

Preparation of Fe₃O₄/GO/NCN Composites and Exploration of Photocatalytic Fenton Reaction

Haobin Zhu, Chunhu Li*, Kelei Huang

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong
Email: lichunhu@ouc.edu.cn

Received: Apr. 14th, 2020; accepted: Apr. 29th, 2020; published: May 6th, 2020

Abstract

In this paper, g-C₃N₄ with high N content was synthesized by thermal polycondensation under N₂ atmosphere, and then a GO/g-C₃N₄ interface composite was constructed by a hydrothermal synthesis method. Finally, according to the synergistic effect of Fenton reaction and photocatalytic reaction, Fe₃O₄/GO/g-C₃N₄ composite photocatalysts were designed and synthesized, and applied them to the degradation of RhB, further explored the photocatalytic degradation mechanism of Fenton reaction. The experiment also found that increasing the N content and the GO/g-C₃N₄ interface effect can effectively improve the photo-catalytic efficiency. In addition, the composite photocatalyst loaded with Fe₃O₄ can be separated and recycled by external magnetic fields, which facilitates the practical applications of the catalyst.

Keywords

High N Content, Fe₃O₄/GO/g-C₃N₄, Photo-Fenton

Fe₃O₄/GO/NCN复合材料的制备与光催化 Fenton 反应探究

朱濠彬, 李春虎*, 黄克磊

中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛
Email: lichunhu@ouc.edu.cn

收稿日期: 2020年4月14日; 录用日期: 2020年4月29日; 发布日期: 2020年5月6日

*通讯作者。

摘要

本文在 N_2 气氛下热缩聚法合成了高N含量的g- C_3N_4 ，随后通过水热合成法构筑了GO/g- C_3N_4 界面复合材料，最后根据Fenton反应与光催化剂的协同效应，设计合成了 $Fe_3O_4/GO/g-C_3N_4$ 复合光催化剂，并将它们应用于RhB的降解，进一步探讨了光促Fenton反应的降解机理。实验还发现，提高N含量与GO/g- C_3N_4 界面效应均能有效提高光催化效率，此外，负载 Fe_3O_4 的复合光催化剂可通过外部磁场进行分离回收再利用，这也为实际应用提供了便利。

关键词

高N含量, $Fe_3O_4/GO/g-C_3N_4$, 光催化Fenton反应

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来，为高效去除废水中有毒，致癌的有害物质，人们研究了许多新的材料和方法，化学氧化法、萃取法、吸附法、生物处理法、紫外氧化法等已被广泛应用于废水的降解。然而，这些技术只会将污染物从一种介质转移到另一种介质，而且通常会产生对环境有害的副产物[1] [2] [3]。光催化技术被认为是一种非常有前途，经济环保的废水处理技术，研究人员开发了很多种光催化半导体材料，如二氧化钛，硫化镉，铁氧化物和磁铁矿等，都是近几年的研究热门，半导体材料的致命缺点是量子效率低，光生电子与空穴的快速复合，光学响应范围窄，以及电子向氧的转移速度慢等，这极大地限制了它们在有机废水处理中的应用[4] [5] [6] [7]。

g- C_3N_4 作为光催化领域的热门材料，由于自身结构问题，单一g- C_3N_4 材料的光催化效率还不足以支持其工业化应用，为此，研究者们想了很多办法来提升g- C_3N_4 的光催化性能[8] [9] [10] [11]。一方面从自身结构进行改良，如提高g- C_3N_4 的N含量，高N含量的g- C_3N_4 相比普通g- C_3N_4 有三个显著的特点：(1) 可以使结构内多余的C-C键转化为C-N键，提升光生电子-空穴分离效率；(2) 使催化剂价带的位置向更正的方向转移；(3) 同时还能提供C空位，在Fenton反应中促进 H_2O_2 分解[12]。另一方面，半导体多元复合技术是提高光催化活性的重要方法，相对单一种类的半导体材料，复合型光催化剂能有效拓宽材料光响应范围，促进光生电子-空穴分离。因此，寻找合适的半导体材料与g- C_3N_4 复合也是提升其光催化性能的关键，多种材料复合制备光催化剂也是大势所趋。

Fenton氧化技术在是一种比较成熟的废水处理技术，因此，研究者们尝试将光催化技术与Fenton技术相结合，互相取长补短，以提高废水处理效果。而从近几年的研究来看，有大量文献报道这两种技术之间还存在着协同作用，如光照，催化剂等因素对Fenton反应都有促进作用，在光-Fenton反应的体系中，诸如高浓度有机废水，染料废水等都能在较温和的反应条件下进行，不用像纯Fenton反应对pH值等要求比较苛刻[13] [14] [15] [16]。

Fe_3O_4 是一种磁性能好，制备方便，成本低廉的磁氧化材料，它具有反式尖晶石结构， Fe_3O_4 的这种八面体结构在某些位置上存在轻微的金属缺失现象，这使得其具有n型半导体和p型半导体两种性质。铁在 Fe_3O_4 中有+2，+3两种化合价，因为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 在八面体位置上基本处于无序排列的状态，电子可

