

试验研究

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2021-0937

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



可见光驱动 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 活化 PDS 降解 RhB

周书葵, 高 聪, 段 毅, 刘迎九, 吴 姣, 田 瑞

(南华大学土木工程学院, 湖南衡阳 421001)

[摘要] 金属有机框架化合物(MOFs)具有孔隙率高、比表面积大和化学性质稳定等优点,作为催化材料具有良好的发展前景。通过溶剂热法成功合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 复合光催化剂。采用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的结构和表面形貌进行分析,并研究其在可见光(Vis)照射下活化过二硫酸盐(PDS)降解水中罗丹明 B(RhB)的效果及活化机制。结果显示: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 晶体结构完整、表面粗糙,并呈现出规则的正八面体结构;在可见光照射下,光催化剂投加量为 0.2 g/L、PDS 投加量为 8 mmol/L、初始 pH 为 3、温度为 30 °C 时,反应 50 min, RhB 的去除率达到 99%; HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- 等阴离子能与活性基团反应,明显抑制体系对 RhB 的去除;3 次循环后, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{PDS}/\text{Vis}$ 对 RhB 的去除率仍达到 90% 以上,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 具有良好的稳定性。自由基猝灭实验表明,催化降解 RhB 的主要活性物种为 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,其作用大小为 $h^+ > \cdot\text{OH} > \text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

[关键词] 金属-有机框架化合物;过二硫酸盐;可见光光催化;罗丹明 B

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0059-08

Degradation of Rhodamine B by visible light driven $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ activated persulfate

ZHOU Shukui, GAO Cong, DUAN Yi, LIU Yingjiu, WU Jiao, TIAN Rui

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have the advantages of high porosity, large specific surface area and stable chemical properties, so they have a good development prospect as a kind of catalytic materials. In this study, the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ composite photocatalyst was synthesized by the solvothermal method. The structure and surface morphology of the catalyst were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). And then its effect and activation mechanism on degradation of Rhodamine B (RhB) by activated persulfate (PDS) when exposed to visible light (Vis) were studied. The results showed that, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ had complete crystal structure, rough surface and regular octahedral structure. Under irradiation of visible light and the conditions of photocatalyst 0.2 g/L, PDS 8 mmol/L, initial pH 3, temperature 30 °C, when the reaction time was 50 min, the removal rate of RhB reached 99%. HCO_3^- , H_2PO_4^- and Cl^- could react with active groups and significantly inhibited the removal of RhB in this system. After three cycles, the removal rate of RhB by $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{PDS}/\text{Vis}$ was still up to 90%, which meant $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ had great stability. In addition, a free radical quenching test showed that the main active species with catalytic degradation effect of RhB included h^+ , $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$, their action size was $h^+ > \cdot\text{OH} > \text{SO}_4^{\cdot-}$.

Key words: metal-organic frameworks; persulfate; visible-light photocatalysis; Rhodamine B

罗丹明 B (Rhodamine B, RhB) 俗称花粉红^[1], 是性、致突变性及难生物降解性, 若排放不当, 将对人体健康以氧杂蒽为母体的碱性吡啶染料, 其具有毒性、致癌体和生态环境构成严重威胁^[2]。因此, 寻找绿

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51174117); 湖南省教育厅科研平台项目(15K106); 湖南创新平台开放基金项目(17K078)

色、高效的RhB去除方法十分重要。

光催化作为一种新型的环境污染治理方法,以其绿色、环保等优点,近年来得到了研究者的广泛关注^[3],其核心在于光催化材料的选择。金属有机框架化合物(Metal-organic frameworks, MOFs)是由过渡金属阳离子与含氮、氧等多齿有机配体通过自组装形成的一类比表面积大、金属活性位点多的晶体材料^[4],作为一种新型多孔材料广泛应用于催化^[5]、吸附^[6]、气体储存^[7]、气体分离^[8]、医药^[9]等领域。由于MOFs中有机配体与金属阳离子具有配体-金属电荷转移效应(LMCT)或金属-配体电荷转移效应(MLCT),配位氧/氮原子与中心金属离子可相互进行电荷转移,因此,可以促进光照下的氧化还原反应进而对有机物进行降解。然而,单独利用光催化技术降解有机物的效率偏低。

过硫酸盐高级氧化法具有pH适应性广、半衰期长、稳定性高及氧化剂易储存等优点^[10],将其与光催化结合,可以通过电子转移加快铁基MOFs中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的转化,提高反应效率^[11]。MIL-101(Fe)作为典型的铁基MOFs^[12]在光催化领域有巨大的发展潜力,Li SHI等^[13]通过用二氨基对苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-BDC}$)取代其制备原料对苯二甲酸(H_2BDC)得到 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$,可以提高原有MOFs的光催化性及光稳定性^[13]。然而单一MOFs产生的电子空穴对易快速复合^[14],限制了其在光催化领域中的应用。为了解决上述问题,越来越多的研究者将MOFs与半导体材料复合^[15]。

