



$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 活化过一硫酸氢盐 光催化降解卡马西平的性能

章冰莹, 吕汪洋

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 为制备高活性的光催化剂, 通过一步煅烧法在高温下煅烧制备得到石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 并将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 物理混合制备得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂; 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱等对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的微观形貌、晶体结构和官能团等进行表征, 并通过荧光光谱和电子顺磁共振技术对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的催化机理进行分析。结果表明: TiO_2 成功负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的光响应范围得到拓宽, 光生电子与空穴复合速度明显降低; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 在模拟太阳光下具有较高的光催化降解卡马西平活性, 在 20 min 内对卡马西平的降解率达到 99%。该复合光催化剂在光催化降解废水有机污染物方面具有广阔的应用前景。

关键词: 石墨相氮化碳; 二氧化钛; 光催化; 卡马西平; 过一硫酸氢盐; 自由基

中图分类号: O354.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)11-0873-09

Photocatalytic degradation of carbamazepine by activating peroxymonosulfate with $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$

ZHANG Bingying, LÜ Wangyang

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to prepare photocatalyst with high activity, graphite phase carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was prepared by one-step calcination at a high temperature, and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite photocatalyst was prepared by mixing $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and TiO_2 physically with a ball mill. The microstructure, crystal structure and functional group of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy, etc. The catalytic mechanism of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ was analyzed by fluorescence spectroscopy and electron paramagnetic resonance. The characterization tests showed that TiO_2 was successfully loaded on $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The spectral response range of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ was widened, and the recombination rate between photo-induced electron and hole was significantly reduced. The photocatalytic degradation of carbamazepine by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ under simulated sunlight showed that the catalyst had high photocatalytic degradation activity for carbamazepine, and the degradation rate of carbamazepine can reach 99% in 20 min. It has a great application prospect in the photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater.

Key words: graphite phase carbon nitride; titanium dioxide; photocatalytic; carbamazepine; peroxymonosulfate; free radicals

收稿日期: 2022-03-23 网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006)

作者简介: 章冰莹(1996—), 女, 杭州人, 硕士研究生, 主要从事光催化方面的研究。

通信作者: 吕汪洋, E-mail: luwy@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,随着工业的快速发展,水中排放的难以生物降解的污染物越来越多,尤其是抗生素类有机污染物,对水环境造成了严重的污染^[1-3],因此,亟待开发一种高效降解废水中污染物的工艺。目前,高级氧化工艺(Advanced oxidation processes, AOPs)因适应性高、废水有机污染物去除能力优异而备受关注^[4-6]。基于过一硫酸氢盐(Peroxymonosulfate, PMS)的高级氧化工艺(Peroxymonosulfate-advanced oxidation process, PMS-AOP)可以将活化 PMS 产生的大量羟基自由基($\cdot\text{OH}$)用于有机污染物分解,与传统氧化工艺相比,氧化剂过一硫酸氢盐不易挥发和分解,易于储存和传输^[7-8],但是活化 PMS 的方法(包括加热、紫外和超声等)均需要较多的能量。光催化氧化工艺在紫外线和太阳光的照射下将光能转化为化学能,借助空气中的氧气进行氧化反应^[9-10],促进有机物的合成和分解,是一种高效节能、环保的工艺^[11],具有成本低、无毒、化学稳定性好和反应条件温和等优点^[12],对污染物具有更广泛的适应性和更高的反应稳定性^[13]。因此,将 PMS-AOP 工艺与光催化氧化工艺结合,研究开发性能优异、绿色、低成本的光催化活化 PMS 降解污染物催化剂具有重要的意义^[14-15]。

半导体光催化剂 TiO_2 在紫外光下产生的 $\cdot\text{OH}$ 易腐蚀有机载体^[16],光学禁带宽度为 3.2~3.5 eV。当 TiO_2 被大于光学禁带宽度的光能照射时,在空间电场的作用下,价带中的电子被激发向导带跃迁,同时,相应的带正电的空穴留在价带中,产生电子-空穴对^[16]。其中电子易被水中的溶解氧捕获,反应生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),而空穴能将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和水分子氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。但 TiO_2 的光吸收范围窄、光学禁带宽度高,导致其光催化效率降低。石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种结构类似于石墨烯的多聚层状材料,具有适中的禁带宽度(约 2.7 eV)、较高的化学稳定性、热稳定性和独特的电子性能^[17-19],吸收波长约为 450 nm,能在可见光照射下激发电子跃迁,活化 PMS。将 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合,可以增加复合催化剂光响应范围,降低电子空穴对的复合率,进而提高光催化降解性能^[20]。

本文采用球磨机将 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 物理混合制备得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂,可高效活化 PMS,并快速降解多种有机污染物。对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的微观形貌,晶体结构和官能团等进行表征;在模拟

