

激光与光电子学进展

光热膜的制备以及光芬顿催化性能的研究

李浩, 周庆欣, 马生华, 王刚*

西北大学光子学与光子技术研究所, 省部共建西部能源光子技术国家重点实验室,
国家级光电技术与纳米功能材料国际联合研究中心, 陕西省光电子技术重点实验室, 陕西 西安 710127

摘要 以刻蚀模板法制备的多孔碳纤维(CF)为载体,选取四氧化三铁(Fe_3O_4)作为催化剂,将二者均匀混合并通过真空抽滤的方式制备出了具有界面加热和光芬顿催化性能的光热膜(PTM)。通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面与孔隙度分析仪、紫外可见分光光度计等材料进行表征,研究了pH值、 H_2O_2 投加量和太阳光辐射密度对降解效率的影响。实验结果表明:在pH值为5、 H_2O_2 投加量为300 μL 和太阳光辐射密度为3 kW/m^2 的条件下,反应进行80 min后,质量浓度为10 mg/L 的罗丹明B(RhB)的降解率可以达到100%。此外,用PTM反复降解RhB溶液10次后,催化效率依然可以达到92%,表明此光热膜具有高的稳定性。

关键词 材料; 碳纤维; 四氧化三铁; 光热膜; 光芬顿催化; 罗丹明B

中图分类号 O432

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1916001

Preparation of Photothermal Membrane and Catalytic Performance of Photo-Fenton

Li Hao, Zhou Qingxin, Ma Shenghua, Wang Gang*

Institute of Photonics & Photon-Technology, Northwest University, State Key Laboratory of Photon-Technology in Western China Energy, National Center for International Research of Photoelectric Technology & Nano-Functional Materials and Application, Key Laboratory of Photoelectron Technology of Shaanxi Province, Xi'an, Shaanxi 710127, China

Abstract A carrier and a catalyst, i.e., porous carbon fiber prepared by the etching template method and ferroferric oxide (Fe_3O_4), respectively, were uniformly mixed and vacuum-filtered to prepare a photothermal membrane (PTM) with interfacial heating and photo-Fenton catalytic properties. The material was characterized using X-ray diffractometer, scanning electron microscope, specific surface-area and porosity tester, and ultraviolet-visible spectrometer. Additionally, the effects of pH, hydrogen peroxide dosage, and solar radiation density on the degradation efficiency of the material were studied. The experimental results show that the degradation rate of RhB reached 100% after 80 min of reaction when the initial concentration of RhB was 10 mg/L , the pH value was 5, the dosage amount of H_2O_2 was 300 μL , and the solar radiation density was 3 kW/m^2 . The catalytic efficiency of the photothermal membrane was 92% after 10 experimental cycles, indicating the high stability of the PTM.

Key words materials; carbon fiber; ferroferric oxide; photothermal membrane; photo-Fenton catalysis; rhodamine B

OCIS codes 160.2690; 310.6845

收稿日期: 2021-01-01; 修回日期: 2021-01-15; 录用日期: 2021-01-27

基金项目: 陕西省重点研发计划(2019ZDLGY16-09)

通信作者: *gangwang@nwu.edu.cn

1 引言

近年来,有机染料在工业废水中的比重不断上升。在纺织印染行业,罗丹明 B(RhB)的污染甚为突出^[1]。目前,已有许多新兴技术^[2]用于水中有机污染物的处理,如生物降解^[3]、物理吸附^[4]、光降解^[5-6]和高级氧化法^[2,7]等。作为高级氧化法之一的光芬顿技术[以 H_2O_2 和亚铁/三价铁($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)作为氧化剂和催化剂],因具有环境友好、价格低廉且能有效去除有机污染物而被广泛应用。Shi 等^[8]成功制备了装饰有 Fe_3O_4 纳米颗粒的多壁碳纳米管催化剂,并将其用于光芬顿降解诺氟沙星;结果发现,在模拟阳光照射下,该催化剂在诺氟沙星水溶液的降解中表现出了良好的性能。Su 等^[9]通过溶剂热法将超薄介孔 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{U-g-C}_3\text{N}_4$) 加载到 NH_2 -铁金属有机骨架(Fe-MOF)上,成功构建了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 八面体异质结光催化剂,并用该催化剂对二氯苯酚进行光芬顿催化降解,降解效率是传统芬顿体系的 2.2 倍。相关研究表明,光芬顿催化对污染物的降解具有良好的性能,但存在光利用率差、铁离子浸出、回收难度大和稳定性差等不足^[10-11]。近年来研究人员发现,将催化剂搭载到薄

膜上对溶液进行界面加热能有效将光能转化为热能,进一步提升光芬顿催化性能^[12-13]。铁基材料因具有低成本、低毒性、高催化活性以及回收方法简便等优点而被认为是优良的光芬顿催化剂^[14]。然而,金属粒子间的相互作用力使得 Fe_3O_4 的纳米粒子具有团聚趋势,这种团聚会降低 Fe_3O_4 的催化性能。克服金属粒子团聚的主要方法之一是通过表面活性剂将其均匀地负载于多孔材料^[15]上。碳纤维(CF)材料具有比表面积和孔隙率大、孔径分布范围窄、光吸收率高,以及对有机污染物的亲和力强等优点^[16]。