以在铁的两种氧化态间迅速转移, 所以 Fe_3O_4 还具有优良的导电性。除此之外, Fe_3O_4 在可见光下具有一定的光催化活性, 但电荷复合速率快导致其催化效率低, 研究人员利用官能团的表面修饰、金属或含碳化合物的负载以及与其它半导体和高分子化合物的偶联等技术来提高 Fe_3O_4 的光催化活性[13] [17]。Zubir 等人[18]通过制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 纳米复合材料与 H_2O_2 协同催化降解 AO7, 实验发现, Fe_3O_4 与 GO 之间存在强界面相互作用, 这种相互作用能够促进 AO7 的降解, 相比单一 Fe_3O_4 非均相类 Fenton 反应降解 AO7, 复合材料的降解率提高了 20%。李成希等人[19]采用水热法制备了 $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 复合材料, 通过光催化 Fenton 体系降解苯酚, 并探究了催化剂用量, H_2O_2 投加量, 苯酚浓度和 pH 因素对降解效果的影响, 实验表明当催化剂投加量为 200 mg/L, H_2O_2 投加量为 12 mmol/L, pH = 7.2 的条件下, 光 Fenton 降解质量浓度 88.85 mg/L 的苯酚, 60 min 降解率可达 98%。丁小惠等人[17]制备了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料, 巧妙地将 MXene 材料与 Fenton 试剂结合构建光催化 Fenton 体系, 复合材料具有良好的磁性能, 可以通过磁场二次回收利用, 实验表明, 光催化 Fenton 降解苯胺的效率可达到 91.3%。

在碳材料中, 氧化石墨烯(GO)因具有优异的电学性质和光学性质, 在复合碳材料制备的领域中备受学者青睐[20] [21] [22]。GO 是一种新型的二维纳米材料, 其基面和边缘均含有丰富的羟基和羧基, 使其在溶剂中的溶解度增加, 同时这些基团都是很好的化学修饰平台, 能为稳定锚定复合材料提供更多的机会。同时, GO 具有较大的表面积和较高的电子迁移率, 可以作为一种无金属的助催化剂, 不仅可以促进电荷转移, 而且为目标污染物的吸附和降解提供了更活跃的场所。除了上述性质之外, GO 还具有优异的力学性质(机械强度高)和热学性质(高热导率), 这使其在电子设备, 电池材料等方面都有广泛的应用[23]。

在本文研究中, 为提高 g- C_3N_4 材料的光催化性能, 设计合成了一种三元纳米复合光催化剂, 该催化剂由 Fe_3O_4 、GO 和 NCN (高 N 含量 g- C_3N_4)组成, 用于染料废水的降解。采用水热法, 共沉淀法合成了既可分离回收, 还具有 Fenton 效应的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 纳米复合材料, 在这种复合材料中, Fe_3O_4 有三个主要作用: (1) 在少量 H_2O_2 存在的情况下, 利用光催化氧化还原反应, 让 Fe^{2+} 和 H_2O_2 在光催化体系中进行广促 Fenton 反应, 产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 同时在催化剂表面实现 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的循环; (2) 为光催化剂提供必要的磁性, 使其能通过磁性分离回收, 循环利用; (3) 极佳的导电性让其可作为光生电子传递的受体, 促进光生电子 - 空穴分离。氧化石墨烯(GO)则拥有较大的比表面积和较强的吸光特性, 且和 NCN 密度相近, 相容性好, 有利于催化反应的进行, 同时 GO 的平台含有可极化基团, 能与 Fe_3O_4 结合并阻止其团聚。这三种优势互补的材料复合在一起, 能提升电子传输效率, 抑制光生电子 - 空穴复合, 同时还能循环利用, 从而解决单一 g- C_3N_4 材料的许多致命缺点。

2. 材料与方法

2.1. 高 N 含量 g- C_3N_4 的制备

根据之前 Wang 等人的报道[12], 采用高温煅烧法制备了高 N 含量 g- C_3N_4 : 将 15 g 尿素与 1.5 g 三聚氰胺在研钵中混合, 分装放入带盖的坩埚中, 随后放在管式炉中, 管式炉用 N_2 预吹扫 15min, 装样品的坩埚在 N_2 气氛中 550℃煅烧 2 小时, 得到的产品标记为 NCN, 作为对比, 另一组样按同样的方法制备, 但只是在空气中煅烧, 得到的产品标记为 CN。

2.2. GO/NCN 的制备

GO/NCN 的制备采用水热法: 称取 0.5 g NCN 溶于 50 mL 去离子水中, 同时向烧杯中加入 30 mg GO 纳米片, 超声分散 2 h, 并充分搅拌, 然后将混合液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 在 160℃下反应 6 h。反应完成后自然冷却降至室温, 离心清洗烘干后即可得到 GO/NCN 复合材料。

2.3. Fe₃O₄/GO/NCN 复合物的制备

Fe₃O₄/GO/NCN 的制备采用共沉淀法：首先称量 0.5 g GO/NCN 复合材料于 100 mL 去离子水中，超声分散 30 分钟制得 1 号溶液，称量 0.1202 g FeCl₂·4H₂O 溶于 10 mL 去离子水中，制得 2 号溶液，称量 0.3208 g FeCl₃·6H₂O 溶于 20 mL 去离子水中，制得 3 号溶液，将 1 号溶液放入 60℃ 水浴中搅拌至温度稳定，2 号和 3 号溶液同时倒入 1 号溶液中，混合均匀后，在剧烈搅拌下滴加适量氨水，待溶液变黑，生成黑色沉淀，再逐滴滴入氨水将溶液 pH 值调节至 10 左右，得到的黑色悬浮液 60℃ 水浴中搅拌反应 2 h，再将溶液过滤，用去离子水洗涤至中性，再用无水乙醇洗涤数次，随后放入 60℃ 真空干燥箱烘干，将得到的产品标记为 Fe₃O₄/GO/NCN。