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是由氮、碳元素组成的聚合物半导体^[16],因其具有良好的可见光吸收能力、可调节的电子结构、突出的化学和热稳定性及较低的成本而受到极大关注^[17]。将其与 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 复合形成具有异质结的光催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 可抑制光生电子及空穴的复合,提高催化降解效率^[18-19]。

实验通过溶剂热法制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 异质结光催化剂,并对材料的形貌及结构进行表征,研究了材料在可见光照射下活化过二硫酸盐(PDS)降解RhB的性能,考察了不同影响因素对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{PDS}/\text{Vis}$ 体系降解RhB的影响,探讨了材料增强光催化性能的机制,以期为MOFs类复合材料光催化降解有机染料提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、2-氨基对苯二甲酸($\text{NH}_2\text{-BDC}$)、三聚氰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺

(DMF)、过二硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、硝酸钠(NaNO_3)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4),均购自上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、罗丹明B($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),均购自国药集团化学试剂有限公司。所有化学药品都是分析纯。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的制备

$\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 通过溶剂热法制得^[20]。首先将3.026 3 g (7.457 mmol) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.619 g (3.726 mmol) $\text{NH}_2\text{-BDC}$ 溶解在45 mL DMF中,然后将混合溶液在室温下以500 r/min的转速磁力搅拌1 h使其充分混合,随后将其转移至200 mL聚四氟乙烯内衬的高温反应釜中,在110 °C下反应24 h,冷却至室温后,将得到的棕色沉淀用DMF清洗1次、甲醇清洗3次、去离子水清洗1次,离心,于80 °C真空干燥箱中干燥12 h,研磨后得到棕色粉末状 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 催化剂。

1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过直接热解三聚氰胺制得^[21]。将5 g三聚氰胺放入带盖的氧化铝坩埚中,以5 °C/min的速率升温到550 °C,并在此温度下煅烧4 h。冷却至室温后取出氧化铝坩埚,将热解产物用去离子水洗涤3次,离心,在80 °C真空干燥箱中干燥12 h,研磨后得到淡黄色粉末状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的制备

$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的制备过程与 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的制备过程相似,只是在反应前将0.248 g的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [$m(\text{g-C}_3\text{N}_4):m(\text{NH}_2\text{-BDC})=0.4$]加入到制备 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的前体溶液中,110 °C下反应24 h,按照 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的提纯方法得到棕色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 。制备流程见图1。

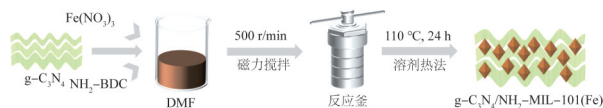


图1 溶剂热法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$

Fig. 1 Preparation of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ by solvothermal method

1.3 催化剂的表征

采用X射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司)对材料晶体结构进行分析;采用发射扫描电镜(FE-

SEM,日本株式会社)对材料表面形貌进行分析;采用 X 射线光电能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司)对材料表面元素进行分析。

1.4 催化性能测试

在30℃下,将 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 加入到100 mL的RhB溶液中,用HCl和NaOH溶液调节pH至3,随后加入8 mmol/L PDS,快速放入自带滤波片的氙灯光源的摇床中(距光源10 cm处的光源强度为150 mW/cm²,转速150 r/min),光源与RhB废水的距离为20 cm,随后开启氙灯,一定时间间隔用移液枪取样1 mL,立即用2 mL甲醇进行猝灭,随后将混合溶液通过0.22 μm针管过滤器过滤,最后用紫外分光光度计(UV-1800,苏州岛津)在554 nm处测定滤液中RhB的质量浓度。

1.5 催化剂的再生性能测试

经过1次完整的催化降解实验后,将降解后的悬浊液倒入离心管中,以8 000 r/min的转速离心10 min,将收集到的固体用去离子水清洗3遍,离心,最后将得到的固体放置于80℃真空干燥箱中干燥12 h,干燥后的催化剂重复用于催化降解实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

采用XRD对材料晶体结构进行表征,结果见图2。

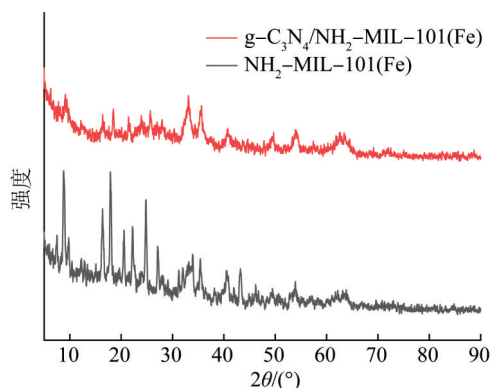


图2 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 和 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的XRD
Fig. 2 XRD patterns of $NH_2-MIL-101(Fe)$
and $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$