太阳光装置光照下进行 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂光催化降解卡马西平实验,并通过荧光光谱和电子顺磁共振技术对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的催化机理进行分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

叔丁醇(AR)、对苯醌(AR)、L-组氨酸(AR)、无水乙醇(AR)、纳米二氧化钛(锐钛矿)、尿素(AR)、卡马西平(AR)、5,5-二甲基-1-吡咯啉氮氧化合物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)和甲醇(AR)均购自中国阿拉丁试剂公司。

1.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的制备

采用一步煅烧法制备得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。将尿素作为前驱体,在管式炉以 2.5 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率从室温加热到 550 $^\circ\text{C}$,保温 3 h;自然冷却至室温,得到黄色粉末 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

用球磨机将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 球磨混合制备复合催化剂,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 占比 5%, TiO_2 占比 95%。

1.3 光催化降解实验

将卡马西平溶于水中,制成浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 的混合溶液,在太阳光模拟装置(Q-SUN Xe-1)中进行光催化降解实验。将 20 mL 卡马西平水溶液分别放置于 3 个 40 mL 样品瓶中,分别称取 2 mg $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 加入其中,并在超声机中超声 1 min,使催化剂均匀分散在卡马西平水溶液中,然后加入一定量的 PMS,将样品瓶放入模拟太阳光装置,内置 250 r/min 的摇床,进行光催化实验,在 5 min 间隔内,抽取反应液并通过尼龙过滤头进行过滤,然后通过超高效液相色谱(UPLC)检测底物浓度。

1.4 测试与表征

采用扫描电镜(SEM, Gemini 500)观察 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的表面形貌;采用 X 射线衍射(XRD, A8 Advance)测试样品 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的晶体结构,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$;利用傅里叶变换红外光谱(FTIR, VERTEX 70)对样品的官能团进行表征分析;采用紫外可见漫反射仪(UV-Vis, IJ1-0015)对样品的光吸收范围进行检测分析;采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB25011)对样品进行元素分析;采用超高效液相色谱仪对反应底物浓度进行检测;采用荧光分光光度计(PL, F-46001)对样品的光生电子-空穴对分离情况进行表征分析;采用电子顺磁共振波谱仪(EPR, A300)在模拟太阳光照射下对样

品反应体系的自由基进行检测。

2 结果与讨论

2.1 复合光催化剂的形貌分析

图 1 为 g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂的 SEM

图。从图 1 中可看到:g-C₃N₄ 具有薄片层状结构,具有更大的比表面积和更多的反应位点;TiO₂ 和 g-C₃N₄ 球磨混合后,g-C₃N₄ 的片层结构上堆积纳米级 TiO₂,复合催化剂保留了 g-C₃N₄ 薄片层状结构,TiO₂ 均匀分布在 g-C₃N₄ 的表面。

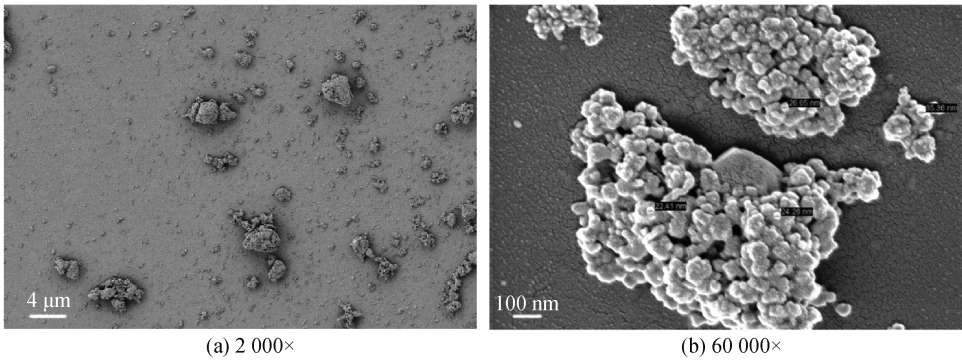


图 1 复合光催化剂的 SEM 图

图 2 为催化剂 g-C₃N₄、TiO₂ 和 g-C₃N₄/TiO₂ 的 XRD 图谱。从图 2 可知,g-C₃N₄ 的特征峰出现在 27.6°处,属于芳香化合物的层间堆积^[20];从图 2 可知,TiO₂ 在 25.2°、37.8°、48°、59.3°、55.0°、62.4°及 68.7°处有强衍射峰^[21];而在 g-C₃N₄/TiO₂ 的 XRD 谱图中,衍射峰与纯 TiO₂ 的衍射峰相吻合,但未观察到 g-C₃N₄ 的衍射峰,这可能是因为 g-C₃N₄ 的含量较少。

