

doi:10.11920/xnmzdk.2025.01.007

FeOOH/g-C₃N₄ 吸附偶联光芬顿降解四环素的研究

张浩^{1,2}, 周春燕¹, 李妍赫¹, 陈晓^{1,2}

(1. 西南民族大学化学与环境学院, 微流体合成与分离实验室, 四川 成都 610041;
2. 西南民族大学化学与环境学院, 化学基础国家民委重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: 四环素(TC)因其广谱抗菌活性和低成本而被广泛应用于制药、水产养殖及农业中,然而其滥用或过度使用导致大量TC通过废水进入湖泊河流,对环境产生了不利影响. 针对TC污染问题,通过原位沉淀制备了FeOOH与石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的复合材料(FeOOH/g-C₃N₄)作为非均相光芬顿催化剂. 研究了其吸附以及光芬顿偶联降解TC的性能,考察了FeOOH负载量对TC吸附以及光芬顿降解效率的影响,FeOOH/g-C₃N₄-300饱和吸附量达到35.42 mg/g. FeOOH/g-C₃N₄的降解效率是纯g-C₃N₄降解效率的近3倍,TC降解率达到99%,反应速率常数为0.093 min⁻¹.

关键词: FeOOH/g-C₃N₄; 光催化; 光芬顿; 吸附

中图分类号: X703; TQ424; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 2095-4271(2025)01-0048-09

Study on the adsorption coupling photo-fenton degradation of tetracycline by FeOOH/g-C₃N₄

ZHANG Hao^{1,2}, ZHOU Chunyan¹, LI Yanhe¹, CHEN Xiao^{1,2}

(1. Microfluidic Synthesis and Separation Laboratory, School of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China; 2. Key Laboratory of Basic Chemistry, State Ethnic Affairs Commission, School of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: Tetracycline (TC) is widely used in pharmaceuticals, aquaculture, and agriculture due to its broad-spectrum antibacterial activity and low cost. However, its abuse or overuse has led to a large amount of TC entering lakes and rivers through wastewater, causing adverse effects on the environment. In response to tetracycline contamination, a composite material (FeOOH/g-C₃N₄) of FeOOH and graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was prepared by in-situ precipitation as a heterogeneous photo-fenton catalyst. The performance of its adsorption and photo-fenton degradation of TC was studied, and the influence of FeOOH loading on TC adsorption and photo-fenton degradation efficiency was investigated. The saturated adsorption capacity of FeOOH/g-C₃N₄-300 reached 35.42 mg/g. The degradation efficiency of FeOOH/g-C₃N₄ was nearly three times that of pure g-C₃N₄, the degradation rate of TC reached 99%, and the reaction rate constant was 0.093 min⁻¹.

Keywords: FeOOH/g-C₃N₄; photocatalysis; photo-fenton; adsorption

随着工业的快速发展, 抗生素等有毒有机污染物排放到环境中已成为全球关注的重大问题, 对人类健康和生态平衡构成严重威胁^[1]. 四环素(TC)是应用

最广泛的抗生素之一, 由于成本低廉、使用方便且具有广谱杀菌性, 已广泛应用于人类社会、畜牧业和水产养殖业^[2-3]. 然而, 在水环境中, 包括污水、农业废

收稿日期: 2024-11-18

作者简介: 张浩(1994-), 女, 工学博士, 讲师, 研究方向: 光催化与光化学合成. E-mail: haozhang@swun.edu.cn

通信作者: 周春燕(2001-), 女, 硕士, 研究方向: 光催化与光化学合成. E-mail: 1436901190@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21406183); 西南民族大学引进人才科研启动金资助项目(RQD2023021)

水、地表水、地下水甚至饮用水中,经常检测到 TC 的残留. TC 类药物残留会抑制环境中病原体的繁殖和群落结构的演化,如果没有得到有效控制,可能会破坏环境生态结构,并可能对其他生物造成严重的毒性,造成生态系统失衡^[4-5]. 当 TC 物残留通过各种方式进入人体时,会对人类健康造成不同程度影响,主要表现为过敏反应、胃肠反应、听力损伤以及肝肾损害等^[6-8].

目前去除水体中 TC 的方法主要包括吸附、生物降解、离子交换、膜过滤和光催化降解等^[9-10]. 吸附法是一种高效去除水中抗生素污染物的技术. 到目前为止,已经开发出许多不同类型的吸附剂^[11]. 然而,饱和吸附剂再生过程中,解吸物不可避免的二次处理要求,限制了其对 TC 处理的经济吸引力. 避免解吸操作和消除二次处理将显著提高吸附工艺在 TC 废水处理中的经济性和适用性. 高级氧化法是一种很有前途的去除水中抗生素污染物的方法,光芬顿反应作为一种先进的高级氧化技术被广泛用于降解抗生素污染物^[12]. 然而,大多数光芬顿催化剂的研究只集中在催化降解反应上. 忽略了催化降解与 TC 吸附之间的协同作用,限制了光芬顿催化剂的去除能力. 因此,光芬顿催化剂的吸附性能和催化降解性能之间的相互促进,值得深入研究,以提高催化剂的污染物去除率和效率.

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)以其二维层状结构、带隙可调控性、热/化学稳定性高、良好的生物相容性以及易于制备等特性成为备受期待和广泛研究的可见光催化剂^[13-16]. 科研工作者研究了 g-C₃N₄与不同种类的铁基材料结合降解难降解有机污染物,根据前人的报道可以总结出铁矿物、氧化铁、铁复合氧化物和 Fe(III)、单分子铁配合物与 g-C₃N₄光催化剂结合用于光芬顿降解有机污染物^[17]. FeOOH 天然存在于土壤、地表沉积物中,因其丰富、易得、相对稳定、成本低等优点,在环境治理和水处理中得到了广泛的应用. 本文选择 FeOOH 量子点作为含铁芬顿催化剂,与光催化剂 g-C₃N₄复配,实现吸附偶联光芬顿降解 TC. FeOOH 增强了 g-C₃N₄对 TC 的吸附. 同时,在可见光照射下,FeOOH/g-C₃N₄的可见光驱动光芬顿降解效率得到提高.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:氯化铁,碳酸氢铵,三聚氰胺,四环素等试剂购于成都市科龙化工试剂厂.

