

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.05.002



$\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料可见光 催化降解 MC-LR 的性能

蒋善庆, 曹 宇, 马佳慧, 张浩东, 王利平

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以尿素和三聚氰胺混合煅烧制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN(32)), 进一步采用化学沉积法合成了不同负载量的 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 复合材料。采用 X 射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外光谱和紫外可见光吸收光谱等对复合材料的晶型、组成、形貌、官能团以及光吸收性能进行了表征, 考察了其在可见光下催化降解微囊藻毒素 (MC-LR) 的性能。结果表明, Ag_3VO_4 成功负载在 CN(32) 表面, 且 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的光吸收性能较 CN(32) 有明显提高; 当 Ag_3VO_4 的负载量为 20% 时, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 对 MC-LR 的光催化降解率最高, 100 min 内可达到 85.4%, 较 CN(32) 提高近 10 倍, 且该反应过程符合准一级动力学模型。相比于 CN(32), $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的光催化性能明显增强的主要原因是 Ag_3VO_4 与 CN(32) 的复合促进了两者间光生电子和空穴分离效率。

关键词: $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料; 可见光催化; 微囊藻毒素; 准一级动力学

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2020)05-0008-09

Performance of MC-LR Photocatalytic Degradation over $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Composite under Visible Light Irradiation

JIANG Shanqing, CAO Yu, MA Jiahui, ZHANG Haodong, WANG Liping

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN(32)) was prepared by mixing urea and melamine, and then a series of $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ composites were successfully synthesized by chemical precipitation method. The crystalline and composition, morphology, functional groups and optical absorption performance of the synthesized samples were characterized by XRD, SEM, FT-IR and UV-Vis. Their photocatalytic performance in visible light was investigated through the experiment of microcystins (MC-LR) degradation. The results showed that Ag_3VO_4 was successfully loaded on the surface of CN(32), and the light absorption intensity of the composites was significantly improved compared with that of CN(32). The

收稿日期: 2020-05-13。

基金项目: 国家级大学生创新创业项目(201810292007); 常州大学自然科学基金资助项目(ZMF18020309)。

作者简介: 蒋善庆(1988—), 男, 安徽池州人, 博士, 讲师。通信联系人: 王利平(1960—), E-mail: wlp@cczu.edu.cn

引用本文: 蒋善庆, 曹宇, 马佳慧, 等. $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料可见光催化降解 MC-LR 的性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(5): 8-16, 26.

photocatalytic activity of Ag₃VO₄/CN(32) for MC-LR degradation was optimized. When the mass percentage of Ag₃VO₄ was 20% in the Ag₃VO₄/CN(32) composite, the degradation rate reached 85.4% within 100 min, which was 10 times higher than that of CN(32). Furthermore, MC-LR degradation by Ag₃VO₄/CN(32) showed a good compliance with the pseudo-first-order kinetic model. The enhanced photocatalytic performance of Ag₃VO₄/CN(32) composite was ascribed to the highly separation rate of electrons and holes.

Key words: Ag₃VO₄/g-C₃N₄ composite; visible light catalysis; microcystins; pseudo first order dynamics

随着社会工业化的发展,含氮磷废水排放量逐渐增多,水体富营养化现象愈发严重^[1]。2007 年至今,每逢夏季太湖流域蓝藻均会大面积爆发,严重破坏了水生态环境,对周边居民生活产生重大影响^[1]。另外,蓝藻还会释放多种藻毒素,其中微囊藻毒素(LR 型,MC-LR)因其普遍存在且毒性较大而受到研究者广泛关注^[2]。MC-LR 是一种具有生物活性的单环多肽化合物,其结构中 Adda 基团决定了毒素的生理活性,易对动物及人类的肝脏造成严重损伤^[3]。当前用于 MC-LR 降解的常用技术有吸附法^[4]、臭氧氧化法^[5]和生物法^[6]。吸附法虽具有操作过程简便、去除效果好的优点,但由于吸附容量有限,导致材料频繁更换而成本增加。臭氧氧化法虽能高效去除藻毒素,但是会产生致癌的副产物。生物法虽成本低,但降解过程较为缓慢^[4-6]。近来,研究发现 MC-LR 结构中的 Adda 基团可被光催化反应破坏^[7],而且光催化技术具有高效稳定、无二次污染等特点。因此,开发新型可见光催化材料用于 MC-LR 的降解将具有重要意义。

氮化碳(g-C₃N₄)作为一种响应可见光的新型非金属材料,具有禁带宽度较窄、化学稳定性好、制备方法简便等优点^[8-11],在催化有机合成^[9]、降解有机污染物^[10]、电化学^[11]等方面有着重要的贡献。但是,由于 g-C₃N₄ 比表面积小、可见光响应弱、电子空穴复合率高等缺点,限制了其实际应用^[12]。因此,研究人员一直在探索一些新的方法来克服这些缺陷,包括:模板法^[13]、非模板法^[13]、贵金属沉积法^[14]、复合形成异质结法^[15]等。但又存在一些不足,其中:模板法存在合成成本高,易造成二次污染;酸碱刻蚀等非模板法对 g-C₃N₄ 的比表面积提高幅度较低;贵金属沉积法虽然扩大了光的吸收范围,增强了光吸收性能,但过量贵金属会成为新的电子-空穴复合中心,反而降低催化效率^[13-16]。相比较,复合形成异质结法催化效率高,且无二次污染。近年来,Ag₃VO₄ 等 Ag 系半导体光催化剂由于其适当的带隙和优异的光活性而被广泛研究^[17]。虽然 Ag₃VO₄ 表现出了优异光催化活性,但其也受低的量子产率影响^[18]。因此,预测将 g-C₃N₄ 与 Ag₃VO₄ 复合来制备具有能量匹配导带和价带的异质结光催化剂,不仅可以加快电子传递速率,而且可以改善光诱导电荷载体的分离,进一步增强催化性能。