基于光芬顿催化技术,本研究团队提出了一种利用界面加热来提高溶液局部温度使其快速催化降解有机污染物的技术,如图 1 所示。本团队通过真空抽滤的方法制备了一种具有自漂浮和催化作用的光热膜(PTM),并以其构建了近紫外到可见光波段驱动的光芬顿反应体系。在该体系中,PTM 可以促进 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的循环,加速催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$;同时局域温度的升高使得直接氧化作用增强,提高了催化效率。本文着重探索 PTM 的制备及其催化作用,探究各影响因素对该体系催化效率的影响规律,优化反应参数,并探讨可能发生的反应机制。

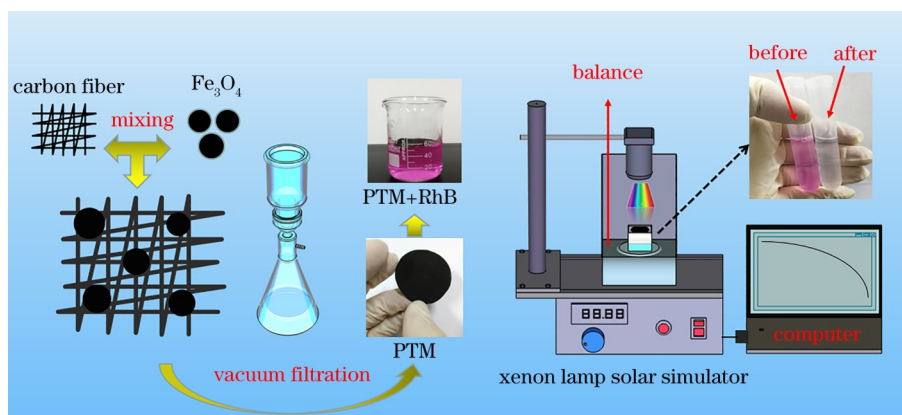


图 1 PTM 的制备及降解过程图

Fig. 1 Preparation and degradation process diagram of photothermal membrane(PTM)

2 实验

2.1 Fe_3O_4 的制备

首先,将 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 120 mL 乙二醇溶液中,磁力搅拌 10 min,再向其中加入 3.6 g 无水 CH_3COONa ,磁力搅拌 30 min,然后将溶液转移至反应釜中;将反应釜置于电热鼓风干燥箱(200 $^\circ\text{C}$)中反应 10 h,待干燥箱自然冷却后,用无水乙醇和去离子水反复洗涤反应物(去除杂质),最后

在 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,得到具有磁性黑色 Fe_3O_4 粉末。

2.2 碳纤维的制备

首先,将 4 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 g 无水 Na_2CO_3 分别溶解于 20 mL 去离子水中形成溶液 A 和溶液 B,将溶液 A 置于磁力搅拌器上,通过滴液漏斗向其中滴加溶液 B,待溶液 B 完全滴入后,控制转速为 350 r/min,10 min 后将得到的悬浮液进行抽滤洗涤,洗涤后的样品置于 60 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中 12 h,取出后研磨即可得到 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纤维。

然后,取适量 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纤维放入化学气相沉积(CVD)炉中,在氩气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$;稳定 5 min 后,向 CVD 炉中通入氢气,待气泡稳定后,向 CVD 炉中通入无水乙醇,反应 40 min 后,在氩气保护下自然冷却至室温,得到黑色产物 MgO-C。

最后,将 MgO-C 纤维加入到 20 mL 稀盐酸 (2 mol/L) 中,磁力搅拌 8 h ;将悬浮液用真空抽滤的方式反复洗涤至中性,得到黑色产物,将该产物在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h ,所得样品即为碳纤维。

2.3 自支撑 PTM 的制备

将 1 g 聚偏氟乙烯(PVDF)和 0.2 g 聚乙二醇(PEG)加入到 80 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中,磁力搅拌 1 h 后获得溶液 C;取出 10 mL 溶液 C,向其中加入 5 mg 碳纤维和 $30\text{ mg Fe}_3\text{O}_4$,超声分散 10 min 后获得悬浮液 D;将悬浮液 D 缓缓倒入以滤纸作为基底的抽滤装置中进行真空抽滤,将得到的滤纸-碳纤维膜在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 即可得到自支撑的 PTM。

2.4 污染物的光催化降解

多功能太阳光模拟器(PL-X300DF)用于实验

用太阳光的模拟。模拟太阳光的光强用光功率计进行测量。将表面浮有 PTM 的污染水(在 100 mL 烧杯中)在模拟太阳光照条件下进行降解。采用紫外可见分光光度计(型号为 TU-1901)测量污染物的降解浓度。

3 样品表征

使用 BRUKER D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品的结构进行表征。采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构及表面形貌,样品的内部结构用 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)进行表征。比表面积及孔径分采用 ASAP 2020 PLUS HD88 比表面与孔隙度分析仪进行测量。用岛津 3600 Plus UV-Vis-NIR 光谱仪对样品的吸光性能进行表征。接触角采用接触角分析仪(DSA25)进行测定。

4 结果与讨论

通过图 2(a)~(c)所示的碳纤维的 SEM 图可以看出,刻蚀后的样品长度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$,碳纤维略微弯

