

富氧空位高岭土负载铁量子点活化 过一硫酸盐高效降解四环素

许家惠¹, 黄煊煊¹, 凌婧¹, 杨利红², 李庆永^{1*}

(1. 广东石油化工学院环境科学与工程学院, 广东 茂名 525000;
2. 广东石油化工学院审计工作部, 广东 茂名 525000)

摘要:空位工程因其独特的电子结构而备受关注,并且也被认为是提高催化性能的一种有效方法。通过将铁量子点(FeQDs)负载在层状高岭土(KL)上,成功制备出一种成本低廉且富含氧空位(OV)的KL负载FeQDs复合材料(标记为FeQDs@KL),用于活化过一硫酸盐(PMS)降解四环素(TC)。其中,FeQDs@KL-0.2在活化PMS方面展现出卓越的催化性能,能够在20 min内将TC(10 mg/L)的去除效率提高至88.3%,对应速率常数(0.082 4 min⁻¹)是FeQDs/PMS(0.023 75 min⁻¹)的3.47倍。化学淬灭实验结果表明,单线态氧(¹O₂)是主要的活性氧物种,而·OH、SO₄⁻和O₂⁻则起着较小的作用。结果表明,FeQDs@KL-0.2中丰富的OV有利于PMS的活化,并有效促进FeQDs@KL-0.2/PMS体系中¹O₂的生成。此外,FeQDs@KL-0.2在经过5次循环实验后仍表现出良好的耐久性和稳定性。

关键词:铁量子点;高岭土;氧空位;过一硫酸盐;四环素

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0143-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.025

Peroxymonosulfate activation by oxygen vacancies-rich kaolin-supported Fe quantum dots for efficient degradation of tetracycline

XU Jia-hui¹, HUANG Yang-yang¹, LING Jing¹, YANG Li-hong², LI Qing-yong^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China; 2. Auditing Department, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Vacancy engineering has attracted much attention due to its unique electronic structure, and is also regarded as an effective method for enhancing catalytic performance. In this study, iron quantum dots (FeQDs) were successfully loaded onto layered kaolin (KL), resulting in the preparation of a low-cost and oxygen vacancies (OV)-rich KL-supported FeQDs composite (denoted as FeQDs@KL) for the activation of peroxymonosulfate (PMS) to degrade tetracycline (TC). Among these materials, FeQDs@KL-0.2 demonstrated outstanding catalytic performance in activating PMS, achieving approximately 88.3% TC (10 mg/L) removal efficiency within 20 min, with a rate constant (0.082 4 min⁻¹) that was 3.47 times greater than that of FeQDs/PMS (0.023 75 min⁻¹). The chemical quenching experiments results demonstrated singlet oxygen (¹O₂) was the main reactive oxygen species while ·OH, O₂⁻ and SO₄⁻ played a minor role. The results show that the abundant OV in FeQDs@KL-0.2 was conducive to the activation of PMS and effectively promoted the generation of ¹O₂ in the FeQDs@KL-0.2/PMS system. FeQDs@KL-0.2 still exhibited excellent stability and reusability after five consecutive cycles.

Key words: iron quantum dots; kaolin; oxygen vacancies; peroxymonosulfate; tetracycline

四环素(TC)是一种处方类抗生素,在农业和医学卫生领域被广泛使用^[1]。由于其化学性质稳定,TC很难被传统的水处理方法去除,从而导致其在水体环境中持续存在^[2]。这种持续性行为对水生生态系统和公众健康构成了重大威胁,导致致病细菌产生抗药性,并通过饮用水和食物链使人类面临风险^[3]。为了解决这些问题,已开发出多种方法,包括生

物降解、膜降解、吸附以及高级氧化工艺(AOPs)^[4]。

近年来,以激活过一硫酸盐(PMS)为核心的高级氧化工艺(AOPs)在生成活性氧物种(ROSs)方面得到了广泛研究,已被用于有机污染物的降解^[5]。在PMS-AOPs中,PMS的激活起着关键作用,而催化剂则在决定其效果方面发挥着重要作用。研究表明,过渡金属作为激活PMS的催化剂具有良好的性

收稿日期:2025-10-11;修回日期:2026-05-28

基金项目:广东省普通高校毕业生创新人才项目(2024KQNCX116);茂名市科技计划立项项目(2025013);广东石油化工学院人才引进项目(2022rcyj2007);大学生创新训练计划项目(25B120)

作者简介:许家惠(2004-),女,本科生,2543635299@qq.com;李庆永(1991-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为环境功能材料制备及其水污染控制,通讯联系人,qingyongli@gdpt.edu.cn。

能^[6]。均相催化剂,如溶解的和还原的过渡金属离子,与 PMS 溶液充分接触,具有较高的催化活性,但其应用可能会因反应结束后难以将均相催化剂从介质中分离出来而受到限制。铁(Fe)在地壳中储量丰富,而且价格低廉、无毒,这些特点使其在环境应用领域具有可行性。基于非均相铁基材料,如纳米零价铁(nZVI)^[7]和具有特定顺磁性的 Fe₃O₄^[8],因其出色的激活能力而被广泛用作 PMS 的激活剂。然而,这类具有高表面能和内在磁性的铁基材料很容易发生氧化和自团聚,从而导致活性中心分布不均、导电性差以及可能因金属溶解而产生的二次污染等问题,从而使得催化活性显著降低。为解决这些局限性,研究人员采用了多种策略,包括表面改性、添加第二金属元素以及在载体材料上进行沉积等方法^[9-10]。

