

Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂制备及 光催化芬顿协同降解苯酚

安伟佳¹, 李静^{1,2}, 王淑瑶¹, 胡金山¹, 蔺在元²,
崔文权¹, 刘利¹, 解琚³, 梁英华¹

(1. 华北理工大学 化学工程学院, 河北省环境光电催化材料重点实验室, 唐山 063210; 2. 唐山中地地质工程有限公司, 唐山 063009; 3. 河北省地矿局第二地质大队, 唐山 063009)

摘要: 光催化-芬顿技术耦合可高效降解有机污染物。本研究采用溶剂热法制备了 Fe(III)掺杂 rGO/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂(Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆), 通过外加 H₂O₂ 构建了光催化-芬顿协同体系, 可见光照射 3 h 后对苯酚的降解率(82%)远高于单独光催化(18%)或芬顿反应(48%), 进一步优化条件对苯酚可实现完全降解。这主要是通过 Fe 得失电子实现价态的转变, 并以此作为桥梁实现光催化-芬顿的协同作用。同时石墨烯的优异导电性能不仅克服了光催化中光生电子空穴难以分离的问题, 而且促进了 Fe³⁺/Fe²⁺的循环反应, 促使芬顿反应产生更多的羟基自由基(•OH), 进一步提高了苯酚的降解效率。实验考察了 Fe(III)含量、催化剂投加量、H₂O₂ 含量以及 pH 等因素对协同降解效果的影响。淬灭实验证明•OH 是协同降解体系中最主要的活性物种, •O₂⁻和 h⁺对降解活性也会产生一定的影响, 结合实验结果提出了 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 光催化-芬顿协同降解苯酚的机理。

关键词: Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆; 光催化-芬顿; 协同; 降解

中图分类号: O643 文献标志码: A

Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ Composite Photocatalyst Preparation and Phenol Degradation by Photocatalytic Fenton Synergy

AN Weijia¹, LI Jing^{1,2}, WANG Shuyao¹, HU Jinshan¹, LIN Zaiyuan²,
CUI Wenquan¹, LIU Li¹, XIE Jun³, LIANG Yinghua¹

(1. College of Chemical Engineering, Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Tangshan Zhongdi Geological Engineering Co., Ltd., Tangshan 063009, China; 3. The Second Geological Team of Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources, Tangshan 063009, China)

Abstract: The photocatalysis-Fenton technology coupling can efficiently degrade organic pollutants. In this study, Fe(III)-doped rGO/Bi₂MoO₆ composite catalyst (Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆) was prepared by solvothermal method, and the photocatalysis-Fenton synergy system was constructed by adding H₂O₂. The phenol degradation activity under

收稿日期: 2020-08-10; 收到修改稿日期: 2020-11-12; 网络出版日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51672081); 河北省自然科学基金(B2018209356); 河北省自然科学基金高端钢铁冶金联合基金(B2020209008); 河北省教育厅基金(QN2018056)

National Natural Science Foundation of China (51672081); Natural Science Foundation of Hebei Province (B2018209356); Natural Science Foundation-Steel and Iron Foundation of Hebei Province (B2020209008); Youth Fund Project of Hebei Province Department of Education (QN2018056)

作者简介: 安伟佳(1989-), 男, 高级实验师, E-mail: anweijia@ncst.edu.cn

AN Weijia(1989-), male, senior engineer. E-mail: anweijia@ncst.edu.cn

通信作者: 崔文权, 教授. E-mail: wkcui@ncst.edu.cn; 梁英华, 教授. E-mail: liangyh@ncst.edu.cn

CUI Wenquan, professor. E-mail: wkcui@ncst.edu.cn; LIANG Yinghua, professor. E-mail: liangyh@ncst.edu.cn

3 h visible light irradiation is 82%, much higher than that of photocatalysis alone (18%) or Fenton reaction (48%), and further optimization can achieve full degradation of phenol. This can be mainly attributed to the transformation of the valence state through the gain and loss of Fe electrons, which serves as a bridge to realize the photocatalysis-Fenton synergy. Meanwhile, the excellent electrical conductivity of graphene overcomes the difficulty of separating photo-generated electron holes in photocatalysis, and promotes the cyclic reaction of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, and then accelerates the Fenton reaction to produce more free hydroxyl groups ($\cdot\text{OH}$), which further improves the degradation efficiency. Effects of Fe(III) content, catalyst dosage, H_2O_2 content, and pH on the synergy degradation performance were investigated. The quenching experiment proves that $\cdot\text{OH}$ is one of the main active species in the degradation system, while $\cdot\text{O}_2^-$ and H^+ also have a certain effect on the degradation activity. The mechanism of Fe(III)/rGO/ Bi_2MoO_6 photocatalysis-Fenton synergy degradation is also proposed based on the present experimental results.

Key words: Fe(III)/rGO/ Bi_2MoO_6 ; photocatalysis-Fenton; synergy; degradation

当前水体污染问题日益突出, 严重威胁着人类身体健康与社会可持续发展, 亟待开发新方法与新 技术对废水进行高效降解^[1]。光催化技术氧化能力 强、能耗低且反应条件温和, 可将废水中难降解的 有机污染物彻底矿化^[2], 但光催化剂通常面临可见 光响应差、光生载流子易复合等问题, 对其改性是当 前光催化研究的重点所在^[3]。芬顿反应作为一种高 级氧化技术, 利用反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 可无选择性地降 解有机污染物, 因而备受研究者的青睐^[4-5]。但是芬 顿反应通常面临以下问题: (1) Fe^{2+} 催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 为限速反应, 往往需要加入大量 H_2O_2 以促进反 应向正向进行^[6]; (2) 反应过程中的 Fe 离子无法完成 循环反应, 产生大量铁泥, 进一步加大处理成本^[7]。

耦合光催化-芬顿技术, 利用 Fe 离子高低价态 的转变充当光催化-芬顿反应的桥梁, 可有效解决 上述技术存在的问题。 Fe^{3+} 可与光激发产生的电子 反应生成 Fe^{2+} , 进而与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[8-9], 不仅 解决了光生电子空穴对易复合的关键问题, 而且加 速了芬顿反应, 避免了铁泥的产生^[10-11], 展现出良 好的协同作用。当前, 提高两者协同能力的关键在 于设计开发出具有高效光生电荷转移效率的光催 化剂^[12-13], 这不仅有助于光生电荷的快速分离, 而且 有利于芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 提高了对废水的 处理能力。

Bi_2MoO_6 光催化剂带隙在 2.4~2.8 eV 之间, 具 有良好的可见光响应, 同时其主体由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 和 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 的交替层组成, 这种层状结构有利于电子 传导, 使其在可见光范围内表现出优异的光催化性 能^[14]。另外, Bi_2MoO_6 形貌结构的可控性和多样性, 如构建单层超薄 Bi_2MoO_6 纳米片^[15]、空心结构^[16]、 三维花状结构 Bi_2MoO_6 ^[17]等, 为进一步提高其光催 化性能拓展了思路。但是 Bi_2MoO_6 依然面临着光

生电子空穴对易复合导致活性差的问题, 对其进 行修饰改性如贵金属修饰^[18-19]、构筑氧空位^[20-22]以 及与石墨烯等复合^[23]等可提高光生载流子的利用 效率。

