

# 磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料对环丙沙星的光催化降解研究

陶虎春<sup>†</sup> 邓丽平 张丽娟 丁凌云

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;

<sup>†</sup> E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

**摘要** 制备一种可回收的磁性复合纳米光催化材料 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 并对其表面形貌、元素和化学组成、比表面积、官能团特征和晶体结构进行表征与分析。以环丙沙星(CIP)为代表性污染物, 在不同温度(300°C, 400°C和500°C)和复合比例( $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{g-C}_3\text{N}_4=10\%$ , 20%和40%,  $w/w$ )条件下, 考察磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料的光催化降解能力。结果表明, 在优化的制备条件下, 投加0.9 g/L  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 时, 对10 mg/L CIP (pH=6.6)的120分钟光降解率可以达到 $75.1\pm 0.1\%$ 。在外加磁场作用下, 该纳米材料可实现快速分离回收。经过5次循环回收利用后, 光催化能力仍能达到最初效率的90%以上, 表现出较好的稳定性。荧光发射光谱图显示,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料中的电子-空穴复合速率显著降低, 可以提高其对CIP的光催化效果。

**关键词** 光催化; 磁分离;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料; 环丙沙星

## Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Magnetic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites

TAO Huchun<sup>†</sup>, DENG Liping, ZHANG Lijuan, DING Lingyun

Shenzhen Key Laboratory for Heavy Metal Remediation and Reclamation, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055;

<sup>†</sup> E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

**Abstract** Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites were synthesized and its surface morphology, element and chemical composition, specific surface area, functional group characteristics and crystal structure were characterized. Targeting at quinolone antibiotics of ciprofloxacin (CIP), the photo-catalytic degradation of CIP by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites was investigated at different calcination temperature (300°C, 400°C and 500°C) and composite ratio ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{g-C}_3\text{N}_4=10\%$ , 20% and 40%,  $w/w$ ). Under optimal synthesis and operating conditions, a maximum degradation efficiency of  $75.1 \pm 0.1\%$  was achieved for 0.9 g/L  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  with 10 mg/L CIP (pH=6.6) within 120 min. With an external magnetic field, the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites were easily and rapidly recycled, remaining >90% of the initial efficacy after 5 cycles and showing a considerable stability. Fluorescence spectra revealed a significant decrease in electron-hole recombination rates under light radiation, which contributed greatly to the increase of photo-degradation efficacy of CIP by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites.

**Key words** photocatalysis; magnetic separation;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites; ciprofloxacin

随着经济的发展和人类生活水平的提高, 抗生素的使用量和排放量逐年增加<sup>[1]</sup>。据统计, 全球每年抗生素的使用量约为 10~20 万吨, 其中 50% 用于动物疾病治疗和生长促进<sup>[2]</sup>。21 世纪最初 10 年内, 全球抗生素的消费量增加 36%<sup>[2]</sup>。研究表明, 全球淡水中抗生素浓度都已超标: 美洲淡水中检出的抗生素浓度高达 15  $\mu\text{g/L}$ , 欧洲超过 10  $\mu\text{g/L}$ , 非洲超过 50  $\mu\text{g/L}$ , 而亚太地区污染情况最为严重, 超过 450  $\mu\text{g/L}$ <sup>[2]</sup>。中国的抗生素问题不容小觑。数据显示, 中国地表水中检出 68 种抗生素<sup>[3]</sup>, 湖泊中检出 39 种抗生素<sup>[4]</sup>, 其中喹诺酮是检出频率与风险最高的一类抗生素<sup>[5-6]</sup>。环境中的抗生素可能对微生物和水生生物造成危害, 影响其群落结构及生态环境<sup>[1]</sup>, 进而通过食物链、食物网影响更高级的生物。长期饮用含有抗生素的水, 会影响人体肾脏功能, 干扰正常激素水平, 降低机体免疫力等。因此, 人们亟待寻找一种稳定、高效且环保的手段来解决抗生素导致的生态环境问题。

近年来, 半导体光催化技术因具有常温下可进行、可利用太阳光、催化剂来源广和可彻底去除污染物等优良特点<sup>[7]</sup>而备受关注。目前广泛研究的半导体光催化剂包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ <sup>[8]</sup>等, 主要用于燃料电池、光催化降解、气体储存、二氧化碳还原和光解水制氢等方面<sup>[9]</sup>。其中, 石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )是一种无毒、制造成本低、不含金属元素、所需元素地表含量丰富的半导体材料<sup>[8,10]</sup>, 逐渐受到研究者的青睐。

