

氧化锡/磁性纳米洋葱碳复合材料 光催化降解罗丹明 B 的研究

师倩莹, 张 静, 郭雨菲, 龚 浩, 张卫珂*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:为改善氧化锡(SnO_2)的光催化性能,扩大其在印染废水处理领域中的应用,采用简单的水热合成法制备了新型磁性可回收氧化锡/磁性纳米洋葱碳($\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$)复合材料。采用 SEM、XRD、XPS、UV-Vis DRS 和 FT-IR 等分析手段对复合材料进行了研究,并用磁滞回线确定了所制备复合材料的顺磁性。选择 10 mg/L 的罗丹明 B(RhB)作为典型的有机污染物来评价上述制备的复合材料的光降解效率。结果表明, $\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$ 比纯 SnO_2 具有更好的光催化活性。最后,根据物理化学和光催化性能,提出了所制备复合材料对 RhB 的降解机理。

关键词:氧化锡;磁性纳米洋葱碳;光催化;降解;罗丹明 B

中图分类号:TQ13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0241-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.049

Photocatalytic degradation of rhodamine B by SnO_2 /magnetic carbon nano-onions composite

SHI Qian-ying, ZHANG Jing, GUO Yu-fei, GONG Hao, ZHANG Wei-ke*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A novel magnetically retrievable SnO_2 /magnetic carbon nano-onions ($\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$) composite is synthesized via a simple hydrothermal method, aiming to improve the photocatalytic performance of SnO_2 and expand its application in the field of printing and dyeing wastewater treatment. The characteristics of the as-prepared materials are explored by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible light diffuse reflection (UV-vis DRS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques, and the paramagnetic nature is determined by hysteresis loops measurements. Rhodamine B with a concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ is chosen as typical organic pollutant to evaluate the photodegradation efficiency of the as-prepared composite. The results indicate that $\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$ have a superior performance on photocatalytic activity than pure SnO_2 . A possible mechanism for the materials to degrade rhodamine B is proposed based on the physic-chemical and photocatalytic properties.

Key words: SnO_2 ; magnetic carbon nano-onions; photocatalytic; degradation; rhodamine B

目前,全球水污染问题都很严峻。每年约有 4 200 多亿 m^3 的污水排入江河湖海,造成 5.5 万亿 m^3 淡水被污染,大于全球径流总量的 14%^[1]。其中,工业废水的排放量大量增加^[2],印染和纺织行业排放的染料废水是我国工业废水的主要组成部分^[3]。据估计,每年约有 28 万 t 纺织染料通过纺织废水排放^[4]。由于有些染料带有毒性和致癌性,如若这些纺织废水处理不当而排放到接收水体时,将会严重污染水环境进而危害人体健康^[5-6]。罗丹明 B(RhB)作为印染废水中一种常用的有机染料,废水释放大,严重污染水体^[7]。研究 RhB 的降解对

于研究印染废水的处理有较大意义。常用的印染废水处理方法有物理法、生物降解和化学法^[8-9]。光催化法是一种利用光能便可高效降解有机染料的低成本环保方法,吸引了许多学者进行研究^[10]。

氧化锡(SnO_2)是一种 *n* 型宽带隙(在 300 K 时为 3.6 eV)的半导体^[11],具有成本低、易制造、低毒性和高热稳定性等优点,是一种优良的光催化剂^[12-13]。但其带隙较宽并在可见光范围内的吸收程度很低,为了提高其在可见光下的光催化性能,通常采用表面形貌改性与其他半导体氧化物复合、与金属元素或非金属元素掺杂^[14-15]等手段。Shyamala

收稿日期:2021-03-16;修回日期:2021-05-27

作者简介:师倩莹(1996-),女,硕士生,研究方向为光催化材料,756711713@qq.com;张卫珂(1981-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料与纳米结构对环境污染物的检测与治理,通讯联系人,zhangweike@tyut.edu.cn。

