

铁掺杂类石墨相氮化碳类芬顿/光催化氧化作用机制

冀思扬, 杨艳玲, 李 星, 刘 航, 于海宽, 周志伟
(北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用热聚合法制备并优化了不同铁掺杂比的铁掺杂类石墨相氮化碳($\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$)类芬顿光催化剂,铁元素可完全掺杂进入类石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)结构中并组成 Fe-N 配位键,最佳的Fe掺杂比为10%(质量分数)。 $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ 类芬顿/光催化氧化对罗丹明B的降解速率和降解率均远高于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的,反应10 min时降解率已达到87.9%,反应过程中起主要作用的活性基团为羟基自由基,超氧自由基和空穴电子也有一定作用。在pH值为3~9范围内, $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ 类芬顿/光催化氧化对罗丹明B的降解率均高于90%,大幅度拓宽了适用范围; H_2O_2 的投加量会显著影响 $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ 类芬顿/光催化氧化的降解效能, H_2O_2 最佳投量范围为1.0~1.5 mmol/L。

关键词: 铁掺杂类石墨相氮化碳; 类芬顿; 光催化氧化; 罗丹明B

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0084-05

Mechanism of Iron-doped Graphite-like Carbon Nitride Fenton-like/ Photocatalytic Oxidation

Ji Si-yang, YANG Yan-ling, LI Xing, LIU Hang, YU Hai-kuan, ZHOU Zhi-wei
(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Iron-doped graphite-like carbon nitride ($\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$) Fenton-like photocatalyst was prepared by using thermal polymerization and optimized by adjusting the iron-doped ratios. The optimal iron-doped ratio was 10%, and iron element could be completely doped into the graphite-like carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) structure and formed Fe-N coordination bond. The degradation velocity and degradation rate of rhodamine B by $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ Fenton-like/photocatalytic oxidation were much higher than those of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The degradation rate of rhodamine B reached up to 87.9% after 10 minutes of reaction. The main active oxygen species were hydroxyl radicals, followed by superoxide radicals and hole electrons. The degradation rate of rhodamine B by $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ Fenton-like/photocatalytic oxidation was always more than 90% when the pH was in the range of 3-9, which greatly broadened the scope of application. The dosage of H_2O_2 greatly influenced the degradation efficiency of $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4$ Fenton-like/photocatalytic oxidation, and its optimal dosage was between 1.0 mmol/L and 1.5 mmol/L.

Key words: iron-doped graphite-like carbon nitride; Fenton-like; photocatalytic oxidation; rhodamine B

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978006)

通信作者: 杨艳玲 E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn

工业废水的水质复杂、污染物种类多,采用常规处理技术难以有效去除难降解污染物,一直是业界的技术难题。采用高级氧化技术可以有效去除工业废水中的难降解污染物,主要包括臭氧、芬顿、光催化氧化等^[1]。然而,这些高级氧化技术大多有比较严格的应用条件或适用环境要求,存在影响因素多、成本增加、效能降低、有副产物等问题,例如传统芬顿技术要求 pH 值在 3 左右、会产生大量铁盐沉淀^[2],光催化氧化技术存在可见光利用率低、自由基产生效率低等问题^[3]。

近年来,材料科学发展迅速,大量多功能复合材料得到研发与应用,一些新兴的半导体光催化材料也不断被研发出来,例如 Pt/TiO₂^[4]、WO₃/g-C₃N₄^[5]等。利用这些新兴材料的催化特性改善和优化已有高级氧化技术,以提高氧化效率、拓宽适用范围、减少副产物生成,例如 Pt/ZnFe₂O₄、BFO/Fe₃O₄ 等多种类型的类芬顿光催化剂,用来强化传统芬顿技术协同去除难降解污染物^[6-7]。

本研究针对常用于工业废水领域的传统芬顿技术存在的问题,依据类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)分子结构特点^[8],将 Fe 掺杂到 g-C₃N₄ 中,制备铁掺杂类石墨相氮化碳(Fe-g-C₃N₄)类芬顿光催化剂,研究 Fe-g-C₃N₄ 催化剂对类芬顿光催化氧化的强化与协同作用,以及铁掺杂比、H₂O₂ 投量、pH 值等因素的影响,并探讨 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿光催化氧化技术对罗丹明 B 的协同降解作用机制。