本研究以尿素和三聚氰胺混合煅烧制备得到 g-C₃N₄,以其为基底进一步采用化学沉积法合成不同负载量(10%,20%和 30%)的 Ag₃VO₄/g-C₃N₄ 复合材料。利用多种表征手段(X 射线衍射、扫描电镜、傅里叶红外光谱和紫外可见光吸收光谱等)分析了催化材料的晶型、组成、形貌、官能团以及光吸收性能,并考察了其在可见光下催化降解 MC-LR 的性能。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

材料:尿素(CO(NH₂)₂)、三聚氰胺(C₃H₆N₆)、硝酸银(AgNO₃)、钼酸钠(Na₃VO₄·12H₂O)、无水乙醇(C₂H₅OH)均为分析纯(上海国药);甲醇(CH₃OH)和三氟乙酸(CF₃COOH)为 UV-HPLC 级;微

囊藻毒素(LR 型)($C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$);实验用水为超纯水。

主要仪器: X-射线衍射仪(XRD, D/max 2500 PC 型, 日本-理学); 场发射扫描电镜(SEM, SUPRA55 型, 德国-蔡司); 紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis, UV-3600 型, 日本-Shimadzu); 傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型, 美国-Thermo fisher); 马弗炉(SX2-4-13 型, 上海-贺德); 光化学反应仪(XPA-2 型, 南京-胥江); 高效液相色谱(Agilent-1200 型, 美国-安捷伦); 高效液相色谱-电喷雾三重四极杆质谱(HPLC-ESI-MS, 1290Infinity LC - 6460QQQ MS 型, 美国-安捷伦); 光照培养箱(PYX-800G-B 型, 广东-科力)。

1.2 光催化材料的制备

$g-C_3N_4$ 的制备: 称取质量比为 3 : 2 的 $CO(NH_2)_2$ 和 $C_3H_6N_6$ 放入玛瑙研钵中, 研磨混合均匀后移至坩埚, 置于马弗炉内以 $2.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温保持 4 h, 自然冷却至室温后取出, 研磨得到 $g-C_3N_4$ 粉末, 定义为 CN(32)。

$Ag_3VO_4/g-C_3N_4$ 复合材料的制备: 等量(1 g)称取 3 份 CN(32)粉末分别加入 3 个含有 100 mL 超纯水的烧杯中, 超声 0.5 h 使其均匀分散得到 3 份相同淡黄色悬浮液 A。分别称取 0.122 4, 0.244 8, 0.367 2 g $AgNO_3$ 加入 A 中并搅拌使其溶解, 得到 3 份含有不同量 Ag^+ 的混合溶液 B。称取 0.070 1, 0.140 2, 0.210 3 g 干燥的 $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ 分别溶解于 100 mL 超纯水中得到 3 份不同 VO_4^{3-} 浓度的溶液 C。按照 VO_4^{3-} 和 Ag^+ 浓度由低到高, 依次将 C 分别缓慢滴入 B 中, 并且在避光条件下磁力搅拌 4 h, 离心分离得到沉淀物, 并依次用 C_2H_5OH 和超纯水各洗 4 次, 然后置于真空干燥箱中在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 10 h, 得到 Ag_3VO_4 质量分数(负载量)分别为 10%, 20%, 30% 的 $Ag_3VO_4/g-C_3N_4$ 复合光催化材料, 分别定义为 10% $Ag_3VO_4/CN(32)$, 20% $Ag_3VO_4/CN(32)$ 和 30% $Ag_3VO_4/CN(32)$ 。

1.3 样品的表征

CN(32)和不同负载量 $Ag_3VO_4/CN(32)$ 的晶相由 XRD 采用阶梯扫描方式进行分析, 以 Cu 靶($\lambda = 1.5406$)作为辐射电源, 工作电压 60 kV, 工作电流 300 mA, 扫描频率为 $0.1(^\circ)/s$, 扫描范围 2θ 是 $10^\circ \sim 80^\circ$; 以 $BaSO_4$ 作参比, 利用 UV-Vis 对不同负载量 $Ag_3VO_4/CN(32)$ 的光吸收性能进行测定, 扫描范围为 $200 \sim 800\text{ nm}$; 以 KBr 为参比, 利用红外光谱仪来测定分析 CN(32)和不同负载量 $Ag_3VO_4/CN(32)$ 的官能团结构; 另外, 利用 SEM 来观察 CN(32)和 20% $Ag_3VO_4/CN(32)$ 的微观形貌。

1.4 微囊藻的培养及 MC-LR 的提取

微囊藻的培养: 本实验用的 MC-LR 提取于铜绿微囊藻, 该藻种是由中国科学院武汉水生生物研究所提供, 采用 BG-11 培养基进行培养, 培养温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 光暗比 12 h/12 h, 光照度 $2\text{ }000\text{ lx}$ ^[19]。

