

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.01.014

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}$ 光催化降解阿特拉津的效能及机理研究

谭凤训¹, 陈永凯¹, 王 榕², 罗从伟^{1,3}, 武道吉^{1,3}, 杨璐冰¹,
张 震^{1,3}

(1. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 2. 山东省土壤污染防治中心, 山东 济南 250031; 3. 山东建筑大学 资源与环境创新研究院, 山东 济南 250101)

摘 要: 为解决阿特拉津(ATZ)造成的水体污染问题,以三聚氰胺为前驱体,通过热聚合的方法成功制备了石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$),并通过X射线衍射光谱(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)对其结构及形貌进行了表征;同时探究了在可见光条件下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与过二硫酸盐(PDS)耦合体系降解ATZ的效能。动力学研究证实,在可见光下 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与PDS具有明显的协同效应,其对ATZ的降解明显优于 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Vis}$ 、PDS/Vis及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PMS}$ (过一硫酸盐)/Vis体系。在优化实验参数的过程中发现,适度增加PDS的浓度和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的用量、降低溶液的pH能有效促进ATZ的降解;但 Cl^- 、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 、 NO_3^- 和天然有机物(NOM)的存在却对降解表现出了不同程度的抑制。自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)结果表明,体系中的 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是导致ATZ降解的主要活性物种,以此为基础提出了在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系中ATZ降解的增强机制。根据液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)测定的中间产物,推测了ATZ可能的降解路径。

关键词: 石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$); 过二硫酸盐(PDS); 阿特拉津; 光催化; 协同效应

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)01-0091-08

Performance and Mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}$ for Photocatalytic Degradation of Atrazine

TAN Feng-xun¹, CHEN Yong-kai¹, WANG Rong², LUO Cong-wei^{1,3}, WU Dao-ji^{1,3},
YANG Lu-bing¹, ZHANG Zhen^{1,3}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 2. Soil Pollution Control Center of Shandong Province, Jinan 250031, China; 3. Resources and Environment Innovation Institute, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: To solve the problem of water pollution caused by atrazine (ATZ), graphite phase carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was successfully prepared by thermal polymerization with melamine as the precursor, and its structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In addition, the performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ coupled with peroxysulphate (PDS) system for ATZ degradation under visible light was investigated. The kinetic results confirmed that $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and PDS

基金项目: 山东省重大研发计划项目(2020CXGC011203); 山东省博士后创新项目(202002023); 中央引导地方科技发展基金资助项目(2020ZY0068); 济南市科研带头人工作室项目(2019GXRC065)

通信作者: 罗从伟 E-mail: luocongwei2009@163.com

had an obvious synergistic effect under visible light, and its degradation performance of ATZ was significantly better than that of $g-C_3N_4/Vis$, PDS/Vis and $g-C_3N_4/PMS/Vis$ systems. The optimization experiment indicated that the degradation of ATZ could be effectively promoted by moderately increasing the concentration of PDS and the dosage of $g-C_3N_4$ and reducing pH of the solution. However, the presence of Cl^- , CO_3^{2-}/HCO_3^- , NO_3^- and natural organic matter (NOM) inhibited the degradation to different degrees. The results of radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance (EPR) showed that h^+ , $\cdot OH$, $SO_4^{\cdot -}$ and $O_2^{\cdot -}$ in the system were the main active species leading to the degradation of ATZ. On this basis, the enhancement mechanism of ATZ degradation in $g-C_3N_4/PDS/Vis$ system was proposed. The possible degradation pathways of ATZ were deduced based on the intermediate products determined by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS/MS).

Key words: graphite phase carbon nitride ($g-C_3N_4$); peroxysulphate (PDS); atrazine (ATZ); photocatalysis; synergistic effect