1 材料与方法

1.1 材料制备

称取 10 g 尿素(AR,阿拉丁)和适量的六水合氯化铁(AR,阿拉丁)放入烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,在 80 °C 下搅拌 1 h 后放在烘箱内干燥。将干燥的样品放入马福炉,按照 5 °C/min 升高温度至 550 °C 并保持 5 h,冷却至室温后将得到的样品均匀研磨即为 Fe-g-C₃N₄。按六水合氯化铁与尿素的质量比为 5%、10%、15% 分别制备不同 Fe 掺杂比的 Fe-g-C₃N₄;以同等条件不加入六水合氯化铁,制得 g-C₃N₄ 催化剂。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD-7000, Shimadzu, 日本)进行物相分析, Cu 靶, K α 辐射源,扫描范围为 10°~80°;采用 X 射线光电子能谱仪(K-alpha, Thermo, 美国)检测样品的电子结合能,以 Al K α

(1 486.6 eV) 为激发光源,以污染碳 C1s 结合能(284.8 eV)进行荷电校准;采用荧光光谱仪(FLS-980, Edinburgh, 英国)进行光致发光光谱分析,激发波长为 315 nm;采用紫外分光光度计(UV1100, 美谱达, 中国)检测吸光度。

1.3 试验方法

对比考察了 Fe-g-C₃N₄ 的类芬顿/光催化氧化、可见光催化氧化和类芬顿氧化降解罗丹明 B 的能力。每次试验 Fe-g-C₃N₄ 投量均为 20 mg,罗丹明 B 溶液浓度为 10 mg/L,所用光源为 300 W 的氙灯,并用 420 nm 滤光片滤掉紫外光。进行类芬顿/光催化氧化试验时,将 Fe-g-C₃N₄ 加入到罗丹明 B 溶液中,先在不光照条件下暗吸附 40 min 达到平衡,然后开氙灯并加入适量 1 mmol/L 的 H₂O₂ (质量分数为 30%);进行 Fe-g-C₃N₄ 可见光催化试验时,暗吸附 40 min 达到平衡后,开氙灯但是未加入 H₂O₂;进行 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿氧化试验时,暗吸附 40 min 达到平衡后加入 H₂O₂ 但是未开氙灯光照。作为对照试验, g-C₃N₄ 的可见光催化氧化与 Fe-g-C₃N₄ 可见光催化氧化试验操作方法一致。所有试验均每隔 5 min 进行 1 次取样,经 0.45 μ m 滤膜过滤,用紫外分光光度计在 555 nm 波长处测定罗丹明 B 溶液的吸光度。

分别采用异丙醇捕获羟基自由基(\cdot OH)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)捕获空穴电子(h^+)、N₂ 抑制超氧自由基(\cdot O₂⁻)。

2 结果与讨论

2.1 不同氧化方式的降解效果

图 1 为加入等量 Fe-g-C₃N₄ 催化剂后 3 种氧化方式对罗丹明 B 的降解效果。可以看出,反应 45 min 时, Fe-g-C₃N₄ 的可见光催化氧化、类芬顿氧化、类芬顿/光催化氧化对罗丹明 B 的降解率分别为 39%、76%、96.1%,光催化氧化对罗丹明 B 的降解效果明显较低,而类芬顿/光催化氧化效果非常显著。从图 1 中 3 种氧化方式对罗丹明 B 的降解趋势还可以看到,反应 45 min 时, Fe-g-C₃N₄ 可见光催化氧化、类芬顿氧化的降解作用虽仍在持续,但罗丹明 B 的降解速率很低,而类芬顿/光催化氧化对罗丹明 B 的降解速率明显较高,分别比光催化氧化、类芬顿氧化高 12.8 倍和 2.2 倍,在反应 10 min 后就已经趋于平衡,这表明类芬顿/光催化氧化具有显著的协同作用,大幅度提高了罗丹明 B 的降解效率。可

见, Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化极大地提高了罗丹明 B 的降解效能和反应速率。

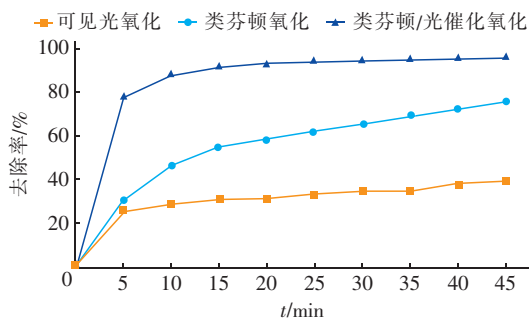


图1 Fe-g-C₃N₄ 的不同氧化方式对罗丹明 B 的降解效果

Fig.1 Degradation effect of rhodamine B by different oxidation methods of Fe-g-C₃N₄