氮化碳( $\text{C}_3\text{N}_4$ )有 5 种结构( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{p-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{c-C}_3\text{N}_4$ ), 其中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  在常温常压下最为稳定<sup>[10-12]</sup>。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  是一种类石墨层状材料, 层间通过弱的范德华力相连, 以三均三嗪基为基本单元<sup>[10]</sup>。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生电子-空穴对具有很强的氧化还原能力。然而,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  应用于光催化降解水中污染物时, 具有光生电子-空穴对极易复合、比表面积小、电导率低和不利于回收等缺点。为此, 诸多研究者对  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行改性和掺杂, 如掺杂金属元素  $\text{Cu}$ <sup>[13-14]</sup>、 $\text{Fe}$ <sup>[14-15]</sup>和  $\text{Co}$ <sup>[14]</sup>等, 非金属元素  $\text{C}$ <sup>[16-17]</sup>、 $\text{P}$ <sup>[18]</sup>和  $\text{S}$ <sup>[18]</sup>等, 以及复合氧化物  $\text{TiO}_2$ <sup>[17]</sup>和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[19]</sup>等。通过掺杂这些元素或氧化物, 降低  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的带隙能, 大大提高其在可见光范围内的吸收强度。

本研究选用磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  复合  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  制备出一种复合纳米材料, 并通过将  $\text{Co}$  复合到铁氧体中, 使其不易泄露。在模拟太阳光和不添加其他氧化剂两

种条件下, 对模拟废水中的一种典型喹诺酮类抗生素——环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)进行光催化降解。借助复合纳米材料的磁性, 将其从废水中快速分离, 循环回收利用, 形成一种节能、安全和环保的抗生素废水处理方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

主要试剂包括三聚氰胺、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 、乙醇、对羟基苯甲酸和 CIP(98.0%)。

主要仪器包括 300 W 氙灯搭配 AM 1.5 滤光片(北京中教金源科技有限公司), 紫外可见分光光度计(UV-vis, DR-6000, HACH 公司), 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM, ZEISS SUPRA<sup>®</sup> 55, Carl Zeiss 公司), X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance, Bruker 公司), X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250X, Thermo Fisher 公司), 荧光发射光谱仪(Photoluminescence spectra, PL, LS55, Perkin-Elmer 公司), 荧光分光光度计(Fluorescence photometer, F-7000, HITACHI 公司)。

### 1.2 材料制备与优化

#### 1.2.1 制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

采用热聚合法。称取一定质量的三聚氰胺, 加入陶瓷坩埚内, 放入马弗炉, 设置马弗炉的温度以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $550^\circ\text{C}$ , 并在  $550^\circ\text{C}$  下灼烧 4 小时。冷却后, 将得到的烧结固体放入玛瑙研钵, 研磨至少 20 分钟, 再转入石英坩埚中, 进行二次灼烧。二次灼烧时, 设置以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $500^\circ\text{C}$ , 并在  $500^\circ\text{C}$  下灼烧 2 小时。冷却后的固体粉末再次研磨 20 分钟, 即得到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

#### 1.2.2 制备磁性 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

采用溶剂热法。将摩尔比为 1:2 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于超纯水中, 得到溶液 A。取一定量的  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶于水中, 使得金属离子( $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ )与柠檬酸的摩尔比为 1.0, 得到溶液 B。在磁搅拌的同时, 将溶液 A 滴加到溶液 B 中。混合溶液在  $60^\circ\text{C}$  水浴中反应 1 小时, 然后放入烘箱,  $90^\circ\text{C}$  烘干 24 小时, 所得凝胶在  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 4 小时, 即制得不同粒径的磁性  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  颗粒。

### 1.2.3 制备磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料

采用超声水热法。称取 1 g 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和不同比例质量的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 加入坩埚中, 并加 15 mL 乙醇和 15 mL 超纯水, 超声波振荡 30 分钟, 然后在 80°C 水浴中连续搅拌加热, 使溶剂蒸发。随后, 将盛有混合物的坩埚置于马弗炉中, 以 2°C/min 的速度升温至 300°C, 并在 300°C 下灼烧 2 小时, 冷却到室温。所得产物用蒸馏水冲洗 3 次, 置于烘箱 60°C 下干燥 24 小时, 即得到磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。本实验拟制备 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w/w) 为 10%, 20% 和 40% 的 3 种不同比例的复合材料。

### 1.2.4 优化磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 煅烧温度和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合比例是影响复合纳米材料性能的重要因素。本研究以 CIP 为目标污染物, 得到催化性能最优的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 煅烧温度和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合比例。首先, 在固定的复合比例 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>=40%) 条件下, 改变 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 煅烧温度 (300°C, 400°C 和 500°C), 得出降解效果最好的材料对应的煅烧温度为 300°C (最优煅烧温度), 然后在最优的煅烧温度下, 改变 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的复合比例 (10%, 20% 和 40%), 得到最佳复合比例。优化的实验参数如表 1 所示。