2.4. 光催化表征

D8-Advance 型衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司)分析所制备催化剂的晶型和结构。Hitachi S-480 型台式扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司)和 Tencai G2 F20 S-TWIN 型透射电镜(TEM, 美国 FEI 公司)表征材料的形貌和微观结构；Avatar360 型红外光谱仪(FT-IR, 美国 Nicolet 公司)用于分析和表征所制备催化剂的官能团。U-4100 型紫外-可见-近红外光谱仪(UV-vis, 日本日立高新技术公司)检测并分析所制备催化剂的光吸收能力，检测波长范围为 200~800 nm。7407 型振动样品磁强计(VSM, 美国 Lake Shore 公司)测定所制备催化剂的剩磁、矫顽力及饱和磁化强度等参数。

2.5. 光催化降解染料废水实验

本论文以 RhB 作为目标降解物来测定所制备催化剂的光催化性能，光催化降解实验采用 300 W 氙灯作光源，光照强度 64 μW/m²，此外还用滤光片滤掉 420 nm 以下的紫外光。实验过程中，量取 10 mL 浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液加入到石英反应器中，并投入 50 mg 光催化剂到其中，反应器用内部通入冷凝水，使整个反应过程保持温度稳定。每隔 10 min 取 5 mL 溶液，对于反应较快的催化剂，则每隔 3 min 取一次样。采用紫外分光光度法测量 RhB 浓度：将所有样品离心分离，利用紫外可见分光光度计检测上清液在 554 nm 处的光吸收强度。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征与分析

图 1 表示 CN, NCN, GO/NCN 和复合材料 Fe₃O₄/GO/NCN 的 XRD 图，如图 1 所示，在 12.8° 和 27.3° 出现的峰分别对应 g-C₃N₄ 的(100)晶面和(002)晶面，(100)晶面代表三均三嗪结构单元的平面叠加，002 晶面则代表共轭芳香族体系的面间堆积，NCN (高 N 含量 g-C₃N₄) 和普通 g-C₃N₄ 均有明显的特征峰，但普通 g-C₃N₄ 在 42° 附近还有一个宽峰，这是由于结构中 C-C 单元的石墨化作用造成的，NCN 在 42° 没有峰出现，根据文献报道[12]，这是在 g-C₃N₄ 热缩聚过程中，丰富的 N 原子取代了 C-C 键中的一个 C，形成了 C-N 键。对于 GO/NCN 复合材料，由于 GO 在 2θ = 11.2° 处的(001)晶面峰与 g-C₃N₄ 的(100)晶面峰位置相近，因此未能在图中明显观测到其特征峰。对于复合材料 Fe₃O₄/GO/NCN，在 62.7°, 57.2°, 43.2°, 35.5°, 30.3° 五个位置观察到明显的衍射峰，分别对应 Fe₃O₄ 的(440), (511), (400), (311), (220)衍射峰[19]。同时我们可以看出，制备的 Fe₃O₄/GO/NCN 复合材料在 XRD 谱图能观测到三种材料的特征峰，在 44° 附近出现的峰应对应于 Fe₃O₄ 的(400)晶面，而不是 g-C₃N₄ 结构中 C-C 单元的石墨化作用造成的。

3.2. SEM, TEM 表征与分析

如图 2 所示，图 A, B 分别代表 Fe₃O₄/GO/NCN 复合材料的 SEM, TEM 图，材料的结构，形貌和尺

寸在很大程度上决定了材料的性能,从图2中可以看出,相比普通 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的块状结构, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合材料呈二维层状结构,GO 插入 NCN 的层间或表面,使整个催化剂变得更蓬松,便于吸附[24];虽然催化剂出现了粘连现象,但其之间的缝隙比较大,依旧能为反应提供足够的比表面积和活性位点;再加入 Fe_3O_4 ,可在复合材料表面发现一些 Fe_3O_4 纳米颗粒均匀分散在材料表面。

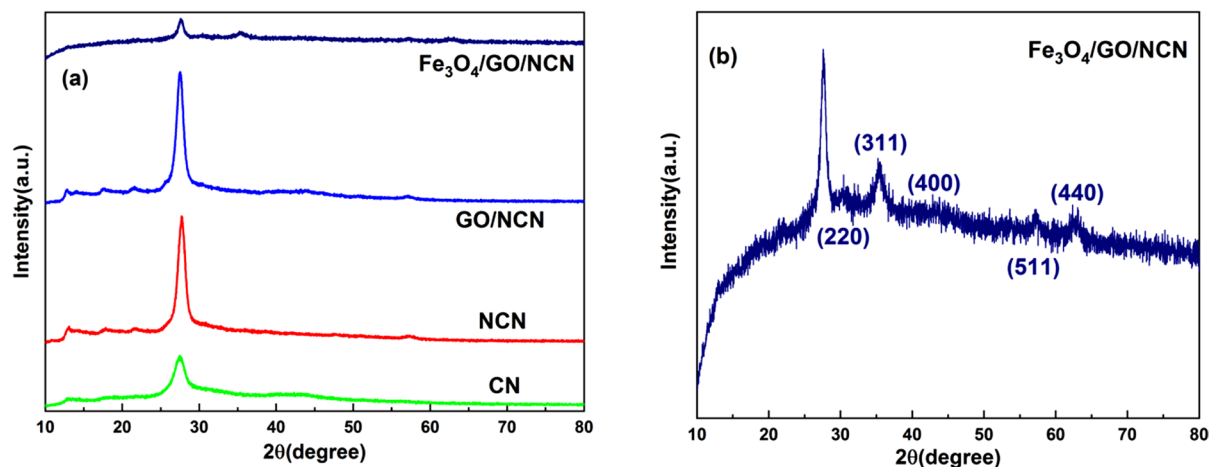


Figure 1. XRD spectra of CN, NCN, GO/NCN (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ (b)

图1. (a) CN, NCN, GO/NCN 和(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的 XRD 谱图