图2中, $NH_2-MIL-101(Fe)$ 在 $2\theta=8.9^\circ$ 、 16.2° 、 17.9° 、 20.4° 、 22.3° 、 24.8° 处有较强的衍射峰,与文献[22]所报道的大致相符,微小变化可能源于使用了与文献不同的铁前驱体。 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 表现

出与 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 相似的特征峰,且特征峰相对平缓,表明 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 的晶体结构在复合材料中基本保持原样。

采用FE-SEM对材料表面形貌进行分析,结果见图3。

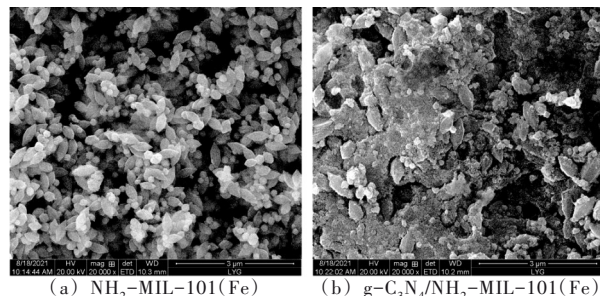


图3 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 和 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的SEM
Fig. 3 SEM of $NH_2-MIL-101(Fe)$ and $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$

由图3可以看出, $NH_2-MIL-101(Fe)$ 呈现规则的六角正八面体结构,且表面光滑,晶体长度在600~1 200 nm,宽度在300~600 nm。与之不同的是, $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 表面粗糙,这是因为 $g-C_3N_4$ 分布于 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 表面或与其紧密接触,这种接触有助于缩短电荷传输路径,促进电荷转移,提高光催化性能。

采用XPS对材料表面元素进行分析,结果见图4。

由图4(a)全谱可知, $NH_2-MIL-101(Fe)$ 和 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 中均检测到了Fe、O、N、C 4种元素,其中复合材料的N峰比单材料更明显,表明复合材料N含量比单材料高;图4(b)为C 1s谱图,图中284.79 eV处的峰对应C—C、C=C及C—H^[23-24],288.25 eV处的峰对应C—(N)₃^[25];图4(c)所示的N 1s谱图在397.84、398.66、399.64 eV处的峰分别对应Fe—N、C—N=C及N—(C)₃,表明复合材料中存在 C_3N_4 ;图4(d)所示的Fe 2p谱图中,Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的结合能位置分别位于709.5、712.41 eV和722.77、726.14 eV处,证明复合材料中存在Fe³⁺,结合能717.36 eV处为Fe³⁺的一个卫星峰。

2.2 不同体系降解RhB性能的比较

设定RhB初始质量浓度为20 mg/L、催化剂投加量为0.2 g/L、PDS投加量为8 mmol/L、初始pH为3、温度为30℃,此条件下考察可见光照射下不同体系活化PDS降解RhB的性能。实验结果见图5。

由图5可知,在可见光照射下, $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 、 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 及PDS对RhB的去

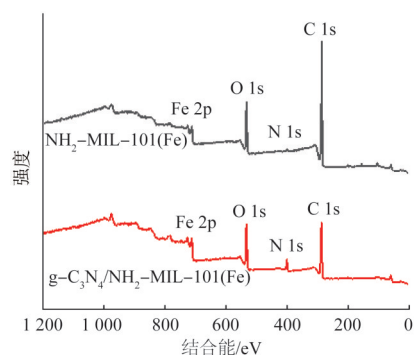
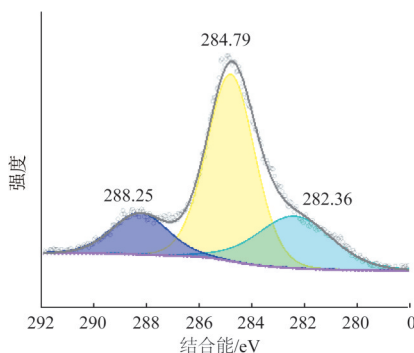
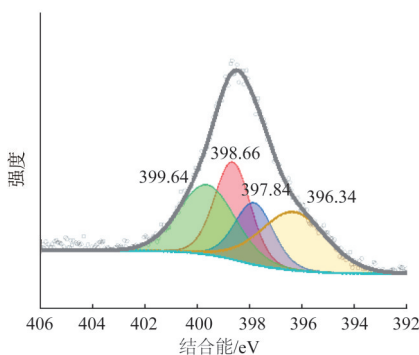
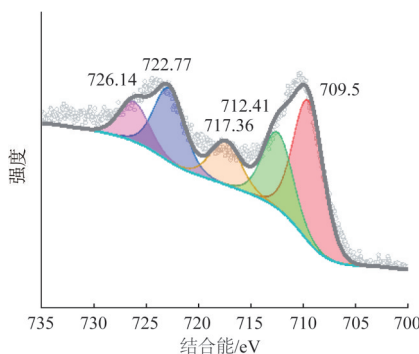
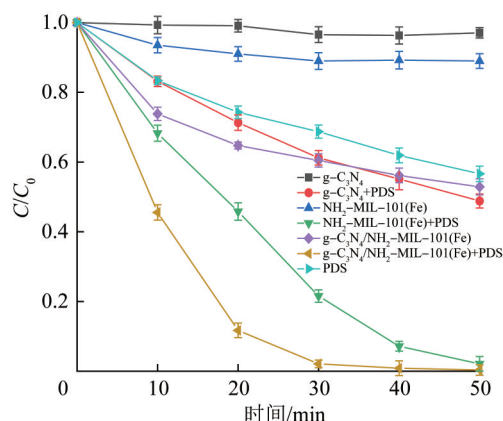
(a) $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的全谱(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的C 1s谱(c) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的N 1s谱(d) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的Fe 2p谱图4 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的XPSFig. 4 XPS spectra of $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 