不同 Fe 掺杂比的 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化降解罗丹明 B 效能如图 2 所示。可知, Fe-g-C₃N₄ 的类芬顿/光催化氧化降解率远高于 Fe-g-C₃N₄ 和 g-C₃N₄ 的光催化氧化降解率。当反应 45 min 时, 5%、10%、15% 的 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化对罗丹明 B 的降解率分别为 92.9%、96.1%、90.5%, 同时 g-C₃N₄ 光催化氧化与 H₂O₂ 二者共同降解率仅为 69%。这表明 Fe 掺杂比对 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化效率有一定的影响, 可能是由于 Fe 掺杂比较低时参与类芬顿/光催化氧化的铁元素也较少, H₂O₂ 的羟基自由基(·OH)生成量低; 而 Fe 掺杂比过大时, 过多的铁元素会覆盖 g-C₃N₄ 的催化活性位点, 增加了光生电子的复合几率, 影响参与芬顿反应的铁元素循环^[9]。因此, 最佳的 Fe 掺杂比为 10%。

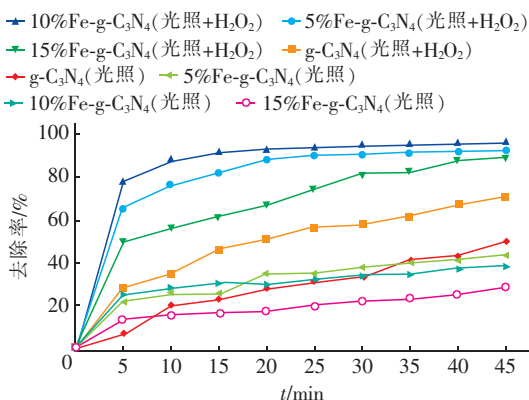


图2 不同 Fe 掺杂比的 Fe-g-C₃N₄ 对罗丹明 B 的降解效果

Fig.2 Degradation effect of rhodamine B by Fe-g-C₃N₄ doped with different iron-doped ratios

2.2 催化剂结构特性

观察 g-C₃N₄ 和 10% 的 Fe-g-C₃N₄ 催化剂的 X

射线衍射图谱, 发现二者均在 13.1° 和 27.4° 出现衍射峰, 分别为 (100) 和 (002) 晶面衍射峰^[10], 这表明 g-C₃N₄ 具有明显的类石墨结构; Fe-g-C₃N₄ 的 (002) 晶面强度显著降低, (100) 晶面强度略有下降, 并且 X 射线衍射图谱中并未发现与 Fe 相关的第二相衍射峰, 这表明 Fe 已经完全掺杂进入 g-C₃N₄ 骨架结构中。

10% 的 Fe-g-C₃N₄ 催化剂的元素组成及化学价态的 Fe2p 图谱如图 3 所示, 主要是 706.7、709.3 和 724.0 eV 这 3 个峰, 对应 Fe—N、FeO 和 Fe₂O₃^[11-12] 的键能, 分别占总铁含量的 37.8%、36.9% 和 6.4%, 其中主峰为 706.7 eV, 这表明 Fe-g-C₃N₄ 中的 Fe 主要以 Fe—N 配位键形式存在。同时, 三嗪环中的 N 原子孤对电子的 sp² 杂化轨道与 Fe³⁺ 的 sp³ 杂化形成了 α—π 配位键, 这种化学键有利于光电荷在 Fe³⁺ 与 g-C₃N₄ 之间直接进行快速传递与迁移^[13]。

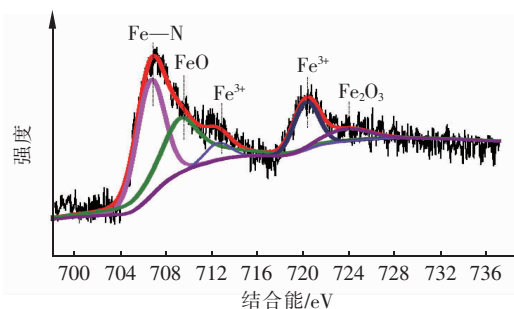


图3 Fe-g-C₃N₄ 的元素组成及价态 Fe2p 图谱

Fig.3 Elemental composition and valence Fe2p spectrum of Fe-g-C₃N₄

试验还研究了 g-C₃N₄ 和 10% 的 Fe-g-C₃N₄ 催化剂的光生电子和空穴复合特性。结果表明, 在 315 nm 波长的激发下, 二者均在 440 nm 处产生了高强度的荧光峰, 但 g-C₃N₄ 的荧光强度明显高于 Fe-g-C₃N₄, 表明 g-C₃N₄ 产生的电子和空穴具有很高的复合率, 而 Fe 掺杂可以有效捕获光生电子, 抑制光生电子和空穴的复合率^[14], 提高光催化效果, 有利于光生电子和空穴在降解中发挥作用, 以提高光催化降解效率。

