

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024041901

CSTR:32061.14.hjhx.2024041901

刘杨, 罗万麟, 雷晓, 等. 浒苔生物炭/氮化碳复合材料对三嗪类除草剂的可见光催化降解性能与机制[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3900-3908.

LIU Yang, LUO Wanlin, LEI Xiao, et al. Degradation performance and mechanism of *Enteromorpha prolifera* biochar/carbon nitride composites on triazine herbicides[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3900-3908.

## 浒苔生物炭/氮化碳复合材料对三嗪类除草剂的 可见光催化降解性能与机制\*

刘杨<sup>1</sup> 罗万麟<sup>3</sup> 雷晓<sup>4</sup> 张启莉<sup>5</sup> 余佳敏<sup>1</sup>  
孙惠青<sup>2</sup> 孔凡玉<sup>2</sup> 刘雪<sup>2\*\*</sup>

(1. 中国烟草总公司四川省公司, 成都, 610017; 2. 中国农业科学院烟草研究所, 青岛, 266101; 3. 四川省烟草公司凉山州公司, 西昌, 615000; 4. 四川省烟草公司泸州市公司, 泸州, 646000; 5. 四川省烟草公司广元市公司, 广元, 628000)

**摘要** 针对聚合氮化碳(CN)材料比表面积小, 光致电子-空穴重组率高的问题, 本研究利用废弃浒苔, 结合原位煅烧法, 制备了浒苔生物炭/氮化碳复合材料(BCE/CN), 用于三嗪类除草剂的催化降解. 浒苔中富含的铁元素可有效提高CN对可见光的吸收利用性能, BCE/CN对西玛津、莠去津、西草净和莠灭净4种三嗪除草剂的1h降解率分别提升43.0%、22.5%、31.0%和66.7%. 高角环形暗场-扫描透射电子显微镜结果表明, Fe在复合材料中以单原子和团簇形式分布, 并与CN中的N以配位键形式结合. 活性物种捕获实验证明, 光致空穴在除草剂降解过程中发挥决定性作用, 单线态氧以及羟基自由基也一定程度参与反应. 此外, 系统研究了催化剂用量、除草剂初始浓度、反应温度和pH值对降解过程的影响, 并在实际环境水样中评价BCE/CN的催化活性. 本研究为三嗪类除草剂的高效降解提供了新方法, 也为废弃生物质再利用提供了新思路.

**关键词** 氮化碳, 除草剂, 光催化降解, 机制, 浒苔.

**中图分类号** X592; TB333; TQ426 **文献标识码** A

## Degradation performance and mechanism of *Enteromorpha prolifera* biochar/carbon nitride composites on triazine herbicides

LIU Yang<sup>1</sup> LUO Wanlin<sup>3</sup> LEI Xiao<sup>4</sup> ZHANG Qili<sup>5</sup> YU Jiamin<sup>1</sup> SUN Huiqing<sup>2</sup>  
KONG Fanyu<sup>2</sup> LIU Xue<sup>2\*\*</sup>

(1. Sichuan Provincial Tobacco Company of China National Tobacco Corporation, Chengdu, 610017, China; 2. Institute of Tobacco Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Qingdao, 266101, China; 3. Liangshan Branch of Sichuan Provincial Tobacco Company, Xichang, 615000, China; 4. Luzhou Branch of Sichuan Provincial Tobacco Company, Luzhou, 646000, China; 5. Guangyuan Branch of Sichuan Provincial Tobacco Company, Guangyuan, 628000, China)

**Abstract** In order to solve the problems of low specific surface area and high electron-hole recombination rate of polymeric carbon nitride (CN) material, the biochar/carbon nitride composite

2024年4月19日收稿(Received: April 19, 2024).

\* 中国烟草总公司四川省公司科技项目(SCYC202216), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(1610232024010)和国家自然科学基金(31901921)资助.

**Supported by** the Project of Sichuan Provincial Tobacco Company of China National Tobacco Corporation (SCYC202216), the Fundamental Research Funds for Central Non-profit Scientific Institution (1610232024010) and the National Natural Science Foundation of China (31901921).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0532-66715895, E-mail: liuxue01@caas.cn

(BCE/CN) was prepared by in-situ calcination of waste *Enteromorpha prolifera* and applied for catalytic degradation of triazine herbicides. Iron present in *Enteromorpha prolifera* effectively enhances CN's absorption and utilization of visible light. The simultaneous degradation efficiencies of BCE/CN for simazine, atrazine, simetryne and ametryn improved 43.0%, 22.5%, 31.0% and 66.7%, respectively, within one hour. High angle annular dark field scanning TEM verified the presence of Fe single atom and nanocluster in BCE/CN catalyst, which were coordinated with N of CN substrate. Results of quenching experiments emphasized the prominent role of  $h^+$ , and the joint contribution from  $^1O_2$  and  $\cdot OH$  during degradation process. In addition, the effects of catalyst dosage, initial concentration of herbicide, reaction temperature and pH value on the degradation process were systematically studied, and the catalytic activity of BCE/CN was evaluated in actual environmental water matrices. This study provides a new method for the efficient degradation of triazine herbicides, and a new perspective for the reuse of waste biomass.