## 1.3 光催化实验

### 1.3.1 抗生素降解

选取 CIP 作为典型的喹诺酮类抗生素污染物。首先, 在 10 mg/L 的 CIP 水溶液中加入 0.60 g/L 复合纳米材料, 200 rpm、25°C 恒温、避光震荡 30 分钟, 达到吸附饱和。在模拟太阳光下 (氙灯,  $P=300$  W,  $\lambda=350\sim 780$  nm) 进行光降解实验。然后, 分别改变催化剂投加量/抗生素初始浓度比例 (催化剂/CIP=60, 90 和 120) 和反应初始 pH (不调节, 5.0, 7.0 和 9.0), 考察抗生素降解过程。每隔 15 分钟取样一次, 总反应时长为 120 分钟。水样在永磁场中静置半小时后, 取上清液分析抗生素浓度。

表 1 优化的实验参数

Table 1 Experimental design and operating parameters

实验批次	煅烧温度/°C	复合比例(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )/%
1	300	40
2	400	40
3	500	40
4	最优煅烧温度	10
5	最优煅烧温度	20
6	最优煅烧温度	40

### 1.3.2 材料循环利用

在最优制备和试验参数条件下, 分析磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料的 5 次循环利用率。每次完成降解实验后, 用永磁铁将 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料回收, 用蒸馏水洗涤 5 次, 至 pH 为中性, 在烘箱中以 80°C 干燥 4 小时。将回收的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料再次投加到 100 mL 的 10 mg/L 抗生素溶液中, 循环进行吸附-光降解实验, 每 15 分钟取样一次, 并检测抗生素浓度, 计算降解效率。

## 1.4 分析与计算方法

采用紫外-可见分光光度计分析抗生素浓度。CIP 的最大吸收波长为 272 nm, 测试其吸光度的变化, 并计算浓度和降解率。抗生素降解率的计算公式为

$$(C_0 - C)/C_0,$$

其中,  $C$  为某一时刻的抗生素浓度,  $C_0$  为 30 分钟吸附饱和后的抗生素浓度。采用 SEM 分析材料表面形貌。采用 XRD 分析材料的晶体结构, 扫描  $2\theta$  角范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ , 步长为  $0.002^\circ$ 。采用 XPS 进行化学元素定性和定量分析, 主要扫描元素为 Co, Fe, O, C 和 N。采用 PL 检测材料的荧光发光强度, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的激发波长分别为 320 nm 和 364 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备与表征

#### 2.1.1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形貌与组成

由图 1(a) 可以看到, 通过热聚合法, 成功地合成大小不一的片状和块状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 尺寸在几百 nm 到几十  $\mu\text{m}$  之间。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的尺寸约为 50 nm, 均匀地分散在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 片上。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有磁性, 常呈团聚状态。通过复合的方式, 既减少 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的团聚性, 又未改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 原有的片状结构。经检测, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积达到  $36.632$  m<sup>2</sup>/g, 比 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的比表面积 ( $26.372$  m<sup>2</sup>/g) 提高 38.9%。XRD 分析 (图 1(b)) 显示, 纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 呈现两个典型的衍射峰 (JCPDS No.87-1526):  $2\theta=13.1^\circ$  处的峰对应 (1 0 0) 衍射峰, 该衍射峰与面内结构堆积有关;  $2\theta=27.3^\circ$  处的峰对应 (0 0 2) 衍射峰, 表示面内石墨堆叠。对于 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 出现在  $2\theta=30.3^\circ, 35.5^\circ, 37.1^\circ, 43.2^\circ, 53.6^\circ, 57.3^\circ$  和  $62.8^\circ$  的衍射峰均来自 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No.22-1086), 正好与 (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1),