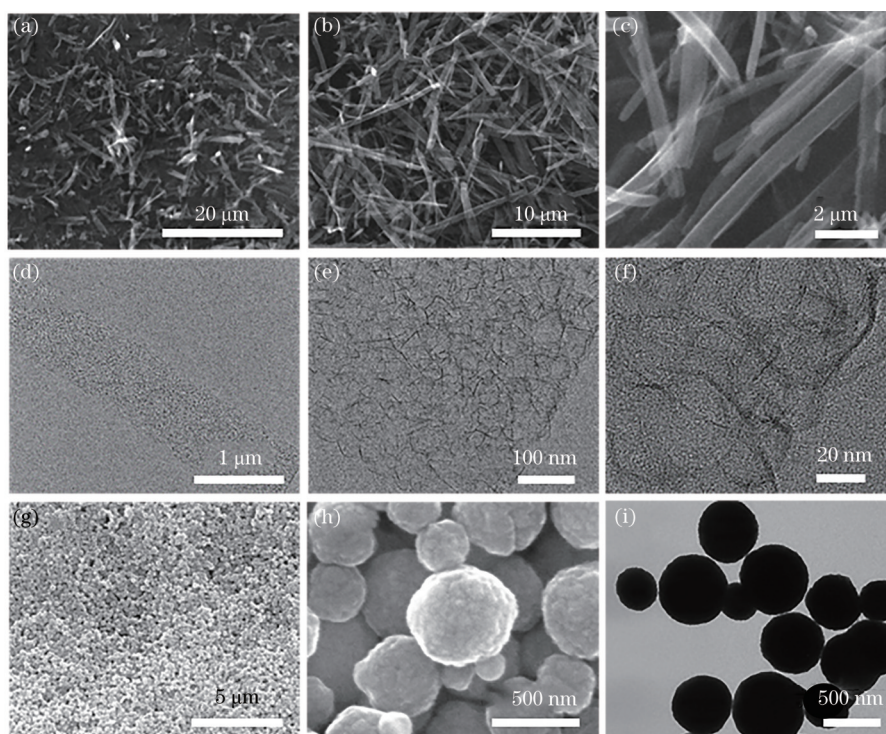


图 2 碳纤维和 Fe_3O_4 的形貌。(a)~(c)碳纤维的 SEM 图;(d)~(f)碳纤维的 TEM 图;(g)~(h) Fe_3O_4 的 SEM 图;
(i) Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig. 2 Morphologies of carbon fiber (CF) and Fe_3O_4 . (a)~(c) SEM images of carbon fiber; (d)~(f) TEM images of carbon fiber; (g)~(h) SEM images of Fe_3O_4 ; (i) TEM image of Fe_3O_4

曲。这是由移除 MgO 模板后表面自由能降低导致的。从图 2(d)~(f)所示的 TEM 图可以发现,制备的碳纤维是由多层碳质材料层层堆叠而成的,层层堆叠形成的孔道不仅有助于污染水的输送,还有助于进入界面的光通过在内部往复散射来增加光的吸收。图 2(g)~(h)是使用水溶剂热法制备的 Fe₃O₄ 的 SEM 图,可以看出其具有形貌可控的特点。由图 2(i)所示的 Fe₃O₄ 的 TEM 图可以看出水溶剂热法合成的 Fe₃O₄ 的纯度较高,粒径均一(约为 500 nm),无杂质。

图 3(a)~(c)分别为 Fe₃O₄、MgCO₃·3H₂O 纤维和碳纤维的 XRD 图谱。将 Fe₃O₄ 的衍射图谱与标准卡片(JCPDS NO. 26-1136)对比后可知,制备的 Fe₃O₄ 的各衍射峰与标准卡片完全吻合,没有出现杂质峰,说明合成了纯净的 Fe₃O₄。将 MgCl₂·6H₂O 和无水 Na₂CO₃ 制备的 MgCO₃·3H₂O 纤维的衍射图谱与标准卡片(JCPDS NO. 01-0130)比较后可知,制备出的纤维为 MgCO₃·3H₂O,如图 3(b)所示。由

图 3(c)可以看出,以 MgCO₃·3H₂O 为模板,通过无水乙醇裂解得到的产物 MgO-C 的衍射峰中存在 MgO 的标准峰,同时存在碳峰。用盐酸将 MgO 模板刻蚀掉后得到的碳纤维的衍射图谱中只存在碳峰,说明氧化镁已经被盐酸完全刻蚀。通过图 3(d)所示的氮气的吸附-脱附曲线可以看出,碳纤维属于 IV 型等温线和 H3 滞后型等温线,通过计算可以得出碳纤维的比表面积约为 720 m²/g。吸附分支和脱附分支的分压(P/P₀)均为 0.4~0.9,说明制备的碳纤维属于介孔材料^[17-18]。图 3(e)显示出碳纤维的孔径主要分布在 2~20 nm 之间,这为污染水在碳纤维中快速传输提供了丰富的运动空间。在此基础上,本研究团队成功合成了搭载 Fe₃O₄ 和碳纤维的 PTM,并通过可见光波段光的吸收性能对界面加热进行了研究。从图 3(f)可以看出,所制备的 PTM 具有 91.6% 的吸收率。这主要是因为 PTM 大的比表面积和微小的孔径提升了光的吸收率,有助于将其光辐射的能量转化为热能。