仪器:紫外-可见分光光度计(UV1500PC,上海美析仪器有限公司);光化学反应器(CEL-LAB500,北京中教金源科技有限公司);X射线粉末衍射仪(丹东浩元,DX 2700,中国);场发射扫描电子显微镜(REGULUS8230,日本日立公司);傅里叶变换红外光谱仪(Model Spectrum Two Li10014,美国珀金埃尔默股份有限公司);固体紫外可见漫反射分光光度计(PerkinElmer Lambda 750S,美国珀金埃尔默股份有限公司);高速离心机(TG15-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);马弗炉(XL 3A,杭州卓驰仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DNG-90234,杭州卓驰仪器有限公司);精密电子天平(ME204E/02,梅特勒托利多仪器有限公司).

1.2 纯 g-C₃N₄的制备

将 2.5 g 三聚氰胺进行研磨,研磨后的样品转移到带有盖子的氧化铝坩埚中. 将坩埚放置在马弗炉中,以 5 °C/min 的速率由室温升温至 520 °C 后保持 4 h. 冷却至室温后,使用 80 °C 的热水清洗 2~5 次,在 60 °C 的条件下干燥 8 h,得到 g-C₃N₄.

1.3 FeOOH 的制备

将 3 mmol 碳酸氢铵(0.24 g)和 1 mmol 氯化铁(0.27 g)溶解于 40 mL 乙醇中,在溶液中磁力搅拌混合 8 h. 然后将产物离心收集,用蒸馏水洗涤数次,在 60 °C 烘箱中干燥,制备得到 FeOOH.

1.4 FeOOH/g-C₃N₄的制备

分别取 900 mg、700 mg、500 mg、300 mg、200 mg、100 mg 的 g-C₃N₄,加入 40 mL 无水乙醇,于 25 °C 搅拌 30 min. 再加入 0.27 g 氯化铁搅拌 30 min,加入 0.24 g 碳酸氢铵搅拌 8 h,保持温度为 25 °C. 反应结束后离心,取沉淀洗涤、干燥、研磨得到 FeOOH/g-C₃N₄复合材料. 命名为 FeOOH/g-C₃N₄-X(X 为 g-C₃N₄的添加量).

1.5 光催化和光芬顿降解实验

利用光化学反应器(CEL-LAB500)对合成的催化剂降解 TC 光催化和光芬顿性能进行评价. 将 20 mg 催化剂悬浮在 50 mL 20 mg/L 四环素溶液中,在黑暗

中磁力搅拌 30 min, 将溶液暴露在可见光下 80 min 进行光催化实验, 光照强度为 480 mW/cm²; 加入 0.02 mL H₂O₂, 将溶液暴露在可见光下 80 min 进行光芬顿实验. 离心去除催化剂后, 每隔 5 min 采样约 5 mL, 进行分光光度检测. 通过分析紫外可见分光光度计记录的突出吸收峰的强度, 计算 TC 的降解率. 有机污染物的降解率计算公式如公式(1).

$$D = (C_0 - C)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 C_0 和 C 分别表示有机物降解前的初始浓度和降解后的即时浓度, D 为溶液中的有机污染物的降解率.

1.6 FeOOH/g-C₃N₄的吸附性能测试方法

准确配制一定浓度的 TC 溶液, 加入一定量的吸附剂, 在设定温度下吸附一定时间, 取 4 mL 溶液在 8 000 r/min 的转速下离心 5 min, 离心后的上清液在紫外可见分光光度计下测量相应的吸光度. 吸附率和吸附量的计算公式如公式(2)和公式(3).

$$\text{吸附率: } \eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{吸附量: } q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (3)$$

式中 C_0 为 TC 初始浓度(mg/L), C 为处理后的 TC 浓度(mg/L), V 为 TC 溶液体积(mL), m 为 FeOOH/g-C₃N₄ 的质量(g).

1.7 吸附热力学实验

配制不同浓度的 TC 溶液, 浓度梯度分别为 5、10、20、30、40、60、80、100 mg/L. 称取 0.05 g 催化剂加入 100 mL 上述溶液中, 在 25 °C 条件下恒温剧烈摇晃 24 h. 为了预测吸附质在吸附剂表面的吸附行为, 使用三种等温线模型(Langmuir、Freundlich、Temkin)对吸附热力学实验数据进行拟合.

1.8 吸附动力学实验

将 0.05 g 吸附剂加入到 50 mL 浓度为 50 mg/L 的 TC 溶液中, 在 25 °C 环境中吸附一定时间. 然后对吸附前后的溶液进行金属离子浓度测试. 为了预测吸附剂的吸附速率, 使用伪一级、伪二级和颗粒内扩散模型对动力学实验数据进行拟合. 相关动力学拟合方程和参数见表 1.

