DOI:10.19789/j.1004-9398.2023.06.010
文献引用:王欢,唐雨榕,黄莉,等.钾插层氮化碳高效光催化降解双酚A[J].首都师范大学学报(自然科学版),2023,44(6):59-67. WANG H, TANG Y R, HUANG L, et al. K-intercalated carbon nitride for efficient photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition),2023,44(6):59-67.

钾插层氮化碳高效光催化降解双酚A*

王 欢[1],唐雨榕[1,2**],黄 莉[2],邵 倩[3**]
(1. 重庆大学化学与化工学院,重庆 401331;2. 成都理工大学材料与化学化工学院,四川 成都 610059;3. 重庆医药高等专科学校,重庆 401331)

摘要:为了高效降解水环境中的有机污染物,本文采用KCl和NH_4Cl作为结构诱导剂制备了一种聚七嗪结构的K插层氮化碳(CN-K),使用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)等多种仪器表征性质,并将其应用于内分泌干扰物双酚A(BPA)的可见光降解研究。结果表明光照20 min后,CN-K对BPA光催化降解效率高达99.0%,与普通块状g-C_3N_4相比,CN-K在光催化氧化BPA的降解速率提高了约4倍。这是由于K^+均匀分布在材料主体中,赋予了CN-K有序的电子传输通道,从而提高了光载流子分离和迁移速率以及可见光捕获的效率。此外,CN-K经5次循环使用后,对BPA的光催化降解效率仍保持在95.0%以上,具有良好的回收稳定性,在实际应用中可实现废水的循环处理。

关键词:钾插层氮化碳;光催化降解;双酚A
中图分类号:TU473;O661 **文献标识码**:A

K-intercalated carbon nitride for efficient photocatalytic degradation of bisphenol A*

WANG Huan[1], TANG Yurong[1,2**], HUANG Li[2], SHAO Qian[3**]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331; 2. College of Material and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan 610059; 3. Chongqing Medical and Pharmaceutical College, Chongqing 401331)

Abstract: In order to efficiently degrade organic pollutants in the water environment, poly(heptazine) structured K intercalated carbon nitride (CN-K) was prepared using KCl and NH_4Cl as structural inducers. The prepared CN-K was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and so on. The prepared CN-K can be applied as an efficient photocatalyst for the visible-light photocatalytic degradation of endocrine disruptor bisphenol A (BPA). The CN-K possessed 4 times enhancement photocatalytic performance than bulk g-C_3N_4, where the degradation ratio of BPA were 99.0% under light irradiation for 20 min. Owing to the K^+ uniformly distributed in CN-K, crystalline structure endows the ordered electronic transmission channels in CN-K, thus

收稿日期:2023-03-10
* 国家自然科学基金青年科学基金项目(21605010)
** 通信作者:tangyuronga@163.com;10856@cqmpc.edu.cn

enhanced the efficiency of photo induced charge carriers separation and migration, as well as visible light capture. In addition, this heterogeneous catalyst can be recycled at least five times and the recovered CN-K after the final cycle displayed unchanged photocatalytic degradation efficiency, demonstrating its excellent stability and outstanding reusability. This study highlighted opportunities for the recycling treatment of wastewater.

Keywords: K-intercalated carbon nitride; photocatalytic degradation; bisphenol A

CLC: TU473; O661 **DC**: A

0 引 言

环境内分泌干扰化合物(environmental endocrine disrupting compounds, EDCs)是由人类生产、生活而释放到环境中的影响人体和动物体内正常激素水平的外源性化学物质[1],包括天然和合成化合物,如激素、烷基酚、多卤代化合物、双酚A、邻苯二甲酸盐、药物和农药等[2]。EDCs进入人体后,会干扰体内正常分泌物质的合成、释放、运作和代谢等过程,从而造成人体各功能的障碍,如何有效降解EDCs已被列为了重点整治的化学污染问题[3]。双酚A(bisphenol A, BPA)是一种众所周知的EDCs[4],具有溶解度高和挥发性低的特点,易广泛存在于水生环境中[5-7]。长期接触BPA会导致人体激素水平异常,肝肾功能损害,甚至诱发癌症、糖尿病等各种疾病[8-10]。因此有效降解水环境中的BPA是亟待解决的问题。

目前,废水中BPA的去除方法主要有吸附法、过滤法、生物降解法、化学氧化法和光催化降解法等。前4种方法存在去除不彻底、耗时耗力、设备复杂昂贵和易造成二次污染等缺点[11-14]。光催化降解法具有成本低、绿色环保的优势,因此被广泛认为是一种解决环境问题的非常有前途的策略[15-17]。在光催化降解中,光催化剂是核心部件,一般由光敏剂或半导体光催化剂构成。目前最常用的金属氧化物半导体(如TiO_2、ZnO等)存在太阳能利用率低、光稳定性差、环境不友好以及制造成本高等问题[18-19]。近年来,石墨相氮化碳(g-C_3N_4)作为一种低成本、无金属和高太阳能利用率的半导体,被广泛用作光催化剂降解有机物[20-21]。然而,由传统热缩聚法煅烧前驱体得到的g-C_3N_4通常是块状无定型结构,光激发电子与空穴对的快速重组导致其光催化活性不高,使得实际应用范围有限[22-24]。因此,迫切需要开发一种通用且易操作的方法来改善氮化碳的形貌结构,以提高其光催化活性。本文拟采用一种固体盐诱导结构重塑策略,以高熔点KCl为模板引导氮化碳生长,同时引入可分解产生大量气泡的NH_4Cl作为辅助生长的动态结构导向剂,制备一种结构有序的K^+插层氮化碳(CN-K)用于光催化降解BPA,以期为解决水环境中BPA污染问题提供一种有效的策略。

