



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202108170 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

伍倩, 于芹芹, 戴友芝. CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 复合光催化材料的制备及其对双酚 A 的降解性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(1): 101-111.
[WU Qian, YU Qinqin, DAI Youzhi. Preparation of CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its degradation performance of bisphenol A[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(1): 101-111.]

CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 复合光催化材料的制备及其对双酚 A 的降解性能

伍倩, 于芹芹, 戴友芝[✉]

湘潭大学环境与资源学院, 湘潭 411100

摘要 采用溶剂热法和原位沉淀法制备了 CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 三元复合光催化剂, 通过 SEM、TEM、XRD、FT-IR、XPS、BET 等手段对其进行了表征; 以 BPA 为目标污染物, 考察了 pH、BPA 初始浓度、催化剂投加量及光照强度等因素对 BPA 去除效果的影响; 同时, 对该三元复合催化剂光催化降解 BPA 的机制进行了探讨。结果表明, CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 在反应 60 min 时对 BPA 的去除率可以达到 100%, 分别为 g-C₃N₄、Ag₃PO₄、Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 的 7.74、2.09 和 1.38 倍; 光催化降解 BPA 的最佳反应条件为: pH 为 11、污染物质量浓度为 5 mg·L⁻¹、催化剂投加量为 1 g·L⁻¹、光照强度为 500 W; 在光催化降解 BPA 的过程中, 主要反应活性物种为 ·O₂⁻ 和 h⁺。基于 GC-MS 对反应过程中间产物的检测结果, 推测出 BPA 可能的 2 种降解路径: 一是 BPA 先转化为单环有机物, 再转化为二氧化碳和水; 二是 BPA 经活性物种直接开环形成简单烷烃, 最后氧化成二氧化碳和水。

关键词 CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄; 光催化; 双酚 A; 废水处理

近年来, 内分泌干扰化合物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 对人类健康和环境安全的负面影响受到极大关注^[1-3]。双酚 A (bisphenol A, BPA) 作为一种具有代表性的环境内分泌干扰物质, 即使以痕量水平进入水体, 也可通过生物积累对人体造成危害^[4]。由于传统的物理吸附、生物降解等废水处理方法难以对 BPA 实现高效降解, 因此, 迫切需要寻求一种高效且无二次污染的方法去除 BPA, 光催化技术则具有这种潜在优势。

光催化氧化技术的关键是光催化剂。在众多催化剂中, g-C₃N₄ 因其禁带宽度窄 (2.7 eV)、稳定性高、成本低廉和毒性低成为国内外研究者高度重视的材料^[5]。但 g-C₃N₄ 比表面积小、光生电子和空穴复合效率高, 严重影响了其光催化活性, 对其进行改性或与其他半导体复合构建异质结是提高光催化性能的有效方式^[6]。SINGH 等^[7] 制备了 SnO₂/g-C₃N₄ 复合材料, 光反应 1.5 h 后对罗丹明 B 的去除率可达 98.73%。WANG 等^[8] 合成了 ZnO/g-C₃N₄ 异质结, 促进了光生电荷的产生和分离, 在可见光下降解四氯苯酚的光催化活性增强。BI 等^[9] 制备了 g-C₃N₄/TNTs 复合材料, 在可见光下降解罗丹明 B 的性能得到大幅提升, 这归因于构建了直接 Z 型异质结。磷酸银因具有较高的量子产率 (高达 90%), 表现出优异的光催化氧化能力, 但其实际应用受到光腐蚀和溶解度低的影响^[10]。基于 g-C₃N₄ 的高稳定性以及 Ag₃PO₄ 的高量子产率, 将 Ag₃PO₄ 与 g-C₃N₄ 复合构筑异质结, 既能提高

收稿日期: 2021-08-28; 录用日期: 2021-11-18

基金项目: 社会发展领域重点研发项目 (2018SK2021)

第一作者: 伍倩 (1997—), 女, 硕士研究生, 1448500701@qq.com; ✉通信作者: 戴友芝 (1956—), 女, 学士, 教授, daiyouzhi202@163.com

光催化效率,又可以解决 Ag_3PO_4 容易光腐蚀的问题。RAEISI-KALLIABADI 等^[11]研究了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解利福平; HU 等^[12]研究了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解甲基橙和四环素; WANG 等^[13]研究了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解罗丹明 B。这些研究结果表明,将 Ag_3PO_4 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合,可增加对可见光的吸收并可产生更多的活性位点,从而促进光生电子-空穴对的分离和传输,还可增强对可见光的吸收,使得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性优于单一的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。有研究者发现,在光催化剂中加入小尺寸的石墨相氮化碳量子点(CNQDs)可以提高光催化性能^[14-16]。因此,本研究利用 CNQDs 进一步修饰 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,采用溶剂热法和原位沉淀法制备了一系列不同质量比的 CNQDs/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料;通过 XRD、SEM、FT-IR、XPS、TEM、BET 等分析手段表征了材料的晶型结构、微观形貌及其化学价态;此外,考察了这些复合材料降解 BPA 的光催化活性和稳定性、主要活性物种和关键中间产物,以期开发新型光催化剂和建立双酚 A 降解方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂:三聚氰胺、硝酸银、磷酸氢二钠(国药控股化学试剂有限公司);硝酸和硫酸(湖南惠宏试剂有限公司);无水乙醇、对苯醌、乙二胺四乙酸二钠、叔丁醇(天津光复科技发展有限公司);无水甲醇、氢氧化钠(天津市科密欧化学试剂有限公司);双酚 A(阿拉丁试剂有限公司)。上述实验药品均为分析纯,实验用水为超纯水。

仪器:X射线衍射仪(D/Max 2500,日本理学公司);X射线光电子能谱(K-Alpha,美国赛默飞公司);场发射电子显微镜(JSM-6610LV,日本电子株式会社);气相色谱-质谱联用仪(7980B-5977,美国安捷伦科技有限公司);高分辨透射电子显微镜(Tecna G2F20,美国 FEI 公司);傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380,美国 Thermo 公司);比表面积-孔径分析仪(NOVA-2200c,美国 Quantachrome 公司);高效液相色谱(AJL-1260,美国安捷伦科技有限公司)。