零维量子点(QDs)由于具有较大的表面积以及短程原子有序性,能够为催化反应提供更多的活性位点^[11]。然而,QDs 在制备过程中容易发生自聚集现象^[5],从而导致分散性差以及催化性能下降,在很大程度上制约了 QDs 的实际应用。有报道称,QDs 可以固定在某些基底材料上,从而形成负载型催化剂,大大增强 QDs 的分散性^[12]。然而,寻找一种经济实惠且能作为 QDs 稳定载体的支撑材料仍是当务之急。近年来,天然矿物高岭土(KL)因其能够作为固定剂来防止纳米粒子聚集以及防止金属从活性位点中析出而备受关注^[13]。因此,高岭土可以被选作 QDs 的稳定载体,从而以高效且经济的方式降解污染物。在本研究中,通过简易方法合成了高岭土负载铁量子点(FeQDs@KL),以进一步提高 FeQDs 的稳定性和催化活性,并将其用于活化 PMS 高效降解抗生素。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

氯化铁、碳酸氢铵、四环素(TC, ≥96%)、叔丁醇、对苯醌、糠醇、过一硫酸盐(PMS, KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。无水乙醇、氢氧化钠、硫酸、甲醇、碘化钾、氯化钠、磷酸二氢钠、无水硫酸钠、硝酸钠和碳酸氢钠购自广东光华科技股份有限公司,上述化学试剂均为分析纯。在整个实验中,均使用超纯水。

TST-UP 型超纯水机;DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器;DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱;KSL-1200X 型马弗炉;PHS-3C 型数显酸度计;SHZ-82A

型水浴恒温振荡器;FA2004N 型分析天平。

1.2 FeQDs@KL 复合催化剂的合成

通过简单的化学反应和低温煅烧合成了 FeQDs@KL 复合催化剂。在一个典型的过程中,将不同质量的高岭土($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4 g)分散在 100 mL 无水乙醇中,超声 1 h。在高岭土悬浮液中加入 1 mmol/L FeCl₃·6H₂O。然后加入 3 mmol/L 的 NH₄HCO₃,室温搅拌 8 h。之后,前驱体被离心收集,用超纯水和乙醇洗涤,并在 60℃ 的烘箱中干燥过夜。最后,将制备好的前驱体在空气气氛中 350℃ 煅烧 2 h,得到 FeQDs@KL- x ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4)。此外,FeQDs 也是通过相同的制备方法合成的,只是没有加入高岭土。

1.3 催化剂表征

所获得样品的晶体结构通过在 SmartLab (3 kW) 衍射仪上使用 Cu K α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)进行的粉末 X 射线衍射(XRD)技术进行表征。通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific Nicolet iS50)获得样品的官能团。采用气体吸附分析仪(Micromeritics TriStar II 3020)测定所合成催化剂的比表面积(SSA)、孔径分布以及总孔体积。通过扫描电子显微镜(SEM, FEI quanta250)结合能谱仪(EDS)以及透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2F20)获得所制备样品的微观形貌信息。采用 X 射线光电子能谱法(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)对所获得材料的表面化学性质进行研究。通过电子顺磁共振技术(EPR, Bruker)检测催化剂的氧空位。

1.4 催化活性

在一个容量为 500 mL 的烧杯中进行了典型的实验,该烧杯装有 100 mL 浓度为 10 mg/L 的 TC 溶液。所有实验均在水浴恒温振荡器中进行,转速为 160 r/min,工作温度为室温(30℃)。pH 的调整是通过使用 0.01 mol/L 的硫酸或氢氧化钠来进行的。首先添加催化剂(浓度为 0.30 g/L),让其暗处理 30 min,以确保 TC 的吸附和解吸达到平衡状态。为启动反应,加入了 1.0 mmol/L 的 PMS。待测溶液在预先设定的时间间隔内被抽取出来,并立即通过 0.22 μm 的滤膜进行过滤。随后,通过紫外-可见分光光度计(UV-2600)在最大波长 $\lambda = 357 \text{ nm}$ 的条件下计算 TC 浓度。所有降解实验均进行 3 次重复实验。

根据拟一级动力学模型,反应速率常数(k_{obs})通过公式(1)进行计算。

$$\ln C_0/C_t = k_{\text{obs}} t \quad (1)$$

其中, C_0 和 C_t 分别为初始和最终的 TC 浓度,mg/L;

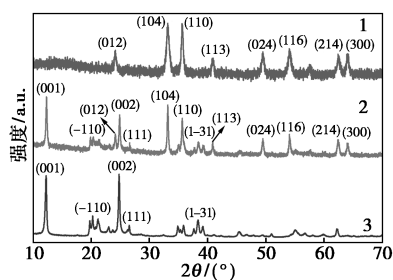
k_{obs} 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。 k_{obs} 的值可以通过 $\ln(C_0/C_t)$ 与时间 t 之间的线性关系来确定。

2 结果与讨论

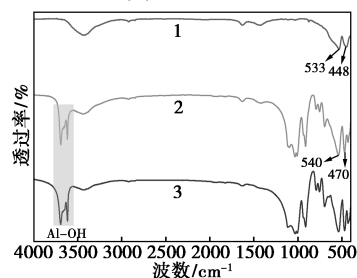
2.1 催化剂的表征与分析

用 X 射线衍射 (XRD) 测定了所制备催化剂的晶体结构。如图 1(a) 所示, 高岭土呈现出 5 个明显衍射峰, 分别位于 12.35° 、 20.36° 、 24.58° 、 26.63° 和 38.44° , 归属于高岭土的 (001)、(-110)、(002)、(111) 和 (1-31) 晶面 (JCPDS 78-1996)^[14]。 FeQDs 中可以观察到分别位于 24.70° 、 33.16° 、 35.65° 、 40.95° 、 49.60° 、 54.03° 、 62.50° 和 64.05° 处的特征衍射峰, 依次归因于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面 (JCPDS 33-0664)^[15]。值得注意的是, FeQDs@KL-0.2 的结晶度相对较低, 这可能是因为二维的高岭土基质为形成小尺寸的 FeQDs 提供了丰富的附着位点, 而强烈的异质界面相互作用导致了大量的晶格扭曲^[16]。 XRD 谱图证实了 FeQDs@KL 复合材料的成功制备。