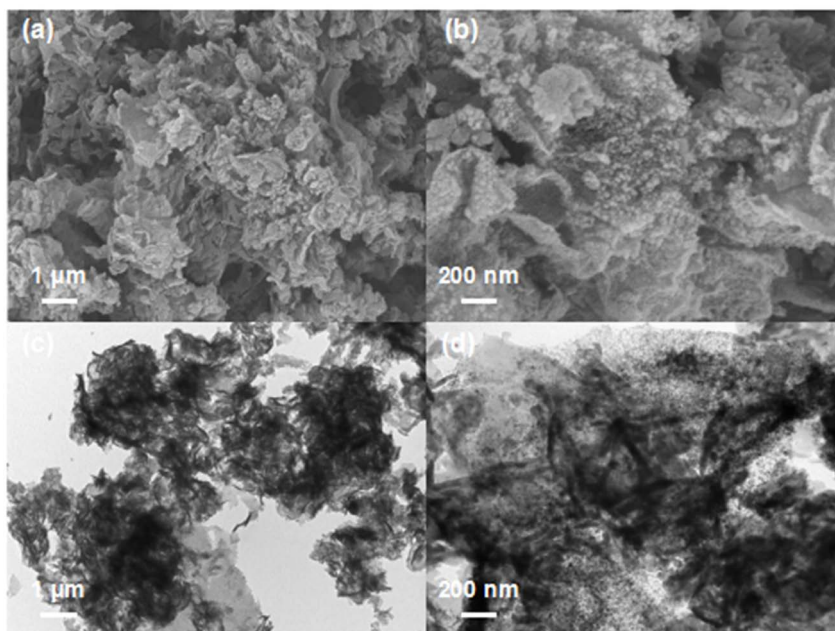


Figure 2. (a) (b) SEM patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ and (c) (d)TEM patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$

图2. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的 SEM 图(a), (b)和 TEM 图(c), (d)

3.3. FT-IR 表征与分析

为进一步探究复合材料的结构,对所制备的 CN, NCN, GO/CN, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 材料进行了 FT-IR 表征,如图3所示,在 3000 cm^{-1} 和 3500 cm^{-1} 之间的一系列特征峰代表 O-H 键和 N-H 键的拉伸振动,从 1200 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 之间的峰归因于不同类型的 C-N 伸缩振动模型,在 $800\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰则是

由三均三嗪环单元的面外呼吸振动所引起。在 810 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐增强, 这代表 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的均三嗪单元重复度的增加。在 GO/CN , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ 材料的 FT-IR 图中, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰非常明显, 而 GO 的特征峰基本消失, 文献报道[24]是由于 GO 被还原成 RGO , 这结果也与 XRD 图中的结果基本相符。

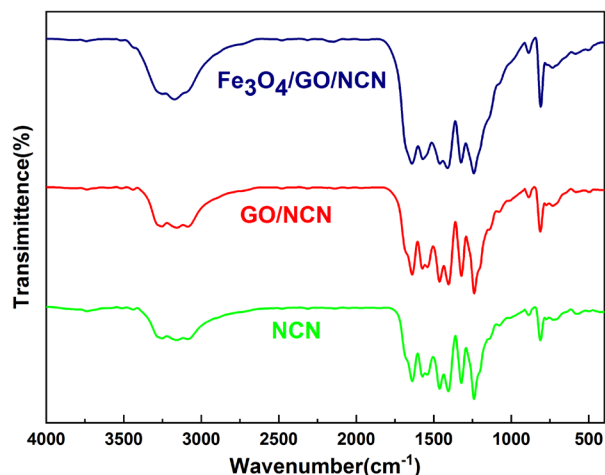


Figure 3. FT-IR spectra of NCN, GO/CN (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ (b)

图 3. NCN, GO/CN 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ 的 FT-IR 谱图

3.4. UV-vis 表征与分析

图 4(a)~(b)是 NCN , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ 的紫外可见漫反射表征图, 从图 4(a)中可以看出, NCN 的吸收波长大约在 465 nm 附近, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ 复合材料的吸收边缘可观测到明显的红移, 且在 $500\text{--}800\text{ nm}$ 处的吸光度明显提高, 说明 GO 与 Fe_3O_4 的引入对可见光吸收效率有一定提高, 三者间的协同作用, 导致了材料对可见光吸收的加强。

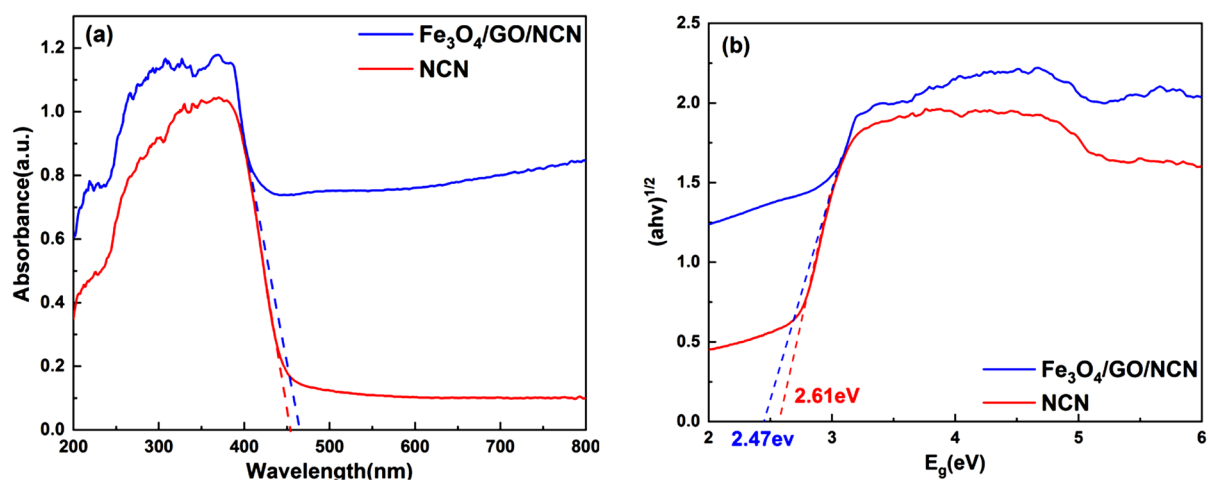


Figure 4. UV-vis spectra (a) and tauc plot (b) of NCN and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$

