

磁性g-C₃N₄-Fe₃O₄复合纳米材料的制备及其光催化降解水中3种喹诺酮类抗生素的研究

陶虎春[†] 梁红飞 张丽娟 丁凌云 张善发 朱丽丽 邓丽平

北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳市重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055;

[†] E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

摘要 以三聚氰胺和铁盐为原料制备磁性g-C₃N₄-Fe₃O₄复合纳米材料,并探究不同反应条件对其光催化降解3种喹诺酮类抗生素(洛美沙星 LOM、氧氟沙星 OLF 和环丙沙星 CIP)的影响。光催化反应的优化条件如下:抗生素初始浓度为3.0 mg/L, g-C₃N₄-Fe₃O₄复合纳米材料初始剂量为0.60 g/L,温度为25℃,pH=7。在优化条件下,洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星光照100分钟的降解率分别为83.6%,60.9%和99.0%。XRD和UV-vis分析表明,石墨相g-C₃N₄与磁性Fe₃O₄之间存在强烈的相互作用,导致生成更多光生电子-空穴对,增强复合纳米材料的光催化活性。重复循环利用5次后,磁性g-C₃N₄-Fe₃O₄复合纳米材料的回收率大于90%,光催化降解效率保持在60%以上。

关键词 光催化; g-C₃N₄-Fe₃O₄复合纳米材料; 洛美沙星 LOM; 氧氟沙星 OLF; 环丙沙星 CIP

Preparation of Magnetic g-C₃N₄-Fe₃O₄ Nanocomposites and the Photocatalytic Degradation of Three Quinolones in Aqueous Solution

TAO Huchun[†], LIANG Hongfei, ZHANG Lijuan, DING Lingyun, ZHANG Shanfa, ZHU Lili, DENG Liping
Shenzhen Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; [†] E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

Abstract Magnetic g-C₃N₄-Fe₃O₄ nanomaterials were prepared by using melamine and iron salts as raw materials, and the effects of different operating factors on the photocatalytic degradation of three quinolone antibiotics were investigated. The optimal conditions for the photocatalytic reactions were: initial antibiotic concentration of 3.0 mg/L, initial g-C₃N₄-Fe₃O₄ dose of 0.60 g/L, at 25℃, and pH=7. Under optimized conditions, the degradation efficiencies of Lomefloxacin, Ofloxacin and Ciprofloxacin were 83.6%, 60.9% and 99.0% after 100 min light irradiation, respectively. XRD and UV-vis analyses show that the graphite-phase g-C₃N₄ has strong interaction with magnetic Fe₃O₄, resulting in the formation of more photogenerated electron-hole pairs and enhancing the photocatalytic activity of the composite nanomaterials. After repeated recycling for 5 times, there are more than 90% of magnetic g-C₃N₄-Fe₃O₄ nanomaterials recovered, and the photocatalytic efficiency is maintained at higher than 60%.

Key words photocatalysis; g-C₃N₄-Fe₃O₄ nanocomposites; Lomefloxacin (LOM); Ofloxacin (OLF); Ciprofloxacin (CIP)

随着社会的发展,抗生素被广泛应用于医疗、水产和畜禽养殖业等,在人类和动物疾病防治等方面发挥极大的作用,同时也引起环境危害^[1-2]。按

照化学结构,可将目前广泛使用的抗生素分为β-内酰胺类、喹诺酮类、四环素类、氨基糖苷类、大环内酯类和磺胺类等^[3-4]。其中,喹诺酮类抗生素具

国家自然科学基金(51679002)、深圳市基础研究项目(JCYJ20180503182122539, JCYJ20160330095549229)和流域生态工程学科建设项目(深发改[2017]542号)资助

收稿日期: 2019-05-10; 修回日期: 2019-05-18

有生物利用度高、抗菌谱广、优良的药物动力学特性、抗菌性强、与其他抗生素联用时无交叉感染、不易代谢、半衰期长以及毒副作用小等特征,故近几年使用量大大增加^[5]。喹诺酮类抗生素大量用于养殖业,作为饲料添加剂。其中,生产量最大的是环丙沙星、诺氟沙星、氧氟沙星以及恩诺沙星,约占我国喹诺酮类抗生素生产总量的 98%^[6]。近年来,喹诺酮类抗生素在环境中的累积,对生态系统稳定性、多样性和人类健康造成直接或潜在的威胁,因此,如何快速降解抗生素成为目前亟待解决的问题^[7]。