**Keywords** carbon nitride, herbicide, photocatalytic degradation, mechanism, *Enteromorpha prolifera*.

三嗪类除草剂被广泛应用于农田、公园、高尔夫球场及住宅草坪等环境中阔叶杂草的控制,具有除草效率高、价格低廉等突出优点,其中代表性的品种有莠去津、西玛津、西草通和西草净等<sup>[1]</sup>。三嗪类除草剂稳定性高,不易被生物降解,此外,水溶性大且半衰期长等特点使其极易残留于水土环境中,进而对非靶标生物和人体健康造成威胁<sup>[2-4]</sup>。因此,亟需探索建立环保、高效的三嗪类除草剂降解方法,以减轻其可能对环境产生的不良影响。

近年来,以聚合氮化碳纳米材料为基础的光催化降解技术,被用于多种环境污染物的降解去除<sup>[5-8]</sup>。聚合氮化碳是一种新型半导体催化剂,具有合成简便、物理化学稳定性好、可见光响应等突出优点<sup>[9]</sup>。然而聚合氮化碳的应用仍受到光致空穴-电子重组率高和比表面积小两个突出问题的限制,金属掺杂是提高聚合氮化碳催化性能的有效途径之一<sup>[10]</sup>。通过超声或热剥离等方式也可提高聚合氮化碳的比表面积<sup>[11]</sup>。

金属铁含量丰富,价格低廉,与铂、银和铜等金属相比具有更突出的环境友好性<sup>[12]</sup>。浒苔(*Enteromorpha prolifera*)属石莼科大型绿藻,近年来在我国黄海及东海海域爆发增殖,引发绿潮现象。浒苔本身无毒,但大量繁殖会极大地消耗海水中的氧气,对其他水生生物造成不良影响,后续打捞处理也会使成本大幅增加<sup>[13-14]</sup>。浒苔含铁量高达 0.2%wt—0.5%wt,在“中国食物营养成分表”中排名第一,若将其与聚合氮化碳结合,可以实现铁掺杂和废弃生物质再利用的双重目标。

本研究采用超声辅助-高温聚合法制备了浒苔生物炭/氮化碳复合材料(BCE/CN),并研究了复合材料对西玛津等 4 种代表性三嗪类除草剂的光催化降解效率。利用 X 射线光电子能谱(XPS)、高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)等表征手段,明确复合材料中 Fe 的形态及键合形式,系统研究复合催化材料用量、除草剂初始浓度、反应温度和 pH 值对三嗪除草剂降解效率的影响,并结合活性物种捕获实验,对降解机制进行深入阐释。为三嗪类除草剂环境污染治理和废弃生物质再利用提供了理论和技术支撑。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 实验材料

脲、氢氧化钠、盐酸购于国药集团化学试剂有限公司;乙腈购于德国 Merck 公司;甲酸购于 Sigma-aldrich 公司;碘化钾、叔丁醇、糠醇、对苯醌购于上海麦克林生化科技股份有限公司;西玛津标准品、西草净标准品、莠灭净标准品购于德国 Dr. Ehrenstofer 公司;莠去津标准品购于阿尔塔科技有限公司。浒苔收集自青岛石老人海水浴场(2022 年 8 月)。

## 1.2 BCH/CN 的制备

浒苔采集后使用自来水反复冲洗至无杂质, 继而去离子水洗涤 3 次, 并于 40 °C 电热恒温干燥箱 (FD-115, 德国 BINDER) 中干燥 24 h, 干燥后研磨过筛备用. 准确称取 5.0 g 干燥后的浒苔粉末置于氮气保护马弗炉 (KSL-1200X-M, 合肥科晶) 中, 400 °C 加热 2 h, 冷却至室温, 收集所得黑色粉末, 标记为 BCE. 将 10.0 g 脲置于陶瓷坩埚中, 加盖后置于马弗炉中, 550 °C 加热 4 h, 冷却至室温后, 收集所得浅黄色粉末, 标记为 CN. 将 CN 和 BCE 以质量比 2:1 充分混合于 50 mL 去离子水中, 超声 60 min, 离心去除上清液, 收集混合物, 40 °C 干燥 12 h, 充分研磨混合后, 于氮气保护马弗炉 150 °C 加热 2 h, 获得复合材料 BCE/CN.

## 1.3 实验方法

4 种三嗪类除草剂的降解实验在大于 400 nm 的可见光下进行 (CELHXF-300, 北京中教金源). 准确称取 0.030 g 催化剂, 分散于 100 mL 初始浓度为 0.5 mg L<sup>-1</sup> 的混合除草剂水溶液中. 体系反应温度通过循环冷凝装置 (MC600, 德国 LAUDA) 控制在 (20 ± 1) °C. 光照前, 首先使体系在黑暗处搅拌 20 min, 以达到吸附-解吸平衡. 给予光照后, 在特定时间点取样, 每次取样量为 700 μL, 过膜后置于棕色液相色谱进样小瓶内, 待检测. 4 种目标除草剂的浓度使用超高效液相色谱系统 (Waters, 美国) 配离子阱质谱 (AB SCIEX, 美国) 检测, 进样量为 2 μL. 采用乙腈和 0.1% 甲酸水溶液为流动相, 进行梯度洗脱, 除草剂结构及相关质谱信息见表 1. 每组实验均重复 3 次, 取平均值作图, 并计算标准差绘制误差棒. 采用 Microsoft Excel 2019 进行表格制作, Origin 2018 进行数据处理作图.