表 1 吸附动力学和平衡热力学模型以及相关参数

Table 1 Kinetic and equilibrium isotherm models and related parameters

动力学/热力学模型	线性方程	斜率	参数
热力学			
Langmuir	$c_e/q_e = c_e/q_m + 1/k_l q_m$	c_e/q_e vs c_e	q_m (mg/g), k_l (L/mg)
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_f + \ln c_e/n$	$\ln q_e$ vs $\ln c_e$	k_f (mg/g (L/mg) ^{1/n}), n
Temkin	$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln c_e$	q_e vs $\ln c_e$	B_1 (mg/g), k_t (L/g)
动力学			
Pseudo-first-order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	q_e (mg/g), k_1 (min ⁻¹ h ⁻¹)
Pseudo-second-order	$t/q_t = t/q_e + 1/k_2 q_e^2$	t/q_t vs t	q_e (mg/g), k_2 (g/mgmin ¹ h)
Intra-particle diffusion	$q_t = k_{ip} t^{0.5} + c_{ip}$	q_t vs $t^{0.5}$	k_{ip} (mg/g min ^{-0.5} h ^{-0.5}), c_{ip} (mg/g)

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

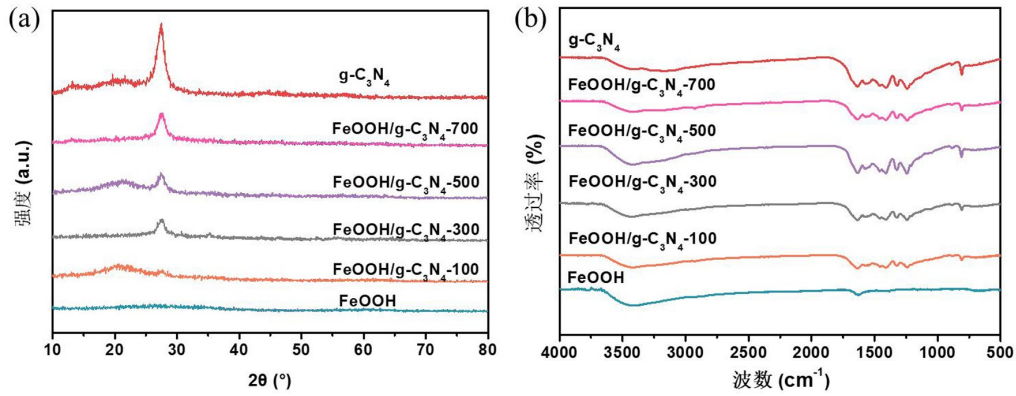
催化剂的组成和结构采用 XRD 和红外进行表征. 图 1a 显示了纯 FeOOH、纯 g-C₃N₄ 和不同质量比的 FeOOH/g-C₃N₄ 复合材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出纯 g-C₃N₄ 在 $2\theta = 27^\circ$ 处有一个明显的特征峰, 对应于典型七嗪基 g-C₃N₄ 的晶面, FeOOH 无明显的特征峰, 随着 FeOOH 的引入, 衍射峰没有变化, 但由于 FeOOH 对 X 射线的屏蔽作用, 衍射峰的强度随着 FeOOH 数量的增加而逐渐降低. 图 1b 是催化剂的红外光谱, 纯 g-C₃N₄ 在 3 000 ~ 3 500 cm⁻¹ 处显示出一个

宽峰, 这归因于物理吸附水的 N-H 拉伸振动和 O-H 拉伸振动^[18]. 在 1 240 ~ 1 640 cm⁻¹ 范围内的一系列峰可归属于 C-N 杂环的拉伸振动. 808 cm⁻¹ 处的峰对应于三嗪单元. FeOOH 量子点的典型结晶峰在 790 cm⁻¹ 处, 对应 Fe-O-H 的弯曲振动模式. 1 050 cm⁻¹、1 536 cm⁻¹ 和 1 644 cm⁻¹ 处对应 Fe-O-H 的振动模式. FeOOH 量子点的典型振动模式不明显, 这与文献一致^[17], 表明非晶 FeOOH 具有高色散性.

对 g-C₃N₄ 和 FeOOH/g-C₃N₄ 进行了 SEM-EDS 分析, 如图 2 所示. 从图 2a 可以看出, 纯 g-C₃N₄ 是由微米级的块状颗粒堆叠组成, 在纯 g-C₃N₄ 表面通过图

2b-c 只能观测到氮和碳的电子衍射图. 通过图 2d 可以看出原位生长了 FeOOH 后没有改变纯 g-C₃N₄ 的基本形貌. 再通过图 2e ~ i 可以看出除了氮和碳, 还有