石墨烯(rGO)作为一种新型的二维碳纳米材料, π - π 共轭结构中的 π 电子较为活泼, 容易从轨道上逃 逸出来形成自由电子, 为载流子的转移提供了有效 通道, 是提高光生电荷迁移效率的明星材料^[24-25]。 将 Bi_2MoO_6 光催化剂与石墨烯复合, 利用石墨烯共 轭结构中大量离域电子之间的相互作用可以有效提 高 Bi_2MoO_6 的光生电荷的分离效率。

基于此, 本工作制备了 Fe(III)/rGO/ Bi_2MoO_6 复 合光催化剂, 通过外加 H_2O_2 构建光催化-芬顿协同 体系, 考察 Fe(III)掺杂量、催化剂用量和 H_2O_2 浓度 以及初始 pH 等因素对活性的影响, 探究协同降解 过程中活性物种的影响, 并提出协同作用机理。

1 实验方法

1.1 光催化剂的制备

rGO/ Bi_2MoO_6 催化剂的制备: 利用溶剂热法制 备 GO/ Bi_2MoO_6 复合材料, 将 264 μL 氧化石墨烯(浓 度为 4 mg/L)溶于 20 mL 乙醇中超声处理 1 h; 再将 1.680 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.420 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分 别溶解在 5 mL 乙二醇中, 三者混合均匀后转移至 反应釜, 160 $^\circ\text{C}$ 下水热处理 20 h, 将沉淀物滤出进 行洗涤干燥得到 GO- Bi_2MoO_6 复合材料。随后对上 述样品进行还原, 称取 0.500 g GO- Bi_2MoO_6 均匀分 散在 50 mL 乙二醇中, 超声处理 30 min, 再在 140 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 2 h, 离心洗涤干燥后得到最终产物 rGO/ Bi_2MoO_6 。不加 GO, 在相同条件下制备 Bi_2MoO_6 。

Fe(III)/rGO/ Bi_2MoO_6 催化剂的制备: 将 0.100 g

rGO/Bi₂MoO₆ 均匀分散在 30 mL 去离子水中超声 30 min, 然后转移至 60 °C 的恒温水浴中反应 30 min 并持续搅拌。将不同量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 水溶液缓慢加入上述溶液中, 然后在 60 °C 下搅拌 2 h, 过滤洗涤并真空干燥后得到 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆。按照 Fe(NO₃)₃·9H₂O 与 rGO/Bi₂MoO₆ 的不同质量比, 分别标记为 X% Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆。

1.2 催化剂的表征

采用 D8advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相, 扫描范围 5°~80°; 采用聚焦离子束场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌; 采用日本 JEM-2100F 型透射电镜(TEM)分析催化剂尺寸形貌, 电子束加速电压为 100 kV; 采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)确定催化剂的化学状态。利用日本岛津公司 UV-2500 型紫外-可见漫反射光谱仪测试催化剂的吸收光谱(UV-Vis DRS), 测试波长 250~750 nm; 采用三电极石英池和 CHI660E 型电化学工作站, 以 500 W 短弧直流氙灯(420 nm 滤光片)测试样品的瞬态光电流的阻抗。

1.3 活性测试

在可见光下研究光催化-芬顿协同体系中催化剂对有机污染物(苯酚)的降解情况, 反应在旋转式光化学反应仪中进行(XPA-G7)。采用 350 W 氙灯, 并用 420 nm 滤光片过滤来模拟可见光, 称取适量催化剂溶于 30 mL 苯酚溶液在黑暗条件下反应 30 min, 然后加入适量 H₂O₂, 打开氙灯进行降解反应。使用循环水将反应温度保持在(25±2) °C, 并将光源放置在距离反应仪器 5 cm 处; 每隔 30 min 取出定量体积样品用离心滤膜过滤等去除催化剂, 使用高效液相色谱仪(HPLC)检测苯酚降解前后的浓度变化。

1.4 反应活性物种检测

利用淬灭实验考察光催化-芬顿协同反应中的活性物种, 使用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)淬灭空穴(h⁺)、N₂ 淬灭超氧自由基(•O₂⁻)和异丙醇(IPA)淬灭羟基自由基(•OH), 通过淬灭剂对苯酚降解的影响分析反应的主要活性物种。淬灭实验是在降解实验的基础上加入适量的淬灭剂, 开灯进行反应, 3 h 后取样, 使用 HPLC 检测苯酚浓度。同时采用荧光香豆素实验来确定光催化过程中产生的•OH^[22]。

2 结果与讨论

通过 SEM 和 TEM 观察样品的形貌结构。从图 1(a)观察到 Bi₂MoO₆ 呈直径约 3~5 μm 的均匀微球结构, 该结构由晶体纳米片组成。在 rGO 存在下

溶剂热合成的样品形貌未发生明显变化, 也显示出分层的微球形态(图 1(b))。但是, 从图 1(b)中未发现 rGO 的层状结构, 这可能是由于 SEM 无法观察到相对薄的 rGO。从 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合催化剂的 TEM 照片中可以清楚地观察到 rGO 的层状结构(图 1(c)), 证实存在 rGO。从 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合催化剂的高分辨率 TEM 照片中可以看到清晰的晶格条纹(图 1(d)), d=0.31 nm 的条纹与 Bi₂MoO₆ 的(131)晶面相匹配。此外在材料晶格间观察到一些 Fe(III), 表明 Fe(III)成功掺杂到 rGO/Bi₂MoO₆ 复合催化剂中。

图 2 为 Bi₂MoO₆、rGO/Bi₂MoO₆ 和 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 的 XRD 图谱。Bi₂MoO₆ 在 2θ=28.3°、32.6°、36.0°、47.1°、55.6°和 58.5°处衍射峰分别对应正交 Bi₂MoO₆ 的(131)、(002)、(151)、(260)、(133)和(262)晶面, 这与标准卡片(JCPDS 21-0102)相符, 并且没有发现其它杂质峰, 说明制备的 Bi₂MoO₆ 纯度较高。在与 rGO 复合后, 主衍射峰没有明显变化, 并且并未检测到 rGO 的特征衍射峰, 这是由于 rGO 的含量过低或者结晶度较低造成的。对比 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 与 rGO/Bi₂MoO₆ 的 XRD 图谱发现, 两者峰型相似, 没有出现新的特征峰, 说明 Fe(III)以掺杂形式存在而不是以 Fe(NO₃)₃ 形式存在。另外, 从插图中可以看出, Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合材料的(131)和(002)晶面衍射峰发生了轻微的移动, 同样表明 Fe(III)掺杂到复合物中^[14]。为了进一步验证 Fe(III)的存在形式, 对复合材料进行了 XPS 测试。

通过 XPS 测试催化剂表面的元素和化学状态。图 3(a)为样品的全光谱扫描, 从图谱中可以看出复

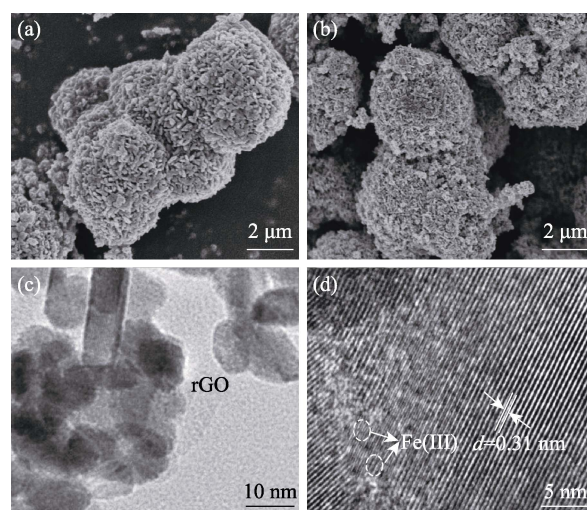


图 1 (a)Bi₂MoO₆ 和(b)rGO/Bi₂MoO₆ 的 SEM 照片; Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 的 TEM(c)和 HRTEM(d)照片