1 材料与方法

1.1 试剂

分析纯的三聚氰胺($C_3H_6N_6$, 99.0%)、氯化铵(NH_4Cl, 99.8%)、氯化钾(KCl, 99.8%)、双酚A(BPA, 99.5%)和异丙醇(C_3H_8O, 99.5%)均购自上海波尔有限公司;色氨酸($C_{16}H_{20}N_2O_4$, 98.0%)、三乙醇胺($C_6H_{15}NO_3$, 98.0%)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO, 99.0%)和乙二胺四乙酸(EDTA, 98.0%)均购自北京迈瑞达有限公司;色谱纯的甲醇(CH_3OH, 99.99%)购自霍尼韦尔上海有限公司。实验用水均为超纯水,电导率为18.2 mΩ·cm。

1.2 仪器

使用重庆颐洋公司生产的艾科浦AAWL-002-M型超纯水仪制备超纯水;使用上海梅特勒-托利多公司生产的ME204型分析天平称量实验药品;使用南京博蕴通仪器公司生产的TL1500-I型马弗炉煅烧材料;使用南京博蕴通仪器公司生产的TL1500-I型台式高速离心机离心样品溶液,离心速度为10 000 r/min、离心半径10 cm、离心10 min;使用重庆东悦仪器公司生产的DZF6050型恒温干燥箱对材料进行真空干燥;使用日本岛津公司生产的SPD-20A型高效液相色谱仪分析光降解后BPA的含量,搭配Hypersil ODS色谱柱(4.6 mm×150.0 mm,填料粒径为5.0 μm)和紫外-可见光检测器,流动相体积比为$V(CH_3OH):V(H_2O)=80:20$,流速为1 mL/min,柱温箱的温度为35 ℃,进样体积为20 μL;采用美国赛默飞世尔科技公司生产的Quattro S型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和美国

FEI公司生产的TECNAI G2F20型透射电子显微镜(transmission electron microscope,TEM)观测样品的微观结构;使用日本拜尔公司生产的max-II型比表面和孔径分析仪在−196 ℃下测定氮吸附-脱附等温线;使用日本理学公司生产的d/max-2200pc型X射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)测试样品的晶相结构,配备Cu靶,辐射扫描范围为(5~90)°,扫描速度为4°/min;使用美国赛默飞世尔科技公司生产的Nicolet IS10型傅里叶红外光谱仪(fourier transform infrared,FTIR)对样品进行红外光谱分析,用KBr压片,扫描波数范围为400~4 000 cm^{-1},扫描次数10次;使用美国赛默飞世尔科技公司生产的ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)分析样品的元素组成,配备Al Kα($h\nu$=1 486.6 eV)靶;使用美国赛默飞世尔科技公司生产的ICAP6300 DUO型电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometer,ICP-OES)测试材料中K^+含量;利用日本岛津公司生产的RF-5301型荧光光谱仪测试样品的荧光性能,激发波长为340 nm;使用北京普析通用仪器有限责任公司生产的UV-1901型紫外-可见分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis diffuse reflectance spectra,UV-Vis DRS)信号,测试波长为200~800 nm;使用德国Zahner公司生产的CIMPS-2型光电化学谱仪测试样品的光电性能;使用美国安捷伦科技有限公司生产的QTOF6545XT型高效液相色谱-时间飞行质谱联用仪(high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometer,LC-TOF-MS)检测BPA光降解过程中产生的中间体,搭配Hypersil ODS色谱柱(4.6 mm×150.0 mm,填料粒径为5.0 μm),流动相体积比为$V(CH_3OH):V(H_2O)$=80∶20,流速为1 mL/min,柱温箱的温度为35 ℃,进样体积为20 μL,质谱在正负电喷雾离子源(electron spray ionization,ESI)模式下运行,质荷比(m/z)扫描范围为50~1 000。

1.3　制备g-C_3N_4

制备方法参考文献[25],具体如下:称取3 g三聚氰胺研磨成细粉,转移到带盖坩埚中,放入马弗炉中以2.3 ℃/min升温至550 ℃并保持4 h,自然冷却至室温后取出。用H_2O洗涤5次,60 ℃真空干燥后得到淡黄色粉末,于阴凉干燥处密封储存,待测。

1.4　制备CN-K

称取1 g三聚氰胺、3 g NH_4Cl与10 g KCl研磨混合均匀,转移到带盖坩埚中,放入马弗炉中以2.3 ℃/min升温至550 ℃保持4 h,自然冷却至室温后取出。用H_2O离心洗涤5次,以去除未反应的小分子和KCl,在60 ℃真空干燥箱过夜,得到黄色粉末,于阴凉干燥处密封储存,待测。

1.5　光催化降解BPA

(1)BPA标准溶液配制。称取100 mg BPA,加H_2O溶解配制成200 mg/L BPA储备液,保存于4 ℃冰箱待用。实验时,取一定体积的储备液逐级稀释配制成质量浓度为1、2、5、10和20 mg/L BPA标准溶液。