图 4. NCN 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO/CN}$ 的 UV-vis 谱图(a)和 tauc 公式转化图(b)

根据图中信息利用 Tauc 公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$, 通过波长 λ 与吸光度 α 的关系, 计算复合光催化剂的带隙 E_g 。如图 4(b)所示, NCN 的带隙为 2.61 eV , 复合材料的带隙为 2.47 eV 。三种材料的复合会使带隙变窄, 价带中的价电子更容易跃迁到导带, 在价带更容易形成空穴, 价电子被束缚程度变弱。

3.5. VSM 表征与分析

如图 5 所示, 通过磁滞回线可以表征催化剂的磁性能强度, 看出材料在外加磁场下的磁分离效果。磁性材料的饱和磁强大于 16.3 emu/g 时, 就可通过外加磁场进行分离, Fe_3O_4 颗粒的饱和磁化强度为 25.16 emu/g, 实验制备的三元复合光催化剂经实测发现磁性较为明显, 其饱和磁化强度为 17.82 emu/g, 由于复合催化剂 Fe_3O_4 含量较低, 且 GO, NCN 材料不具备磁性, 因此三元复合催化剂磁性相比纯 Fe_3O_4 磁性要弱。

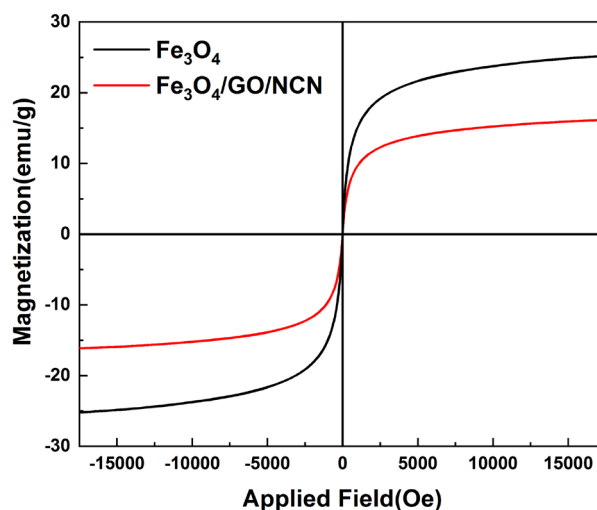


Figure 5. Magnetization curves of Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$

图 5. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的磁滞回归曲线

如图 6 所示, 在容器外部放置磁铁, 光催化剂能较好的被外部磁场收集, 说明材料具有良好的磁分离性能, 饱和磁强大于要求值, 实验后回收率可达 91.2%。

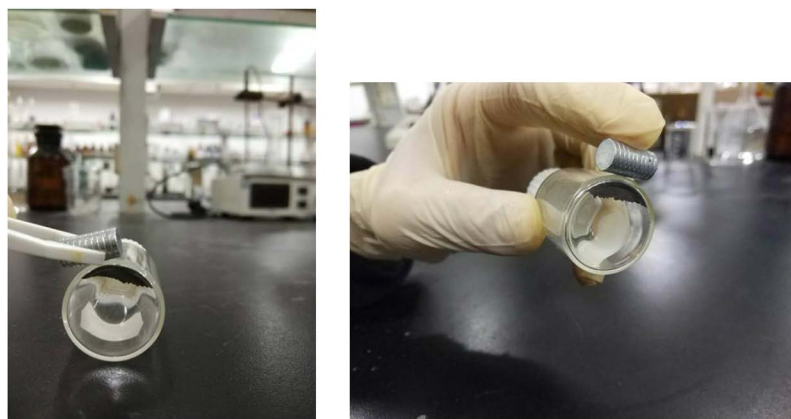


Figure 6. Experimental preparation of magnetic reference sample

图 6. 实验制备样品磁性参照图

4. 光催化性能测试及机理分析

本文选择 RhB 作为目标降解物, 在可见光照射下, 通过测定样品对 RhB 的降解能力来评价所制备光催化剂的光催化活性。

如图 7 所示,NCN (高 N 含量 g-C₃N₄)和 CN (普通 g-C₃N₄)在可见光照射下 60 min 对 RhB 的降解率分别为 72.7%和 63.2%,说明 N 含量对 g-C₃N₄的光催化性能有一定的影响,在表征分析已有解释。GO/CN 复合材料的 60 min 内光催化效率相比 NCN 提升了 8.4%,说明 GO 与 g-C₃N₄之间的界面效应有利于电子传输,这种效应以正反馈的形式体现在了光催化效率上。当 GO/CN 复合材料负载上 Fe₃O₄后,因 Fe₃O₄具有较大的比表面积,有利于吸附 RhB,同时具有类金属的导电性,能通过静电效应吸附 RhB。良好的吸附性能对光催化效果有非常明显的提升作用。当然并非 Fe₃O₄负载量越高光催化效果越好,过高的负载量反而会遮蔽光催化剂的活性位点,抑制光催化效果,如图 7 所示,当 Fe₃O₄负载量为 10%时,复合催化剂的光催化效果最好,在 40 min 内对 RhB 的降解率可达到 93.9%,基本降解完全,而当 Fe₃O₄负载量为 15%时,降解效果反而变差。