Fig. 1 (a) SEM images of Bi₂MoO₆ and (b) rGO/Bi₂MoO₆; TEM (c) and HRTEM (d) images of Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆

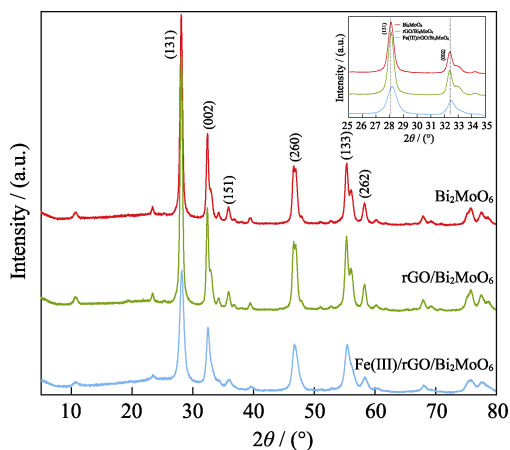


图 2 Bi_2MoO_6 、 $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Bi_2MoO_6 , $\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$, $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

合光催化剂中含有 Bi、Mo、O、C 和 Fe 等元素。图 3(b)显示了 $\text{Bi}4f$ 的高分辨 XPS 谱, 两个特征峰为 158.9 和 164.8 eV, 分别对应 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$, 这表明复合材料中 Bi 以 Bi^{3+} 的形式存在。图 3(c)中的

232.5 和 235.8 eV 处的特征峰对应 Mo^{6+} 的 $\text{Mo}3d_{3/2}$ 和 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 。通过对比 Bi_2MoO_6 和 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 的图谱可以发现, Fe(III) 掺杂后会使得 $\text{Bi}4f$ 和 $\text{Mo}3d$ 的结合能向低结合能方向移动, 进一步说明 Fe(III) 成功掺杂到 Bi_2MoO_6 中, 并且 Fe(III) 的电负性大于 Bi(III) , 对电子的吸引能力更强, 导致电子转移到 Fe(III) 降低了 Bi 的结合能^[14]。图 3(d)为 $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 中 $\text{C}1s$ 的 XPS 图谱, 被分离出来的三个结合能位于 284.6、286.2 和 288.3 eV 的特征峰分别归属于 C-C、C-O 和 O-C=O 基团。同时可以发现还原后 O-C=O 的峰强度有所下降, 表明在还原过程中去除了一些氧官能团^[26]。图 3(e)中 529.8、530.4、531.3 和 532.4 eV 处的四个特征峰分别对应 $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 中 $\text{O}1s$ 的 Bi-O、Mo-O、C-O 和 C=O。还原后 C=O 峰降低, 与 $\text{C}1s$ 的结果相对应^[27]。图 3(f)显示了 $\text{Fe}2p$ 的 XPS 谱在 711.0 和 724.7 eV 附近有两个峰值, 分别归属于 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$, 也可说明 Fe(III) 掺杂的形式^[28-29]。从图 3(g)中可以看出, 利用 XPS 测得的

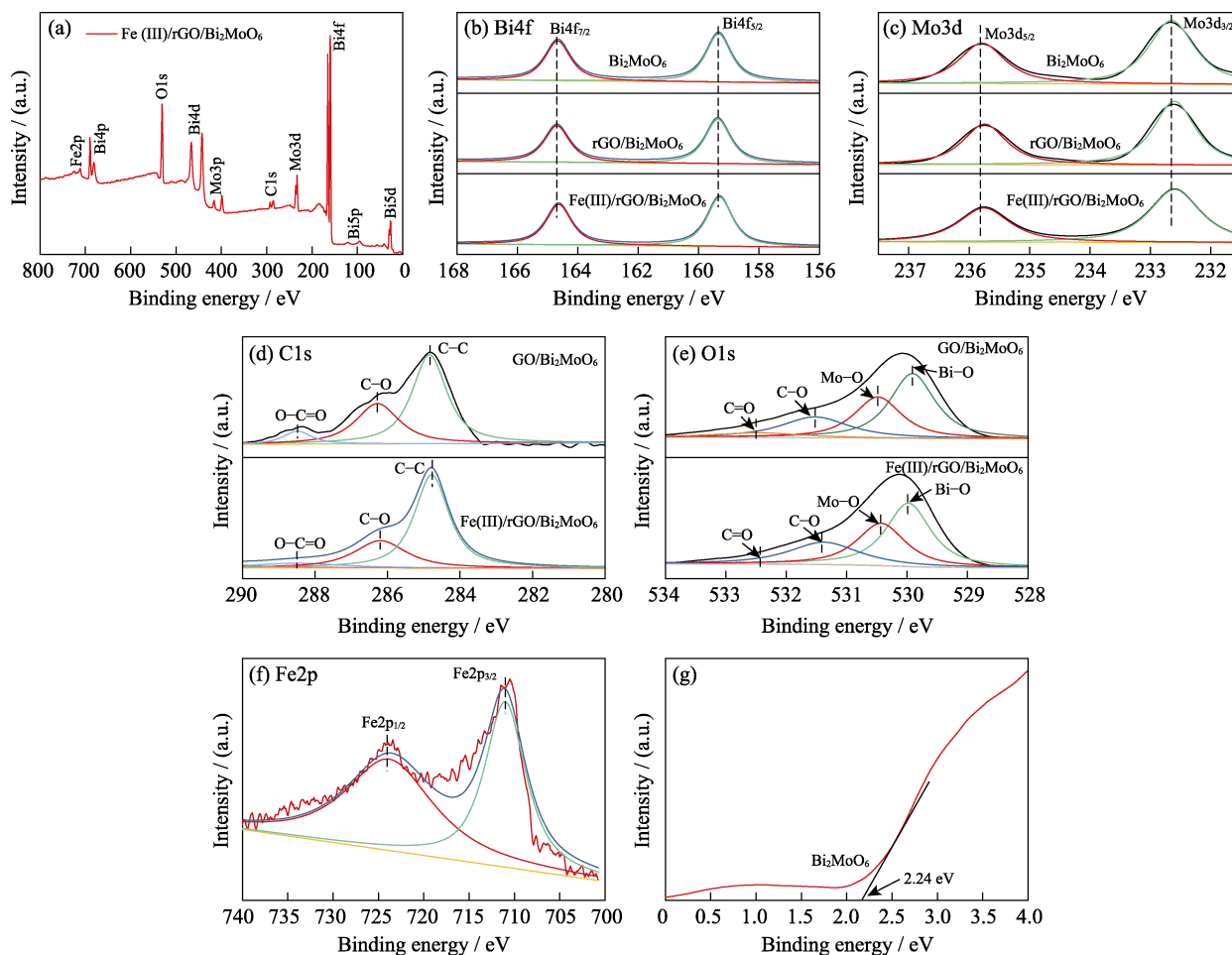


图 3 Bi_2MoO_6 、 $\text{GO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 样品的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of the compared composites

(a) Full spectrum analysis; (b-f) XPS spectra of various element; (g) XPS spectra of valence band in Bi_2MoO_6