表 1 4 种目标除草剂的分子结构及质谱信息

Table 1 Molecular structure and MS/MS parameters of four investigated herbicides

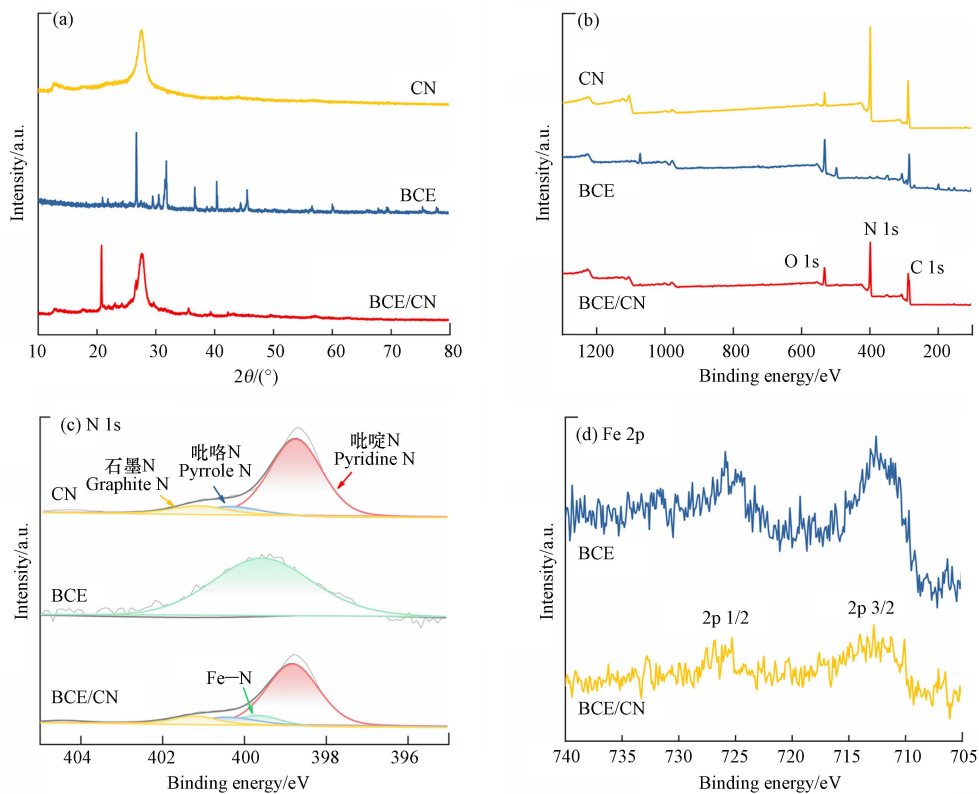
除草剂 Herbicide	结构 Structure	母离子 Precursor ions	子离子 Product ions	去簇电压/V DP	碰撞电压/V CE
西玛津 Simazine		202.1	132.0* 103.9	85 70	25 34
莠去津 Atrazine		216.0	174.1* 104.0	70 70	24 40
西草净 Simetryn		214.1	124.2* 96.0	73 60	26 31
莠灭净 Ametryn		228.0	186.0* 95.9	73 90	26 33

\*定性离子对 Quantitative ion pair.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 材料表征

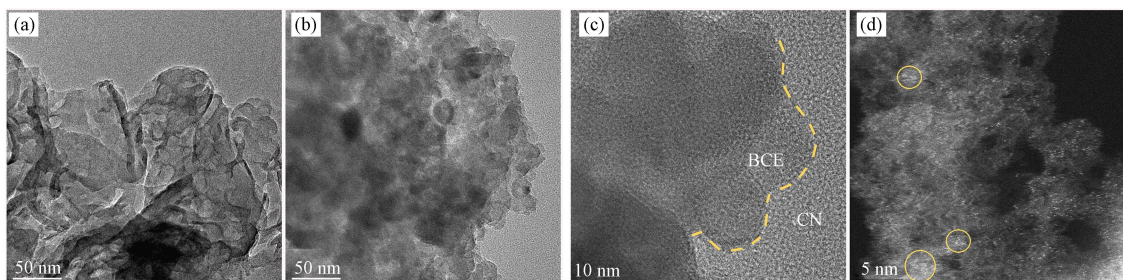
图 1a 是 CN、BCE 和 BCE/CN 材料的 XRD 谱图. 材料 CN 在 27.6° 和 13.0° 有两个典型的衍射峰, 分别对应石墨型氮化碳的 (002) 和 (100) 晶面<sup>[15]</sup>. 与 BCE 复合后, 在 21.0° 和 26.5° 附近有新的衍射峰出现, 表明 BCE 负载成功. 同时观察到, 复合材料 BCE/CN 中 CN 的两个典型衍射峰强度明显降低, 这可能是因为 BCE 的介入导致 CN 的层间距增加, 结晶度下降.