半导体光催化技术因具有反应条件温和、没有二次污染、能耗低和效率高等优点而备受青睐^[8-9],其中不含金属组分的聚合物半导体石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)因其原料来源广、价格低、制备方法简单、热稳定性和化学稳定性高以及电子能带结构的独特性而受到广泛关注^[10-11],但 $g-C_3N_4$ 不利于从处理过的溶液中回收利用,易造成二次污染。为解决上述问题,人们尝试将其与其他材料进行复合。已报道的与 $g-C_3N_4$ 复合的光催化剂有 $BiOBr-g-C_3N_4$, $CoFe_2O_4/g-C_3N_4$, ZnO/C_3N_4 , $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S@UIO-66@g-C_3N_4$ 和 $g-C_3N_4/TiO_2$ 等^[12-17],这些复合光催化剂使降解污染物或产氢性能获得很大的提高。磁性 Fe_3O_4 具有制备工艺简单、成本低等特点,在一定粒径范围内可表现出超顺磁性,成为最受欢迎的磁分离材料之一^[18],有研究者直接使用磁性 Fe_3O_4 纳米材料或利用其制备成的复合材料吸附去除污染物^[19-20]。

本研究尝试将 $g-C_3N_4$ 与 Fe_3O_4 复合,制备磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料,利用石墨相 $g-C_3N_4$ 的光催化特性降解喹诺酮类抗生素,同时基于 Fe_3O_4 优良的磁性实现快速分离回收。本文还研究了 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料的性能, $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料投加量、抗生素初始浓度、pH 和温度等因素对光催化过程的影响以及 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 的循环回收利用率。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要试剂包括三聚氰胺(分析纯, 99.0%)、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (分析纯, 99.7%)、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯, 99.0%)、洛美沙星(Lomefloxacin, LOM, 98.0%)、氧氟沙星(Ofloxacin, OFL, 98.0%)和环丙沙星(Cipro-

floxacin, CIP, 98.0%)。

主要仪器有激光粒度仪(Mastersizer 3000, 英国 Malvern 公司)、紫外可见分光光度计(UV-vis, DR-6000, 美国 Hach 公司)和 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance, 德国 Bruker 公司)。

1.2 材料制备

1.2.1 $g-C_3N_4$ 的制备

为了防止 $g-C_3N_4$ 在制备过程中与空气发生反应,称取 5 g 三聚氰胺于氧化铝磁舟中,在管式炉中通 Ar 气,在 Ar 氛围保护中将三聚氰胺加热至 550℃并保持两小时,升温速度保持在 1℃/min,制备得到 $g-C_3N_4$,然后在玛瑙研钵中将所得固体研磨 30 min。

1.2.2 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料的制备

通过原位沉淀法制备 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料^[21-22]。首先将 $g-C_3N_4$ (125 mg)粉末分散到 500 mL 乙醇/水(1:2)中超声波振荡 5 小时,得到乳白色悬浮液。将 1.838 g 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 0.703 g 的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 分别溶解在 20 mL 二次水中,然后加入 $g-C_3N_4$ 悬浮液中,搅拌,得到橙色悬浮液。继续将混合物在 80℃水浴中搅拌 30 分钟,得到橙红色悬浮液后,将 10 mL 氨水(25%)快速加入混合液中,并将混合物继续在 80℃下搅拌 30 分钟,得到黑色沉淀。将混合物冷却至室温,用二次水和无水乙醇交替洗涤数次,离心分离和再次分离洗涤数次,在 80℃烘箱干燥 4 小时。

1.3 材料表征

1.3.1 磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料制备

在 25℃室温下,通过激光粒度仪进行粒度扫描分析,以水为溶剂,测试磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料的粒子半径和尺寸。用钕铁硼磁铁在加磁场的条件下分离 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料的粒子。