Bi₂MoO₆ 的价带宽度为 2.24 eV。另外, 通过紫外-可见漫反射光谱研究了复合光催化剂的光学特性(数据见补充材料图 S1)。

考察了在光催化、芬顿反应和光催化-芬顿协同反应下对苯酚的降解活性。如图 4(a)所示, 可见光照射 3 h 后, 光催化对苯酚的降解率仅为 18%, 芬顿反应对苯酚的降解率为 48%, 而光催化-芬顿协同作用下可降解 82% 的苯酚, 降解效率分别是光催化和芬顿反应的 4.5 和 1.7 倍。图 4(b)为苯酚降解过程的速率常数, 可以看出光催化氧化、芬顿反应和光催化-芬顿协同降解速率常数分别为 0.05448、0.2253 和 0.44307 h⁻¹, 表明光催化-芬顿协同作用极大地提高了降解效率。另外, 考察了不同条件下的降解活性(数据见补充材料图 S2)。结果表明, 与 Fe(III)/Bi₂MoO₆ 相比, Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 在光催化-芬顿协同作用下降解活性提高了近 3 倍, 这是由于 rGO 加快了电荷转移, 提高了光催化-芬顿协同反应效率; 同时转移到 rGO 的电子也可以直接与 H₂O₂ 反应生成·OH, 进一步参与降解过程。

在光催化-芬顿协同体系中, 很多因素都会对协同降解活性产生重要的影响, 比如 Fe(III)含量、催化剂用量、H₂O₂ 投加量以及反应物溶液初始 pH 等, 为此进行了系列实验探索了上述因素对协同降

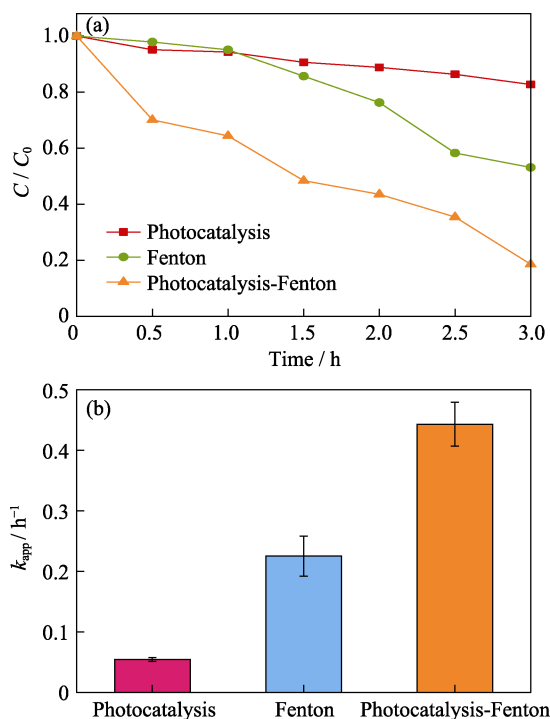


图 4 (a)光催化、芬顿反应和光催化-芬顿协同降解苯酚活性对比; (b)不同条件下降解速率常数

Fig. 4 (a) Phenol degradation activity by photocatalysis, Fenton, and photocatalysis-Fenton synergy, and (b) degradation rate constant over different conditions

解性能的影响, 结果以及相关的分析见补充材料图 S3 及分析。

图 5(a)显示了光催化-芬顿协同降解苯酚的循环使用性能。在经过五个循环后, 去除效率分别为 100.0%、90.6%、88.1%、83.9%和 82.7%, 活性下降是由于催化剂的流失造成的。为了更好地测试复合物对苯酚的矿化能力, 分别测试了光催化、芬顿反应以及光催化-芬顿协同降解苯酚过程中总有机碳含量(TOC)。从图 5(b)中可以得出, 光催化、芬顿反应以及光催化-芬顿协同作用对苯酚的移除率分别为 8%、24%和 42%, 进一步表明光催化和芬顿之间具有明显的协同作用。

为了考察引入石墨烯对促进光生电荷迁移效率的影响规律, 在光照下测试了样品的瞬态光电流响应, 结果如图 6 所示。引入 rGO 到 Bi₂MoO₆ 光催化剂后, 瞬态光电流强度得到了极大的提高, 这是因为 rGO 的共轭大 π 键有利于光生电荷的转移。Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 的瞬态光电流最大为 6 μ A, 较 rGO/Bi₂MoO₆ 又得到了极大的提高, 表明引入 Fe(III)会提高体系中电荷的迁移效率(图 6(a))。在 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂中加入 H₂O₂ 后, 光电流稍有降低(图 6(b)), 这是因为加入 H₂O₂ 后,

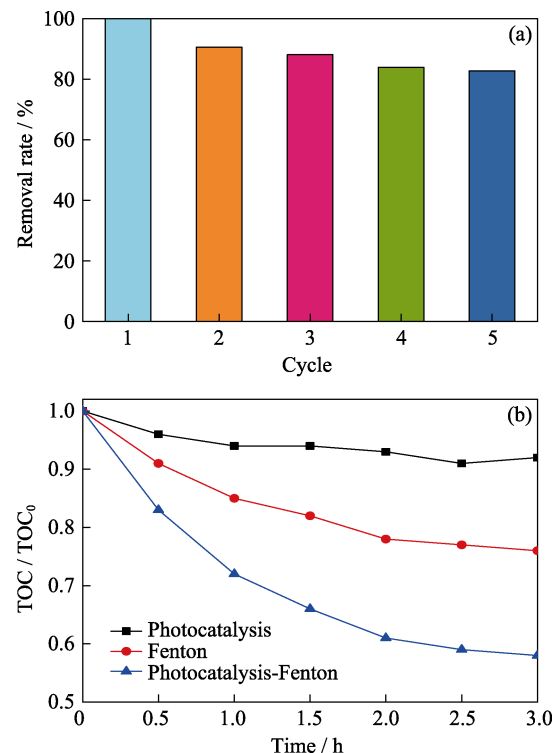


图 5 (a)光催化-芬顿协同降解的稳定性, (b) 光催化、芬顿反应和光催化-芬顿协同降解苯酚的 TOC 结果

Fig. 5 (a) Photocatalysis-Fenton synergy degradation stability test, (b) TOC removal of phenol over photocatalysis, Fenton reaction, and photocatalysis-Fenton synergy

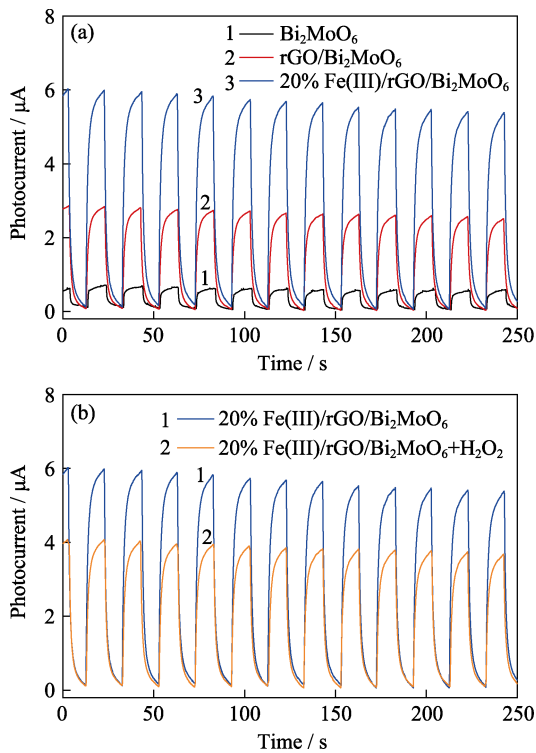


图 6 不同催化剂加入 H_2O_2 (a)前(b)后的光电流响应曲线
Fig. 6 Photocurrent response curves of different composites (a) before and (b) after adding H_2O_2