**图 1** CN, BCE 和 BCE/CN 的 XRD 图(a), XPS 全谱(b)和 N 1s 高分辨谱(c); (d) BCE 和 BCE/CN 的 Fe 2p 高分辨谱  
**Fig.1** XRD patterns (a), XPS survey spectra (b) and High-resolution XPS spectra (c) of N 1s for CN, BCE and BCE/CN;  
 (d) High-resolution XPS spectra of Fe 2p for BCE and BCE/CN

结合元素分析,进一步明确材料中所含元素种类,发现 BCE/CN 催化剂除含有氮、碳、氧外,还存在铁元素,这与文献报道的浒苔生物质碳中富含铁元素相一致<sup>[16]</sup>.进一步采用 XPS 分析确认各元素组成.图 1b 为 3 种材料的 XPS 全谱图,以氮、碳和氧 3 种元素为主,但均未观测到铁元素的特征峰,故推测铁元素含量可能较低.如图 1c 所示,材料 CN 的 N 1s 高分辨谱中,在 398.6、400.2、401.0 eV 处有 3 个主要特征峰,分别对应吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N<sup>[17]</sup>.与 BCE 复合后, BCE/CN 在 399.6 eV 位置出现 Fe-N 特征峰,说明材料中的 Fe 与 N 元素形成配位键<sup>[18]</sup>.进一步分析 BCE 和 BCE/CN 的 Fe 2p 高分辨谱,在 712.6 eV 和 725.9 eV 处观测到两个特征峰,再次证明铁元素的存在,但相对含量较低,与 XPS 全谱分析结果一致<sup>[19]</sup>.结合电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析可知, BCE/CN 中铁元素的含量为 1.01%wt.

采用透射电子显微镜(TEM)表征材料的微观形貌.如图 2a 所示,材料 CN 呈少层结构,且内部疏松多孔.图 2b 中可以看到,材料 BCE 由不规则颗粒和片层组成,堆积比较紧密.材料复合后(图 2c),可观察到 BCE 颗粒附着在 CN 基底上.由于在复合材料中未观测到 Fe 的颗粒,因此利用高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)进一步观测 Fe 的存在形式.如图 2d 所示, Fe 在复合材料的表面均匀分布,且分散程度较高,以单原子和团簇形式分布在 CN 材料表面.



**图 2** CN(a), BCE(b)和 BCE/CN(c)的 TEM 图; (d) BCE/CN 的 HAADF-STEM 图  
**Fig.2** TEM images of CN (a), BCE (b) and BCE/CN (c); (d) HAADF-STEM image of BCE/CN

由比表面积分析结果可知(表 2), 材料 BCE 的比表面积较小, 为  $5.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 与图 2b 中观测到的结果一致. CN 与 BCE 复合后, BCE/CN 复合材料的比表面积增加, 这可能与材料制备过程中的超声分散和二次热处理等操作步骤有关. 在此过程中, 复合材料的孔体积和平均孔径也有所增加, 这些均有利于载流子的传导和分离<sup>[20]</sup>.

表 2 催化剂材料的比表面积, 孔体积和平均孔径

Table 2 The  $S_{\text{BET}}$ , pore volume and average pore diameter of the prepared samples

材料 Sample	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ $S_{\text{BET}}$	孔体积/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ Pore volumes	平均孔径/nm Average pore diameters
CN	85.26	0.37	15.59
BCE	5.39	0.022	16.74
BCE/CN	109.29	0.39	17.03

进一步比较材料的荧光光谱(图 3)发现, 复合材料的峰强度明显减弱, 这表明光致电子-空穴的重组率显著下降, 有利于提高电子和空穴的利用率, 进而增强材料的光催化活性<sup>[21]</sup>.

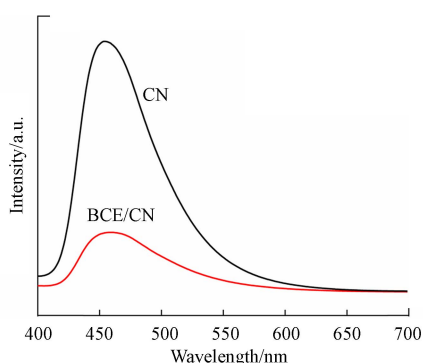
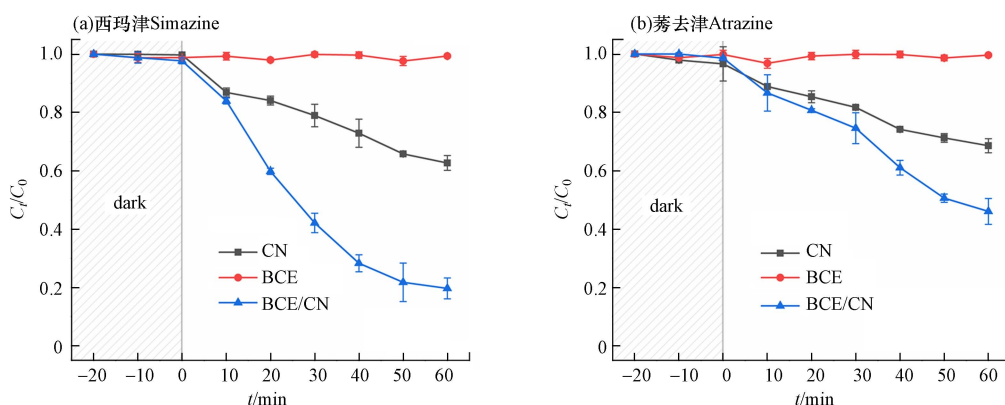