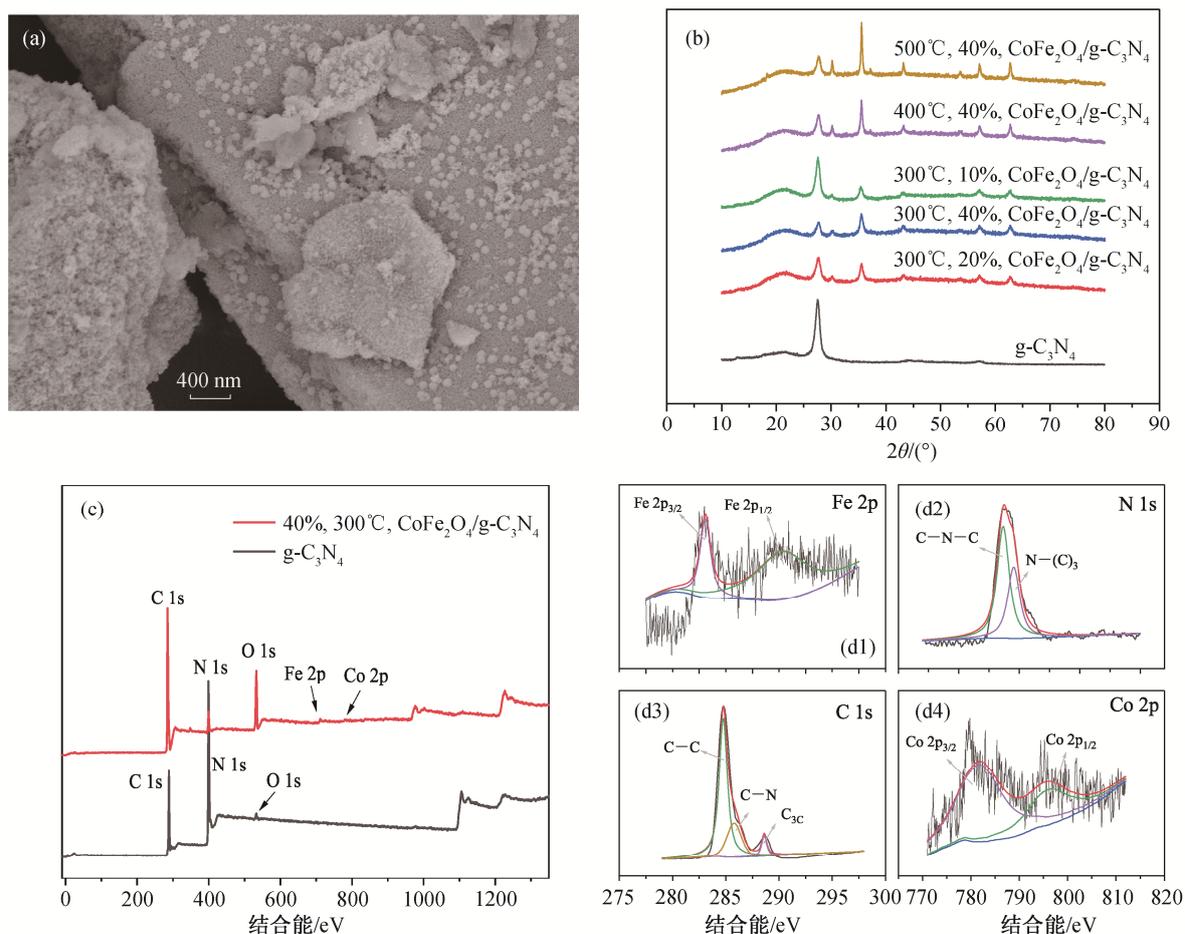


图 1 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 SEM 图(a)、XRD 图(b)和 XPS 能谱图((c)和(d))  
 Fig. 1 SEM (a), XRD (b) and XPS spectra ((c) and (d)) of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(2 2 2), (4 0 0), (5 1 1)和(4 4 0)的晶体学平面相匹配。此外,复合材料中没有出现其他特征峰,说明没有掺入新的杂质。XPS 全谱图(图 2(c))显示,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 磁性复合纳米材料中仅包含 C, N, Co, Fe 和 O 元素,复合材料纯度较高。分峰(图 2(d))显示, N 1s 能谱图包含两个峰:来自三嗪环结构上的 C-N-C 键(398.5 eV)和 N-(C)<sub>3</sub> 键(399.8 eV); C 1s 光谱图中有 3 个峰:归属于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 C-C 键(284.7 eV)、C-N 键(285.7 eV)和 C<sub>3c</sub> 键(288.2 eV); Fe 2p 能谱图显示 Fe 2p<sub>3/2</sub> (711.0 eV)和 Fe 2p<sub>1/2</sub> (724.3 eV)峰位; Co 2p 能谱图显示 Co 2p<sub>3/2</sub> (780.3 eV)和 Co 2p<sub>1/2</sub> (795.7 eV)峰位,与文献[20]的结果一致。

### 2.1.2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备与优化

图 2(a)展示不同煅烧温度下得到的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合而得的纳米材料用于光催化降解 CIP 的