样品的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱如图 1(b) 所示。 FeQDs@KL-0.2 的 FT-IR 与高岭土基本相似。 高岭土和 FeQDs@KL-0.2 在 3566 cm^{-1} 至 3741 cm^{-1} 范围内的吸收峰是 Al—OH 官能团的伸缩振动, 400 cm^{-1} 至 1500 cm^{-1} 范围内的吸收峰是



(a) XRD 图谱



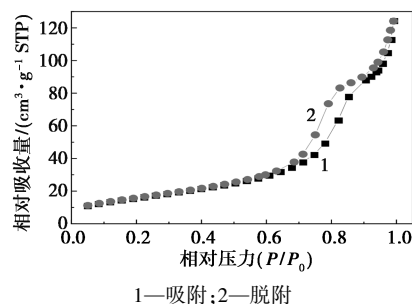
(b) FT-IR 光谱

1—FeQDs; 2—FeQDs@KL-0.2; 3—高岭土

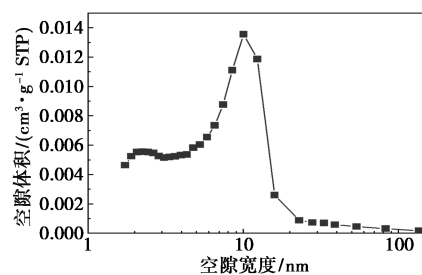
图 1 FeQDs、FeQDs@KL-0.2 和高岭土的晶体结构和官能团分析

Si—Si 键弯曲振动和 Si—O 键伸缩振动。此外, 533 cm^{-1} 处的峰是由于 FeQDs 中铁—氧键 (Fe—O) 的伸缩振动所引起的^[17]。值得注意的是, 对于 FeQDs@KL-0.2 复合材料, 在约 541 cm^{-1} 处的特征峰发生了轻微的位移 [图 1(b)], 这表明 FeQDs 与高岭土载体之间可能存在相互作用^[5]。

FeQDs@KL-0.2 材料呈现出 IV 型等温线特征, 在 0.65 至 1.0 之间观察到了磁滞回线 [图 2(a)], 这可归因于该材料中丰富的微孔和中孔结构。该样品的孔径分布图显示 [图 2(b)], 孔径主要分布在 $1.5\sim 2.8\text{ nm}$ 和 $3.1\sim 5.8\text{ nm}$ 的范围内, 这证实了 FeQDs@KL-0.2 的孔结构中存在微孔和中孔。此外, 该样品的比表面积、总孔隙体积和平均孔径分别为 $58.96\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.192\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 9.54 nm 。孔隙率的提高增强了对 PMS 的吸附能力, 增加了活性位点的可利用性, 并加快了对 TC 的吸附捕获和降解过程。



(a) FeQDs@KL-0.2 的 N_2 吸附-脱附等温曲线



(b) FeQDs@KL-0.2 的孔径分布图

图 2 FeQDs@KL-0.2 的比表面积 (BET) 测试

如图 3(a) 所示, 所制备的 FeQDs 的表面形态是呈棒球形的颗粒, 并存在高度聚集。高岭土是一种典型层状结构矿物, 其层片呈交错堆叠状 [图 3(b)], 这有利于 FeQDs 的均匀负载。由图 3(c) 可以看出, FeQDs 均匀地分布在高岭土表面。与图 3(a) 相比, 高岭土的引入显著抑制了 FeQDs 的聚集, 改善了 FeQDs 的分散性, 并增加了比表面积 (见 BET 分析), 为 FeQDs@KL-0.2 与 PMS 共同作用促进污染物降解提供了更多的位点。高分辨率透射电镜 (HRTEM) 进一步显示 (图 4), 0.270 nm 的晶格

条纹与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104) 晶面相一致^[17]。图 5 中的元素映射分析证实了 FeQDs 在高岭土表面的生长情况,结果清晰显示铁(Fe)、氧(O)、铝(Al)和硅(Si)4种元素分布均匀,进一步表明 FeQDs 均匀地分布在高岭土表面。这些表征结果进一步证实了 FeQDs 成功负载在高岭土载体表面。