图5 不同体系下RhB的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of RhB in different systems

除率分别为3.3%、11.1%、57.2%和49.3%，表明单独PDS或单独催化剂体系在可见光的照射下对RhB的去除效果有限； $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PDS}$ 体系在50 min内对RhB的去除率仅为51.2%，表明单独的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光利用率较低；而 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{PDS}$ 体系及 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}/\text{PDS}$ 体系对RhB的去除率分别达到97.9%和99.7%，表明 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的投加可显著改善系统光利用率，且与 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 相比， $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 复合材料具有异质结结构，更能增强材料对可见光的吸收，显著促进载流子的转移^[26]，同时还降低光生电子及空穴的复合率，因此可进一步提高催化降解RhB的性能。

2.3 RhB降解效果的影响因素分析

实验考察了初始pH、PDS投加量、催化剂投加量及RhB质量浓度等反应条件对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 催化性能的影响，结果见图6。

图6(a)显示了在RhB初始质量浓度20 mg/L、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 投加量0.2 g/L、PDS投加量8 mmol/L、温度30℃、可见光照射条件下，初始pH对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 催化降解RhB的影响。结果表明，随着pH的升高RhB的去除率逐渐降低。实验范围内，在pH=3时催化降解效果最好，反应30 min后，RhB的去除率就达到了97.7%；当pH增加到11时，体系对RhB的去除效果明显下降，50 min时去除率仅为39.8%。这是由于在碱性条件下，溶液中存在大量的 OH^- ，能与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成氧化性更弱的 $\cdot\text{OH}$ ，并且能促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的自猝灭^[27]，从而降低催化降解效率。因此，后续实验中选择溶液初始pH为3。

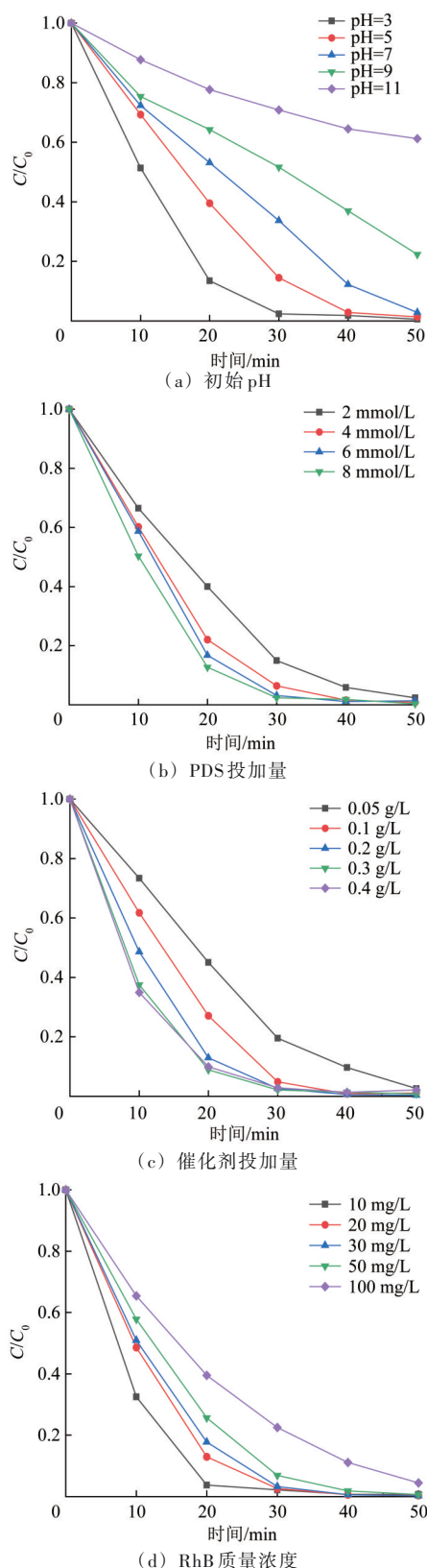


图6 不同反应条件对催化剂催化性能的影响

Fig. 6 Effect of different reaction conditions on catalytic performance of $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$

