 光芬顿降解机理图

Fig. 10 Photo-Fenton degradation mechanism of CDs/NFO composite photocatalyst under Vis/NIR light irradiation

3 结论

通过水热法和煅烧法成功合成了一系列磁性可回收的 CDs/NFO 复合光催化剂,实现了高效的 Vis/NIR 驱动的光芬顿 TC 降解性能。在可见光/近红外光照射下,最佳 CDs/NFO-0.5 的光催化降解率显著提高至 84.6%,加入 H_2O_2 的降解率提高至 34.7%。复合体系具有高活性的主要原因在于三方面:(1) 在 H_2O_2 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环分解和再生过程中,光芬顿体系会产生具有很强矿化能力的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 等活性物种;同时 H_2O_2 被认为是一种空穴捕获剂,可有效利用电子产生额外的 $\cdot\text{O}_2^-$ 。(2) NFO 具有 NIR 响应性,使降解过程在 Vis 和 NIR 下均可进行,而 CDs 具有很强的光散射和捕获作用,可提高 NFO

的光吸收能力。(3) 在 NFO 表面负载 CDs 可建立快速电子传递通道,大大提高复合体系电子-空穴对的表面分离效率。这项工作有望为合理设计和制备磁性可回收的近红外驱动光催化剂提供新思路,有助于减轻抗生素污染对生态环境和人类健康的危害。

参 考 文 献

- [1] SHI W, HAO C, SHI Y, et al. Effect of different carbon dots positions on the transfer of photo-induced charges in type I heterojunction for significantly enhanced photocatalytic activity[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122337.
- [2] PAN J, GUO F, SUN H, et al. Nanodiamonds anchored on porous ZnSnO₃ cubes as an efficient composite photocatalyst with improved visible-light photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 263: 118398.
- [3] LU C, WANG J, CAO D, et al. Synthesis of magnetically recyclable g-C₃N₄/NiFe₂O₄ S-scheme heterojunction photocatalyst with promoted visible-light-response photo-Fenton degradation of tetracycline[J]. Materials Research Bulletin, 2023, 158: 112064.
- [4] PALANIVEL B, HU C, SHKIR M, et al. Fluorine doped g-C₃N₄ coupled NiFe₂O₄ heterojunction: consumption of H₂O₂ for production of hydroxyl radicals towards paracetamol degradation[J]. Colloid and Interface Science Communications, 2021, 42: 100410.
- [5] QU J, CHE T, SHI L, et al. A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe₂O₄ catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of Rhodamine B[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30: 1198-1203.
- [6] YI L, QIN J, SUN H, et al. Construction of Z-scheme (TiO₂/Er³⁺:YAlO₃)/NiFe₂O₄ photocatalyst composite for intensifying hydrodynamic cavitation degradation of oxytetracycline in aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 293: 121138.
- [7] PARK C, PARK J, PARK J, et al. Role of phosphate in ruthenium-complex-sensitized TiO₂ system for hydrogen production: Mechanism and kinetics[J]. Catalysis Today, 2019, 335: 236-242.
- [8] QIN L, WANG Z, FU Y, et al. Gold nanoparticles-modified MnFe₂O₄ with synergistic catalysis for photo-Fenton degradation of tetracycline under neutral pH[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125448.
- [9] NAWAZ M, SHAHZAD A, TAHIR K, et al. Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube-NiFe₂O₄ composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123053.
- [10] SHAO B, LIU X, LIU Z, et al. Synthesis and characterization of 2D/0D g-C₃N₄/CdS-nitrogen doped hollow carbon spheres (NHCs) composites with enhanced visible light photodegradation activity for antibiotic[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 479-493.
- [11] JIANG J, SHI W, GUO F, et al. Preparation of magnetically separable and recyclable carbon dots/NiCo₂O₄ composites with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline under visible light[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5: 1438-1444.
- [12] WANG B, WATERHOUSE G I N, LU S. Carbon dots: mysterious past, vibrant present, and expansive future[J]. Trends in Chemistry, 2023, 5: 76-87.
- [13] YUAN H, SHI W, LU J, et al. Dual-channels separated mechanism of photo-generated charges over semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution: Interfacial charge transfer and transport dynamics insight[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140442.
- [14] HE Z, YANG H, SU J, et al. Construction of multifunctional dual Z-scheme composites with enhanced photocatalytic activities for degradation of ciprofloxacin[J]. Fuel, 2021, 294: 120399.
- [15] BAYANTONG A R B, SHIH Y J, DONG C D, et al. Nickel ferrite nanoenabled graphene oxide (NiFe₂O₄@GO) as photoactive nanocomposites for water treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 5472-5481.
- [16] BENLEMBAREK M, SALHI N, BENRABAA R, et al. Enhanced photocatalytic performance of NiFe₂O₄ nanoparticle spinel for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48: 8932-8942.
- [17] CHEN D, ZHANG F, WANG W, et al. Synergistic effect of PANI and NiFe₂O₄ for photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43: 2121-2129.
- [18] SHI W, HAO C, FU Y, et al. Enhancement of synergistic effect photocatalytic/persulfate activation for degradation of antibiotics by the combination of photo-induced electrons and carbon dots[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133741.
- [19] SUDHAIAK A, RAIZADA P, SHANDILYA P, et al. Magnetically recoverable graphitic carbon nitride and NiFe₂O₄ based magnetic photocatalyst for degradation of oxytetracycline antibiotic in simulated wastewater under solar light[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 64: 3874-3883.
- [20] KANITHAN S, ARUN VIGNESH N, KATUBI K M, et al. Enhanced optical, magnetic, and photocatalytic activity of Mg²⁺ substituted NiFe₂O₄ spinel nanoparticles[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1265: 133289.
- [21] KARPURARANJITH M, CHEN Y, WANG B, et al. Hierarchical ultrathin layered MoS₂@NiFe₂O₄ nanohybrids as a bifunctional catalyst for highly efficient oxygen evolution and organic pollutant degradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 592: 385-396.
- [22] PALANIVEL B, AYAPPAN C, JAYARAMAN V, et al. Inverse spinel NiFe₂O₄ deposited g-C₃N₄ nanosheet for enhanced visible light