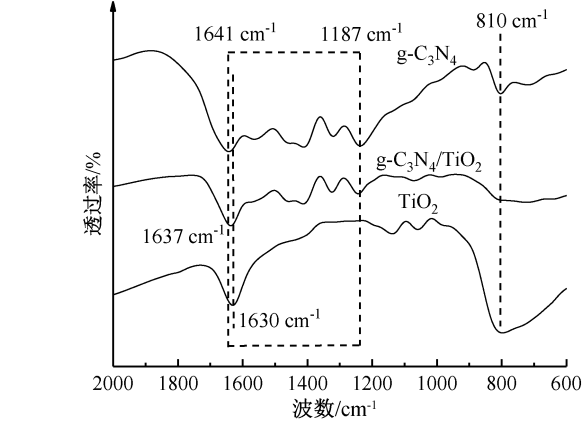


图 3 不同催化剂的 FTIR 图

的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)图。从图 4 可见:TiO₂ 在 200~400 nm 紫外区域表现出相对较强的吸收,g-C₃N₄ 的光吸收范围拓宽至可见光区域,归因于 g-C₃N₄ 在 200~450 nm 处的特征吸收;与 TiO₂ 相比,g-C₃N₄/TiO₂ 的吸收边带发生红移,并且与 g-C₃N₄ 相比其吸收强度增强,其原因可能是 TiO₂ 和 g-C₃N₄ 的协同作用。以上结果表明,g-C₃N₄/TiO₂ 具有更高的光能利用率,有助于提高光催化效率^[22]。

图 5 为催化剂 g-C₃N₄、TiO₂ 和 g-C₃N₄/TiO₂ 的傅里叶红外光谱图(FTIR)。从图 3 可见:对于 g-C₃N₄,810 cm⁻¹ 和 1187~1641 cm⁻¹ 的吸收峰分别归属于三嗪环典型的弯曲振动峰和 CN 杂环的拉伸振动;对于 TiO₂,在 1630 cm⁻¹ 处的吸收峰是表面的羟基或吸附的水;对于 g-C₃N₄/TiO₂,1637 cm⁻¹ 处的特征峰可归因于 g-C₃N₄ 和 TiO₂ 的相互作用^[22]。

图 4 为催化剂 g-C₃N₄、TiO₂ 和 g-C₃N₄/TiO₂ 的 X 射线光电子能谱图(XPS)。图 5(a)表明:g-C₃N₄ 中含有 C 和 N 元素,g-C₃N₄/TiO₂ 出现 C、N、O 和 Ti 四种元素,表明 g-C₃N₄ 和 TiO₂ 成功复合。由图 5(b) Ti 2p 高分辨率谱图可看到,在 458.65 eV 和 464.39 eV 处的两个峰分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2},Ti 元素来源于 TiO₂ 催化剂^[23]。g-C₃N₄ 的谱图中 532.27 eV 处的峰来自 g-C₃N₄ 表面的氧,

图 5 为催化剂 g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄/TiO₂ 的 X 射线光电子能谱图(XPS)。图 5(a)表明:g-C₃N₄ 中含有 C 和 N 元素,g-C₃N₄/TiO₂ 出现 C、N、O 和 Ti 四种元素,表明 g-C₃N₄ 和 TiO₂ 成功复合。由图 5(b) Ti 2p 高分辨率谱图可看到,在 458.65 eV 和 464.39 eV 处的两个峰分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2},Ti 元素来源于 TiO₂ 催化剂^[23]。g-C₃N₄ 的谱图中 532.27 eV 处的峰来自 g-C₃N₄ 表面的氧,

