第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210096

热还原法制备 g-C_3N_4/高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能

张祥伟，李春全，郑水林，孙志明

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘　要：采用热还原法制备了一种具有氮空位的石墨相氮化碳(g-C_3N_4)/高岭石复合材料，利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、红外光谱、紫外–可见分光光度法、X 射线光电子能谱仪等手段对复合材料进行表征，并以双酚 A(BPA)为目标污染物，系统考察了复合材料在可见光/过硫酸盐催化降解体系中的催化活性。结果表明：优化条件下制备的样品 NGK-10:1 对 BPA 的降解效率最高，分别为 g-C_3N_4 和氮空位 g-C_3N_4 的 9.98 和 5.72 倍，一方面归因于较大的比表面积和孔体积为污染物吸附与降解提供了更多的反应活性位点，另一方面氮空位的形成既可以作为光生电子的捕获中心，提升光生载流子的迁移和分离效率，同时也为 PMS 的高效活化提供了电子，促进了 $SO_4^{\bullet-}$和·OH 的形成，进而实现对 BPA 降解过程的协同强化；自由基淬灭实验发现非活性自由基起到主要氧化降解作用。

关键词：高岭石；光催化；过硫酸盐活化；石墨相氮化碳；双酚 A
中图分类号：TD985　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1337–10
网络出版时间：2021–06–28



Photocatalysis Coupled with Persulfate Oxidation over Nitrogen Vacancies Modified g-C_3N_4/kaolinite Composite for Highly Efficient Removal of Bisphenol A

ZHANG Xiangwei, *LI Chunquan*, *ZHENG Shuilin*, *SUN Zhiming*
(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A new type of graphite carbon nitride (g-C_3N_4)/kaolinite composites with abundant nitrogen vacancies was prepared by using a facile thermal reduction method. The composites were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer(FTIR), UV-Vis absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). Bisphenol A (BPA) was used as the target pollutant to evaluate the catalytic activity of the composites through photocatalysis coupled with persulfate oxidation. It was observed that the degradation rate of NGK-10:1 was 9.98 and 5.72 times higher than those of g-C_3N_4 and nitrogen vacancies modified g-C_3N_4, respectively. On one hand, the large specific surface area and high porosity provided with more reactive site and hence promoted the adsorption capacity of pollutants on the composites. On the other hand, the formation of nitrogen vacancies acted as the photo-generated electron trap centers and thus inhibited the recombination of electron-hole pairs. In addition, there would be more electrons to activate PMS, thus promoting the formation of $SO_4^{\bullet-}$ and ·OH. Quenching experimental results showed that the non-radical pathway played the major role in the removal of BPA.

Keywords: kaolinite; photocatalysis; persulfate oxidation; graphite carbon nitride; bisphenol A

作为现代化工行业中重要的化工原料之一，双酚 A(BPA)在高分子材料、精细化工产品及日常生活用品生产领域发挥着重要的基础性作用，但近年来 BPA 的大量生产和频繁使用导致了其在自然环境中的持续释放和大面积污染[1]。目前，我国不同地区的地表水及地下水中已频繁检测出 BPA[2]。BPA 具有生物毒性和难降解性，易随生物链不断积累，最终给动植物和人体带来严重危害[3]。目前污水处理

收稿日期：2021–01–31。　修订日期：2021–02–25。
基金项目：北京市自然科学基金(2202044)；中央高校基本科研业务费专项资金资助(2021JCCXHH04)。
第一作者：张祥伟(1995—)，男，博士研究生。
通信作者：孙志明(1986—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–31.　**Revised date:** 2021–02–25.
First author: ZHANG Xiangwei (1995–), male, Doctor candidate.
E-mail: zhangxiangwei0613@126.com
Correspondent author: SUN Zhiming (1986–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhimingsun@cumtb.edu.cn

厂针对 BPA 这类难处理污染物尚无高效的处理方法[4]。因此，研究开发 BPA 污染水体高效净化技术对于水环境的保护具有重要的意义与应用价值。

光催化技术作为一种利用光能产生活性物质以实现降解和矿化污染物的绿色技术，受到了国内外学者的广泛关注。石墨相氮化碳(g-C_3N_4)作为一种典型非金属半导体的光催化材料，因其制备工艺简单，被广泛应用于光解产氢、CO_2 还原、水体净化及抗菌等领域[5]。相较于其他光催化材料，g-C_3N_4 具有合适的禁带宽度(2.7 eV)以及可见光响应能力，成为了目前研究最为广泛的光催化材料之一。传统热聚合法制备的 g-C_3N_4 材料具有可见光响应范围有限、易团聚、电子空穴对复合率高等缺陷，限制了其大规模应用[6]。研究发现，催化剂中缺陷的引入不仅可以通过形成缺陷能级来改变 g-C_3N_4 的能带结构，同时缺陷位点还可以作为电子陷阱，提升电子空穴对的分离效率[7]；另一方面，引入催化剂载体可有效改善 g-C_3N_4 团聚问题，提升材料对污染物的吸附能力[8]。然而，g-C_3N_4 经过表面缺陷和载体负载调控后，其光催化降解能力仍不能满足污水处理厂处理量大、停留时间短的工艺要求，因此，迫切需要通过其他途径来进一步提高其对难处理污染物的催化降解性能。

基于硫酸根自由基的高级氧化技术(SR-AOPs)作为新兴的处理难降解污染物的有效技术，一直是国内外研究热点。硫酸根自由基($SO_4^{\bullet-}$)主要通过活化过硫酸盐产生，但传统的活化方式往往具有能耗高和潜在的二次污染等问题[9−11]，难以大规模应用。近年来，将过一硫酸盐(PMS)作为电子受体引入光催化体系，不仅可以实现对 PMS 的绿色高效活化，同时有望进一步提高催化剂光生电子空穴对的分离效率，二者相互促进并实现协同高效催化[12−14]。

基于此，本研究以高岭土作为 g-C_3N_4 载体，通过热还原法制备出一种具有氮空位的 g-C_3N_4/高岭石复合材料，并在可见光/过硫酸盐催化降解体系中研究了复合材料对 BPA 的降解性能与机理，得出了复合材料的理化特性对体系降解效果的影响规律，并进一步阐明了复合材料吸附、光催化、过硫酸盐氧化降解特性之间的协同催化机理，从而为开发兼具高效吸附与催化降解性能的复合功能材料提供借鉴。

1 实验

1.1 试剂

双氰胺($C_2H_4N_4$)购自麦克林生化科技有限公司；硼氢化钠($NaBH_4$)购自沪试化工有限公司，以上药剂均为分析纯。高岭土样品由福建龙岩高岭土有限公司提供，其主要化学成分见表 1。实验用水为蒸馏水。

表 1 高岭土样品主要化学成分

Table 1 The main chemical constituents of experimental kaolinite *w*/%

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	LOI
49.12	34.42	2.06	0.31	0.25	0.09	0.09	0.35	13.3

w is mass fraction.