2.3 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化影响因素

2.3.1 H₂O₂ 投量的影响

不同投量 H₂O₂ 对 10% 的 Fe-g-C₃N₄ 类芬顿/光催化氧化效果的影响如图 4 所示。可以看出, 当 H₂O₂ 投量由 0.1 mmol/L 增加至 1.5 mmol/L 时, 类

芬顿/光催化氧化对罗丹明 B 的降解率持续提高,但 H_2O_2 投量为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mmol/L}$ 时罗丹明 B 降解率已非常接近;当 H_2O_2 投量 $> 1.5 \text{ mmol/L}$ 时,罗丹明 B 降解率则明显下降。可见,适度提高 H_2O_2 浓度可以为 Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化提供更多的 $\cdot\text{OH}$,但是如果 H_2O_2 浓度过高则会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,产生降解能力较弱的 $\text{HO}_2\cdot$,造成降解效率下降。

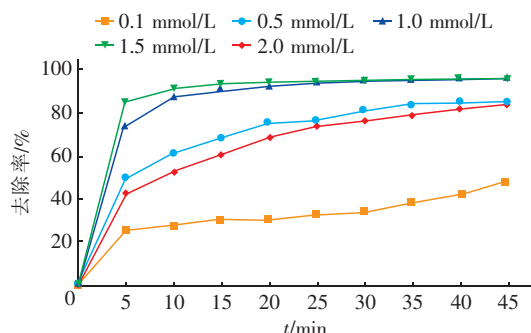


图 4 H_2O_2 投量对 Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化降解效果的影响

Fig. 4 Effect of H_2O_2 dosage on degradation efficiency of Fe-g- C_3N_4 Fenton-like/photocatalytic oxidation

2.3.2 pH 值的影响

试验结果表明,当 pH 值分别为 3、5、7、9 时,罗丹明 B 的降解率分别为 94.98%、94.79%、91.89%、90.02%。可以看出,在酸性条件下罗丹明 B 的降解效能更好,但碱性条件下的降解率仍能达到 90% 以上。这是由于 Fe 掺杂进入 g- C_3N_4 骨架中形成了 Fe—N 键,促进了 Fe(III)/Fe(II) 的迁移与循环,避免了芬顿反应过程中产生的铁盐沉淀^[15];在碱性条件下,Fe³⁺ 通过 Fe—N 键可以快速被还原为 Fe²⁺ 并继续与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解罗丹明 B,使类芬顿反应可以在碱性环境中进行,无需限制反应环境的酸碱度,避免了传统芬顿法的弊端。

2.4 自由基对罗丹明 B 的降解作用

Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化中不同自由基对罗丹明 B 的降解作用如图 5 所示。可以看到,加入 3 种捕获剂后罗丹明 B 的降解率均在不同程度上受到抑制,其中异丙醇的抑制作用比较显著,罗丹明 B 降解率下降了 25.1%,乙二胺四乙酸二钠和氮气也使罗丹明 B 降解效率有所下降,降解率分别下降 6.2% 和 12.0%。可见,在 Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化过程中,起主要作用的自由基为 $\cdot\text{OH}$,超氧

自由基和空穴电子也发挥了一定作用。

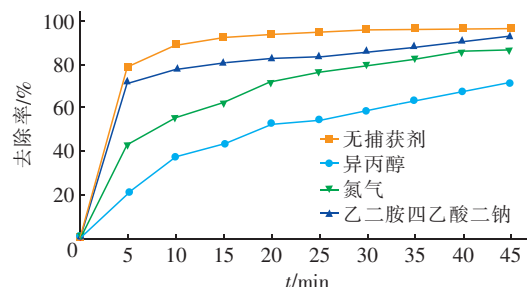


图 5 降解罗丹明 B 的自由基种类

Fig. 5 Free radical species for rhodamine B degradation

2.5 Fe-g- C_3N_4 的重复循环使用性能

为研究 Fe-g- C_3N_4 的重复循环使用性能,5 次循环使用中 Fe-g- C_3N_4 对罗丹明 B 的降解率及 Fe 离子渗出量如图 6 所示。经过 5 次循环后,Fe-g- C_3N_4 对罗丹明 B 的类芬顿/光催化降解率从 96% 降至 89.8%,仍然保持比较高的催化活性;同时 Fe 离子渗出量很低,表明 Fe 离子在 Fe—N 配位键作用下有效固定在 g- C_3N_4 上。综上,Fe-g- C_3N_4 重复循环使用性能良好。

