

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020072302

刘雪, 林樱楠, 赵小燕, 等. 多孔氮化碳纳米材料光催化降解莠去津的性能及机理研究[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3927-3935.

LIU Xue, LIN Yingnan, ZHAO Xiaoyan, et al. Fabrication porous carbon nitride for photocatalytic degradation of atrazine: Influencing parameters and mechanism[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3927-3935.

多孔氮化碳纳米材料光催化降解莠去津的性能及机理研究*

刘雪¹ 林樱楠¹ 赵小燕¹ 程森² 蔡宪杰² 于卫松^{1**}

(1. 中国农业科学院烟草研究所, 青岛, 266101; 2. 上海烟草集团有限责任公司, 上海, 200082)

摘要 本文利用磷酸水热法制备了多孔氮化碳(PCN-H)纳米材料, 通过紫外-可见吸光光谱、扫描电子显微镜、X射线衍射、X射线光电子能谱和比表面积分析等多种手段表征催化剂的形貌、光学属性及结构特点等. 在可见光照射下光催化降解除草剂莠去津, 评价材料对莠去津的催化降解活性. 分别测试最优化氮化碳材料在不同pH条件下对莠去津降解效率的变化, 并分析催化剂用量和除草剂浓度对降解率的影响. 结合活性物种捕获实验, 阐述莠去津可见光降解的机理. 通过材料表征结果分析, PCN-H表现为独特的多孔结构, 比表面积分别是基础石墨型氮化碳(MCN)和磷酸浸泡氮化碳(PCN-S)的4.3倍和3.0倍. 磷酸水热处理成功实现磷元素的掺杂, 可见光利用率明显提高, 1h内即可将莠去津降解率从18.4%提升至45.7%. 酸性条件有助于PCN-H对莠去津催化降解. 在PCN-H可见光催化降解莠去津的过程中, 光致空穴和超氧自由基发挥主要作用. 该方法制备的材料光能利用率高, 避免了金属催化剂自身对环境的潜在污染, 酸性条件下降解更为高效, 有助于减轻农药污染对农业生态环境及非靶标生物造成的负面影响.

关键词 氮化碳, 掺杂, 莠去津, 光催化, 机理.

Fabrication porous carbon nitride for photocatalytic degradation of atrazine: Influencing parameters and mechanism

LIU Xue¹ LIN Yingnan¹ ZHAO Xiaoyan¹ CHENG Sen² CAI Xianjie²
YU Weisong^{1**}

(1. Tobacco Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qingdao, 266101, China; 2. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai, 200082, China)

Abstract To improve the photocatalytic efficiency, bulk carbon nitride (MCN) was treated by hydrothermal process with phosphoric acid in the present study. The resulting sample was denoted as PCN-H. The morphology, optical properties, and structure of prepared CN samples were characterized by UV-Vis spectrophotometer, scanning electron microscope, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and BET analysis. The effect of the degradation of atrazine by PCN-H was investigated. The reaction mechanism was identified via active species trapping experiments. PCN-H with porous structure was successfully fabricated. The Brunauer-Emmett-Teller (BET)

2020年7月23日收稿(Received: July 23, 2020).

* 国家自然科学基金(31901921), 中国农业科学院烟草研究所青年科学基金(2019A01)和中国农业科学院科技创新工程(ASTIP-TRIC06)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (31901921), Science Foundation for Young Scholars of Tobacco Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences (2019A01) and the Agricultural Science and Technology Innovation Program (ASTIP-TRIC06).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 0532-88703386, E-mail: yuweisong@caas.cn

surface area of PCN-H is about 4.3 times and 3.0 times than that of MCN and PCN-S, respectively. Compared to PCN-S and MCN, the enhanced light absorption ability was obtained via P doping. The degradation percentage increased from 18.4% to 45.7% just in an hour. Acidic condition is conducive to high degradation efficiency. Light induced hole and superoxide radical are the main active species of PCN-H during the photocatalytic degradation of atrazine. The as-prepared PCN-H exhibits considerably high photocatalytic activity under visible light irradiation, which can also overcome contamination problem caused by metal catalyst. This work proved that PCN-H has great potential to be applied in alleviating negative effects of pesticide on agricultural ecological environment and non-target organisms.

Keywords carbon nitride, doping, atrazine, photocatalysis, mechanism.

为有效防治农业杂草,实现农作物保护和农产品产量的提高,近年来除草剂的使用量逐渐增加,成为全球用量最大的一类农药^[1-3]. 莠去津作为三嗪类除草剂的代表被广泛用于小麦、甘蔗、玉米、高粱等多种作物田间阔叶杂草的防治^[4-6]. 莠去津水溶性好且半衰期长(约 30—100 d),通过地表径流和雨水冲刷等方式很容易进入水体,造成其在环境中的残留问题^[7]. 残留在环境中的莠去津对非靶标生物和人类均有致癌致畸风险^[8-9]. 此外,由于残效期长、生物可降解性较低,残留在环境中的莠去津还会对后茬作物产生药害^[10-11]. 因此,亟需开发经济高效、二次污染少的莠去津去除技术.