1.2 样品制备

采用传统的热聚合法，以双氰胺为前驱体制备 g-C_3N_4。采用浸渍-煅烧法制备 g-C_3N_4/高岭石复合材料(GK)：首先，将 1 g 高岭土加入 60 mL 蒸馏水中，超声处理 30 min，转移至 60℃水浴锅中搅拌 10 min；然后，加入 4 g 双氰胺后，搅拌 12 h；最后，所得悬浮液在 105 ℃烘箱中干燥后，置于马弗炉中 550 ℃煅烧 4 h，制得 g-C_3N_4/高岭石复合材料。

采用热还原法制备氮空位 g-C_3N_4/高岭石复合材料：分别称取不同质量 $NaBH_4$ 与 1 g GK 复合材料于研钵中，混合均匀后，氮气气氛下 370 ℃煅烧 30 min。其中 GK 与 $NaBH_4$ 的质量比分别为 20:1、10:1、2:1、1:1，并命名为 NGK-X(X=20:1、10:1、2:1、1:1)。具体制备工艺流程如图 1 所示。

氮空位 g-C_3N_4 制备方式与 NGK-X 类似：取 1 g g-C_3N_4 和 0.1 g $NaBH_4$ 为原料，其他制备过程与 NGK-X 一致，并将所得样品命名为 NG，作为对照样品。

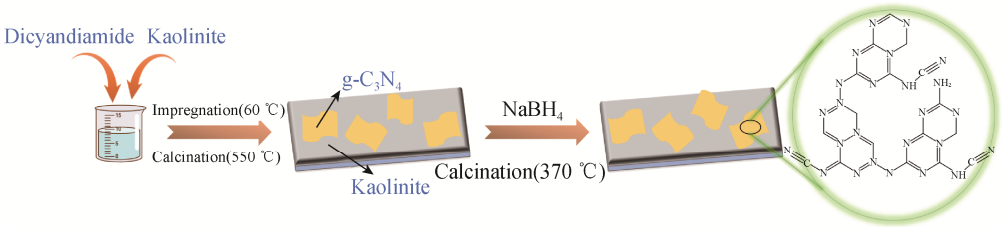


图 1 NGK-X 复合材料的制备机理图

Fig. 1 Synthesis strategy illustration of NGK-X composite

1.3　表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品物相结构，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA，K_α 射线，2θ =5°～80°，扫描速率 10(°)/min；采用 iS10 型红外光谱仪(FTIR)分析产物的官能团，测试波长范围 400 ~ 4 000 cm^{-1}；采用 Hitachi S-4 800 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行分析；采用 Thermo Fisher 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面元素价态进行分析；采用普析 TU-1 950 型分光光度计对样品的光学性质进行分析，测试波长范围 230 ~ 800 nm；采用爱丁堡 FLS 1 000 / FS5 型荧光光谱仪(PL)和辰华 CHI600E 型电化学工作站分析催化剂光生载流子的迁移、复合情况。

1.4　光催化性能评价

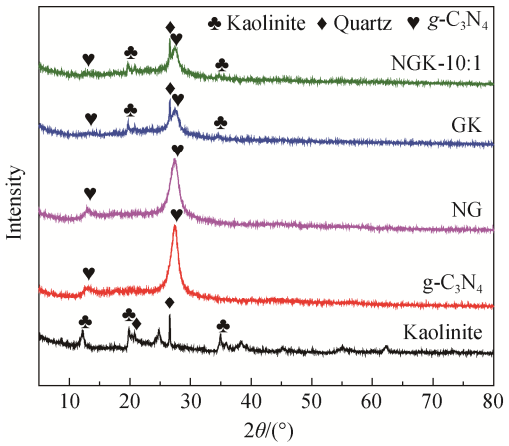
采用 PL-03 型光化学反应仪(北京普林塞斯)为催化实验装置，以 500W 氙灯(λ>420 nm)为光源，研究催化剂的催化降解性能。将 0.03 g 催化剂加入到 30 mL 浓度为 5 mg/L 的 BPA 溶液中，在黑暗、可见光照射及外加 PMS(1 mmol/L)条件下进行吸附和催化降解实验研究。

采用液相色谱 LC-2030C 3D(岛津公司)检测溶液中 BPA 的残留浓度，流动相为乙腈：水(60:40，体积比)，检测波长为 220 nm，进样体积 10 μL，流速为 1 mL/min。

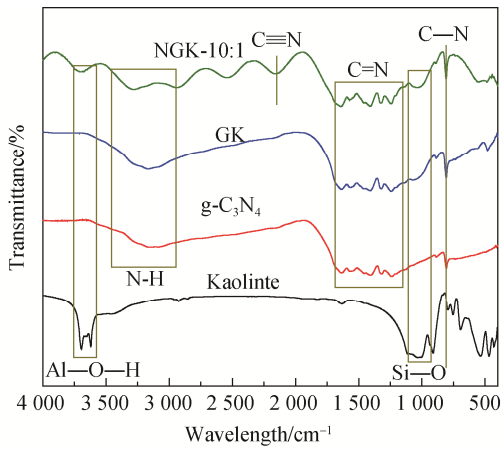
2　结果与讨论

2.1　物相与结构

图 2 为 NGK-10:1 及其对比样品的 XRD 谱和 FFIR 谱。由图 2a 可见，高岭土原料在 2θ 为 12.5°、20.5°、24.9°、35.2°处的衍射峰分别归属于(001)、(110)、(002)、(130)晶面。样品以高岭石为主，含少量石英杂质，导致样品中 SiO_2 含量较高，这与表 1 中高岭土化学成分分析结果一致。对 g-C_3N_4 来说，2θ=13.1°、27.5°处出现的衍射峰归属于 g-C_3N_4 的(100)和(002)晶面。GK 的 XRD 谱中出现了高岭石和 g-C_3N_4 的特征峰，且衍射峰位置几乎没有发生变化，表明两者的晶型结构在复合后并未发生改变。与 g-C_3N_4 相比，NG 样品(002)晶面的衍射峰峰强减弱，说明氮空位的引入降低了 g-C_3N_4 的结晶度[15]。而相对于 GK，NGK-10:1 的衍射峰强度无显著变化，表明高岭石的引入有利于保护 g-C_3N_4 的结晶度。图 2b 为不同样品的红外光谱图，从图 2b 中可以看出，g-C_3N_4、GK 和 NGK-10:1 3 个样品在 805 cm^{-1}、1 100～1 700 cm^{-1} 和 3 000～3 500 cm^{-1} 出现的吸收峰归属于三嗪环的弯曲振动、芳香族杂环的伸缩振动以及表面氨基和羟基的伸缩振动[16]。NGK-10:1 在 700～1 200 cm^{-1}、3 600～3 700 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Si—O 键的伸缩振动和 Al—O—H 的伸缩振动[8]。NGK-10:1 在 2 140 cm^{-1} 处的新吸收峰归因于氰基(—C≡N—)伸缩振动，表明热还原处理后复合材料表面形成了氮空位[15]。