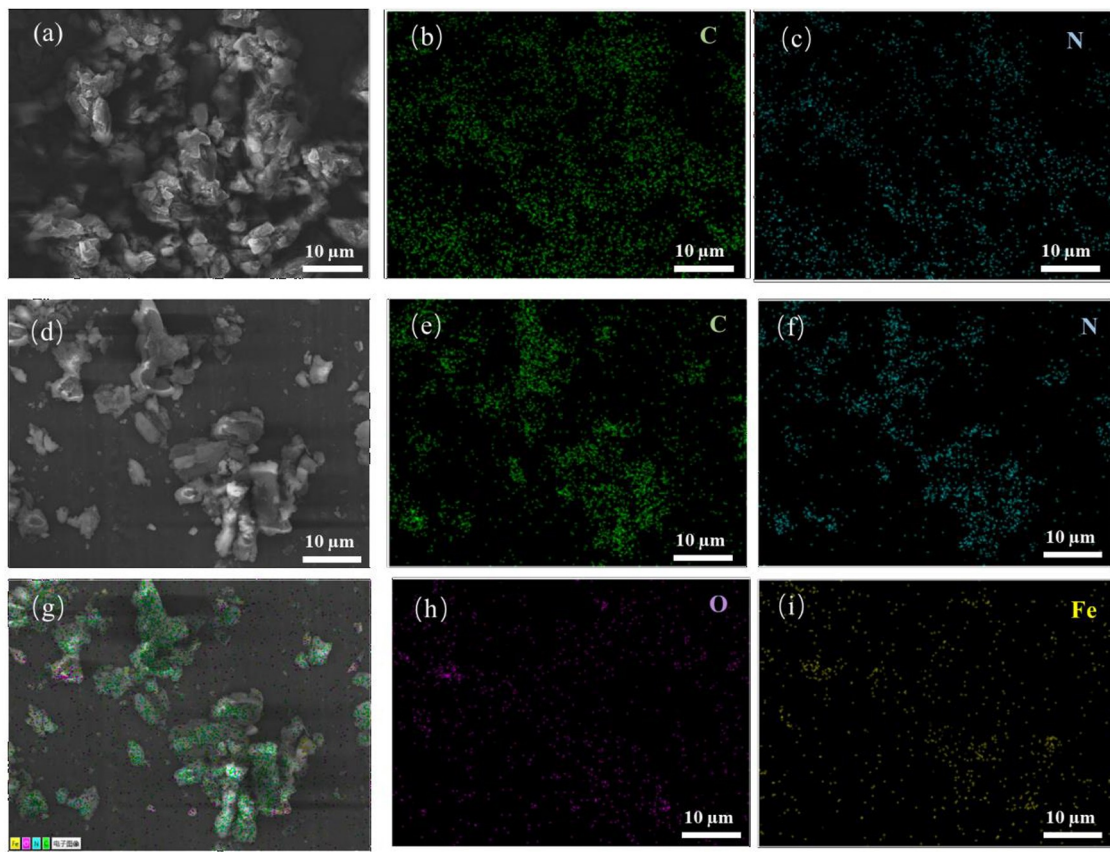
氧和铁的元素分布, 表明 FeOOH 成功的负载在氮化碳的表面.



(a) 催化剂的 XRD 图谱; (b) 催化剂的红外图谱

图 1 催化剂的组成和结构表征

Fig. 1 Composition and structural characterization of catalyst



(a)g-C₃N₄ 的 SEM 图; (b)g-C₃N₄ 的碳元素映射图; (c)g-C₃N₄ 的氮元素映射图; (d) 复合材料 FeOOH /g-C₃N₄ 的 SEM 图; (e)FeOOH /g-C₃N₄ 的 C 元素映射图; (f)FeOOH /g-C₃N₄ 的 N 元素映射图; (g)FeOOH /g-C₃N₄ 的总谱图; (h)FeOOH /g-C₃N₄ 的 O 元素映射图; (i)FeOOH /g-C₃N₄ 的 Fe 元素映射图