作为三嗪类除草剂,阿特拉津(ATZ)在农业生产中被广泛应用^[1]。ATZ具有较强的持久性、较高的水流动性和较低的可生化性,在许多水源地中经常能检测到其残留和副产物^[2]。尽管为降低ATZ的生态风险已采取了一系列措施,但要想从根源上解决ATZ污染仍需开发一种高效可靠的技术。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种由碳和氮构成的二维共轭聚合材料,具有类似石墨的层状结构。因其合成简单、禁带宽度窄(2.7 eV)、具有良好的光化学稳定性而被广泛研究^[3]。尽管 $g-C_3N_4$ 在非均相光催化领域展现出了一定的优势,但受到自身电子传递能力较差及光生载流子快速复合的限制,使得其在光催化去除难降解有机物方面的表现不尽人意。近年来,众多学者尝试了包括形貌控制、元素掺杂、贵金属沉积、与其他技术耦合在内的多种途径来改善其光催化降解效果^[4-6]。在各种耦合工艺中,由于 $SO_4^{\cdot -}$ 具有较高的氧化还原电位(2.5~3.1 V),使得基于光催化和过硫酸盐氧化的耦合工艺引起了越来越多的关注。研究证实,过硫酸盐与 $g-C_3N_4$ 在光照条件下耦合可以促进由 $g-C_3N_4$ 生成的光诱导活性物种(e^- 、 h^+)向高反应活性的 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $\cdot OH$ 及 $O_2^{\cdot -}$ 转化,以增强微污染物的光催化降解^[7]。Tao等^[8]在可见光照射下,通过将 $g-C_3N_4$ 与过一硫酸盐(PMS)联用,增强了酸性橙7的降解,并证实了这种增强效应归因于体系中产生的 $SO_4^{\cdot -}$ 及 $\cdot OH$ 。目前, $g-C_3N_4/PMS$ 光催化体系已被广泛研究,但与PMS相比,过二硫酸盐(PDS)具有成本低、储存和运输方便等优势,因此采用PDS作为氧化剂与 $g-C_3N_4$ 耦合更具有

经济和应用价值。笔者通过 $g-C_3N_4$ 与PDS的耦合体系,在可见光的激发下协同去除微污染物ATZ,旨在对比研究 $g-C_3N_4/PMS/Vis$ 及 $g-C_3N_4/PDS/Vis$ 体系去除ATZ的效能;通过操作参数及不同水基质的影响来评估 $g-C_3N_4/PDS/Vis$ 体系中ATZ的降解动力学;确定 $g-C_3N_4/PDS/Vis$ 体系中参与ATZ降解的主要活性成分,并提出可能的光催化增强机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

过硫酸钾、三聚氰胺、无水甲醇、对苯醌、草酸钠、硫代硫酸钠、异丙醇、磷酸二氢钠、氢氧化钠、高氯酸、ATZ,除无水甲醇为色谱纯外,其他药剂均为分析纯。实验中的溶液均采用超纯水配制。

1.2 $g-C_3N_4$ 的制备

$g-C_3N_4$ 是以三聚氰胺为前驱体,通过热聚合制备而成的。具体制备流程如下:将装有适量三聚氰胺的氧化铝坩埚放入马福炉中并加热至550℃,维持3 h。待冷却至室温后,将获得的黄色块状 $g-C_3N_4$ 细磨成粉末供后续使用。

1.3 实验仪器

采用X射线衍射仪(XRD)测定 $g-C_3N_4$ 的晶相结构,采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌,采用电子顺磁共振波谱仪(EPR)测定自由基,采用液相色谱串联质谱仪(LC-MS/MS)检测ATZ的氧化产物。

1.4 实验方法

在100 mL的反应皿中加入5 mmol/L的磷酸缓冲液以及一定浓度的ATZ,通过添加微量高氯酸或

者0.1 mol/L的氢氧化钠调节pH到设计条件,随后准确称取0.030 g光催化剂置于上述溶液中,并在黑暗条件下搅拌30 min使其达到吸附解吸平衡。暗处理结束后,向反应器加入一定浓度的PDS,打开光催化设备及冷凝水循环装置,在特定的时间间隔内取样。样品经0.22 μm水系滤头过滤后注射到1.5 mL的棕色液相小瓶中,之后通过高效液相色谱测定剩余ATZ的浓度。

2 结果与讨论

2.1 g-C₃N₄的表征

图1为g-C₃N₄的XRD图谱,可以明显观察到位于13.0°和27.5°处的两个特征峰。其中,在13.0°处所观测到的相对微弱的峰对应了纯g-C₃N₄的(100)晶面,其代表了g-C₃N₄的三嗪结构;而在27.5°处相对较强的峰对应了纯g-C₃N₄的(002)晶面,其源于g-C₃N₄中共轭芳烃系统的面间堆积^[9]。