(2)标准曲线拟合。分别取20 μL上述BPA标准溶液进行HPLC检测,统计不同质量浓度溶液对应BPA的峰面积(A)。拟合曲线为

$$A=a\rho+b,$$

式中:a和b为拟合曲线系数;ρ为溶液的质量浓度,单位为mg/L。

(3)光催化能力分析。通过在光照条件下降解BPA来评估CN-K的光催化能力。首先称取1.4节所得产物30 mg置于10 mL 10 mg/L BPA溶液中,超声震荡均匀后,在避光条件下搅拌30 min以达到吸附-解离平衡,之后在48 W的白色发光二极管(light emitting diode,LED)光照下进行降解实验。每隔5 min取1 mL溶液,离心后取上清液,利用HPLC标准曲线法检测残留BPA含量。BPA降解率(R)的计算公式为

$$R=\frac{\rho_0-\rho_t}{\rho_0}\times 100\%,$$

式中:ρ_0和ρ_t分别为初始和t时刻溶液的质量浓度,单位为mg/L。光催化降解能力通常用光催化降解速率($\ln(\rho_0/\rho_t)$)表示,计算公式为

$$\ln\left(\rho_0/\rho_t\right)=k\times t,$$

式中:k为一阶动力学常数,单位为min^{-1};t为时间,单位为min。

(4)光催化降解条件优化。催化剂用量优化,分别称取10、20、30、40和50 mg CN-K置于10 mL 10 mg/L BPA溶液中,对应最终催化剂质量浓度为1、2、3、4和5 mg/mL,重复1.5节的实验步骤(3),以得到最佳催化剂用量;pH优化,以一定体积的稀HCl和稀NaOH溶液调节BPA溶液的酸碱度至pH 3~9,重复1.5节的实验步骤(3),以得到最佳pH。

1.6　光催化降解机理探究

为了探究光催化降解反应的机理,通过N_2除氧探究O_2对降解体系的影响,并进行活性氧自由基淬灭实验研究光降解过程中的主要活性物种。分别以TEMPO、醇(丙醇和甲醇)、EDTA和色氨酸作为超氧自由基(superoxide radical,$\cdot O_2^-$)、羟基自由基(hydroxyl radical,·OH)、空穴(hole,h_{vb}^+)和单线态氧(singlet oxygen,$^1O_2$)等活性氧的淬灭剂。分别加入一定体积的TEMPO、异丙醇、甲醇、EDTA和色氨酸于10 mg/L BPA溶液中,加入30 mg CN-K粉末,重复1.5节的实验步骤(3);对照实验以同等体积的H_2O进行实验。注:所有猝灭剂的最终物质的量浓度为2.0 mmol/L。

1.7　实际样品分析

为了考察CN-K在实际降解中的适用性,采集成都理工大学校园内的砚湖水为实际水样,在未经任何处理下,在LED灯或太阳光照射下进行降解。

(1)实际样品检测。取9 mL湖水加入30 mg CN-K粉末和1 mL 100 mg/mL BPA溶液,超声震荡均匀后,在避光条件下搅拌30 min达平衡,置于48 W的白色LED灯光照下进行降解实验。每隔5 min取1 mL样品溶液,离心后取上清液用HPLC测定残留BPA含量。重复上述实验,将样品溶液置于天台,在太阳光照射下进行降解实验,每隔5 min取1 mL样品溶液,离心后取上清液用HPLC测定残留BPA含量。

(2)光催化剂回收实验。催化剂的可回收性也是衡量光催化性能的重要因素,因此拟对材料进行回收。离心降解后的反应液,用H_2O洗涤5次沉淀物,在60 ℃真空干燥,得到回收的CN-K,在下一次光降解反应中重复使用,统计降解率值。

2　实验结果

2.1　材料的表征

$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的形貌和结构表征结果如图1所示。SEM和TEM结果显示,$g\text{-}C_3N_4$在微观尺度上是一种非晶态聚集体,而CN-K显示出具有纳米级层状结构。N_2吸附-脱附等温线结果表明,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K均呈现出典型的II型等温线,这说明催化剂中存在中孔结构。通过比表面积测试实验可得,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的比表面积分别为20.890 7和28.121 0 m^2/g,CN-K的比表面积显著增大。从XRD图谱可知,$g\text{-}C_3N_4$的图谱在27.7°和13.1°处显示2个典型的衍射峰,分别对应于(002)和(100)晶面,代表了共轭芳族体系的平面内堆积和连续庚嗪骨架的平面内重复单元;CN-K图谱中(002)面的主要衍射峰从27.7°移至28.4°,13.1°的低角度反射峰消失了,而在8.2°处出现了新的衍射峰,该峰归属于CN-K的固有(110)晶面。FTIR结果显示,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K在波数为3 000~3 500 cm^{-1}的宽带可归因于N—H键