1.2 材料制备

采用二次煅烧法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$:将三聚氰胺放入马弗炉煅烧,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 $520\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h;继续升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 3 h;研磨过筛,得到淡黄色固体即为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,标记为 CN。取 2 g 制备好的块状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,加入硝酸和硫酸酸化,超声剥离 20 h 后,洗涤数次以去除酸,干燥得到超薄 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。取 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片 1 g 于 70 mL 超纯水中,超声分散 1 h 后转移至高压反应釜, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h,得到 CNQDs 溶液。

采用原位沉积法和溶剂热法制备 CNQDs/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$:将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分散在超纯水中超声 60 min,加入硝酸银和磷酸氢二钠溶液,搅拌 3 h 后离心干燥,得到二元复合光催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$,标记为 ACN。取 1 g 的 ACN,加入 30 mL CNQDs 和 40 mL 无水乙醇,置于高压反应釜中 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h,干燥后制得三元复合光催化剂 CNQDs/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$,标记为 CACN。通过改变 Ag_3PO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量百分比制备了一系列复合光催化剂,标记为 CACN-x(其中 $x=10、20、30、40、50$)。

1.3 实验与分析方法

取 50 mL $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA 溶液于比色管中。然后加入制备的不同光催化材料($0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),放置光化学反应仪中,先暗反应 30 min,再开启氙灯光反应 120 min。实验过程中在每个设定的固定时间节点用 5 mL 注射器取 2 mL 溶液样品,经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后得到上清液,通过高效液相色谱测定 BPA 的残留浓度。光反应结束后将剩余溶液收集起来,洗涤离心后烘干,用于后续重复实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

1) XRD 分析。图 1(a)表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有位于 12.8° 和 27.3° 的 2 个特征峰,分别对应纯氮化碳的

(100) 和 (002) 晶面 (PDF 78-1747)^[17-18]。图 1(d) 为纯 Ag₃PO₄ 的 XRD 图。其中所有衍射峰的位置和相对强度都可以归属为立方相磷酸银的晶面特征峰 (PDF 70-0702)^[19]。在图 1(b) 和图 1(c) 中的 ACN 和 CACN 中均出现了 g-C₃N₄ 和 Ag₃PO₄ 的衍射峰, 峰的位置几乎没有变化, 此外, 没有出现其他物质的衍射峰。这说明 Ag₃PO₄ 成功地负载在 g-C₃N₄ 上面, 且 CNQDs 的加入没有导致材料的各组分之间发生化学反应生成其他物质, 故样品的晶体结构保持不变。

2) SEM 分析。由图 2(a) 和图 2(b) 可知, g-C₃N₄ 表现为典型的片层状紧密堆积结构; Ag₃PO₄ 呈现出规则球状颗粒结构, 直径约为 100~500 nm, 颗粒间有明显的粘连现象。由图 2(c) 可以看出, 磷酸银颗粒已经均匀覆盖在氮化碳的片层结构上, 且磷酸银的直径远小于氮化碳, 磷酸银颗粒填充在氮化碳表面以及空隙中。由于 CNQDs 尺寸极小, 故在 TEM 图中才能观察到。

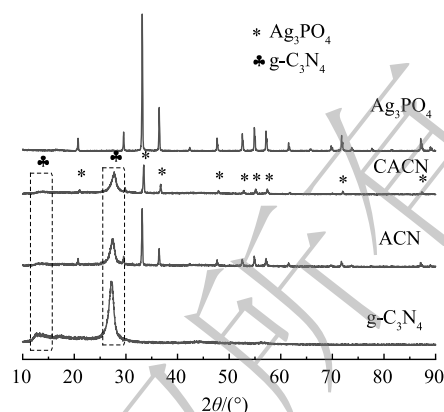


图 1 g-C₃N₄、ACN、CACN 和 Ag₃PO₄ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of g-C₃N₄, CAN, CACN and Ag₃PO₄

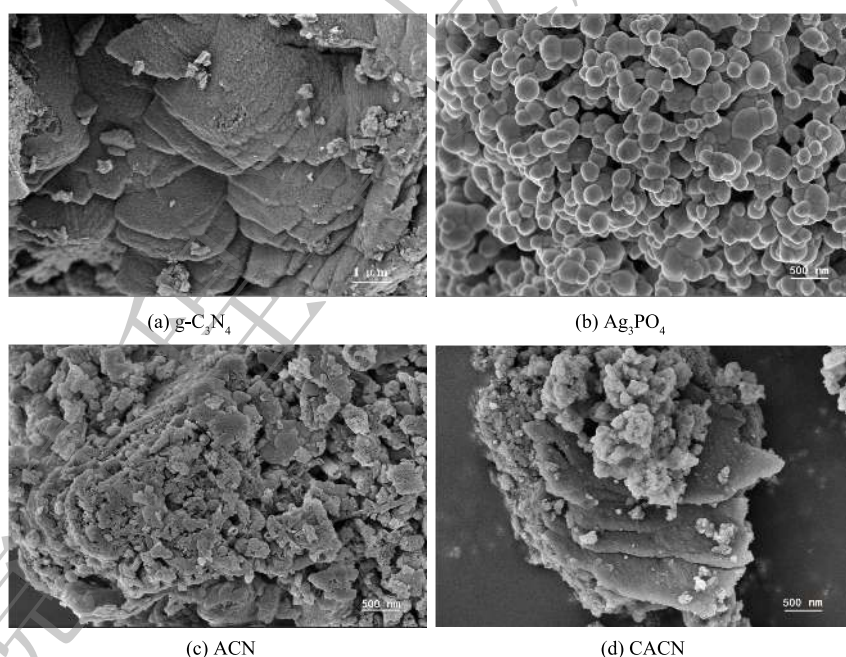


图 2 g-C₃N₄、Ag₃PO₄、ACN 和 CACN 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of g-C₃N₄、Ag₃PO₄、ACN and CACN

3) TEM 分析。从图 3 可以看出, CNQDs 直径为 3~7 nm, 且在溶液中分布较均匀, CNQDs 的 HRTEM 图中显示量子点内的晶格条纹呈平行状, 其晶格间距为 0.334 nm, 与氮化碳量子点的 (002) 平面一致 (JCPDS87-1526)^[14,20]。由 CACN 的 TEM 图可以看到 CNQDs 和 Ag₃PO₄ 已均匀负载在 g-C₃N₄ 上。