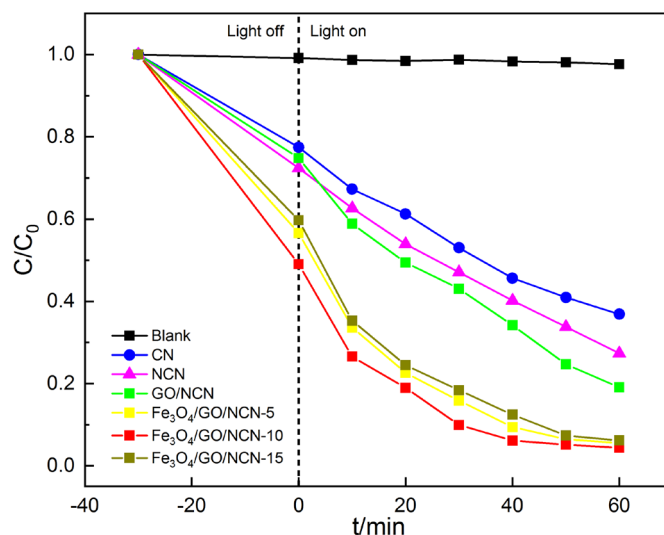
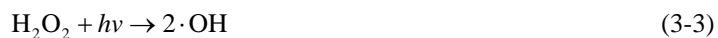


Figure 7. Degradation efficiency spectra of as-prepared samples
图 7. 样品的光催化降解 RhB 的效率曲线图

为了进一步提高 RhB 的降解率,实验以 Fe₃O₄/GO/CN-10 为催化剂模型,通过在反应溶液中添加少量 H₂O₂ (2 mol/L)来研究对 RhB 催化性能的影响。双氧水的消耗主要体现在参与的一类 Fenton 反应,在光生电子的作用下分解产生·OH 及自身的分解。根据文献报道[12] [17],在光催化类 Fenton 废水降解体系中, H₂O₂ 参与的反应过程如下所示:



通过催化剂投加量及上述反应化学式简要预估 H₂O₂ 用量,在反应溶液中添加了 200 μL H₂O₂, 图 8

则比较了光催化反应($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN-10}$), 非均相 Fenton 反应($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN-10} + \text{H}_2\text{O}_2$)和光催化 Fenton 反应($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN-10} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{可见光}$)三种反应类型的 RhB 降解效果。从图 8 中可以看出, 可见光照射 40 min 下, Fenton 反应的 RhB 降解率为 81.6%, 光催化反应的 RhB 降解率为 93.9%, 光-类 Fenton 反应的 RhB 降解率最高, 光照 10 min 降解率便达到 92.3%, 基本降解完全。

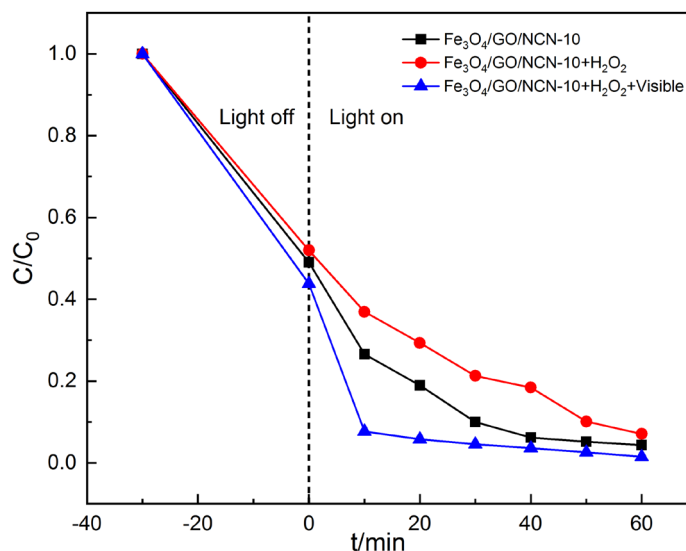


Figure 8. Photo-Fenton Catalytic Degradation efficiency spectra of as-prepared samples
图 8. 样品的光-Fenton 催化降解效率曲线图

此外, 对所有催化剂光催化 RhB 降解过程进行一级动力学模拟, 结果如图 9 所示, 光催化 Fenton 反应的反应速率常数为 0.148, 相比 Fenton 反应的反应速率常数(0.042)和光催化反应的反应速率常数(0.032)。光催化 Fenton 反应的一级动力学速率常数要大于后面二者之和, 从侧面反应了了 Fenton 反应和光催化反应之间存在一定的协同作用。