等^[16]通过简单的化学方法合成了还原的氧化石墨烯/SnO₂ 复合材料,并研究了该材料在紫外和可见光下光催化降解 RhB 的性能。Tajima 等^[17]用溶胶-凝胶法制备了 SnO₂/氧化石墨烯纳米复合材料,该材料在可见光下降解 RhB 显示出高活性。Seema 等^[18]制备了石墨烯/SnO₂ 复合材料,这种材料在可见光照射下可将有机染料亚甲基蓝迅速且完全降解。此外,为了解决光催化剂在水中的回收问题,通常采用与磁性材料复合的方式,常见的磁性材料有 Fe₃O₄、XFe₂O₄ 型化合物(X 指金属元素)、含磁性金属颗粒的其他化合物等^[19-20]。磁性纳米洋葱碳(MCNOs)是内包磁性金属颗粒的纳米洋葱碳,具有良好的饱和磁化强度和电子传导特性、优秀的非线性光学性能和紫外线吸收性能等优点,易于实现催化剂的回收、再生;实现光生载流子的迅速迁移,提高量子效率;实现催化剂对光谱的全面利用^[21]。将常见的光催化材料与 MCNOs 复合不仅使光催化材料具有磁性,回收利用更加方便,同时还大大增强了材料在可见光下的光催化性能。Panich 等^[22]用气相沉积法制得了 MCNOs,课题组还通过水热法制备了钨酸铋/MCNOs 复合材料,同时研究了制备样品降解有机污染物的光催化活性^[23]。Zhang 等^[24]用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/MCNOs 复合材料,并研究了该材料在可见光下降解 RhB 的性能。

综上所述,为提高 SnO₂ 的可见光响应,为了使光催化材料的回收操作更便捷,本文通过水热法制备了 SnO₂/MCNOs 复合材料,并对该材料的组成和微观结构及在可见光条件下光催化降解 RhB 的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与主要仪器

结晶四氯化锡(SnCl₄·5H₂O),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;MCNOs,山西中兴环能科技有限公司;乙二胺四乙酸二钠、对苯醌,AR,天津大茂化学试剂厂;无水乙醇、异丙醇、RhB,AR,天津市致远化学试剂有限公司。

电子天平,CP114,常州奥豪斯仪器有限公司;恒温磁力搅拌器,HJ-3 型,常州国华电器有限公司;电热鼓风干燥箱,DHG-9015A 型,上海一恒科学仪器有限公司;台式高速离心机,TG16-WS,长沙湘离心机仪器有限公司;氙灯光源,CEL-HXF300,北京中教金源科技有限公司;紫外-可见分光光度计,UV-2800A,尤尼柯仪器有限公司;X 射线衍射仪

(XRD),DX-2700X,丹东方圆仪器有限公司;扫描电子显微镜,JSM-6700,日本电子公司;比表面积分析仪(BET),Quadrator SI,美国康塔仪器公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR),Nicolet iS¹⁰,南京利尔实验仪器设备有限公司;X 射线光电子能谱仪(XPS),Amicus Budget,岛津国际贸易有限公司;磁滞回线测定仪(VSM),FD-BH-1,天心科教仪器有限公司;电化学工作站,CH1760E,辰华仪器公司。

1.2 SnO₂/MCNOs 复合材料的制备

通过水热法制备 SnO₂/MCNOs 复合材料:首先,将 1.753 g SnCl₄·5H₂O 溶解在 30 mL 去离子水中,40 kHz 条件下超声 5 min。分别添加 MCNOs 质量百分比为 2%、3%、4%、5%、6% 的 MCNOs 至上述悬浮液中,40 kHz 条件下超声 30 min。将悬浮液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中,并在 140℃ 的烘箱中加热 24 h。高压釜自然冷却至室温后,用无水乙醇和去离子水连续洗涤浅灰色沉淀。最后,产物在 60℃ 下干燥 8 h,得到 SnO₂/MCNOs 复合材料。为了比较,还以相同的方法制备了纯 SnO₂ 光催化剂。

1.3 降解实验

通过在可见光照射下降解 RhB(10 mg/L)评估所制备样品的光催化性能。反应系统以带有 420 nm 紫外光滤波片的 300 W 氙灯为光源,将装有反应混合物的烧杯置于光源下方 10 cm 处,将反应体系在冷却水循环系统中冷却以保持温度恒定,用磁力搅拌器连续搅拌反应混合物。具体操作步骤:向 10 mg/L RhB 溶液中加入适量的光催化剂,将悬浮液在黑暗无光条件下超声 10 min;在黑暗无光条件下磁力搅拌,每隔 10 min 取 1 次样测吸光度,直到吸附-脱附平衡;然后点亮氙灯,每隔 20 min 取 1 次样测吸光度,总光照时长为 120 min;每次取出的样品需用 0.25 μm 的滤头过滤,以除去残留于溶液中的光催化剂;最后用紫外-可见分光光度计测定各样品在固定波长下的吸光度。通过式(1)计算光催化降解效率:

$$D\% = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_0 和 A_0 分别为初始浓度和初始吸光度; C_t 和 A_t 分别为 t 时刻的溶液浓度和吸光度。