目前,莠去津的去除方法主要有物理吸附、生物降解和化学降解等. Yan 等^[12]利用碳纳米管实现对莠去津的吸附,结果表明,莠去津的吸附量不仅与碳纳米管的比表面积大小有关,材料的表面性质也会对吸附能力产生影响. Boruah 等^[13]设计合成了 Fe₃O₄/石墨烯复合材料,并用于水溶液中莠去津的吸附,磁性材料的加入,使得分离过程更易实现. 郑妍婕^[14]通过制备多种生物炭材料,实现土壤中莠去津的吸附. 生物降解主要通过筛选各种降解菌实现,耗时较长,且微生物易受到环境因素的影响^[15-16]. 化学降解法具有较高稳定性,其中光催化降解技术近年来发展迅速^[17-19]. TiO₂、ZnO、Ag₃PO₄、CdS 等金属纳米材料及其复合材料^[20-24]等被应用于莠去津的光催化降解. 由于金属催化剂自身对环境具有污染性,紫外光响应的特点又限制了光能的充分利用. 因此从环境保护和能源利用角度出发,可见光响应催化剂具有更大的应用潜力.

石墨型氮化碳(g-C₃N₄)材料是一种新型非金属纳米催化剂,可见光响应特性使 g-C₃N₄ 纳米材料对自然光的利用率大大提升^[25]. g-C₃N₄ 可被用于多种污染物的光催化降解. 但基本型 g-C₃N₄ 材料受到比表面积较低,光致空穴和电子对重组率高等的限制,光催化活性较低. 因此在实现比表面积增大的基础上,调整材料的能带结构,提高光能利用率^[26-27],有助于提高材料的光催化性能. 从环境保护角度出发,非金属元素掺杂在提高 g-C₃N₄ 催化活性的同时还能避免金属材料的二次污染问题.

基于此,开发一种高效、环保、经济的莠去津降解技术具有重要意义. 本文制备了多孔氮化碳纳米材料,并将其应用于莠去津的可见光催化降解. 比较水热处理和浸泡处理两种方式对材料性能的影响,并对材料进行了系统表征分析,明确材料属性与降解性能的相互关系. 同时研究莠去津浓度、pH 值变化及催化剂用量对降解过程的影响. 结合活性物种捕获实验,对降解机理进行了阐述. 以期高残留除草剂的污染治理提供理论和技术支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂

莠去津标准品(纯度≥98%, First Standard); 乙腈、甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, Sigma-aldrich 公司); 三聚氰胺、磷酸(H₃PO₄)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 叔丁醇(TBA)、碘化钾(KI)、苯醌(BQ)(阿拉丁化学试剂公司); 蒸馏水,符合 GB/T6682 中一级水的要求.

1.2 仪器

BS214S 分析天平(Sartorius 公司,德国); X 射线衍射仪(Bruker D8, 美国); 扫描电子显微镜(Zeiss

Sigma 500, 德国); UV-Vis 分光光度计(PE Lambda 950, 美国); X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher K-Alpha, 美国); 全自动比表面积及孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2460, 美国); 氙灯平行光源(CEL-HXF-300, 北京中教金源)。

1.3 催化剂制备

将 10 g 三聚氰胺置于 50 mL 坩埚内, 加盖密封, 放入马弗炉中. 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 4 h. 反应结束后, 冷却至室温, 收集所得产物, 研磨均匀备用. 所得材料标记为 MCN. 将 2.0 g MCN 材料置于 80 mL, $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 水溶液中, 搅拌 15 min. 混合物转移至聚苯酚内衬的高温反应釜中, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h. 反应后离心并收集产物, 水洗至中性, 最后用乙醇洗涤, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 标记为 PCN-H. 相同混合物置于烧杯中, 室温浸泡 12 h, 离心收集产物, 水洗至中性, 最后用乙醇洗涤, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干, 标记为 PCN-S.

1.4 莠去津光催化降解实验

光照反应在体积为 150 mL 并配有循环冷凝水的夹层烧杯中进行, 采用的光照波段为可见光($\lambda > 400\text{ nm}$). 在 100 mL 莠去津水溶液($2.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中加入 50 mg 催化剂材料, 黑暗条件下搅拌 30 min, 使催化剂材料与目标降解物达到吸附-解吸附平衡. 给予光照后, 在 15、30、45、60 min 取出 0.7 mL 反应液. 样品离心($10000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min)处理, 取上清液过膜, 待进样分析. 根据光照过程中莠去津浓度的变化判断降解率. C 代表取样时目标物的浓度, C_0 代表初始目标物的浓度. 每组实验重复 3 次.