图 3 CN 和 BCE/CN 的荧光光谱图

Fig.3 The photoluminescence spectra of CN and BCE/CN

## 2.2 材料催化降解三嗪类除草剂的性能

分别比较 3 种材料在可见光照射下对 4 种目标除草剂的光催化降解效率. 如图 4 所示, BCE 对 4 种除草剂几乎没有降解作用. 而 BCE/CN 与 CN 相比, 对西玛津、莠去津、西草净和莠灭净 4 种三嗪除草剂的 1 h 降解率分别提升 43.0%、22.5%、31.0% 和 66.7%. 在 1 h 光照反应过程中, CN 对西玛津的降解率为 37.3%, 而 BCE/CN 对西玛津的降解率提高至 80.3% (图 4a). BCE/CN 在 1 h 内可实现 54.0% 的莠去津降解 (图 4b). 值得注意的是, BCE/CN 对西草净和莠灭净表现出极高的降解效率, 反应 10 min 即可实现西草净 91.7% 的降解率 (图 4c), 20 min 内可实现莠灭净的全部降解 (图 4d). CN 与 BCE 材料复合后, 材料的比表面积和孔体积均有增加, 同时由于 Fe 的介入, BCE/CN 吸光性能得到提升, 且光致电子-空穴的分离效率也明显提高, 这些均有利于光催化效率的提升.



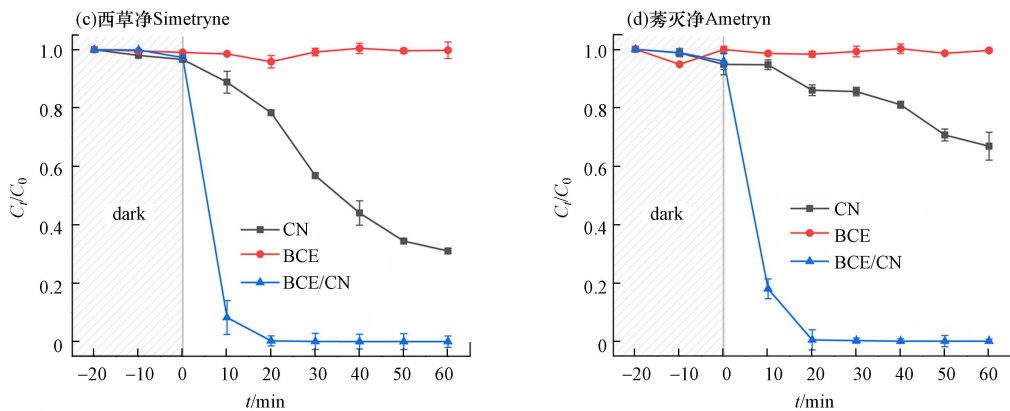


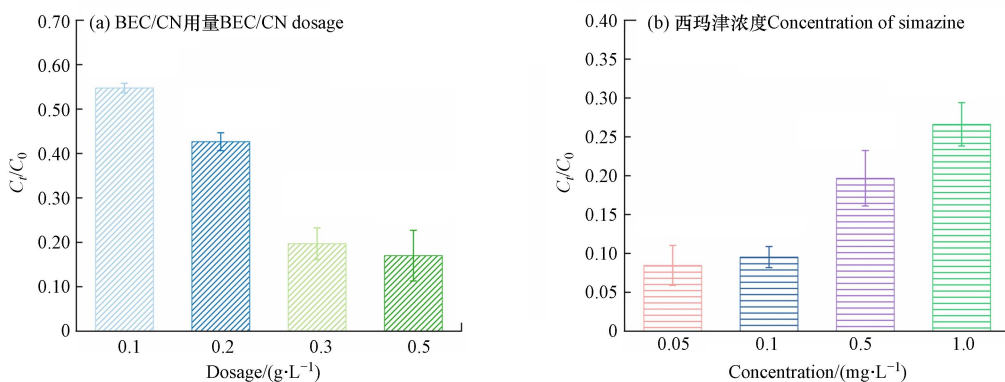
图 4 不同催化剂对(a)西玛津, (b)莠去津, (c)西草净和(d)莠灭净的降解效率

Fig.4 The photocatalytic efficiency for (a) simazine, (b) atrazine, (c) simetryne and (d) ametryn via different catalysts

此外,基于4种除草剂的分子结构可知(表1),莠去津与西玛津相比,结构中增加一个甲基,西草净与莠灭净相比,结构中也仅有一个甲基的差别,在其他取代基相同的情况下,增加甲基后,除草剂降解率均有下降,推测可能是由于分子中较大官能团的存在,会产生更明显的空间位阻<sup>[22]</sup>,使催化材料与目标除草剂的接触和反应受限,进而导致降解效率下降。对比西玛津和西草净两种除草剂,结构中仅有氯被硫甲基取代,但降解率差别很大。这可能是因为氯为吸电子基团,而硫甲基的给电子能力强于吸电子能力,因此含有硫甲基的西草净分子,在反应中可以与BCE/CN复合材料中的含氮杂环形成更稳定的共轭结构,有利于光致电子的传导<sup>[20]</sup>,对降解过程起到促进作用。