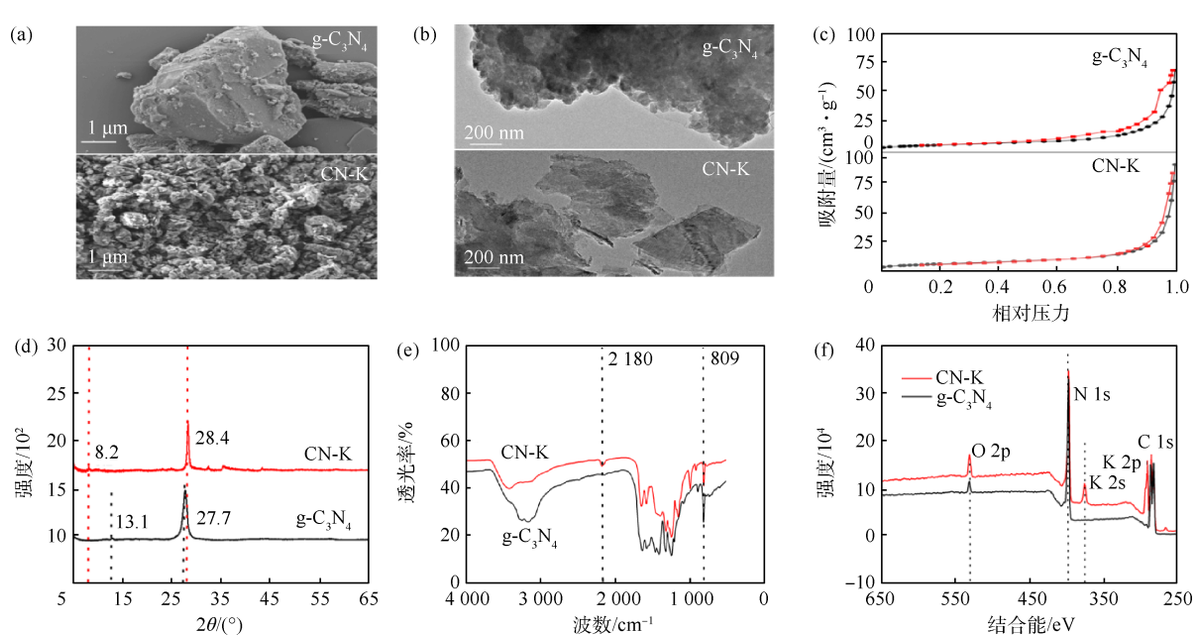


图1　石墨相氮化碳($g\text{-}C_3N_4$)和K^+插层氮化碳(CN-K)的形貌与结构表征

(a)扫描电子显微镜图;(b)透射电子显微镜图;(c)N_2吸附-脱附等温线;(d)X射线衍射谱;(e)傅里叶红外光谱;(f)X射线光电子能谱

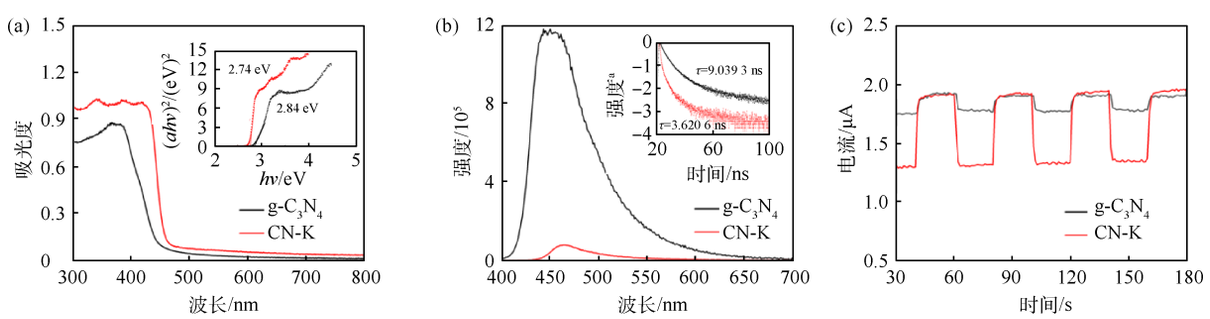
的伸缩振动峰,而在1 200~1 800 cm^{-1}范围内的吸收带归因于芳香杂环N—C═NC的伸缩振动,809 cm^{-1}处则对应于庚嗪环的面外弯曲振动;CN-K在2 180 cm^{-1}附近出现了一个新特征峰,这是由于KCl在高温下的剪切作用促使三均三嗪单元裂解而产生的—C≡N振动峰。XPS全谱结果显示,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K均含有C、N和O元素,而CN-K谱图中出现了K元素的电子能谱。ICP-OES结果显示K元素在CN-K中的质量分数为8.1%。CN-K的XPS和ICP-OES结果综合表明,K已成功掺入CN-K材料中。

$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的光电性能结果如图2所示。UV-Vis DRS结果显示:CN-K的可见光吸收较$g\text{-}C_3N_4$发生了明显的红移,根据$(\alpha h\nu)^2$对能带图中切线的截距计算,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的能带隙分别为2.84和2.74 eV;$g\text{-}C_3N_4$的导带和价带分别为−0.813和2.027 eV,CN-K的导带和价带分别为−0.813、1.927 eV。荧光光谱和荧光寿命结果表明:$g\text{-}C_3N_4$在450 nm处有较强的荧光发射峰,峰值约为1 163 106,而CN-K在460 nm附近的荧光发射峰强度明显降低,峰值约为76 610;$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的平均寿命分别约为9.039 3和3.620 6 ns,CN-K的平均寿命缩短了5.418 7 ns。光电流结果表明,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K产生的光电流分别约为0.1和0.7 μA,CN-K产生的光电流明显强于$g\text{-}C_3N_4$。

2.2　CN-K光催化降解BPA

$g\text{-}C_3N_4$和CN-K对BPA的光催化降解效果如图3所示。光照25 min后,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K对BPA的降解率分别为60.0%和99.0%。一级反应动力学拟合曲线显示在降解开始20 min内,$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的降解速率分别为0.018 37和0.068 37 min^{-1};与$g\text{-}C_3N_4$相比,CN-K的降解速率提高了约4倍。