4) FTIR 分析。由图 4 可知, 位于 558 cm⁻¹ 和 1 015 cm⁻¹ 处的 2 个特征峰, 主要与 P-O 键的伸缩振动有关^[21]。在 808 cm⁻¹ 处的尖吸收峰来源于 g-C₃N₄ 中 s-三嗪环的呼吸振动, 位于 1 241 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于 C—N 单键的伸缩振动, 在 1 321、1 461 和 1 574 cm⁻¹ 处的吸收峰来源于 C—N—C 的

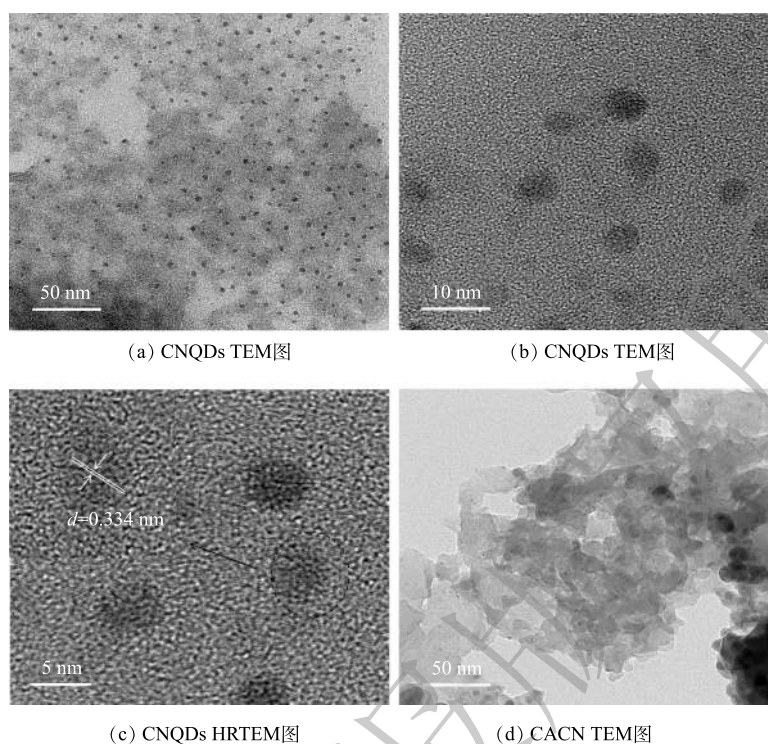


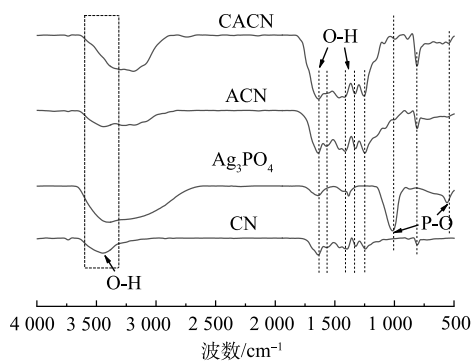
图3 CNQDs和CACN的TEM图谱

Fig. 3 TEM images of CNQDs and CACN

伸缩振动, 在 1638 cm^{-1} 处的特征峰来自 $\text{C}=\text{N}$ 双键的伸缩振动^[22-23]。以上这些结果均证明, CACN复合材料已成功制备。

5) XPS分析。图5(a)中含有Ag、C、N、O和P等元素, 并且尚未检测到其他元素的存在。图5(b)中Ag元素有2个特征峰 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$, 结合能分别为 368.16 eV 和 374.15 eV , 表明Ag元素是以 Ag^+ 形式存在于复合材料中^[24]。由图5(c)中的 $\text{C}1s$ 图谱可见, 结合能位于 284.85 eV 和 288.17 eV 的2个主峰分别与 $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{N}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ 以及 $\text{C}-\text{N}_3$ 的特征峰吻合^[25]。由图5(d)可知, $\text{N}1s$ 的结合能为 398.75 eV 的特征峰可以归因于 $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ 官能团的存在, 结合能位于 400.72 eV 的特征峰则可能与 $\text{N}-\text{C}_3$ 的存在有关^[23]。如图5(e)所示, $\text{O}1s$ 的2个分峰, 一处结合能位于 530.56 eV 的峰代表了 Ag_3PO_4 中的 O^{2-} 的峰, 另外一处结合能为 532.15 eV 的峰代表了 $-\text{OH}$ 官能团, 证明CNQDs中存在羧酸根基团^[26]。图5(f)中 $\text{P}2p$ 的电子轨道区域图谱中的特征峰只有1个, 其结合能在 133.29 eV , 与文献中记载 PO_4^{3-} 中 P^{5+} 的特征峰的位置相吻合^[27]。以上XPS表征结果表明, CACN复合材料已成功合成。

6) BET分析。由图6可以看出, 图中曲线的趋势符合IV型等温线, 这与中孔材料的特性一致。由表1可见, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 、ACN和CACN的比表面积分别为 28.301 、 9.641 、 105.190 、 $117.759\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。纯 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的比表面积较小, 磷酸银的加入在很大程度上增加了氮化碳材料的比表面积。而引入CNQDs后, 相比于ACN, CACN的比表面积增加了1.2倍, 但孔径略微有所减小,

图4 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 、ACN和CACN的FT-IR图谱Fig. 4 FT-IR spectra of $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , ACN and CACN

