

生物炭改性 $g-C_3N_4$ 光催化剂的制备及耦合芬顿反应原位降解甲基橙

张 鸿, 徐红颖, 白剑臣, 付 渊

内蒙古化工职业学院化学工程系, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2023年4月18日; 录用日期: 2023年5月25日; 发布日期: 2023年5月31日

摘 要

针对芬顿反应中二价铁离子和过氧化氢利用率低, 生成的铁泥无法分离等问题, 设计利用松塔, 氢氧化钠, 三聚氰胺为原料, 采用高比表面的生物炭为载体, 通过热缩聚法来制备生物炭 $g-C_3N_4$ 复合光催化剂原位降解甲基橙的性能研究, 探讨染料工业废水治理更有效的技术途径。

关键词

氮化碳, 芬顿反应, 甲基橙

Preparation of $g-C_3N_4$ Photocatalyst Modified by Biochar and In-Situ Degradation of Methyl Orange by Coupled Fenton Reaction

Hong Zhang, Hongying Xu, Jianchen Bai, Yuan Fu

Chemistry Engineering Department, Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Hohhot Inner Mongolia

Received: Apr. 18th, 2023; accepted: May 25th, 2023; published: May 31st, 2023

Abstract

In view of the low utilization rate of ferric ion and hydrogen peroxide in Fenton reaction, the resulting iron mud can not be separated and other problems, the design uses pine tower, sodium hydroxide and melamine as raw materials, and uses biochar with high specific surface as the car-

rier to prepare biochar g-C₃N₄ composite photocatalyst for in situ degradation of methyl orange by thermal polypolymerization. To explore the more effective technical approach to the treatment of dye industry wastewater.

Keywords

Carbon Nitride, Fenton Reaction, Methyl Orange

Copyright © 2023 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

热缩聚法制备的 g-C₃N₄ 对可见光的利用率较低, 光生电子和空穴的复合效率高, 从而极大限制了光催化活性的提高。有研究表明, 将炭材料引入到光催化材料体系会对光催化材料的性能产生积极的影响 [1]。由于 g-C₃N₄ 的特殊结构和较好的导电性, 研究者将其与石墨烯、碳纳米管、富勒烯等碳质材料耦合, 以提高其光生载流子的分离效率进而提高光催化性能。但由于这些材料原料昂贵、合成步骤复杂、处理溶剂有毒等缺点, 仍需进一步的改良和优化。生物炭材料, 尤其是以农林废弃物为原料所制备的材料, 具有成本低廉、高表面积和多孔的结构、丰富的表面官能团等优点, 在水体净化、土壤改良和环境污染治理方面潜力巨大 [2]。此外, 生物炭材料还具有良好的电导性和电子储存的能力, 通过光激发产生的电子可以跃迁转移到生物炭材料中, 促进光催化反应过程中电子空穴对的分离, 从而提高了对目标污染物的氧化去除效果。邢伟男, 程珂等针对类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)在光催化降解污染物过程中光生载流子复合严重, 导致其光催化活性差的问题, 研究中以稻壳为生物炭原料、三聚氰胺为 g-C₃N₄ 原料, 采用热缩聚法构筑了生物炭修饰的 g-C₃N₄ 复合光催化剂。生物炭材料的引入, 可以充当良好的光生电子转移通道, 促进复合材料中光生载流子的分离与传输, 进而提高光催化降解罗丹明 B(RhB)的效率。利用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、紫外可见漫反射仪(UV-Vis-DRS)等, 对所制备的复合材料的晶体结构、官能团组成及光学性质进行表征。通过在可见光下降解 RhB, 评价所制备材料的光催化性能。结果表明, 所构筑的生物炭修饰 g-C₃N₄ 复合光催化剂表现出优越的光催化降解 RhB 活性。探究了不同负载量生物炭对复合光催化剂降解 RhB 的影响, 其中 3%的生物炭添加量复合光催化剂具有最优的光催化性能, 80 min 内就可以将 RhB 完全降解。此外, 通过对复合光催化剂的循环性能测试表明所制备的材料具有良好的循环稳定性。本实验以松塔、三聚氰胺和氢氧化钠为原料, 通过热缩聚法来制备生物炭和碱性 g-C₃N₄ 复合光催化剂, 再结合芬顿反应来研究生物炭修饰的 g-C₃N₄ 对甲基橙的光催化降解性能, 探讨染料工业废水治理更有效的技术途径。

催化技术可以利用自然界清洁的太阳能吸附并降解有机污染物, 效率高且不会造成二次污染, 从而缓解环境污染。相比于传统处理方法, 光催化具有降解效果好、操作简单、成本较低和循环性好等优势。g-C₃N₄ 是当前研究中应用非常广泛的非金属光催化剂之一, 其具有良好的化学稳定性、热稳定性以及光电性质, 且原料来源丰富, 价格低廉。芬顿反应是一种常用的降解有机污染物的高级氧化方法, 它通过铁离子催化过氧化物(如 H₂O₂)产生氧化能力极强的羟基自由基, 从而可以更高效地氧化有机化合物, 生成无机小分子 [3]。基于 Fenton 反应的有机污染物降解法因其高效、操作简便和价格低廉等优点而备受关注, 并已作为一种颇具潜力的净水技术而得到广泛研究。然而, 传统 Fenton 体系 pH 范围窄(pH = 2~3),