1.5 分析方法

莠去津浓度利用超高效液相色谱系统(Waters, 美国)配离子阱质谱(AB SCIEX, 美国)进行检测. 液相色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C18($1.7\text{ }\mu\text{m}$, $2.1\text{ mm}\times 50\text{ mm}$, Waters, 美国). 流动相为(A)乙腈, (B) 0.1% 甲酸水. 梯度洗脱程序 0 min, 10% A + 90% B; 1 min, 10% A + 90% B; 4.5 min, 90% A + 10% B; 5.5 min, 90% A + 10% B; 5.6 min, 10% A + 90% B; 6.5 min, 10% A + 90% B. 莠去津的定性和定量离子对分别是 $216.0/104.0\text{ (m/z)}$ 和 $216.0/174.1\text{ (m/z)}$, 去簇电压(DP)为 70 eV, 碰撞电压(CE)为 24 eV.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

通过扫描电子显微镜(SEM)表征催化剂材料的形貌和微观结构. 由图 1 所示, MCN(a)表面致密, 呈现块状堆积结构. 经过 H_3PO_4 水溶液浸泡, PCN-S(b)的表面形貌发生变化, 材料表面变得粗糙. 而水热反应所得材料 PCN-H(c)的堆积结构被剥离为片状, 且分布有众多孔状结构.

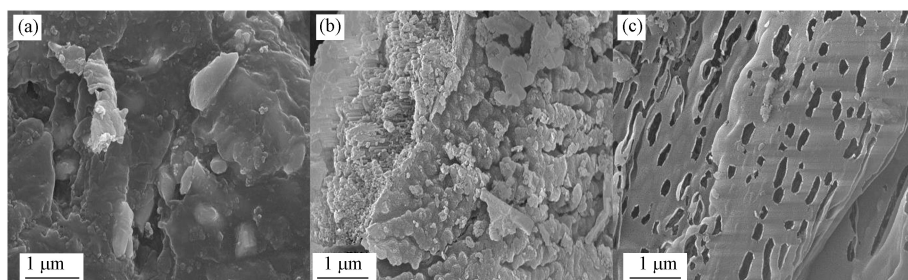


图 1 (a)MCN,(b)PCN-S 和(c)PCN-H 的电子显微镜照片

Fig.1 SEM images of (a) MCN, (b) PCN-S and (c) PCN-H

分析 N_2 吸附-解吸附等温线(图 2)可以得知, MCN, PCN-S 和 PCN-H 均属于 IV 型等温线(BDDT 分类), 说明材料中含有介孔, 与表 1 平均孔径数据相吻合. 水热反应可以增加氮化碳材料的比表面积, PCN-H 的比表面积是 MCN 的 4.3 倍, 是 PCN-S 的 3.0 倍, 孔体积也有显著增加.

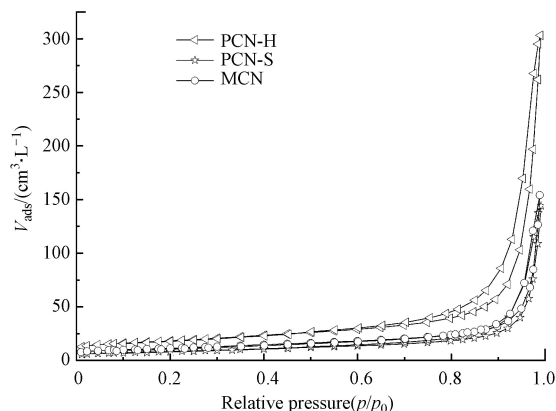


图2 N₂ 吸附-解吸附等温线
Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms

表1 催化剂 CN 材料的比表面积, 孔体积和平均孔径

Table 1 The S_{BET} , pore volume and average pore diameter of the prepared CN samples

材料 Sample	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积 $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Pore volumes	平均孔径/nm Average pore diameters
MCN	14.10	0.11	32.17
PCN-S	20.36	0.21	28.19
PCN-H	60.25	0.48	23.73

MCN, PCN-S 和 PCN-H 的 UV-Vis 吸光光谱如图 3(a) 所示. 在 300—450 nm 范围呈现典型的吸收峰. 于 MCN 和 PCN-S 相比, PCN-H 的吸光强度明显增加. X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 3(b) 所示, 3 种材料在 12.7° 和 27.4° 有两个特征衍射峰. 位于 12.7° 处的衍射峰是平面内堆积的三嗪结构特征峰, 位于 27.4° 处的衍射峰为层间堆积芳香结构的特征峰^[28]. 与 MCN 相比, PCN-S 和 PCN-H 的衍射峰强度减弱, 说明材料堆积的紧密程度下降^[29], 与 SEM 照片中观察到的形貌变化相符合.