- photocatalytic activity[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 100: 87-97.
- [23] ZUO J, WANG B, KANG J, et al. Activation of peroxymonosulfate by nanoscaled NiFe_2O_4 magnetic particles for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water: Efficiency, mechanism and degradation pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121459.
- [24] KOUTAVARAPU R, TAMTAM M R, LEE S-G, et al. Synthesis of 2D NiFe_2O_4 nanoplates/2D Bi_2WO_6 nanoflakes heterostructure: An enhanced Z-scheme charge transfer and separation for visible-light-driven photocatalytic degradation of toxic pollutants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 105893.
- [25] FARAJI A, MEHRDADI N, MAHMOODI N M, et al. Enhanced photocatalytic activity by synergic action of ZIF-8 and NiFe_2O_4 under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1223: 129028.
- [26] QIN M, ZHANG L, WU H. Dual-template hydrothermal synthesis of multi-channel porous NiCo_2O_4 hollow spheres as high-performance electromagnetic wave absorber[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146132.
- [27] GAO L, CUI X, WANG Z, et al. Operando unraveling photothermal-promoted dynamic active-sites generation in NiFe_2O_4 for markedly enhanced oxygen evolution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States*, 2021, 118: e2023421118.
- [28] LI K, JIANG Y, RAO W, et al. Cooperative coupling strategy for constructing 0D/2D carbon nitride composites with strengthened chemical interaction for enhanced photocatalytic applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134075.
- [29] LI B, PENG W, ZHANG J, et al. High-throughput one-photon excitation pathway in 0D/3D heterojunctions for visible-light driven hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2100816.
- [30] HE G, WEN Y, MA C, et al. Photocatalytic hydrogen evolution of nanoporous CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 5369-5377.
- [31] CHEN S, LIAO J, ZHOU Z, et al. Boosting photocatalytic hydrogen evolution using a noble-metal-free co-catalyst: CuNi@C with oxygen-containing functional groups[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120139.
- [32] MA X, CHENG H. Synergy of nitrogen vacancies and intercalation of carbon species for enhancing sunlight photocatalytic hydrogen production of carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314: 121497.
- [33] ZHANG J, ZHANG G, JI Q, et al. Carbon nanodot-modified FeOCl for photo-assisted Fenton reaction featuring synergistic in-situ H_2O_2 production and activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118665.
- [34] LI X, LI X, WANG B. H_2O_2 activation by two-dimensional metal-organic frameworks with different metal nodes for micropollutants degradation: Metal dependence of boosting reactive oxygen species generation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129757.
- [35] SHI X, WANG L, ZUH A A, et al. Photo-Fenton reaction for the degradation of tetracycline hydrochloride using a $\text{FeWO}_4/\text{BiOCl}$ nanocomposite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163889.
- [36] ZHANG Z, CUI L, WANG Y, et al. Construction of high-performance $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photo-Fenton catalysts by ferrate-induced defect engineering[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9: 4091-4100.
- [37] YANG D, QU D, AN L, et al. A metal-free carbon dots for wastewater treatment by visible light active photo-Fenton-like reaction in the broad pH range[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32: 2292-2296.
- [38] SHI W, WANG L, WANG J, et al. Magnetically retrievable CdS /reduced graphene oxide/ ZnFe_2O_4 ternary nanocomposite for self-generated H_2O_2 towards photo-Fenton removal of tetracycline under visible light irradiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 120987.
- [39] LONG C, LIU S, LI X, et al. In-situ covalent bonding of carbon dots on two-dimensional tungsten disulfide interfaces for effective monitoring and remediation of chlortetracycline residue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134315.
- [40] ZHANG M, LAI C, LI B, et al. Unravelling the role of dual quantum dots cocatalyst in 0D/2D heterojunction photocatalyst for promoting photocatalytic organic pollutant degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125343.
- [41] WANG L, YANG Z, SONG G, et al. Construction of S-N-C bond for boosting bacteria-killing by synergistic effect of photocatalysis and nanozyme[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 325: 122345.