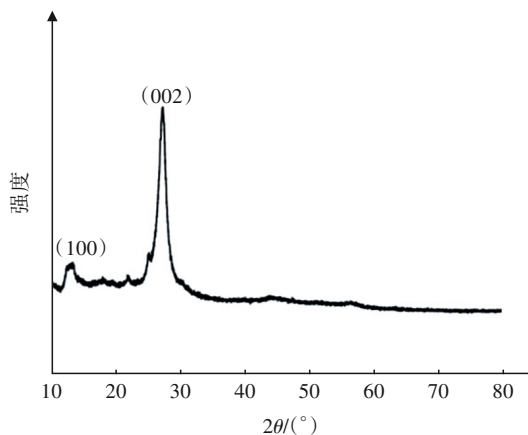


图1 g-C₃N₄的XRD图谱

Fig.1 XRD spectra of g-C₃N₄

图2为g-C₃N₄的SEM照片。合成的g-C₃N₄呈现出2D层状结构,这意味着g-C₃N₄的成功制备。

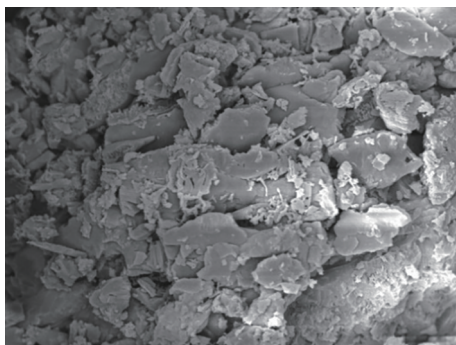


图2 g-C₃N₄的SEM照片

Fig.2 SEM photograph of g-C₃N₄

2.2 不同反应体系中ATZ的降解对比

在ATZ初始浓度为5 μmol/L、g-C₃N₄投加量为0.3 g/L、PMS/PDS浓度为0.5 mmol/L、初始pH为7的反应条件下,探究了不同反应体系对ATZ的降解效果,结果见图3。

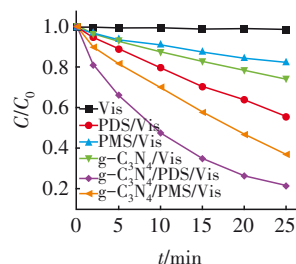


图3 不同反应体系中ATZ的降解情况

Fig.3 Degradation of ATZ in different reaction systems

如图3所示,在单独可见光的作用下,ATZ的降解率仅为1.42%,这表明ATZ无法被单独光解;但当g-C₃N₄或氧化剂与可见光同时作用时,ATZ的降解效果得到了明显提升,即在g-C₃N₄/Vis、PMS/Vis和PDS/Vis体系中,ATZ的降解率分别提高至26.09%、17.26%和44.57%。这个结果表明在以上三个体系中,ATZ除了被直接光解外,还存在着间接反应,即在可见光的作用下,g-C₃N₄和PMS/PDS被有效激发并生成了一些具有强氧化能力的活性成分,从而促进了ATZ的降解。当PMS/Vis和PDS/Vis体系与g-C₃N₄耦合时,ATZ的降解得到了大幅度提升,其降解率分别达到63.03%和78.44%,这表明在可见光照射下,PMS/PDS和g-C₃N₄的组合可以进一步促进体系中活性物种的生成,从而加速了ATZ的去除。

对不同体系降解ATZ过程中的表观速率常数(k_{obs})进行测定,g-C₃N₄/Vis、PMS/Vis和PDS/Vis体系的 k_{obs} 分别为0.011 73、0.007 23和0.022 86 min⁻¹,而g-C₃N₄/PMS/Vis和g-C₃N₄/PDS/Vis体系的 k_{obs} 却分别达到了0.038 47和0.061 33 min⁻¹,即g-C₃N₄/PMS/Vis和g-C₃N₄/PDS/Vis体系的动力学常数约为单独工艺之和的2.03和1.77倍,这表明g-C₃N₄在可见光照射下与PMS/PDS的耦合对ATZ的降解均具有明显的协同效应,不仅实现了可见光的多重利用,还使得体系在单位时间内生成了更多的h⁺、O₂^{·-}、·OH和SO₄^{·-},促使反应速率加快,也提高了单位时间内ATZ的降解率。值得注意的是,在相同的反应条件下,g-C₃N₄/PDS/Vis体系对ATZ的降解更

加高效,其 k_{obs} 约为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PMS}/\text{Vis}$ 体系的1.59倍。从经济角度来看, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系在实现ATZ高效去除的同时,成本相较 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PMS}/\text{Vis}$ 体系也大大降低。

2.3 活性物种鉴定

光催化过程往往伴随着多种活性物种的产生,本研究通过自由基淬灭实验和EPR光谱进一步揭示了活性物种在联合降解ATZ过程中的作用,图4为不同淬灭剂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}$ 光催化降解ATZ的影响及相应的动力学常数。

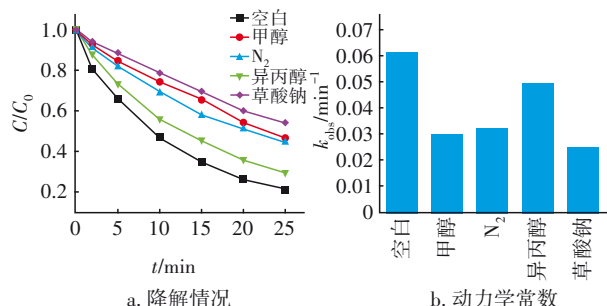


图4 不同淬灭剂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系降解ATZ的影响及相应的动力学常数

Fig.4 Effect of different quenching agents on the degradation of ATZ in $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ system and corresponding kinetic constants