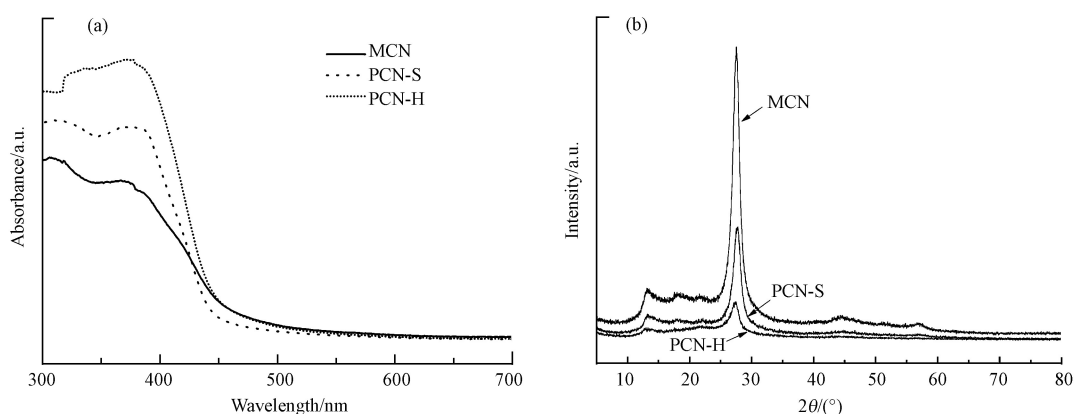


图3 CN 材料的 UV-Vis 吸光光谱(a) 和 X 射线衍射图谱(b)
Fig.3 The UV-Vis spectra (a) and XRD patterns (b) of prepared CN samples

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 进一步明确 PCN-H 的元素组成及形态. 从图 4 可知, PCN-H 材料含有 C、N、P、O 元素. 其中 C 1s 的分峰拟合在 284.8 eV、288.3 eV 处有 2 个峰, 分别对应 C—C、N—C=N. N 1s 的分峰拟合在 398.4 eV、398.9 eV、400.5 eV、404.1 eV 处有 4 个峰, 分别对应 C—N=C、N—(C)₃、C—N—H、 π — π 堆积^[30]. P 2p 的 XPS 分峰拟合结果表明, P 元素通过化学键与氮化碳材料结合 (398.9 eV), 改变了材料的能带结构, 进而影响可见光吸收能力, 与图 3(a) PCN-H 材料 UV-Vis 吸光能力明显增强的结果相符合^[31]. O 1s 的分峰拟合在 531.9 eV、533.0 eV 处有 2 个峰, 分别对应 O=P—、C—O^[32], 进一步证实 P 的成功掺杂.