(责任编辑:蒲锡鹏)

碳点/铁酸镍复合光催化剂的 宽光谱芬顿降解四环素研究

袁 浩¹, 孙鑫海², 李瑞广¹, 施伟龙¹, 郭 峰²

(1. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003; 2. 江苏科技大学 能源与动力学院, 江苏 镇江 212003)

1 光催化剂的表征

X 射线衍射(XRD, Apex II, 布鲁克 X 射线衍射仪)用于确定样品的晶相特征。傅立叶变换红外光谱(FT-IR)由 Nicolet 6700 光谱仪在 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内测得。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG Multilab 2000)确定样品中的元素化学状态。岛津 UV-3100 分光光度计记录了紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),以检测材料在 $200\sim 800\ \text{nm}$ 波长范围内的光学特性。在扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM, Rili H-7800)上分析样品的微观形貌。在可见光($\lambda > 420\ \text{nm}$)照射下,使用布鲁克 A300 电子顺磁共振波谱仪测量了自由基的电子自旋共振谱(ESR)。使用 RF-5301PC 发光光谱仪采集了光致发光(PL)光谱。中间产物采用液相色谱-质谱法(LC-MS)(Ultimate 3000 UHPLC-Q Exactive)进行分析。

2 光电化学测试

在硫酸钠($0.5\ \text{mol/L}$, $\text{pH}=6.8$)溶液下,用辰华 CHI 660E 测量了瞬态光电流密度、莫特-肖特基(M-S)曲线和电化学阻抗谱(EIS)。将 $10\ \text{mg}$ 样品和 $20\ \mu\text{L}$ 质量浓度为 0.5% 萘酚溶液加入到 $1\ \text{mL}$ 去离子水中,然后超声分散。将 $30\ \mu\text{L}$ 的溶液沉积在氧化锡(FTO)导电玻璃($2\ \text{cm}\times 3\ \text{cm}$)上,共沉积 5 次。用光催化剂沉积的 FTO 玻璃在 $60\ ^\circ\text{C}$ 氮气下干燥,然后制备工作电极。将干燥的 FTO 玻璃、铂片和 Ag/AgCl (含饱和氯化钾电解质)分别作为工作电极、对电极和参比电极,构成三电极体系。通过可逆氢电极(RHE)系统转化: $E(\text{NHE}) = E(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 0.197^{[1]}$ 。

3 光芬顿催化降解测试

选择 TC 作为抗生素污染物。整个实验过程在加装 $\lambda > 420\ \text{nm}$ (Vis)和 $\lambda > 800\ \text{nm}$ (NIR)滤光片的 $300\ \text{W}$ 氙灯下进行。首先,将 $20\ \text{mg}$ 光催化剂加入装有 $50\ \text{mL}$ 的 TC 溶液($25\ \text{mg/L}$)的石英瓶中,在黑暗中搅拌 $30\ \text{min}$,以达到吸附-解吸平衡。然后,加入 $100\ \mu\text{L}$ 的 H_2O_2 ,随后光照 $2\ \text{h}$ 。接着,将整个系统在 Vis/NIR 下照射 $120\ \text{min}$,每隔 $20\ \text{min}$ 提取集悬浮液,在 $8\ 000\ \text{r/min}$ 下离心后,用紫外可见分光光度计测试上清液的吸光度。