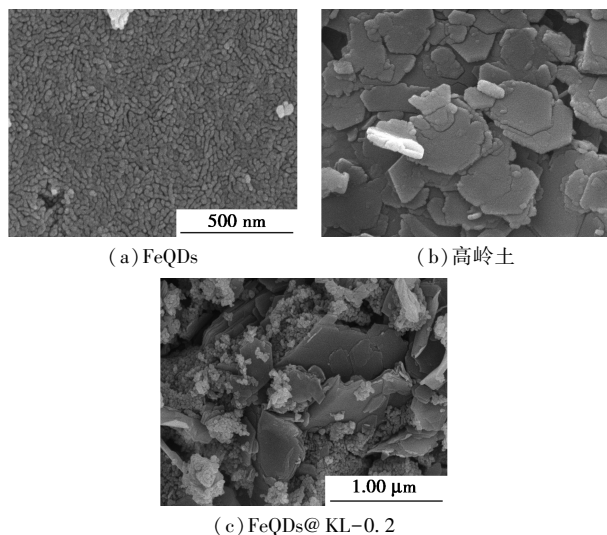


图 3 FeQDs、高岭土和 FeQDs@KL-0.2 的扫描电镜(SEM)图

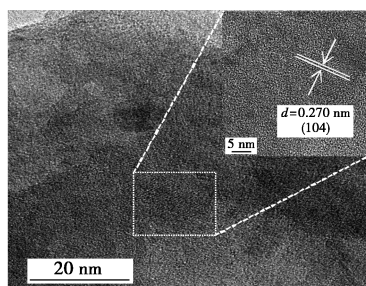


图 4 FeQDs@KL-0.2 的高分辨率透射电镜(HRTEM)图

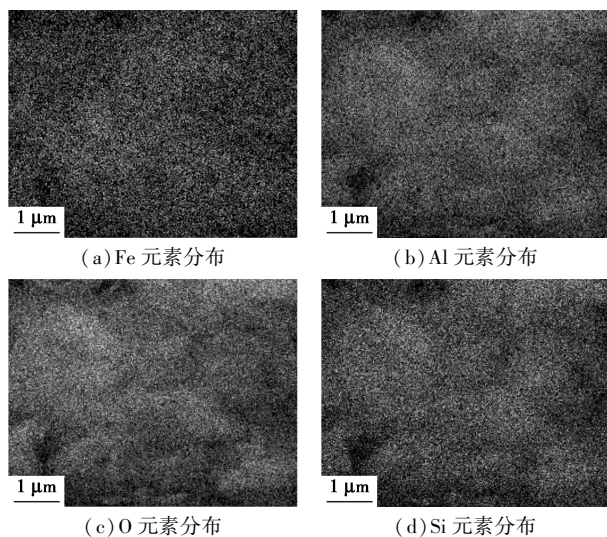
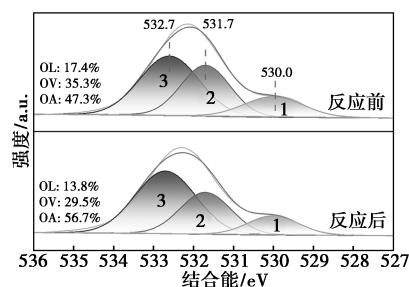


图 5 FeQDs@KL-0.2 的元素映射图

FeQDs@KL-0.2 的 O 1s 光谱(图 6)可以分解为 3 个特征峰,分别位于 532.7、531.7 eV 和 530.0 eV 处,它们分别对应于表面吸附氧(标记为 OA)、氧空位(标记为 OV)和晶格氧(标记为 OL)^[18]。通过对 O 1s 光谱分析,在反应前,FeQDs@KL-0.2 中 OA、OV 和 OL 的比例分别为 47.3%、35.3% 和 17.4%,但在反应后则分别变为 56.7%、29.5% 和 13.8%,这表明这些氧化物参与了 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统的反应。OL 含量的降低可归因于 Fe(II)与 Fe(III)之间的氧化还原反应。OV 含量的降低可归因于氧空位能够轻易捕获电子,并将氧分子激活为 O_2^- ,这进一步表明 OV 也参与了催化反应。OA 含量的增加归因于降解中间产物在 FeQDs@KL-0.2 表面的吸附作用。总的来说,氧化物含量的变化表明,OV 充当了激活 PMS 的活性位点。



1—OL,晶格氧;2—OV,氧空位;3—OA,表面吸附氧

图 6 FeQDs@KL-0.2 反应前后的 X 射线光电子能谱图(O 1s)

此外,采用了电子自旋共振(EPR)技术来进一步检测所制备样品的氧空位缺陷(OVs)^[19]。如图 7 所示,FeQDs 和 FeQDs@KL-0.2 的 EPR 光谱在 $g = 2.004$ 时均呈现出典型的 EPR 信号,这也表明存在 OV。此外,与 FeQDs 相比,FeQDs@KL-0.2 的共振峰强度显著增强,这表明 FeQDs@KL-0.2 中的氧空位浓度更高。实验结果证实,引入高岭土,所制备的 FeQDs@KL-0.2 中获得了大量的 OV。

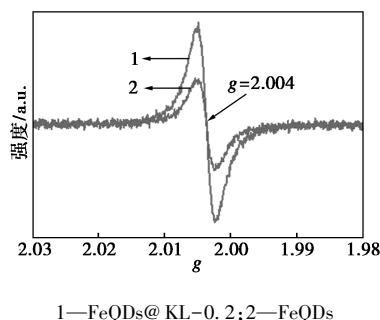


图 7 电子自旋共振(EPR)谱图

2.2 FeQDs@KL-0.2/PMS 体系的催化性能

如图 8(a) 所示,在没有催化剂的情况下,20 min 内只有 24.3% 的 TC 分子被去除,表明了单用 PMS 的氧化能力有限。在没有 PMS 的情况下,高岭土(kaolin)、FeQDs 和 FeQDs@KL-0.2 对 TC 的吸附率在 30 min 内分别为 5.3%、18.2% 和 14.5%。当将 PMS 和催化剂一同加入到 TC 溶液中时,TC 的去除率得到了显著提高;在 kaolin/PMS、FeQDs/PMS 和 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统中,20 min 内 TC 的去除效率分别达到了 34.5%、49.4% 和 88.3%。同样地,计算动力学速率常数(k_{obs})分别为 0.014 5、0.023 75、0.082 4 min^{-1} [图 8(b)]。TC 在 FeQDs@KL-0.2/PMS 体系中的 k_{obs} 分别是 kaolin/PMS 体系和 FeQDs/PMS 体系的 5.68 倍和 3.47 倍。这些结果表明:与高岭土相比,FeQDs 是在活化的 PMS 条件下导致 TC 高效降解的主要因素;FeQDs 在高岭土表面的均匀分散增加了活性位点,并增强了与 TC 的相互作用。这种均匀分布显著提高了 FeQDs@KL-0.2 相对于 FeQDs 的降解性能。