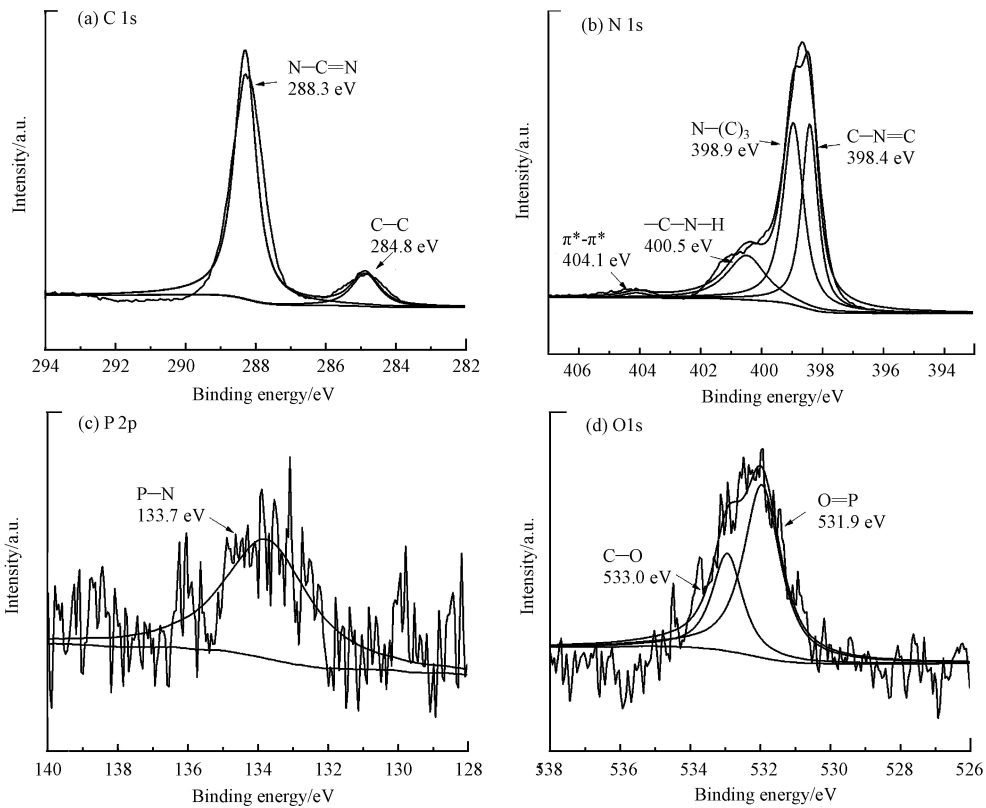


图4 PCN-H材料的元素高分辨XPS谱图 C 1s(a), N 1s(b), P 2p(c), O 1s(d)

Fig.4 High resolution XPS spectra of (a) C 1s, (b) N 1s, (c) P 2p, and (d) O 1s over the sample of PCN-H

2.2 光催化降解莠去津性能比较

将 50 mg 催化剂均匀分散于起始浓度为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的莠去津水溶液中, 黑暗条件下达到吸附-解吸附平衡后, 给予光照. 在光照 15、30、45、60 min 时取样检测. 从图 5 可以看出, 莠去津在无催化剂参与时, 60 min 内的自身分解可以忽略. MCN 对莠去津的降解率为 18.4%, PCN-S 对莠去津的降解率为 27.6%, PCN-H 对莠去津的降解率为 45.7%. PCN-H 对莠去津的催化效率显著提高, 是 MCN 的 2.5 倍.

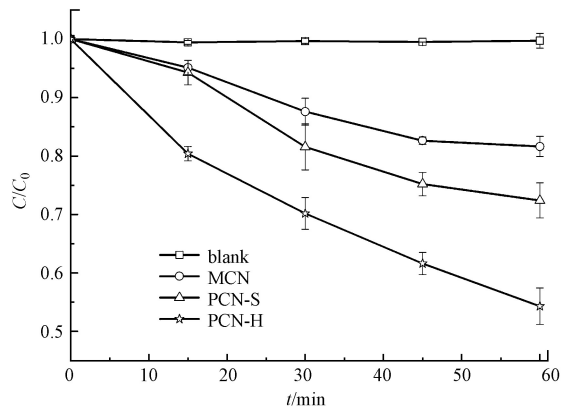


图5 CN材料对莠去津降解性能比较

Fig.5 Degradation efficiency of atrazine over prepared CN samples

2.3 降解影响因素分析

2.3.1 莠去津起始浓度及催化剂用量的影响

实验研究了莠去津初始浓度为 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对降解的影响 (PCN-H 催化剂用量固定为 50 mg). 由图 6(a) 可知, 莠去津的降解比例在浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 最高 (1 h 降解率为 45.7%), 即低浓度更有利于目标物降解. 初始浓度为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的降解效率差别较小, 说明此时体系内催化剂的量与目标降解物达到饱和, 在不增加光照时长的条件下, 50 mg 催化剂不能再降解更多的目

标物. 此外, 实验考察的 PCN-H 用量范围为 $0.25\text{--}1.5\text{ g L}^{-1}$. 由图 6(b) 所示, 在一定范围内, 莠去津的降解率随催化剂用量的增加而提高, 当 PCN-H 用量达到 1.0 g L^{-1} 时, 莠去津 1 h 的降解率达到 75.4%. 继续增加 PCN-H 用量至 1.5 g L^{-1} 时, 莠去津降解率无明显提高.

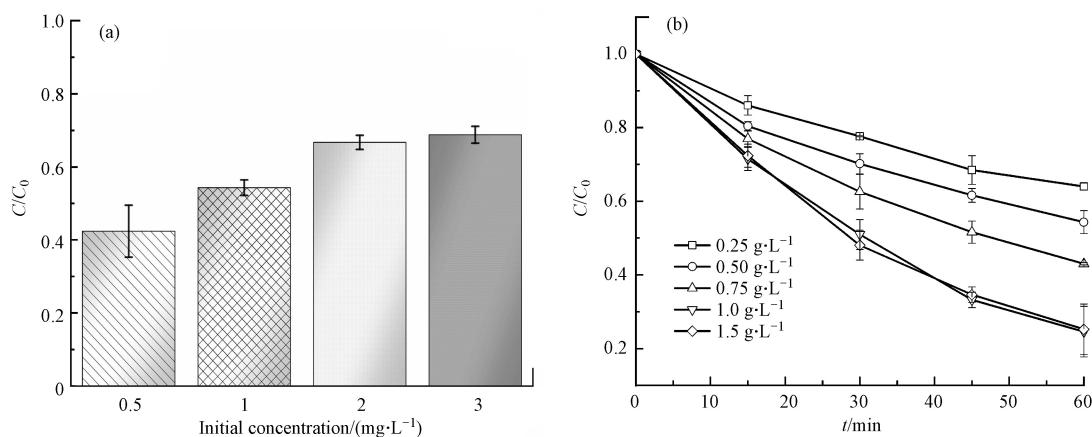


图 6 莠去津起始浓度(a)及 PCN-H 用量(b)对莠去津降解率的影响

Fig.6 Effect of the initial concentration (a) and PCN-H dosage (b) in the degradation rate of atrazine