在此基础上,选取西玛津为代表除草剂,系统研究了BCE/CN材料用量( $0.1\text{--}0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),西玛津初始浓度( $0.05\text{--}1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),反应体系温度( $5\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )及pH值( $3\text{--}9$ )对降解过程的影响。如图5a所示,在其他条件相同的前提下,随着BCE/CN材料用量的增加,西玛津的降解去除率逐步提升。当BCE/CN材料用量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,西玛津降解率为45.3%,当BCE/CN用量增加至 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,西玛津的降解率随之增加至83.0%。同时发现,当BCE/CN用量为 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,西玛津1 h降解率已经达到80.3%,即继续增加用量至 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,西玛津的降解率仅提升2.7%。因此,过度增加催化剂用量不会带来降解效率的无限提升,还有可能阻碍可见光在体系内的传播和利用,进而导致降解速率的下降<sup>[23]</sup>。西玛津的初始浓度也是影响降解效率的关键因素之一。随着初始浓度的增加,降解去除率呈下降趋势(图5b)。在催化剂一定时,除草剂浓度的增加会导致催化剂活性位点的不足,使降解效率受到一定抑制。

反应体系温度和pH值被认为是影响降解效率最重要的因素。通过循环冷凝系统,调节反应体系温度为 $5\text{--}30(\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从图5c可知,反应温度的升高,可有效提高降解反应效率。较高的反应温度可以加快体系内的传质过程<sup>[24]</sup>,进而促进西玛津的降解。利用HCl和NaOH调节溶液的pH值范围在 $5\text{--}9$ 之间,比较BCE/CN材料对西玛津降解效率的变化。如图5d所示,在酸性环境中,BCE/CN对西玛津的降解效率更高。当体系pH值为3时,西玛津1 h内的降解率可达到95.0%。当体系pH值呈碱性时( $\text{pH}=9$ ),西玛津1 h降解率下降至72.5%。体系酸碱度的变化可能对除草剂分子本身的质子化程度及催化材料的反应活性产生影响,同时也会参与反应体系内活性物种的产生及消耗,进而影响降解效率<sup>[25]</sup>。



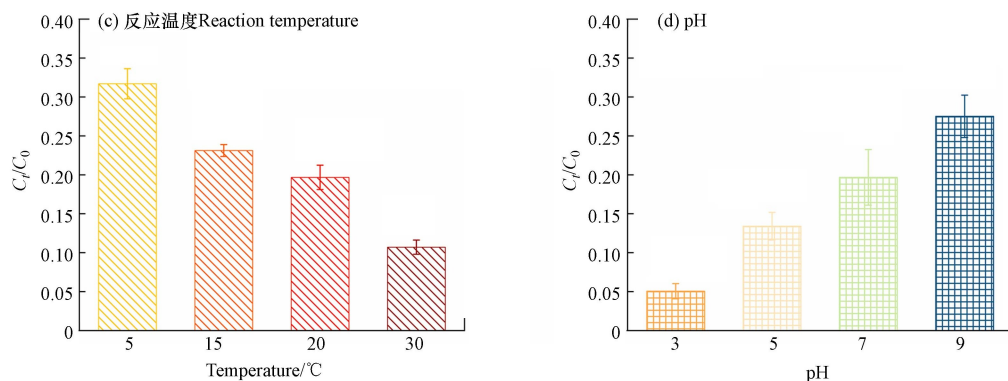


图5 BEC/CN用量(a)、西玛津浓度(b)、反应温度(c)和pH值(d)对西玛津降解效率的影响  
 Fig.5 Effects of BEC/CN dosage (a), concentration of simazine (b), reaction temperature (c) and pH value (d) on the simazine degradation efficiency and the corresponding degradation rate constant

### 2.3 活性物种鉴定

基于活性物种捕获实验, 鉴定参与降解过程的活性物种种类. 碘化钾(KI)是光致空穴消耗剂( $h^+$ ), 叔丁醇(TBA)可消耗体系中的羟基自由基( $\cdot OH$ ), 糠醛(FFA)是单线态氧( $^1O_2$ )消耗剂, 对苯醌( $p$ -BQ)被用于超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )的消耗<sup>[26-27]</sup>. 如图6a所示, 与对照组相比, 消耗剂KI、TBA和FFA的添加均可造成西玛津降解效率的降低. 其中KI对西玛津的降解抑制作用最明显, 1h内降解率仅为4.7%, 当TBA和FFA加入反应体系后, 降解率从80.3%下降至68.4%和59.0%. 以上结果表明 $h^+$ 在西玛津光催化降解过程中发挥决定性作用,  $\cdot OH$ 和 $^1O_2$ 也在一定程度上参与降解反应, 贡献率排序为 $h^+ > ^1O_2 > \cdot OH$ . 当 $p$ -BQ加入反应体系后, 西玛津的降解率与对照组相比提升18.3%. 综合分析降解过程及各活性物种贡献, 结合体系pH值影响结果, 将活性物种生成和参与反应的过程归纳为式(1)~(5). 首先, BEC/CN材料在可见光照射下, 生成光致电子和空穴对(式1), 其中电子与氧气反应可生成 $\cdot O_2^-$ (式2),  $\cdot O_2^-$ 进一步被 $h^+$ 氧化可产生 $^1O_2$ (式3),  $h^+$ 还可氧化水产生 $\cdot OH$ (式4). 当体系内的 $h^+$ 被消耗时, 除不能直接参与西玛津氧化降解, 还会使 $\cdot OH$ 的产生受到抑制(式4), 进一步降低催化效率. 当 $\cdot O_2^-$ 被大量消耗时, 减少了参与氧化 $\cdot O_2^-$ 的 $h^+$ 反应量(式3), 使更多的 $h^+$ 可以参与西玛津的降解(式5), 同时 $\cdot O_2^-$ 的减少还可促进电子的消耗(式2), 进而降低了电子-空穴重组率, 也可使催化效率提高. 结合图5d的结果分析, 当体系为酸性环境时,  $h^+$ 氧化水生成 $\cdot OH$ 的过程会受到抑制(式4), 因而会有更多的 $h^+$ 直接参与西玛津降解, 使降解效率高于碱性环境.