2 结果与讨论

2.1 显微结构及相分析

本实验通过 SEM 研究了 SnO₂、MCNOs 和

SnO₂/MCNOs 复合物的微观形态,结果如图 1 所示。图 1(a)是放大 2 万倍的 MCNOs 扫描电镜图,从图可看出 MCNOs 是粒径约为 200 nm 的球形颗粒,且颗粒边缘清晰。图 1(b)是放大 4 万倍的 SnO₂ 扫描电镜图,从图可看出 SnO₂ 是粒径约 40 nm 的球形颗粒,且边缘不清晰。这些球形颗粒团聚成形状大小均不规则的大颗粒。大颗粒表面粗糙,尤其在大颗粒侧面可见因小颗粒团聚而形成的波浪边缘。图 1(c)是放大 2 万倍的 SnO₂ 扫描电镜图,与图 1(a)放大倍数相同,可观察到 SnO₂ 与 MCNOs 2 种材料的形貌截然不同。团聚的 SnO₂ 颗粒很厚,表面看不出明显的球状颗粒。图 1(d)是放大 7 000 倍的 SnO₂/MCNOs 复合物扫描电镜图,从中可以看出在不规则的大颗粒表面有许多边缘清晰的粒径约为 200 nm 的小球。这些图可以表明在 SnO₂/MCNOs 复合物中 MCNOs 紧密围绕在 SnO₂ 周围。说明复合物制备过程中将混合的悬浮液超声 30 min,可将 MCNOs 与锡源充分接触并混合,而后再在水热合成过程中进一步紧密结合。MCNOs 具有超导性,这样的分布形式有利于 SnO₂ 产生的光生电子转移到 MCNOs 表面,从而抑制电子-空穴对的复合,进一步提升光催化性能^[25]。

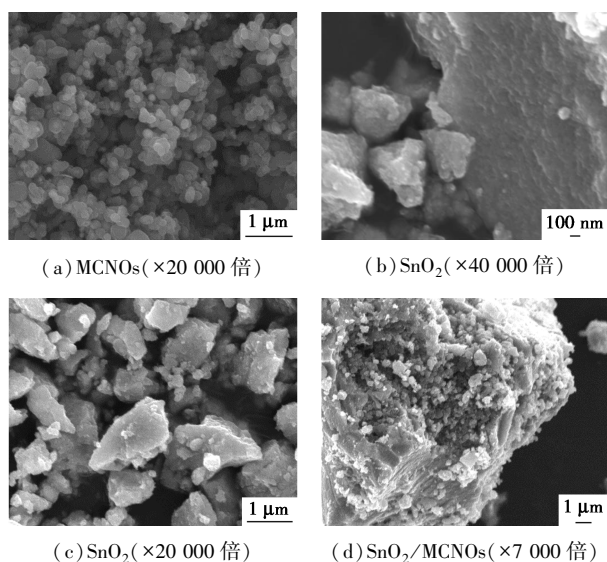


图 1 MCNOs、SnO₂ 和 SnO₂/MCNOs 复合物的 SEM 图像

本实验通过 XRD 研究了 SnO₂、MCNOs 和 SnO₂/MCNOs 复合物的相组成和晶体结构。3 种材料衍射图谱如图 2 所示。MCNOs 在 $2\theta = 26.4^\circ$ 处出现了明显的衍射峰,这与石墨晶格平面(002)一致,表明 MCNOs 高度石墨化。在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.8° 、 76.3° 附近也有衍射峰,这说明石墨化碳中有纳米