图 2 g-C₃N₄和 FeOOH/g-C₃N₄复合材料的 SEM 和 EDS 图

Fig. 2 EDS diagram of g-C₃N₄ and FeOOH/g-C₃N₄ composites

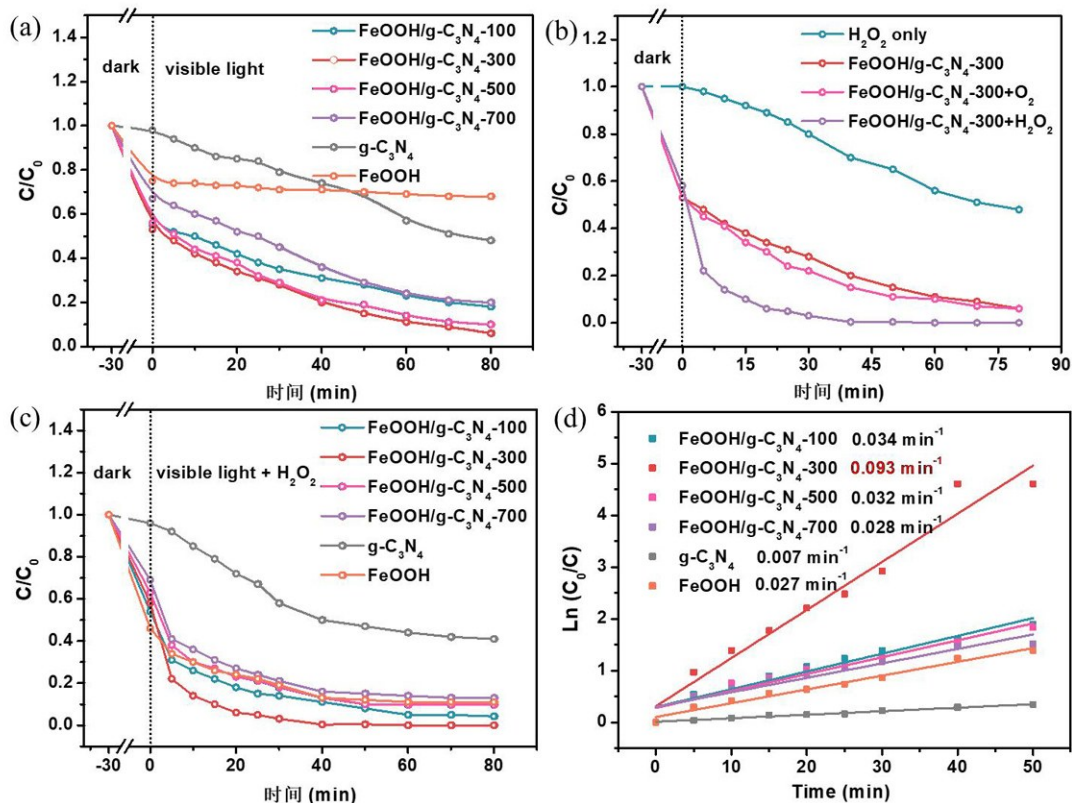
2.2 TC 光芬顿降解

以 TC 为目标污染物,分析 FeOOH/g-C₃N₄ 复合材料的光催化降解性能和光芬顿降解性能. TC 光催化降解随时间的变化曲线如图 3a 所示, g-C₃N₄ 对 TC 的吸附能力较弱,可以忽略不计; FeOOH 对 TC 只具有吸附作用,没有光催化活性; FeOOH/g-C₃N₄ 复合材料对 TC 同时兼具吸附和光催化作用,且当 g-C₃N₄ 添加量为 300 mg 时,吸附和光催化作用的性能最佳. 为了验证 FeOOH/g-C₃N₄ 复合材料具有光芬顿效应,进行了控制实验,如图 3b 所示. 在 H₂O₂ 和光照的作用下,由于 H₂O₂ 的光解作用产生了 ·OH, TC 出现了中等程度的降解(降解率约 54%). 值得注意的是,在 FeOOH/g-C₃N₄-300 催化剂存在下,通入氧气没有显著提升 TC 的降解,当催化剂与 H₂O₂ 共存时, TC 的降解率(99%)得到了明显的提升,突出了光芬顿方法的有效性. 对所制备的催化剂进行光芬顿并计算反应速率常数,如图 3c, d 所示,随着 g-C₃N₄ 添加量的增加, TC 的光芬顿降解率先增加后减小,可能是因为 g-C₃

N₄ 表面的 FeOOH 随 g-C₃N₄ 含量的增加而降低, FeOOH 占主导地位从而导致了 TC 的降解效果较低,而 FeOOH 的负载量太小,则导致光芬顿的作用较弱. FeOOH/g-C₃N₄-300 具有最佳的光芬顿降解 TC 性能, TC 降解率达到 99%, 反应速率常数为 0.093 min⁻¹.

2.3 FeOOH/g-C₃N₄ 吸附 TC

由于在暗反应阶段 FeOOH/g-C₃N₄ 复合物对 TC 具有不同程度的吸附作用,对制备的所有样品进行 TC 吸附性能测试,结果如图 4 所示. 纯 g-C₃N₄ 对 TC 的吸附可以忽略不计,纯 FeOOH 对 TC 的最大吸附量为 21.73 mg/g, FeOOH/g-C₃N₄-100 和 FeOOH/g-C₃N₄-300 具有最佳吸附量,分别达到 35.42 mg/g 和 34.98 mg/g. 考虑到 FeOOH/g-C₃N₄-300 良好的光芬顿降解 TC 性能,后续以 FeOOH/g-C₃N₄-300 为主要研究对象,考察影响 TC 吸附的主要因素以及分析 TC 吸附动力学和热力学.



(a) 光催化降解 TC; (b) TC 降解对比实验; (c) 光芬顿降解 TC; (d) $\ln(C_0/C)$ 随时间的变化图

图 3 不同比例复合催化剂降解 TC 效率比较

Fig. 3 Comparison of TC degradation efficiency of composite catalysts of different proportions

FeOOH/g-C₃N₄-300 加入量对 TC 吸附效果的影响如图 5a. 当 FeOOH/g-C₃N₄-300 的加入量由 0.2 mg/L 增加到 1 mg/L 时, TC 吸附量先增加后减小, 由 20.88 mg/g 增加至 48.09 mg/g, 后降至 45.88 mg/g. 随着 FeOOH/g-C₃N₄-300 投入量的增加, 溶液中的 TC 因吸附到 FeOOH/g-C₃N₄-300 表面而逐渐减少, 直至达到吸附饱和. 而 FeOOH/g-C₃N₄-300 对 TC 的吸附量为固液界面上一定量的 FeOOH/g-C₃N₄-300 在一定温度和浓度下吸附的 TC 的量, 由于溶液中 TC 总量不变, 故而增加 FeOOH/g-C₃N₄-300 的用量会导致吸附量降低. 当 FeOOH/g-C₃N₄-300 加入量为 0.8 mg/L

时, TC 吸附量为 48.09 mg/g. 此时吸附基本已达到平衡, 继续增加 FeOOH/g-C₃N₄-300, 溶液中 TC 的去吸附量基本不再升高. 图 5b 显示了 pH 值对催化剂吸附 TC 的影响, 在 pH 值为 8 时, 最大吸附量为 43.19 mg/g. pH 值在 4 ~ 10 之间均有比较好的 TC 吸附量, 其吸附量保持在 30.07 mg/g 以上, pH 值的变化对 FeOOH/g-C₃N₄-300 催化剂的 TC 吸附能力影响不大, 为其在复杂环境中的应用提供了有力的基础. 而在 pH 值为 12 时, 强碱性条件下 TC 主要以阴离子形式存在, TC 吸附性能的降低可归因于 TC 分子与催化剂之间的静电斥力.