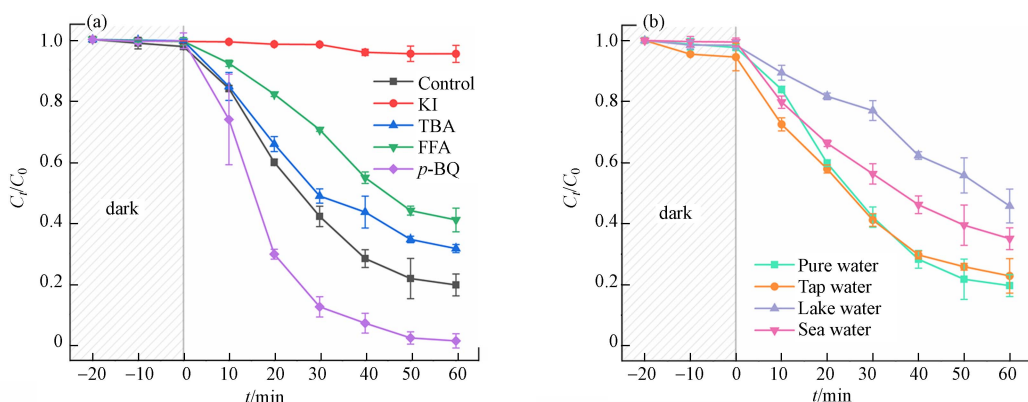
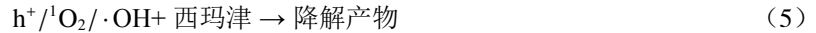


图6 不同消耗剂(a)和环境水质基(b)对BEC/CN降解西玛津效率的影响  
 Fig.6 Effect of scavengers (a) and water matrices (b) on the degradation efficiency of simazine over BEC/CN





## 2.4 环境水源应用

在不同环境水源中评价 BEC/CN 材料的催化性能, 包括自来水、湖水和海水. 其中自来水取自中国农业科学院烟草研究所实验室 (120°46'E, 36°14'N), 湖水取自青岛农业大学校园内虹子湖 (120°41'E, 36°33'N), 海水取自青岛石老人海水浴场 (120°48'E, 36°10'N). 如图 6b 所示, 西玛津在自来水中的降解率与去离子水中的降解率差别不明显, 分别为 77.1% 和 80.3%. 在湖水中的降解率为 54.2%, 与海水相比, 下降 10.7%. 环境水质中含有复杂的共存离子和有机质等, 可能会一定程度抑制目标除草剂的降解<sup>[28]</sup>.

## 3 结论(Conclusion)

本研究基于废弃浒苔生物质, 制备了一种 BEC/CN 复合纳米材料, 并评价了材料对西玛津等 4 种代表性三嗪类除草剂的可见光催化降解性能. 利用 XPS、HAADF-STEM、PL 和 BET 等分析手段, 对材料的微观形貌和元素构成进行系统表征, 证实比表面积、孔体积增加和可见光响应增强等共同提升了 BEC/CN 对目标除草剂的降解效率. 复合材料中的 Fe 元素呈高度分散形式存在, 并与 CN 基底中的 N 形成 Fe-N 键, 有助于活性物种的生成, 并有效降低光致电子-空穴对的复合. 酸性条件对 BEC/CN 降解目标除草剂有利, 适当提高反应温度也可促进降解反应的进行. 降解过程活性物种的贡献度排序为  $h^+ > ^1O_2 > \cdot OH$ . 综上所述, 本研究合成的 BEC/CN 复合纳米材料在环境除草剂污染控制领域具有良好的应用前景.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] BOMBO A B, PEREIRA A E S, LUSA M G, et al. A mechanistic view of interactions of a nanoherbicide with target organism[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(16): 4453-4462.
- [ 2 ] ZHANG H, ZHANG R J, WU Z C, et al. Cobalt-doped boosted the peroxymonosulfate activation performance of LaFeO<sub>3</sub> perovskite for atrazine degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139427.
- [ 3 ] SCHNABEL T, JAUTZUS N, MEHLING S, et al. Photocatalytic degradation of hydrocarbons and methylene blue using floatable titanium dioxide catalysts in contaminated water[J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2021, 11(2): 224-235.
- [ 4 ] ZHANG J P, WU X, ZHANG X H, et al. Zn<sup>2+</sup>-dependent enhancement of atrazine biodegradation by *Klebsiella variicola* FH-1[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125112.
- [ 5 ] DONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [ 6 ] PATNAIK S, SAHOO D P, PARIDA K. Recent advances in anion doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts: A review[J]. *Carbon*, 2021, 172: 682-711.
- [ 7 ] 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 X, LIN Y N, ZHAO X Y, et al. Fabrication porous carbon nitride for photocatalytic degradation of atrazine: Influencing parameters and mechanism[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3927-3935 (in Chinese).
- [ 8 ] 李江鸿, 梁发文, 陈必儒, 等. 非金属掺杂石墨氮化碳复合材料光催化协同活化过一硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3457-3468.  
LI J H, LIANG F W, CHEN B R, et al. Research progress of nonmetallic doped graphite carbon nitride composites in photocatalytic activation of peroxymonosulfate system for organic pollutants removal[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(10): 3457-3468 (in Chinese).
- [ 9 ] XIAO Z, MATRAS-POSTOLEK K, PING Y, et al. Z-scheme WO<sub>x</sub>/Cu-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanoarchitectonics with promoted charge separation and transfer towards efficient full solar-spectrum photocatalysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 646-656.
- [ 10 ] CAO S W, LOW J, YU J G, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(13): 2150-2176.