(a) XRD patterns of NGK-10:1 and the contrastive samples



(b) FTIR spectra of NGK-10:1 and the contrastive samples

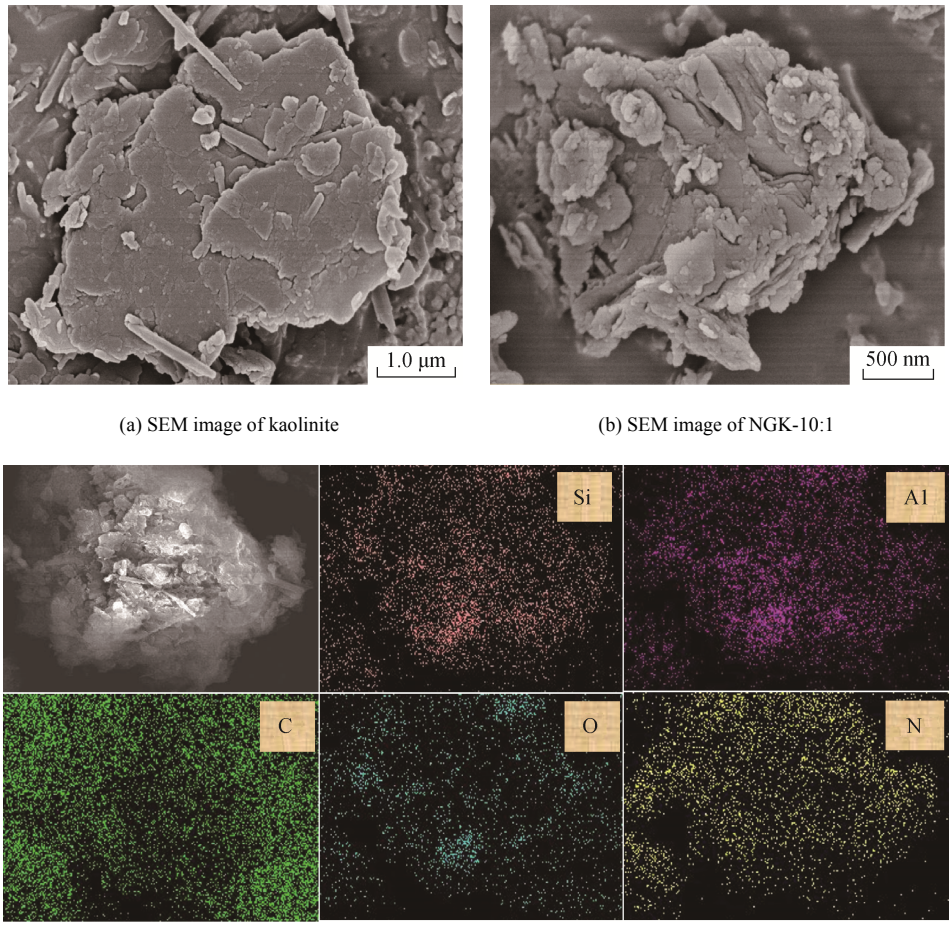
图 2　NGK-10:1 及其对比样品的 XRD 谱和 FTIR 谱

Fig. 2　XRD patterns and FTIR spectra of NGK-10:1 and the contrastive samples

2.2　微观形貌

图 3 为高岭土和 NGK-10:1 扫描电镜(SEM)及元素面扫图谱，由图 3a 可见，样品中高岭石呈现典型的二维层状结构，表面平整光滑，这种片状结构有利于 g-C_3N_4 在高岭石表面均匀负载。由图 3b 可见，NGK-10:1 表面粗糙度显著提升，表明 g-C_3N_4 成功

负载于高岭土表面。根据元素面扫图谱可以看出(图3c)，复合材料主要元素包括 Si、Al、C、O、N，且元素分布均匀性良好，表明含氮缺陷位的 g-C_3N_4 在高岭石表面均匀分布。



(a) SEM image of kaolinite

(b) SEM image of NGK-10:1

(c) EDS elemental mapping images of NGK-10:1

图 3 高岭土、NGK-10:1 的 SEM 照片和元素面扫图谱

Fig. 3 SEM images of kaolinite and NGK-10:1, the EDS elemental mapping images of NGK-10:1

2.3 比表面积及孔径分布

GK-10:1 及其对比样品的比表面积和孔结构特性如表 2 所示。相对于纯 g-C_3N_4，GK 和 NGK-10:1 样品比表面积、孔径和孔体积均有一定程度的提升，说明高岭石的引入改善了 g-C_3N_4 的团聚效应，较大的孔体积有利于建立高效的吸附-降解体系。NGK-10:1 样品的比表面积、孔径和孔体积略小于 GK，这是因为短暂的热处理造成复合材料部分孔结构的坍塌。

表 2 NGK-10:1 及其对比样品的比表面积和孔结构特性

Table 1 Specific surface area and pore structure of NGK-10:1 and the contrastive samples

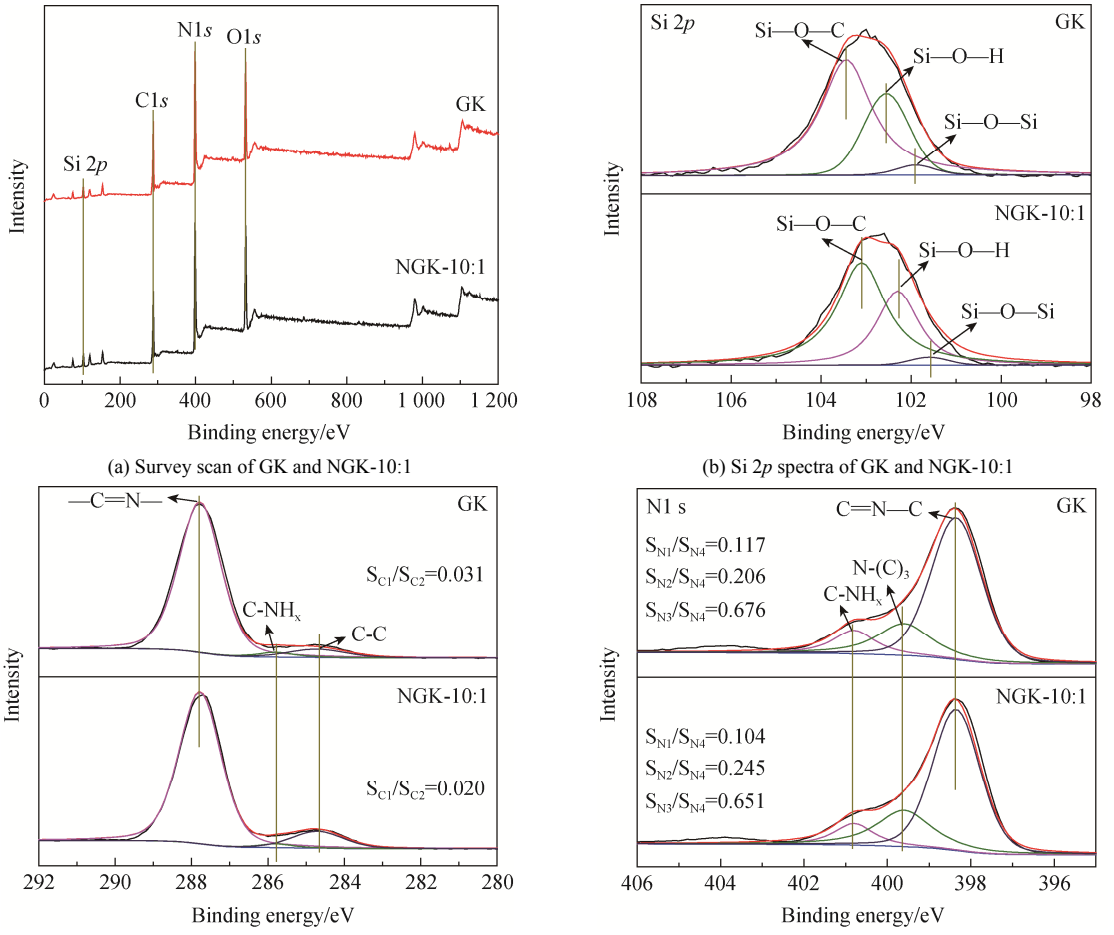
Sample NO.	S_{BET} /(m·g^{-2})	Pore volume/ (cm·g^{-3})	Average pore size /nm
kaolinite	15.8	0.08	20.88
g-C_3N_4	16.0	0.04	11.80
GK	20.1	0.10	19.01
NGK-10:1	17.9	0.08	18.03