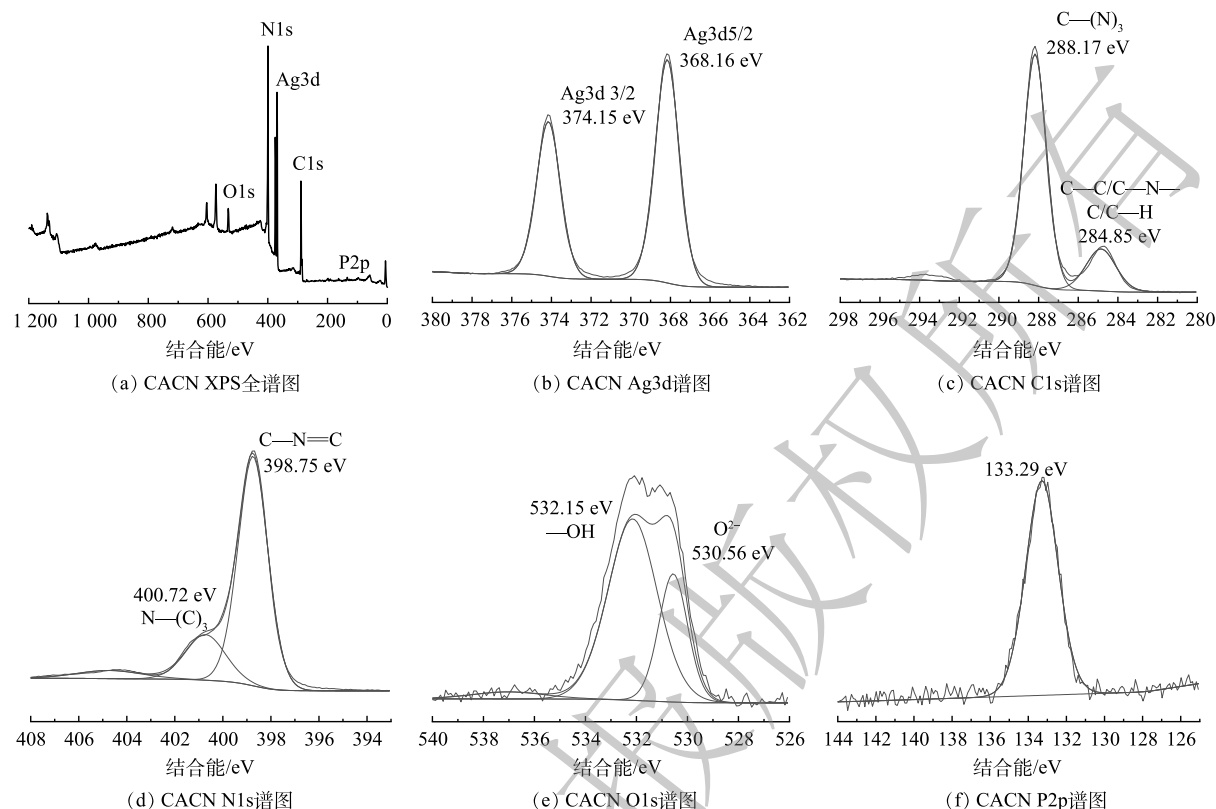


图 5 CACN 的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectra of CACN

这可能是由于 CNQDs 的加入引起了阻塞效应。比表面积的增加,能提供的活性位点也会随之增加,进而可提高复合材料的光催化活性。

7) 光吸收特性分析。由图 7 可知,不同光催化材料在可见光和紫外区域都表现出良好的吸光性能, g-C₃N₄ 的吸收边缘在 470 nm 处, Ag₃PO₄ 的吸收边缘在 540 nm 处。相比于纯 g-C₃N₄ 和 ACN, CACN 的光吸收范围更广,峰强度更高。

2.2 不同体系对 BPA 降解效果

由图 8 可知,如果不添加光催化剂,在可见光照射下, BPA 浓度几乎不变化,其自分解效应可以忽略。由图 8(a) 可知,加入了 CNQDs 之后, 60 min 内 CACN 对 BPA 的去除率可达到 100%。同一时间内 g-C₃N₄、Ag₃PO₄ 和 ACN 对 BPA 降解率分别为 12.91%、47.84% 和 72.84%。由图 8(b) 可知,除 CACN-10 外,三元复合催化剂 CACN-x(x=20、30、40、50)60 min 内对 BPA 的降解效果分别为 100%、98.55%、90.30%、86.71%,反应 120 min 后降解效果均达到 100%。

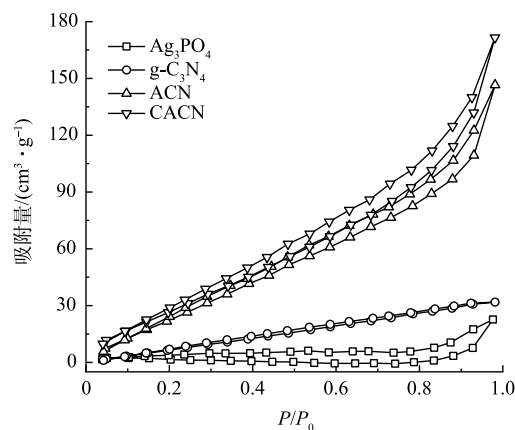
图 6 N₂ 吸附-脱附等温线图Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms

表 1 不同材料的比表面积、孔径、孔容

Table 1 Specific surface area, pore size and capacity of different materials

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
g-C ₃ N ₄	28.301	16.694	0.042
Ag ₃ PO ₄	9.641	20.852	0.036
ACN	105.190	18.637	0.211
CACN	117.759	18.446	0.247

说明 CNQDs 的加入可以为反应提供更多活性位点, 提高体系的光催化活性。

2.3 不同因素对 BPA 降解效果的影响

从图 9(a)可以看出, 当 pH 为 3 时, 光照 120 min 后 BPA 的去除率为 57.63%; 随着 pH 逐渐升高, 催化体系对 BPA 的降解效果不断增强, 当 pH 为 11 时降解效果最好, 90 min 达到 100%。这可能是因为, 在碱性条件下, 电子-空穴对更容易捕获 OH 的电子而生成 ·OH。从图 9(b)可以看出, 当催化剂投加量由 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 BPA 的去除率由 0.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 对 BPA 去除率均可达到 100%。当催化剂投加量较低时, 无法为 BPA 降解提供足够的反应活性位点; 随着催化剂的增加, 活性位点越来越多, 光催化效果也逐渐增强。由图 9(c)可以看出, 当 BPA 初始质量浓度分别为 5、10、20、40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 120 min 后, BPA 降解率分别为 100%、100%、81.02% 和 55.46%。BPA 初始质量浓度越低, 光催化降解越彻底。由图 9(d)可以看出, 当光照强度分别为 300、400 和 500 W 时, 光反应 90 min 后, 对 BPA 降