1.3.2 XRD 分析

使用 X 射线衍射分析仪,对 $g-C_3N_4$, Fe_3O_4 和 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料的晶相结构进行分析,样品为经过充分研磨干燥的粉末,测试角度 2θ 范围为 10°~80°,扫描步长为 0.02°。

1.3.3 UV-vis 分析

使用紫外可见分光光度计分析 $g-C_3N_4$ 和磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料,将两种材料分散在水溶液中进行检测,对比两种材料的波长范围和波长变化,探究电子跃迁变化情况。

1.4 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料催化活性及影响因素

将 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料加入 100 mL 抗生素水溶液中, 在恒温振荡箱 250 rpm 下黑暗吸附 30 分钟达到吸附平衡, 再用 36 W 波长为 365 nm 的 UV-LED 光源照射, 采用控制变量法分别探究抗生素初始浓度、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 投加剂量、pH 和温度等因素对 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料光降解水中喹诺酮类抗生素的影响。每隔 10 分钟取样, 用 UV-vis 检测。

1.5 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料循环回收利用

通过重复利用性试验, 可以考察 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的稳定性。在每一次循环利用后, 通过外加磁场将 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料进行分离回收, 用蒸馏水洗涤 5 次至 pH 为中性, 并在烘箱中于 80 °C 干燥 4 小时, 将回收的 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 再次投加到洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星等喹诺酮类抗生素水溶液中, 每 10 分钟检测一次抗生素浓度, 计算光降解效率, 称量回收干燥后的固体质量, 计算材料回收率, 通过 5 个连续的光降解实验来评估材料的稳定性和可重复使用性。

2 结果与讨论

2.1 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料磁性较强, 在外加磁场作用下可以被快速分离。如图 1(a) 所示, 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料分散在水中, 可得到黑色均匀浑浊的悬浊液。在外加磁场的作用下, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料被强烈地吸引到磁铁上, 在 5 秒内能实现快速完全分离。相比之下, 将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散在水中成乳黄色悬浊液, 无法经过过滤或其他常规分离操作将其快速分离, 在外加磁场作用下也不能分离。要实现磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料更好的吸附催化效果且易于分离, 必要的条件是保证 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的粒径足够小。在比较小的尺寸下, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料呈现没有磁滞现象的超顺磁状态, 在外加磁场的作用下更易于分离。此外, 粒径较小的复合纳米材料具备较大的比表面积, 从而能扩大与喹诺酮类抗生素的接触面积, 使污染物更容易附着在催化剂表面, 有利于光催化过程中光催化效率的提高。激光粒度仪对 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的扫描图谱(图 1(b)) 表明, 制备得到的光催化剂粒径大部分为

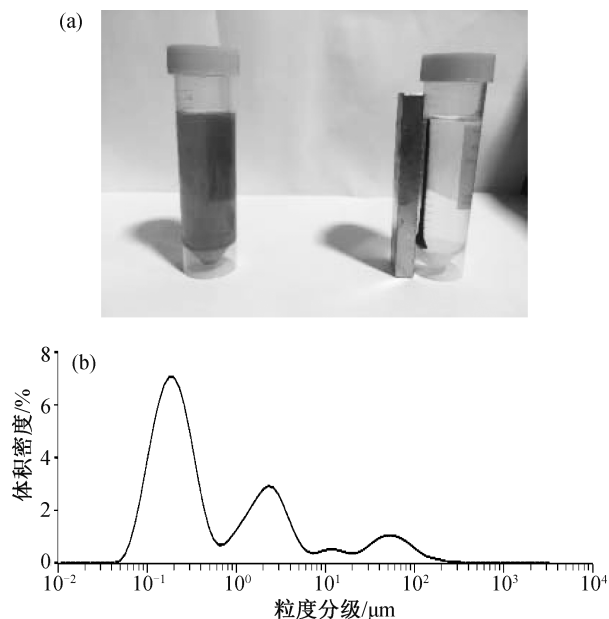


图 1 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料磁分离效果(a)和粒径分布(b)

Fig. 1 Magnetic separation (a) and particle size distribution (b) of $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites

纳米级别。

2.2 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的表征

$\text{g-C}_3\text{N}_4$, Fe_3O_4 和磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的 XRD 图谱如图 2(a) 所示, 在 27.4° 出现的强峰为石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 特征峰, 在 13.1° 出现的较弱峰是三嗪环基本单元特征峰, 也是石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰, 而衍射角度在 30.36°, 35.06°, 43.02° 和 62.58° 的特征峰为 Fe_3O_4 特征峰。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 只有石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 特征峰, Fe_3O_4 只有 Fe_3O_4 特征峰, 而磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料既有石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰, 也有 Fe_3O_4 特征峰, 没有出现其他杂峰, 表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe_3O_4 物质较纯, 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Fe_3O_4 的两相复合物。在磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的 XRD 图谱中, 发现 Fe_3O_4 的晶相与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 杂交后无变化, 但是 Fe_3O_4 的峰位置略低于纯 Fe_3O_4 的角度, 表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Fe_3O_4 存在强烈的相互作用。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的 UV-vis 图谱如图 2(b) 所示。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主要特征吸收峰在 330 nm 处, 磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的主要特征吸收峰在 420 nm 处, 且强度明显增强, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, 其特征吸收峰波长向长波方向移动, 且其可见光范围显著增加。这可能是由于磁性 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Fe_3O_4 发生相

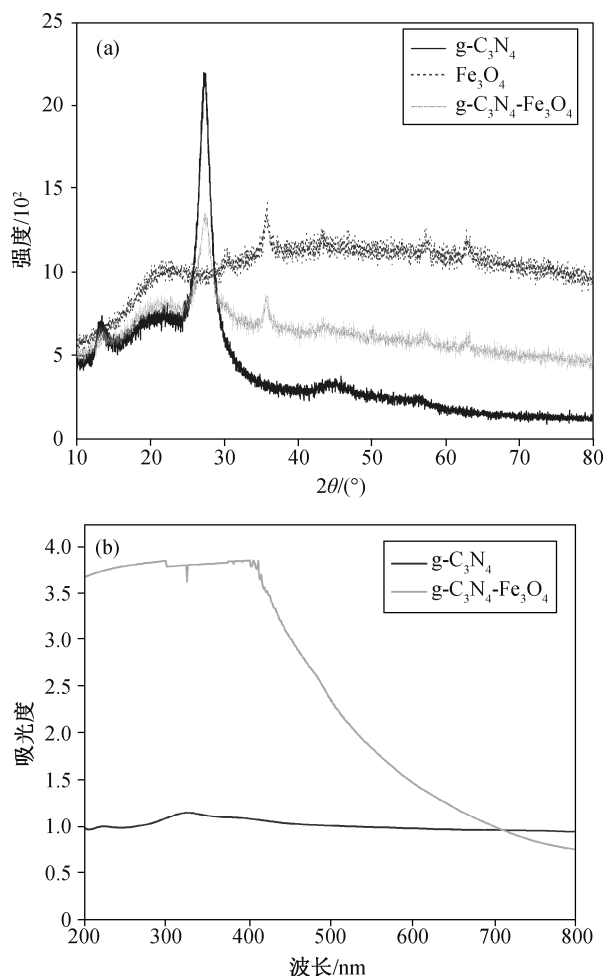


图2 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的 XRD 图谱(a) 和紫外可见分光光度图谱(b)

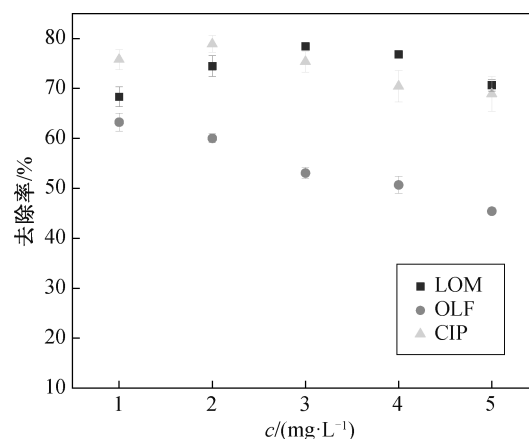
Fig. 2 XRD (a) and UV-visible (b) spectrophotometry of magnetic $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites