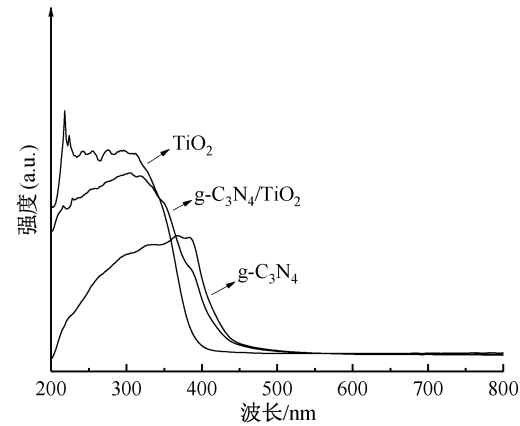


图4 不同催化剂的 UV-Vis 图

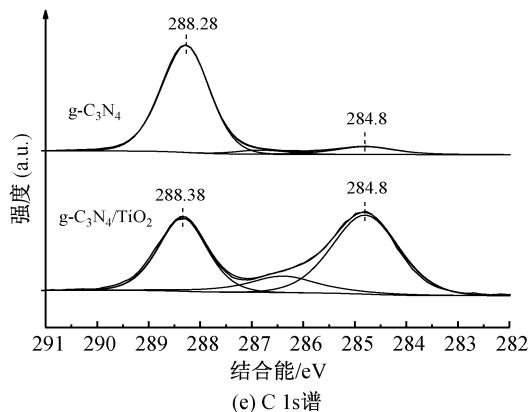
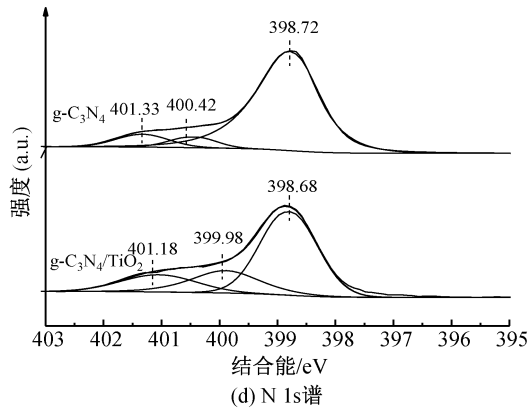
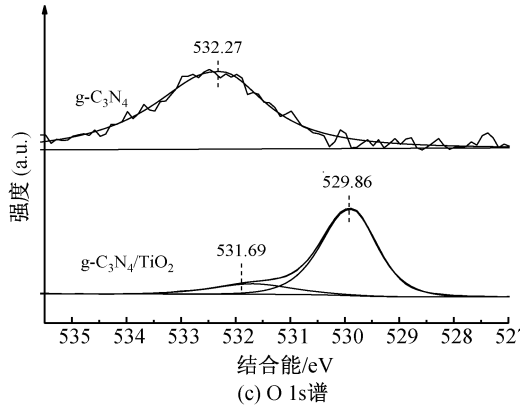
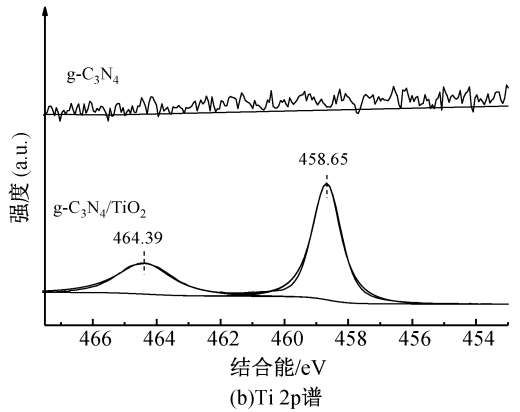
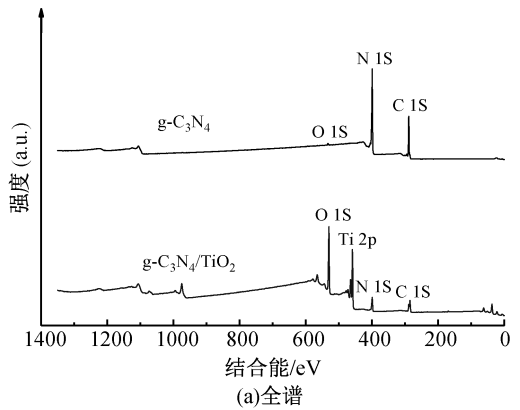


图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的高分辨 XPS 谱图

可能是由于煅烧制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 过程中表面形成的氧化物,而在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 谱图中,出现了 529.86 eV 和 531.69 eV 两个峰,529.86 eV 处的峰来自于 TiO_2 的 Ti—O 键,531.69 eV 来自 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的氧,但与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比向低结合能转移了 0.58 eV,这可能是因为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 的相互作用(图 5(c))。图 5(d)为 N 1s 的高分辨率谱图, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的谱图中出现 398.72、400.42 eV 和 401.33 eV 三个峰,分别对应于 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ 、 $\text{N}-(\text{C})_3$ 和 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 结构,在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 谱图中这三个峰向低结合能位置略微偏移,同时半峰宽显著增加,表明周围化学环境由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 的相互作用发生了变化。图 5(e)为 C 1s 高分辨率谱图, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的主要峰位置为 288.28 eV 和 284.8 eV,对应于 $\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 结构,而在 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 中 284.8 eV 处的峰强度相对增加,这可能是由于 TiO_2 中的 Ti 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中的 C 相互作用的结果^[24]。XPS 谱图分析表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 成功复合,与 UV-vis 表征结果一致。

2.2 催化剂的光催化活性分析

图 6 为催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光催化降解卡马西平性能图。从图 6 可以看到: $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 在光照 20 min 后卡马西平的降解率