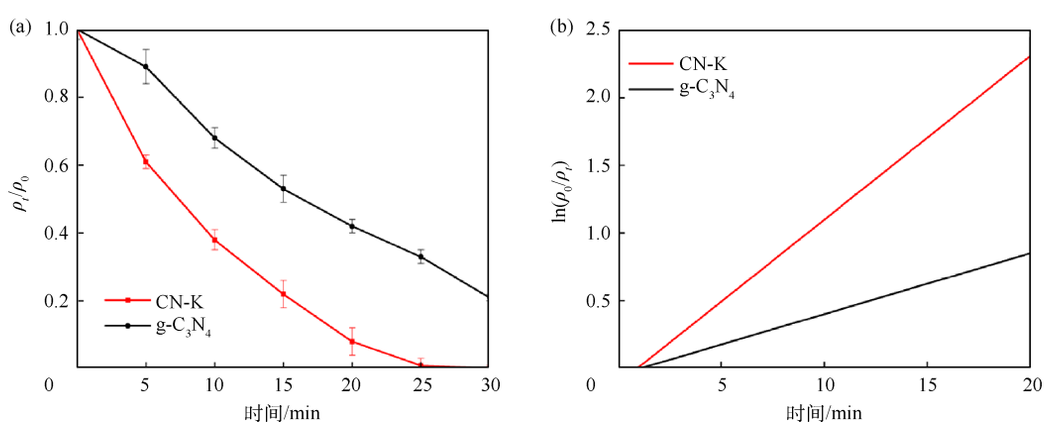
催化剂用量及pH对CN-K光催化降解BPA的影响结果如图4所示。随着CN-K质量浓度的增加,BPA的降解率呈现先增加后饱和的趋势;当催化剂质量浓度为1~5 mg/mL时,BPA的降解率为85.1%~99.4%,可知当催化剂质量浓度为3 mg/mL时,BPA的降解率最高,因此3 mg/mL为最优质量浓度。随着pH的增加,BPA的降解率呈先增加、再降低、然后又



注:内插图分别为对应的能带和荧光寿命;[a]为十进制刻度。

图2　$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的光电性能表征

(a)紫外-可见漫反射光谱;(b)稳态荧光光谱;(c)瞬态光电流响应



注:ρ_0和ρ_t分别为初始和t时刻溶液的质量浓度。

图3　$g\text{-}C_3N_4$和CN-K对双酚A(BPA)的光降解效果

(a)光催化降解曲线;(b)动力学拟合曲线

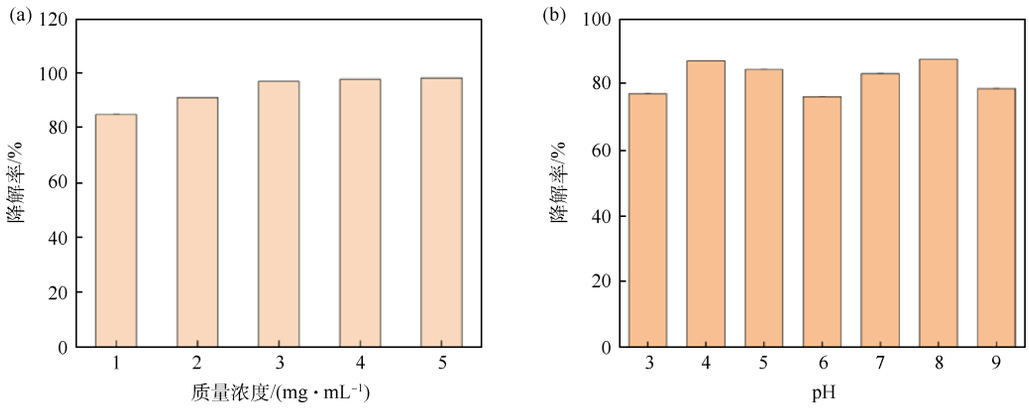


图4　光催化降解双酚A(BPA)的反应条件优化

(a)催化剂用量;(b)pH

增加的趋势,当pH 3~9时,BPA的降解率为77.0%~78.5%。可知,在pH 4和pH 8时,BPA的降解率最高;与pH 7时相比,BPA的降解率增加了1.3%,综合考虑实际降解条件,最终选择在以H_2O为溶剂的中性(pH 7)条件下进行降解实验。

2.3　光催化降解机理探究

通过N_2除氧后,CN-K对BPA的降解效率仅为18.1%。加入异丙醇、甲醇、EDTA、TEMPO和色氨酸后CN-K对BPA的降解效率分别为21.2%、6.3%、78.8%、1.0%和34.7%。在不加淬灭剂的对照实验中,CN-K对BPA的降解效率为82.0%。与对照实验相比,EDTA的加入对BPA的降解影响不大,而醇、色氨酸和TEMPO会明显抑制CN-K对BPA的降解。TEMPO的加入几乎完全抑制了降解反应。由此证明,·O_2^-是该光催化降解反应中的主要活性物种,·OH、$^1O_2$也参与其中。CN-K降解BPA的LC-TOF-MS结果如表1所示。降解过程中产生了4种可能的中间产物,*m/z*分别为199.09、109.03、137.03和103.00。

表1　CN-K体系降解BPA过程中可能的中间产物

产物编号	分子式	ESI模式	质荷比(*m/z*)
A	$C_{13}H_{12}O_2$	负离子	199.09
B	$C_6H_6O_2$	负离子	109.03
C	$C_7H_6O_3$	负离子	137.03
D	$C_3H_4O_4$	负离子	103.00

注:ESI为电喷雾离子源。

2.4　实际样品分析

实际样品的降解及回收结果如图5所示。在LED灯和太阳光照射约25 min后,BPA降解后与降解前的质量浓度比值约分别为0.07和0.09,即BPA几乎被CN-K完全降解。经过5次循环后,CN-K对BPA的降解率为98.2%~96.1%,对比可知降解率无明显下降且均>95.0%。回收后的XRD和FTIR结果表明,CN-K经过5次循环后,在8.2°和28.4°处仍旧显示典型的晶格衍射峰,809和2 180 cm^{-1}处的FTIR特征峰也无明显变化。由此证明回收后的CN-K晶体结构和化学结构均未发生明显变化。