Fe-Ni 合金催化剂^[26],正因如此 MCNOs 有顺磁性。SnO₂ 和 SnO₂/MCNOs 复合物在 $2\theta = 26.4^\circ$ 、 33.9° 、 37.9° 、 51.8° 附近有衍射峰,可被标记为 SnO₂ 的(110)、(101)、(200)、(211)晶面,对应的 PDF 编号为 JCPDS41-1445,其中 $a = 0.4738 \text{ nm}$, $b = 0.4738 \text{ nm}$, $c = 0.3187 \text{ nm}$ ^[27]。所以所制得的 SnO₂ 的空间群是 P42/mnm (136) 四方晶系的金红石结构^[28]。但是衍射峰较弱,说明结晶度不是很高。具体比较 SnO₂/MCNOs 复合物与其他 2 种单体的 XRD 图谱可知,复合物的衍射图谱与 SnO₂ 单体衍射图谱大体相同,说明复合物中主体为 SnO₂。而不能明显观察到复合物中 MCNOs 的单体衍射峰,这可能是由于 SnO₂ 和 MCNOs 的主体衍射峰所对应的角度特别接近,所以大量的 SnO₂ 里复合的少量 MCNOs 的衍射峰可能被覆盖。仔细观察可见 SnO₂/MCNOs 复合物在 $2\theta = 44.5^\circ$ 至 51.8° 之间比 SnO₂ 多一些很弱的峰,这很有可能是 MCNOs 中的 (Fe, Ni) 合金所导致的。这一结果表明了复合物中是有 MCNOs 存在的。

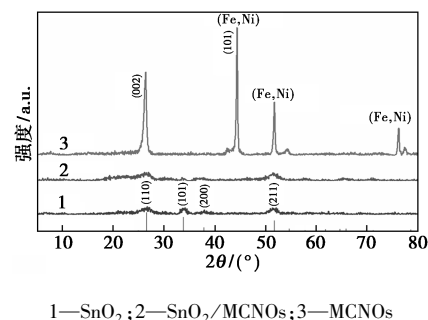


图 2 SnO₂、MCNOs 和 SnO₂/MCNOs 复合物的 XRD 图谱

本实验用 XPS 研究了 SnO₂ 和 SnO₂/MCNOs 复合物的表面元素和化学状态,结合能通过 C 1s (284.6 eV) 校准,结果如图 3 所示。从图 3(a)的全扫描光谱可知,SnO₂/MCNOs 复合物显示了 Sn、O 和 C 3 种元素,由于 Fe、Ni 含量很少所以没有明显观察到。而 SnO₂ 中检测到 C 元素是由于外部杂质所致。图 3(b)显示 SnO₂/MCNOs 复合物中结合能 496.03 和 487.63 eV 处,分别为 Sn 3d_{3/2} 和 Sn 3d_{5/2} 的峰位置^[29],2 个峰的间距为 8.4 eV,与 SnO₂ 纳米颗粒的 Sn 3d_{3/2} (495.63 eV) 和 Sn 3d_{5/2} (487.23 eV) 峰间距相同,说明复合物有 SnO₂ 存在^[30]。与 SnO₂ 纳米颗粒的 Sn 3d_{5/2} 峰位置 (487.23 eV) 相比,SnO₂/MCNOs 复合物的结合能向高处移动了 0.4 eV,这是因为 SnO₂/MCNOs 之间存在相互作用或形成了特

定的化学键。图 3(c) 显示 SnO₂/MCNOs 复合物中 O 1s 结合能为 531.82 和 532.11 eV, 并共同形成 532.03 eV, 比 SnO₂ 纳米颗粒的结合能 531.16 和 531.96 eV 并共同形成的 531.78 eV 更高, 同样说明 SnO₂/MCNOs 之间存在相互作用或者形成了特定的化学键。其中 SnO₂ 纳米颗粒的结合能符合 Das 等^[31] 研究的 SnO₂ 在高分辨率下 O 1s 光谱的结合能, 证明了 SnO₂ 制备成功。SnO₂/MCNOs 复合物的分辨率 C 1s 光谱如图 3(d) 所示, 结合能 284.76 eV