达到 99%，TiO₂ 和 g-C₃N₄ 的催化活性明显低于 g-C₃N₄/TiO₂。g-C₃N₄ 的光生载流子复合率高，光生电子数目少，TiO₂ 的光响应范围低，同时拥有较宽的带隙宽度；复合光催化剂相对于 g-C₃N₄ 和 TiO₂，光生—电子空穴对的复合速度降低，参与氧化还原反应的光生电子数目增多，同时由于 g-C₃N₄ 拓宽了光响应范围，增强了对光的利用率，因此复合光催化剂的催化活性明显提高^[24]。

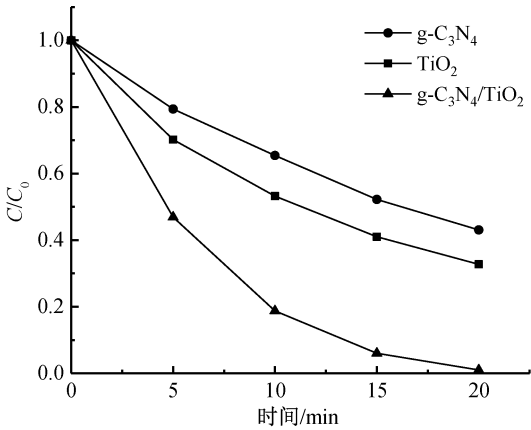


图 6 不同催化剂光催化降解卡马西平性能图
注：C 为某个时刻的底物浓度，C₀ 为初始底物浓度。

图 7 为在不同 PMS 浓度下光催化降解卡马西平性能图。图 7 表明：在较低的 PMS 浓度条件下，随着 PMS 浓度的增加，卡马西平的降解率提高，当 PMS 浓度达到 0.5 mmol/L 时，g-C₃N₄/TiO₂ 表现出最佳降解性能；随着 PMS 浓度进一步提高，卡马西平的降解率略微下降，说明 PMS 浓度过大并不利于 g-C₃N₄/TiO₂ 光催化降解卡马西平^[21]。因此，本文选择 0.5 mmol/L 作为后续实验的 PMS 浓度。

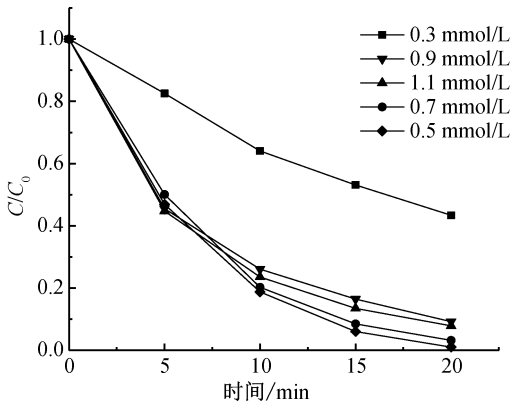


图 7 在不同 PMS 浓度下光催化降解卡马西平性能图

图 8 为不同 pH 值下 g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂降解卡马西平的催化性能。在碱性条件下，20 min 内对卡马西平的降解率为 73%，而在酸性条件下，对卡马西平的降解率为 99%，中性条件下，卡

马西平的降解率为 90% (见图 8)。因此，碱性条件不利于 g-C₃N₄/TiO₂ 对卡马西平的降解，而酸性条件可以使 g-C₃N₄/TiO₂ 表现出最高的降解性能，这可能是因为酸性条件下催化剂活化 PMS 时能够瞬间产生大量的自由基。

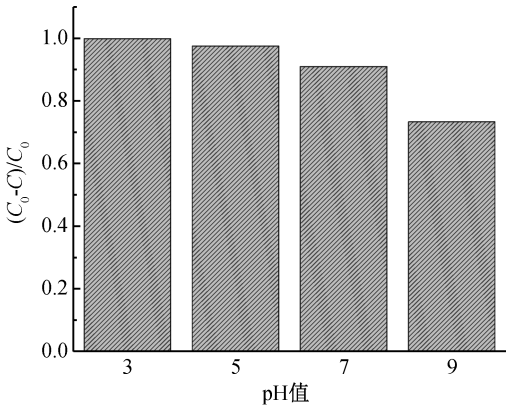


图 8 在不同 pH 下 g-C₃N₄/TiO₂ 光催化降解卡马西平性能图

2.3 光催化机理分析

在模拟太阳光照射下，光催化剂的价带中的电子被激发向导带跃迁，同时，相应的带正电的空穴留在价带中，产生电子和空穴^[16]。通过荧光光谱分析不同催化剂的电子转移行为，不同催化剂的 PL 图如图 9 所示。图 9 表明：g-C₃N₄ 在 450 nm 处有一个很强的发射峰，而 TiO₂ 在 350 nm 激发波长下没有 PL 响应，g-C₃N₄/TiO₂ 的 PL 响应比 g-C₃N₄ 低得多，光生电子—空穴对的复合减少。g-C₃N₄/TiO₂ 的光生电子—空穴对的复合速率降低可能是由于在模拟太阳光照射下，g-C₃N₄ 导带上的电子迅速转移到 TiO₂ 导带上，电子易被水中的溶解氧捕获，反应生成·O₂⁻；而 TiO₂ 价带上的光生空穴迅速转移到 g-C₃N₄ 的价带上，从而有效抑制了光生电子—空穴对的复合，提高了光催化性能^[25]。