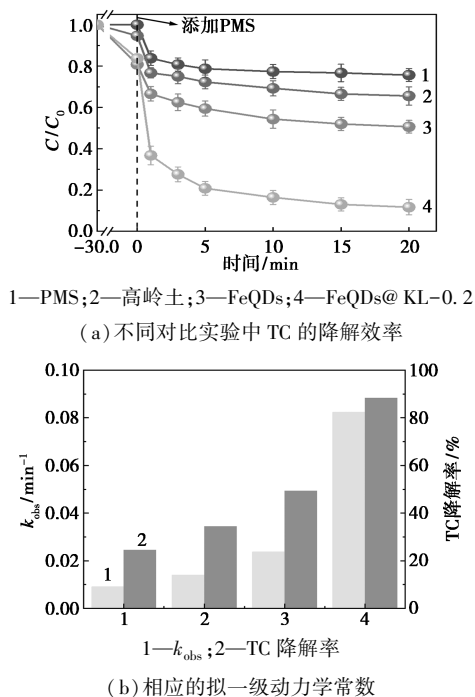
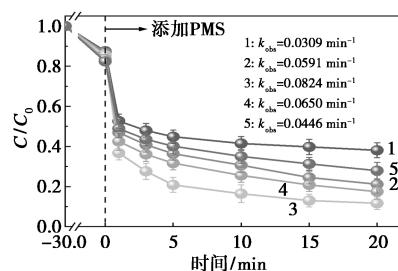


图 8 不同体系对 TC 降解的影响

如图 9 所示,随着高岭土含量从 0.05 g 增加到 0.2 g,降解效率提高并达到了最大值。当高岭土含量进一步增加(达到 0.3 g 和 0.4 g)时,降解效率反而下降了,这可能是由于过量的高岭土会导致 FeQDs 被覆盖,从而减少了活性位点的暴露面积所致。相应的 k_{obs} 值也先增大后减小,在高岭土含量为 0.2 g 时达到最大值(0.082 4 min^{-1})。



1—FeQDs@KL-0.05;2—FeQDs@KL-0.1;3—FeQDs@KL-0.2;
4—FeQDs@KL-0.3;5—FeQDs@KL-0.4

图 9 高岭土含量对 TC 降解的影响

2.3 反应参数对 FeQDs@KL-0.2/PMS 体系催化的影响

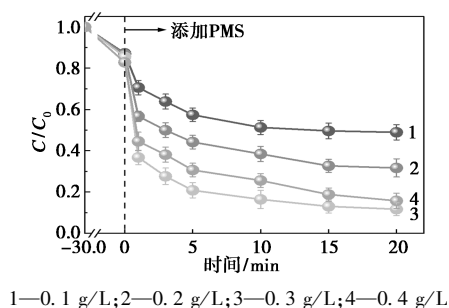
如图 10(a) 所示,当 FeQDs@KL-0.2 的投加量从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L 时,在 20 min 时,TC 的去除率从 51.1% 大幅上升至 88.3%。这一现象表明,随着 FeQDs@KL-0.2 投加量的增加,可利用的活性位点也随之增多,从而有效地激活了 PMS,使其产生更多的活性氧物质,以分解 TC。然而,当 FeQDs@KL-0.2 的投加量进一步增加到 0.4 g/L 时,TC 的去除率下降到 84.2%。在高催化剂用量的情况下,催化活性的降低主要应归因于催化剂的聚集形成以及催化剂自身的相互吸附^[18]。因此,综合考虑催化活性和经济效益,选定 0.3 g/L 作为适宜的 FeQDs@KL-0.2 用量。

如图 10(b) 所示,当添加 0.25 mmol/L 的 PMS 时,TC 的降解效率较低,20 min 后 TC 的去除率仅为 55.8%,因为少量的 PMS 无法产生足够的活性物质来氧化和降解 TC。随着 PMS 浓度增加到 1.0 mmol/L,20 min 内 TC 的去除率高达 88.3%。令人惊讶的是,进一步增加 PMS 浓度(2.0 mmol/L),TC 的降解效率反而下降。先前的研究指出,过量的 PMS 会淬灭生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,导致 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 转化为氧化性较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ($\text{HSO}_5^- + \text{SO}_4^{\cdot-} \longrightarrow \text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$; $\text{HSO}_5^- + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{SO}_5^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$),从而降低了对 TC 的降解效率^[20]。因此,对于 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统而言,最佳的 PMS 浓度为 1.0 mmol/L。

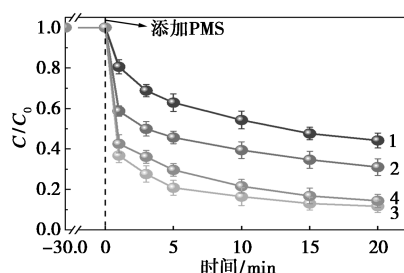
如图 10(c) 所示,FeQDs@KL-0.2/PMS 系统在强酸环境中($\text{pH}=3$)对 TC 的去除性能有所下降。这可能是由于 PMS 在强酸环境下的分解以及 H^+ 对 HSO_5^- 的强稳定作用所致,这两点共同导致了 TC 的去除效率下降^[6]。此外,在低 pH 条件下, H^+ 对 $\cdot\text{OH}$ 的清除作用($\text{H}^+ + \cdot\text{OH} + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$)也会降低 TC 的去除速率。总体而言,FeQDs@KL-0.2/PMS 系统