互作用, 导致生成更多光生电子-空穴对, 发生跃迁所需的能量减小, 从而增强了光催化活性。

2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料光催化降解抗生素

2.3.1 抗生素初始浓度对降解效率的影响

如图3所示, 3种抗生素在初始浓度较低时具有更高的降解效率。抗生素初始浓度越高, 光降解效率越低。结合光催化降解前进行的吸附实验, 当抗生素初始浓度较低时, 吸附占主导作用, 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料上的吸附位点未达饱和, 随着抗生素初始浓度增大, 光催化降解占主导作用, 降解污染物速率稳定, 而抗生素浓度基数更大, 降解率略微下降。当污染物初始浓度为 3.0 mg/L 时, 洛美沙星的光降解效率最高, 在光照 60 min 时, 光降解效率可达 78.4%。综合考虑成本及催化污染物



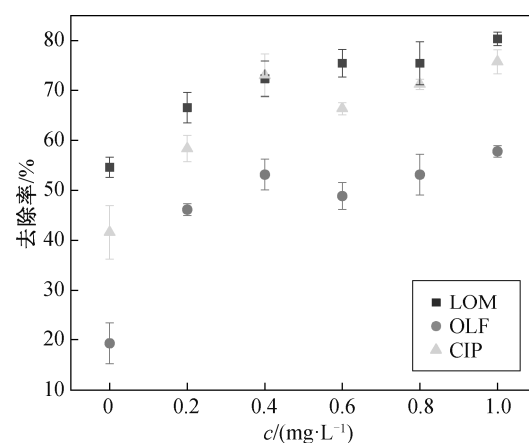
$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 投加量为 0.60 g/L, pH=7.0, 25℃, 光照 60 min

图3 抗生素初始浓度对光催化降解抗生素效果的影响
Fig. 3 Effect of initial antibiotic concentration on photocatalytic degradation of antibiotics by magnetic $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ hybrid nanocomposites

质量, 选取初始浓度为 3.0 mg/L 进行以下试验。

2.3.2 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的剂量对降解效率的影响

不同剂量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料对 3 种喹诺酮类抗生素的光降解速率如图4所示。随着磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料投加量的增加, 3 种抗生素的降解效率都有所升高。当投加量达到 0.60 g/L 时, 光降解效率的变化趋于平缓。在投加量为 1.0 g/L 时, 洛美沙星的降解效率最高, 在光照 60 min 时光降解效率可达 80.3%, 与投加量为 0.60 g/L 时的光降解效率相差不明显, 说明当投加剂量大于 0.60 g/L 时, 剂量不是影响光催化降解的主要因



抗生素初始浓度为 3.0 mg/L, pH=7.0, 25℃, 光照 60 min

图4 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料剂量对光催化降解抗生素效果的影响
Fig. 4 Effect of catalyst dose on photocatalytic degradation of antibiotics by magnetic $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites

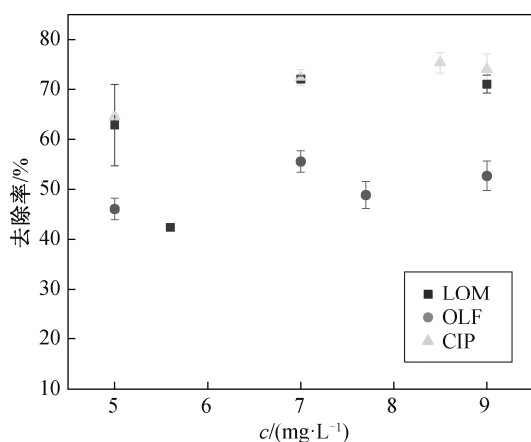
素。产生该现象的原因可能是, 由于刚开始增加 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料投入量时, 增加了可利用的光敏位点, 促进羟基自由基等氧化物质的形成, 从而加快光降解速率, 随着投加量的继续增加, 粒子间产生一定的遮蔽作用, 发生光散射现象, 导致光降解效率变化趋于平缓。综合生产成本和催化性价比, 取 0.60 g/L 为最佳投加剂量。