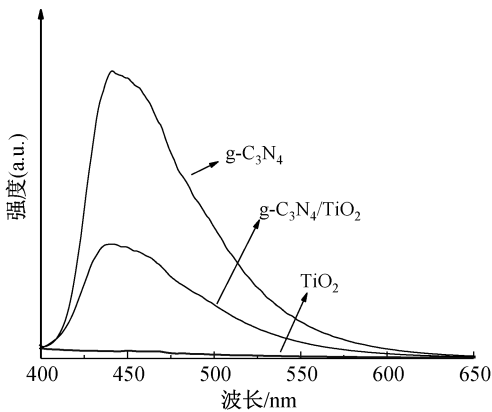


图 9 不同催化剂的 PL 图

采用电子顺磁共振(EPR)技术检测自由基,不同催化剂的EPR图如图10所示。在没有光照条件下,未检测出 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 的EPR峰;光照2 min后,分别在水溶液和甲醇溶液中检测到明显的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号、TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号、DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 信号以及微弱的DMPO- $\text{SO}_4\cdot^-$ 信号(见图10)。以上结果证明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 在模拟太阳光下活化PMS的催化反应体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 。

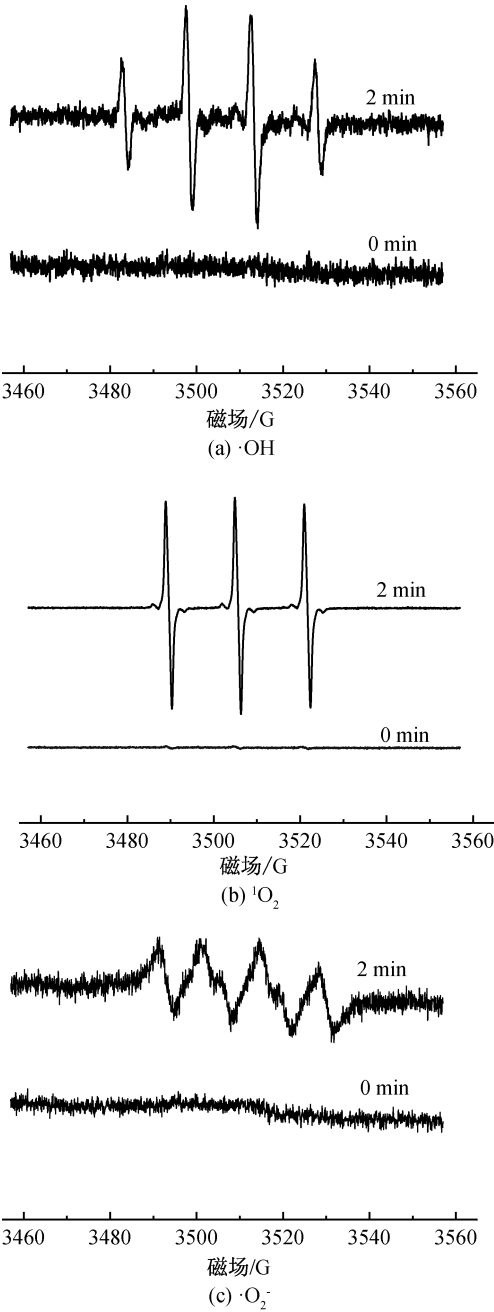


图10 不同催化剂的EPR图

为了验证 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 反应体系中产生的自由基,向该体系添加了对苯醌、叔丁醇、L-组氨酸和

乙醇四种捕获剂。图11是添加捕获剂后 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光催化降解卡马西平的性能图。由图11可知,当向 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 反应体系中加入对苯醌和L-组氨酸时,对卡马西平的光催化降解活性大大降低,对苯醌和L-组氨酸可以捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$,因此 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 是光催化降解有机污染物的主要自由基。相比于对苯醌和L-组氨酸,叔丁醇和乙醇对卡马西平的光催化降解活性的抑制作用减弱,其中乙醇对卡马西平的光催化降解性能的抑制效果大于叔丁醇,因此 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 共同作用于光催化降解卡马西平。通过自由基捕获实验可以得出, $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 共同有效去除目标污染物卡马西平,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 起主要作用。