由图4可知,当添加草酸钠作为 h^+ 的捕获剂时,ATZ的降解率为48.53%,与空白组相比降低了约32%,这说明 h^+ 在整个氧化过程中发挥了显著作用。将对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 同时具有捕获作用的甲醇引入到体系后,ATZ的降解性能出现了明显下降, k_{obs} 由原来的 0.06130 min^{-1} 下降至 0.02995 min^{-1} 。而添加异丙醇($\cdot\text{OH}$ 捕获剂)后,ATZ的降解仅受到了轻微抑制($k_{\text{obs}}=0.04941\text{ min}^{-1}$),这意味着 $\cdot\text{OH}$ 在联合降解过程中的作用并不明显, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 才是促使ATZ氧化降解的关键因素。当向溶液中通入 N_2 以消除溶解氧(DO)时, k_{obs} 下降至 0.03219 min^{-1} ,这表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在ATZ的降解过程中也发挥着重要作用,且 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的增强作用可能源于体系中PDS的加入。同时,利用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为捕获剂,通过EPR技术测定了体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成情况。如图5(a)所示,出现了典型的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物信号为1:2:2:1的四重峰和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物信号为1:1:1:1:1:1的六重峰,这为体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成提供了直接依据。另外,在

光照20 min后, $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特征峰在图5(b)中也可被观测到,这说明在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系中, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 能够有效生成,并参与ATZ的降解过程。由此可知, h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系中均促进了ATZ的降解。

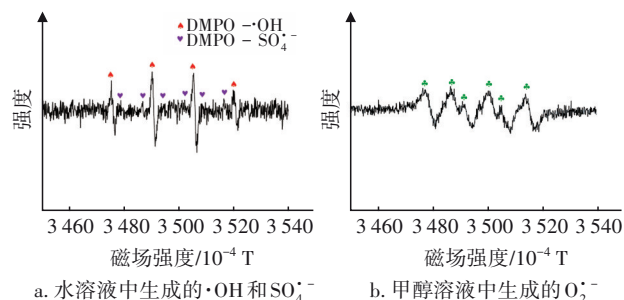
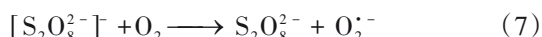
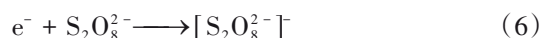
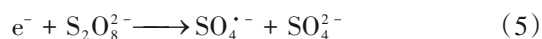
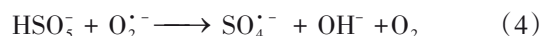
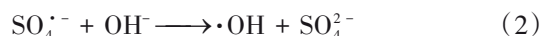
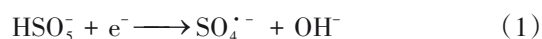


图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系的EPR光谱

Fig.5 EPR spectra in $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ system

值得注意的是,研究证实 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与PDS、PMS耦合光催化降解目标物的过程中,PDS与PMS的激活机制并不相同。根据已有报道,在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PMS}/\text{Vis}$ 体系降解目标物的过程中,PMS除了直接被电子激活生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 外[式(1)~(2)],还可通过间接电子途径($\text{O}_2^{\cdot-}$)被激活并促使其向 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 转化[式(2)~(4)];而在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不仅可以被光生电子还原为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(5)],还可以通过与光生电子反应生成 $[\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}]$,然后 $[\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}]$ 进一步与 DO 作用生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [式(6)~(7)]。因此,以PDS为氧化剂与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 耦合可以额外增强体系中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的作用,并加快 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电子空穴对的分离。



2.4 操作参数对ATZ降解的影响

2.4.1 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量对ATZ降解的影响

在ATZ初始浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、PDS浓度为 0.5 mmol/L 、初始pH为7、光照强度为 700 W/m^2 的条件下,考察了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量对ATZ降解的影响。如图6所示,随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L ,ATZ的去除率从 65.92% 增加到 78.44% ,其相应

的 k_{obs} 值也由原来的 0.04267 min^{-1} 增加到 0.06133 min^{-1} 。造成上述现象的原因为:①随着材料投加量的增加,ATZ分子与其接触面积也增大,以致更多的ATZ分子被吸附到材料表面,从而加速了其氧化过程;②由于光子利用率的提高,g-C₃N₄光催化剂所产生的光生电子及空穴的数目增多,这进一步增强了与PDS的协同效应,加速了ATZ的去除。但是,当g-C₃N₄的投加量增加到 0.4 g/L 时,ATZ的去除率反而下降^[10]。这可能是因为过量的催化剂降低了溶液的透光率,使得部分光催化剂未得到充分响应,进而使得ATZ的降解率降低。因此综合考虑,确定g-C₃N₄的最佳投加量为 0.3 g/L 。