- [11] CHEN W, LIU T Y, HUANG T, et al. Novel mesoporous P-doped graphitic carbon nitride nanosheets coupled with ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets as efficient visible light driven heterostructures with remarkably enhanced photo-reduction activity[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3711-3719.
- [12] LI H X, LI R J, LIU G, et al. Noble-metal-free single- and dual-atom catalysts for artificial photosynthesis[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(22): e2301307.
- [13] 梁宗英, 林祥志, 马牧, 等. 浒苔漂流聚集绿潮现象的初步分析 [J]. 中国海洋大学学报 (自然科学版), 2008, 38(4): 601-604.  
LIANG Z Y, LIN X Z, MA M, et al. A preliminary study of the *Enteromorpha prolifera* drift gathering causing the green tide phenomenon[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2008, 38(4): 601-604 (in Chinese).
- [14] 衣立, 张苏平, 殷玉齐. 2009年黄海绿潮浒苔爆发与漂移的水文气象环境 [J]. 中国海洋大学学报 (自然科学版), 2010, 40(10): 15-23.  
YI L, ZHANG S P, YIN Y Q. Influence of environmental hydro-meteorological conditions to *Enteromorpha prolifera* blooms in Yellow Sea, 2009[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2010, 40(10): 15-23 (in Chinese).
- [15] LIU Z D, MA J L, GUO Y Z, et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction integrated with biomass selective oxidation via single-atom Ru and P dual sites on carbon nitride[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123429.
- [16] YIN K X, PENG L J, CHEN D D, et al. High-loading of well dispersed single-atom catalysts derived from Fe-rich marine algae for boosting Fenton-like reaction: Role identification of iron center and catalytic mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 336: 122951.
- [17] XIE X Y, PENG L S, YANG H Z, et al. MIL-101-derived mesoporous carbon supporting highly exposed Fe single-atom sites as efficient oxygen reduction reaction catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): e2101038.
- [18] XIA P, YE Z H, ZHAO L L, et al. Tailoring single-atom FeN<sub>4</sub> moieties as a robust heterogeneous catalyst for high-performance electro-Fenton treatment of organic pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122116.
- [19] HE S J, YANG J, LIU S Y, et al. Asymmetric N-coordinated iron single-atom catalysts supported on graphitic carbon for polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140202.
- [20] CHE H N, LIU C B, CHE G B, et al. Facile construction of porous intramolecular g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based donor-acceptor conjugated copolymers as highly efficient photocatalysts for superior H<sub>2</sub> evolution[J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104273.
- [21] VINESH V, PREEYANGHAA M, NAVEEN KUMAR T R, et al. Revealing the stability of CuWO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic tetracycline degradation from the aqueous environment and DFT analysis[J]. *Environmental Research*, 2022, 207: 112112.
- [22] HOU Z B, XIE W H, LIU G X, et al. Design of vulcanization intermediates with low steric hindrance contributing to vulcanization network formation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(6): 4509-4516.
- [23] LV Y F, LIU Y, WEI J, et al. Bisphenol S degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on BiOI/B<sub>4</sub>C photocatalysts with Z-scheme heterojunction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129188.
- [24] XIE W, YUAN Y, WANG J J, et al. Co-based MOF heterogeneous catalyst for the efficient degradation of organic dye via peroxymonosulfate activation[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(41): 14852-14858.
- [25] WU L, JIN T, LI D, et al. Heterogeneous activation of permonosulfate by biochar supporting CuCoFe layered double hydroxide for rapid degradation of phenanthrene[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110718.
- [26] SUN P J, XIONG J, SUN P, et al. Additional O doping significantly improved the catalytic performance of Mn/O co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for activating periodate and degrading organic pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125593.
- [27] DENG Y C, LI L, ZENG H, et al. Unveiling the origin of high-efficiency charge transport effect of C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> homojunction for activating peroxymonosulfate to degrade atrazine under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141261.
- [28] TANG R D, GONG D X, ZHOU Y Y, et al. Unique g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PDI-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> homojunction with synergistic piezo-photocatalytic effect for aquatic contaminant control and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120929.