图6(b)为RhB初始质量浓度20 mg/L、催化剂投加量0.2 g/L、初始pH为3、温度30℃、可见光照射条件下,PDS投加量对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 催化降解RhB的影响。结果显示,随着PDS投加量由2 mmol/L增加到8 mmol/L,RhB的降解速率明显加快。这是由于反应体系中增大PDS的投加量会生成更多的 $SO_4^{\cdot-}$,从而加快RhB的降解^[28]。因此,后续实验中选择PDS投加量为8 mmol/L。

图6(c)为RhB初始质量浓度20 mg/L、PDS投加量8 mmol/L、初始pH 3、温度30℃、可见光照射条件下, $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 投加量对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 催化降解RhB的影响。结果显示, $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 投加量由0.05 g/L增加到0.4 g/L时,RhB的降解速率逐渐升高,这是因为 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的投加量越大,反应活性位点越多。当 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 投加量增加到0.2 g/L时,反应30 min,RhB的去除率就达到了97.3%。因此,结合经济性考虑,后续实验中选择 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 投加量为0.2 g/L。

图6(d)为催化剂投加量0.2 g/L、PDS投加量8 mmol/L、初始pH 3、温度30℃、可见光照射条件下,RhB初始质量浓度对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 催化降解RhB的影响。结果显示,RhB的去除率随着RhB初始浓度的升高而降低。即便如此,当RhB初始质量浓度达到100 mg/L时,反应50 min,RhB的去除率仍能达到95.6%,表明在可见光作用下, $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 活化PDS能处理高浓度RhB废水。

废水中常含有可能会影响催化降解效果的各种无机阴离子,如 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_4^{2-} 等。在RhB初始质量浓度20 mg/L、催化剂投加量0.2 g/L、PDS投加量8 mmol/L、初始pH 3、温度30℃、可见光照射条件下,考察5 mmol/L上述5种阴离子分别对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 活化PDS降解RhB的影响,实验结果见图7。

由图7可知,5种阴离子的存在均会抑制 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)/PDS/Vis$ 体系对RhB的降解,但相对来讲, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 对RhB的去除影响不大, HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 Cl^- 对RhB的去除表现出明显的抑制,且抑制作用顺序为 $HCO_3^- > H_2PO_4^- > Cl^-$ 。这主要源于 HCO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 Cl^- 能分别与活性基团(如 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 等)反应生成氧化性更弱的活性基团 $HCO_3\cdot$ 、 $H_2PO_4\cdot$ 、 $Cl\cdot$ ^[29]。

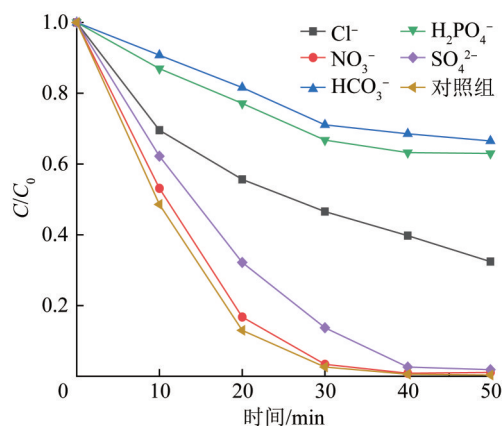


图7 共存阴离子对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 催化去除 RhB 的影响

Fig. 7 Effect of coexisting anions on the catalytic removal of RhB by $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$

2.4 重复实验

稳定性和可重复利用性是催化剂实际应用的重要指标,为探索 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的稳定性,本研究进行了 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 在可见光照射下活化 PDS 降解 RhB 的重复实验。设定 RhB 初始质量浓度为 20 mg/L、光催化剂投加量为 0.2 g/L、PDS 投加量为 8 mmol/L、初始 pH 为 3、温度为 30 °C,此条件下测定连续 3 次循环实验 RhB 的去除率,实验结果见图 8。