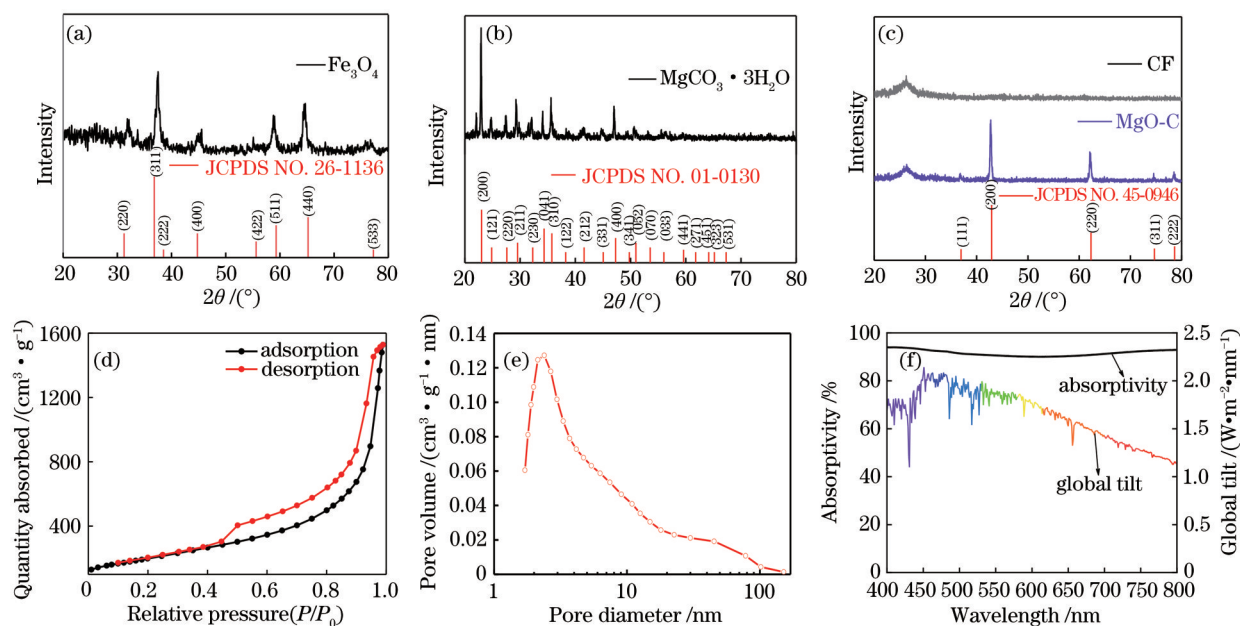


图 3 样品的 XRD 谱、氮气吸附-脱附图、孔径图和可见光吸收光谱图。(a) Fe₃O₄ 的 XRD 图;(b) MgCO₃·3H₂O 纤维的 XRD 图;(c)碳纤维和 MgO-C 纤维的 XRD 图;(d)碳纤维的氮气吸附-脱附图;(e)碳纤维的孔径分析;(f) PTM 在可见光波段对太阳光的吸收率

Fig. 3 XRD spectra, N₂ adsorption-desorption diagram, pore size diagram, and visible light absorption spectrum of the prepared samples. (a) XRD pattern of Fe₃O₄; (b) XRD pattern of MgCO₃·3H₂O fiber; (c) XRD patterns of carbon fiber and MgO-C fiber; (d) N₂ adsorption-desorption diagram of carbon fiber; (e) pore size analysis diagram of carbon fiber; (f) PTM's absorption rate of sunlight in the visible light band

本文通过测试 PTM 的接触角来判断其能否自漂浮。图 4(a)~(b)为 PTM 顶层和底层气液界面之间的接触角图像。在 8 s 内,顶层的接触角从

124.6°变为 124.4°,说明制备的 PTM 顶层具有良好的疏水性,如图 4(a)所示;而 PTM 底层的接触角在 8 s 时间内的变化为 0°,如图 4(b)所示,说明底层具