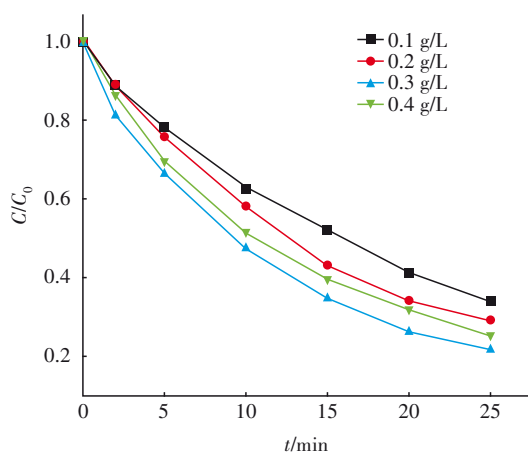


图6 g-C₃N₄投加量对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响

Fig.6 Effect of g-C₃N₄ dosage on the degradation of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system

2.4.2 PDS浓度对ATZ降解的影响

PDS作为一种低成本的高效氧化剂,其本身具有广泛的应用前景。为此,在ATZ初始浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、g-C₃N₄投加量为 0.3 g/L 、初始pH为7、光照强度为 700 W/m^2 的条件下,考察了PDS浓度对ATZ降解的影响,结果如图7所示。

由图7可知,当体系中PDS浓度在 $0.1\sim 0.5\text{ mmol/L}$ 时,ATZ的去除率与PDS浓度呈正相关。导致这种现象的原因主要是:①随着溶液中PDS浓度不断增大,体系中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在单位时间内生成了更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进而加速了ATZ在单位时间内的去除;②溶液中PDS浓度的增大加速了g-C₃N₄表面所产生的光生电子向 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 转移,这不仅提高了光生载流子的分离和转移效率,还使得g-C₃N₄与PDS之间的协同作用得到了实质性的加强。然而,当进一步增大体系中PDS浓度时,ATZ的去除效果却出现了轻

微下降,这可能是因为过量的PDS不仅可以捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 并生成氧化活性更低的 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$,甚至还会对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成造成负面影响[式(8)~(9)]。此外,在PDS浓度较高的条件下,有限的催化剂也只能激活体系中的部分PDS,而这也是影响ATZ降解的因素之一。

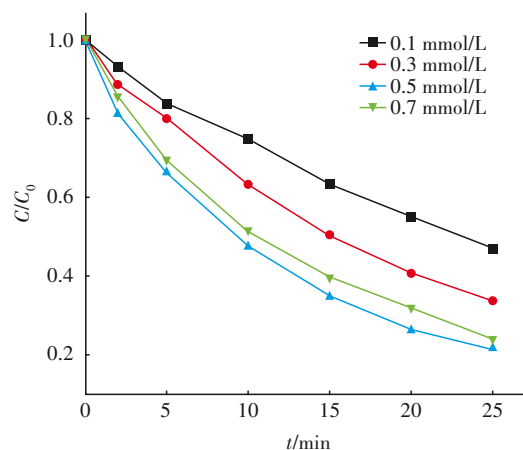
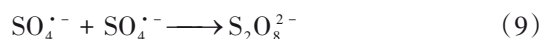
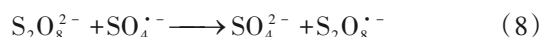


图7 PDS浓度对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响

Fig.7 Effect of PDS concentration on the degradation of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system



2.4.3 pH对ATZ降解的影响

pH是水溶液最重要的理化参数之一,在水处理工程中通常被视为影响处理效果的关键性因素。为此,在ATZ初始浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、g-C₃N₄投加量为 0.3 g/L 、PDS浓度为 0.5 mmol/L 、光照强度为 700 W/m^2 的条件下,探究了pH对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响。如图8所示,在强酸性条件下,ATZ的去除率达到了最高值(98.10%);在弱酸性条件下,ATZ的去除效果与中性条件下相当;然而在碱性条件下,ATZ的降解却受到了明显抑制(59.07%)。研究表明^[11],pH会影响目标物在水体中的存在形式,但由于ATZ的pKa为1.68,在整个实验过程中ATZ始终以分子形式存在,因此可以排除pH对目标物的影响。基于上述讨论,实验结果应从以下几方面进行分析:①pH会影响g-C₃N₄的表面电荷。当溶液pH低于g-C₃N₄的零电荷点(约为5)时,g-C₃N₄表面带正电荷,这有助于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 吸附在g-C₃N₄表面并捕获其产生的光生电子以加快光生载流子的分离和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成;当pH>5时,pH越高,g-C₃N₄与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 之