2.3.2 pH 值的影响

考虑到实际环境中 pH 值变化可能对 PCN-H 光催化降解莠去津性能的影响, 设计实验考察了 pH 3—11 对莠去津降解率的影响. 从图 7 可以看出, 酸性条件下莠去津的降解率更高, 而碱性条件不利于莠去津的降解.

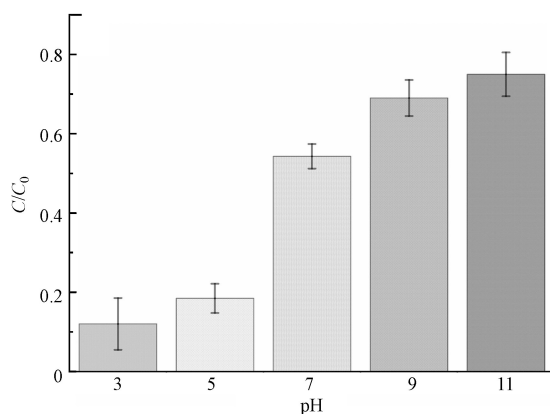


图 7 pH 值对莠去津降解率的影响

Fig.7 Effect of initial pH in the degradation rate of atrazine

2.3.3 降解机理分析

催化剂 PCN-H 对莠去津光催化降解性能的提高主要有 3 方面的原因, 一是材料比表面积的增加提供了更多反应活性位点. MCN 的紧密堆积结构, 使得材料与目标降解物的有效接触面积减小. 而通过水热反应, PCN-H 结构被有效剥离, 呈现薄层状, 且表面富孔状结构. 片层状结构有利于光致空穴和电子的分离, 降低重组率^[33]. 其次, PCN-H 的孔体积 ($0.48\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 是 MCN ($0.11\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$) 的 4.4 倍, 多孔结构不仅为光致电子的分离和传输提供了通道, 还增加了可见光在材料内部的反射与吸收, 使得光能利用率进一步提高^[34]. 第三, 水热釜提供了高温高压环境, 使得团聚的 MCN 材料实现良好的分散^[35], P 元素介入到氮化碳结构单元中, 而非通过物理吸附结合在表面. 通过与 PCN-S 对莠去津降解效率对比可以看出, 水热反应比单纯的磷酸溶液浸泡对催化剂的性能提升更为明显. 本实验选的择磷酸为磷源, 成本低, 且酸性条件有利于水热反应的进行. 由于 P 元素的掺杂, 催化剂的 UV-Vis 吸收边也发生了明显变化, PCN-H 可见光吸收能力得到显著增强. 与已有的金属元素掺杂及金属化合物复合等方式相比, 本研究采用的非金属元素掺杂手段制备简便且更具环保性.

可见光催化降解过程中的主要活性物种有羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、光致空穴 (h^+) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)^[36].

通过活性物种捕获实验对莠去津的降解机理进行了分析. 由图 8 可知, 当体系加入低浓度($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)TBA 消耗 $\cdot\text{OH}$ 时, 莠去津的降解效率与未加入消耗剂时相比没有发生明显变化, 增大 TBA 的浓度至 $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 莠去津的降解受到轻微抑制. 由此可知, 在 PCN-H 可见光催化莠去津降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 并不发挥主要作用, 这与传统的 TiO_2 等金属催化剂在紫外光下降解莠去津的机理有所不同^[37]. 当 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 分别被 KI 和 BQ 消耗后, 莠去津的降解受到极大抑制. 尤其在 h^+ 被消耗后, 莠去津几乎不能被降解. 值得注意的是, $\cdot\text{O}_2^-$ 消耗剂浓度增加时, 对莠去津的降解抑制率反而下降. 由此推测, $\cdot\text{O}_2^-$ 消耗量的增大伴随着更多 e^- 的消耗, 在一定程度上促进了 h^+ 和 e^- 分离, 使更多 h^+ 参与到莠去津的降解中, 从而使得降解率提高. 因此在 PCN-H 可见光催化降解莠去津的过程中, 活性物种的作用排序为 $\text{h}^+ > \cdot\text{O}_2^- > \cdot\text{OH}$.