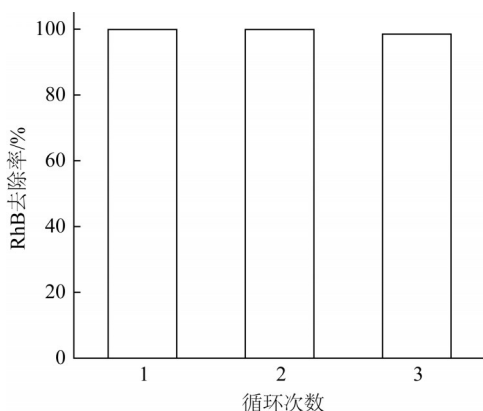
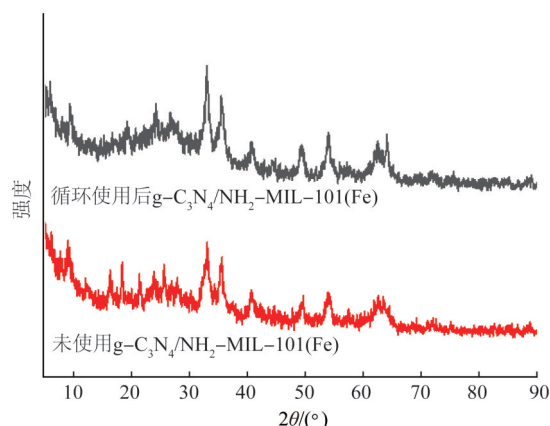


图8 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的重复实验

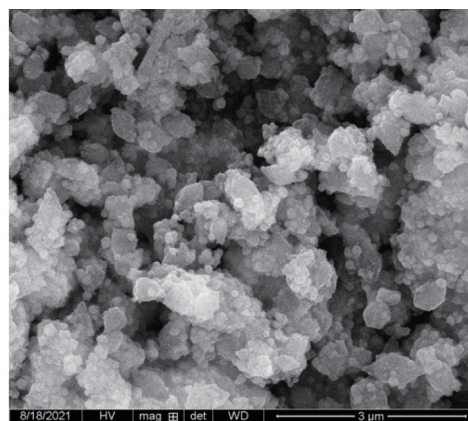
Fig. 8 Cyclic test of $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$

由图 8 可知,连续 3 次循环实验, RhB 的去除率分别为 99.9%、99.9% 和 98.5%,去除率仅略微降低,表明 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 具有良好可重复利用性。进一步采用 XRD 和 SEM 对循环使用 3 次后的 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 进行表征,结果见图 9。

由图 9 可知,使用后 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 的 XRD 无明显变化,但 SEM 中 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 的棱角



(a) XRD



(b) SEM

图9 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 经 3 次循环实验后的 XRD 和 SEM

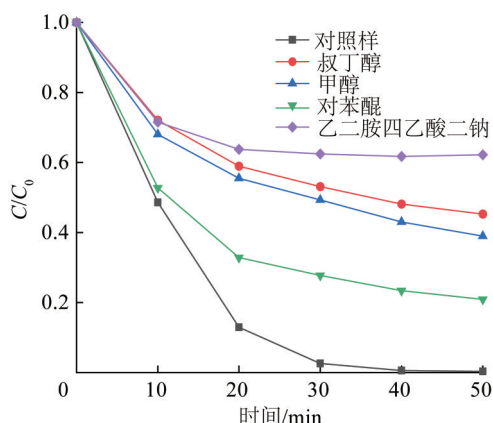
Fig. 9 XRD spectrum and SEM morphology of $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ after three cycles of test

变得圆润, $g-C_3N_4$ 与 $NH_2-MIL-101(Fe)$ 趋于分散,证实 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)$ 具有一定的稳定性。

2.5 活性自由基分析

在 RhB 初始质量浓度为 20 mg/L、催化剂投加量为 0.2 g/L、PDS 的浓度为 8 mmol/L、初始 pH 为 3、温度为 30 °C、猝灭剂浓度均为 10 mmol/L 条件下,采用甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA)、对苯醌 (BQ) 及乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 作为 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 及 h^+ 的猝灭剂,研究 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)/PDS/Vis$ 体系中自由基对降解 RhB 的贡献,并对 $g-C_3N_4/NH_2-MIL-101(Fe)/PDS/Vis$ 体系降解 RhB 的反应机理进行探究,结果见图 10。

由图 10(a) 可知,当向溶液中加入 BQ 时,50 min 后 RhB 的去除率为 80%,表明 $O_2^{\cdot-}$ 对 RhB 的去除作用不大;加入 MeOH 时, RhB 的去除率为 64.1%,加入 TBA 时, RhB 的去除率为 54.7%,表明 $SO_4^{\cdot-}$ 及 $\cdot OH$ 在反应过程中对去除 RhB 起到一定的作用;加入