间的静电斥力越强,进而引发了ATZ去除率的下降。②氧化物种在不同pH下的存在时间会有差异。在碱性条件下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在时间有所下降,因而导致自由基扩散不够充分,不利于ATZ的进一步降解^[11]。

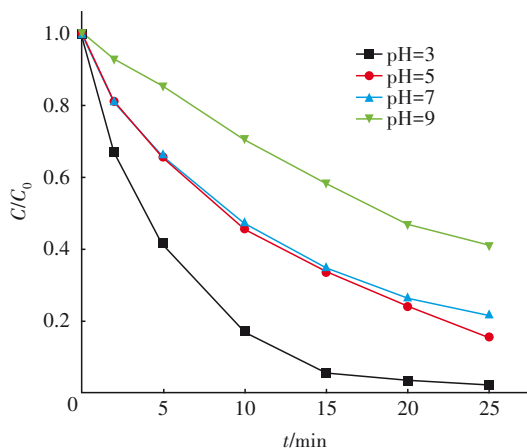


图8 pH对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响

Fig.8 Effect of pH on the degradation of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system

2.5 水基质对ATZ降解的影响

共存阴离子及天然有机物(NOM)可以通过参与水体中的各种物理化学过程影响水体的物化和生物性质,达到维持水体稳定的效果。为此,在ATZ初始浓度为5 μmol/L、g-C₃N₄投加量为0.3 g/L、PDS浓度为0.5 mmol/L、初始pH为7、光照强度为700 W/m²的条件下,探究了水基质对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响,结果见图9。

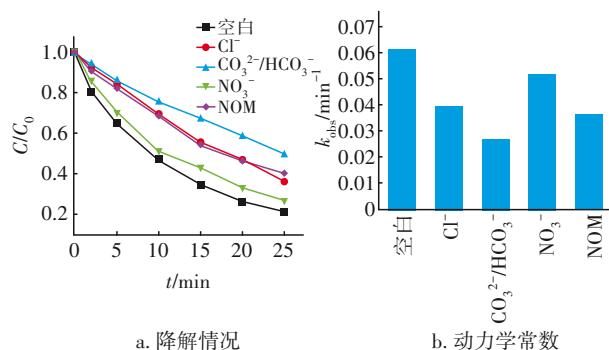


图9 水基质对g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的影响及对应的动力学常数

Fig.9 Effect of water substrates on the degradation of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system and corresponding kinetic constants

由图9可知,当向体系中引入Cl⁻、CO₃²⁻/HCO₃⁻、NO₃⁻和NOM时,ATZ的降解均受到了不同程度的抑

制。研究证实,Cl⁻与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 h^+ 等氧化物种有着较高的反应活性,使得体系中的部分氧化物种被Cl⁻消耗并生成了一系列活性氯自由基(Cl \cdot 、Cl₂ \cdot^- 、ClOH \cdot^-),而活性氯自由基对ATZ的降解活性远低于体系中原有的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 h^+ 。因此,NaCl的存在对降解ATZ的负面影响较大。同时,随着CO₃²⁻/HCO₃⁻的加入,ATZ的去除率由原来的78.44%下降到49.97%,可知CO₃²⁻/HCO₃⁻的存在对去除ATZ有着明显的抑制作用。这可能是由于体系中的CO₃²⁻/HCO₃⁻通过有效捕获溶液中的 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,生成了氧化能力相对较弱的CO₃ \cdot^- 。根据相关研究,ATZ与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数均可达3.0×10⁹ L/(mol·s),而ATZ与CO₃ \cdot^- 的反应速率常数仅为6.2×10⁶ L/(mol·s),二者相差了三个数量级,所以当体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 向CO₃ \cdot^- 转化后,影响了g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的效能^[12]。另外,NO₃⁻也对ATZ的降解产生了轻微抑制,这可能是由于NO₃⁻作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的捕获剂,通过电子转移的方式生成了NO₃ \cdot^- ^[13]。另外,NOM引起g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解性能下降可能是因为NOM对体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭以及其与ATZ对光催化剂活性位点的竞争。同时,NOM对g-C₃N₄/PDS光催化体系造成的内滤效应也是导致降解性能下降的重要因素。内滤效应使得参与反应的光子数量大幅减少,体系中的PDS和光催化剂未被充分激活,从而影响了体系中活性物种的生成。

