

电化学和新能源

编者按:推进生态文明建设、加强生态环境保护、积极应对气候变化、落实“碳达峰、碳中和”目标是我国坚定贯彻的中长期目标。在实现双碳目标的进程中,改善环境和应对气候变化是能源转型的双动力。其中包括环境污染物的检测与治理、新型清洁能源的发展与利用等。

本栏目收录了3篇“碳中和”专题综述文章,包括生物炭/光催化材料去除水环境有机污染物研究进展、绿色纳米吸附剂去除水中污染物的研究进展以及建筑物、室内空气中挥发性碳基化合物建设的研究进展,旨在通过梳理国内外相关领域在目前“碳中和”背景下的发展概况,为双碳目标的实现提供更多的技术支持。

生物炭/光催化复合材料去除水环境有机污染物研究进展

周通¹,任旭阳²,王晨阳²,李发站^{*1},郭翔^{*2},吴俊峰²,Fedorov Svyatoslav V³

(1.华北水利水电大学 环境与市政工程学院,河南 郑州 450040;

2.河南城建学院 河南省水体污染防治与修复重点实验室,河南 平顶山 467036;

3.圣彼得堡国立建筑工程大学 环境与市政工程学院,俄罗斯 圣彼得堡 190005)

摘要:以光催化材料为基础的高级氧化处理技术被公认为是处理水环境中有机污染物最具潜力的绿色方法之一。同时,“以废治废”逐渐成为“碳中和”背景下对污染治理的新要求,为提高环境治理水平和社会可持续发展能力,利用生物废弃物等转化为生物炭已成为当前研究热点。利用生物炭具有比表面积易调控、导电性能好以及表面官能团丰富等优势,将光催化氧化与生物炭吸附进行功能协同是一种极具发展前景的有机污染物去除研究体系。概括了生物炭/光催化复合材料的制备方法与工艺,分析了复合材料中生物炭和光催化材料二者功能间的相互影响。此外,通过阐述生物炭/光催化复合材料对污染物的去除过程,深入探讨了吸附-光降解的整体作用机制,并梳理了国内外针对最新重点管控新污染物清单的相关研究进展。最后针对复合材料界面关系、电子迁移性质、综合水体应用等方面,对生物炭/光催化复合材料提出了相关讨论和未来建议。

关键词:生物炭;光催化;吸附-降解;机制;新污染物;碳中和

中图分类号: TB33; O643.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)05-0053-10

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0771

Progress on the Removal of Organic Pollutants from Aquatic Environment by Biochar/Photocatalytic Materials ZHOU Tong¹, REN Xu-yang², WANG Chen-yang², LI Fa-zhan^{*1}, GUO Xiang^{*2}, WU Jun-feng², Fedorov Svyatoslav V³ (1.College of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450040, China; 2.Henan Key Laboratory of Water Pollution Control and Rehabilitation, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China; 3.College of Environmental and Municipal Engineering, Saint Petersburg State University of Architecture and Engineering, St.Petersburg 190005, Russia)

Abstract: Advanced oxidation technology based on photocatalytic materials is widely recognized as a leading green method for effectively treating organic pollutants in aquatic environments. In the current era of “carbon neutrality”, the concept of “waste for waste” has emerged as a new imperative in pollution management. This trend underscores the importance of leveraging resources

收稿日期:2023-11-29;网络首发日期:2024-02-07

基金项目:河南省科技攻关立项基金项目(232102320132,242102320082)。

作者简介:周通(2001-),男,河南许昌人,硕士生,主要研究方向为碳基材料在水处理中的应用。

通讯作者:李发站, E-mail: lifazhan@ncwu.edu.cn;郭翔, E-mail: 20221024@huuc.edu.cn。

引用本文:周通,任旭阳,王晨阳,等.生物炭/光催化复合材料去除水环境有机污染物研究进展[J].化学试剂,2024,46(5):53-62。

like bio-waste to produce biochar, thereby enhancing environmental management standards and promoting sustainable societal development. The integration of biochar's unique surface modification capabilities, excellent electrical conductivity, and abundant surface functional groups with photocatalytic oxidation represents a promising strategy for organic pollutant removal. This article provided an overview of the preparation methods and processes involved in biochar/photocatalytic composite production, examining the functional interplay between biochar and photocatalytic materials within the composites. In addition, the paper delved into the adsorption-photodegradation mechanism, elucidating the pollutant removal process facilitated by biochar/photocatalytic composites and summarizing the latest domestic and international research advancements in managing emerging pollutants. Finally, the study offered relevant insights, discussions, and future suggestions regarding the interface dynamics, electron migration properties, and integrated water treatment applications of biochar/photocatalytic composites, outlining directions for future research and development.

Key words: biochar; photocatalytic; adsorption-degradation; mechanism; emerging contaminants; carbon neutrality

随着人类文明进步与社会快速发展,世界人口与工业生产总量的日益增长,部分地区生活污水和工业废水排放、管理系统不完善导致了全球水生态环境急剧恶化。我国经济快速发展带来的环境污染事件的频发严重威胁到了人们的生存环境和身体健康。一些重点管控的新型污染物如全氟辛基磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、五氯苯酚、二氯甲烷、抗生素等有机污染物具有毒性大、成分复杂、富集性强等特点,对人类健康和生态环境存在极大威胁^[1]。我国作为当今世界上人均水资源最匮乏的国家之一,人均淡水资源仅为世界平均水平的 1/4。如何减缓水环境污染,特别是解决难降解有机污染物对生态环境的危害,成为了我国急需解决的主要环境问题之一。目前,针对水环境污染治理的常用方法有物理法、化学法和生物法等,这些方法在环境保护和治理方面起了重大作用^[2-4]。光催化技术是一种可以将光能转化为化学能的绿色高效处理技术,具有适用范围广、反应条件温和、反应速率快、氧化能力强、可以将水体中有机物进行高效氧化等优点,因此受到了人们的广泛关注^[5-7]。光催化材料在一

定条件下可以生成具有强氧化能力的活性氧自由基(Reactive Oxygen Species, ROS),如 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 等,最终将有毒有害的有机污染物氧化成无机小分子,常见的有 TiO_2 ^[8]、 ZnO ^[9]、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[10]、 CdS ^[11]等。然而光催化技术也面临着可见光响应能力弱、电子空穴负荷率高、比表面积低、吸附能力差等问题,限制了其发展与应用^[12-14]。