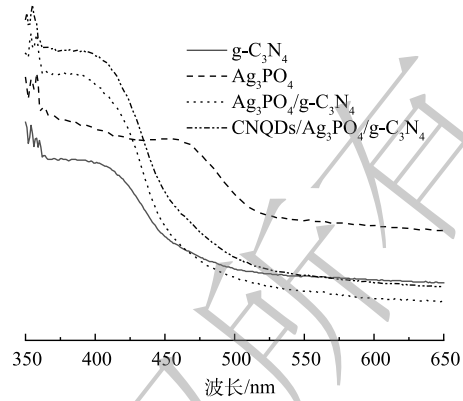
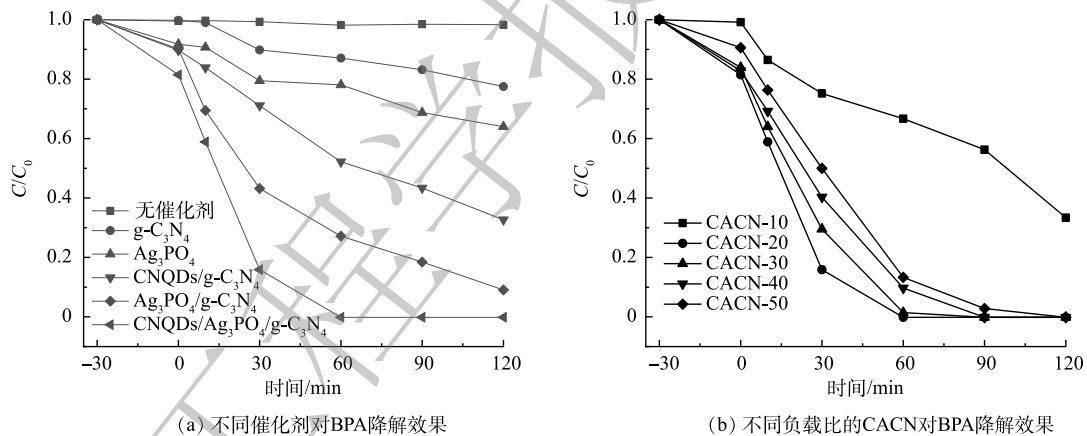
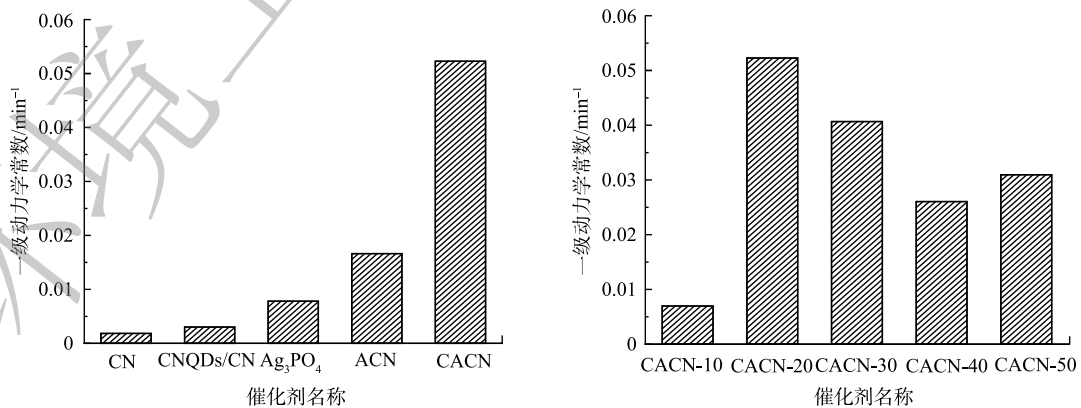


图 7 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 、ACN 和 CACN 的 UV-vis 图谱
Fig. 7 UV-vis spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , ACN, and CACN



(a) 不同催化剂对 BPA 降解效果

(b) 不同负载比的 CACN 对 BPA 降解效果



(c) 不同催化剂的一级动力学常数

(d) 不同负载比的 CACN 的一级动力学常数

图 8 不同催化剂体系对 BPA 降解效果的对比

Fig. 8 Comparison of BPA degradation by different catalyst systems

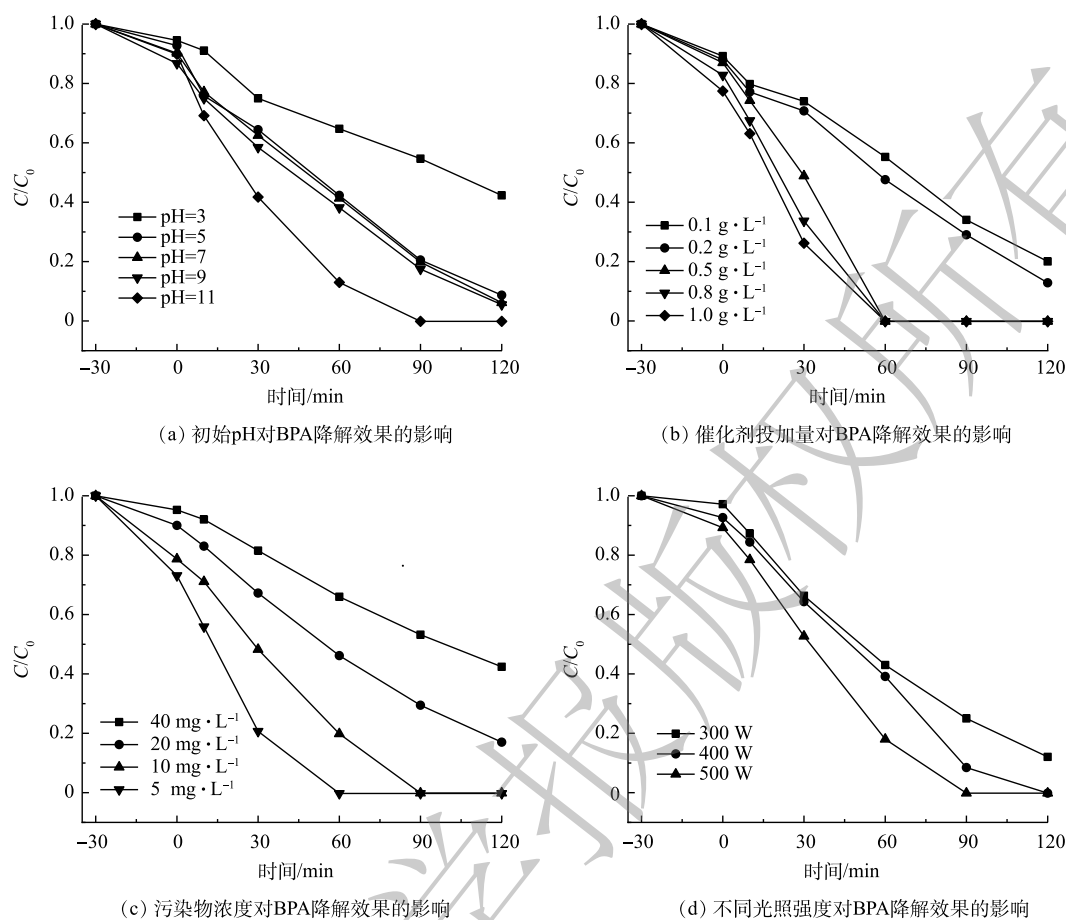


图 9 不同因素对 BPA 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of different factors on BPA degradation effect