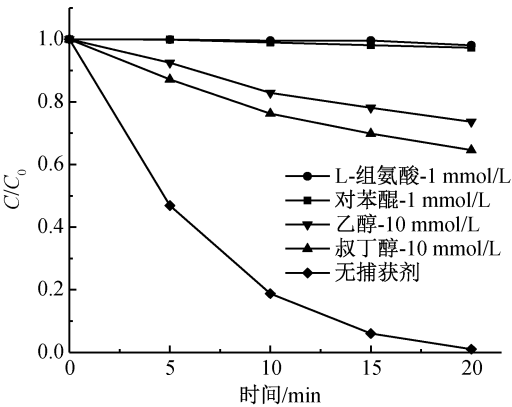
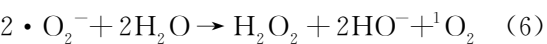
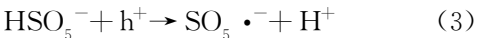
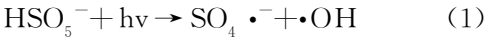


图11 捕获剂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光催化降解卡马西平的影响

图12是 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{PMS}$ 在模拟太阳光下降解卡马西平的机理图。首先,模拟太阳光照射通过断键的方式直接活化PMS产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (式(1));其次,在光催化过程中, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 TiO_2 受到太阳光的激发产生电子-空穴对,空穴可以直接氧化污染物,与催化剂表面的 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 氧化污染物(式(2)),或者与PMS的 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_5\cdot^-$ 和 H^+ (式(3));光生电子与PMS的 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 OH^- (式(4)),并且易被水中溶解氧等氧化性物质所捕获生成 $\cdot\text{O}_2^-$ (式(5)), $\cdot\text{O}_2^-$ 进一步与水反应生成 $^1\text{O}_2$ (式(6)), $^1\text{O}_2$ 可以氧化有机污染物。



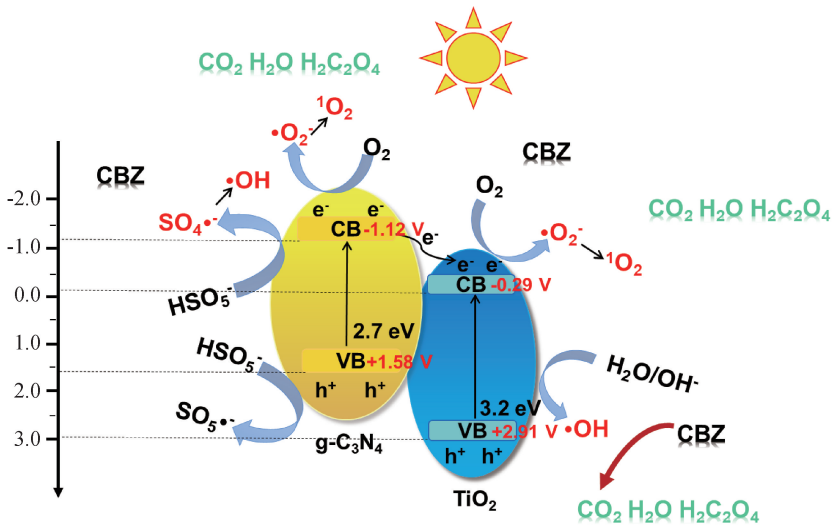


图 12 g-C₃N₄/TiO₂/PMS 在模拟太阳光下降解卡马西平可能的降解机理示意图

2.4 对其他污染物的光催化活性

本文选择 4 种磺胺类有机污染物作为目标底物,分析 g-C₃N₄/TiO₂ 光催化体系对其他有机污染物的催化活性,结果见表 1。从表 1 中可以看到, g-C₃N₄/TiO₂ 光催化降解磺胺类有机污染物均在

20 min 内完全降解,个别药物如磺胺氯吡啶(SCP), 仅需 15 min 就能完全去除。g-C₃N₄/TiO₂ 对大部分药物类有机污染物具有光催化降解性能,可以应用于去除实际废水中不同药物类有机污染物。