4 自由基捕获实验

除了加入 $1\ \text{mmol}$ 维生素 C(VC)、叔丁醇(TBA)、L-色氨酸(LTP)和三乙醇胺(TEOA),分别作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)和空穴(h^+)清除剂,自由基捕获实验过程与光催化降解实验基本相同。

收稿日期:2023-08-17

基金项目:国家自然科学基金项目(22006057)资助

通讯作者:施伟龙,男,汉族,博士,副教授,研究方向:碳点基复合光催化材料的性能研究, E-mail:shiwl@just.edu.cn。

5 图表

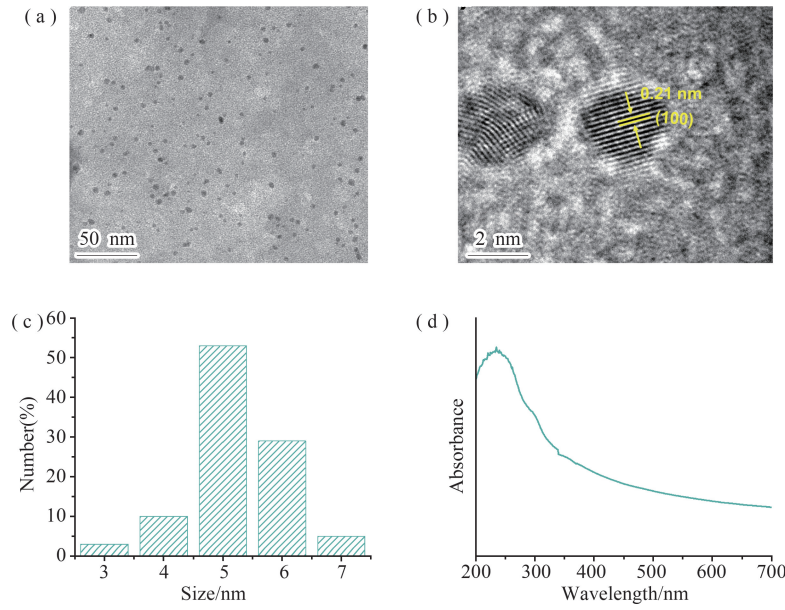


图 S1 CDs 的(a, b) 透射电子显微镜图像、(c) 尺寸分布图谱和(d) 紫外-可见吸收谱

Fig. S1 (a,b) TEM images, (b) size distribution and (c) DRS spectrum of CDs

表 S1 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的 XPS Ni 2p 数据拟合总结

Table S1 Fitting results of XPS Ni 2p spectra of NFO and CDs/NFO-0.5

Sample	Binding Energy/eV			
	Ni ³⁺	Ni ²⁺	Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{1/2}
NFO	854.7	856.6	855.0	872.8
CDs/NFO-0.5	855.3	857.2	855.5	873.1

表 S2 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的 XPS Fe 2p 数据拟合总结

Table S2 Fitting results of XPS Fe 2p spectra of NFO and CDs/NFO-0.5

Sample	Binding Energy/eV			
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}
NFO	710.7	713.2	711.0	724.7
CDs/NFO-0.5	711.1	713.4	711.6	725.2

表 S3 NFO 和 CDs/NFO-0.5 的 XPS O 2p 数据拟合总结

Table S3 Fitting results of XPS O 2p spectra of NFO and CDs/NFO-0.5

Sample	Binding Energy/eV	
	Ni—O/Fe—O	O—H
NFO	529.9	531.3
CDs/NFO-0.5	530.2	531.6

表 S4 CDs/NFO-0.5 的 XPS C 2p 拟合数据总结

Table S4 Fitting results of XPS C 2p spectra of CDs/NFO-0.5

Sample	Binding Energy/eV		
	C—C/C=C	C—O	C=O
CDs/NFO-0.5	285.1	286.4	288.7

表 S5 在 Vis/NIR 照射下,NFO 和 CDs/NFO 在添加/不添加 H_2O_2 时 TC 的降解动力学常数
 Table S5 Degradation kinetic constants (k) of TC with/without H_2O_2 in the presence of
 NFO and CDs/NFO under Vis/NIR irradiation