MC-LR 的提取: 取 1 000 mL 培养 30 d 的铜绿微囊藻液, 进行冷冻融化, 如此重复 3 次, 用超声仪对藻液进行超声波振荡 1 h 并进行高速离心($4\text{ }500\text{ r}/\text{min}$, 10 min), 依次经过 GF/C 玻璃纤维膜和 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 乙酸纤维酯滤膜减压过滤。连接 SPE 固相萃取装置, 使所得到的滤液注入至已活化的 C18 固相萃取小柱来进行富集, 富集完毕后, 用洗脱液洗脱微囊藻毒素, 并收集到玻璃容器中, 最后用氮气吹脱即得到纯化的 MC-LR^[2]。

1.5 光催化降解 MC-LR 实验

MC-LR 的光催化降解实验在可见光催化降解装置(XPA-2 系列光化学反应仪)中进行, 温度保持为 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 。操作步骤为: 打开 350 W 氙灯, 加载滤波片滤掉 $\lambda < 420\text{ nm}$ 的光, 得到可见光光源; 通过带有

循环冷凝水的玻璃反应器冷却,并开启电风扇,保证整个光催化反应在 26 ℃ 恒温可见光($\lambda \geq 420$ nm)条件下进行。取 50 mL,15 mg/L 的 MC-LR 溶液至试管中,加入 0.05 g 催化剂(CN(32)或 Ag₃VO₄/CN(32)),首先进行 60 min 磁搅拌暗反应,使其达到吸附/解吸平衡,暗反应结束后打开光源进行光催化降解反应。反应过程中每隔 30 min 取 1 mL 混合溶液,然后依次通过离心、微孔过滤(0.45 μ m)以除去催化剂颗粒,最后用高效液相色谱测定溶液中 MC-LR 的浓度^[20]。

MC-LR 的浓度由高效液相色谱法进行分析,采用 C18 色谱柱(2.6 μ m,2.1 mm \times 50 mm),样品的进样量为 20 μ L,检测波长为 230 nm^[21]。每个样品检测 3 次,结果以其平均值计,MC-LR 降解率的具体计算公式为

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为降解率,%; C_0 为 MC-LR 初始质量浓度,mg/L; C 为每隔 30 min 取的样品中 MC-LR 质量浓度,mg/L。

另外,利用 HPLC-ESI-MS 对 MC-LR 催化降解过程中的中间产物进行分析,电离电流 1.5 μ A,电离电压 4.5 kV,毛细管电压 10~30 V,毛细管温度 300 ℃,鞘气流速为 30 单位(每单位=15 mL/min),辅助气流速 4 单位,扫描范围 $M/z = 100 \sim 1\,000$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化材料的表征

2.1.1 XRD 分析

采用 XRD 对制备的 CN(32) 和不同负载量 Ag₃VO₄/CN(32)复合材料的晶相进行分析,如图 1 所示。可以明显看出,CN(32)在 2θ 为 13.1°和 27.7°附近位置出现了 2 个明显特征衍射峰,分别对应于 CN(32)中(100)和(002)晶面的主要特征峰,与卡片(JCPDS: 87-1526)中 g-C₃N₄ 的特征峰完全符合^[22],表明本实验所制备的 g-C₃N₄ 较纯。另外,在不同质量比的 Ag₃VO₄/CN(32)的 XRD 图中,可明显看出除了 CN(32)的(100)和(002)特征晶面之外,还在 2θ 为 19.2°,30.9°,32.4°,35.1°,35.9°,38.9°,41.4°,48.3°,51.2°和 54.1°处存在明显特征峰,分别对应着 Ag₃VO₄ 的(011)、(-121)、(121)、(301)、(202)、(022)、(400)、(-322)、(132)和(331)等晶格,与 Ag₃VO₄ 的标准卡片(JCPDS: 43-0542)中衍射峰位置一一对应^[23],表明 Ag₃VO₄ 没有进入 CN(32)晶格,并未引起 CN(32)内部结构的变化,而只是附着在其表面。另外,在 3 种负载量的 Ag₃VO₄/CN(32)复合光催化材料 XRD 谱图中均未出现其他物质的衍射峰,表明 Ag₃VO₄ 与 CN(32)的结合过程没有其他新的物质生成。

2.1.2 FT-IR 分析

CN(32)和不同负载量的 Ag₃VO₄/CN(32)材料的 FT-IR 图,如图 2 所示。从图中可以明显看出,4 个样品均出现了属于 g-C₃N₄ 的特征峰^[24],其中在 2 800~3 600 cm⁻¹处的宽峰是来自于在边缘芳香环缺陷部位—NH—基团和—NH₂ 基团的伸缩振动,在 1 340~1 465 cm⁻¹处的峰是典型的振动环,在

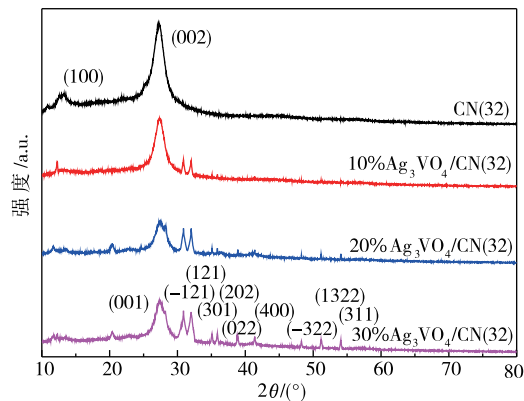


图 1 CN(32)和 Ag₃VO₄/CN(32)的 XRD 分析

Fig.1 XRD analysis of CN(32) and Ag₃VO₄/CN(32)