3　反应机理讨论

$g\text{-}C_3N_4$和CN-K的微观结构表明KCl和NH_4Cl作为模板所得的CN-K比大块$g\text{-}C_3N_4$具有更小、更均匀的尺寸,这是因为NH_4Cl分解产生的HCl和NH_3不断扩散,使其成为了更小的片状结构。N_2吸附-脱附等温线结果进一步证明,热缩聚过程中产生的气体使得催化剂形成多孔结构。同时,CN-K较大的比表面积为光催化降解反应提供了更多位点,这有利于材料性能的提升。与$g\text{-}C_3N_4$相比,CN-K的XRD结果显示其(002)面的主要衍射峰向更高角度移动,这是由于K^+的引入,CN-K的层间距离减小,造成该结果的原因是K在三聚氰胺共聚生成氮化碳骨架的过程中原位插入,促进了s-三嗪单元的有序排列;在8.2°处出现的对应于CN-K固有(110)晶面的衍射峰进一步证明了KCl在CN-K生长中的关键作用。CN-K的FTIR结果表明KCl在高温下的剪切作用促使三均三嗪单元裂解而产生的—C≡N。与$g\text{-}C_3N_4$相比,CN-K的UV-Vis DRS结果显示其吸收峰发生了明显红移,能带隙明显下降,表明K^+的引入降低了带隙,而更窄的带隙有助于提高可见光的利用率[26]。除了增强的可见光吸收效率外,CN-K

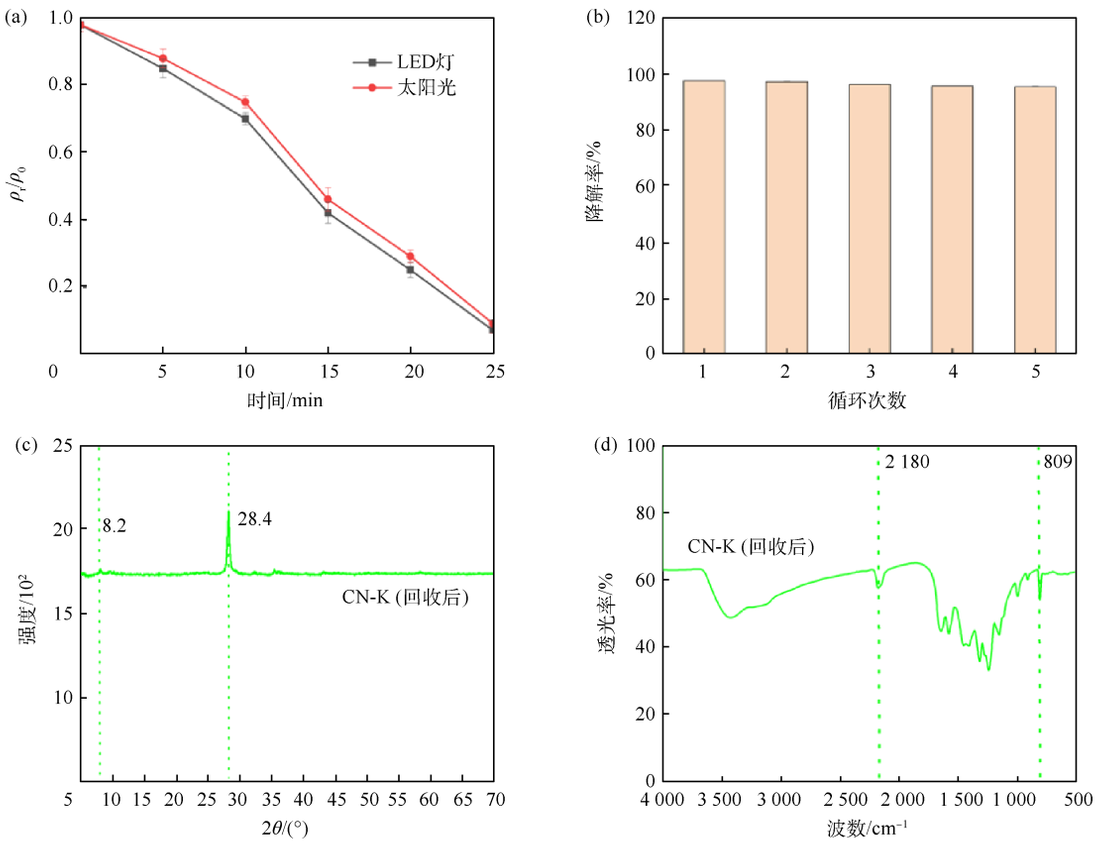


图5　实际样品降解效果分析

(a)光催化降解曲线;(b)回收实验;(c)回收后的X射线衍射谱;(d)回收后的傅里叶红外光谱

在促进光生载流子的分离方面也更有效,如光致发光(photoluminescence spectroscopy, PL)光谱证实[27],KCl的引入较大程度地淬灭了g-C_3N_4的荧光,由此证明CN-K中光生电子与空穴的辐射复合率显著降低;而CN-K荧光寿命的降低进一步证明了CN-K中光生载流子的有效分离,辅以光电流结果,综合表明KCl诱导重塑的晶体结构确实可以有效促进电子和空穴的分离,并加速电荷向CN-K表面的转移。