S_{BET} is the specific surface area.

2.4 表面元素分析

图 4 为 GK 及 NGK-10:1 复合材料的 XPS 谱。由图 4a 可见，GK 和 NGK-10:1 复合材料主要由 Si、C、N、O 等元素组成，说明复合材料在短暂热处理过程并无杂质掺入。如 Si 2*p* 图谱所示，GK 复合材料在结合能为 101.9、102.6、103.4 eV 处出现了归属于 Si—O—Si、Si—O—H、Si—O—C 的特征峰，表明 g-C_3N_4 与高岭石形成了有效的界面结合。与 GK 相比，NGK-10:1 复合材料的特征峰向低结合能的方向移动，这是由于氮空位的引入改变了 Si 原子周围的电荷密度。此外，GK 与 NGK-10:1 复合材料的 C/N 原子比分别为 0.68、0.71，表明热处理后部分氮原子被去除并产生了氮空位。C 1s 能谱的结合能可拟合为 284.7、285.8 eV 和 287.78 eV 3 个峰，分别归属于 C—C、C—NH_x 和—C═N—[17]。与 GK 相比，NGK-10:1 复合材料的 C 1*s* 图谱中峰面积占

比 S_{C1}/S_{C2} 的比值由 0.031 减小至 0.020，表明热处理造成 g-C_3N_4 表面的部分 NH_x 基团被去除[18]。N 1*s* 能谱可以拟合为 398.4、399.6 eV 和 400.8 eV 3 个峰，分别归属于 C═N—C (sp^2 杂化氮)、N—$(C)_3$ (sp^3 杂化氮)和 C—NH_x[17]。NGK-10:1 复合材料的 N 1*s* 图谱中峰面积占比 S_{N1}/S_{N4} 的比值由 0.117 减小至 0.104，S_{N3}/S_{N4} 的比值由 0.676 降至 0.651，说明热处理形成了 C-NH_x 缺陷和 N(sp^2)氮缺陷，其中以 N(sp^2)氮空位为主。综上所述，高温下 $NaBH_4$ 可去除 g-C_3N_4 结构中 C—NH_x 和 C═N—C 的氮原子，其中 C═N—C 中的氮原子是主要的缺陷位点。



(a) Survey scan of GK and NGK-10:1

(b) Si 2*p* spectra of GK and NGK-10:1

(c) C 1*s* spectra of GK and NGK-10:1

(d) N 1*s* spectra of GK and NGK-10:1

S_{C1} represents the area of C-NHx bond; S_{C2} represents the sum of the area of C-NHx, —C═N— and C—C bonds; S_{N1} represents the area of C-NHx bond; S_{N2} represents the area of N-$(C)_3$ bond; S_{N3} represents the area of C═N—C bond; S_{N4} represents the sum of the area of C-NHx, N-$(C)_3$ and C═N—C bonds.

图 4　GK 和 NGK-10:1 的 X 射线光电子能谱全谱扫描、Si 2*p* 谱、C 1*s* 谱、N 1*s* 谱

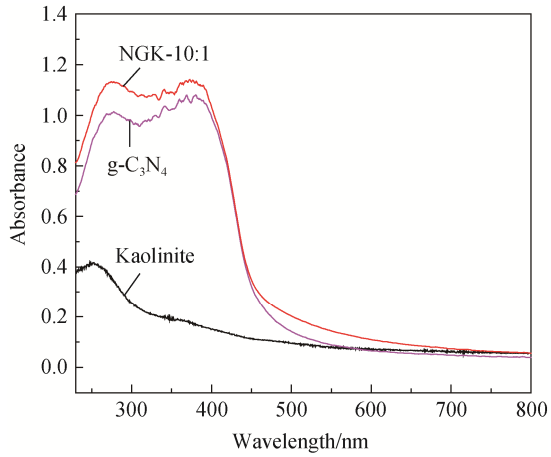
Fig. 4　XPS spectra of GK and NGK-10:1 in the survey scan, Si 2*p* spectra, C 1*s* spectra and N 1*s* spectra

2.5　光电化学性能

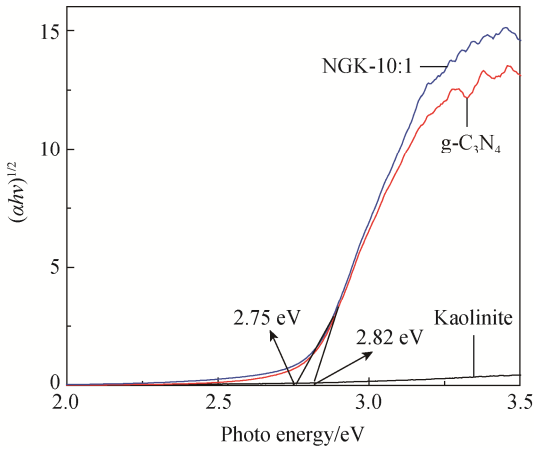
样品的 UV-Vis 及能带谱图如图 5a 和图 5b 所示。NGK-10:1 复合材料在紫外光区域的吸收增强，且可见光吸收也得到一定程度增强。图 5b 展示了 g-C_3N_4 和 NGK-10:1 的能带图，由图 5 可见，引入氮空位后复合材料的禁带宽度略有降低，这是因为较低浓度的氮空位对复合材料的禁带宽度影响较小[19]。图 5c 为样品在 360 nm 激发波长下的稳态荧光光谱，由图 5c 可见，NGK-10:1 复合材料具有更低的荧光强度，表明热还原处理后复合材料具有更高的载流子迁移和分离效率。瞬态光电流响应图谱如图 5d 所示，NGK-10:1 复合材料具有更强的光电流强度，这与荧光测试分析的结论一致。这主要是因为氮原子的缺失位点易形成富电子区，趋于捕获转移至材料表面的光生电子，抑制了电子-空穴对的复合[20]。