解率分别为 75.02%、91.54% 和 100%。这是因为光照强度越高, 复合光催化剂表面的电子-空穴对越多, 降解效率越高, 光催化降解越彻底。

2.4 光催化材料的矿化率和稳定性

在实际应用中, 光催化剂的矿化率以及稳定性至关重要。从图 10(a) 可以看出, 在经过了 30 min 的暗反应和 120 min 的光反应之后, BPA 的矿化率可以达到 49.7%。这表明有 49.7% 的 BPA 被完全转化为二氧化碳和水。此外, 对纯磷酸银、ACN 和 CACN-20 进行光催化循环实验 (图 10(b))。经过 5 次循环后, CACN-20 复合光催化材料对 BPA 的降解率仍然保持在 79.86% (第 1 次降解率为 100%); ACN 变成 55.7% (第 2 次降解率为 90.9%); 纯 Ag₃PO₄ 下降到 28.05% (第 1 次降解率为 67.32%)。以上结果表明, CACN-20 复合材料有较强的光稳定性和可重复利用性。

2.5 光催化机理分析

反应活性物种在有机污染物的光催化降解中起着极其重要的作用。分别选择对苯醌 (BZQ)、叔丁醇 (t-BuOH) 和乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧化物自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和空穴 (h^+) 的淬灭剂, 淬灭剂的浓度均为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。加入不同自由基淬灭剂对 BPA 降解效果的影响如图 11 所示。由图 11 可知, 不添加淬灭剂时, BPA 的去除率可以达到 100%; 加入 t-BuOH 后 BPA 去除率为 80.57%, 表明 t-BuOH 在一定程度上抑制了 BPA 的光降解过程; 添加 BZQ 和 EDTA-2Na 时, BPA 的去除率仅有 7.50% 和 18.36%, 这表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 都是主要的光反应活性物种。以上结果表明, 在光催化降解 BPA 过程中活性物种的贡献顺序为 $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。

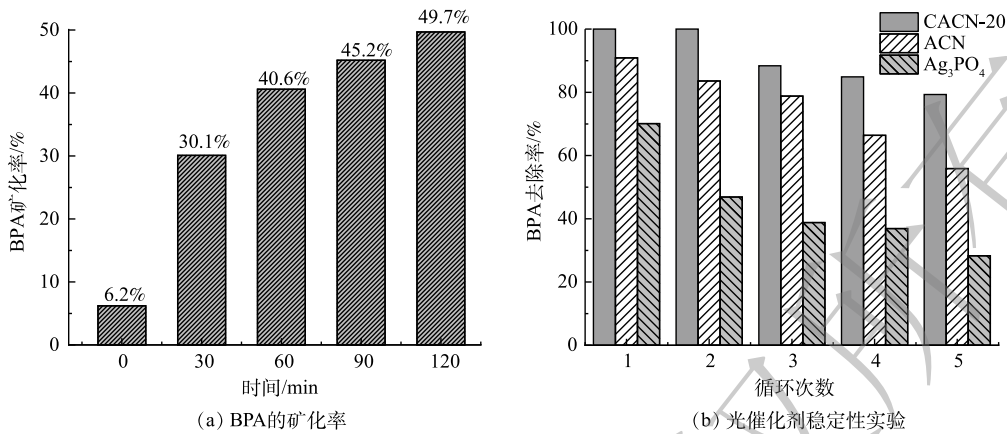


图 10 BPA 的矿化率和光催化剂稳定性实验

Fig. 10 Mineralization rate of the BPA and photocatalyst stability experiment

为了分析各光催化材料电子-空穴对的分离情况，在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸钠溶液中进行了 EIS 测试和瞬态光电流响应测试，结果如图 12 所示。EIS 的电弧半径越小，意味着催化剂表面电荷转移受到的阻力越小，电子转移效率更高。由图 12(a) 可以看出，相比其他 3 种材料，CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 的电阻更弱，意味着其光催化性能更好。这与光催化降解效果一致。由图 12(b) 可以看出，催化剂 CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 相比于纯 g-C₃N₄ 具有更强的光电流密度，说明 CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 光生电子-空穴对的分离效率明显提高。

采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对光催化降解 BPA 过程的中间产物进行定性分

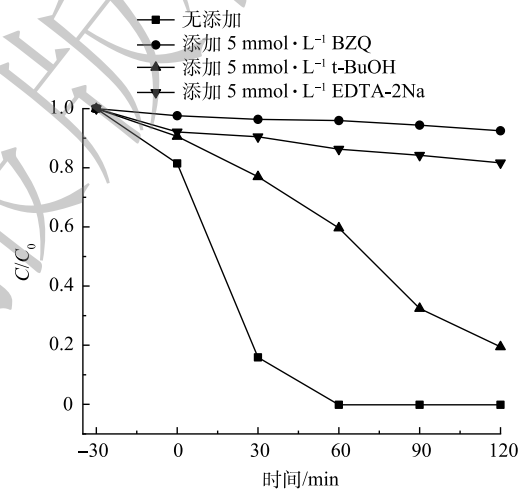


图 11 不同淬灭剂对降解 BPA 效果的影响
Fig. 11 Influence of BPA degradation by different radical scavengers