生物炭(Biochar)是利用生物废弃物、市政污泥等为原材料,在缺氧或无氧条件下经过一定高温热解生成富含碳的固体物质,具有结构疏松、比表面积易调控等特点,同时其表面富含羟基、羧基、氨基等具有强吸附能力的官能团,因此被广泛的应用于吸附及催化领域研究^[15-17]。

近些年,许多研究学者希望利用具有理想的表面性质、易修饰的官能团、稳定的化学性质以及良好的导电性等优势生物炭作为载体与光催化材料结合,得到生物炭/光催化复合材料以便充分发挥两者的优势^[18]。此外,有研究表明生物炭材料具有良好的导电性能,当光催化剂负载于其表面后,可以将外界能量激发后产生的电子从供体转移到受体,使生物炭起到储存光生电子的媒介作用,从而抑制光生电子空穴对复合,进而提高活性氧自由基的产生,最终实现污染物矿化率的提高(表 1)。

本文结合近几年生物炭/光催化复合材料治理环境中污染物的相关研究,首先系统地从制备方法、性能协同提升等方面进行介绍,然后重点针对吸附与光催化过程的反应机制进行分析,随后结合复合材料性能概述了对污染物去除治理的研究进展,最后总结目前复合材料研究过程中存在的问题以及对未来的展望。



图 1 光催化技术的应用

Fig.1 Application of photocatalysis technology

表 1 部分生物炭/光催化复合材料对污染物去除性能
Tab.1 Pollutant removal performance of some biochar/photocatalysis composites

复合材料名称	主要制备原材料	污染物	去除效果	参考文献
ZnO/NOC(ZnO/N,O-Biochar)	花生壳、六水合硝酸锌	亚甲基蓝(MB)、甲基紫(MV)、甲基橙(MO)(均为 10 mg/L);20 mg/L 四环素(TC)	MB, 98.9%; MV, 96.1%; MO, 83.2%; TC, 89.4%	[19]
g-C ₃ N ₄ /Biochar	三聚氰胺、稻秆	10 mg/L 罗丹明 B(RhB)、10 mg/L 甲基橙(MO)	RhB, 98.2%; MO, 92.4%	[20]
CT(TiO ₂ /Biochar)	钛酸丁酯、胡桃壳	20 mg/L 甲基橙(MO)	脱色率 96.88%, 矿化率 83.23%	[21]
CBi-x(x 为 Biochar 含量)	钒酸铵、硝酸铋、P123、胡桃壳	25 mg/L 磺胺(SA)	SA, 90%	[22]
BW/Fe-N-B(Bi ₂ O ₁₂ W ₃ /Fe-N-Biochar)	尿素、钨酸钠、五水合硝酸铋、九水合硝酸铁	10 mg/L 环丙沙星	CIP, 95.18%	[23]
AP/PBB(Ag ₃ PO ₄ /Biochar)	竹竿、乙酸银、磷酸钠	40 mg/L 亚甲基蓝(MB)	MB, 95.6%	[24]
C/BiOBr	五水合硝酸铋、厨余垃圾、溴化钠	20 mg/L 四环素(TC); 50 mg/L 甲基橙(MO)	MO, 96.2%; TC, 92.3%	[25]
Co-BiOCl/Biochar	五水合硝酸铋、六水合氯化钴、活性污泥	20 mg/L 双酚 A(BPA)	BPA, 93.8%	[26]
BiOBr/Lignin-Biochar	溴化钾、木质素、五水合硝酸铋	30 mg/L 罗丹明 B(RhB)	RhB, 99.2%	[27]

1 生物炭/光催化复合材料的制备

制备方法对于生物炭/光催化复合材料的性能具有较大影响,目前常见的制备方法有溶剂热法、溶胶-凝胶法、煅烧法、水解法、球磨法和浸渍法等^[28]。

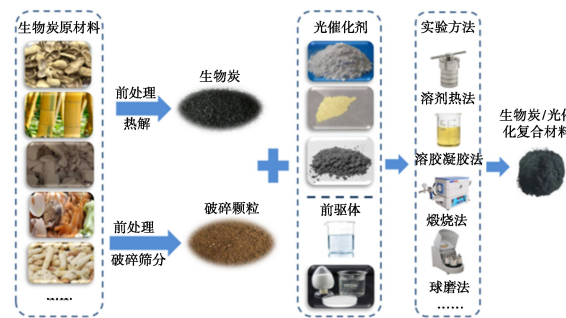


图 2 生物炭/光催化复合材料的制备流程

Fig.2 Preparation process of biochar/photocatalysis composite materials

溶剂热法可以根据不同溶剂的性质及反应条件对所需要产物的物相形成、粒径大小、形态等进行调控,被广泛的用于材料制备与合成,但在生产过程中会造成有机溶剂的浪费,处理不当易产生环境风险。Zhang 等^[22]以胡桃壳作为生物质碳源,将 BiVO₄ 作为光催化剂,通过溶剂热法制备了 CBi-0%、CBi-5%、CBi-10%、CBi-20%、CBi-30% 的生物炭/光催化复合材料,通过污染物去除实验

发现 CBi-20% 生物炭/光催化复合材料在波长 >420 nm 可见光照射下对磺胺的去除率可以达到 92.7%。

溶胶-凝胶法具有制备工艺简单、反应条件温和、反应物混合均匀、便于控制实验条件等优势,但凝胶化过程时间较长。Zhang 等^[29]以钛酸四丁酯为钛源,通过溶胶-凝胶法与椰壳生物炭在 450 °C 条件下进行复合煅烧,通过 TEM 与 SEM 分析表明 TiO₂ 均匀的分布在生物炭表面与孔结构中,活性艳蓝染料在 pH 1、pH 11 条件下的脱色效率可以达到 99.71%、96.99%。