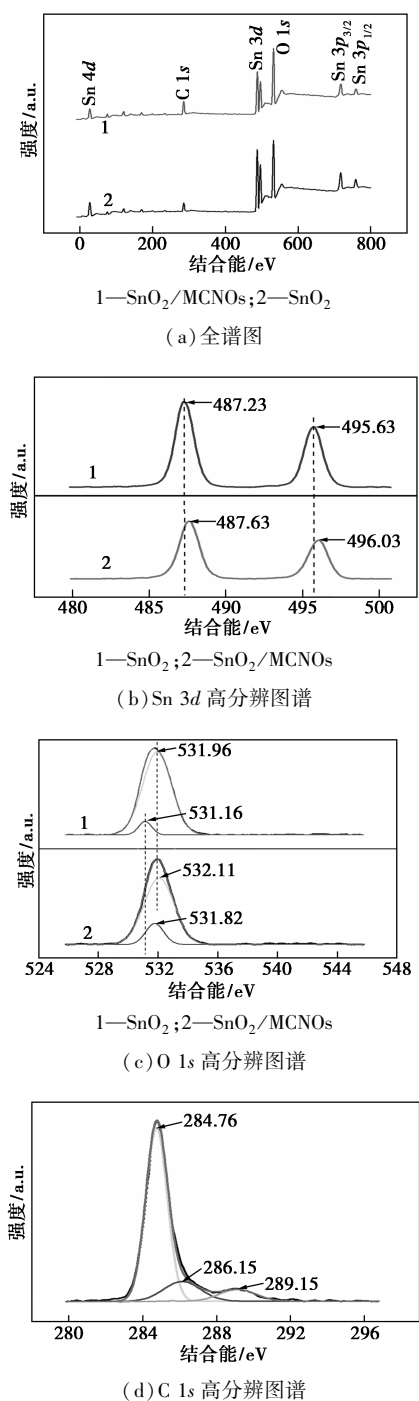


图 3 SnO₂/MCNOs 复合物和 SnO₂ 的 XPS 光谱

为 MCNOs 的 sp² 杂化, 286.15 eV 说明含有 C—O 键, 289.15 eV 说明含有 C=O 键^[32]。这 2 种化学键可能是 MCNOs 本来具有的^[33], 也可能是 MCNOs 与 SnO₂ 中的氧原子间作用所致^[34]。复合物与单体相比的峰发生偏移及复合物中含有 C 的相关化学键这些结果表明, SnO₂ 与 MCNOs 的复合是化学合成而不是物理合成。

MCNOs 和 SnO₂/MCNOs 复合物的磁滞回线 (M-H 曲线) 如图 4 所示。从图 4(a) 中可看出, 二者的曲线都为“S”型, 这说明 MCNOs 和 SnO₂/MCNOs 复合物都有超顺磁性^[35]。MCNOs 和 SnO₂/MCNOs 复合物的饱和磁化强度 (M_s) 值分别为 69.4 和 10.4 emu/g。SnO₂/MCNOs 复合物的 M_s 值与 MCNOs 相比显著降低, 是因为非磁性物质 SnO₂ 的加入^[36]。如图 4(b) 所示, 在外磁场作用下, 制备的复合材料具有良好的磁选性, 实现了光催化剂和含有机物的污染物溶液快速分离。因此, SnO₂/MCNOs 复合物可作为有效的磁性材料。

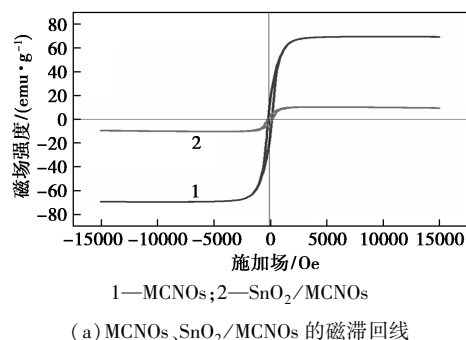


图 4 MCNOs、SnO₂/MCNOs 复合物的磁滞回线及 SnO₂/MCNOs 复合物的磁性分离效果图

SnO₂/MCNOs 复合物和 SnO₂ 的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS 图谱) 如图 5 所示。SnO₂ 的吸收边缘约为 415 nm, SnO₂/MCNOs 复合物的吸收边缘明显红移, 约为 467 nm。且 SnO₂/MCNOs 复合物在波长 420 nm 以上可见光区范围内对光的响应整体增强, 可以提高对太阳光的利用率, 这与添加了黑色的 MCNOs 使复合材料颜色加深有关。

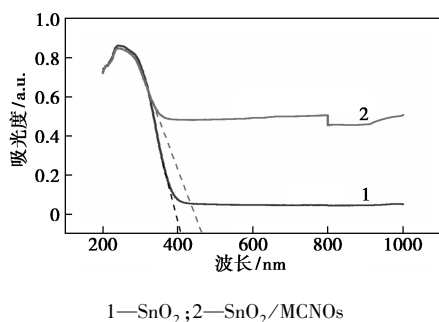


图 5 $\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$ 复合物和 SnO_2 的紫外-可见漫反射光谱