表 1 g-C₃N₄/TiO₂ 光催化降解磺胺类有机污染物的光催化性能

底物	结构	降解率/%	降解时间/min
SQX		100	20
SMM		100	20
SCP		100	15
SD		100	20

3 结 论

为制备高活性的光催化剂,本文采用一步煅烧法制备了具有薄片层状结构的 g-C₃N₄ 光催化剂,并通过球磨混合获得 g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂;通过表征分析该复合光催化剂的形貌和结构特征,进一步探究其光催化机理,主要结论如下:

a)g-C₃N₄ 和 TiO₂ 成功复合。UV-Vis 测试结果表明,相比于 TiO₂,g-C₃N₄/TiO₂ 复合光催化剂的光响应范围变宽。光催化降解卡马西平性能测试结果表明,在模拟太阳光照射下,g-C₃N₄/TiO₂ 能高效活化 PMS,并表现出优异的降解有机污染物卡马西平的催化性能,20 min 卡马西平的降解率达到 99%。在酸性条件下复合光催化剂表现出最高的降解性能,0.5 mmol/L 为 PMS 的最佳反应浓度。

b) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 电子-空穴对的复合率降低, 光催化性能得到提高。通过 EPR 表征分析, 结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 活化 PMS 体系, 能够产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基。

本文为降解水中有机污染物提供了一种新的途径, 对降低环境治理能耗和经济成本具有一定意义。

参考文献:

- [1] Mei X T, Chen S J, Wang G Q, et al. Metal-free carboxyl modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhancing photocatalytic degradation activity of organic pollutants through peroxymonosulfate activation in wastewater under solar radiation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 310: 123053.
- [2] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring[J]. *Water Research*, 2015, 72: 3-27.
- [3] Liu X C, Zhou Y Y, Zhang J C, et al. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 379-397.
- [4] Zhao Q X, Mao Q M, Zhou Y Y, et al. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation processes: a review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 224-238.
- [5] Oh W D, Dong Z L, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [6] Liu X C, Yang D X, Zhou Y Y, et al. Electrocatalytic properties of N-doped graphite felt in electro-Fenton process and degradation mechanism of levofloxacin[J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 306-315.
- [7] Huang X, Zhou X J, Zhou J, et al. Bromate inhibition by reduced graphene oxide in thermal/PMS process[J]. *Water Research*, 2017, 122: 701-707.
- [8] Ao X W, Liu W J. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 629-637.
- [9] Chen X Y, Chen J W, Qiao X L, et al. Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1/2): 116-121.
- [10] Feng Y, Liu J H, Wu D L, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 514-524.
- [11] Bekris L, Frontistis Z, Trakakis G, et al. Graphene: a new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water[J]. *Water Research*, 2017, 126: 111-121.
- [12] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [13] Dai D J, Yang Z Y, Yao Y Y, et al. Highly efficient removal of organic contaminants based on peroxymonosulfate activation by iron phthalocyanine: mechanism and the bicarbonate ion enhancement effect [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(4): 934-942.
- [14] Kumar A, Khan M, He J H, et al. Visible-light-driven magnetically recyclable terephthalic acid functionalized $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction nanophotocatalyst for enhanced degradation of PPCPs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118898.
- [15] Kumar A, Khan M, Zeng X K, et al. Development of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ heterojunction via Sol-gel route: a magnetically recyclable direct contact Z-scheme nanophotocatalyst for enhanced photocatalytic removal of ibuprofen from real sewage effluent under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 645-656.
- [16] Tsukamoto D, Shiraishi Y, Sugano Y, et al. Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO_2 particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(14): 6309-6315.
- [17] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [18] 张称称, 李楠, 吕汪洋, 等. 类石墨相 C_3N_4 的制备及其光催化降解酸性红 G 的研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2014, 31(2): 117-121.
- [19] 王纯, 吕汪洋. 石墨相氮化碳负载钴酞菁光催化还原二氧化碳的性能分析[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(4): 462-469.
- [20] Liu X W, Li W Q, Hu R, et al. Synergistic degradation of acid orange 7 dye by using non-thermal

- plasma and g-C₃N₄/TiO₂: Performance, degradation pathways and catalytic mechanism[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126093.
- [21] Liu R, Sun L Z, Qiao Y J, et al. Efficient photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants using plasma-treated g-C₃N₄/TiO₂ [J]. *Energy Technology*, 2020, 8(7): 2000095.
- [22] Lin Z H, Yu B, Huang J G. Cellulose-derived hierarchical g-C₃N₄/TiO₂-nanotube heterostructured composites with enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2020, 36(21): 5967-5978.
- [23] Banitalebi Dehkordi A, Ziarati A, Ghasemi J B, et al. Preparation of hierarchical g-C₃N₄@TiO₂ hollow spheres for enhanced visible-light induced catalytic CO₂ reduction[J]. *Solar Energy*, 2020, 205: 465-473.
- [24] Zhang B, He X, Ma X H, et al. In situ synthesis of ultrafine TiO₂ nanoparticles modified g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 247: 116932.
- [25] He F, Zhu B C, Cheng B, et al. 2D/2D/0D TiO₂/C₃N₄/Ti₃C₂ MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO₂ reduction activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119006.

(责任编辑:张会巍)