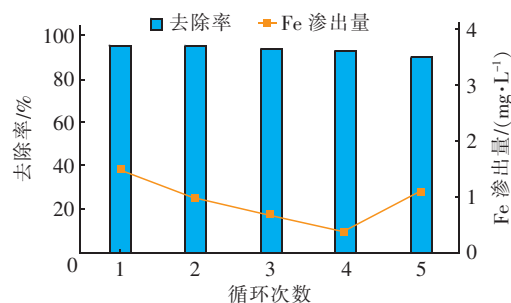


图 6 循环使用中 Fe-g- C_3N_4 降解罗丹明 B 效果及 Fe 离子渗出量

Fig. 6 Degradation of rhodamine B by Fe-g- C_3N_4 and Fe ion exudation amount during recycling

3 结论

① 采用热聚合法制备出了不同铁掺杂比的 Fe-g- C_3N_4 类芬顿光催化剂,铁元素可完全掺杂进入 g- C_3N_4 骨架结构中形成 Fe—N 配位键,促进了 Fe(III)/Fe(II) 的迁移与循环;Fe 掺杂可抑制光生电子和空穴的复合,最佳的 Fe 掺杂比为 10%。

② Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化可以高效、快速地降解染料,在 10 min 反应时间内趋于平衡,罗丹明 B 降解率可达 87.9%,降解速率和降解率远高于 g- C_3N_4 的可见光催化氧化和类芬顿氧化。

③ 在 pH 值为 3 ~ 9 范围内,Fe-g- C_3N_4 类芬

顿/光催化氧化均可以高效降解罗丹明 B,降解率均高于 90%,大幅度拓宽了适用范围; H_2O_2 投量会显著影响 Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化效能,最佳 H_2O_2 投量范围为 1.0 ~ 1.5 mmol/L。

④ Fe-g- C_3N_4 类芬顿/光催化氧化反应过程中起主要作用的活性基团为羟基自由基,超氧自由基和空穴电子也有一定作用。Fe-g- C_3N_4 重复循环使用 5 次后,对罗丹明 B 的降解率仍能达到 89.8%,说明 Fe-g- C_3N_4 重复循环使用性能良好。

参考文献:

- [1] Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos M A, *et al.* Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Appl Catal B Environ, 2004, 47(4): 219 – 256.
- [2] Nidheesh P V, Gandhimathi R, Ramesh S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review [J]. Environ Sci Pollut Res, 2013, 20(4): 2099 – 2132.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69 – 96.
- [4] Antolini E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt-TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: A short review [J]. Appl Catal B Environ, 2018, 237: 491 – 503.
- [5] Xiao T T, Tang Z, Yang Y, *et al.* In situ construction of hierarchical WO₃/g- C_3N_4 composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 220: 417 – 428.
- [6] Lee K T, Chuah X F, Cheng Y C, *et al.* Pt coupled ZnFe₂O₄ nanocrystals as a breakthrough photocatalyst for Fenton-like processes – photodegradation treatments from hours to seconds [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(36): 18578 – 18585.
- [7] Luo W, Zhu L H, Wang N, *et al.* Efficient removal of organic pollutants with magnetic nano-scaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(5): 1786 – 1791.
- [8] Wang M Q, Yang W H, Wang H H, *et al.* Pyrolyzed Fe-N-C composite as an efficient non-precious metal catalyst for oxygen reduction reaction in acidic medium[J]. ACS Catal, 2014, 4(11): 3928 – 3936.
- [9] Tonda S, Kumar S, Kandula S, *et al.* Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(19): 6772 – 6780.
- [10] Fan D, Zhao Z W, Xiong T, *et al.* In situ construction of g- C_3N_4 /g- C_3N_4 metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(21): 11392 – 11401.
- [11] Brion D. Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau [J]. Appl Surf Sci, 1980, 5(2): 133 – 152.
- [12] Tan B J, Klabunde K J, Sherwood M A. X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina[J]. Chem Mater, 1990, 2(2): 186 – 191.
- [13] Hu J S, Zhang P F, An W J, *et al.* In-situ Fe-doped g- C_3N_4 heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater [J]. Appl Catal B Environ, 2018, 245: 130 – 142.
- [14] Doumic L I, Soares P, Ayude M A, *et al.* Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater[J]. Chem Eng J, 2015, 277: 86 – 96.
- [15] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites [J]. Appl Catal B Environ, 2010, 99(1): 1 – 26.



作者简介:冀思扬(1990 –),男,山西晋中人,博士研究生,从事混凝、高级氧化等方面的研究。

E-mail: jsy_3021826@163.com

收稿日期:2020-01-16