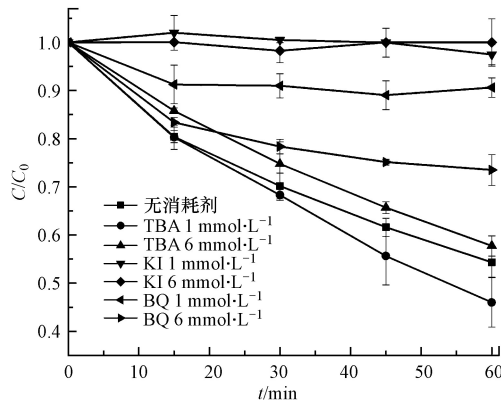
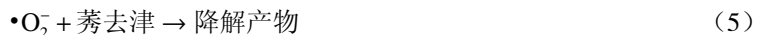
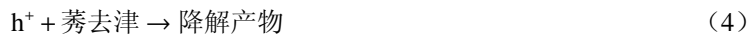


图 8 活性物种捕获实验

Fig.8 Reactive species trapping experiments

可能的降解机理归纳为式(1)—(5). 由前述实验结果可知, 酸性条件更有利于莠去津的降解, 结合降解机理式(2)分析, 酸性条件下, 反应体系内存在较多游离的 H^+ , 抑制了 h^+ 与水的反应, 使更多 h^+ 可以参与到莠去津的光催化降解过程中, 进而提高降解效率. 而当反应体系为碱性时, 产生的游离 H^+ 被不断消耗, 更多的 h^+ 参与到式(2)的反应中, 而不能参与莠去津的降解, 因此降解率下降, 碱性越大, 抑制越明显, 与“2.3.2”的实验结果相一致.



3 结论(Conclusion)

(1) 磷酸水热处理可以显著提升氮化碳纳米材料的比表面积, 形成表面多孔的形貌特点. 比表面积增加使催化剂更好的与莠去津分子反应, 进而提高降解效率. 非金属磷元素掺杂起到了调节材料能带隙的作用, 增强了氮化碳材料的可见光吸收能力.

(2) 50 mg PCN-H 催化剂在 1 h 内对莠去津的降解率可达 45.7% (起始浓度为 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 光致空穴起到主要的降解作用.

(3) 酸性反应条件和增大催化剂用量, 更有利于莠去津的降解. 由于工农业废水多为酸性废水, PCN-H 在酸性条件下对莠去津降解活性高的特点使其具有更好的应用前景.

参考文献 (References)

- [1] ESTEVEZ E, CABERA M D, FERNÁNDEZ-VERA J R, et al. Monitoring priority substances, other organic contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources and hydrological processes [J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 551/552:

- 186-196.
- [2] SCHNOOR B, ELHENDAWY A, JOSEPH S, et al. Engineering atrazine loaded poly (lactic-co-glycolic acid) nanoparticles to ameliorate environmental challenges [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(30): 7889-7898.
- [3] TANG H, DAI Z, XIE X, et al. Promotion of peroxydisulfate activation over $\text{Cu}_{0.84}\text{Bi}_{2.08}\text{O}_4$ for visible light induced photodegradation of ciprofloxacin in water matrix [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 472-482.
- [4] BEAN B W, PICCINNI G, SALISBURY C D. Wheat cultivar tolerance to atrazine [J]. *Journal of Production Agriculture*, 1999, 12(4): 597-600.
- [5] SINGH S, KUMAR V, CHAUHAN A, et al. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(1): 211-237.
- [6] SOLOMON K R, BAKER D B, RICHARDS R P, et al. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface water [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(1): 31-74.
- [7] COMBER S D W. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water [J]. *Pesticide Science*, 1999, 55(7): 696-702.
- [8] HAYES T, HASTON K, TSUI M, et al. Herbicides: Feminization of male frogs in the wild [J]. *Nature*, 2002, 419(6910): 895-896.
- [9] FAN W, YANASE T, MORINAGA H, et al. Atrazine-induced aromatase expression is SF-1 dependent: Implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007, 115(5): 720-727.
- [10] 范润珍, 钱传范, 卢向阳. 敌克松解除莠去津对水稻药害的使用技术研究 [J]. *农药*, 1999, 38(5): 21-23.
FAN R Z, QIAN C F, LU X Y. Study on the elimination of the phytotoxicity of atrazine to rice using fenaminosulf [J]. *Agrochemicals*, 1999, 38(5): 21-23 (in Chinese).
- [11] 郝文波, 李丽春, 韩云, 等. 6种长效除草剂土壤残留致烟草药害症状及其致害临界值 [J]. *广东农业科学*, 2013, 9: 80-82.
HAO W B, LI L C, HAN Y, et al. Study of critical concentration and symptoms in tobacco phytotoxicity caused by six soil residual herbicides [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2013, 9: 80-82 (in Chinese).
- [12] YAN X M, SHI B Y, LU J J, et al. Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(1): 30-38.
- [13] BORUAH P, SHARMA B, HUSSAIN N, et al. Magnetically recoverable Fe_3O_4 /graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 1058-1067.
- [14] 郑妍婕. 生物炭对莠去津在土壤中的吸附及后茬作物的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
ZHENG Y J. Effects of biochars on atrazine adsorption in soil and succession crops[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019 (in Chinese).
- [15] SINGH S, KUMAR V, UPADHYAY N, et al. The effects of Fe(II), Cu(II) and humic acid on biodegradation of atrazine [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): UNSP103539.
- [16] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ R, AHUATZI-CHACÓN D, GALÍNDEZ-MAYER J, et al. Removal of triazine herbicides from aqueous systems by a biofilm reactor continuously or intermittently operated [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 128: 421-426.
- [17] CHONG M N, JIN B, CHOW C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review [J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [18] STYLIDI M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2007, 47(3): 189-201.
- [19] ZHANG H, LV X J, LI Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 380-386.
- [20] PARRA S, STANCA S E, GUASAQUILLO I, et al. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2004, 51(2): 107-116.
- [21] CHATTERJEE D, MAHATA A. Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO_2 surface using visible light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2004, 165(1/2/3): 19-23.
- [22] FENOLL J, HELLÍN P, MARTÍNEZ C M, et al. Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO_2 and ZnO as catalyst under natural sunlight [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2012, 238(15): 81-87.
- [23] MOHAGHEGH N, TASVIRI M, RAHIMI E, et al. Comparative studies on $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ -metal-organic framework-graphene-based nanocomposites for photocatalysis application [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 216-224.
- [24] JO W K, LEE J Y, SELVAM N C S. Synthesis of MoS_2 nanosheets loaded ZnO-g- C_3N_4 nanocomposites for enhanced photocatalytic applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 306-318.
- [25] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [26] JIANG W J, RUAN Q S, XIE J J, et al. Oxygen-doped carbon nitride aerogel: A self-supported photocatalyst for solar-to-chemical energy conversion [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 236: 428-435.

- [27] 常方, 黄韬博, 陈龙, 等. 不同光波长对类石墨相氮化碳催化降解莫西沙星的机理探究 [J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 593-600. CHANG F, HUANG T B, CHEN L, et al. Photocatalytic degradation mechanism of moxifloxacin by g-C₃N₄ under various light wavelengths [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3): 593-600(in Chinese).
- [28] 谢治杰, 冯义平, 张钱新, 等. Z型MoO₃/g-C₃N₄复合催化剂用于可见光降解萘普生的机制研究 [J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1724-1734. XIE Z J, FENG Y P, ZHANG Q X, et al. Photocatalytic degradation mechanism of naproxen using Z-scheme MoO₃ /g-C₃N₄ under visiblelight irradiation [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1724-1734(in Chinese).
- [29] NIU P, ZHANG L L, LIU G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [30] HE N, CAO S, ZHANG L, et al. Enhanced photocatalytic disinfection of Escherichia coli K-12 by porous g-C₃N₄ nanosheets: Combined effect of photo-generated and intracellular ROSs [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 1116-1124.
- [31] GUO S E, DENG Z P, LI M X, et al. 2016. Phosphorus-doped carbon nitride tubes with a layered micro-nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55: 1830-1834.
- [32] Albero J, Vidal A, Migani A, et al. Phosphorous-doped graphene as a metal-free material for thermochemical water reforming at unusually mild conditions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 838-846.
- [33] HOU Y, LI J, WEN Z, et al. N-doped graphene/porous g-C₃N₄ nanosheets supported layered-MoS₂ hybrid as robust anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 157-164.
- [34] TIAN J, NING R, LIU Q, et al. Three-dimensional porous supramolecular architecture from ultrathin g-C₃N₄ nanosheets and reduced graphene oxide: Solution self-assembly construction and application as a highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 1011-1017.
- [35] 殷婷婷, 王国宏, 韩德艳, 等. 水热法制备纳米二氧化钛的研究进展 [J]. *广州化工*, 2012, 40(5): 10-12. YIN T T, WANG G H, HAN D Y, et al. Research progress in hydrothermal synthesis of nano-titania [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(5): 10-12(in Chinese).
- [36] LEI H, ZHANG H H, ZOU Y, et al. Synergetic photocatalysis/piezocatalysis of bismuth oxybromide for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: UNSP151840.
- [37] PELIZZETTI E, MAURINO V, MINERO C, et al. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, 24(10): 1559-1565.