光降解效果。可以看到,在不投加任何催化剂的条件下,2 小时光照过程中,CIP 几乎没有降解;在投加 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 溶液中,2 小时达到 63.5%去除率。3 种煅烧温度下制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合得到的纳米材料,其去除率随煅烧温度的变化有所不同,煅烧温度 300°C, 400°C 和 500°C 对应的 CIP 去除率分别为 71.7%, 62.6%和 59.3%,即煅烧温度越高,CIP 去除率越低,光催化性能也越低。图 2(b)展示不同 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合比例下得到的纳米材料的光降解效果,其中制备 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的煅烧温度均为最优煅烧温度(300°C)。3 种不同复合比例对应的 CIP 去除率分别为 64.1%, 66.4%和 71.7%,即随着复合比例增加,去除率升高。上述结果说明 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的加入不仅给复合材料带来磁性,使其易于从水中分离,同时还提升了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的光催化性能。

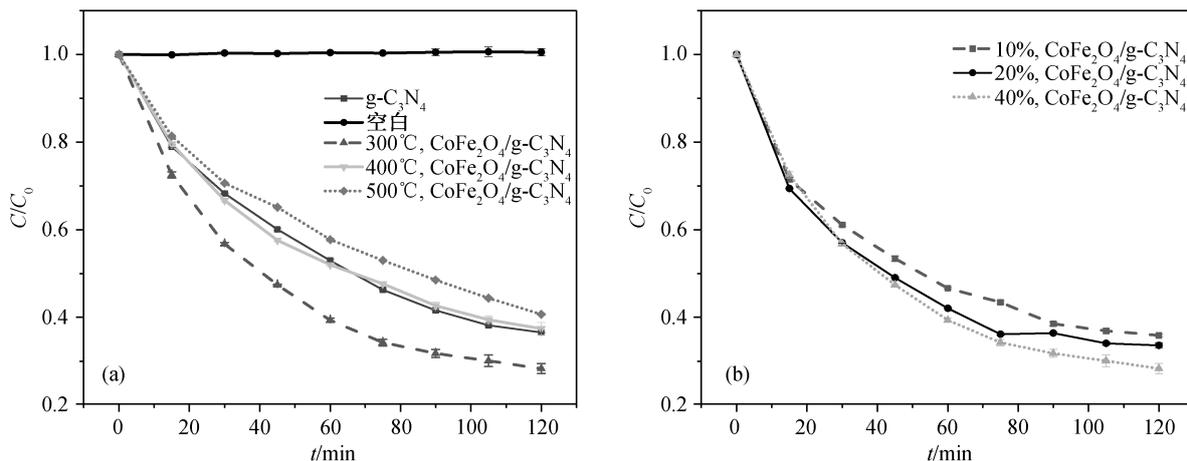


图 2 煅烧温度(a)和复合比例(b)对 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料光催化性能的影响

Fig. 2 Effects of calcination temperature (a) and composite ratio (b) on the photo-catalytic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites

## 2.2 CIP 光催化降解

### 2.2.1 催化剂投加量与抗生素初始浓度比值的影响

针对不同初始浓度的抗生素水溶液, 探究催化剂投加量与抗生素初始浓度比值(催化剂/CIP)对抗生素去除的影响。图 3(a)~(c)中, 当 CIP 初始浓度为 10, 5 和 2 mg/L 时, 对各组实验分别设置一系列的催化剂投加量与抗生素初始浓度比值。当催化剂/CIP = 90 时, 达到较高的降解率(75.1%±0.1%), 当提高催化剂/CIP 到 120~180 时, 未能显著地提高 CIP 的降解率, 反而比较浪费材料。因此, 对于 2~10 mg/L 的 CIP 水溶液, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料均在催化剂/CIP = 90 时达到最好的降解效果。由图 3(d) 可以看出, 该复合材料对中高浓度(5~10 mg/L)的 CIP 去除效果高于低浓度(2 mg/L)的 CIP。

### 2.2.2 反应初始 pH 的影响

图 4 展示反应初始 pH 对 CIP 抗生素降解的影响情况, 其中 original 表示未调 pH 的原始抗生素水溶液(pH=6.6), pH 从低到高对应的 CIP 降解率分别为 77.0%, 73.4%, 71.7% 和 66.6%。可以看出, 当 pH 在酸性至中性范围时, CIP 降解效率均较高, 并且在酸性越强的环境中降解率越高, 可能是由于酸性的环境下更容易产生自由基, 导致更高的 CIP 降解率。当 pH 提高到 9 时, 光解率比 pH=5 时明显降低 14.3%, 可能的原因是, 碱性太强的环境对材料造成一定程度的破坏。因此, 本材料适用的范围是 pH=5~7 的偏酸性水体。

### 2.2.3 循环利用的影响

在 CIP 的光催化降解实验中, 进行磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料的 5 次循环利用, 结果如图 5 所示。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 首次使用的催化降解率为 74.2%, 经过 5 次循环后, CIP 的降解率仍能达到 69.3%, 即保留原始降解率的 90% 以上。这部分损失的降解效果可能是由于在回收清洗的过程中流失部分材料所致。总的来说, 磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料具有易分离、高回收率和无二次污染的优良特点。