2.6　催化性能

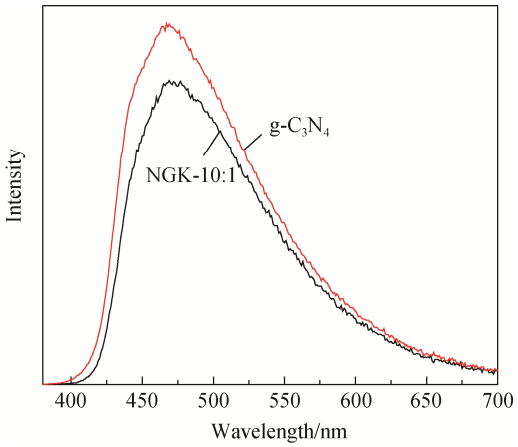
为探究 NGK-10:1 复合材料在光+PMS 协同体系中的降解效果，实验设置了 6 组对照实验，分别为 PMS、光照、BPA、NGK-10:1+PMS、NGK-10:1+光照、NGK-10:1+PMS+光照体系。由图 6a 可见，BPA 自分解效率低，且在 PMS 和光照体系中，BPA 的降解率可忽略不计。在 NGK-10:1+PMS 和 NGK-10:1+



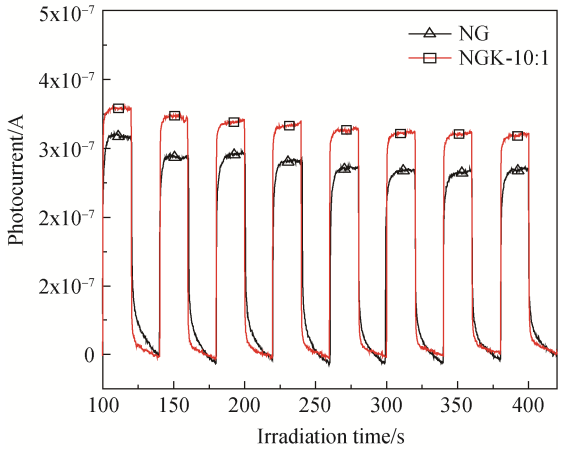
(a) DRS of NGK-10:1 and the contrastive samples



(b) Band gaps of NGK-10:1 and the contrastive samples



(c) PL spectra of NGK-10:1 and the contrastive samples



(d) Rransient photocurrent response spectra of NGK-10:1 and the contrastive samples

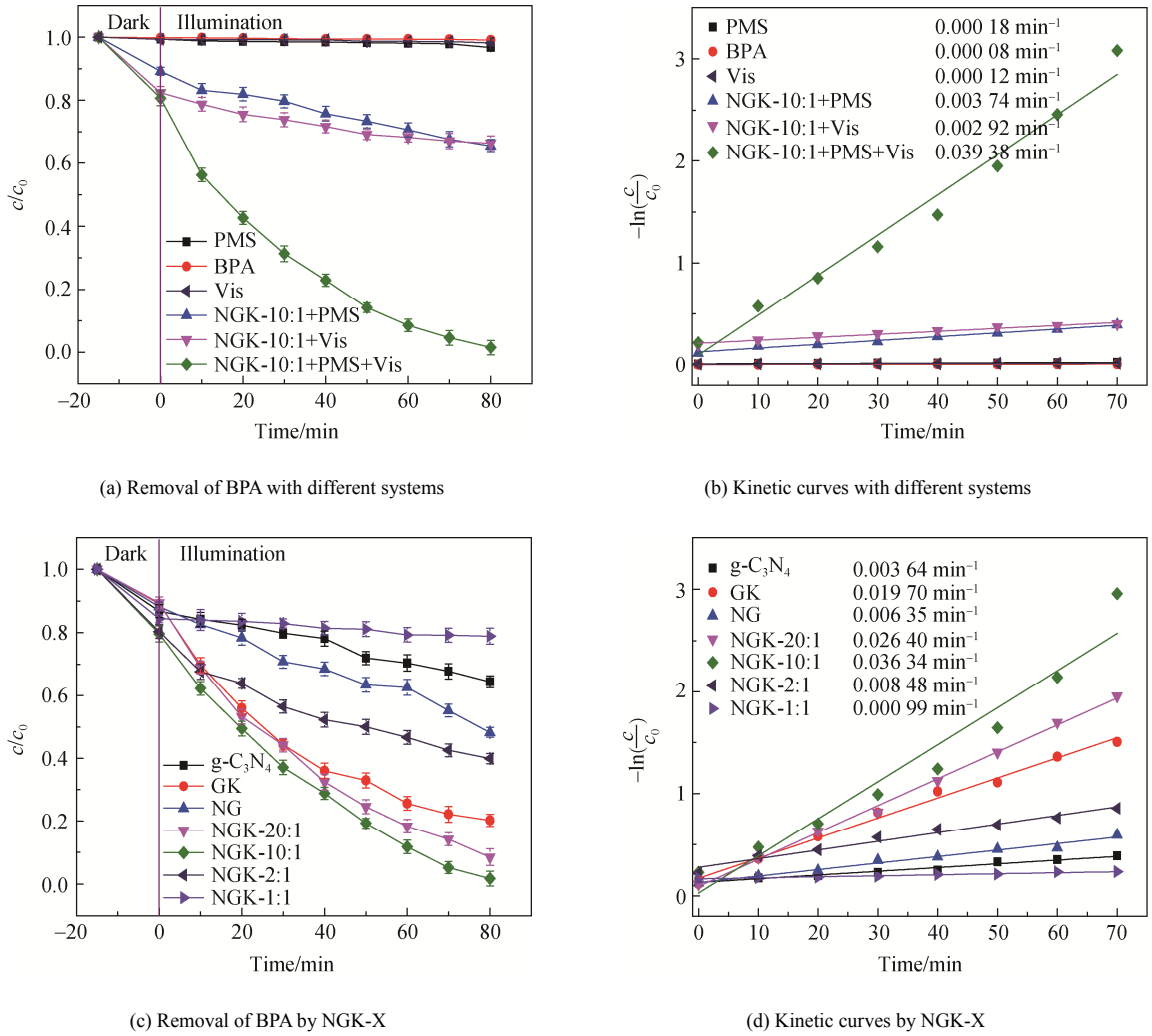
图 5 NGK-10:1 及其对比样品的 UV-Vis 吸收光谱、能带图、荧光光谱图、瞬态光电流响应图谱

Fig. 5 UV-vis diffuse reflectance spectra, band gaps, PL spectra and transient photocurrent response spectra of NGK-10:1 and the contrastive samples