煅烧法中的高温过程可以使化合物热分解进行再结晶,具有反应条件便于控制的显著优点,但存在能耗高问题。Jeon 等^[30]以尿素为 g-C₃N₄ 前驱体、果泥为生物炭源,采用一步煅烧法将预处理后的尿素、甘氨酸、精氨酸和果泥在 550 °C 氮气条件下烧结 3 h,制备出的复合材料以耐光橙 G 和 Cr⁶⁺ 为目标污染物进行协同氧化还原,使用尿素生物炭对污染物的氧化速率为 0.004 min⁻¹,而复合材料的氧化速率为 0.034 9 min⁻¹,是前者的 87.25 倍。

水解法是在一定条件下通过盐溶液和水发生作用生成材料,这种方法制备出的材料具有原始粒径小、发育完整等优势,但是需要高温高压、二

次煅烧等条件,因此工艺流程相对复杂。陆丽丽等^[31]将稻壳进行粉碎过筛烧结制备生物炭,采用水解法以钛酸四丁酯作为钛源制备 TiO_2 ,水解完成后加入不同质量生物炭继续搅拌 12 h 并在 80 °C 条件下烘干,最后于 500 °C 条件下煅烧 1 h,实验结果表明该复合材料具有较大比表面积, TiO_2 颗粒较好的分散在了生物炭表面,而生物炭也能有效抑制光生载流子的复合。

球磨法可以利用机械能转化诱发化学反应,降低反应活化能、细化晶粒、极大提高粉末活性和改善颗粒分布均匀性,促进固态离子扩散,诱发低温化学反应,从而产生新的结构,不过随着球磨时间的延长罐内温度升高易改变材料性能。Luo 等^[32]采用球磨法合成了溴化铋-生物炭复合材料,研究结果表明球磨不仅有效提升了复合材料比表面积,同时改变了生物炭的结晶度,促进了复合材料的电荷转移能力,比表面积由 3.58 m^2/g 增加到了 196.29 m^2/g ,3 次重复使用对活性红 120 的降解率分别为 79%、74.5% 和 66.2%,表明其在 60 min 的光降解过程中具有较强的稳定性。

浸渍法是目前催化剂工业中的常用方法,利用吸附或固体表面张力产生的毛细管压力作用实现复合材料的制备,具有操作简便、经济性强等优势,但浸渍完成后一般还需再次煅烧。Kang 等^[33]采用浸渍-煅烧法制备了具有优异吸附-光降解性能的硫化镉/硫改性生物炭复合材料 ($\text{CdS}/\text{S-BC}$),所制备的 $\text{CdS}/\text{S-BC}$ 具有较高孔隙率与较大比表面积,依靠氢键作用与静电吸引能够有效吸附 RhB,而在可见光照下 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 是参与到污染物降解的活性自由基团,对污染物的去除率达到了 99.18%。

2 生物炭与光催化材料的相互作用影响

通过对生物炭/光催化复合材料的表观形貌、光电转移特性、晶型结构等理化性能进行分析,评估复合后材料的性能变化。生物炭材料与光催化材料复合后的性能协同提升主要从以下几个方面体现。

2.1 增大材料比表面积

生物炭表面孔结构丰富,可修饰性强,而光催化材料比表面积较低,因此研究者发现将光催化材料负载于生物炭表面,虽然会受到团聚和微孔聚集等因素对生物炭的比表面积带来一定影响,但是对光催化材料而言比表面积一般都有大幅提

升,从而有效提升活性位点数量^[34]。这种复合方式不仅能够有效利用生物炭表面丰富的官能团快速富集污染物,同时可以增加污染物与光催化材料的接触几率。Peng 等^[35]以大麻茎作为生物炭碳源,经过粉碎、洗涤和干燥等操作后在不同温度下制得 TiO_2/HSC 样品,接着将上述样品浸泡在浓度为 0.2 mol/L 的 CuSO_4 中 4 h,在 500 °C 条件下通氮气继续煅烧 2 h,最后制得一种中空管状结构的 $\text{TiO}_2\text{-CuO}/\text{HSC}$ 复合材料,BET 结果表明,复合材料比表面积为 290.32 m^2/g ,平均孔径为 14.56 nm,通过对氨氮的去除实验发现复合材料在紫外光照条件下对污染物的去除率达到了 99.7%。

2.2 提升电荷传输效率

光催化反应过程中受到激发所产生的电子-空穴对持续时间较短,如何延缓电子-空穴复合时间是目前的研究热点。

生物炭作为载体具有导体特性,不仅在复合材料中起到电子储存受体的作用,也可以通过转移电子来提高反应活性^[36]。Klöpfer 等^[37]在 2014 年首次提出了生物炭在氧化还原体系中具有将电子进行接收、储存和输出的作用,1 g 生物炭具有储存 2 mmol 电子的能力,此研究表明生物炭结构中的电子储存性能决定了它们对氧化还原过程的调节能力。Hou 等^[38]分别以大豆秸秆和活性污泥作为生物炭碳源、 TiO_2 为光催化剂制备了一系列生物炭/光催化复合材料用以协同去除 Cr(VI) 和苯酚,研究发现电子在复合材料受到光源激发后从 TiO_2 的价带跃迁至生物炭中起到储存电子作用,延缓了与空穴的复合,继而产生更多 ROS,而储存的电子也起到很好的还原作用,因此可以高效去除水体中的苯酚。

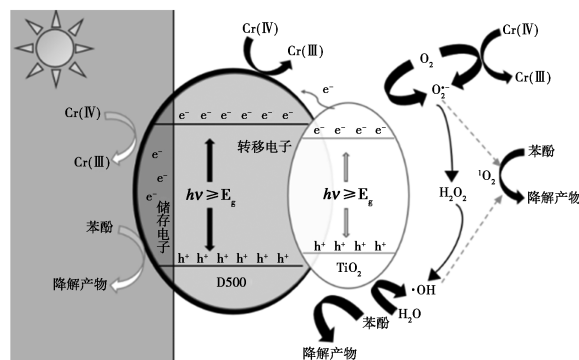


图 3 $\text{TiO}_2\text{-BC}$ 在反应过程中电子迁移对污染物去除影响^[38]

Fig.3 Influence of electron migration on pollutant removal during the reaction of $\text{TiO}_2\text{-BC}$ ^[38]