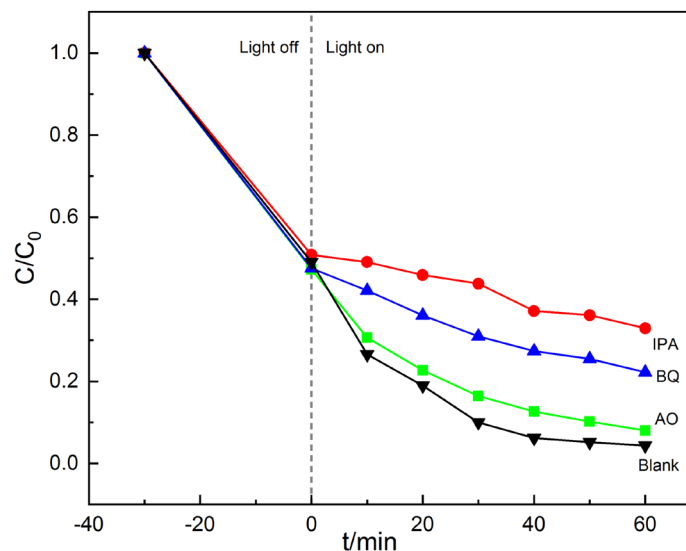


Figure 9. Dynamic tests of as-prepared samples
图 9. 样品的动力学测试图

为探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合光催化剂在催化过程中电子的传输和反应活性物质, 本章还进行了自由基捕获实验, 结果如图 10 所示。将异丙醇加入到光催化反应体系中, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合光催化剂催化降解 RhB 的速率大大降低, 60 分钟光催化降解率只有 67.08%, 相比空白对照 60 分钟光催化降解率下降了 30%, 说明 $\cdot\text{OH}$ 是该催化体系中的主要活性基团。

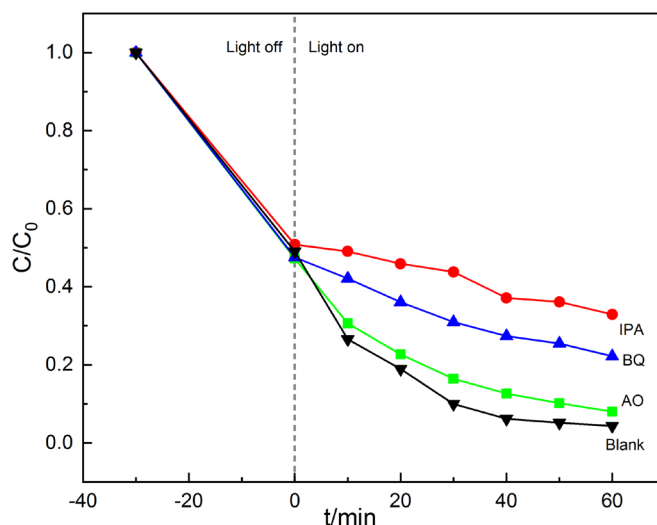


Figure 10. Free radical trap experiment of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$
图 10. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的自由基捕获实验图

根据图 10 中结果分析, 本文尝试探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合材料光促 Fenton 体系的降解机理。在可见光的照射下, NCN 结构内的光激发电子从价带跃迁至导带, 并在价带中留下大量的空穴。光生电子的转移途径可以分为两种: (1) 通过界面效应转移到 GO 上; (2) Fe_3O_4 同时满足 n 型和 p 型半导体的属性, NCN 属于 n 型半导体, 因此二者接触可看做 p-n 型异质结。在这种结构中, 两相的界面处可以形成内建电场, 在内建电场的作用下, NCN 导带上的光生电子可以转移到 Fe_3O_4 的导带。这两种转移方式都有利于提高光生电子 - 空穴的分离效率, 并在一定程度上抑制其复合。

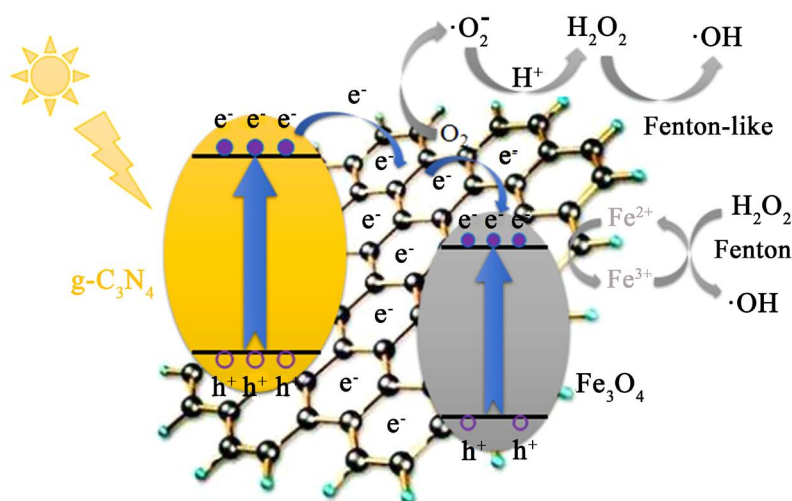


Figure 11. Illustration processes of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ photocatalyst
图 11. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的光催化降解过程

如图 11 所示,光催化 Fenton 协同催化氧化机理可以从两个方面给出解释,(1) Fenton 反应中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环反应速度很慢,在光催化 Fenton 体系中,光生电子可以参与到这个循环,即将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 这一过程中。能有效提高 Fenton 过程整体反应速率;(2) Fe^{2+} 可以与反应体系中生成的 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$,能有效减少外部添加 H_2O_2 的需求量。

值得注意的是,催化剂的稳定性对光催化剂的实际应用有着直接影响,为探究光催化剂的稳定性,实验以 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合光催化剂为样本,做了 5 次循环实验,催化剂经过多次循环使用后仍保持较高的稳定性。

5. 结论

1) 本章以尿素为前驱体,通过在 N_2 气氛中高温煅烧制备了高 N 含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4(\text{NCN})$,随后通过水热,共沉淀法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 复合光催化剂,利用 XRD, SEM, TEM 和 UV-vis 等表征手段探究了所制备催化剂的结构,形貌和光学性质。通过实验探究了降解 RhB 染料废水的降解机理及光催化剂的光学稳定性。

2) 通过对比非均相 Fenton 反应,光催化反应和光促 Fenton 反应三种反应类型的 RhB 降解效果可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 的光促 Fenton 反应表现出最高的降解效率,光照 10 min 降解率便达到 92.3%。