光照体系中，BPA 的降解率分别仅为 35%、34%；与之相比，NGK-10:1+PMS+光照体系对 BPA 的降解率达到了 98.8%。由准一级反应动力学曲线可知，NGK-10:1+PMS+光照体系具有最高的反应速率常数 (0.039 4 min^{-1})，分别是 NGK-10:1+PMS 和 NGK-10:1+光照体系的 10.53 倍和 13.48 倍。一方面，PMS 可以作为电子受体，提升光生载流子的迁移、分离效率；另一方面，接收电子后的 PMS 分子被活化，提升了体系对 BPA 的降解效果。

由图 6c 可见，高岭石的引入提升了 NGK-10:1 的吸附能力，15 min 内对 BPA 的吸附效率提升至 21%。同时，实验通过改变 GK/$NaBH_4$ 的质量比研究了氮空位浓度对催化剂催化活性的影响。在 80 min 内，NGK-20:1、NGK-10:1、NGK-2:1 和 NGK-1:1 可见光下活化 PMS 降解 BPA 的效率分别为 91.5%、98.3%、60.1%和 21.1%，其中 NGK-10:1 具有最高的 BPA 降解率。这是由于过高浓度的氮空位反而成为电子空穴对复合中心，导致其对 PMS 的活化效率降低，同时光催化活性受到抑制。对照样品 NG 对 BPA 的降解率仅为 51.8%，表明高岭石的载体效应，包括 PMS 分子自分解促进作用与其对污染物良好吸附性，对复合材料的催化活性具有良好的强化作用[21]。由图 6d 可见，NGK-10:1 具有最高的反应速率常数，达到 NG 的 5.72 倍。

研究不同反应参数对 NGK-10:1+PMS+光照体系催化效果的影响对于复合材料实际应用具有重要意义，因此设计试验系统探究了催化剂添加量、PMS 用量、pH 值以及阴离子对体系的影响，实验结果如图 7 所示。由图 7a 可见，随着催化剂添加量增加，80 min 内对 BPA 的降解率由 59.6%迅速提升至 95.4%，这主要是因为较高的催化剂用量提供了更多光催化反应活性位点和 PMS 活化位点，增加了体系中活性自由基的数量；当催化剂添加量增加至 1.25 g/L 时，BPA 的降解率略有降低，这是由于高浓度的催化剂对光催化过程造成了遮蔽效应，降低了体系的反应速率。



(a) Removal of BPA with different systems　　(b) Kinetic curves with different systems

(c) Removal of BPA by NGK-X　　(d) Kinetic curves by NGK-X

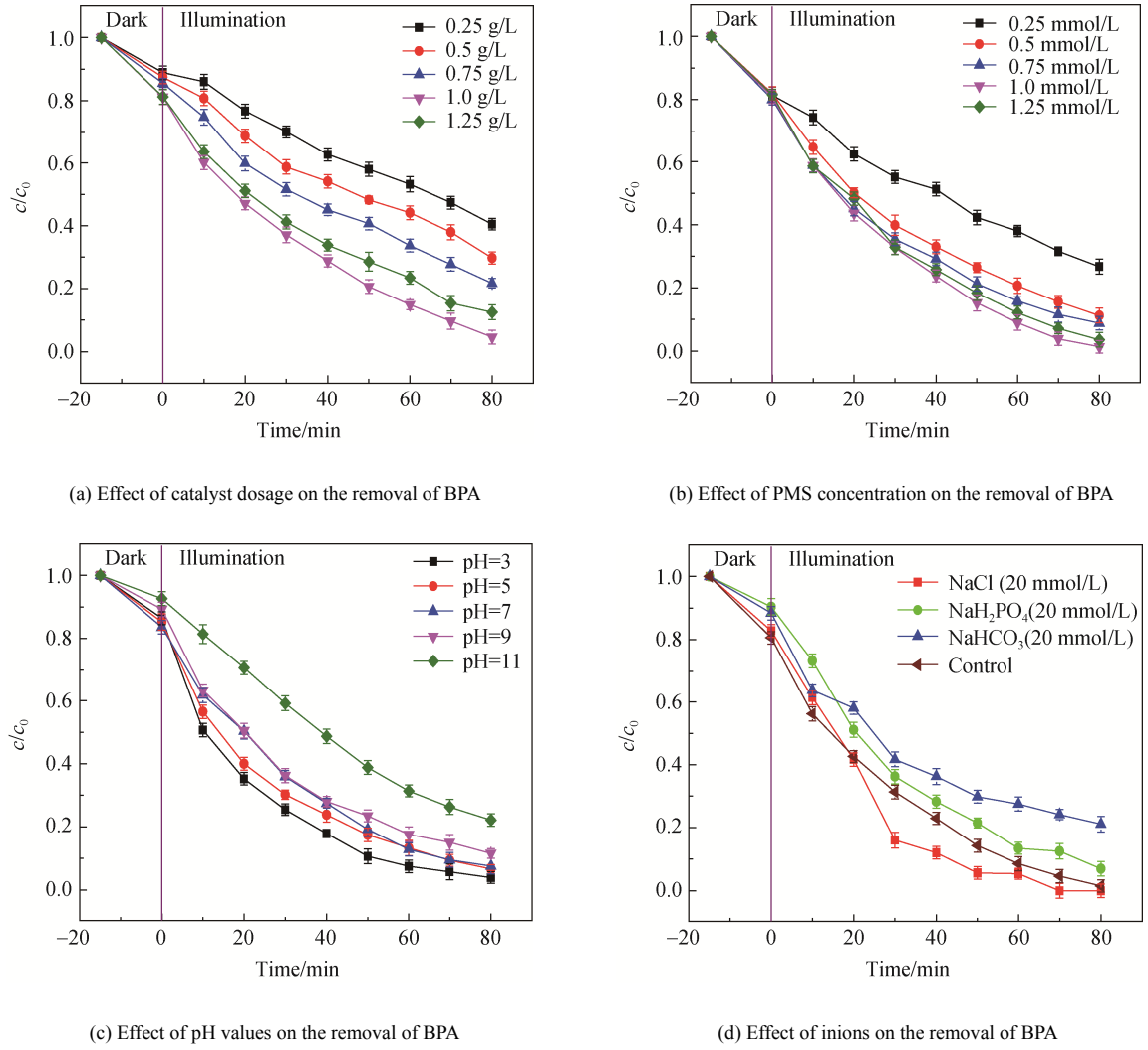
图 6　不同体系中 NGK-10:1 对 BPA 的降解效果及准一级动力学曲线，NGK-X 对 BPA 的降解效果及准一级动力学曲线

Fig. 6　Removal of BPA and linear transform ln(C_0/C) of the kinetic curves of BPA with different systems, the removal of BPA and linear transform ln(C_0/C) of the kinetic curves of BPA by NGK-X