的适用 pH 范围为 3~11, 其中 TC 的去除率均高于 80%。一般来说, 大多数天然水的 pH 在 5 到 9 之间。总之, FeQDs@KL-0.2/PMS 系统在较宽的 pH 范围内表现出良好的适应性。

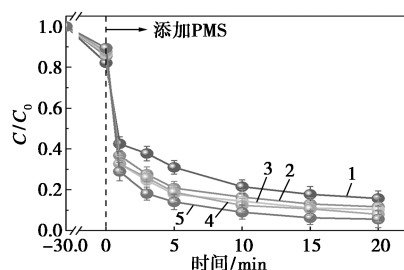
如图 10(d) 所示, Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HCO_3^- 会阻碍 TC 的去除, 相应的速率常数分别为 0.068、0.029、0.069、0.076、0.097 min^{-1} [图 10(e)]。其中, H_2PO_4^- 的影响最为显著, 导致 TC 的去除率降至 53.4%, 这归因于 H_2PO_4^- 会与 FeQDs@KL-0.2/PMS 体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应 ($\text{H}_2\text{PO}_4^- + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{\cdot-} \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$), 生成活性较低的磷酸二氢盐自由基^[6,21]。然而, 在存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 HCO_3^- 的情况下, TC 的去除率在 20 min 内仍分别达到了 85.9%、86.3%、87.2% 和 93.1%, 这表明 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统对上述 4 种无机阴离子具有很强的耐受性。



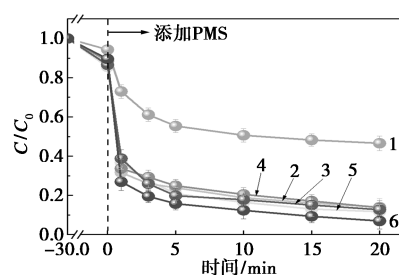
1—0.1 g/L; 2—0.2 g/L; 3—0.3 g/L; 4—0.4 g/L
(a) FeQDs@KL-0.2 投加量



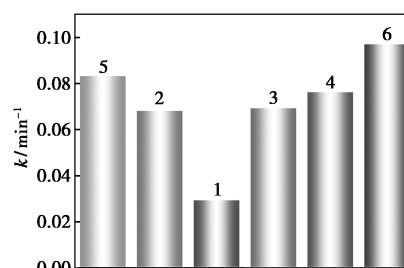
1—0.25 mmol/L; 2—0.5 mmol/L; 3—1.0 mmol/L; 4—2.0 mmol/L
(b) PMS 投加量



1—pH=3; 2—pH=4; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11
(c) 溶液初始 pH



1—10 mmol/L H_2PO_4^- ; 2—10 mmol/L Cl^- ; 3—10 mmol/L SO_4^{2-} ;
4—10 mmol/L NO_3^- ; 5—空白; 6—10 mmol/L HCO_3^-
(d) 无机阴离子



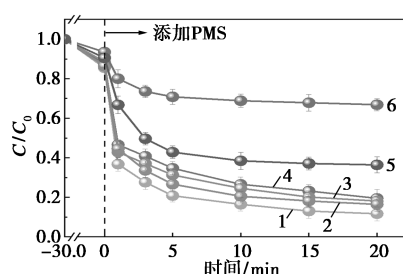
1—10 mmol/L H_2PO_4^- ; 2—10 mmol/L Cl^- ; 3—10 mmol/L SO_4^{2-} ;
4—10 mmol/L NO_3^- ; 5—空白; 6—10 mmol/L HCO_3^-
(e) 相应的拟一级动力学常数

图 10 反应参数对 FeQDs@KL-0.2 活化 PMS 降解 TC 影响

2.4 降解机理

通常情况下, 通过 PMS 催化作用生成的活性氧物种 (ROS) 是分解 TC 的主要活性物质, 主要包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[22]。为了证明这些 ROS 在 TC 降解过程中的存在情况, 进行了自由基猝灭实验。其中, 叔丁醇 (TBA) 主要被用作一种专门捕获 $\cdot\text{OH}$ [$k_{\cdot\text{OH}} = (3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 自由基的猝灭剂, 而甲醇 (MeOH) 则被用作同时捕获 $\cdot\text{OH}$ [$k_{\cdot\text{OH}} = (1.2 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = (1.6 \sim 7.7) \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 自由基的物质^[5]。此外, 对苯醌 (BQ) 和糠醇 (FFA) 已被证明能够分别清除 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [$k_{\text{O}_2^{\cdot-}} = 2.9 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$] 和 $^1\text{O}_2$ [$k_{^1\text{O}_2} = 1.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]^[2]。如图 11 所示, 当未添加任何自由基猝灭剂时, 在 20 min 内约 88.3% 的 TC 被去除。当添加了 TBA (100 mmol/L, 是 PMS 浓度的 100 倍) 之后, TC 的降解率从 88.3% 降低到了 81.9%。同样地, 当向 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统中加入 100 mmol/L 的 MeOH 时, TC 的降解效率分别降至 80.5%。由此可以看出, TBA 和 MeOH 对 TC 的降解具有相似的抑制作用, 这表明均产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 并且在 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统中, $\cdot\text{OH}$ 在这一过程中起到了一定的作用。当加入 1 mmol/L 的