## 2.3 光催化反应机理

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的带隙能为 2.65 eV, 其价带和导带电位分别为 1.56 eV 和 -1.09 eV<sup>[11-12]</sup>。由于价带电位较高, 导带电位较低, 光生电子-空穴对具有很强的氧化还原能力。此外, 由于电子处于较低电位, 它们可以在一定条件下与溶解氧和水反应, 分别产生超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $E^0(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.33 \text{ eV}$ ) 和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ,  $E^0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = -2.27 \text{ eV}$ ), 这些自由基同样具有强氧化性, 能够降解有机污染物, 进一步提升 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的降解性能<sup>[12]</sup>。

图 6(a) 展示反应过程中产生的对羟基苯甲酸的荧光发光强度, 荧光强度越强表示羟基自由基的浓度越高。可以看到, 黑暗条件下几乎没有产生羟基自由基, 而在光照条件下, 无论时间长短都有显著的荧光, 并且光照时间越长, 荧光强度越强, 产生的羟基自由基越多, 说明在磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料在光照条件下能催化水产生羟基自由基, 从而对抗生素进行降解。

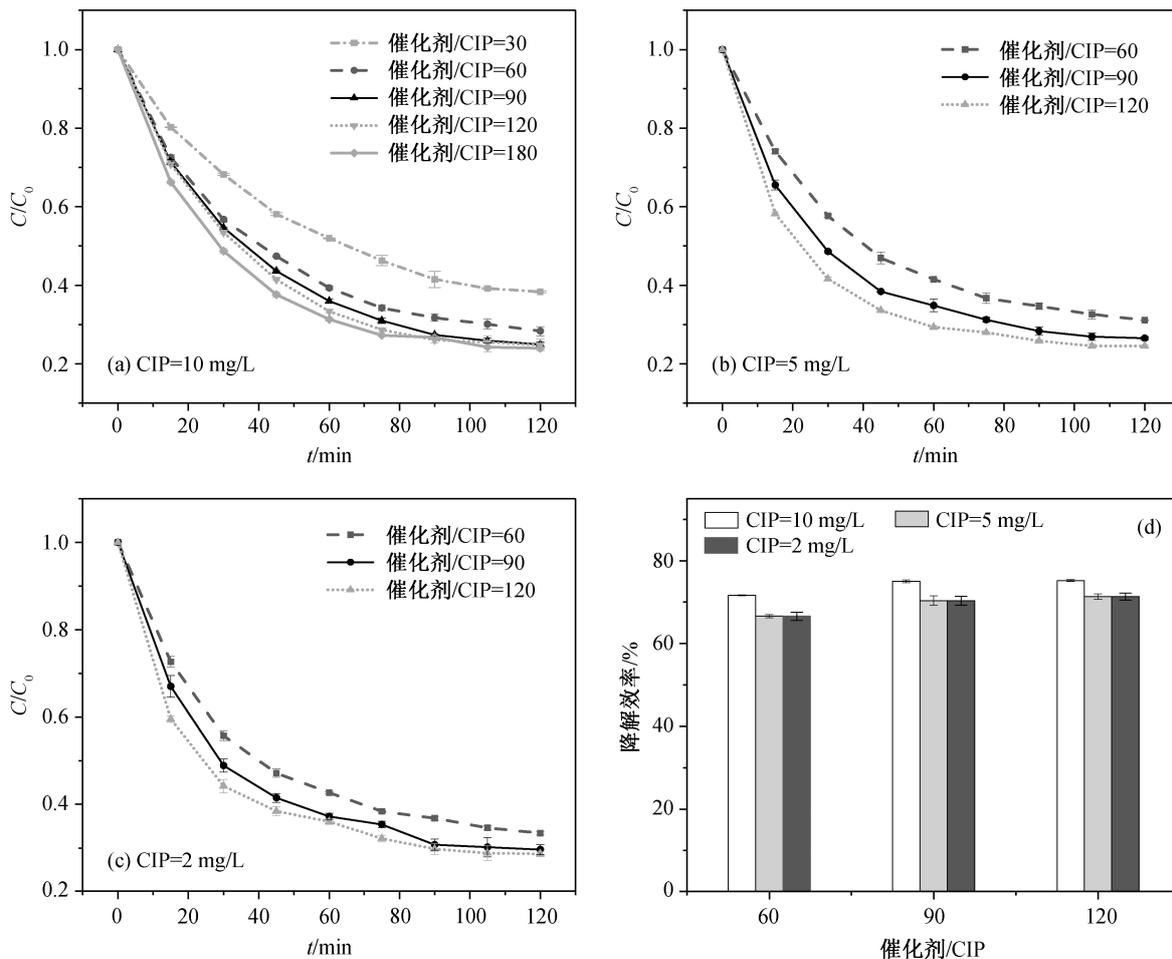


图 3 不同 CIP 初始浓度下催化剂/CIP 比例对光催化降解的影响

Fig. 3 Effect of Catalyst/CIP ratio on the photo-catalytic degradation effect of CIP at different initial concentrations