1 255, 1 329, 1 406 cm^{-1} 处的峰来自 C—N 伸缩振动, 在 1 635 cm^{-1} 处的峰主要是来自 C—N 键的伸缩振动, 在 810 cm^{-1} 处的峰是三嗪环的弯曲振动^[25]。此外, 10% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$, 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 和 30% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的特征峰均与 CN(32) 一致, 未出现其他明显新特征峰, 表明 Ag_3VO_4 和 CN(32) 成功复合在一起, 且没有引入新的杂质。

2.1.3 UV-Vis 分析

对制备得到的 CN(32) 和不同负载量的 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 复合光催化材料的光吸收性能采用 UV-Vis 进行检测, 其结果如图 3(a) 所示。可以明显看出, 加入 Ag_3VO_4 后的 3 种 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 复合光催化材料对光的吸收波长较 CN(32) 均发生了“红移”现象, 其中 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 和 30% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 对光的吸收能力最强且相当。 Ag_3VO_4 掺杂后显著增强其对光的吸收能力主要归因于其改变了 CN(32) 的带隙宽度^[26], 如图 3(b) 所示。可以明显看出, CN(32) 的禁带宽度为 2.38 eV, 3 种不同负载量的 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 均相对较小, 且 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 所对应的禁带宽度最窄, 由 2.38 eV 减小为 2.27 eV, 表明 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的光催化性能最强。后续 MC-LR 的降解实验进一步对其进行验证。

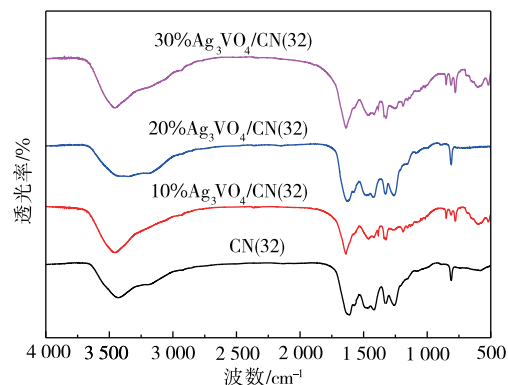
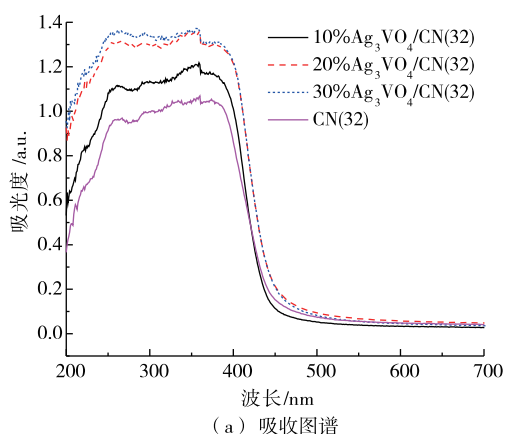
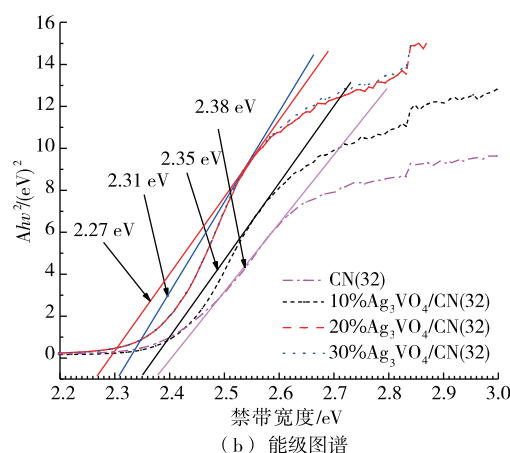


图 2 CN(32) 和 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR spectra of CN(32) and $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$



(a) 吸收图谱



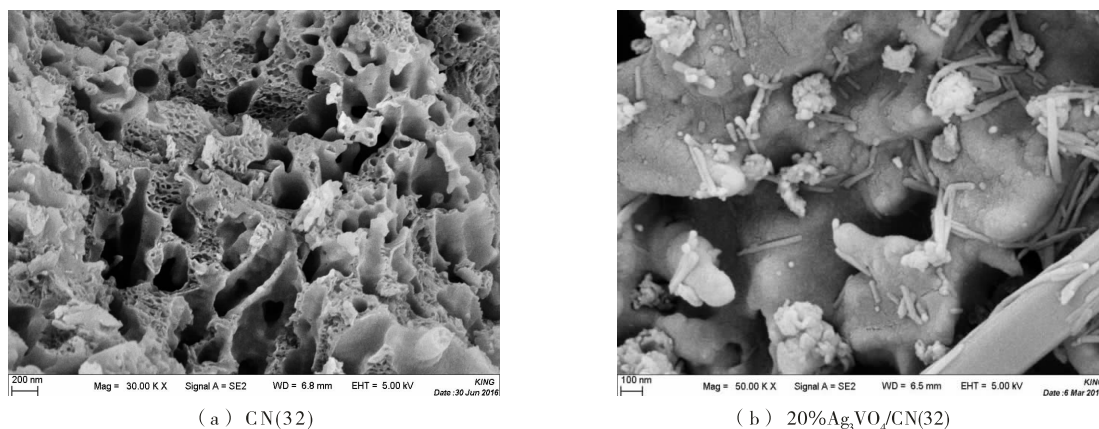
(b) 能级图谱

图 3 CN(32) 和 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的 UV-Vis 图

Fig.3 UV-Vis absorption patterns of CN(32) and $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$