Sample	k / min^{-1}	Condition
None	0.000 7	Dark/ H_2O_2
	0.002 7	Vis/ H_2O_2
	0.001 1	NIR/ H_2O_2
NFO	0.006	Vis
	0.007 6	Vis/ H_2O_2
	0.002	NIR
CDs/NFO-0.3	0.002 6	NIR/ H_2O_2
	0.010 8	Vis/ H_2O_2
	0.003 1	NIR/ H_2O_2
CDs/NFO-0.5	0.006 4	Vis
	0.015 6	Vis/ H_2O_2
	0.002 1	NIR
CDs/NFO-1	0.003 7	NIR/ H_2O_2
	0.009 3	Vis/ H_2O_2
	0.002 9	NIR/ H_2O_2

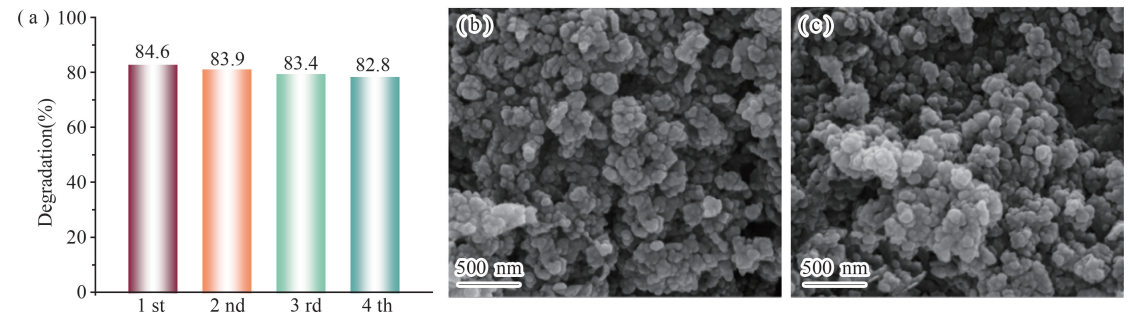


图 S2 CDs/NFO-0.5 的(a)四次循环 TC 光芬顿降解率、(b)反应前和(c)反应后的 SEM 图像

Fig. S2 (a) Four cycle degradation ratios of TC and SEM images (b) before and (c) after cycle test of CDs/NFO-0.5

通过 LC-MS 联用技术,进一步研究了 CDs/NFO/ H_2O_2 体系光催化降解 TC 过程中产生的主要中间产物。随着降解过程的进行,TC 分子($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$)在 m/z 为 445 处的信号逐渐减弱,并形成了其他更小分子化合物的信号,表明 TC 在 CDs/NFO 的催化下被有效分解。中间产物主要通过两种方式产生^[2]:特定官能团的损失或裂解和开环反应,因此提出了 TC 的三种可能降解途径。如图 S3 所示,在路径 I 中,TC 分子在失去一个水分子的同时,断裂了 $\text{N}-\text{CH}_3$ 和 $\text{C}-\text{NH}_2$,生成产物 1(P1, $m/z = 394$)。P1 通过开环反应转化为 P2($m/z = 275$)。P2($m/z = 275$)失去了甲基,继续开环反应生成 P3($m/z = 192$)和 P10($m/z = 149$)。在途径 II 中,TC 分子失去一个 $\text{N}-\text{CH}_3$ 后可生成 P4($m/z = 430$)。然后,通过去甲基化和 $\text{C}-\text{C}$ 单键断裂形成 P10($m/z = 149$)^[3]。在途径 III 中,由于 $\text{N}-\text{C}$ 键的能量较低,P5($m/z = 428$)被 $\cdot\text{OH}$ 攻击后可通过二羟基化和 N-脱甲基化形成。接下来的降解步骤可分为两种途径:一种是通过二羟基化、脱甲基化反应和苯环开环形成 P6($m/z = 300$)和 P10($m/z = 149$)。另一种模式是连续二羟基化和脱甲基化,生成中间产物 P7($m/z = 384$)、P8($m/z = 308$)和 P9($m/z = 283$)。然后,在开环反应过程中产生了 m/z 为 149 的小分子。最后,通过其他反应,包括二羟基化反应、脱羧反应和开环反应,生成了分子较小的可生物降解的中间体 P11($m/z = 85$)和 P12($m/z = 118$)。最终,在活性物种的协同作用下,上述中间体的一部分可完全分解为 CO_2 和 H_2O 。