PMS 添加量对体系催化效果的影响规律如图 7b 所示。当 PMS 添加量增加到 1.0 mmol/L 时，BPA 的降解率由 73.7%增至 98.6%，这是由于 PMS 添加量增加提升了活性自由基的产生量；但 PMS 浓度过高时会导致自消耗反应加剧[22]，PMS 添加量增至 1.25 mmol/L 时，BPA 降解率略有下降。因此，确定反应体系中适宜的催化剂与 PMS 添加量分别为 1.0 g/L、1.0 mmol/L。

从图 7c 可以发现，在 pH 值为 3～11 范围内，体系对 BPA 的降解率维持在 78%以上，表明该体系 pH 值适用范围广。当 pH 值为酸性或中性时，BPA 的降解效率较快，80 min 内可达到 90%以上的降解率；而当 pH 值增加至 11 时，BPA 的降解受到显著抑制，降解率降至 78%，说明酸性或中性条件有利于 BPA 降解，碱性条件则会抑制降解反应。其原因主要分为以下几个方面：1) 酸性环境有利于光生电子与 O_2 发生反应，提升了电子空穴对的分离效率，同时产生更多 $O_2^{\bullet-}$[23]；2) 酸性条件下 HSO_5^-、BPA_2^- 与 NGK-10:1 之间的静电吸引力有利于催化剂与 PMS、BPA 分子之间产生更有效接触；3) 碱性环境下 PMS 分子的自消耗反应加剧，同时 HSO_5^-、BPA_2^- 与 NGK-10:1 之间较强的静电斥力进一步抑制了催化剂的降解效果[24]。

由图 7d 可见，Cl^-对 BPA 的降解具有促进作用，这是由于低浓度的 Cl^-可以与 $SO_4^{\bullet-}$发生反应生成 •Cl，增加了体系中活性基团的种类。而 HCO_3^-及 $H_2PO_4^-$的加入降低了 BPA 的降解效率。一方面，HCO_3^-及 $H_2PO_4^-$的加入提升了体系的 pH 值；另一方面，HCO_3^-与 $SO_4^{\bullet-}$和•OH 之间存在较高亲和力，导致 $SO_4^{\bullet-}$和•OH 被消耗，生成低反应活性的$\bullet CO_3^-$和$\bullet H_2PO_4$，最终导致 BPA 降解率下降[25−26]。



(a) Effect of catalyst dosage on the removal of BPA

(b) Effect of PMS concentration on the removal of BPA

(c) Effect of pH values on the removal of BPA

(d) Effect of inions on the removal of BPA

图 7 NGK-10:1 添加量、PMS 添加量、初始 pH 值及不同阴离子对 BPA 降解率的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage, effect of PMS concentration, effect of pH values, effect of inions (20 mmol/L) on the removal of BPA

2.7 反应机理

光/过硫酸盐催化降解过程中，通常会产生 $SO_4^{\bullet-}$、•OH、$O_2^{\bullet-}$等活性自由基和非活性自由基($^1O_2$)。为了考察这些自由基对降解过程的影响，实验采用 L-组氨酸、甲醇、叔丁醇和对苯醌分别作为 $^1O_2$、•OH/$SO_4^{\bullet-}$、•OH 以及 $O_2^{\bullet-}$的淬灭剂。由图 8 可见，甲醇和叔丁醇加入悬浮液后，BPA 的降解率略有降低，表明•OH 和 $SO_4^{\bullet-}$对体系的催化活性影响较小。当加入 10 mmol/L 的 L-组氨酸后，BPA 的降解率降至 35%，表明非活性自由基催化机制占主导地位；另一方面，对苯醌的淬灭效果优于甲醇和叔丁醇，80 min 内仅有 57%的 BPA 被降解，表明 $O_2^{\bullet-}$作为次要氧化活性物种参与了 BPA 的降解。综上所述，自由基和非活性自由基催化机制都存在于体系中，其中非活性自由基起主要氧化降解作用。

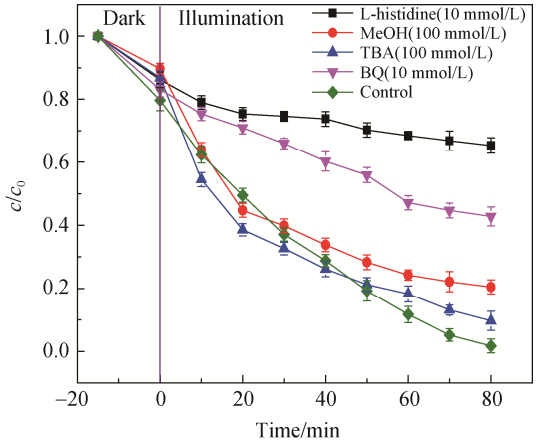


图 8 不同淬灭剂对 NGK-10:1 降解 BPA 的影响

Fig. 8 Removal rate of BPA in the presence of L-histidine, MeOH, TBA and BQ under visible light

根据前述研究结果，可以总结出 NGK-10:1 复合材料光/过硫酸盐催化降解 BPA 的反应机理：一

方面，NGK-10:1 在可见光照射后，价带电子被激发至导带位置并形成电子-空穴对(e^--h^+)，其中 e^-与 O_2 反应生成 $O_2^{\bullet-}$，h^+与 H_2O 反应生成•OH。由于氮空位的存在，电子-空穴对的分离效率大幅提升，并促使 e^-与 PMS 结合，生成 $SO_4^{\bullet-}$[式(1)~式(4)]。另一方面，高岭石的富羟基表面促进了 PMS 的自分解反应[21]，生成大量 $^1O_2$，同时 $O_2^{\bullet-}$与溶液中的 H^+ 反应生成 $^1O_2$[式(5)~式(8)]，$^1O_2$、$SO_4^{\bullet-}$、•OH 和 $O_2^{\bullet-}$共同实现了 BPA 的高效降解。

$$\mathrm{NGK-10:1}+h\nu \rightarrow \mathrm{NGK-10:1}(e^- + h^+) \quad (1)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \quad (2)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ \quad (3)$$

$$e^- + HSO_5^- \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^- \quad (4)$$

$$h^+ + O_2^{\bullet-} \rightarrow {}^1O_2 \quad (5)$$

$$O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + {}^1O_2 \quad (6)$$

$$HSO_5^- \rightarrow SO_5^{2-} + H^+ \quad (7)$$

$$HSO_5^- + SO_5^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + HSO_4^- + {}^1O_2 \quad (8)$$

3　结论

1) 通过 $NaBH_4$ 热还原法实现了 g-C_3N_4/高岭石表面氮缺陷调控，当 GK/$NaBH_4$ 的质量比为 10:1 时，所制备的复合材料具有最优的 BPA 降解性能，优化条件下制备的样品 NGK-10:1 对 BPA 的降解效率分别为 g-C_3N_4 和氮空位 g-C_3N_4 的 9.98 倍和 5.72 倍。

2) 高岭石作为催化剂载体使得复合材料具有较高的比表面积和孔体积，有助于催化剂暴露出更多反应活性位点并提高催化性能，降低材料的生产成本，同时有利于构建对 BPA 污染物的高效吸附-降解体系；此外，氮空位的引入促进了复合材料电子–空穴对分离，同时氮空位捕获的电子可以参与 PMS 的活化反应，进而通过光/过硫酸盐协同催化反应提升复合材料对 BPA 的降解效能。

3) 自由基和非活性自由基催化机制都存在于该复合材料对 BPA 的降解体系中，其中非活性自由基起主要氧化降解作用。

参考文献:

[1] FANG L, GUO H H, FANG W S, et al. $BaTa_2V_2O_{11}$: A novel low fired microwave dielectric ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(13): 3765–3770. FANG Z, HU Y, CHENG J, et al. Continuous removal of trace bisphenol A from water by high efficacy TiO_2 nanotube pillared graphene-based macrostructures in a photocatalytically fluidized bed [J], Chem Eng J, 2019, 372: 581–589.