2.6 ATZ的降解路径

为了进一步明确ATZ在g-C₃N₄/PDS/Vis体系中的降解路径,通过LC-MS/MS鉴定了反应过程中产生的中间产物,推测产物见表1。

表1 g-C₃N₄/PDS/Vis体系中ATZ的氧化产物

Tab.1 ATZ oxidation products in g-C₃N₄/PDS/Vis system

编号	名称	产物	m/z
1	CAIT	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	188
2	DIA	C ₅ H ₈ ClN ₅	174
3	CAAT	C ₃ H ₄ ClN ₅	146
4	HA	C ₈ H ₁₅ ON ₅	198
5	DEIHA	C ₃ H ₅ ON ₅	128
6	CDIT	C ₈ H ₁₂ OCIN ₅	230
7	OEAT	C ₅ H ₇ ON ₅	170

根据测出的ATZ中间体,推测ATZ其在该体系中的降解主要通过脱烷基、脱氯和氧化这三种途径

实现,具体的降解路径见图10。路径一,ATZ首先经过脱烷基反应生成CAIT和DIA,然后再次脱烷基生成分子质量更小的CAAT。该途径主要是用来脱去ATZ的侧链烷基,即该体系中的活性物种($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)与ATZ的乙基和异丙基侧链发生夺氢反应,导致与N原子相邻的 $\alpha\text{-C}$ 形成碳中心自由基,随后碳中心自由基被由DO生成的过氧化氢自由基攻击,并经进一步水解完成脱烷基过程。路径二,ATZ经过脱氯羟基化转化为HA,随后HA经去烷基反应生成最终产物DEIHA。该过程的主要表现是ATZ中的氯被羟基所取代。在脱氯羟基化过程中,ATZ和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间发生了电子转移,形成ATZ自由基阳离子,然后ATZ自由基阳离子经水解产生相应的一OH加合物。路径三,ATZ经 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化生成CDIT,随后经过进一步脱氯生成OEAT。其中,酮类化合物的生成主要借助于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的夺氢反应。经多重反应生成的DEIHA和OEAT被反应体系中的活性物种进一步氧化,最终转化为小分子物质、二氧化碳和水。

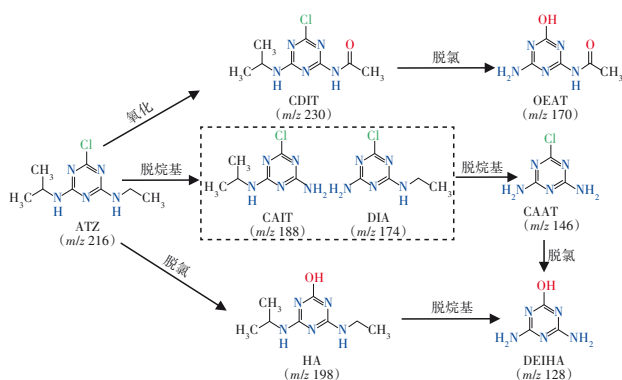


图10 ATZ在g-C₃N₄/PDS/Vis体系中的降解路径

Fig.10 Degradation path of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system

2.7 g-C₃N₄/PDS光催化降解ATZ的机理

基于上述研究,g-C₃N₄/PDS/Vis体系对ATZ降解的增强机制如图11所示。可知,在可见光照射下,被激发的g-C₃N₄在导带(CB)处产生光生电子,在价带(VB)处生成空穴[式(10)],而且PDS的引入促进了g-C₃N₄光生载流子的有效分离。其中,存在于g-C₃N₄导带中的电子可以利用PDS的亲电氧作为受体,并通过破坏O—O键来促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成;同时,在可见光激发下PDS的分解也是体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的重要来源[式(5)和式(11)]。导带中的另一部分电

子除了直接参与将氧气还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 这一过程外,还可与溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 $[\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}]$,然后进一步与氧气反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [式(6)~(7)]。另外,保留在价带上的 h^+ 虽然不能将水分子氧化成 $\cdot\text{OH}$,但却可以直接降解吸附在光催化剂表面的污染物。而 $\cdot\text{OH}$ 作为一种重要的氧化物种,在本体系中主要通过 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的多重反应和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化水分子这两个途径来生成[式(12)~(13)]。综上所述,在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 的联合作用下,ATZ在g-C₃N₄/PDS/Vis体系得到了有效去除。