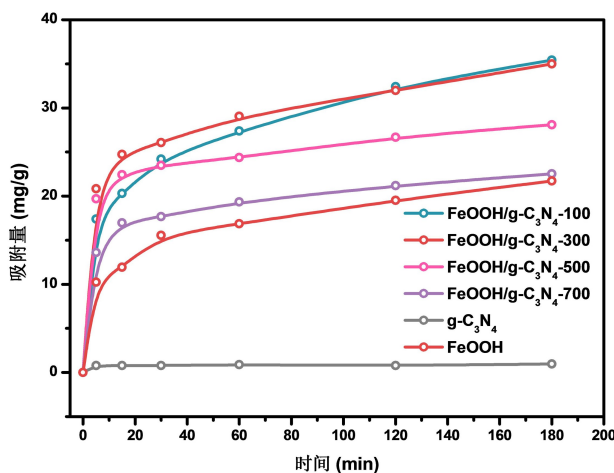
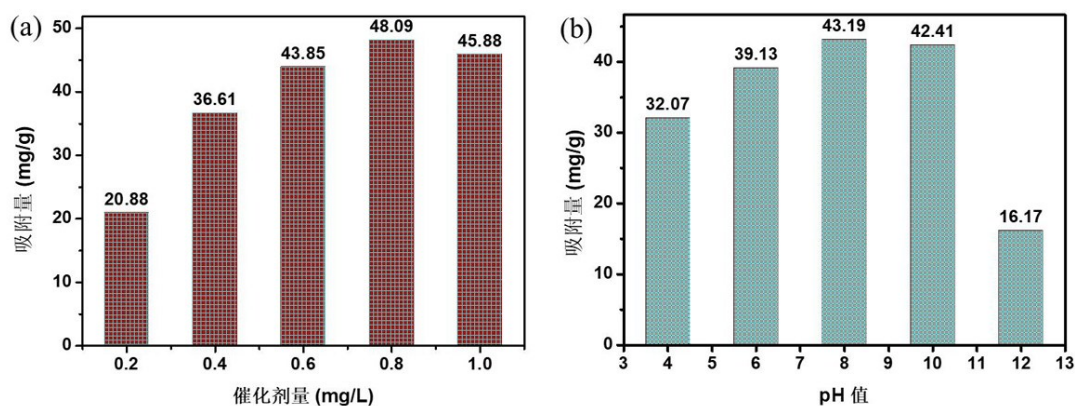


图 4 TC 吸附性能测试

Fig. 4 TC adsorption performance test



(a) FeOOH/g-C₃N₄-300 加入量对 TC 吸附的影响; (b) pH 值对 TC 吸附的影响

图 5 催化剂用量和 pH 值对 TC 吸附的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage and pH value on TC adsorption

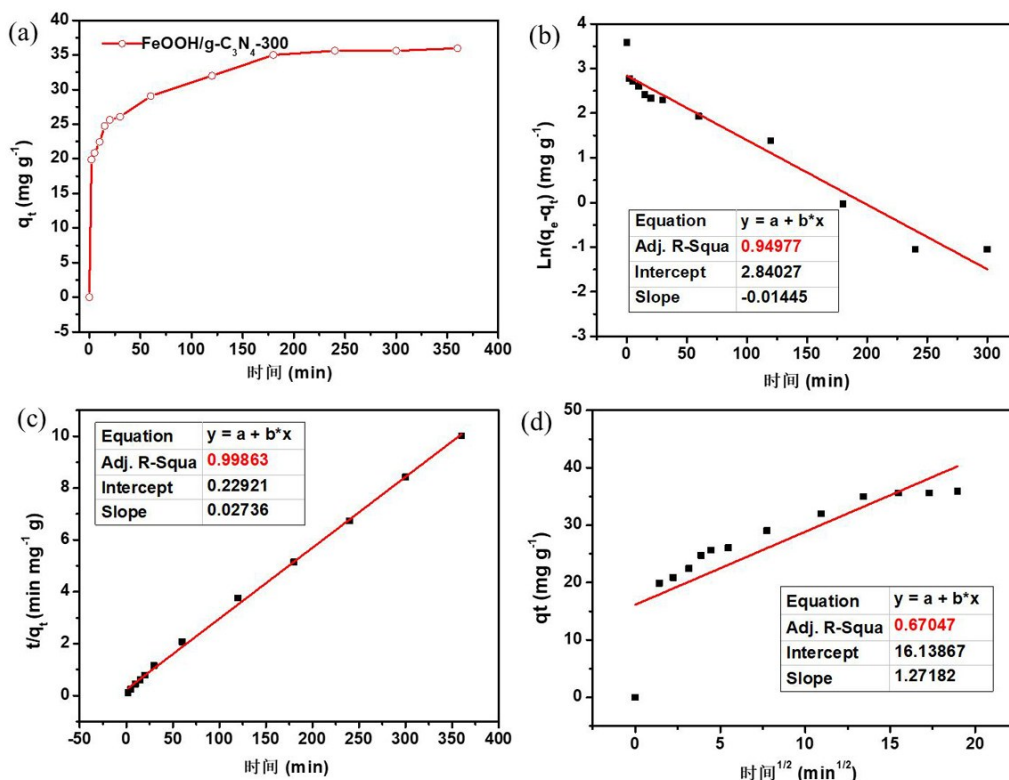
为了明确 TC 达到吸附平衡所需要的时间, 对 TC 在 298.15 K 下的吸附动力学进行了研究. 选取初始浓度为 20 mg/L 的 TC 溶液, 保持 1 g/L 的 FeOOH/g-

C₃N₄-300 加入量, 于 298.15 K 下避光搅拌 360 min 后得到吸附动力学曲线, 如图 6a. 可以看出 FeOOH/g-C₃N₄-300 对 TC 的吸附量随时间延长而不断增加, 180 min 后逐渐趋于稳定, 最大吸附量约为 35.60 mg/g.

为了评价吸附过程的详细特征,采用伪一阶、伪二阶和粒子内扩散动力学模型对吸附过程中的动力学进行拟合(图 6b~d). 动力学模型对 TC 拟合顺序为伪二级模型 > 伪一级模型 > 粒子内扩散模型. 伪二级动力学模型表明,化学吸附是吸附过程中的速率控制步骤.