(a) 不同猝灭剂对 RhB 去除效果的影响

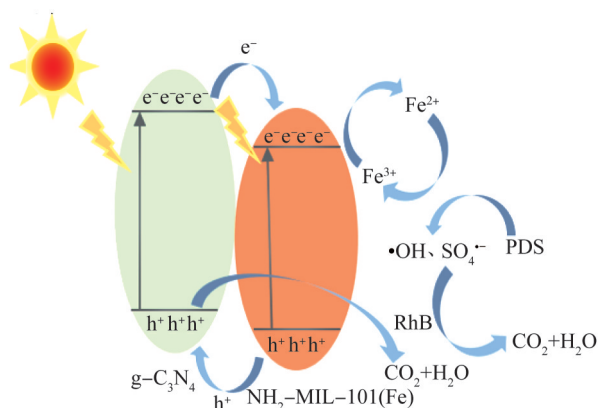
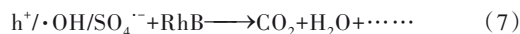
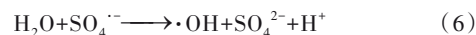
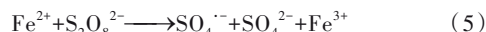
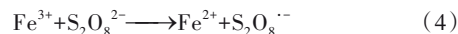
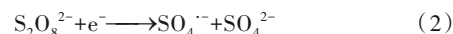
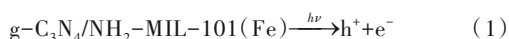
(b) g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe)/PDS/Vis 体系的反应机理

图 10 活性自由基分析及 RhB 去除机理

Fig. 10 Free radical analysis and RhB removal mechanism

EDTA-2Na 时, RhB 的去除率为 36.9%, 对 RhB 的降解表现出明显抑制, 表明 h⁺ 是 g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe)/PDS/Vis 体系的主要活性物种。活性自由基的作用大小为 h⁺ > ·OH > SO₄^{·-} > O₂^{·-}。

根据以上分析, 推断 g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe)/PDS/Vis 体系降解 RhB 的反应机理如图 10(b) 所示: g-C₃N₄ 复合到 NH₂-MIL-101(Fe) 上, 形成异质结, 在可见光照射下生成 e⁻ 及 h⁺, 见式(1); e⁻ 由 g-C₃N₄ 传递到 NH₂-MIL-101(Fe) 上, 同时 NH₂-MIL-101(Fe) 上的 h⁺ 传递到 g-C₃N₄ 上, PDS 接受光生电子产生 SO₄^{·-}, 见式(2); Fe³⁺ 接受 e⁻ 及与 PDS 反应生成 Fe²⁺, 见式(3)、式(4), Fe²⁺ 又与 PDS 反应生成 Fe³⁺, 形成 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间的价态转换, 见式(5); SO₄^{·-} 与 H₂O 反应生成 ·OH, 见式(6); 在 h⁺、·OH 和 SO₄^{·-} 的共同作用下, RhB 被氧化为 CO₂ 和 H₂O, 见式(7)。



3 结论

(1) 本研究通过简单的溶剂热法合成了 g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe), 其在可见光照射下能够有效地活化 PDS 降解 RhB。

(2) 在催化剂投加量为 0.2 g/L、PDS 投加量为 8 mmol/L、初始 pH 为 3、温度为 30 °C 的最佳反应条件下, g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe) 活化 PDS 对 RhB 的去除率达到 99.9%, 并且其稳定性较好, 可重复使用 3 次以上。

(3) Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻ 的存在均会抑制 g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe)/PDS/Vis 体系对 RhB 的降解, 其中 NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对 RhB 的去除影响不大, HCO₃⁻、H₂PO₄⁻、Cl⁻ 对 RhB 的去除表现出明显的抑制。

(4) 自由基猝灭实验表明, g-C₃N₄/NH₂-MIL-101(Fe)/PDS/Vis 体系的主要活性物种为 h⁺、·OH 和 SO₄^{·-}。

参考文献

- [1] 卢士英, 邹明强. 食品中常见的非食用色素的危害与检测[J]. 中国仪器仪表, 2009(8): 45-50.
- [2] LU Shiying, ZOU Mingqiang. The hazards of frequent inedible colorants used in foods and their detection methods[J]. China Instrumentation, 2009(8): 45-50.
- [3] SAMSAMI S, MOHAMADIZANIANI M, SARRAFZADEH M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 143: 138-163.
- [4] HU Mengqiao, XING Zipeng, CAO Yan, et al. Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/SiO₂/g-C₃N₄ sheets heterojunctions as remarkable visible-light driven photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 226: 499-508.
- [5] LI Yanzhou, FU Zhihua, XU Gang. Metal-organic framework nanosheets: Preparation and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 388: 79-106.
- [6] LIU Xiaomei, TANG Bing, LONG Jilan, et al. The development of MOFs-based nanomaterials in heterogeneous organocatalysis[J]. Science Bulletin, 2018, 63(8): 502-524.
- [7] JIANG Danni, CHEN Ming, WANG Han, et al. The application of