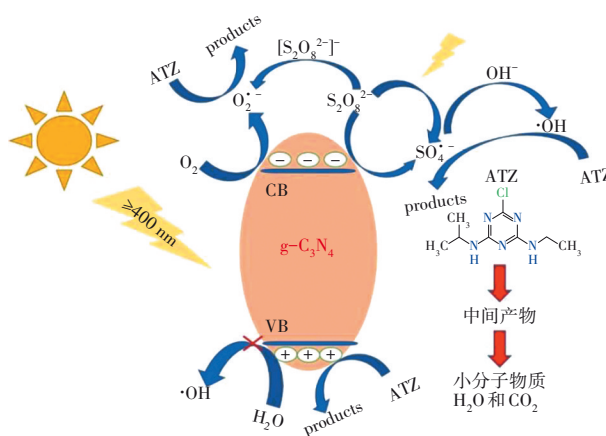
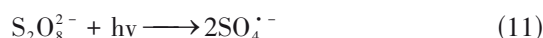


图11 g-C₃N₄/PDS/Vis体系降解ATZ的机理

Fig.11 Mechanism of the degradation of ATZ in g-C₃N₄/PDS/Vis system



3 结论

① XRD及SEM表征结果证实,以三聚氰胺为前驱体,通过简单的热缩合法成功制备了g-C₃N₄。

② 在相同条件下,g-C₃N₄/PMS/Vis体系对ATZ的去除率为63.03%,而在g-C₃N₄/PDS/Vis体系中ATZ的去除率达到了78.44%。与g-C₃N₄/PMS/Vis体系相比,g-C₃N₄/PDS/Vis体系具有高效和成本低的明显优势。

③ 适度增加PDS浓度和g-C₃N₄用量、降低反应体系的pH,可以有效促进ATZ的降解。

④ Cl^- 、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 、 NO_3^- 和NOM的存在对ATZ的降解表现出了不同程度的抑制作用,这主要是由于共存阴离子和NOM对体系中活性物种的有

效捕获。

⑤ 基于LC-MS/MS测得的中间产物,推测了ATZ可能的降解路径:脱烷基、脱氯和氧化。

⑥ 提出了可能的光催化增强机制,在 $g-C_3N_4$ 和PDS的耦合作用下,PDS作为电子受体不仅提高了 $g-C_3N_4$ 中光生载流子的分离效率,还促进了体系中 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 的形成。

因此, $g-C_3N_4$ /PDS光催化体系在降解实际水体中的农药、染料和内分泌干扰物方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] JI Y, DONG C, KONG D, *et al.* Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 45–54.
- [2] CHEN C, YANG S, GUO Y, *et al.* Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (2): 675–684.
- [3] 张钱新, 陈平, 王枫亮, 等. $g-C_3N_4$ 在可见光下协同PDS降解磺胺二甲嘧啶的机制研究[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(10): 3772–3779.
ZHANG Qianxin, CHEN Ping, WANG Fengliang, *et al.* Photocatalytic degradation mechanism of sulfamethazine using PDS/ $g-C_3N_4$ under visible light irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37 (10): 3772–3779 (in Chinese).
- [4] SHI Y, LI J, WAN D, *et al.* Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified $g-C_3N_4$ for effective degradation of the tetracycline hydrochloride [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142313.
- [5] ZHANG B, HU X, LIU E, *et al.* Novel S-scheme 2D/2D BiOBr/ $g-C_3N_4$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(9): 1519–1529.
- [6] LIANG Q, LIU X, WANG J, *et al.* In-situ self-assembly construction of hollow tubular $g-C_3N_4$ isotype heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis: experiments and theories [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401: 123355.
- [7] SUN H, GUO F, PAN J, *et al.* One-pot thermal polymerization route to prepare N-deficient modified $g-C_3N_4$ for the degradation of tetracycline by the synergistic effect of photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126844.
- [8] TAO Y, NI Q, WEI M, *et al.* Metal-free activation of peroxymonosulfate by $g-C_3N_4$ under visible light irradiation for the degradation of organic dyes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(55): 44128–44136.
- [9] CHEN H, ZHANG X, JIANG L, *et al.* Strategic combination of nitrogen-doped carbon quantum dots and $g-C_3N_4$: efficient photocatalytic peroxydisulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride and mechanism insight [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 272: 118947.
- [10] WANG L, MA X, HUANG G, *et al.* Construction of ternary CuO/CuFe₂O₄/ $g-C_3N_4$ composite and its enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 112: 59–70.
- [11] ZENG Z, KHAN A, WANG Z, *et al.* Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure-performance relationship [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125425.
- [12] CANONICA S, KOHN T, MAC M, *et al.* Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (23): 9182–9188.

作者简介:谭凤训(1965–),女,山东济南人,硕士,教授,主要研究方向为水处理理论与技术、绿色建筑节水技术。

E-mail: 11335@sdjzu.edu.cn

收稿日期:2022-05-04

修回日期:2022-06-23

(编辑:沈靖怡)