2.1.4 SEM 分析

选取 CN(32) 和 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 进行 SEM 分析, 以考察其微观形貌结构, 如图 4 所示。可以明显看出, 制备得到的 CN(32) 是由不规则片状结构堆叠形成的, 表面粗糙且具有丰富孔隙结构和大的比表面积(图 4(a)), 为 Ag_3VO_4 在 CN(32) 上的沉淀提供良好条件。与前者相比较, 在图 4(b) 可以清楚的看到 CN(32) 表面覆盖有大量纳米粒子, 这些纳米颗粒不规则地分布于 CN(32) 表面形成一层纳米涂层, 其尺寸与 Ag_3VO_4 颗粒相近, 结合 2.1.1 分析, 其应为 Ag_3VO_4 颗粒, 进一步表明 Ag_3VO_4 成功地负载到了 CN(32) 的表面。

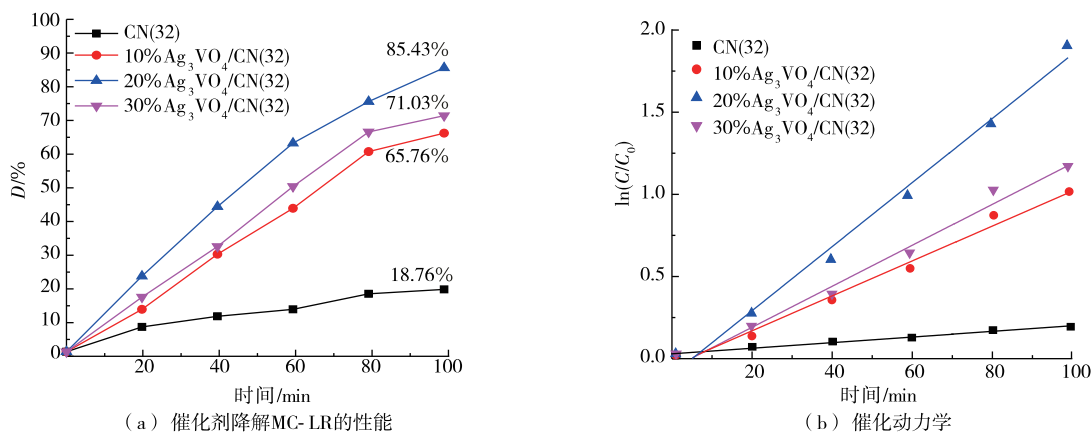
图 4 CN(32) 和 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的 SEM 图Fig.4 SEM images of CN(32) and 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$

2.2 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 光催化降解 MC-LR 的性能及动力学分析

2.2.1 对 MC-LR 的光催化降解性能分析

为考察制备得到的不同负载量 Ag_3VO_4 对 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 活性的影响,进行了可见光下 MC-LR 的降解实验研究。图 5 显示了 CN(32), 10% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$, 20% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 和 30% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 在相同光照条件下 MC-LR 的降解率随时间变化。可以明显看出,可见光下 CN(32) 催化降解 MC-LR 的能力较弱,反应 100 min 后的最大降解率仅为 18.76%;复合 Ag_3VO_4 后能够明显提高其催化降解 MC-LR 的性能,主要归因于 Ag_3VO_4 的负载能够减小 CN(32) 价带和导带之间的宽度,增加了其对可见光的吸收能力^[26],从而增强电子-空穴的产生和加快氧化还原反应的进行。

另外一方面, Ag_3VO_4 的负载量对 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的光催化活性影响较大, Ag_3VO_4 所占的质量分数为 20% 时对 MC-LR 的降解性能最优,反应时间为 100 min 时可达最大 85.43%;增加或减少 Ag_3VO_4 所占的负载量, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的光催化降解 MC-LR 的性能均降低。这主要是由于当 Ag_3VO_4 所占负载量超过 20% 时,随着 Ag_3VO_4 量的增加使得 CN(32) 颗粒表面上的活性位点减少,不利于载流子的转移,使光催化活性降低^[27];而当负载量低于 20% 时, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 的禁带宽度相对于 CN(32) 降低较少(图 3(b)),仍需要较高能量完成催化反应的缘故。

图 5 CN(32) 和 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 催化降解 MC-LR 的性能Fig.5 Performance and kinetic analysis of MC-LR degradation by CN(32) and $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$

将 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同另外 3 种非均相光催化材料降解 MC-LR 的性能进行比较,见表 1。可以明显看出,相较于 $\text{N}+\text{TiO}_2$, BiOBr 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NG}/\text{PI}$, $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在非常低的催化剂用量下也表现出了非常优异的 MC-LR 降解性能,其对 MC-LR 的单位去除量最高,达到 1.70 mg/g ,表明本研究所制备的 $20\%\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料对水中 MC-LR 的降解具有非常高的应用潜力。