2.3 减小材料禁带宽度

由于生物炭、石墨烯、碳纳米管、氮化碳等碳基材料均可以捕获半导体材料导带产生的电子,同时形成金属氧-碳结构促进了电荷的传输与转移,因此能够有效降低光催化剂的禁带宽度^[39]。Fazal 等^[40]以 TiO_2 为光催化剂并以海藻为生物炭碳源,采用复合煅烧法制备了一种光催化复合材料,通过 DRS、PL 等表征分析带隙能量与电荷分离特性,与纯 TiO_2 相比禁带宽度由 3.10 eV 降低至 2.60 eV,在相同实验条件下对染料废水的去除率由 42.6% 提升至 99.2%。Yang 等^[41]将脱碱的木质素作为生物炭碳源,以 BiOBr 为光催化剂,采用水热法合成了 BiOBr /木质素-生物炭,并通过调整复合材料中木质素比例制备了一系列复合材料,表征分析结果表明 BiOBr /木质素-生物炭复合材料的禁带宽度由 2.65 eV 降低到了 2.56 eV,在氙灯(波长 >420 nm)照射条件下, BiOBr /木质素-生物炭在 60 min 内对罗丹明 B 的去除效率可达 99.2%,而相同条件下的纯 BiOBr 对罗丹明 B 的去除效率仅为 54.5%。

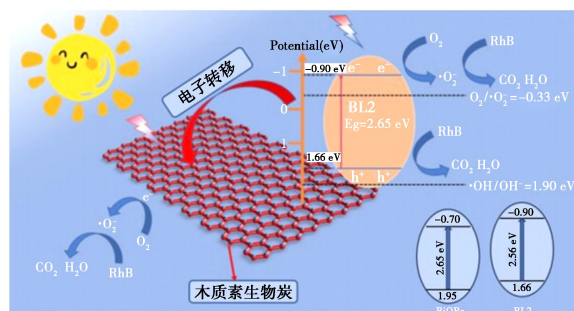


图 4 生物炭对 BiOBr 禁带宽度的影响^[41]

Fig.4 Effect of biochar on the forbidden bandwidth of BiOBr ^[41]

3 光催化/生物炭复合材料对污染物的去除机制

3.1 生物炭吸附机制

3.1.1 静电吸附

利用生物炭比表面积易调控、孔隙率高和表面官能团丰富等特点可以使复合材料继承生物炭对去除水体污染物应用场景广泛和使用灵活等特点,并拥有更好的吸附性能。静电吸附是吸附的一种主要作用形式,可实现依靠不同受体电荷性质将污染物吸附到生物炭表面,从而提高生物炭/光催化复合材料对污染物的去除速率和效果。Tan 等^[42]分别以高锰酸钾、锰作为锰源在 400~600 °C 的厌氧条件下对玉米秸秆采用热解法进行

预处理改性,通过二次热解后分别记为 MBC_1 与 MBC_2 , MBC_2 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量为 191.94 mg/g,而在 500 °C 条件下, $m(\text{生物炭}):m(\text{硫酸钾})=5:1$ 时,复合材料在静电吸附作用提升后对镉的吸附率可以达到 99.6%。

3.1.2 π - π 堆积

π 键是由共面原子的平行 p 轨道交迭而成,可以在吸附质与吸附剂之间形成配位从而实现吸附分离。Luo 等^[43]将源自气化工厂细度小于 60 目的生物炭作为前驱体,采用水热法分别合成 CuO/BC 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BC}$ 和 ZnO/BC 纳米复合材料,通过 FTIR 和 XPS 表征分析和 DFT 计算结果表明 π 键作用不仅可通过生物炭与目标污染物直接配位作用实现对其降解,还可活化中间物质,对含碳材料的光电性能具有重要影响。

3.1.3 氢键作用

生物炭的表面具有丰富的官能团,如羟基($-\text{OH}$)、酮基($-\text{C}=\text{O}$)等,当含有氢键的污染物分子与生物炭表面接触时,生物炭表面的官能团可以与污染物表面氢原子发生氢键作用,形成一个稳定的吸附复合物实现去除。Kang 等^[44]以甘蔗渣作为生物炭碳源,通过浸渍-煅烧法制备了蜂窝状 $\text{CdS}/\text{硫改性生物炭复合材料}(\text{CdS}/\text{S-BC})$,研究结果表明氢键在 $\text{CdS}/\text{S-BC}$ 对 RhB 的吸附去除过程中起到了主要作用,可见光照射条件下 $\text{CdS}/\text{S-BC}$ 在 60 min 内对 RhB 的矿化去除效率达到了 99.18%。

3.1.4 孔隙扩散

生物炭具有比表面积易调控、孔隙结构丰富的特点,通过分子间的范德华力等作用能够将有机物分子固定于孔隙间,而一些小分子有机物也可以通过毛细凝聚现象进入到孔隙结构中形成稳定吸附复合物。Ye 等^[45]以秸秆作为生物炭碳源煅烧形成多孔石墨生物炭(PGBC),经与 g-MoS_2 复合后制备了 $\text{PGBC}/\text{g-MoS}_2$ 生物炭/光催化复合材料,在去除盐酸四环素的实验中,孔隙扩散作为主要吸附作用参与了 $\text{PGBC}/\text{g-MoS}_2$ 对 TC 的去除过程,经过 3 次循环实验后复合材料在 60 min 内对 50 mL (20 mg/L) TC 的综合去除效率仍保持 70% 以上。

3.2 光催化降解机制

3.2.1 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)

在生物炭/光催化复合材料对水环境污染物的吸附-催化体系中,污染物首先通过材料表面吸

附位点进行富集,然后在光照条件下实现对污染物降解。在光降解过程中, $\cdot\text{OH}$ 作为重要的活性氧基团是实现污染物高效降解必不可少的一个途径。Xie 等^[46]以玉米秸秆为碳源,采用热解法制得 TiO_2 -BC 复合材料,自由基淬灭实验验证了 $\cdot\text{OH}$ 是促进雨水光催化消毒的关键物质,其中在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下生产的生物炭和 TiO_2 制备的复合材料比率为 1:4 和 1:2 时表现出良好的耐久性,在 11 次循环后仍表现出大于 90% 的高消毒率和 70%~80% 恢复效率。Li 等^[47]以核桃壳作为生物炭碳源,与通过水热法制备的 NiCr 层状双氢氧化物(LDH)复合制备生物炭/NiCr-LDH 复合材料,并将其用于降解甲基橙(MO),实验结果表明 $\cdot\text{OH}$ 在 MO 的光降解过程中起到了关键作用,复合材料在 60 min 内对 100 mg/L 的 MO 的去除率达到了 100%。