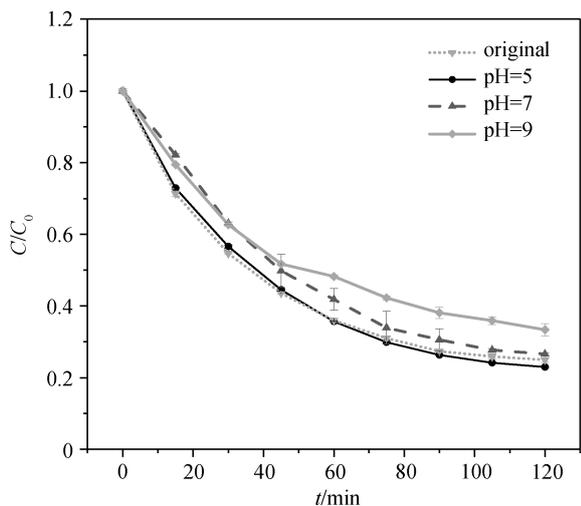


图 4 反应初始 pH 对 CIP 的降解影响

Fig. 4 Effect of initial pH on the photo-catalytic degradation of CIP by  $CoFe_2O_4/g-C_3N_4$  nanocomposites

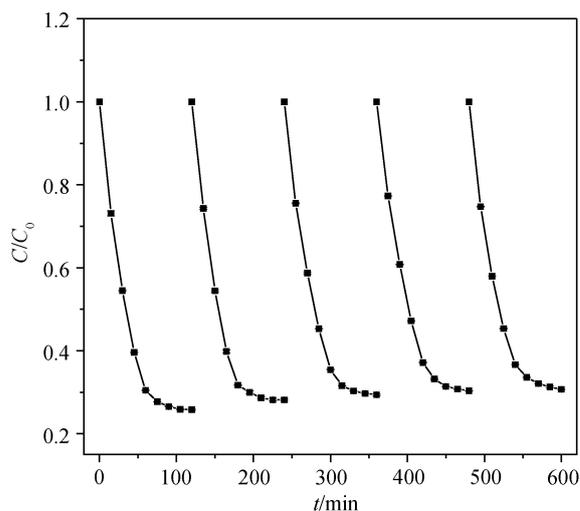


图 5 五次循环实验对 CIP 的降解效果

Fig. 5 Photo-catalytic degradation of CIP by  $CoFe_2O_4/g-C_3N_4$  nanocomposites for five cycles

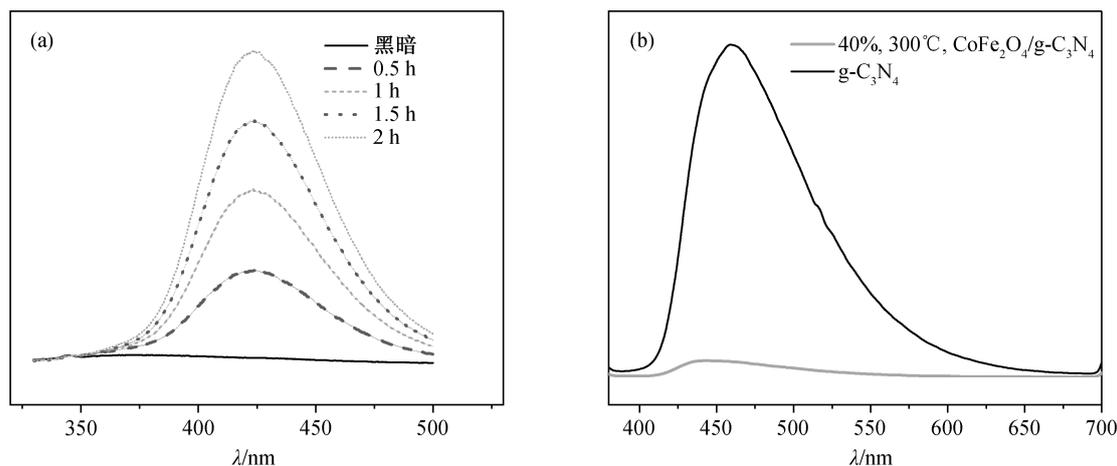


图 6 光照期间对羟基苯甲酸的荧光光谱图(a)和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 PL 图(b)