3) 通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{NCN}$ 反应机理分析可知,光催化反应和 Fenton 反应之间存在一定协同作用。在 Fenton 反应中,光生电子可以促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环反应,能有效提高 Fenton 过程整体反应速率。

参考文献

- [1] Wang, N., Zheng, T., Zhang, G. and Wang, P. (2016) A Review on Fenton-Like Processes for Organic Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [2] Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G. and He, H. (2019) Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **255**, Article ID: 117739. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
- [3] Chen, Q., Yang, D., Yu, L., Jing, X. and Chen, Y. (2020) Catalytic Chemistry of Iron-Free Fenton Nanocatalysts for Versatile Radical Nanotherapeutics. *Materials Horizons*, **7**, 303-626. <https://doi.org/10.1039/C9MH01565E>
- [4] Weng, B., Qi, M., Han, C., Tang, Z. and Xu, Y. (2019) Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. *ACS Catalysis*, **9**, 4642-4687. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00313>
- [5] Iervolino, G., Zammit, I., Vaiano, V. and Rizzo, L. (2020) Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review. *Topics in Current Chemistry*, **378**, Article No. 7. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0272-1>
- [6] Zhao, X., Zhang, G. and Zhang, Z. (2020) TiO_2 -Based Catalysts for Photocatalytic Reduction of Aqueous Oxyanions: State-of-the-Art and Future Prospects. *Environment International*, **136**, Article ID: 105453. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105453>
- [7] Fang, Y., Zheng, Y., Fang, T., Chen, Y., Zhu, Y., Liang, Q., Sheng, H., Li, Z., Chen, C. and Wang, X. (2020) Photocatalysis: An Overview of Recent Developments and Technological Advancements. *Science China Chemistry*, **63**, 149-181.
- [8] Ghosh, U. and Pal, A. (2019) Graphitic Carbon Nitride Based Z Scheme Photocatalysts: Design Considerations, Synthesis, Characterization and Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **79**, 383-408. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.014>
- [9] Rono, N., Kibet, J.K., Martincigh, B.S. and Nyamori, V.O. (2020) A Review of the Current Status of Graphitic Carbon Nitride. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1709414>
- [10] Ismael, M. and Wu, Y. (2019) A Mini-Review on the Synthesis and Structural Modification of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Based Materials, and Their Applications in Solar Energy Conversion and Environmental Remediation. *Sustainable Energy & Fuels*, **3**, 2907-2925. <https://doi.org/10.1039/C9SE00422J>
- [11] 郑昱. 石墨相氮化碳的制备、改性及其光催化性能的研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2016.
- [12] Wang, X., Li, D. and Nan, Z. (2019) Effect of N Content in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as Metal-Free Catalyst on H_2O_2 Decomposition for

- MB Degradation. *Separation and Purification Technology*, **224**, 152-162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.088>
- [13] Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J. (2015) Preparation of Magnetite-Based Catalysts and Their Application in Heterogeneous Fenton Oxidation: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 249-265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>
- [14] Brillas, E. (2020) A Review on the Photoelectro-Fenton Process as Efficient Electrochemical Advanced Oxidation for Wastewater Remediation. Treatment with UV Light, Sunlight, and Coupling with Conventional and Other Photo-Assisted Advanced Technologies. *Chemosphere*, **145**, Article ID: 126198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>
- [15] Huang, C.P., Dong, C. and Tang, Z. (1993) Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment. *Waste Management*, **13**, 361-377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- [16] Brillasa, E. and Garcia-Segura, S. (2020) Benchmarking Recent Advances and Innovative Technology Approaches of Fenton, Photo-Fenton, Electro-Fenton, and Related Processes: A Review on the Relevance of Phenol as Model Molecule. *Separation and Purification Technology*, **237**, Article ID: 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>
- [17] 丁小惠, 李春虎, 王文泰, 亮王. 磁性光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及光催化 Fenton 降解苯胺[J]. 中国海洋大学学报, 2019, 49(12): 67-74.
- [18] Zubir, N.A., Yacou, C., Motuzas, J., Zhang, X. and Diniz Da Costa, J.C. (2015) Structural and Functional Investigation of Graphene Oxide- Fe_3O_4 Nanocomposites for the Heterogeneous Fenton-Like Reaction. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 4594. <https://doi.org/10.1038/srep04594>
- [19] 李成希, 吴坤坤, 孟祖超, 刘祥, 李谦定, 宋久旭. $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的制备及其光助 Fenton 降解苯酚[J]. 工业水处理, 2017, 37(2): 51-55.
- [20] 竞尹, 廖高祖, 朱冬韵, 平卢, 李来胜. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(3): 735-740.
- [21] 张芬, 柴波, 廖翔, 任美霞, 柳兵仁. $\text{RGO}/\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 无机化学学报, 2014, 30(4): 821-827.
- [22] 李冬梅, 程志华, 黄明珠, 林显增, 谢昱, 蒋树贤. 可见光响应 $\text{GO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性平板膜的制备条件及其表面性能[J]. 环境科学学报, 2018, 38(10): 3979-3989.
- [23] Tang, L., Jia, C., Xue, Y., Li, L., Wang, A., Xu, G., Liu, N. and Wu, M. (2017) Fabrication of Compressible and Recyclable Macroscopic $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ Aerogel Hybrids for Visible-Light Harvesting: A Promising Strategy for Water Remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 241-248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.053>
- [24] 韩建鹏, 王帅军, 赵朝成, 刘宗梅, 王永剑, 周安娜. 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-RGO}$ 的构筑及其界面效应[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(6): 1111-1116.