- different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 380: 471–483.
- [7] PENG Yang, KRUNGLEVICIUTE V, ERYAZICI I, et al. Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 11887–11894.
- [8] DUAN Xing, WANG Huizhen, JI Zhenguo, et al. A novel metal-organic framework for high storage and separation of acetylene at room temperature[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 241: 152–156.
- [9] SUN Chunyi, QIN Chao, WANG Xinlong, et al. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems[J]. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2013, 10(1): 89–101.
- [10] LIANG Chenju, HUANG C F, CHEN Yanyun. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4091–4100.
- [11] HU Jinshan, ZHANG Pengfei, AN Weijia, 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]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 130–142.
- [12] FÉREY G, MELLODRAZNIKES C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040–2042.
- [13] SHI Li, WANG Tao, ZHANG Huabin, et al. An amine-functionalized iron(III) metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for Cr(VI) reduction[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(3): 1500006.
- [14] XIAO He, ZHANG Wenyao, YAO Qishi, et al. Zn-free MOFs like MIL-53(Al) and MIL-125(Ti) for the preparation of defect-rich, ultrafine ZnO nanosheets with high photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 719–731.
- [15] JIANG Danni, XU Piao, WANG Han, et al. Strategies to improve metal organic frameworks photocatalyst's performance for degradation of organic pollutants[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 449–466.
- [16] 施辰阳, 傅督, 王娟, 等. 氮化碳负载单原子铜在可见光下催化活化过二硫酸盐研究[J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(8): 1104–1112. SHI Chenyang, FU Du, WANG Juan, et al. Single-atom Cu supported on carbon nitride for activation of persulfate under visible light irradiation[J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2021, 51(8): 1104–1112.
- [17] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [18] FU Junwei, YU Jianguo, JIANG Chuanjia, et al. $g-C_3N_4$ -based heterostructured photocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [19] WANG Chongchen, YI Xiaohong, WANG Peng. Powerful combination of MOFs and C_3N_4 for enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 24–48.
- [20] MA Xiaohua, YANG Zhe, YAO Zhikan, et al. A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 269–276.
- [21] 王丽娟, 蔡俊, 王莹, 等. 石墨相氮化碳负载铁水滑石活化PDS降解染料[J]. *深圳大学学报: 理工版*, 2021, 38(3): 264–271. WANG Lijuan, CAI Jun, WANG Ying, et al. Activation of PDS by graphitic carbon nitride supported with NiFe layered double hydroxide for the degradation of dye[J]. *Journal of Shenzhen University: Science and Engineering*, 2021, 38(3): 264–271.
- [22] LIU Bingkun, WU Yajun, HAN Xiaole, et al. Facile synthesis of $g-C_3N_4$ /amine-functionalized MIL-101(Fe) composites with efficient photocatalytic activities under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(20): 17591–17601.
- [23] DE GODOI F C, RODRIGUEZ-CASTELLON E, GUIBAL E, et al. An XPS study of chromate and vanadate sorption mechanism by chitosan membrane containing copper nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 423–429.
- [24] DU Sinan, LIAO Zhijian, QIN Zhenli, et al. Polydopamine microparticles as redox mediators for catalytic reduction of methylene blue and rhodamine B[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 72: 86–90.
- [25] WILSON D, LANGE M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped Fe_3O_4 nanoparticles as a function of temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 303: 6–13.
- [26] GONG Yan, YANG Bo, ZHANG Hui, et al. A $g-C_3N_4$ /MIL-101(Fe) heterostructure composite for highly efficient BPA degradation with persulfate under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(46): 23703–23711.
- [27] LIANG Chenju, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558–5562.
- [28] DONG Chengdi, TSAI M L, CHEN C W, et al. Heterogeneous persulfate oxidation of BTEX and MTBE using Fe_3O_4 -CB magnetite composites and the cytotoxicity of degradation products[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 124: 109–118.
- [29] 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 等. 铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能[J]. *环境科学*, 2020, 41(10): 4607–4614. LIANG He, LIU Ruiping, AN Xiaoqiang, et al. Activating efficiency of iron-copper bimetallic organic framework MIL-101(Fe, Cu) toward H_2O_2 for degradation of dyes[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(10): 4607–4614.

[作者简介] 周书葵(1965—), 教授. E-mail: zhoushukui@usc.edu.cn.

通讯作者: 段毅, 博士, 工程师. E-mail: duanyi1987@163.com.

[收稿日期] 2022-03-15(修改稿)