铁泥会形成二次污染,且过量 Fe^{2+} 或 H_2O_2 会引起猝灭效应,这些缺点都增加了废水的处理成本,故其难以被推广使用。为突破上述限制,进一步提高降解效能,新方法的研制显得迫在眉睫[4][5]。本研究提出了一种新的理念,光催化原位激活双氧水降解有机染料,同时将会进一步解决催化剂难回收的问题。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

三聚氰胺(分析纯),上海阿拉丁生化科技有限公司;氢氧化钠(分析纯)湖北熙富药业有限公司;甲基橙(分析纯),山东德彦化工有限公司;七水合硫酸亚铁(分析纯),天津风船化学试剂科技有限公司。

电子天平(FA2204B),上海民桥精密科学仪器有限公司;超声波清洗器(TH-50),济宁天华超声电子仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(101FA-1),上海申光仪器仪表有限公司;氙灯光源系统(CEL-HXF300-(T3)),北京中教金源科技有限公司;紫外可见分光光度计(UV-1800),北京普析通用仪器有限责任公司;循环水式多用真空泵(SHZ-III),上海知信实验仪器技术有限公司;磁力搅拌器(85-2WS),上海沪析实业有限公司;箱式马弗炉(KSL-1100X-S),合肥科晶材料技术有限公司。

2.2. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

称取 2 g 三聚氰胺于坩埚中,放置在马弗炉中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 25°C 加热至 550°C ,保持 4 h。待其冷却至自然温度后取出,研磨成粉后称量,便得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

2.3. 碱性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

将研磨好的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 0.5 g NaOH 放于坩埚中,按照 1.2 的方法操作,最终得到碱性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

2.4. 生物炭制备

将去除杂质的松塔,用蒸馏水洗净,干燥箱内 100°C 烘干 4 h,剪成 2 cm 左右的小段,用粉碎机将其粉碎,过 60 目筛。取一定量的松塔粉末放入坩埚中,置于马弗炉内,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 550°C ,在 550°C 煅烧 3 h [5]。待反应完全后取出,冷却至室温条件下称重,计算其产率。然后用稀盐酸除去灰分,蒸馏水反复洗至中性,烘干,冷却至自然温度保存备用。

2.5. 碱性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /生物炭复合光催化剂的制备

将制得的生物炭过 60 目筛。取一定量的生物炭、NaOH 与 5 g 三聚氰胺,放置在马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 25°C 加热至 550°C ,保持 4 h,便得到一系列碱性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /生物炭复合型光催化剂。

2.6. 可见光性能测试

称取 20 mg/L 的甲基橙溶液 50 mL, 0.556 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g 碱性 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /生物炭,用针筒从烧杯中取 3 mL 溶液,经滤膜式过滤器加入到石英比色皿中,用 UV-1800 型的紫外分光光度计测量吸光度,甲基橙的最大吸收波长为 464 nm,记作 A_0 ,接着用电子天平称取 0.1 g 光催化剂实验样品加入到溶液中进行降解,磁力搅拌,首先在完全遮光条件下进行暗吸附处理 30 min,暗吸附后再做测试记作 A_0' 。然后开光,每隔 30 min 测量一次吸光度,耗时 5 h,通过式(1-1)计算不同时刻样品对 MB 的降解率 D。

$$D(\%) = 1 - A_x / A_0 \quad \text{式(1-1)}$$

式(1-1)中 A_0 为 MO 溶液的最初吸光度; A_x 为不同时间下 MO 溶液降解后的吸光度。

2.7. 光催化剂稳定性的考察

选取降解 MO 效果最佳的光催化剂进行循环实验，考察光催化剂的稳定性。经过一次催化过程，溶液中的光催化剂经过滤、水洗直接投入到重新取得的 MO 溶液中进行第二次实验。

3. 结果与讨论

碱性 $g-C_3N_4$ 光催化性能测试

考察了催化剂耦合芬顿反应对甲基橙的降解曲线，取 100 mL 甲基橙溶液与 0.1 g 催化剂进行可见光降解，避光 30 min，部分甲基橙被催化剂吸附，开光后对甲基橙有明显的降解效果。

根据数据算得催化剂降解 20 mg/L 的甲基橙溶液，如图 1 所示，第一次降解率是 68.31% 循环 5 次降解率依次下降。得出结论：在可见光的照射下降解甲基橙溶液的效果非常明显，证明该催化剂对甲基橙溶液有很好的可见光催化活性，但发现多次循环后对有机污染物的降解率逐渐降低。