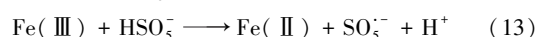
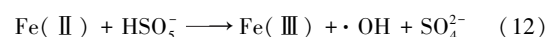
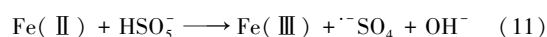
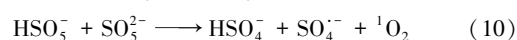
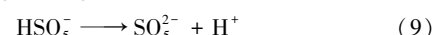
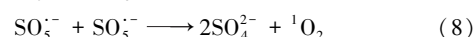
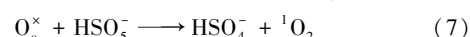
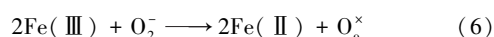
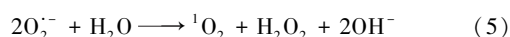
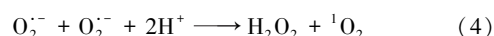
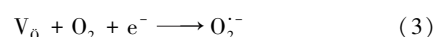
BQ 后,TC 的去除效率略有下降,其去除率从 88.3% 降至 83.6%,表明 $O_2^{\cdot-}$ 仅对 TC 的降解贡献了很小的一部分。但 FFA 显著抑制了 TC 的降解,其去除率降至 33.1%,表明 1O_2 是该系统中的一种重要 ROS。此外,KI 能够清除附着在催化剂表面的活性氧物质。当加入 10 mmol/L 的 KI 时,观察到 TC 的降解受到了抑制,这表明 ROS 主要分布在 FeQDs@KL-0.2 的表面,而 TC 的降解则发生在催化剂表面。这些研究结果表明, $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 、 1O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 是 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统中的主要 ROS,其中 1O_2 在分解 TC 方面起着主导作用。非自由基的主导作用以及其与传统自由基机制的协同作用,是促使 TC 高效去除的主要因素。



1—空白;2—1 mmol/L BQ;3—100 mmol/L TBA;
4—100 mmol/L MeOH;5—10 mmol/L KI;6—1 mmol/L FFA
图 11 不同淬灭剂对 FeQDs@KL-0.2 活化 PMS 降解 TC 影响

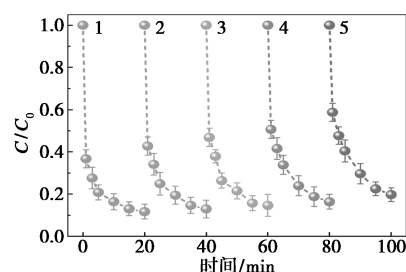
根据化学淬灭实验和反应前后 XPS 表征结果可知,在 FeQDs@KL-0.2/PMS 系统中,自由基与非自由基的协同作用促使了 TC 的快速去除。首先,FeQDs@KL-0.2/PMS 中丰富的氧空位活性位点可以促进 PMS 分子(HSO_5^-)活化,从而有利于 1O_2 的生成。换句话说,由于双电荷氧空位(V_O)具有路易斯酸性特性^[23],所以它能够促进 PMS 的激活过程。吸附的 HSO_5^- 被 V_O 分解,从而优先生成 HSO_4^- 和 O_2 [式(2)]。正如先前文献中所报道的^[24],具有电子富集特性的 V_O 在 FeQDs@KL-0.2 的表面有利于将释放出的 O_2 还原为 $O_2^{\cdot-}$ [式(3)]。 $O_2^{\cdot-}$ 会通过重组以及进一步与水(H_2O)发生反应,从而生成 1O_2 [式(4)和(5)]^[25]。此外,为了保持 FeQDs@KL-0.2 表面的电荷平衡,Fe(Ⅲ)会从晶格氧($O_2^{\cdot-}$)中接受电子,然后被还原为 Fe(Ⅱ),同时, $O_2^{\cdot-}$ 可以通过电子转移很容易地转化为正常的氧位点(O_o^x) [式(6)],而生成的 O_o^x 也能够与 HSO_5^- 发生反应,生成 1O_2 [式(7)]^[2]。这些结果通过反应后的氧空位减少和晶格氧含量降低得到了证实[图 3(b)]。值得

注意的是,由 PMS 释放电子而产生的 PMS 阴离子自由基($SO_5^{\cdot-}$)会进一步反应生成 1O_2 [式(8)]。与此同时,PMS 的自身分解过程还会进一步促进 1O_2 的生成[式(9)和(10)]。此外,Fe(Ⅱ)向 PMS 分子提供电子,从而破坏了 O—O 键,形成了 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ [式(11)、(12)],并将它们附着在催化剂表面,从而能够通过氧化作用降解 TC^[26]。通常情况下,Fe(Ⅲ)可通过 PMS 进行还原,从而重新生成 Fe(Ⅱ) [式(13)]。然而,Fe(Ⅲ)与 PMS 之间的反应速度十分缓慢^[27],这降低了 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的氧化还原效率,并使催化剂失去活性。因此,非自由基途径在降解过程中起着至关重要的作用。



2.5 FeQDs@KL-0.2 可重复利用性

如图 12 所示,5 次连续实验中的 TC 去除效率分别为 87.7%、86.9%、85.3%、83.6% 和 80.2%。根据文献报道可知^[20],去除效率的下降主要是由于激活 PMS 的物种不断减少,以及部分活性位点被遮蔽所致。