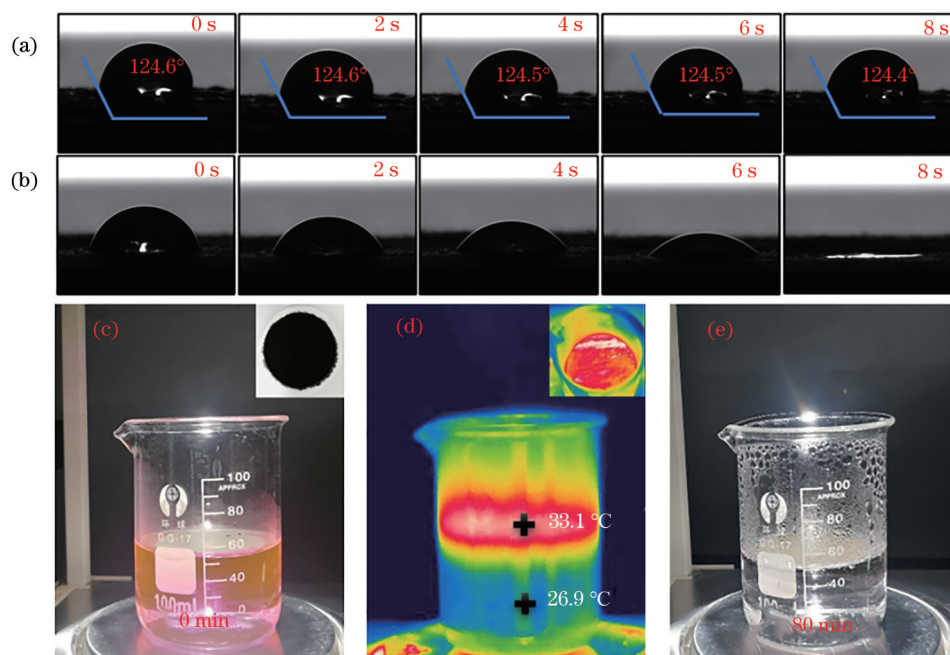


图 4 PTM 接触角测试与催化降解过程中的实物和红外热成像图。(a) PTM 接触角测试:顶部疏水图;(b) PTM 接触角测试:底部亲水图;(c)实验图和 PTM(右上)实物图;(d)烧杯侧面和顶部(右上)的红外热成像图;(e)催化降解后溶液实物图
Fig. 4 PTM contact angle tests and physical and infrared photos during catalytic degradation process. (a) PTM contact angle test: top hydrophobic image; (b) PTM contact angle test: bottom hydrophilic image; (c) experimental photo and physical image of PTM (upper right); (d) infrared image of the side and top (upper right) of the beaker; (e) picture of solution after catalytic degradation

有较好的亲水性。顶层的疏水性有助于热量的聚集,加速了芬顿催化的速率,同时能确保 PTM 漂浮于污染物表面;底层的亲水性有助于污染物的快速传输,并且有利于催化效率^[19-22]。将制备的 PTM 进行光热转化性能测试,图 4(c)为有机污染物溶液在模拟太阳光下反应 0 min 时的实物图,其右上角为所制备的 PTM。在 1 kW/m^2 的太阳光辐射密度下,通过红外相机可以实时检测膜表面温度和 RhB 溶液的内部温度。5 min 后,膜表面温度为 $33.1 \text{ }^\circ\text{C}$,溶液内部温度为 $26.9 \text{ }^\circ\text{C}$,如图 4(d)所示。这表明,PTM 表面产生的局域温度要高于溶液内部温度,同时说明界面加热能有效升高溶液的局域温度。图 4(d)右上角为 PMT 顶层的红外热图像。催化降解前后模拟污染物溶液(RhB 溶液)的颜色形成了鲜明的对比,由图 4(e)可以清楚地观察到 80 min 后粉红色的 RhB 溶液已经完全转变为无色,说明 RhB 溶液被完全降解。

为进一步验证 PTM 的催化性能,配制 50 mL 浓度为 10 mol/L 的 RhB 污染物溶液,将其 pH 值调到 5,然后加入 $300 \text{ } \mu\text{L}$ H_2O_2 ;将自支撑膜在暗环境同等条件下静置 20 min,待吸附平衡后,置于配

好的污染物溶液中,将模拟太阳光的辐射密度调至 3 kW/m^2 ,反应开始后,按设计时间间隔(10 min)移取 1 mL 水置于比色皿中,并立即加入等体积的乙醇淬灭未反应的自由基。在污染物 RhB 的最大吸收波长 554 nm 处测定其吸光度^[23],并根据测定曲线将其转换成浓度,按(1)式计算降解率^[24]。

$$I = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: I 为降解率; C_0 和 A_0 是 RhB 的初始浓度和吸光度; C_t 和 A_t 是 RhB 在反应时间 $t(\text{min})$ 时的浓度和吸光度。

为确保实验的准确性,所有实验都经过 20 min 的预先暗处理,以确保 PTM 在 RhB 溶液中达到吸附平衡。调节溶液的 pH 值为 5,探究可见光、 H_2O_2 在 RhB 降解过程中是否存在协同关系。从图 5(a)中可以看出:在黑暗条件下,单独存在 PTM 的 RhB 溶液无催化效果,而在置有 PTM 的 RhB 溶液中加入 H_2O_2 溶液,经过 100 min 的芬顿反应后,降解率为 27%;在光照条件下,在 RhB 溶液中加入 H_2O_2 溶液后,降解率显著提高,反应 10, 30, 50, 70 min 后的降