2.3.3 pH 对 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料降解抗生素效率的影响

如图 5 所示, 在中性条件下抗生素的光降解效率最好, 原因可能是喹诺酮类抗生素分子含较多中性基团, 在中性条件下质子化反应更易发生, 更易进行催化降解, 从而具备较高光活性。此外, pH 会影响光降解过程中主要活性物质羟基自由基的生成, 从而影响催化降解效率。但是, 不同抗生素的光降解效果随酸碱性的变化略有不同。在光照 60 min 时, 洛美沙星和氧氟沙星在 $pH=7$ 时光降解效率最好, 分别为 72.1% 和 55.6% , 环丙沙星在 $pH=8.5$ 时光降解效率最好, 为 74.1% , 而在 $pH=7$ 时光降解效率为 72.4% 。说明环丙沙星在 $pH=8.5$ 和 $pH=7$ 的情况下光降解效率相差不明显。综合 3 种抗生素降解效率, $pH=7.0$ 时光催化效果最好。

2.3.4 温度对 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料降解抗生素效率的影响

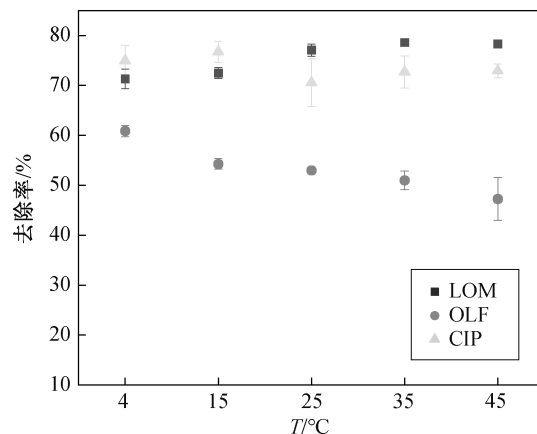
如图 6 所示, 温度越高, 洛美沙星和环丙沙星的降解效率越高, 其中洛美沙星的光催化降解效率在 45°C 时最高, 在光照 60 min 时降解效率可达



抗生素初始浓度为 3.0 mg/L , $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 投加量为 0.60 g/L , 25°C , 光照 60 min

图 5 pH 对 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料光催化抗生素效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on photocatalytic degradation of antibiotics by magnetic $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ nanocomposites



抗生素初始浓度为 3.0 mg/L , $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 投加量为 0.60 g/L , $pH=7$, 光照 60 min

图 6 温度对 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料光催化抗生素效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on photocatalytic degradation of antibiotics by magnetic $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ nanocomposites

78.3% , 与 25°C 时的降解效率 77.0% 相差不明显。氧氟沙星的光催化效率随着温度升高略微下降, 其原因可能在于洛美沙星和环丙沙星热稳定性较差, 随着温度升高, 发生热降解反应, 进而提高降解效率。由于生产中升温及降温需要消耗巨大的能量, 综合考虑降解效率及节能因素, 取 25°C (室温) 为试验催化温度。

2.4 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料回收利用效果

连续运行 5 次循环回收催化降解 3 种抗生素的效率如图 7(a)~(c) 所示。磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料第一次循环光催化洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星 100 min 的效率分别达到 83.6% , 60.9% 和 99.0% , 说明磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料对这 3 种抗生素具备优良的光催化降解性能。在进行第 5 次使用时, 洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星的光催化降解效率依旧分别达到 65.4% , 60.0% 和 77.4% , 分别保留其原始催化活性的 78.3% , 98% 和 76.6% , 并且随着磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料回收次数的增加, 对喹诺酮类抗生素的降解效率虽然会降低, 但是此降解效率的下降随着复合纳米材料的回收次数增加而趋于稳定, 其中对洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星的降解效率分别在回收第 4 次、第 1 次和第 3 次后趋于稳定, 降解效率基本上不再下降, 说明磁性 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料具有较好的稳定性。将 $g-C_3N_4-Fe_3O_4$ 复合纳米材料分别降解 3 种喹诺酮类抗生素后的材料进行回收, 经过 5 次循环,