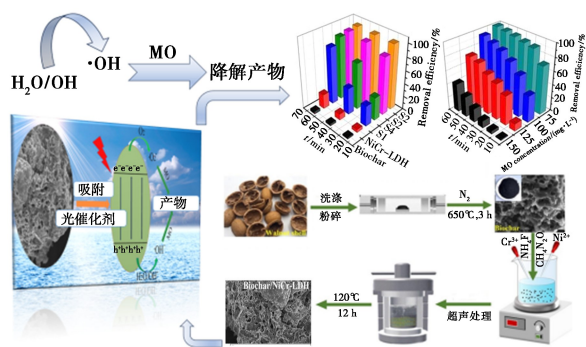


图 5 生物炭/NiCr-LDH 复合材料对 MO 的光催化降解^[47]

Fig.5 Photocatalytic degradation of MO by Biochar/NiCr-LDH composites^[47]

3.2.2 超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)

$\cdot\text{O}_2^-$ 作为一种弱氧化剂能够有效参与污染物的氧化反应过程,在水处理领域有巨大的应用潜力。Wang 等^[48]以脱水污泥作为生物炭碳源,采用溶胶-凝胶法制备了负载 TiO_2 的生物炭光催化复合材料用于降解水中氨氮,在 2 h 的光照条件下,其对氨氮的去除率为 16.31 mg/g,自由基淬灭实验表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在氨氮的降解中起主导作用。Zheng 等^[49]以废咖啡渣(SCG)为生物炭源,与 Cu_2O 纳米颗粒复合制备用于降解磺胺甲噁唑(SMX)的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SCG}$ 材料,自由基淬灭实验和电子顺磁共振光谱均表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SCG}$ 材料本身所具有的低电荷转移电阻等特性可促进 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 作为 SMX 降解过程中的主要活性物质,可与 h^+ 通过氧化、羟基化和开环作用将 SMX 降解

为反应中间体,进而促进 SMX 的降解。

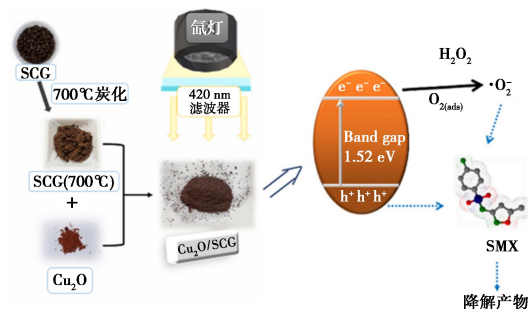


图 6 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SCG}$ 复合材料中对 SMX 的去除机制分析^[49]

Fig.6 Analysis of the removal mechanism of SMX in $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SCG}$ composites^[49]

3.2.3 单线态氧($^1\text{O}_2$)

$^1\text{O}_2$ 作为一种强亲电试剂和氧化剂,具有使用寿命长、淬灭敏感性较低等特性,在生物炭/光催化复合材料对污染物的降解体系中有巨大的优势和潜力。Barrios 等^[50]通过密度泛函理论计算研究了 $^1\text{O}_2$ 对有机物具体反应机制,研究结果表明,苯酚发生 $^1\text{O}_2$ 加成时解离—OH 官能团的负电荷通过共振结构可在苯环上脱位,进而促进了正位和对位发生 $^1\text{O}_2$ 加成,而脂肪胺因为存在两个叔胺更有利于 $^1\text{O}_2$ 从外部进入,进而促使初始电荷分离。

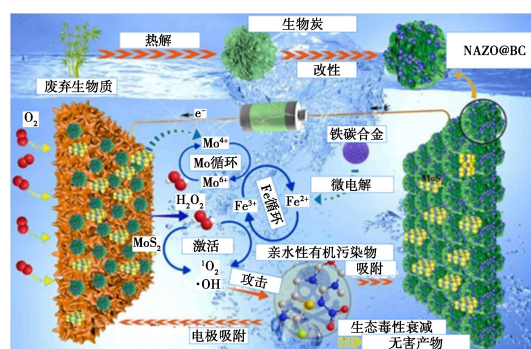


图 7 复合材料中 $^1\text{O}_2$ 对有机污染物的去除过程所起作用^[51]

Fig.7 The role of $^1\text{O}_2$ in the removal process of organic pollutant in composites^[51]

Zhang 等^[51]以竹子为生物炭源,将 Al-ZnO 纳米颗粒负载于生物炭制得 NAZnO@BC 复合材料,并将其应用于非均匀相电芬顿(EF)系统,形成 NBE-EF 系统,而 NBE-EF 系统可用于降解污水处理厂流出物中的亲水性有机污染物(HLOPs),包括噻虫嗪(THM)、呋虫胺(DIN)、烯

啉虫胺 (NIT) 和啉虫脒 (ACE), 自由基淬灭实验结果表明 $^1\text{O}_2$ 是 NBE-EF 系统中的主要活性自由基, 并且 $^1\text{O}_2$ 主导的 NBE-EF 系统对 HLOPs 中 THM 的去除效率是传统 EF 系统的 42.4 倍。

4 光催化/生物炭复合材料的应用

4.1 传统污染物

除了生物炭本身的吸附作用, 生物炭较大的表面积、合适的孔隙结构和生物炭本身所具有的优良的光学和导电性能均有利于光催化材料在降解污染物过程中产生更多的 ROS。因此, 生物炭/光催化复合材料可广泛应用于氨氮、染料以及重金属离子还原等传统有机污染物的降解。