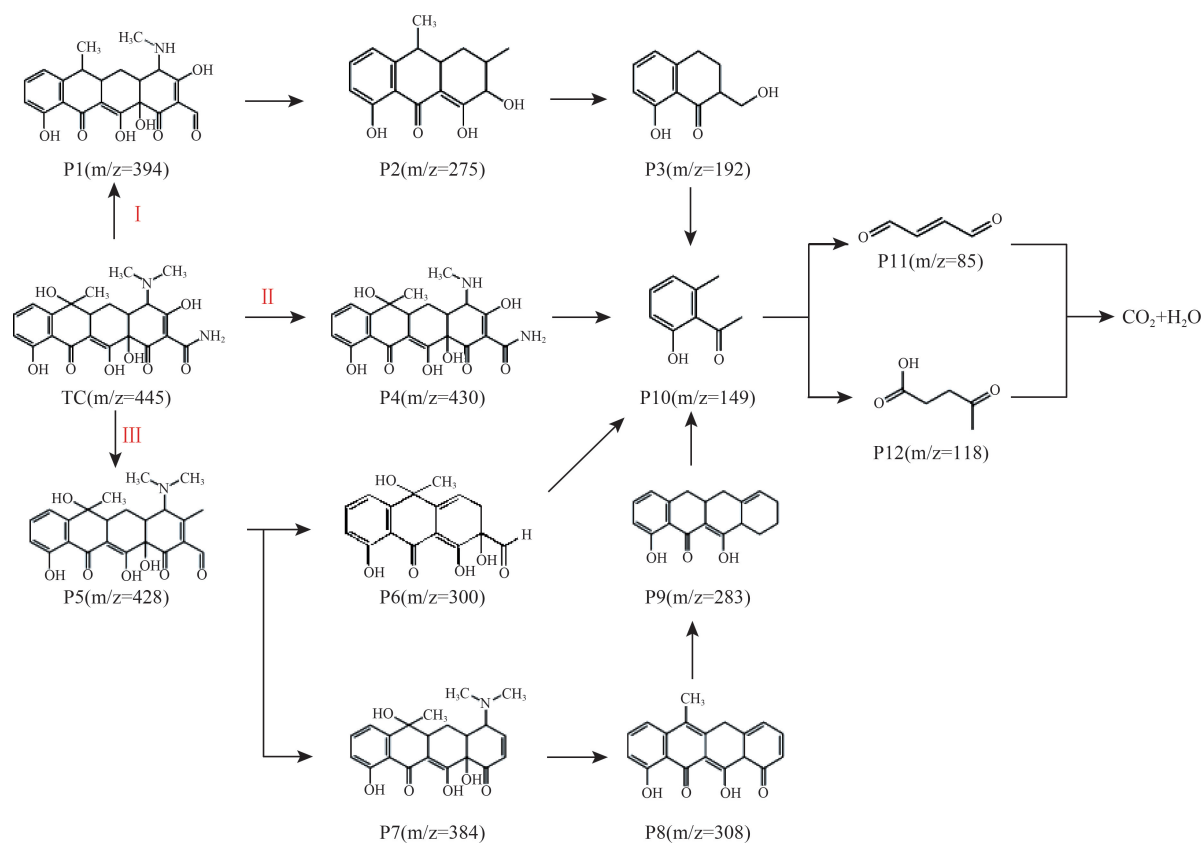


图 S3 在 CDs/NFO/ H_2O_2 光芬顿系统中 TC 可能的降解产物和路径

Fig. S3 The possible degradation products and paths of TC under the CDs/NFO/ H_2O_2 in the photo-Fenton system

参 考 文 献

- [1] YUAN H, SHI W, LU J, et al. Dual-channels separated mechanism of photo-generated charges over semiconductor photocatalyst for hydrogen evolution: Interfacial charge transfer and transport dynamics insight [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140442.
- [2] LONG C, LIU S, LI X, et al. In-situ covalent bonding of carbon dots on two-dimensional tungsten disulfide interfaces for effective monitoring and remediation of chlortetracycline residue [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 432: 134315.
- [3] ZHANG M, LAI C, LI B, et al. Unravelling the role of dual quantum dots cocatalyst in 0D/2D heterojunction photocatalyst for promoting photocatalytic organic pollutant degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125343.