电子会转移到 Fe(III) 参与芬顿反应,产生具有强氧化作用的 $\cdot\text{OH}$,使电子无法通过外电路传输到对电极,说明光催化-芬顿协同作用可以加快光生载流子分离,进而提升光催化活性。进一步对复合体系进行了电化学阻抗分析,见补充材料图 S4。

利用淬灭实验考察了光催化-芬顿协同降解过程中的活性物种,图 7(a)为加入不同淬灭剂后降解苯酚的变化情况。未加入淬灭剂时,20% $\text{Fe(III)/rGO/Bi}_2\text{MoO}_6$ 在 3 h 内对苯酚的去除率达 100%;加入 IPA 时,对苯酚的降解效率急剧下降,仅为 20%,说明 $\cdot\text{OH}$ 为协同降解过程中最主要的活性物种,进一步证明光催化-芬顿协同会产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 。当向反应体系中充入 N_2 或者加入 EDTA-2Na 时,降解效率有所下降(59%和 70%),说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 也会影响降解效率。图 7(b)是 $\text{Fe(III)/rGO/Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合催化剂在不同条件下(光催化、芬顿反应和光催化-芬顿协同) $\cdot\text{OH}$ 的产生量,在 456 nm 处光催化-芬顿协同体系产生最强荧光峰,分别是光催化和芬顿反应的 5 倍和 2.5 倍,进一步表明光催化-芬顿协同体系可以产生大量的 $\cdot\text{OH}$,这与淬灭实验结果一致。

$\text{Fe(III)/rGO/Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化-芬顿协同的降解机理示意图见图 8。 Bi_2MoO_6 被可见光激发产生电子-空穴对,rGO 可以充当电子受体,这意味着 Bi_2MoO_6 导带上的电子迁移至 rGO 层上,可有效避

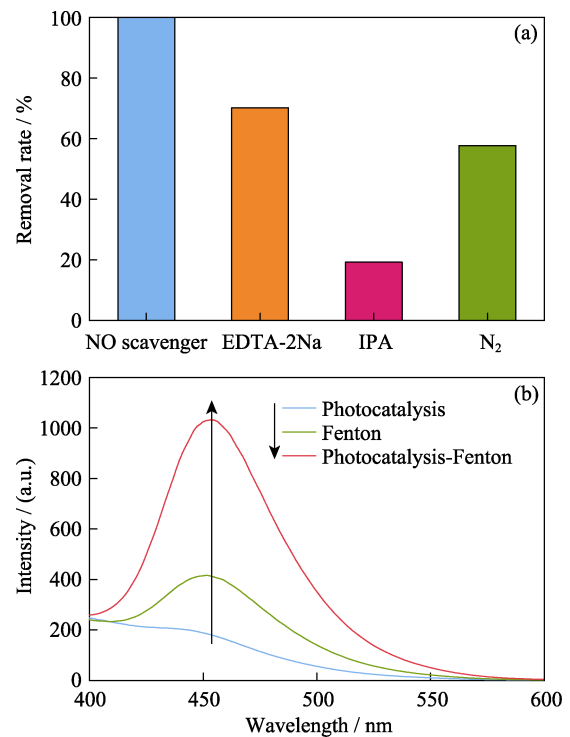


图 7 (a)淬灭剂对降解性能的影响,(b)光催化、芬顿和光催化-芬顿协同生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度对比
Fig. 7 (a) Influence of degradation activity with the addition of quenchers, and (b) concentration of $\cdot\text{OH}$ generated at photocatalysis, Fenton and photocatalysis-Fenton synergy

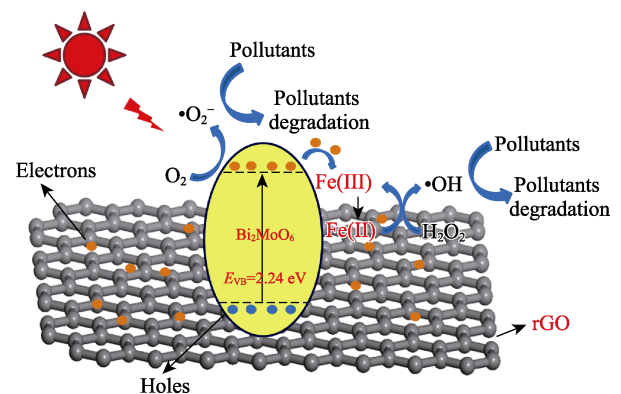


图 8 $\text{Fe(III)/rGO/Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化-芬顿协同降解机理示意图
Fig. 8 Mechanism of photocatalysis-Fenton synergy degradation over $\text{Fe(III)/rGO/Bi}_2\text{MoO}_6$

免与 Bi_2MoO_6 价带上的空穴重组^[30]。 Bi_2MoO_6 上的电子一部分会与 Fe^{3+} 反应将其还原为 Fe^{2+} ,随后参与到芬顿反应中产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,实现光催化-芬顿协同。转移到 rGO 上的电子也可以直接与 H_2O_2 反应,将其分解生成 $\cdot\text{OH}$ 。根据 $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}^{\text{[31]}}$, Bi_2MoO_6 的导带为 -0.3 eV ,由于 e^- 的电势(-0.3 eV vs NHE)比 $\text{e}(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$ 更负,因此 CB 中的一些电子与溶液中的 O_2 结合形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 参与降解,并且留在价带上的 h^+ 同样可以参与反应,在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 共同作用下完成对苯酚的降解。

3 结论

本研究构建了 Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合催化剂, 可见光下对苯酚表现出优异的降解性能。可见光照射 3 h 可以全部降解苯酚, 远远高于同条件下光催化和芬顿单独对苯酚的降解效率(18%和 48%), 表明光催化-芬顿之间存在协同作用。利用 Fe 离子高低价态的转变连接光催化和芬顿氧化反应, 不仅提高了光催化过程中光生电荷的利用效率, 而且实现了 Fe 离子的循环利用, 促进了芬顿反应。另外石墨烯优异的电荷传导性能可有效提升光生电子空穴对的迁移效率, 进一步协同降解。淬灭实验结果表明, •OH 是降解体系中最主要的活性物种, 同时•O₂⁻和 h⁺对降解过程也有一定的影响。

补充材料:

与本文相关的补充材料可以登录 <https://doi.org/10.15541/jim20200437> 查阅。

参考文献:

- [1] ZHANG D S, CAI H, GAO K Y, *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic degradation on metronidazole of Zn₂SiO₄-ZnO-biochar composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(8): 923–930.
- [2] AN W J, TIAN L Y, HU J S, *et al.* Efficient degradation of organic pollutants by catalytic ozonation and photocatalysis synergy system using double-functional MgO/g-C₃N₄ catalyst. *Applied Surface Science*, 2020, **534**: 147518.
- [3] AN W J, SUN K L, HU J S, *et al.* The Z-scheme Ag₂CO₃@g-C₃N₄ core-shell structure for increased photoinduced charge separation and stable photocatalytic degradation. *Applied Surface Science*, 2020, **504**: 144345.
- [4] HU J S, ZHANG P F, AN W J, *et al.* In-situ Fe-doped g-C₃N₄ heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **245**: 130–142.
- [5] DU X, ZHAO T Y, XIU Z Y, *et al.* Nano-zero-valent iron and MnO_x selective deposition on BiVO₄ decahedron superstructures for promoted spatial charge separation and exceptional catalytic activity in visible-light-driven photocatalysis-Fenton coupling system. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **377**: 330–340.
- [6] WU Q S, YANG H P, KANG L, *et al.* Fe-based metal-organic frameworks as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of tetracycline hydrochloride over a wide pH range: acceleration of Fe(II)/Fe(III) cycle under visible light irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, **263**: 118282.
- [7] XU P, XU H, ZHENG D Y, *et al.* The efficiency and mechanism in a novel electro-Fenton process assisted by anodic photocatalysis on advanced treatment of coal gasification wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **361**: 968–974.
- [8] STEFFI T, ANOOP K V, VIKAS K S, *et al.* Once through continuous flow removal of metronidazole by dual effect of photo-Fenton and photocatalysis in a compound parabolic concentrator at pilot plant scale. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **388**: 124184.
- [9] XU Z M, ZHENG R, CHEN Y, *et al.* Ordered mesoporous Fe/TiO₂ with light enhanced photo-Fenton activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40**: 631–637.
- [10] HU J S, ZHANG P F, CUI J F, *et al.* High-efficiency removal of phenol and coking wastewater via photocatalysis-Fenton synergy over a Fe-g-C₃N₄ graphene hydrogel 3D structure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, **84**: 305–314.
- [11] GUO L, ZHANG K L, HAN X X, *et al.* 2D/2D type-II Cu₂ZnSnS₄/Bi₂WO₆ heterojunctions to promote visible-light-driven photo-Fenton catalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, **41**: 503–513.
- [12] XING M Y, XU W J, DONG C C, *et al.* Metal sulfides as excellent co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes. *Chem*, 2018, **4**: 1359–1372.
- [13] ZHAO W H, WEI Z Q, ZHANG X D, *et al.* Magnetic recyclable MnFe₂O₄/CeO₂/SnS₂ ternary nano-photocatalyst for photo-Fenton degradation. *Applied Catalysis A-General*, 2020, **593**: 117443.
- [14] MENG Q Q, LÜ C D, SUN J X, *et al.* High-efficiency Fe-Mediated Bi₂MoO₆ nitrogen-fixing photocatalyst: reduced surface work function and ameliorated surface reaction. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **256**: 117781.
- [15] XIE Y Y, SHANG X T, LIU D, *et al.* Non-noble metal thickness-tunable Bi₂MoO₆ nanosheets for highly efficient visible-light-driven nitrobenzene reduction into aniline. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **259**: 118087.
- [16] WANG J L, DONG M R, ZHANG Q C, *et al.* Preparation of Bi₂MoO₆ microspheres with hollow structure and degradation performance of ofloxacin antibiotics. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, **36**: 827–834.
- [17] XIANG S W, ZHANG Z Y, WU ZHI, *et al.* 3D Heterostructured Ti-Based Bi₂MoO₆/Pd/TiO₂ photocatalysts for high-efficiency solar light driven photo electrocatalytic hydrogen generation. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2**: 558–568.
- [18] LV J L, ZHANG J F, LIU J, *et al.* Bi SPR-promoted Z-scheme Bi₂MoO₆/CdS-diethylenetriamine composite with effectively enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution activity and stability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**: 696–706.
- [19] XIU Z Y, CAO Y, XING Z P, *et al.* Wide spectral response photothermal catalysis-Fenton coupling systems with 3D hierarchical Fe₃O₄/Ag/Bi₂MoO₆ ternary hetero-superstructural magnetic microspheres for efficient high-toxic organic pollutants removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **533**: 24–33.
- [20] JING K Q, WEN M, REN Y H, *et al.* Hierarchical Bi₂MoO₆ spheres in situ assembled by monolayer nanosheets toward photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, **243**: 10–18.
- [21] WANG S Y, DING X, YANG N, *et al.* Insight into the effect of bromine on facet-dependent surface oxygen vacancies construction and stabilization of Bi₂MoO₆ for efficient photocatalytic NO removal. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, **265**: 118585.
- [22] HU J S, LI J, CUI J F, *et al.* Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis-Fenton synergy degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**: 121399.
- [23] ZHU P F, CHEN Y J, DUAN M, *et al.* Construction and mechanism of a highly efficient and stable Z-scheme Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Bi₂MoO₆ visible-light photocatalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **8**: 3818–3832.
- [24] XUE C, LI H, AN H, *et al.* Cross-linked bond accelerated interfacial charge transfer in monolayer zinc indium sulfide (ZnIn₂S₄)/reduced graphene oxide (RGO) heterostructure for

- photocatalytic hydrogen production with mechanistic insight. *ACS Catalysis*, 2018, **8**: 1532–1545.
- [25] LIANG Y H, WANG X, AN W J, *et al.* A g-C₃N₄@ppy-rGO 3D structure hydrogel for efficient photocatalysis. *Applied Surface Science*, 2019, **466**: 666–672.
- [26] ZENG P, ZHANG Q G, PENG T Y, *et al.* One-pot synthesis of reduced graphene oxide–cadmium sulfide nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**: 21496–21502.
- [27] XU Y S, ZHANG W D. Monodispersed Ag₃PO₄ nanocrystals loaded on the surface of spherical Bi₂MoO₆ with enhanced photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 2013, **42**: 1094–1101.
- [28] YU H G, CAO G Q, CHEN FENG, *et al.* Enhanced photocatalytic performance of Ag₃PO₄ by simultaneous loading of Ag nanoparticles and Fe(III) cocatalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, **160**: 658–665.
- [29] YANG L, DU C Y, TAN S Y, *et al.* Improved photocatalytic properties of Fe(III) ion doped Bi₂MoO₆ for the oxidation of organic pollutants. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 5786–5794.
- [30] MENG X C, ZHANG Z S. Bi₂MoO₆ co-modified by reduced graphene oxide and palladium (Pd²⁺ and Pd⁰) with enhanced photocatalytic decomposition of phenol. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, **209**: 383–393.
- [31] WANG D J, SHEN H D, GUO L, *et al.* Design and construction of the sandwich-like Z-scheme multicomponent CdS/Ag/Bi₂MoO₆ heterostructure with enhanced photocatalytic performance in RhB photodegradation. *New Journal of Chemistry*, 2016, **40(10)**: 8614–8624.