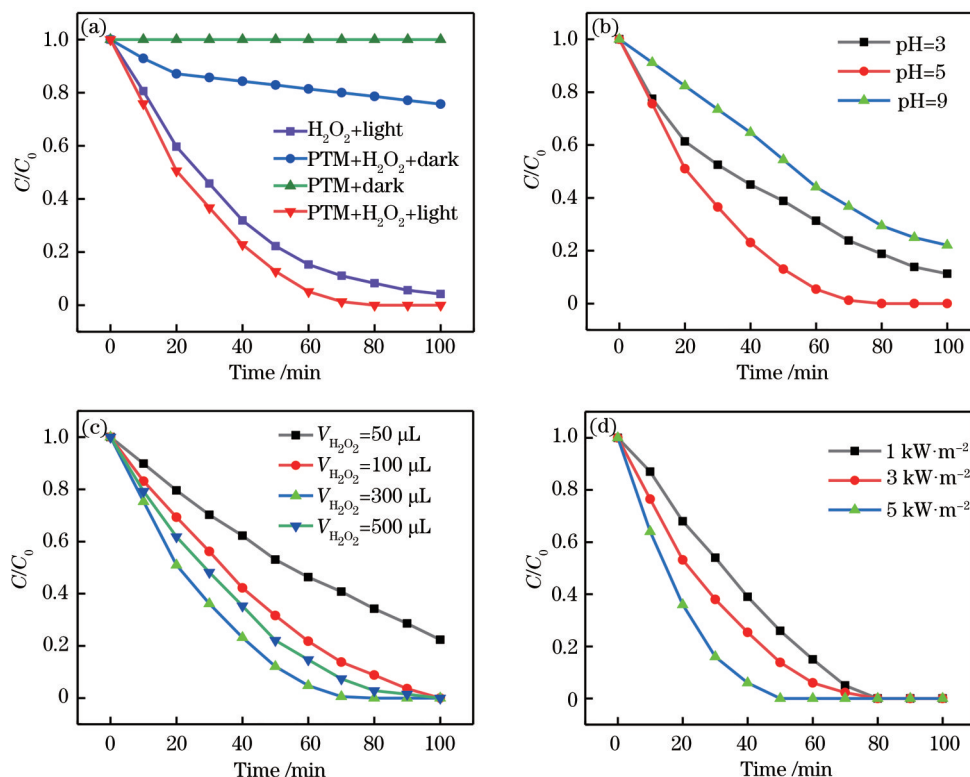


图 5 不同参数对 RhB 光芬顿降解的影响。(a) 不同条件的影响; (b) pH 值对 RhB 降解的影响; (c) H₂O₂ 投加量对 RhB 降解的影响; (d) 太阳光辐射密度对 RhB 降解的影响

Fig. 5 Influence of different parameters on the degradation of RhB photo-Fenton. (a) Influence of different conditions; (b) influence of pH value on the degradation of RhB; (c) influence of the amount of H₂O₂ on the degradation of RhB; (d) influence of solar radiation density on the degradation of RhB

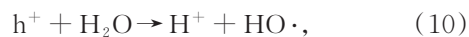
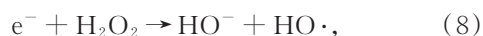
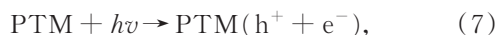
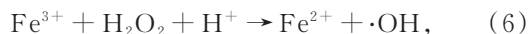
解率分别为 19.4%、54.2%、77.8% 和 88.9%；在光照条件下，在 RhB 溶液中加入 H₂O₂ 溶液再将 PTM 置于烧杯中，反应 10, 30, 50, 70 min 后的降解率分别为 24.1%、63.3%、87.3% 和 94.9%。从以上实验结果可以看出，PTM+H₂O₂+light 构成的光芬顿催化体系的催化效果比 PTM+H₂O₂+dark 构成的传统芬顿体系更好。

在光芬顿反应中，pH 值对芬顿反应的效果具有显著影响^[25]。图 5 (b) 给出了 pH 值对 PTM+H₂O₂+light 芬顿反应体系的影响，从图中可以看出：当污染物溶液 pH 值分别为 3、5、9 时，反应 70 min 后的降解率分别为 76.2%、98.7% 和 63.2%。当 pH 值为 9 时，降解率最小，这是因为溶液的 pH 值越大，越抑制·OH 自由基的生成，PTM 与 H₂O₂ 之间的芬顿反应受到了限制，使得芬顿反应速度降低，同时，过高的 pH 值会使 H₂O₂ 分解生成 H₂O 和 O₂^[26]。当芬顿反应体系处于 pH 值过低的环境时，体系中大量的 H⁺ 将消耗掉体系中的·OH 生成 H₂O。因此可以得出结论：强酸和强碱环境均不

利于芬顿反应的进行，适宜的酸性条件 (pH=5) 有助于反应的进行。

在光芬顿反应体系中，H₂O₂ 的作用是实现 Fe³⁺/Fe²⁺ 的氧化还原循环；因此，在光芬顿体系中，H₂O₂ 的含量是影响催化效率的重要因素。图 5 (c) 为 PTM+H₂O₂+light 芬顿反应体系中 H₂O₂ 投加量 (V_{H₂O₂}) 对催化效率的影响，从图中可以看出：当 H₂O₂ 的投加量分别为 50, 100, 300 μL 时，反应 70 min 后的降解率分别为 59.2%、86.2% 和 98.8%。在体系中，催化效率随着 H₂O₂ 含量的增加而增大，这是由于随着 H₂O₂ 投加量的增加，形成了大量的·OH，增大了 RhB 的降解率，如 (2) 式所示^[25-27]。当 H₂O₂ 的投加量为 500 μL 时，反应 70 min 后的降解率为 92.6%。这是因为体系中过量的 H₂O₂ 会消耗部分·OH 生成 H₂O₂·，导致降解率降低，如 (3)~(4) 式所示。因此，本实验中 H₂O₂ 的最佳投加量为 300 μL。





在 PTM+H₂O₂+light 芬顿反应体系中,光照强度也是影响降解率的重要因素。在 H₂O₂ 投加量为 300 μL、pH 值为 5 的条件下,调节模拟太阳光的辐射密度分别为 1, 3, 5 kW/m², 反应 50 min 后的降解率分别为 74%、87.3% 和 100%, 如图 5(d) 所示。从图 5(d) 中可以看出,提高光照强度后,反应体系的温度升高,导致降解率增大。各地区的太阳光辐射强度存在差异,基于研究调查^[12],本文选取 3 kW/m² 作为所能达到的最佳辐射密度。