氨氮作为重要的含氮污染物之一, 可导致生态系统中的富营养化和藻华加剧。Peng 等^[52]以大麻茎为生物炭碳源, 通过煅烧法与 TiO_2 复合, 成功制备了一系列中空管状结构的 TiO_2/BC 复合材料, 通过表征分析结果表明, 复合材料比表面积可以达到 $290.32 \text{ m}^2/\text{g}$, 在可见光照条件下对氨氮的去除率可以达到 99.7%, $\cdot\text{OH}$ 是光催化降解过程中的主要活性自由基。染料废水生产量大、种类繁多, 其中部分染料存在致癌、致突变的生物特性^[53]。生物炭光催化复合材料作为一种高效吸附-光催化复合材料在染料废水治理中起到了重要作用。Yu 等^[54]以粉碎至 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 的竹粒作为生物炭碳源, 通过球磨法合成了 ZnO /生物炭纳米复合材料并将其用于吸附降解亚甲基蓝 (MB), 实验结果表明掺入 ZnO 后材料的吸附能力和光催化能力均有所提升, 对初始浓度为 160 mg/g 的 MB 综合去除率可以达到 95.19%。以汞离子和铬离子为主的重金属离子不仅具有剧毒, 且不可生物降解, 在水环境中对人类健康和生态系统构成严重威胁。Zou 等^[55]将山苍子作为生物炭碳源, 通过热解法制备了钼酸铋/生物炭 (BMOC) 复合材料, 实验结果表明, 在 30 min 的可见光照射下, BMOC 对浓度为 $10 \mu\text{g/mL}$ 的铬离子光还原效率达到了 99.99%。

4.2 新兴污染物

2022 年 12 月 29 日发布《新污染物治理行动方案》和 2023 年 3 月 1 日起施行的《重点管控新污染物清单 (2023 年版)》表明新污染物风险防范得到前所未有的重视, 如何高效处理也成为“十四五”生态环境保护工作重点^[56]。目前通过光催化技术去除抗生素作为研究方向的热度逐年提

升, Web of Science 检索平台搜索光催化-抗生素相关高水平文章数量从 2013 年的 55 篇增加到 2022 年的 1380 篇 (如图 8 所示), 而生物炭/光催化复合材料对抗生素的处理相关研究也越来越多。Dong 等^[57]以杨木片碎屑作为生物炭碳源, 通过浸渍煅烧法将单个 Mn 原子负载于 N 掺杂生物炭 (Mn@N-Biochar) 用于降解抗生素中氨基磺酰胺 (SNM), 实验结果显示复合材料在 6 h 内对 SNM 的降解率可以达到 98.3%, 通过 DFT 分析结果证实, Mn@N-Biochar 光电性能的提升主要是由于 d 轨道 (Mn) 和 p 轨道 (N) 中电子的改变对生物炭电子结构的影响。Cheng 等^[58]采用热解法将木屑、铁矿与二氧化钛共热, 制备了铁/钛生物炭复合材料 (Fe/Ti-MBC), 并将其用于降解水中的环丙沙星 (CIP) 和诺氟沙星 (NOR), 实验结果表明, CIP 和 NOR 的主要吸附机制为 $\pi-\pi$ 堆积与极性相互作用, 同时 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 作为光降解过程的主要活性自由基参与了 Fe/Ti-MBC 对 CIP 和 NOR 的去除, 通过 12 h 的暗反应和 6 h 的光反应后, 综合去除率分别达到了 88.4% 和 88.0%。

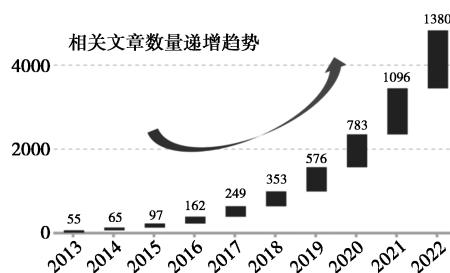


图 8 光催化-抗生素相关研究性文章呈递增趋势
Fig.8 Photocatalysis-antibiotic related research articles show increasing trend

全氟化合物 (PFCs) 主要包括全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS), 其对人体的内分泌系统、免疫系统、肝脏、神经等均有严重的毒害作用。目前对全氟化合物的处理技术主要包括吸附法、膜分离法、光化学法、电化学法和等离子体法。以生物炭/光催化复合材料为基础的吸附-光催化技术在全氟化合物的去除方面研究也越来越受到重视。Yang 等^[59]通过碳热还原制备了含零价铁的生物炭 (BC-ZVI) 用于去除 PFOA, 试验结果表明 BC-ZVI 在 6 h 内对 PFOA 的去除率可以达到 99% 以上。Li 等^[60]制备了一种新型还原氧化石墨烯/氯化铋材料 (rGO/BiCl) 并将其用于降解 PFOA, 研究结果表明光催化过程产生的 h^+ 对 PFOA 的降解起到了关键作用, 体系中的

H₂O₂ 能促进 ·OH 的产生进而与 h⁺ 协同降解 PFOA, 经过 3 h 反应 rGO/BiCl 对 PFOA 去除率可以达到 95.4%。

5 结论与展望

目前,越来越多的科研工作者利用生物炭表面结构可修饰性强、表面官能团丰富、导电性能好等特征与光催化剂在一定条件下进行复合,利用光照条件下所产生的 ROS 降解吸附于复合材料表面的污染物,有效提高吸附-催化协同性能。本文重点介绍了生物炭/光催化材料的制备、协同关系,归纳了复合材料对污染物去除机制研究,并对传统污染物以及“十四五”规划提出的新污染物的研究进展进行了总结。尽管生物炭光催化复合材料对光生电子空穴分离效率提升、比表面积提高、电子转移等方面具有促进作用,但是对于其未来发展,仍有许多工作需要展开。

(1) 生物炭与光催化剂界面结合关系对光降解性能的影响。不同的原料与制备方法获得的复合材料结构与性能均不一致,而这极大的影响到了光生载流子在不同介质间的传递与转移,从而影响到活性自由基产生效率。

(2) 光生电子迁移规律及迁移数量对吸附-降解性能的影响。生物炭具有良好的导电性能,光催化材料在光激发条件下产生的光生电子可以通过生物炭材料进行“中转”,从而延长与光生空穴的复合,提高光催化活性,但是光生电子的迁移规律目前研究较少,有待进一步探究。