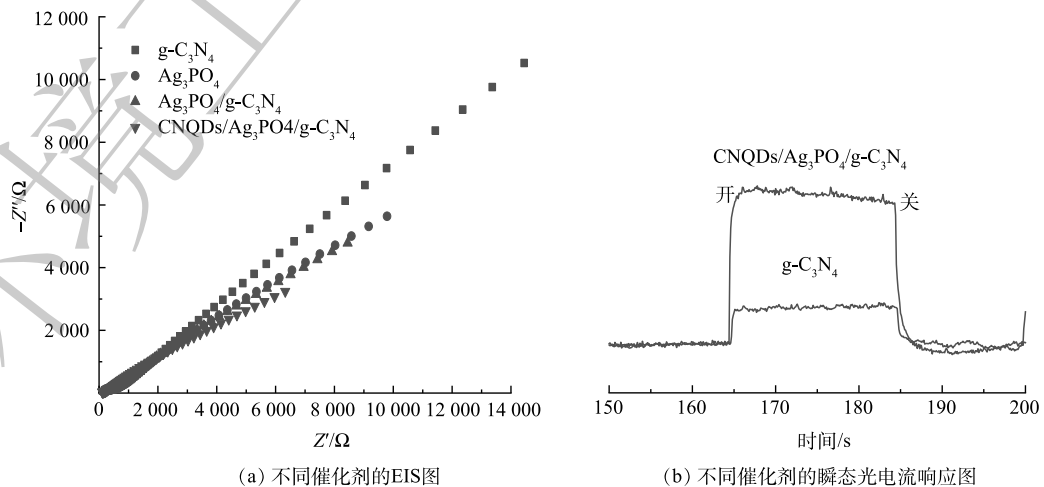


图 12 不同催化剂的 EIS 和瞬态光电流响应图

Fig. 12 EIS and transient photocurrent response of different catalysts

析, 通过与 NIST 17.1 谱库对比, 确定了几种可能的中间产物 (表 2)。根据 GC-MS 测定结果以及自由基淬灭实验结果, 提出在光催化反应过程中 BPA 可能的降解路径 (图 13): 其一, BPA 被吸附到光催化剂表面, $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 可以攻击 BPA 中的 C-C 键生成 4-异丙基苯酚, 然后, 中间产物通过 $\cdot\text{O}_2$ 氧化生成羟基二甲基苯酚, 再氧化成 4-羟基苯二酸, 最终转化为二氧化碳和水; 其二, 活性物种还可以直接将 BPA 开环, 再氧化成简单烷烃, 最终转化成二氧化碳和水。

表 2 BPA 降解中间产物
Table 2 BPA degradation intermediates

编号	名称	化学式	<i>m/z</i>
1	4-异丙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	134
2	羟基-2-甲基苯酚	C ₈ H ₈ O ₂	135
3	2,3,5-三甲基己烷	C ₉ H ₂₀	207
4	异丙苯	C ₉ H ₁₂	120
5	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	85
6	4-羟基苯二酸	C ₇ H ₆ O ₃	206
7	5,7-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	86

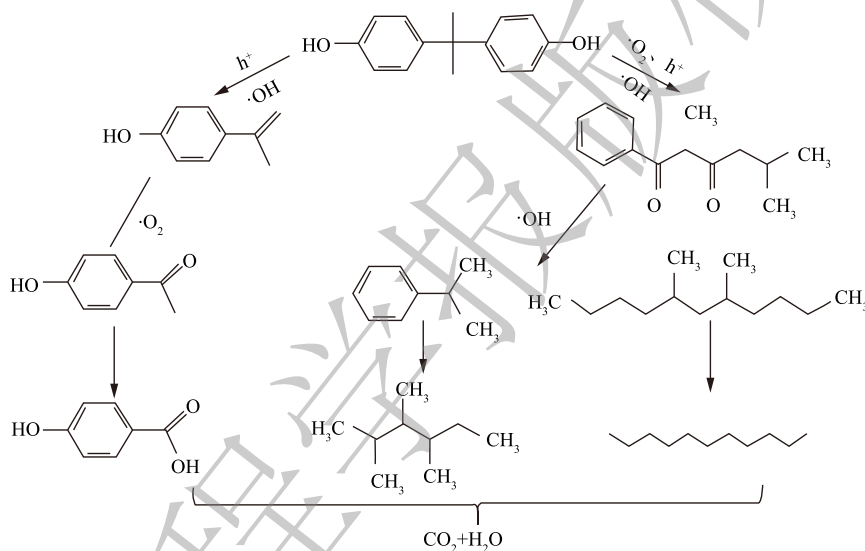


图 13 BPA 可能的光催化降解路径

Fig. 13 Possible photocatalytic degradation pathways of BPA

3 结论

1) 引入 CNQDs 不仅没有改变 g-C₃N₄ 和 Ag₃PO₄ 的物化性质, 且具有较大比表面积, 能为反应提供更多活性位点, 能有效提高光生载流子的分离效率。

2) 三元复合光催化剂 CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 对 BPA 的去除率在 60 min 内可达到 100%, 分别为 g-C₃N₄ 的 7.74 倍、Ag₃PO₄ 的 2.09 倍及 Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 的 1.38 倍, 矿化率达到 49.7%, 且循环使用 5 次后对 BPA 的去除率仍有 79.86%。

3) CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ 光催化降解 BPA 的最佳反应条件为: pH 为 11、污染物质量浓度为 5 mg·L⁻¹、催化剂投加量为 1 g·L⁻¹、光照强度为 500 W。光催化降解过程中主要的活性物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 。推测有 2 种可能的 BPA 降解路径: 一是 BPA 先转化为单环有机物, 再转化为二氧化碳和水; 二是 BPA 经活性物种直接开环形成简单烷烃, 最后氧化成二氧化碳和水。