保持 $\text{FeOOH/g-C}_3\text{N}_4\text{-300}$ 加入量为 1 g/L , 选择不同初始浓度的 TC 溶液, 于 298.15 K 下避光搅拌, 得到热力学曲线, 如图 7a. 可以看出, 随着 TC 溶液初始浓度的增加, $\text{FeOOH/g-C}_3\text{N}_4\text{-300}$ 对 TC 的平衡吸附量

不断增大, 由 12.05 mg/g 增加到 58.33 mg/g . 溶液初始浓度超过 25 mg/L 后, 再继续增大 TC 溶液浓度, 平衡吸附量几乎不再增加. 使用平衡等温线模型对单位质量吸附剂对溶液中的吸附质除去量进行拟合, 通过比较 R^2 值选出最佳拟合模型(图 7b-d). Langmuir 模型对实验数据的拟合度最高, 其次是 Temkin 模型, Freundlich 模型拟合度最差. 说明 $\text{FeOOH/g-C}_3\text{N}_4\text{-300}$ 对 TC 的吸附以单分子层吸附为主, 吸附质分子间无相互作用, 可建立吸附-脱附的动态平衡.



(a) TC 的吸附动力学曲线; (b) TC 吸附的伪一阶动力学模型拟合;
(c) TC 吸附的伪二阶动力学模型拟合; (d) TC 吸附的粒子内扩散动力学拟合

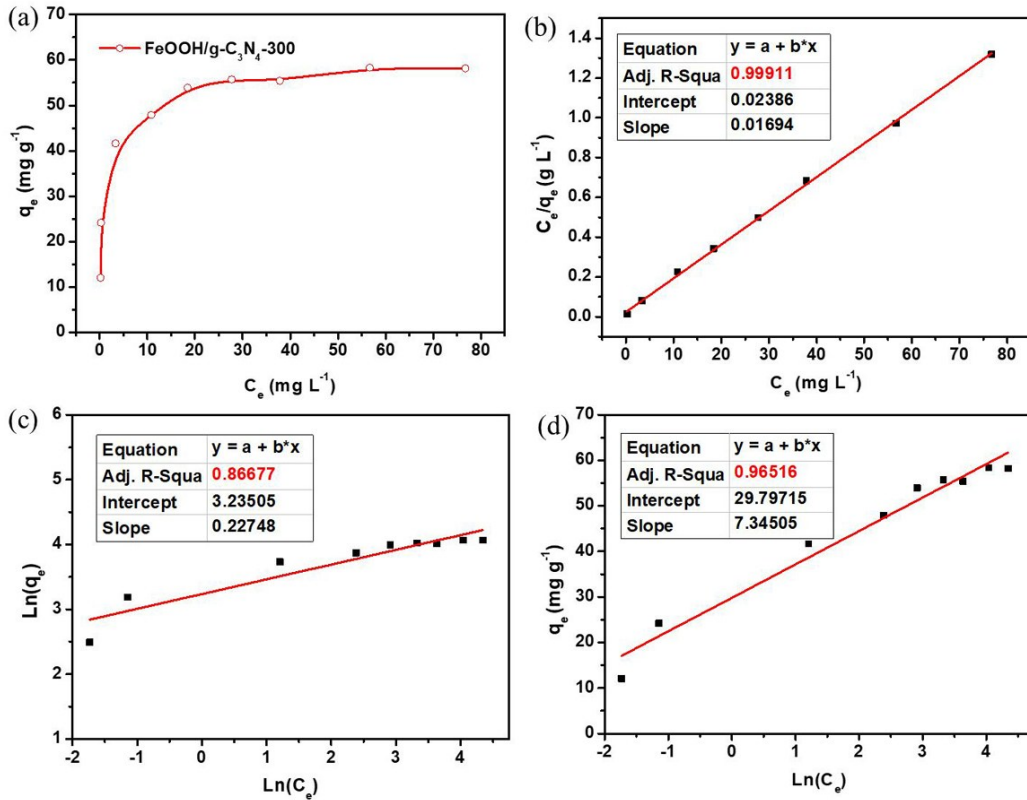
图 6 TC 吸附动力学及拟合曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics and fitting curve of TC

2.4 自由基捕获实验

有机污染物的光芬顿降解主要有 h^+ , $\cdot\text{OH}$ 及 $\cdot\text{O}_2^-$ 三个活性基团. 为进一步确定 $\text{FeOOH/g-C}_3\text{N}_4\text{-300}$ 降解 TC 的机理, 在光芬顿实验的基础上进行了自由基捕获实验. 保证实验条件与先前的实验相同, 在实验开始前分别加入三乙醇胺 (2 mL) 捕获 h^+ 、对苯醌 (2 mL, 2.5 g/L) 捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 和叔丁醇 (2 mL) 捕获 $\cdot\text{OH}$. 如图 8 所示, 当加入三乙醇胺、对苯醌和叔丁醇后, TC 的降解率从 99% 分别下降到 83%、65% 和

79%. 发现溶液中添加对苯醌后, TC 的降解率显著下降. 自由基捕获实验结果表明, 光芬顿降解 TC 实验中 $\cdot\text{O}_2^-$ 起主导的作用, $\cdot\text{OH}$ 起协同作用. TC 分子中的双键、酚基和胺基具有较高的电子密度, 容易与活性物种 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$) 结合^[19]. 结合后, 这些官能团会发生裂解和开环反应, 导致 TC 分子结构的破坏和分解. 随着 TC 分子结构的破坏, 会生成一系列中间产物, 并继续与活性物种反应, 进一步降解为 CO_2 和 H_2O ^[20].