补充材料:

Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合光催化剂制备及光催化芬顿协同降解苯酚

安伟佳¹, 李静^{1,2}, 王淑瑶¹, 胡金山¹, 蔺在元²,
崔文权¹, 刘利¹, 解珺³, 梁英华¹

(1. 华北理工大学 化学工程学院, 河北省环境光电催化材料重点实验室, 唐山 063210; 2. 唐山中地地质工程有限公司, 唐山 063009; 3. 河北省地矿局第二地质大队, 唐山 063009)

通过紫外-可见漫反射光谱研究了复合光催化剂的光学特性, Bi₂MoO₆ 的吸收带边约为 480 nm, 与 Bi₂MoO₆ 相比, rGO/Bi₂MoO₆ 的吸收带边缘发生了轻微红移(图 S1(a)), 这种可见光区域的增强可能是由于 Bi₂MoO₆ 和 rGO 之间的化学键结合, 类似于在碳掺杂的 Bi₂MoO₆ 复合材料中表现出的性质^[1]。随着氧官能团的减少, 更多的碳可能与 Bi₂MoO₆ 结合, 从而进一步提高可见光区域的吸收强度^[2]。同时随着 Fe(III) 的增加, 光吸收范围进一步扩大, 表明 Fe(III) 可以增强可见光的吸收, 从而改善催化剂的

降解活性。通过 Kubelka-Munk 转换曲线计算的 Bi₂MoO₆ 的带隙约为 2.54 eV (图 S1(b))。

从图 S2(a) 结果可知, 当 Fe(III) 和 rGO 单独与 Bi₂MoO₆ 复合时, 催化活性提高不明显, 且 Fe(III)/Bi₂MoO₆ 在光催化-芬顿协同条件下降解效率为 30%。与 Fe(III)/Bi₂MoO₆ 相比, Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 在光催化-芬顿协同条件下降解活性提高了近 3 倍, 这是由于 rGO 的存在加快了电荷的转移, 提高了光催化-芬顿协同反应效率; 同时转移到 rGO 的电子也可以直接与 H₂O₂ 反应生成·OH, 可进一步参与到降解过程中。图 S2(b) 为光催化-芬顿协同促进芬顿

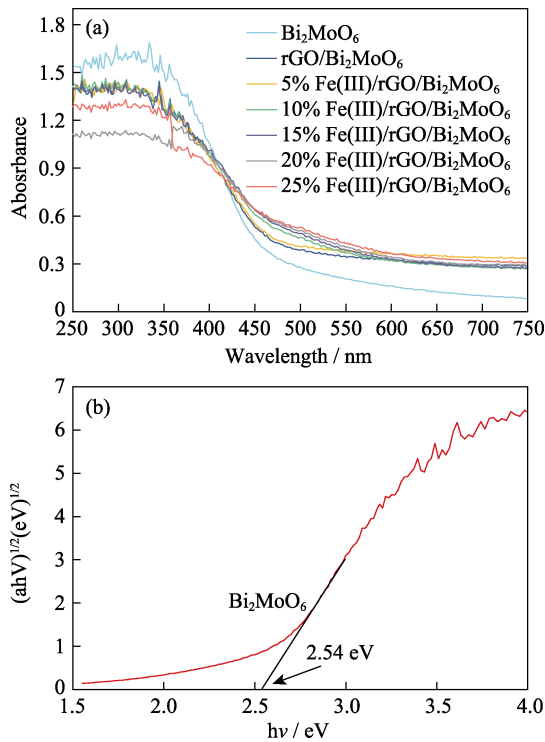


图 S1 样品的(a)紫外-可见漫反射光谱和(b) Kubelka-Munk 转换曲线

Fig. S1 (a) Diffusive UV-Vis spectra and (b) Kubelka-Munk conversion curve of the composites

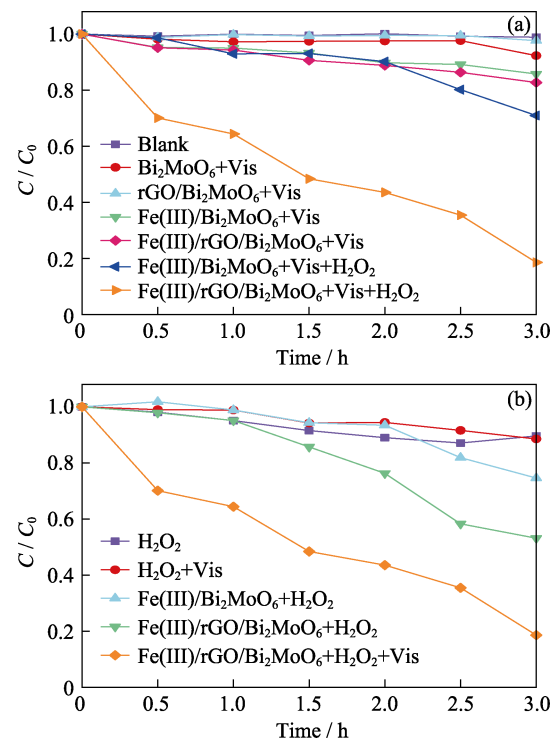


图 S2 (a, b) 协同作用和光催化, 芬顿反应的降解活性对比
Fig. S2 (a, b) the comparison of degradation activity over synergy and photocatalysis, Fenton

反应的降解活性, 结果表明只有 H_2O_2 存在的情况下, 光照和黑暗条件下双氧水对苯酚没有降解效果, 表明单独 H_2O_2 不会产生 $\cdot\text{OH}$ 。芬顿反应 3 h 降解苯酚效率达到 48%, 而光催化-芬顿协同 3 h 对苯酚的降解效率达到 82%, 这是因为可见光激发后产生的光生电荷与 Fe(III) 反应, 加快了芬顿反应产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 提高苯酚的去除效率。

在光催化-芬顿协同体系中, 众多因素都会对协同降解活性产生重要的影响, 比如 Fe(III) 含量、催化剂的用量、 H_2O_2 投加量以及反应物溶液初始 pH 等。为此进行了系列实验探索了上述因素对协同降解性能的影响。图 S3(a) 为不同 Fe(III) 含量下 $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 降解苯酚的活性对比图, 发现苯酚的降解效率随着 Fe(III) 的增加而逐渐提高, 当含量达到 20% 时, 苯酚的降解效率达到 88%; 继续增加 Fe(III) 含量至 25% 时降解效率降低为 78%, 这是由于当 Fe(III) 的含量低时, 光催化-芬顿协同产生 $\cdot\text{OH}$ 效率也会受到影响, 因此苯酚的去除效率低。但是, 过量的 Fe(III) 通常会成为光生载流子的复合中心, 影响光生电荷的迁移效率, 从而降低光催化活性^[3]。

图 S3(b) 考察了催化剂浓度对光催化-芬顿协同

降解苯酚的影响规律。当催化剂含量从 0.5 g/L 提高至 1.0 g/L 时, 苯酚的降解率从 62% 提高到 100%; 同样催化剂含量过多时降解效率也会有所下降。这是因为适量的催化剂会提供适量的反应活性位点去与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 或者降解污染物, 过量的催化剂会影响光的通透性, 不利于光生电荷的激发, 进而降低 $\cdot\text{OH}$ 产量^[4]; 同时过多的催化剂会产生大量的 Fe^{2+} , 消耗协同体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ ^[3], 从而不利于协同降解。

图 S3(c) 为 H_2O_2 浓度对协同降解效率的影响。当 H_2O_2 的浓度从 13 mmol/L 增加到 19.5 mmol/L 时, 对苯酚的去除效率从 88% 增大到 100%。同样, H_2O_2 浓度过高时会降低苯酚降解效率, 这是因为提高 H_2O_2 有利于产生 $\cdot\text{OH}$, 但是过多的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应进而降低反应活性^[5]。图 S3(d) 比较了初始 pH 对光催化-芬顿协同作用的影响, 可以发现在酸性条件下降解效率最高, 当 $\text{pH}=11$ 时, 降解效率仅为 12%。这表明酸性条件更有利于 H_2O_2 的分解, 有利于芬顿反应的进行; 碱性条件下, 催化剂表面的水被 OH^- 替代, 不利于 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 同时 H_2O_2 在碱性条件下会分解产生 H_2O 和 O_2 , 加快对 H_2O_2 的消耗, 也会降低协同降解效果^[6]。综上, 当复合物中