参考文献

- [1] ARIS A Z, MOHD HIR Z A, RAZAK M R. Metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive removal of selected endocrine disrupting compounds (EDCs) from aqueous solution: A review[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 21: 100796.
- [2] WANG R, MA X, LIU T, et al. Degradation aspects of endocrine disrupting chemicals: A review on photocatalytic processes and photocatalysts[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2020, 597: 117547.
- [3] WANG S, ZHU Z, HE J, et al. Steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in surface water of Bahe River, China: Distribution, bioaccumulation, risk assessment and estrogenic effect on *Hemiculter leucisculus*[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 103-114.
- [4] 胡文兰, 厉志玉, 刘健毅, 等. 杭州市场罐头类食品的双酚A污染调查及其膳食风险评估[J]. *中国食物与营养*, 2013, 19(10): 13-16.
- [5] LI F, TANG M, LI T, et al. Two-dimensional graphene/g-C₃N₄ in-plane hybrid heterostructure for enhanced photocatalytic activity with surface-adsorbed pollutants assistant[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 268: 118397.
- [6] LUO W, CHEN X, WEI Z, et al. Three-dimensional network structure assembled by g-C₃N₄ nanorods for improving visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 255: 117761.
- [7] SINGH J, KUMARI P, BASU S. Degradation of toxic industrial dyes using SnO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Role of mass ratio on photocatalytic activity[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2019, 371: 136-143.
- [8] WANG J, XIA Y, ZHAO H, et al. Oxygen defects-mediated Z-scheme charge separation in g-C₃N₄/ZnO photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-chlorophenol and hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 206: 406-416.
- [9] BI X, YU S, LIU E, et al. Construction of g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays Z-scheme heterojunction to improve visible light catalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125193.
- [10] CHEN X, YU C, ZHU R, et al. Photocatalytic performance and mechanism of Z-scheme CuBi₂O₄/Ag₃PO₄ in the degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation: Effects of pH, H₂O₂, and S₂O₈²⁻[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134643.
- [11] RAEISI-KHEIRABADI N, NEZAMZADEH-EJHIEH A. A Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄ nanocomposite: Its photocatalytic activity and capability for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58): 33381-33395.
- [12] HU Z, LYU J, GE M. Role of reactive oxygen species in the photocatalytic degradation of methyl orange and tetracycline by Ag₃PO₄ polyhedron modified with g-C₃N₄[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 105: 104731.
- [13] WANG H, LEI Z, LI L, et al. Holey g-C₃N₄ nanosheet wrapped Ag₃PO₄ photocatalyst and its visible-light photocatalytic performance[J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 70-77.
- [14] ZHOU J, CAI W, DING J, et al. 0D/1D Z-scheme g-C₃N₄ quantum dot/WO₃ composite for efficient Cr(VI) photoreduction under visible light[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105292.
- [15] YANG S, LIU C, WANG J, et al. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ quantum dots/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} nanospheres composites[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 287: 121347.
- [16] LIN X, XU D, ZHAO R, et al. Highly efficient photocatalytic activity of g-C₃N₄ quantum dots (CNQDs)/Ag/Bi₂MoO₆ nanoheterostructure under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 178: 163-168.
- [17] XU J, YU H, GUO H. Synthesis and behaviors of g-C₃N₄ coupled with La_xCo_{3-x}O₄ nanocomposite for improved photocatalytic activity and stability under visible light[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 105: 342-348.
- [18] CHANG F, ZHENG J, WANG X, et al. Heterojunctioned non-metal binary composites silicon carbide/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 75: 183-192.
- [19] GUO J, DDI Y, CHEN X, et al. Synthesis and characterization of Ag₃PO₄/LaCoO₃ nanocomposite with superior mineralization potential for bisphenol A degradation under visible light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 696: 226-233.
- [20] ZHOU L, TIAN Y, LEI J, et al. Self-modification of g-C₃N₄ with its quantum dots for enhanced photocatalytic activity[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(10): 2617-2623.
- [21] EL MASAUDI H, BENABDALLAH I, JABER B, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu²⁺-doped Ag₃PO₄ nanoparticles[J]. *Chemical Physics*, 2021, 545: 111133.
- [22] RAJALAKSHMI N, BARATHI D, MEYVEL S, et al. S-scheme Ag₂CrO₄/g-C₃N₄ photocatalyst for effective degradation of organic pollutants under visible light[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 132: 108849.
- [23] NIU P, LIU G, CHENG H M. Nitrogen vacancy-promoted photocatalytic activity of graphitic carbon nitride[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(20): 11013-11018.

- [24] SHI H, YANG S, HAN C, et al. Fabrication of Ag/Ag₃PO₄/WO₃ ternary nanoparticles as superior photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation[J]. *Solid State Sciences*, 2019, 96: 105967.
- [25] CUI Y, ZHANG X, GUO R, et al. Construction of Bi₂O₃/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its enhanced visible light photocatalytic performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 203: 301-309.
- [26] CHEN X, LIU Q, WU Q, et al. Incorporating graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots into bulk-heterojunction polymer solar cells leads to efficiency enhancement[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1719-1728.
- [27] MA Z, HUANG X, Xu N, et al. An effective strategy for boosting photoinduced charge separation of Ag₃PO₄ by BiVO₄ with enhanced visible light photodegradation efficiency for levofloxacin and methylene blue[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 229: 117986.
- (责任编辑: 曲娜)

Preparation of CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite photocatalyst and its degradation performance of bisphenol A

WU Qian, YU Qinqin, DAI Youzhi*

School of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China

*Corresponding author, E-mail: daiyouzhi202@163.com

Abstract The CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ ternary composite photocatalyst was prepared by solvothermal method and in-situ precipitation method, and it was characterized by SEM, TEM, XRD, FT-IR, XPS, BET and other ways; BPA was the target pollutant, the effects of factors such as pH, BPA concentration, catalyst dosage and light intensity on BPA removal were investigated; at the same time, the mechanism of photocatalytic degradation of BPA by the ternary composite catalyst was discussed. The results showed that 100% removal rate of BPA occurred in 60 minutes after CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄ photocatalytic degradation, which was 7.74 times of g-C₃N₄, 2.09 times of Ag₃PO₄ and 1.38 times of Ag₃PO₄/g-C₃N₄, respectively. The optimal reaction conditions for photocatalytic degradation of BPA were following: pH 11, BPA concentration of 5 mg·L⁻¹, catalyst dosage of 1 g·L⁻¹, and light intensity of 500 W. In the process of photocatalytic degradation of BPA, the main reactive species are ·O₂⁻ and h⁺. Based on the detection results of intermediate products in the reaction process by GC-MS, two possible degradation paths of BPA were inferred, one was that BPA first transformed into monocyclic organic matter, then into CO₂ and H₂O, the other one was BPA transformed into simple alkane through direct ring opening reaction, then were oxidized into CO₂ and H₂O.

Keywords CNQDs/Ag₃PO₄/g-C₃N₄; photocatalysis; bisphenol A; wastewater treatment