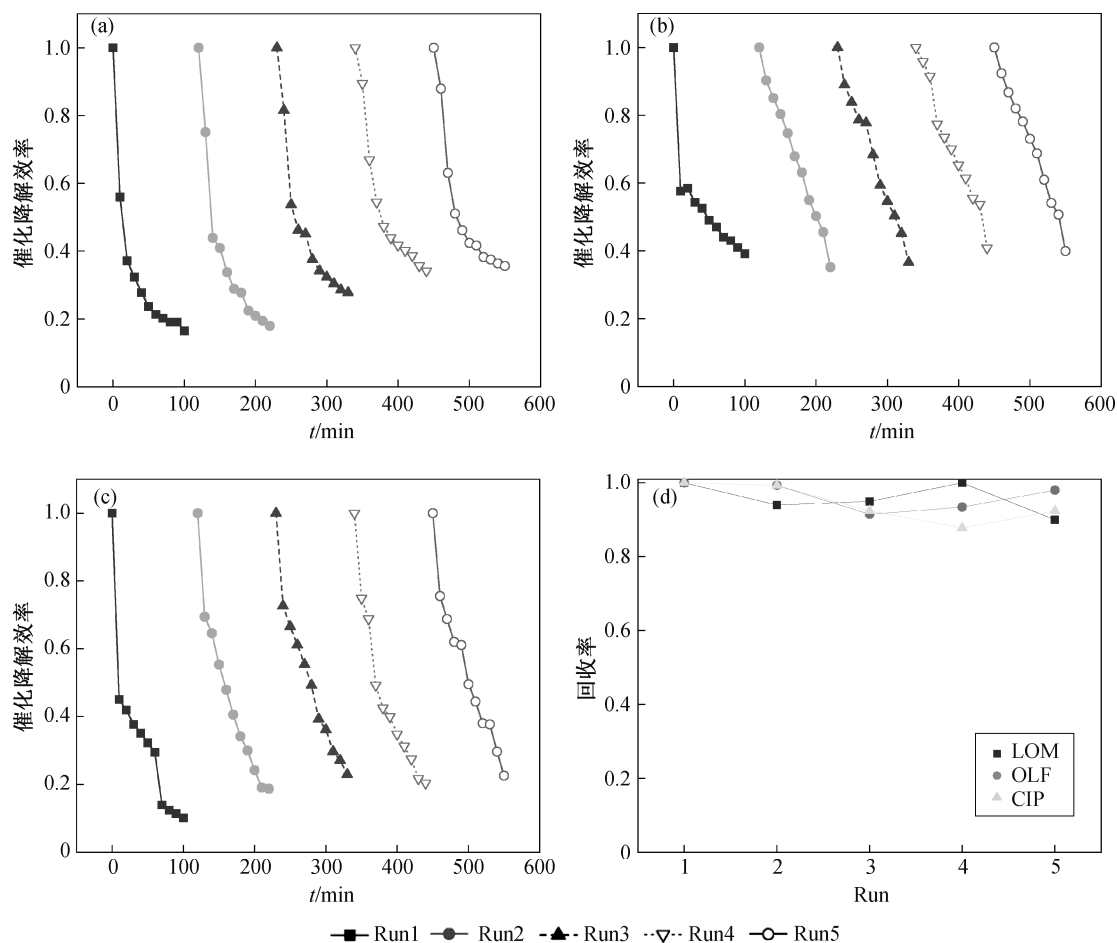


图 7 洛美沙星(a)、氧氟沙星(b)、环丙沙星的催化降解效率(c)和 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料回收率(d)
Fig. 7 Lomefloxacin (a), Ofloxacin (b), Ciprofloxacin (c) efficiency of degradation by catalytic recycling and recovery of magnetic $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites (d)

每次循环的质量循环回收率如图 7(d)所示,可以看出催化降解完 3 种喹诺酮后,每一次循环损失的质量很少,经过 5 次循环回收利用后,催化降解洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星的材料回收率为分别为 90.0%, 98.0% 和 92.4%。综上可知,磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料在多次循环光催化降解洛美沙星、氧氟沙星和环丙沙星后,仍然具备良好的光催化降解性能和很高的材料回收利用率,可以被多次回收,重复再利用,因此在实际生活中具有一定的利用价值(如应用于处理医院排放的高浓度抗生素废液),环境效益良好。