(3) 目前针对生物炭与光催化材料的复合制备仍然主要以粉体材料为主,对可回收性研究或负载研究较少,因此限制了其推广应用。

(4) 生物炭/光催化复合材料目前主要以单一污染物研究去除为主,而综合性污染水体中环境复杂,吸附去除竞争关系与机制研究较少,仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] LIN L, YANG H, XU X, et al. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A review [J]. *Front. Environ. Sci.*, 2022, **10**: 880-246.
- [2] 付鹏波, 田金乙, 吕文杰, 等. 物理法水处理技术 [J]. *化工学报*, 2022, **73**(1): 59-72.
- [3] ALLMAN A, DAOUTIDIS P, ARNOLD W A, et al. Efficient water pollution abatement [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**(50): 22 483-22 487.
- [4] TANG X, FAN C, ZENG G, et al. Phage-host interactions: The neglected part of biological wastewater treatment [J]. *Water Res.*, 2022, **226**: 119-183.
- [5] 潘亮, 毕艳红, 迟永洲, 等. 光催化 TiO₂-NaOH 预处理稻秆协同酶法制备葡萄糖研究 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(12): 77-83.
- [6] ZHENG Z, TIAN S, FENG Y, et al. Recent advances of photocatalytic coupling technologies for wastewater treatment [J]. *Chinese J. Catal.*, 2023, **54**: 88-136.
- [7] 韦云娇, 韦欣仪, 韦春雨, 等. COF/CdS 复合材料的制备及其可见光催化性能研究 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(11): 1 619-1 626.
- [8] WANG S, TUO B, WANG J, et al. Research progress of TiO₂-based photocatalytic degradation of wastewater: Bibliometric analysis [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023, **30**(60): 125 417-125 438.
- [9] MOTTOLA S, MANCUSO A, SACCO O, et al. Photocatalytic systems based on ZnO produced by supercritical antisolvent for ceftriaxone degradation [J]. *Catalysts*, 2023, **13**(1 173): 1 173.
- [10] DING Y, WANG C, PEI L, et al. Emerging heterostructured C₃N₄ photocatalysts for photocatalytic environmental pollutant elimination and sterilization [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**(13): 3 756-3 780.
- [11] WANG W, DONG X, HUANG X, et al. Polydopamine-mediated CdS crystal growth behavior and the synergistic photocatalytic-adsorption mechanisms in removing rhodamine B [J]. *Energy Fuels*, 2023, **37**(23): 18 184-18 193.
- [12] WANG P, GUO X, RAO L, et al. A weak-light-responsive TiO₂/g-C₃N₄ composite film: Photocatalytic activity under low-intensity light irradiation [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**(20): 20 206-20 216.
- [13] SONG Y, ROY P, PARAMASIVAM I, et al. Voltage-induced payload release and wettability control on TiO₂ and TiO₂ nanotubes [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2010, **49**(2): 351-354.
- [14] LUO J, DU X, YE Q, et al. Review: Graphite phase carbon nitride photo-fenton catalyst and its photocatalytic degradation performance for organic wastewater [J]. *Catal. Surv. Asia*, 2022, **26**: 294-310.
- [15] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review [J]. *Environ. Pollut.*, 2021, **273**: 116 448.
- [16] KUMAR P S, GAYATHRI R, RATHI B S, et al. A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic

- ic system using biochar produced from agro-waste [J]. *Chemosphere*, 2021, **285**: 131-138.
- [17] PATEL A K, SINGHANIA R R, PAL A, et al. Advances on tailored biochar for bioremediation of antibiotics, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from aqueous and solid phases [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2022, **817**: 153-154.
- [18] PATWARDHAN S B, PANDIT S, KUMAR GUPTA P, et al. Recent advances in the application of biochar in microbial electrochemical cells [J]. *Fuel*, 2022, **311**: 122-131.
- [19] YU S, ZHOU J, REN Y, et al. Excellent adsorptive-photocatalytic performance of zinc oxide and biomass derived N, O-contained biochar nanocomposites for dyes and antibiotic removal [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, **451**: 138-159.
- [20] MENG L, YIN W, WANG S, et al. Photocatalytic behavior of biochar-modified carbon nitride with enriched visible-light reactivity [J]. *Chemosphere*, 2020, **239**: 124-131.
- [21] LU L, SHAN R, SHI Y, et al. A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange [J]. *Chemosphere*, 2019, **222**: 391-398.
- [22] ZHANG X, GUO M, LIU S, et al. Performance and mechanism of biochar-coupled BiVO₄ photocatalyst on the degradation of sulfanilamide [J]. *J. Clean Prod.*, 2021, **325**: 129-139.
- [23] WU Y, ZHAO X, TIAN J, et al. Heterogeneous catalytic system of photocatalytic persulfate activation by novel Bi₂WO₆ coupled magnetic biochar for degradation of ciprofloxacin [J]. *Colloid. Surface. A*, 2022, **651**: 129-137.
- [24] WEI X, YU F, JI J, et al. Porous biochar supported Ag₃PO₄ photocatalyst for “two-in-one” synergistic adsorptive-photocatalytic removal of methylene blue under visible light irradiation [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**(6): 106-113.
- [25] ZHANG X, WU Y, GIWA A S, et al. Improving photocatalytic activity under visible light over a novel food wastes biochar-based BiOBr nanocomposite [J]. *Chemosphere*, 2022, **297**: 134-142.
- [26] CAO T, ZHOU D, WANG X, et al. Photocatalytic degradation of Bisphenol A over Co-BiOCl/biochar hybrid catalysts: Properties, efficiency and mechanism [J]. *J. Mol. Liq.*, 2022, **362**: 119-122.
- [27] YANG Q, LI X, TIAN Q, et al. Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of BiOBr/lignin-biochar composites with oxygen vacancies under visible light irradiation [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2022, **117**: 117-129.
- [28] YANG B, DAI J, ZHAO Y, et al. Advances in preparation, application in contaminant removal, and environmental risks of biochar-based catalysts: A review [J]. *Biochar*, 2022, **4**(1): 1-31.
- [29] ZHANG S, LU X. Treatment of wastewater containing reactive brilliant blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2018, **206**: 777-783.
- [30] JEON P, LEE M E, BAEK K. Adsorption and photocatalytic activity of biochar with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) [J]. *J. Taiwan Inst. Chem. E*, 2017, **77**: 244-249.
- [31] 陆丽丽, 单锐, 何明阳, 等. 新型 TiO₂/生物炭复合催化剂光催化降解甲基橙 [J]. *太阳能学报*, 2021, **42**(4): 32-39.
- [32] LUO Y, HAN Y, XUE M, et al. Ball-milled bismuth oxybromide/biochar composites with enhanced removal of reactive red owing to the synergy between adsorption and photodegradation [J]. *J. Environ. Manage*, 2022, **308**: 114-121.
- [33] KANG F, SHI C, LI W, et al. Honeycomb like CdS/sulphur-modified biochar composites with enhanced adsorption-photocatalytic capacity for effective removal of rhodamine B [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**(1): 106-113.
- [34] SHI H, ZHANG Y, WEI Y, et al. In situ preparation of biochar/Bi₄O₅Br₂ composite for ibuprofen removal under the synergistic effect of adsorption and photocatalysis and the underlying mechanism [J]. *J. Water Process*, 2024, **57**: 104-111.
- [35] PENG X, WANG M, HU F, et al. Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2019, **770**: 1055-1063.
- [36] AN M, YANG Z, ZHANG B, et al. Construction of biochar-modified TiO₂ anatase-rutile phase S-scheme heterojunction for enhanced performance of photocatalytic degradation and photocatalytic hydrogen evolution [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**(5): 110-117.
- [37] KLÜPFEL L, KEILUWEIT M, KLEBER M, et al. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**(10): 601-611.
- [38] HOU N, LI X, JIANG X, et al. The role of biochar in the photocatalytic treatment of a mixture of Cr(VI) and phenol pollutants: Biochar as a carrier for transferring and storing electrons [J]. *Sci. Total. Environ.*, 2022, **844**: 157-164.