表 1 不同非均相光催化剂对 MC-LR 降解性能比较

Table 1 Comparison of different heterogeneous photocatalysts for MC-LR degradation

光催化剂	催化剂用量/ g	MC-LR 初始质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	光照时间/ h	去除率/ %	单位去除量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
$\text{N}+\text{TiO}_2$	0.5	1	3	71.5	0.14	[28]
BiOBr	0.2	3	1.6	83.0	1.24	[29]
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NG}/\text{PI}$	0.5	5	6	75.2	0.75	[30]
$20\%\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$	0.05	1	1.6	85.4	1.70	本研究

另外,利用 HPLC-ESI-MS 分析了 MC-LR 催化降解过程中的中间产物,如图 6 所示。图中可以找到 6 个主要的特征峰 A,B,C,D 和 E,其中 A 峰对应 MC-LR 的标样。通过质谱结果和离子表观质荷比公式分析得到 5 种主要中间产物的相对分子质量,如图 6 中表格。5 种中间产物的相对分子质量分别为 248.2,217.2,245.2,273.3 和 317.3。基于此,进一步分析了 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 在可见光下催化降解 MC-LR 过程中 MC-LR 可能被攻击的部位,如图 7 所示。MC-LR 比较容易被 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 攻击的部位有 Adda 基团中位置 1 的苯环、位置 2 的甲氨基、位置 3 的共轭双键和位置 4 的不饱和双键^[31],Adda 基团的破坏有效降低了 MC-LR 的毒性。

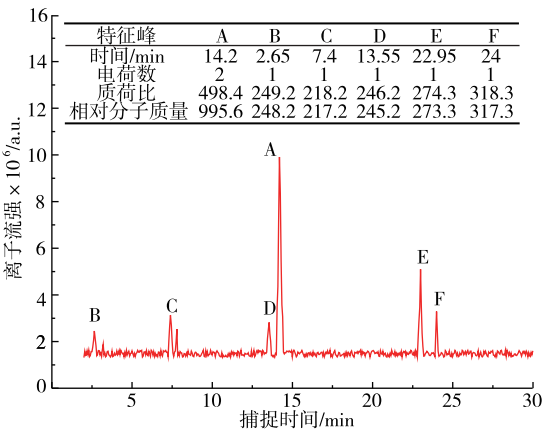


图 6 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 在可见光下催化降解 MC-LR 过程产物的总离子流谱

Fig.6 ESI scanning spectrum of MC-LR byproducts during degradation by $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ under visible light irradiation

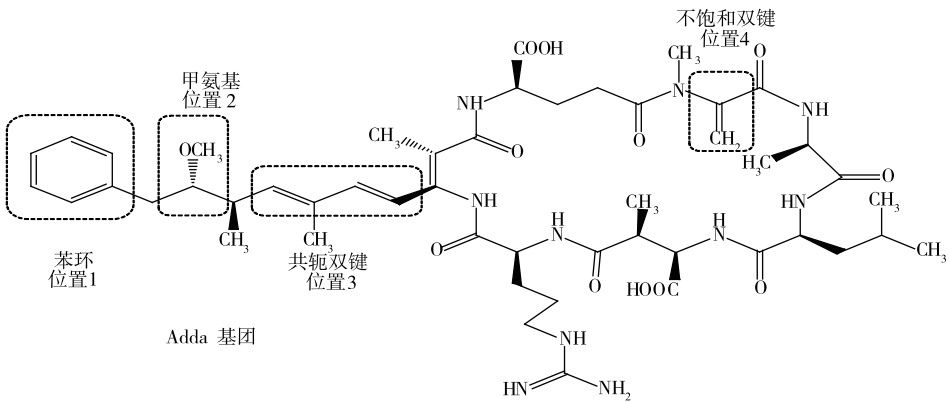


图 7 $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ 在可见光下催化降解 MC-LR 过程中 MC-LR 可能被攻击的部位

Fig.7 The liable attacked sites of hydroxyl radicals for MC-LR molecular by $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{CN}(32)$ during photocatalytic under visible light irradiation

2.2.2 对 MC-LR 的光催化降解动力学分析

为进一步量化 CN(32)和 3 种负载量的 Ag₃VO₄/CN(32)的光催化活性,对其可见光下降解 MC-LR 的数据进行一级动力学模拟(公式(2)),其结果见图 5(b)和表 2。结果表明,CN(32)和 3 种负载量的 Ag₃VO₄/CN(32)降解 MC-LR 过程均符合一级动力学模型,且 CN(32),10% Ag₃VO₄/CN(32),20% Ag₃VO₄/CN(32)和 30% Ag₃VO₄/CN(32)对 MC-LR 降解速率常数 k 分别为 0.002 01,0.011 33,0.019 23,0.013 16 min⁻¹,表明 Ag₃VO₄ 的复合显著提高光降解速率。另外,20% Ag₃VO₄/CN(32)的降解速率常数 k 最大,约为 CN(32)的 10 倍,进一步证实此复合材料的光催化性能最优。

$$\ln(C_0/C)=k \cdot t \tag{2}$$

式中: k 为 MC-LR 降解速率常数,min⁻¹; t 为光反应时间,min; C 为 t 时溶液中 MC-LR 的质量浓度,mg/L; C_0 为 MC-LR 的初始质量浓度,mg/L。