基于以上讨论的实验结果可知,Fe₃O₄ 作为催化剂对 RhB 的降解机理为^[28-29]:在太阳光的照射下,体

系中的 H₂O₂ 分解生成大量的 ·OH, ·OH 与 H₂O₂ 发生反应;体系中的 Fe³⁺ 与溶液中的 H₂O₂ 和 H⁺ 反应生成 Fe²⁺ 和 ·OH, 如(6)式所示。体系中大量存在的 ·OH 可以将 RhB 氧化成小分子化合物。在模拟太阳光条件下,有助于降解的电子-空穴对在 PTM 表面产生,如(7)式所示。反应生成的 e⁻ 与体系中存在 H₂O₂ 以及水溶液中的溶解氧反应生成 HO·、HO⁻ 和 O²⁻, 如(8)~(9)式所示。而 h⁺ 会与 H₂O、OH⁻ 反应生成 HO·, 如(10)~(11)式所示,加速了 RhB 的催化降解。

图 6 为高效光芬顿催化系统示意图。光照射到 PTM 表面,PTM 吸收了 91.6% 的光辐射,而吸收后的能量将以热传导的形式促使 PTM 在催化过程中产生局域热。在真空抽滤过程中,具有较大密度的 Fe₃O₄ 停留在滤纸表面,不能穿过滤纸渗透到污染物中。经过 10 次循环测试后(测试结果如表 1 所示),降解率仍然可以达到 92% 以上,说明 PTM 不仅具有催化降解污染物的作用,还具有易回收和高稳定性等特点。

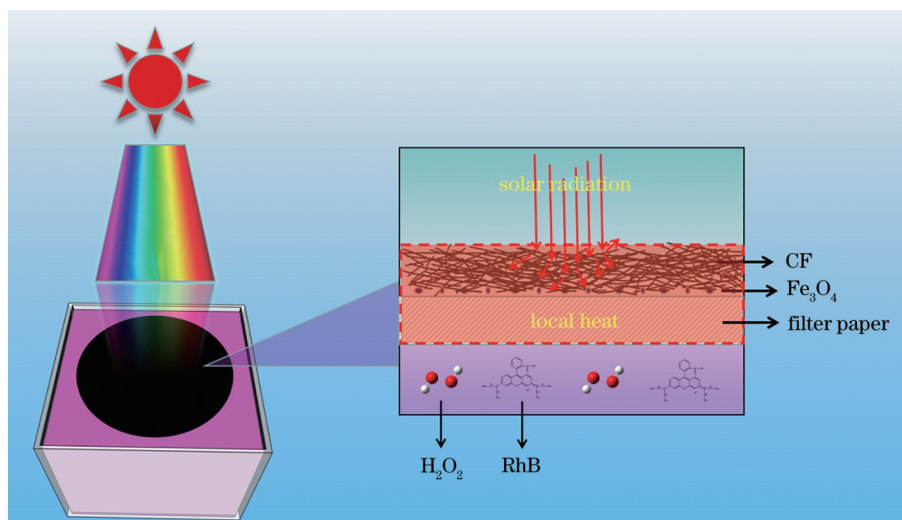


图 6 高效光芬顿催化系统示意图

Fig. 6 Schematic of high-efficiency photo-Fenton catalytic system

表 1 PTM 光芬顿催化循环测试结果

Table 1 Photo-Fenton catalytic cycle test of PTM

Cycling number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Degradation rate / %	100	99.5	99.2	98.6	98.0	96.8	95.2	94.5	93.3	92.6

5 结 论

以滤纸为基底,通过真空抽滤法制备了具有界面加热和光芬顿催化作用的 PTM,然后使用 XRD、SEM、TEM 和比表面与孔隙度分析仪等对合成的

Fe₃O₄ 和 CF 的微观结构进行了表征。将制备的 PTM 应用在光芬顿催化降解体系中,以 RhB 染料 (10 mg/L) 溶液作为有机污染物,得到催化降解的最优条件是:太阳光辐射密度为 3 kW/m², H₂O₂ 投加量为 300 μL, 初始 pH 值为 5。该条件下反应

80 min 后可以实现 RhB 的完全降解。10 次循环测试后 PMT 的催化效率仍然可以达到 92% 以上。本文研究结果表明, PMT 可以有效处理有机污染物, 将其应用于光芬顿催化领域具有广阔的前景。