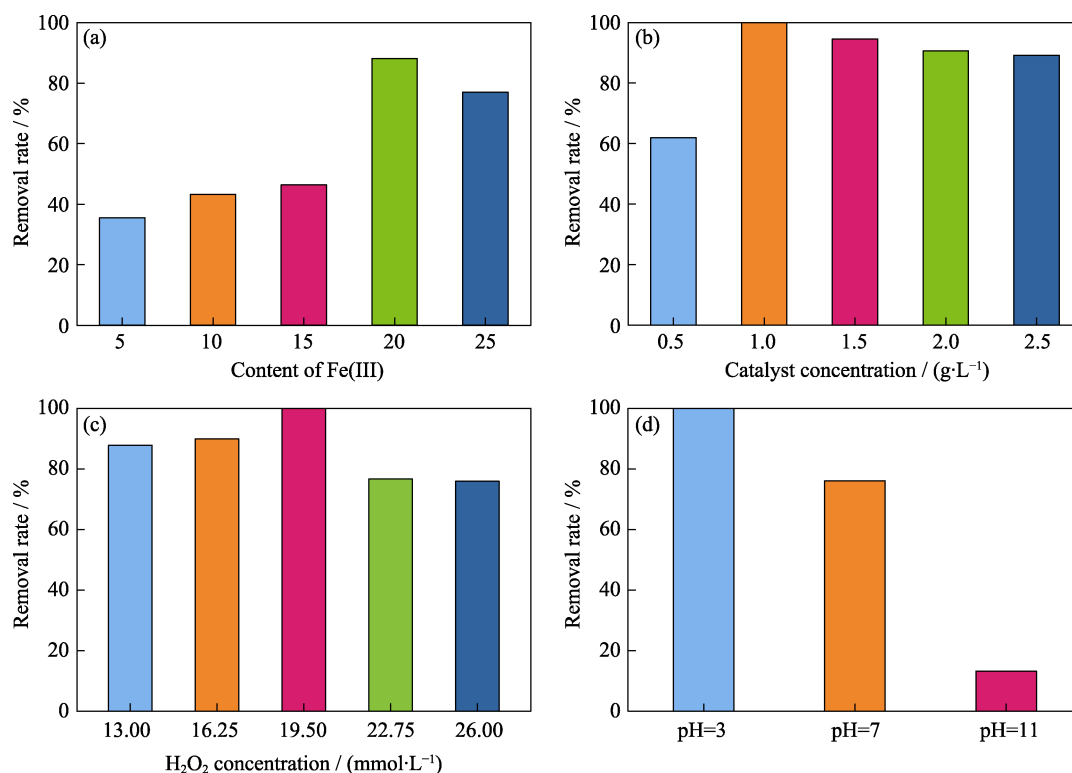


图 S3 不同苯酚去除效率的活性对比图

Fig. S3 Comparison of the activity of different phenol removal efficiency

(a) different proportions of Fe (III) ($C_0 = 5$ ppm); (b) Different catalyst dosages ($C_0 = 5$ ppm, 20% Fe (III)/rGO/ Bi_2MoO_6); (c) different amounts of hydrogen peroxide ($C_0 = 5$ ppm, 20% Fe (III)/rGO/ Bi_2MoO_6 , catalyst concentration: 1.0 g/L); (d) different pH ($C_0 = 5$ ppm, 20% Fe (III)/rGO/ Bi_2MoO_6 , catalyst concentration: 1.0 g/L, $\text{H}_2\text{O}_2 = 19.5$ mmol/L) * ppm=mg/L

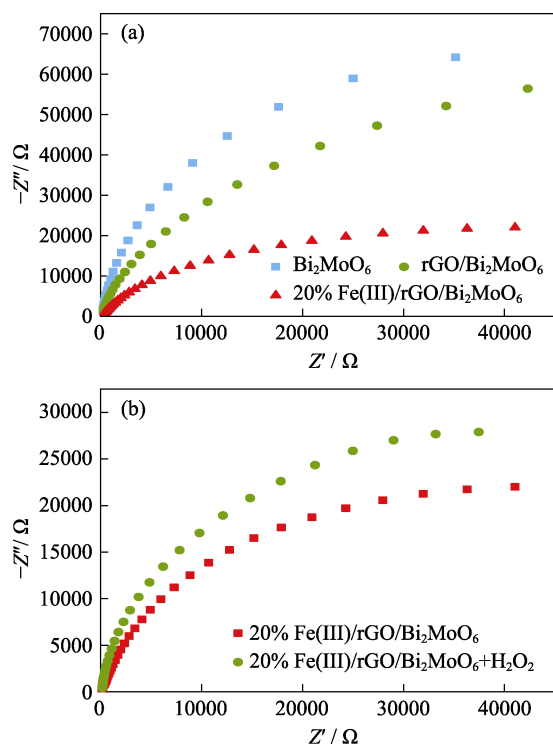


图 S4 (a, b)不同催化剂的电化学阻抗谱; (b) Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 和加入 H₂O₂ 的电化学阻抗谱

Fig. S4 (a) EIS of different photocatalyst composites; (b) EIS of Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ and Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ + H₂O₂

Fe(III)的含量为 20%, 催化剂浓度为 1.0 g/L, H₂O₂ 的浓度为 19.5 mmol/L, pH 为 3 时, Fe(III)/rGO/Bi₂MoO₆ 复合催化剂在光催化-芬顿体系中对苯酚的降解效率达到最佳。

图 S4 (a,b)为复合催化剂以及加入 H₂O₂ 后的阻抗谱, rGO 复合后阻抗环变小, 说明 rGO 有助于光

生载流子的快速迁移。引入 Fe(III)后阻抗环半径进一步减小, 说明 Fe(III)会进一步消耗电子, 减少光生载流子复合。引入 rGO 和 Fe(III)使其具有更强的分离和转移光生电子空穴的能力(图 S4(a))。加入 H₂O₂ 后, 电子会与 Fe(III)反应, 阻抗环变大(图 S4(b))。通过电化学测试发现, rGO 和 Fe(III)对 Bi₂MoO₆ 的协同作用可以有效地增强光生载流子的分离和转移, 促进光催化性能; 芬顿反应则可以快速消耗光生电子, 促进 Fe 的循环, 从而实现光催化-芬顿协同。

参考文献:

- [1] ZHANG H, LÜ X J, LI Y M, *et al.* P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 2010, **4**: 380–386.
- [2] MENG X C, ZHANG Z S. Plasmonic ternary Ag-rGO-Bi₂MoO₆ composites with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. *Journal of Catalysis*, 2016, **344**: 616–630.
- [3] HU J S, LI J, CUI J F, *et al.* Surface oxygen vacancies enriched FeOOH/Bi₂MoO₆ photocatalysis-Fenton synergy degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**: 121399.
- [4] YUE D T, QIAN X F, KAN M, *et al.* A metal-free visible light active photo-electro-Fenton-like cell for organic pollutants degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **229**: 211–217.
- [5] CAI C, ZHANG Z Y, LIU J, *et al.* Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe₂O₄ for the degradation of Orange II in water. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, **182**: 456–468.
- [6] HU J S, ZHANG P F, CUI J F, *et al.* High-efficiency removal of phenol and coking wastewater via photocatalysis-Fenton synergy over a Fe-g-C₃N₄ graphene hydrogel 3D structure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, **84**: 305–314.