表 2 CN(32)和 Ag₃VO₄/CN(32)在可见光下催化降解 MC-LR 的一级动力学参数

Table 2 First order kinetic parameter of MC-LR degradation by CN(32) and Ag₃VO₄/CN(32) under visible light irradiation

参数	CN(32)	10% Ag ₃ VO ₄ /CN(32)	20% Ag ₃ VO ₄ /CN(32)	30% Ag ₃ VO ₄ /CN(32)
R^2	0.980 1	0.991 6	0.993 1	0.991 2
k/min^{-1}	0.002 01	0.011 33	0.019 23	0.013 16

2.3 Ag₃VO₄/CN(32)光催化降解 MC-LR 机理探讨

基于以上分析,绘制了 Ag₃VO₄/CN(32)在可见光下对 MC-LR 的降解机理图,如图 8 所示。Ag₃VO₄ 的禁带宽度为 2.37 eV^[32],CN(32)的禁带宽度为 2.38 eV(图 3(b)),两者均在可见光区具有响应。可见光照射下,CN(32)充当电子受体和供体,电子可以容易地迁移到 Ag₃VO₄ 的表面,Ag₃VO₄ 上的冗余电子转移到 CN(32)表面,促进了 Ag₃VO₄ 和 CN(32)之间的光生电子和空穴有效分离,从而提高光催化活性。另外,在可见光的激发下,CN(32)可以捕获从 Ag₃VO₄ 颗粒发射的电子,从而抑制电子-空穴对的复合。CN(32)上的电子也可以吸附表面 O₂ 形成各种活性氧($\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$),有助于 MC-LR 的催化降解。除此之外,Ag₃VO₄ 上的光生空穴也是氧化降解 MC-LR 的一条路径。

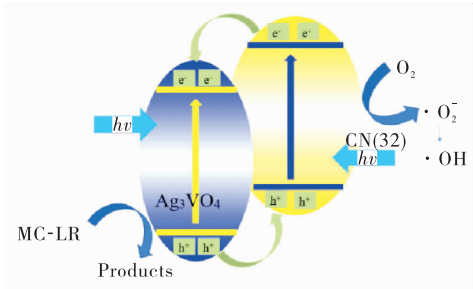


图 8 可见光下 Ag₃VO₄/CN(32)催化降解 MC-LR 的机理图

Fig.8 The mechanism diagram of MC-LR degradation by Ag₃VO₄/CN(32) under visible light irradiation

3 结 论

- 1) 以尿素和三聚氰胺质量比为 3 : 2 混合煅烧制备得到 CN(32),以其为基底进一步采用化学沉积法成功合成 3 种不同负载量的 Ag₃VO₄/CN(32)复合材料,其较 CN(32)对光吸收波长发生红移且禁带宽度更窄。
- 2) 20% Ag₃VO₄/CN(32)复合材料对 MC-LR 的降解性能最优,反应时间为 100 min 时最大可达 85.43%,降解过程符合一级动力学模型,降解速率达到 0.019 23 min⁻¹,较 CN(32)提高近 10 倍。
- 3) Ag₃VO₄ 的复合能够明显抑制电子和空穴的复合和加快界面电子的移动,从而增加复合材料 Ag₃VO₄/CN(32)的光催化活性。

参考文献:

- [1]王利平,严雪琦,马佳慧,等.太湖富营养化水体除藻工艺分析研究[J].常州大学学报(自然科学版),2017,29(1):41-45.
- [2]吴文仙.太湖水体和底泥中总微囊藻与产毒微囊藻丰度的分布特征[D].上海:华东理工大学,2016.
- [3]MASHILE G P, MPUPA A, DIMPE M K, et al. Magnetic activated carbon@ iron oxide@manganese oxide composite as an adsorbent for preconcentration of microcystin-LR in surface water, tap water, water and wastewater[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2018, 10: 199-205.
- [4]李亮.生物炭吸附 LR 型微囊藻毒素行为与机理研究[D].杭州:浙江工业大学,2014.
- [5]姜蕾.不同工艺给水厂对典型微囊藻毒素的去除研究[J].给水排水,2017,43(9):11-15.
- [6]王光云,吴涓,谢维,等.微囊藻毒素降解菌的筛选、鉴定及其胞内粗酶液对藻毒素 MC-LR 的降解[J].微生物学报,2012,52(1):96-103.
- [7]RODRIGUEZ E M, ACERO J L, SPOOF L, et al. Oxidation of MC-LR and RR with chlorine and potassium permanganate: toxicity of the reaction products[J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1744-1752.
- [8]王晓雪,高建平,赵瑞茹,等. $g-C_3N_4$ 纳米管的制备及其光催化降解性能[J].无机化学学报,2018,34(6):1059-1064.
- [9]戴小强,朱亚波,许孝良,等. $g-C_3N_4$ 光催化剂在有机合成中的应用[J].有机化学,2017,37(3):577-585.
- [10]刘成琪,王利平,朱晓峰.微波辅助法合成 S 掺杂 $g-C_3N_4$ 降解孔雀石绿染料废水[J].常州大学学报(自然科学版),2016,28(2):50-54.
- [11]谢赛丹.基于 $g-C_3N_4$ 层状材料的传感器研究[D].长沙:湖南大学,2015.
- [12]郭雅容,陈志鸿,刘琼,等.石墨相氮化碳光催化剂研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2063-2070.
- [13]李荣荣,王锐,宫红,等.高比表面积 $g-C_3N_4$ 的制备及其改性研究进展[J].化工新型材料,2017,45(1):35-37.
- [14]罗清威,冉阿倩,李凤华,等.金属有机沉积法制备 $SrTiO_3$ 薄膜[J].材料与冶金学报,2011,10(3):193-197.
- [15]DANG X, ZHANG X, CHEN Y, et al. Preparation of $\beta-Bi_2O_3/g-C_3N_4$ nanosheet p-n junction for enhanced photocatalytic ability under visible light illumination[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(2): 93-100.
- [16]KANG H W, LIM S N, SONG D S, et al. Organic-inorganic composite of $g-C_3N_4-SrTiO_3$: Rh photocatalyst for improved H_2 evolution under visible light irradiation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11602-11610.
- [17]WANG S M, LI D L, SUN C, et al. Synthesis and characterization of $g-C_3N_4/Ag_3VO_4$ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 885-892.
- [18]WU S Z, LI K, ZHANG W D. On the heterostructured photocatalysts $Ag_3VO_4/g-C_3N_4$ with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 324-331.
- [19]代志刚,蒯庆伟,易科浪,等.杭州西湖浮游植物群落对沉水植物恢复的响应[J].水生生态学杂志,2017,38(5):35-45.
- [20]杨静,陈登霞,邓安平,等.掺氮二氧化钛可见光照射降解微囊藻毒素-LR[J].中国科学:化学,2010,40(11):1688-1696.
- [21]毛敬英,杨敏,狄一安,等.高效液相色谱法检测水中 5 种微囊藻毒素[J].环境工程学报,2012,6(11):3882-3888.
- [22]MA X G, LV Y, XU J, et al. A strategy of enhancing the photoactivity of $g-C_3N_4$ via doping of nonmetal elements: a first-principles study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(44): 23485-23493.
- [23]NIE L H, HUANG Z Q, ZHANG W X. Synthesis of visible-light-driven photocatalyst Ag_3PO_4 by a precipitation-replacement method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 382: 435-438.

- [J]. Green Chemistry, 2018, 20(19): 4438-4442.
- [7] TUN P, WANG K, NAING H, et al. Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported Ag@AgBr composites and their enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Clay Science, 2019, 175: 76-85.
- [8] HUANG S, SI Z C, WENG D. The synthesis, activity, stability and the charge transfer identification of Ag: AgBr/ γ - Al_2O_3 photocatalyst for organic pollutant decomposition in water[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1792-1800.
- [9] 翁婷, 王胜男, 王秀玲, 等. 碳量子点磁性纳米复合材料的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 222-225.
- [10] 李爱昌, 赵娣, 张莘莘, 等. Ag@AgBr/Ni 薄膜光催化降解罗丹明 B 及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 46-53.
- [11] MIAO X L, JI Z Y, WU J J, et al. G- C_3N_4 /AgBr nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 502: 24-32.
- [12] ABBAS M W, SOOMRO R A, KALWAR N H, et al. Carbon quantum dot coated Fe_3O_4 hybrid composites for sensitive electrochemical detection of uric acid[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 517-524.
- [13] 张杜. 溴化银基纳米复合材料的可控制备及其光催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [14] WANG F L, CHEN P, FENG Y P, et al. Facile synthesis of N-doped carbon dots/g- C_3N_4 photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 103-113.
- [15] WAN Y J, LIANG C Y, XIA Y, et al. Fabrication of graphene oxide enwrapped Z-scheme Ag_2SO_3 /AgBr nanoparticles with enhanced visible-light photocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 48-57.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)

=====

【上接第 16 页】

- [24] 党聪哲, 李一兵, 赵旭. 石墨相氮化碳的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 427-433.
- [25] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g- C_3N_4 fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [26] ZHU Z, LU Z Y, WANG D D, et al. Construction of high-dispersed Ag/ Fe_3O_4 /g- C_3N_4 photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 115-122.
- [27] 周贝. 磷酸银-石墨烯复合光催化剂的制备及应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [28] 郭燕飞, 吴苏舒, 胡晓东, 等. 可见光响应的碳氮共掺杂 TiO_2 抑杀蓝藻和降解微囊藻毒素(MC-LR)的研究[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 35-41.
- [29] FANG Y F, HUANG Y P, YANG J, et al. Unique ability of BiOBr to decarboxylate d-Glu and d-MeAsp in the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1593-1600.
- [30] GUO Q, LI H, ZHANG Q, et al. Fabrication, characterization and mechanism of a novel Z-scheme Ag_3PO_4 /NG/polyimide composite photocatalyst for microcystin-LR degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 192-203.
- [31] 邓一荣, 赵璐, 苏雅玲, 等. TiO_2 纳米管对水源水中 MC-LR 的光催化降解[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2498-2504.
- [32] LI S J, HU S W, JIANG W, et al. Ag_3VO_4 nanoparticles decorated $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ micro-flowers: an efficient visible-light-driven photocatalyst for the removal of toxic contaminants[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 255-262.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)