Fig. 6 PL spectra of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (a) and fluorescence spectra of *p*-hydroxybenzoic acid with light radiation (b)

荧光发射光谱图体现材料的荧光发射能力,也代表材料表面受特定波长的光激发后产生的电子-空穴的复合速率,谱峰越强,说明电子-空穴复合的速率越快,即在光催化过程中,产生的电子-空穴对不易与污染物发生反应。图 6(b)是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的荧光发射光谱图,可以看到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有很明显的发射峰,其在光催化过程中电子-空穴容易复合,因而光催化效率不高。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的荧光发射谱峰很弱,说明在复合 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后,大大地降低了复合纳米材料的电子-空穴复合速率,从而提高其光催化效果。

### 3 结论

本文以三聚氰胺、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 为原料,制备磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料,并对材料的表面形貌和晶体结构进行表征和分析,探究材料的最优煅烧温度和复合比例、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 投加比例、pH 值对环丙沙星降解效率的影响以及材料的循环回收利用效率,得到如下结论。

1) 煅烧温度和复合比例是影响磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料的两个主要因素。最优煅烧温度为 300°C,最佳复合比例为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (w/w)=40%。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 均匀地附着在片状 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的表面,未进入其晶格。

2) 磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料对 CIP 有较好的光催化降解作用,120 分钟内光降解率达到 75.1%±0.1%。催化剂/CIP=90 是催化剂最佳的投加比例;酸性条件更容易产生羟基自由基,利于喹诺

酮类抗生素的光催化降解。

3) 本研究制备的磁性 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合纳米材料具有较好的稳定性,经过 5 次循环回收利用后,降解率仍能达到最初效率的 90% 以上,是一种可循环利用的环境友好型光催化材料。

### 参考文献

- [1] 俞慎,王敏,洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应. 生态学报, 2011, 31(15): 4437-4446
- [2] Danner M C, Robertson A, Behrends V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. Science of the Total Environment, 2019, 664: 793-804
- [3] 殷光权,赵扬,戴前梅. 我国水体中抗生素的污染现状、危害及防治建议(综述). 安徽卫生职业技术学院学报, 2017, 16(5): 6-8
- [4] Liu X, Lu S, Guo W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China. Science of the Total Environment, 2018, 627: 1195-1208
- [5] Bai Y, Meng W, Xu J, et al. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Liao River Basin in China. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, 16(3): 586-593
- [6] Yao L, Wang Y, Tong L, et al. Seasonal variation of antibiotics concentration in the aquatic environment: a case study at Jiangnan Plain, central China. Science of the Total Environment, 2015, 527/528: 56-64
- [7] Wen J, Xie J, Chen X, et al. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. Applied Surface Science, 2017, 391: 72-123

- [8] Zhou L, Zhang H, Sun H, et al. Recent advances in non-metal modification of graphitic carbon nitride for photocatalysis: a historic review. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(19): 7002–7023
- [9] 万军, 马志斌. 氮化碳晶体的合成研究进展. *武汉化工学院学报*, 2006, 28(2): 52–56
- [10] 杭梦婷, 成杨, 宋晓晴, 等. 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)的制备及其在单原子电催化中的应用研究进展. *化学世界*, 2019, 60(4): 193–198
- [11] 朱派金, 张艺莹, 许淑霞. 基于石墨相氮化碳的光催化降解有机污染物研究进展. *中国测试*, 2018, 44(11): 135–141
- [12] 刘嘉星, 仝瑶瑶, 李友芬, 等. 氮化碳介孔材料的合成、改性及研究进展. *中国陶瓷*, 2019, 55(1): 52–57
- [13] Li M, Liu Y, Liu S, et al. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 219–228
- [14] Oh W, Chang V, Hu Z, et al. Enhancing the catalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> through Me doping (Me = Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 260–269
- [15] Xu Y, Ge F, Chen Z, et al. One-step synthesis of Fe-doped surface-alkalinized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and their improved visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 739–746
- [16] Li Y, Wu S, Huang L, et al. Synthesis of carbon-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 2014, 137: 281–284
- [17] Sun S, Sun M, Fang Y, et al. One-step *in situ* calcination synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photoactivity. *RSC Advances*, 2016, 6(16): 13063–13071
- [18] Cao S, Huang Q, Zhu B, et al. Trace-level phosphorus and sodium co-doping of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 151–159
- [19] Sahar S, Zeb A, Liu Y, et al. Enhanced Fenton, photo-Fenton and peroxidase-like activity and stability over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(12): 2110–2119
- [20] Huang S, Xu Y, Xie M, et al. Synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 478: 71–80