- [39] LU Y, CAI Y, ZHANG S, et al. Application of biochar-based photocatalysts for adsorption-(photo) degradation/reduction of environmental contaminants: Mechanism, challenges and perspective [J]. *Biochar*, 2022, **4**(1): 1-24.
- [40] FAZAL T, RAZZAQ A, JAVED F, et al. Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **390**: 121-123.
- [41] YANG Q, LI X, TIAN Q, et al. Synergistic effect of adsorption and photocatalysis of BiOBr/lignin-biochar composites with oxygen vacancies under visible light irradiation [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2023, **117**: 117-129.
- [42] TAN X, WEI W, XU C, et al. Manganese-modified biochar for highly efficient sorption of cadmium [J]. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2020, **27**(9): 9 126-9 134.
- [43] LUO H, WAN Y, ZHOU H, et al. Mechanisms and influencing factors for electron transfer complex in metal-biochar nanocomposites activated peroxydisulfate [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **438**: 129-141.
- [44] KANG F, SHI C, LI W, et al. Honeycomb like CdS/Sulphur-modified biochar composites with enhanced adsorption-photocatalytic capacity for effective removal of rhodamine B [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**(1): 106-114.
- [45] YE S, YAN M, TAN X, et al. Facile assembled biochar-based nanocomposite with improved graphitization for efficient photocatalytic activity driven by visible light [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2019, **250**(5): 78-88.
- [46] XIE Y, LIU A, BANDALA E R, et al. TiO₂-biochar composites as alternative photocatalyst for stormwater disinfection [J]. *J. Water. Process Eng.*, 2022, **48**: 102-113.
- [47] LI X, LI R, WANG K, et al. Highly synergic adsorption and photocatalytic degradation of walnut shell biochar/NiCr-layered double hydroxides composite for methyl orange [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2023, **126**: 270-282.
- [48] WANG J, WANG G, YU T, et al. Photocatalytic performance of biochar-modified TiO₂(C/TiO₂) for ammonia-nitrogen removal [J]. *RSC Adv.*, 2023, **13**(35): 24 237-24 249.
- [49] ZHENG M, YANG S, PU Y, et al. Mechanisms of biochar enhanced Cu₂O photocatalysts in the visible-light photodegradation of sulfamethoxazole [J]. *Chemosphere*, 2022, **307**: 135-144.
- [50] BARRIOS B, MOHRHARDT B, DOSKEY P V, et al. Mechanistic insight into the reactivities of aqueous-phase singlet oxygen with organic compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, **55**(12): 8 054-8 067.
- [51] ZHANG C, DIONYSIOU D D, LI F, et al. Designing NAZO@BC electrodes for enhanced elimination of hydrophilic organic pollutants in heterogeneous electro-Fenton system: Insights into the detoxification mediated by ¹O₂ and OH [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **431**: 128-138.
- [52] PENG X, WANG M, HU F, et al. Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution [J]. *J. Alloy Compd.*, 2019, **770**: 1 055-1 063.
- [53] 黄孝明, 陈瑶, 陈国力, 等. 无机物掺杂 TiO₂ 吸附剂用于水中污染物吸附研究进展 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(11): 9-17.
- [54] YU F, TIAN F, ZOU H, et al. ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, **415**: 125-131.
- [55] ZOU J, LIU J, XIE Y, et al. Bifunctional bismuth molybdate/biochar composite with an enhanced photo-assisted electrochemical activity: Memory effect-free Hg(II) detection and efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, **468**: 143-151.
- [56] 时巧翠, 傅佳宇, 陈金媛, 等. 环境新污染物风险防范与化学品环境管理 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(9): 1 342-1 349.
- [57] DONG J, LI P, JI X, et al. Electrons of d-orbital (Mn) and p-orbital (N) enhance the photocatalytic degradation of antibiotics by biochar while maintaining biocompatibility: A combined chemical and biological analysis [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2023, **451**: 131-138.
- [58] CHENG N, WANG B, CHEN M, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of quinolone antibiotics from wastewater using functionalized biochar [J]. *Environ. Pollut.*, 2023, **336**: 122-130.
- [59] YANG M, ZHANG X, YANG Y, et al. Effective destruction of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron laden biochar obtained from carbothermal reduction: Experimental and simulation study [J]. *Sci. Total Environ.*, 2022, **805**: 150-158.
- [60] LI Z, LI S, TANG Y, et al. Highly efficient degradation of perfluorooctanoic acid: An integrated photo-electrocatalytic ozonation and mechanism study [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, **391**: 123-131.