通过对比CN-K和g-C_3N_4光催化降解BPA的活性,证明了以熔融盐模板法制备的CN-K具有更优异的光催化降解能力。除氧实验结果表明O_2在光降解BPA反应中担任重要角色。基于活性氧自由基淬灭实验结果和除氧结果,提出了CN-K光催化降解BPA可能的机理,过程如下:

$$\text{CN-K}+h\nu\rightarrow h^+ + e^-,$$

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-,$$

$$\cdot O_2^- + h^+ \rightarrow {}^1O_2,$$

$$\cdot O_2^- + 2H_2O \rightarrow 3\cdot OH + OH^-,$$

$$(\cdot O_2^-、\cdot OH、{}^1O_2) + \text{BPA} \rightarrow \text{降解产物}。$$

同时,结合LC-TOF-MS结果及已有文献[28],BPA可能的降解路径如图6所示。光降解过程中产生的活性氧自由基($\cdot O_2^-$、$\cdot OH$和$^1O_2$)破坏了BPA分子的C—C键,使得BPA去甲基化转化为中间产物4,4'-亚甲基二酚(A);随后,4,4'-亚甲基二酚通过羟基化和氧化反应生成对苯二酚(B)和4-羟基苯甲酸(C);最终,对苯二酚和4-羟基苯甲酸经过开环反应生成丙二酸(D);随着反应时间的延长,生成的丙二酸可以被活性氧自由基矿化为CO_2和H_2O。

实际样品分析结果表明CN-K不仅能在LED灯光照下有效降解实际水样中的BPA,在实际太阳光照下对BPA也具有较好的光降解能力;回收结果显示,经5次循环后,CN-K对BPA仍保持较高的降解效率。同时,回收后的CN-K晶相结构和化学结构均未发生明显变化,这表明CN-K具有优异的稳定性,在降解BPA时可重复循环使用。与其他报道的BPA光降解催化剂相比(表2[2,4,8,29-30]),这种通过熔融盐模板法制备的CN-K对BPA具有更高的降解效率。Ming等[30]报道的Vis-PMS/PCN-2光降解性能与CN-K相近,但该体系需要引入过氧单硫酸盐活

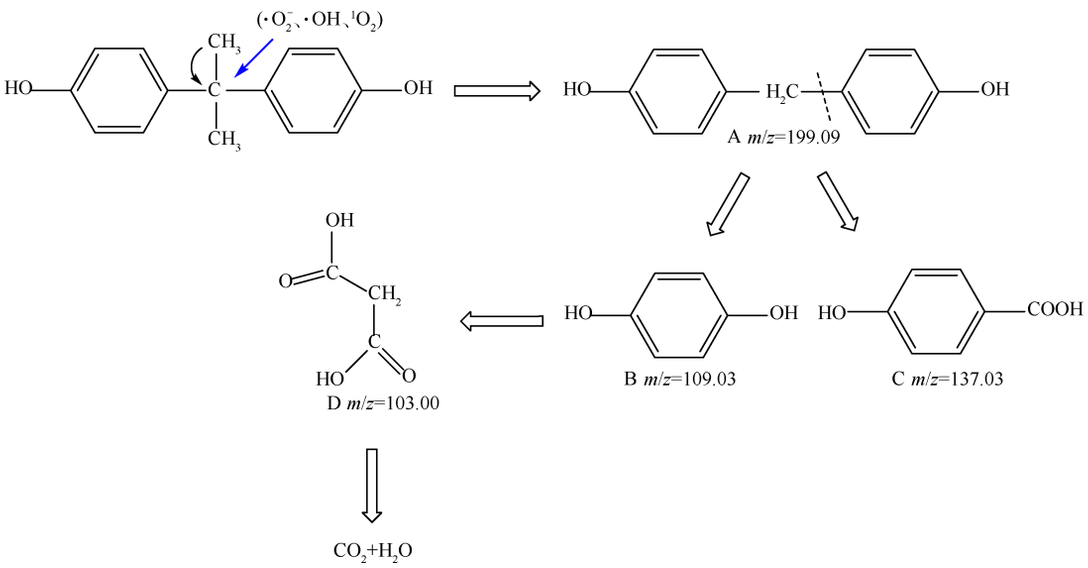


图6　CN-K体系降解BPA可能的反应途径

表2　CN-K与其他文献报道催化剂降解效率的比较

催化剂	降解率/%	k/min^{-1}	参考文献
CN-K	99.0	0.068 37	本文工作
US-CN	66.4	0.011 40	[8]
CoCN	86.6	0.021 67	[4]
MeCN-CN	98.9	0.013 72	[29]
TiO2@ACD@RGO	85.6	0.012 32	[2]
Vis-PMS/PCN-2	95.0	0.098 00	[30]

注:k为一阶动力学常数。

化,存在SO_4^{2-}后处理复杂的问题。综上所述,该研究所制备的CN-K原料环保易得,制备方法简单,具有较高的光降解效率,这为高效降解环境中的内分泌干扰化合物提供了有效思路。

4　结束语

综上所述,本文通过一种简便的熔融盐模板法制备了结构有序的CN-K,其能有效地促进光生载流子的分离与迁移,并使光吸收能力增强,能带隙降低,光催化活性显著提高,可以高效地光降解BPA,降解速率较g-C_3N_4约增加了4倍。通过降解条件的优化,该体系成功应用于实际水样中BPA的降解,同时CN-K具有良好的回收稳定性可用于循环降解。这项工作为快速、有效降解环境中的内分泌干扰化合物提供了有效策略。

参 考 文 献

[1] GENESTE F. Catalytic electrochemical pre-treatment for the degradation of persistent organic pollutants[J]. Current Opinion in Electrochemistry,2018,11:19-24.