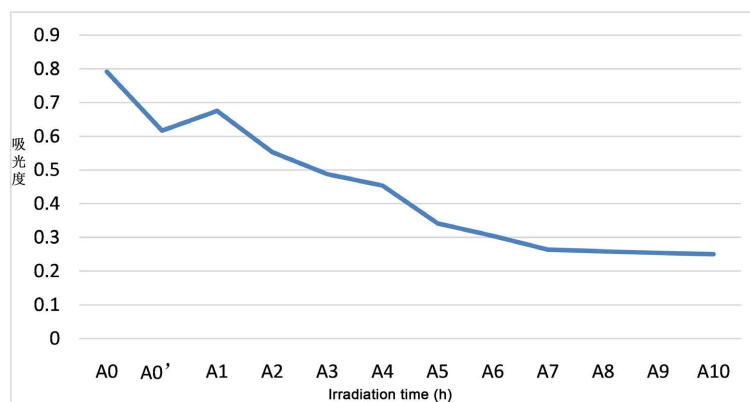
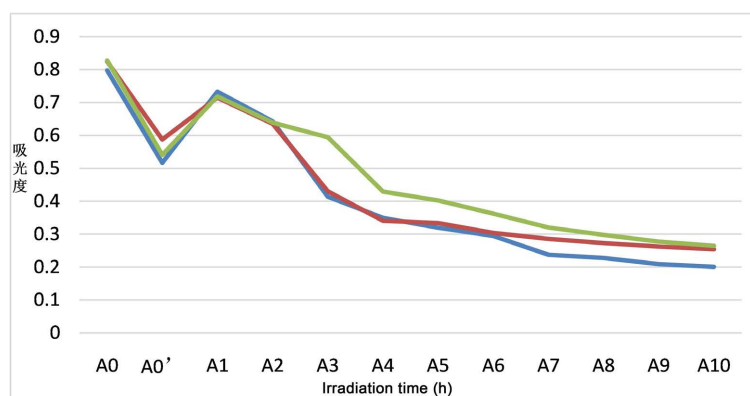


Figure 1. Alkalinity $g-C_3N_4$ degeneration methyl orange

图 1. 碱性 $g-C_3N_4$ 降解甲基橙

将碱性 $g-C_3N_4$ /生物炭 A, B, C 分别耦合芬顿反应，于 5 h 降解甲基橙实验，结果如图 2。



(蓝色曲线为碱性 $g-C_3N_4$ /生物炭 A, 橙色为碱性 $g-C_3N_4$ /生物炭 B, 灰色为碱性 $g-C_3N_4$ /生物炭 C)

Figure 2. Alkalinity $g-C_3N_4$ /charcoal A, B, C coupling Fenton responds the degeneration methyl orange curve

图 2. 碱性 $g-C_3N_4$ /生物炭 A, B, C 耦合芬顿反应降解甲基橙曲线

碱性 g-C₃N₄/生物炭 A: 5 h 后 D (%) = 1 - 0.201 ÷ 0.798 = 74.81%

碱性 g-C₃N₄/生物炭 B: 5 h 后 D (%) = 1 - 0.254 ÷ 0.825 = 69.21%

碱性 g-C₃N₄/生物炭 C: 5 h 后 D (%) = 1 - 0.265 ÷ 0.828 = 68.00%

碱性 g-C₃N₄/生物炭的催化性能与碱性 g-C₃N₄ 相比, 碱性 g-C₃N₄/生物炭 A 降解甲基橙的效果有所提升。所以选取碱性 g-C₃N₄/生物炭 A 为最优催化剂。

4. 结论

生物炭修饰氮化碳也是改性的方法之一, 通过生物炭的改性碱性 g-C₃N₄ 复合型催化剂用于耦合芬顿法降解甲基橙, 使其性能提升。在碱性 g-C₃N₄/生物炭复合型催化剂比例为 2:0.5:0.06 时催化性能最好, 对降解甲基橙的效率达到 74.81%, 对比碱性 g-C₃N₄ 复合型催化剂芬顿法降解甲基橙来说性能提高了 9.52%, 可见生物炭对其改性一定的效果, 但和文献[5]相比, 还需要改进各成分的配比和技术参数来提高光催化性能。

基金项目

内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY22401), 内化院光催化 - 工业污水处理科研创新团队(HYKYTD2204)。

参考文献

- [1] 李法云, 等. 生物炭基复合材料制备及其在有机污染环境修复中的应用[J]. 应用技术学报, 2021, 21(4): 306-316.
- [2] 邢伟男, 等. 生物炭功能化 g-C₃N₄ 光催化剂构筑及催化性能[J]. 林业工程学报, 2021, 6(6): 137-141.
- [3] 余家国. 光催化材料[J]. 科学观察, 2018, 13(2): 42-44.
- [4] 王勇等. 超导 FeSe 合金为助剂增强石墨相氮化碳的光催化活性研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(8): 132-135.
- [5] 吝美霞. 生物炭负载改性 g-C₃N₄ 对土壤中石油烃的光催化与微波降解作用研究[D]: [硕士学位论文]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019.