1—1 次循环;2—2 次循环;3—3 次循环;4—4 次循环;
5—5 次循环

图 12 5 次连续实验中使用回收的 FeQDs@KL-0.2 对 TC 的去除效率

3 结论

本工作通过将铁量子点(FeQDs)稳定固载在层

状高岭土(KL)上,成功制备得到一种富氧空位的高岭土基铁量子点(FeQDs@KL)复合材料,实现了PMS的高效活化以及TC的快速降解。在最佳反应条件下,FeQDs@KL-0.2在20 min内可实现88.3%的降解效率,并且由于FeQDs和KL之间的协同作用,在复杂环境条件下表现出优异的活性。此外,FeQDs@KL-0.2在经过5次循环实验后仍表现出良好的耐久性和稳定性。结合化学淬灭实验和XPS结果,提出了自由基和非自由基的协同降解机制。

参考文献

- [1] Zhang X, Cai T, Zhang S, *et al.* Contamination distribution and non-biological removal pathways of typical tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 463: 132862.
- [2] Li Q, Wei G, Duan G, *et al.* Valorization of ball-milled waste red mud into heterogeneous catalyst as effective peroxymonosulfate activator for tetracycline hydrochloride degradation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324: 116301.
- [3] Li Q, Wei T, Yang Y, *et al.* Novel step-scheme red mud based Ag_3PO_4 heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance and stability in photo-Fenton reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130537.
- [4] Shi Q, Feng Y, Wang W, *et al.* Porous biochar encapsulating highly dispersed Co_3O_4 as peroxymonosulfate activator for the enhanced tetracycline removal [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, 196: 106947.
- [5] Li Q, Wei G T, Zhang L, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by a waste red mud-supported Co_3O_4 quantum dots under visible light for the degradation of levofloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139382.
- [6] Li Q, Zhang J, Xu J, *et al.* Magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles immobilized on mesoporous alumina as highly efficient peroxymonosulfate activator for enhanced degradation of tetracycline hydrochloride [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127076.
- [7] Kim C, Ahn J, Kim T, *et al.* Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (NZVI): Mechanisms and transformation products of NZVI [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52: 3625–3633.
- [8] Tan C, Gao N, Deng Y, *et al.* Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 276: 452–460.
- [9] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 618–632.
- [10] Wang B, Zhu C, Ai D, *et al.* Activation of persulfate by green nano-zero valent iron-loaded biochar for the removal of p-nitrophenol: Performance, mechanism and variables effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126106.
- [11] Gao H, Yang H, Xu J, *et al.* Strongly coupled g- C_3N_4 nanosheets- Co_3O_4 quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxymonosulfate activation [J]. *Small*, 2018, 14: 1801353.
- [12] Lin J, Qian J, Wang Y, *et al.* Quantum dots@porous carbon platform for the electrochemical sensing of oxytetracycline [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 167: 106341.
- [13] Dong X, Ren B, Sun Z, *et al.* Monodispersed CuFe_2O_4 nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 206–217.
- [14] Li C, Huang Y, Dong X, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 10–23.
- [15] Zheng H, Bao J, Huang Y, *et al.* Efficient degradation of atrazine with porous sulfurized Fe_2O_3 as catalyst for peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118056.
- [16] Wang L, Li X, Chen H, *et al.* Optimizing Co site electron structure by construction of heterogeneous interface for efficient sulfite activation on paracetamol removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108660.
- [17] Li Q, Wei G, Yang Y, *et al.* Mechanochemical synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zn-Al}$ layered double hydroxide based on red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122566.
- [18] Li Q, Wei T, Duan G, *et al.* Photocatalysis activation of peroxydisulfate over oxygen vacancies-rich mixed metal oxide derived from red mud-based layered double hydroxide for ciprofloxacin degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120733.
- [19] Li Q, Wei G, Yang Y, *et al.* Insight into the enhanced catalytic activity of red mud based $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zn-Al}$ layered double hydroxide in photo-Fenton reaction [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2020, 10: 7365–7377.
- [20] Liu Q, Sang W, Xu X, *et al.* Degradation of ciprofloxacin in sludge by peroxymonosulfate activated by CoFe_2O_4 : Performance, degradation pathways and mechanism [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, 194: 652–666.
- [21] Li N, Wang Y, Cheng X, *et al.* Influences and mechanisms of phosphate ions onto persulfate activation and organic degradation in water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2022, 222: 118896.
- [22] Khaghani R, Kakavandi B, Ghadirinejad E, *et al.* Preparation, characterization and catalytic potential of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @AC mesoporous heterojunction for activation of peroxymonosulfate into degradation of cyfluthrin insecticide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 284: 111–121.
- [23] Zhao Y, An H, Dong G, *et al.* Oxygen vacancies induced heterogeneous catalysis of peroxymonosulfate by Ni-doped AgFeO_2 materials: Evolution of reactive oxygen species and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124371.
- [24] Yang S, Huang Z, Wu P, *et al.* Rapid removal of tetrabromobisphenol A by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-x@Graphene@Montmorillonite}$ catalyst with oxygen vacancies through peroxymonosulfate activation: Role of halogen and α -hydroxyalkyl radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118129.
- [25] Du C, Zhong C, Xu H, *et al.* Efficient activation of peroxymonosulfate by FeCe bimetallic nanoparticle loaded biochar for high-efficiency acetaminophen degradation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 311: 121604.
- [26] Huang G, Wang C, Yang C, *et al.* Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ nanospheres: Synergism between Mn and Fe [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51: 12611–12618.
- [27] Wang S, Liu Y, Wang J, *et al.* Peroxymonosulfate activation by Fe-Co-O-Codoped graphite carbon nitride for degradation of sulfamethoxazole [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54: 10361–10369. ■