[2] ISMAIL N A H,WEE S Y,ARIS A Z,et al. Multi-class of endocrine disrupting compounds in aquaculture ecosystems and health impacts in exposed biota[J]. Chemosphere,2017,188:375-388.

[3] WANG G H,DAI J L,LUO Q Y,et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A by TiO_2@aspartic acid-β-cyclodextrin@reduced graphene oxide[J]. Separation and Purification Technology,2021,254:117574.

[4] SAHU R S,SHIH Y H,CHEN W L. New insights of metal free 2D graphitic carbon nitride for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,402:123509.

[5] 陈煌辉,陆帅帅,刘亚男,等.超分散钴修饰多孔石墨相氮化碳光催化处理水中双酚A[J].环境化学,2022,42(6):1-11.

[6] LIN K Y A,ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst[J]. Chemical Engineering Journal,2017,313:1320-1327.

[7] LI J F,DING Y F,GAO J,et al. Laccase-coupled photoelectrocatalytic system for highly efficient degradation of bisphenol A[J]. Chemosphere,2022,308(P1):136245.

[8] LIANG X F,WANG G L,DONG X L,et al. Graphitic carbon nitride with carbon vacancies for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. ACS Applied Nano Materials,2019,2(1):517-524.

[9] 王燚凡,佘少桦,孙传智,等.超薄硫掺杂石墨相氮化碳纳米片光催化降解双酚A[J].环境科学研究,2021,34

(12):2859-2866.

[10] JU J, SHEN L J, XIE Y F, et al. Degradation potential of bisphenol A by Lactobacillus reuteri[J]. LWT, 2019, 106:7-14.

[11] KIM J R, HULING S G, KAN E. Effects of temperature on adsorption and oxidative degradation of bisphenol A in an acid-treated iron-amended granular activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 1260-1267.

[12] WANG Z H, ZHANG B, FANG C J, et al. Macroporous membranes doped with micro-mesoporous β-cyclodextrin polymers for ultrafast removal of organic micropollutants from water[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222:114970.

[13] MOUSSAVI G, HADDAD F A. Bacterial peroxidase-mediated enhanced biodegradation and mineralization of bisphenol A in a batch bioreactor[J]. Chemosphere, 2019, 222:549-555.

[14] YANG T, WANG L, LIU Y L, et al. Ferrate oxidation of bisphenol F and removal of oxidation products with ferrate resulted particles[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383:123167.

[15] VAYA D, SUROLIA P K. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: an overview [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 20: 101128.

[16] LIU F, HUANG C, LIU C X, et al. Black phosphorus-based semiconductor heterojunctions for photocatalytic water splitting[J]. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(20):4449-4460.

[17] MA R, ZHANG S, WEN T, et al. A critical review on visible-light-response CeO_2-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants[J]. Catalysis Today, 2019, 335:20-30.

[18] REDDY P V L, KIM K H, KAVITHA B, et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous media: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 213:189-205.

[19] KANG S, DO J Y, JO S W, et al. Efficient removal of bisphenol A by an advanced photocatalytic oxidation-type UV/H_2O_2/Fe-loaded TiO_2 system[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(8):2006-2014.

[20] NGUYEN T T, KIM D G, KO S O. Changes in the catalytic activity of oxygen-doped graphitic carbon nitride for the repeated degradation of oxytetracycline [J]. Chemosphere, 2022, 307(P2):135870.

[21] LIN Y, WANG X X, FU X Z, et al. In situ growth of crystalline carbon nitride on LaOCl for photocatalytic overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(15):8252-8257.

[22] WANG R R, YANG P J, WANG S B, et al. Regulating morphological and electronic structures of polymeric carbon nitrides by successive copolymerization and stream reforming for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(7): 2570-2576.

[23] ZUO M X, LI X Y, LIANG Y S, et al. Modification of sulfur doped carbon nitride and its application in photocatalysis[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 308:122875.

[24] JIANG G F, YOU X H, AN B Y, et al. Constructing direct Z-scheme heterojunctions of defective MoS_2-V on carbon nitride nanotubes for high-performance hydrogen peroxide production and iron-free photo-Fenton-like reactions over a wide pH range[J]. Applied Surface Science, 2023, 618:156656.

[25] SHE S H, WANG Y F, CHEN R, et al. Ultrathin S-doped graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced sulpiride degradation via visible-light-assisted peroxydisulfate activation: performance and mechanism [J]. Chemosphere, 2021, 266:128929.

[26] XU Y S, HE X, ZHONG H, et al. Solid salt confinement effect: an effective strategy to fabricate high crystalline polymer carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2019, 246:349-355.

[27] XU Y S, QIU C T, FAN X, et al. K^+-induced crystallization of polymeric carbon nitride to boost its photocatalytic activity for H_2 evolution and hydrogenation of alkenes[J]. Applied Catalysis B (Environmental), 2020, 268:118457.

[28] YE C L, HU K, NIU J Z, et al. Controllable synthesis of rhombohedral α-Fe_2O_3 efficient for photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 27:205-210.

[29] 吴瞳,顾佳玉,彭晨,等.石墨相氮化碳同质结光催化处理水中双酚A[J].中国环境科学,2021,41(7):3255-3265.

[30] MING H B, WEI D L, YANG Y, et al. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by carbon quantum dots functionalized carbon nitride for efficient degradation of bisphenol A under visible-light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424:130296.

(责任编辑:王　媛)