[2] 周同娜, 尹海亮. 我国环境水体中双酚 A 存在现状及标准检测方法研究[J], 工业用水与废水, 2020, 51(4): 1–5.
ZHOU Tongna, YIN Hailiang, Ind Water Wastewater (in Chinese), 2020, 51(4): 1–5.

[3] XIAO C, WANG L, HU D, et al. Effects of exogenous bisphenol A on the function of mitochondria in root cells of soybean (Glycine max L.) seedlings [J], Chemosphere, 2019, 222: 619–627.

[4] ZHOU Q, WANG Y, XIAO J, et al. Adsorption and removal of bisphenol A, α-naphthol and β-naphthol from aqueous solution by Fe_3O_4@polyaniline core–shell nanomaterials [J], Synthetic Met, 2016, 212: 113–122.

[5] XIONG T, CEN W, ZHANG Y, et al. Bridging the g-C_3N_4 interlayers for enhanced photocatalysis [J], ACS Catal, 2016, 6: 2462–2472.

[6] 左士祥, 吴红叶, 刘文杰, 等. 凹凸棒石/g-C_3N_4/$LaCoO_3$ 复合材料的制备及其光催化脱硫性能[J], 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 753–760.
ZUO Shixiang, WU Hongye, LIU Wenjie, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 753–760.

[7] JIANG J, WANG X, LIU Y, et al. Photo-Fenton degradation of emerging pollutants over Fe-POM nanoparticle/porous and ultrathin g-C_3N_4 nanosheet with rich nitrogen defect: Degradation mechanism, pathways, and products toxicity assessment [J], Appl Catal B-Environ, 2020, 278: 119349.

[8] SUN Z, ZHANG X, DONG X, et al. Hierarchical assembly of highly efficient visible-light-driven Ag/g-C_3N_4/kaolinite composite photocatalyst for the degradation of ibuprofen [J]. Journal of Materiomics, 2020, 6(3): 582–592.

[9] LAI X, NING X, CHEN J, et al. Comparison of the Fe^{2+}/H_2O_2 and Fe^{2+}/PMS systems in simulated sludge: Removal of PAHs, migration of elements and formation of chlorination by-products [J], J Hazard Mater, 2020, 398: 122826.

[10] SUN H, YANG X, ZHAO L, et al. One-pot hydrothermal synthesis of octahedral CoFe/$CoFe_2O_4$ submicron composite as heterogeneous catalysts with enhanced peroxymonosulfate activity [J], J Mater Chem A, 2016, 4: 9455-9465.

[11] ZHANG T, ZHU H, CROUÉJ P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable $CuFe_2O_4$ spinel in water: efficiency, stability, and mechanism [J], Environ Sci Technol, 2013, 47: 2784–2791.

[12] ACHOLA L, GHEBREHIWET A, MACHARIA J, et al. Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation on cobalt doped mesoporous iron oxide for orange II degradation [J], Appl Catal B-Environ, 2020, 263: 118332.

[13] 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(31): 1801353.

[14] CHEN P, GOU Y, NI J, et al. Efficient Ofloxacin degradation with Co(Ⅱ)-doped MoS_2 nano-flowers as PMS activator under visible-light irradiation [J], Chem Eng J, 2020, 401: 125978.

[15] YANG C, XUE Z, QIN J, et al. Heterogeneous structural defects to prompt charge shuttle in g-C_3N_4 plane for boosting visible-light photocatalytic activity [J], Appl Catal B-Environ, 2019, 259: 118094.

[16] HU C, TSAI W, WEI W, et al. Hydroxylation and sodium intercalation on g-C_3N_4 for photocatalytic removal of gaseous formaldehyde [J]. Carbon, 2021, 175: 467–477.

[17] WANG M, JIN C, KANG J, et al. CuO/g-C_3N_4 2D/2D heterojunction photocatalysts as efficient peroxymonosulfate activators under visible light for oxytetracycline degradation: Characterization, efficiency and

mechanism [J]. Chem Eng J, 2020, 128118.

[18] GHOSH U, MAJUMDAR A, PAL A. 3D macroporous architecture of self-assembled defect-engineered ultrathin g-C_3N_4 nanosheets for tetracycline degradation under LED light irradiation [J]. Mater Res Bull, 2021, 133: 111074.

[19] YU H J, SHI R, ZHAO Y X, et al. Alkali-Assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J], Adv. Mater, 2017, 29: 1605148.

[20] 黄娟娟，杜建梅，杜海威, 等. 氨氛围热处理 g-C_3N_4 控制 N 空位浓度提高光催化制氢性能 [J], 物理化学学报, 2020, 36 (7): 1905056.
HUANG Juanjuan, DU Jianmei, DU Haiwei, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2020, 36 (7): 1905056.

[21] 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], Appl Catal B-Environ, 2019, 247: 10–23.

[22] DING M, CHEN W, XU H, et al. Novel α-Fe_2O_3/MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic acid [J], J Hazard Mater, 2020, 382: 121064.

[23] 盛寒祯, 尤宏, 柳锋, 等. 可见光驱动下氧掺杂氮化碳活化过硫酸盐降解罗丹明 B [J], 环境科学学报, 2020, 40(8): 2708–2714.
SHENG Hanzhen, YOU Hong, LIU Feng, et al. J Environ Sci-China (in Chinese), 2020, 40(8): 2708–2714.

[24] ZHANG S, SONG S, GU P, et al. Visible-light-driven activation of persulfate over cyano and hydroxyl group co-modified mesoporous g-C_3N_4 for boosting bisphenol A degradation [J], J Mater Chem A, 2019, 7: 5552–5560.

[25] 钱思佳, 蒲生彦, 杨顺美. FeS/过硫酸盐体系元素价态转化及其降解有机物机制 [J], 化工进展, 2020, 39(7): 2817–2827.
QIAN Sijia, PU Shengyan, YANG Shunmei. Prog Chem (in Chinese), 2020, 39(7): 2817–2827.

[26] JIANG J, WANG X, ZHANG C, et al. Porous 0D/3D $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 accelerate emerging pollutant degradation in PMS/vis system: degradation mechanism, pathway and toxicity assessment[J]. Chem Eng J, 2020, 397: 125356.