参 考 文 献

- [1] Jaworska H, Matuszczak K, Rózański S. Impact of pulp and paper industry on the content of selected elements in soils and plants[J]. CATENA, 2020, 193: 104579.
- [2] Al-Anazi A, Abdelraheem W H, Scheckel K, et al. Novel franklinite-like synthetic zinc-ferrite redox nanomaterial: synthesis, and evaluation for degradation of diclofenac in water[J]. Applied Catalysis B, 2020, 275: 119098.
- [3] Fatima M, Saeed M, Aslam M, et al. Application of novel bacterial consortium for biodegradation of aromatic amine 2-ABS using response surface methodology[J]. Journal of Microbiological Methods, 2020, 174: 105941.
- [4] Yin C, Xu C, Jia Y X, et al. Insight into highly efficient removal of sulfonic acid pollutants by a series of newly-synthesized resins from aqueous media: physical & chemical adsorption[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 95: 383-392.
- [5] Fang X M, Lu G H, Mahmood A, et al. A novel ternary mica-titania@rGO composite pearlescent pigment for the photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125312.
- [6] Zhang L H, Li P J, Li X M, et al. Research advance in photodegradation of organic pollutants in surface soil [J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(3): 318-322.
- [7] Kalantari E, Khalilzadeh M A, Zareyee D, et al. Catalytic degradation of organic dyes using green synthesized Fe_3O_4 -cellulose-copper nanocomposites [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1218: 128488.
- [8] Shi T, Peng J, Chen J Q, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of norfloxacin with Fe_3O_4 -multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(6): 1598-1607.
- [9] Su S Y, Xing Z P, Zhang S Y, et al. Ultrathin mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ octahedron heterojunctions as efficient photo-Fenton-like system for enhanced photo-thermal effect and promoted visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2021, 537: 147890.
- [10] Shi L, Wang X Z, Hu Y W, et al. Solar-thermal conversion and steam generation: a review[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 179: 115691.
- [11] Lima M J, Silva C G, Silva A M T, et al. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 342-351.
- [12] Sharshir S W, Algazzar A M, Elmaadawy K A, et al. New hydrogel materials for improving solar water evaporation, desalination and wastewater treatment: a review[J]. Desalination, 2020, 491: 114564.
- [13] Liang J, Liu X, Zhou L. Application of plasmon photothermal effect in solar vapor generation[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 202405.
梁洁, 刘鑫, 周林. 等离子激光热效应的新应用: 太阳能蒸气产生[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 202405.
- [14] Nidheesh P V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review[J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 40552-40577.
- [15] Xiong H, Tang Y X, Hu L L, et al. Stability of surface-modified porous silica antireflective coating [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(8): 0831001.
熊怀, 唐永兴, 胡丽丽, 等. 表面改性多孔二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. 光学学报, 2019, 39(8): 0831001.
- [16] Datta K, Reddy B S, Ariga K, et al. Gold nanoparticles embedded in a mesoporous carbon nitride stabilizer for highly efficient three-component coupling reaction[J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(34): 6097-6101.
- [17] Shinde N, Shinde P, Xia Q X, et al. Electrocatalytic water splitting through the Ni_xS_y self-grown superstructures obtained via a wet chemical sulfurization process[J]. ACS Omega, 2019, 4(4): 6486-6491.
- [18] Pan X H, Shinde N M, Lee M, et al. Controlled nanosheet morphology of titanium carbide $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene via drying methods and its electrochemical analysis[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020, 24(3): 675-686.
- [19] Li M, Lu K J, Wang L J, et al. Janus membranes with asymmetric wettability via a layer-by-layer coating strategy for robust membrane distillation[J].

- Journal of Membrane Science, 2020, 603: 118031.
- [20] Tang R, Zhou S J, Li C X, et al. Janus-structured Co-Ti₃C₂ MXene quantum dots as a Schottky catalyst for high-performance photoelectrochemical water oxidation[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(19): 2000637.
- [21] Zhao Q, Du C, Jia Y Z, et al. Solar-powered Janus membrane for one-step conversion of sewage to clean water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124131.
- [22] Xu N. Interfacial heating based solar-vapor generation: bio-inspired designs and comprehensive applications [D]. Nanjing: Nanjing University, 2019: 5-14.
徐凝. 界面光-蒸汽转化: 仿生设计和综合利用[D]. 南京: 南京大学, 2019: 5-14.
- [23] Cun J, Tian S L, Wang Q, et al. Photo-assisted degradation of rhodamine B by ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like reaction[J]. China Environmental Science, 2013, 33(6): 1011-1016.
存洁, 田森林, 王倩, 等. 二茂铁催化光助非均相类 Fenton 氧化法处理含罗丹明 B 废水[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1011-1016.
- [24] Hao R G, Kong X P, Zhao Z, et al. *In-situ* electrochemical-photoreduction synthesis and photocatalytic performance of Pd/BiF₃ thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(18): 1831001.
- 郝瑞刚, 孔祥鹏, 赵祖, 等. 原位电化学-光还原法制备 Pd/BiF₃ 薄膜及其光催化性能[J]. 光学学报, 2020, 40(18): 1831001.
- [25] Qian X F, Ren M, Fang M Y, et al. Hydrophilic mesoporous carbon as iron(III)/(II) electron shuttle for visible light enhanced Fenton-like degradation of organic pollutants[J]. Applied Catalysis B, 2018, 231: 108-114.
- [26] Zhao C S, Zhang J K. Research progress and application on Fenton oxidation technology in wastewater treatment[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(5): 83-87.
赵昌爽, 张建昆. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(5): 83-87.
- [27] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review[J]. Water Research, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [28] Thomas N, Dionysiou D D, Pillai S C. Heterogeneous Fenton catalysts: a review of recent advances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124082.
- [29] Liang D H, Li N, An J K, et al. Fenton-based technologies as efficient advanced oxidation processes for microcystin-LR degradation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 753: 141809.