3 结论

本文以三聚氰胺和铁盐为原料制备磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料,研究其性能以及投加量、抗生素初始浓度、pH 和温度等因素对光催化过程的影响及循环回收利用率,得到如下结论。

1) 将 Fe_3O_4 引入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 增强了材料的光诱导电子-空穴对的分离和转移效率,提高了其光催化活性。

2) 3 种喹诺酮类抗生素的最适光催化降解试验条件如下: 抗生素的初始浓度为 3.0 mg/L, 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料初始剂量为 0.60 g/L, 温度为 25℃, pH=7。在此条件下, 采用 36 W 的 UV-LED 光照 100 min 时, 洛美沙星的光催化降解效率为 83.6%, 氧氟沙星为 60.9%, 环丙沙星为 99.0%。

3) 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料具备良好的稳定性, 经过 5 次循环利用, 磁性 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米材料的回收率在 90% 以上, 且仍具备 75% 以上的抗生素光催化降解效率。

参考文献

- [1] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Science of the

- Total Environment, 1999, 225(1/2): 109–118
- [2] Crane M, Watts C, Boucard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 23–41
- [3] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment — a review — part I. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417–434
- [4] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2711–2723
- [5] 段晓洁. 喹诺酮类抗生素在蔬菜体内迁移和积累的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012
- [6] 刘晓强, 欧阳五庆, 李引乾, 等. 氟喹诺酮类药物的耐药现状及对策. *动物医学进展*, 2004, 25(5): 24–27
- [7] Hamad B. The antibiotics market. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2010, 9(9): 675–676
- [8] Ahmad H, Kamarudin S K, Minggu L J, et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 599–610
- [9] Dong S, Feng J, Fan M, et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RSC Advances*, 2015, 5(19): 14610–14630
- [10] Dong G, Zhang Y, Pan Q, et al. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2014, 20: 33–50
- [11] Deng Y, Liu K, Cao H, et al. Synthesis of graphene with both high nitrogen content and high surface area by annealing composite of graphene oxide and g-C₃N₄. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2015, 12(5): 807–814
- [12] Ye L, Liu J, Jiang Z, et al. Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142/143: 1–7
- [13] Yao Y, Wu G, Lu F, et al. Enhanced photo-Fenton-like process over Z-scheme CoFe₂O₄/g-C₃N₄ Heterostructures under natural indoor light. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(21): 1–13
- [14] Wang Y, Shi R, Lin J, et al. Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2922–2929
- [15] Kumar S, Surendar T, Baruah A, et al. Synthesis of a novel and stable g-C₃N₄-Ag₃PO₄ hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(17): 5333–5340
- [16] Liang Q, Jin J, Liu C, et al. Fabrication of the ternary heterojunction Cd_{0.5}Zn_{0.5}S@UIO-66@g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution and degradation of organic pollutants. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(2): 335–343
- [17] Qiu J, Feng Y, Zhang X, et al. Facile stir-dried preparation of g-C₃N₄/TiO₂ homogeneous composites with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*, 2017, 7: 10668–10674
- [18] Li X Y, Huang X L, Liu D P, et al. Synthesis of 3D hierarchical Fe₃O₄/graphene composites with high lithium storage capacity and for controlled drug delivery. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21567–21573
- [19] Xi G, Yue B, Cao J, et al. Fe₃O₄/WO₃ Hierarchical core-shell structure: high-performance and recyclable visible-light photocatalysis. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse)*, 2011, 17(18): 5145–5154
- [20] Liang H, Niu H, Li P, et al. Multifunctional Fe₃O₄@C@Ag hybrid nanoparticles: aqueous solution preparation, characterization and photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(7): 2415–2419
- [21] Mousavi M, Habibi-Yangjeh A. Magnetically separable ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI nanocomposites: novel visible-light-driven photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 465: 83–92
- [22] Kumar S, Surendar T, Kumar B, et al. Synthesis of magnetically separable and recyclable g-C₃N₄-Fe₃O₄ hybrid nanocomposite with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(49): 26135–26143