(a)TC 的吸附 r 热力学曲线;(b)TC 吸附的 Freundlich 等温吸附模型拟合;
(c)TC 吸附的 Langmuir 模型拟合;(d)TC 吸附的 Temkin 模型拟合

图 7 TC 吸附热力学及拟合曲线

Fig. 7 Adsorption thermodynamics and fitting curve of TC

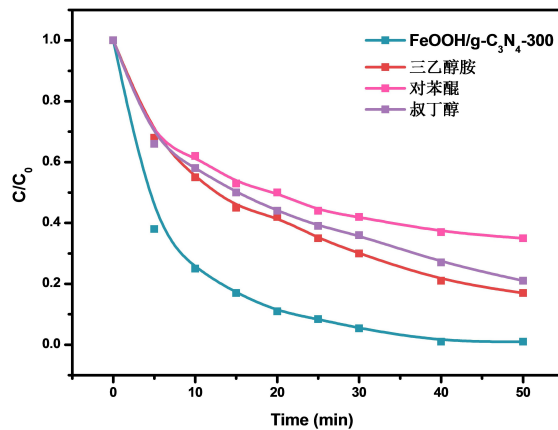


图 8 自由基捕获实验

Fig. 8 Free radical trapping experiment

3 结论

FeOOH/g-C₃N₄ 复合材料不仅具有优异的光催化性能,还表现出良好的吸附性能. FeOOH/g-C₃N₄-300 具有最佳的光芬顿降解 TC 性能和吸附能力,TC 降解率达到 99%, 反应速率常数为 0.093 min⁻¹. FeOOH/

g-C₃N₄-300 对 TC 的平衡吸附量为 35.60 mg/g, 吸附过程与伪二阶动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型相吻合. 吸附作用有助于将 TC 分子富集在催化剂表面, 从而提高了光芬顿降解的效率. 这种吸附-光芬顿偶联效应为 TC 污染的高效处理提供了一种新的策略.

参考文献

- [1] LI Y, YU B, LI H M, et al. Activation of hydrogen peroxide by molybdenum disulfide as Fenton-like catalyst and cocatalyst; Phase-dependent catalytic performance and degradation mechanism[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(5): 107874.
- [2] YANG G, LIANG Y J, XIONG Z R, et al. Molten salt-assisted synthesis of Ce_4O_7/Bi_4MoO_9 heterojunction photocatalysts for Photo-Fenton degradation of tetracycline; Enhanced mechanism, degradation pathway and products toxicity assessment[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130689.
- [3] SCHMIDT A S, BRUUN M S, DALSGAARD I, et al. Occurrence of antimicrobial resistance in fish-pathogenic and environmental bacteria associated with four Danish rainbow trout farms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(11): 4908-4915.
- [4] 于晓雯, 索全义. 畜禽粪便中四环素类抗生素的残留及危害[J]. 北方农业学报, 2018, 46(3): 83-88.
- [5] SONG Z, MA Y L, LI C E, et al. Removal of tetracycline residue from pharmaceutical wastewater by using 3D composite film[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 898-907.
- [6] LU H M, LI M S, NILGHAZ A, et al. Paper-based analytical device for high-throughput monitoring tetracycline residue in milk[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129548.
- [7] YANG G R, GAO Q Z, YANG S Y, et al. Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles[J]. Chemosphere, 2020, 239: 124831.
- [8] SHOKOOHI R, GHOBADI N, GODINI K, et al. Antibiotic detection in a hospital wastewater and comparison of their removal rate by activated sludge and earthworm-based vermifiltration; Environmental risk assessment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 134: 169-177.
- [9] WANG D B, JIA F Y, WANG H, et al. Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 519: 273-284.
- [10] YU Y T, WU K, XU W C, et al. Adsorption-photocatalysis synergistic removal of contaminants under antibiotic and Cr(VI) coexistence environment using non-metal $g-C_3N_4$ based nanomaterial obtained by supramolecular self-assembly method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124171.
- [11] YIN Z H, LIU Y G, LIU S B, et al. Activated magnetic biochar by one-step synthesis; Enhanced adsorption and coadsorption for 17β -estradiol and copper[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 1530-1542.
- [12] QIN G, SONG X Y, CHEN Q, et al. Novel durable and recyclable $Cu @ MoS_2$ /polyacrylamide/copper alginate hydrogel photo-Fenton-like catalyst with enhanced and self-regenerable adsorption and degradation of high concentration tetracycline[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 344: 123640.
- [13] YANG J, LIANG Y J, LI K, et al. One-step synthesis of novel K^+ and cyano groups decorated triazine-/heptazine-based $g-C_3N_4$ tubular homojunctions for boosting photocatalytic H_2 evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262: 118252.
- [14] ZHOU Y, LIAO C Z, FAN Y A, et al. Highly crystalline lithium chloride-intercalated graphitic carbon nitride hollow nanotubes for effective lead removal[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(11): 3324-3335.
- [15] LI Y, ZHANG D N, FENG X H, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of highly crystalline carbon nitride synthesized by hydrochloric acid treatment[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(1): 21-30.
- [16] WEI Z, LIU M L, ZHANG Z J, et al. Efficient visible-light-driven selective oxygen reduction to hydrogen peroxide by oxygen-enriched graphitic carbon nitride polymers[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(9): 2581-2589.
- [17] QIAN X F, WU Y W, KAN M, et al. $FeOOH$ quantum dots coupled $g-C_3N_4$ for visible light driving photo-Fenton degradation of organic pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 513-520.
- [18] SUN P P, CHEN Z G, ZHANG J Y, et al. Simultaneously tuning electronic reaction pathway and photoactivity of P, O modified cyano-rich carbon nitride enhances the photosynthesis of H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 342: 123337.
- [19] LIU C H, DAI H L, TAN C Q, et al. Photo-Fenton degradation of tetracycline over Z-scheme $Fe-g-C_3N_4/Bi_2WO_6$ heterojunctions; Mechanistic insight, degradation pathways and DFT calculation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 310: 121326.
- [20] JAMES A, SHIVAKUMAR, RODNEY J D, et al. Mechanistic insights and DFT analysis of bimetal doped styrofoam-like $LaFeO_3$ perovskites with in-built dual redox couples for enhanced Photo-Fenton degradation of Tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148466.

(责任编辑:肖丽,殷锋,付强,张阳,和力新;英文编辑:周序林,郑玉才)