半导体的禁带宽度可以通过式(2)进行计算:

$$E = hc/\lambda \approx 1240/\lambda \quad (2)$$

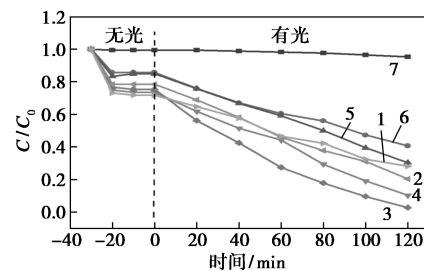
其中: E 为禁带宽度; h 为普朗克常量,为 6.626×10^{-34} J/s; c 为光速,为 3×10^8 m/s; λ 为极限吸收波长。

利用该公式估算样品的禁带宽度(E_g), $\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$ 复合物和 SnO_2 的带隙值分别为 2.65 和 2.99 eV。MCNOs 的引入使 SnO_2 的带隙变窄,从而有利于对光的捕获,整体上复合物的光催化性能得到改善。

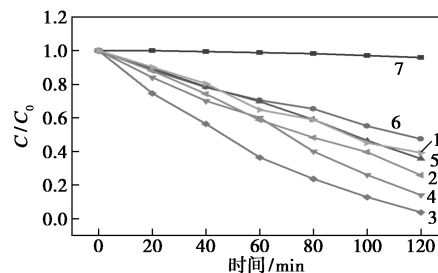
2.2 光催化活性及稳定性分析

RhB 是印染废水中一种常见的有机染料,化学性质稳定,不易被生物降解。本实验研究了不同配比的 $\text{SnO}_2/\text{MCNOs}$ 复合物对 10 mg/L 的 RhB 光催化性能的影响,整个过程由 30 min 黑暗条件下的暗反应阶段和模拟可见光照射 2 h 的光反应阶段组成。图 6(a) 显示了不同配比的复合物催化降解 RhB 的暗反应阶段和光反应阶段的整个过程。在暗反应 30 min 后,反应体系达到吸附-脱附平衡状态。图 6(b) 显示了不同配比的复合物催化降解 RhB 的光反应阶段。可以从图中看出,在光反应阶段,不同配比的复合物降解效率有明显差异。不同配比的复合物光催化降解 RhB 的反应动力学拟合如图 6(c) 所示。含 MCNOs 质量百分数为 4% 的复合材料的反应速率是纯 SnO_2 的 2.62 倍。从图 6(a) 和图 6(b) 可以看出,无光催化剂添加的 RhB 在可见光照射下几乎没有降解,非常稳定。同 MCNOs 复合后的 SnO_2 与纯 SnO_2 相比,光催化效率显著提高。其中含 MCNOs 质量百分数为 4% 的复合物降解率最高,为 96.36%。随着 MCNOs 含量的持续增加,复合物的光催化性能呈现出先增大后减小的趋势。这可能是因为起初 MCNOs 的引入与 SnO_2 之间形成了异质结,提高了复合物的降解性能^[37]。结合

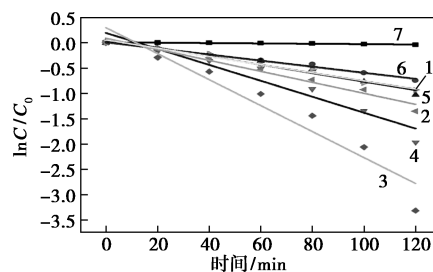
复合物扫描电镜图的分析,这一现象也可能是因为适量的 MCNOs 存在于 SnO_2 表面会促进电子-空穴对的分离,但过量的 MCNOs 可能会过多占据 SnO_2 表面,从而阻碍 SnO_2 对可见光的响应。同时,过量的 MCNOs 有高重组率,可能成为组合中心而不是电子通道,无法抑制电子-空穴对的结合,从而导致降解率降低^[38]。



(a) 整个过程



(b) 光反应阶段



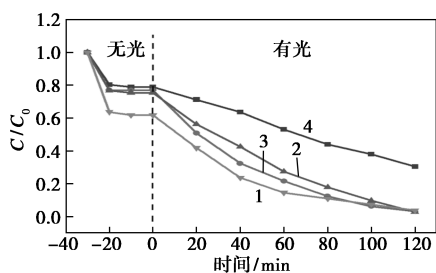
(c) 动力学曲线

1— $\text{SnO}_2+6\%$ MCNOs; 2— $\text{SnO}_2+5\%$ MCNOs;
3— $\text{SnO}_2+4\%$ MCNOs; 4— $\text{SnO}_2+3\%$ MCNOs;
5— $\text{SnO}_2+2\%$ MCNOs; 6— SnO_2 ; 7—RhB

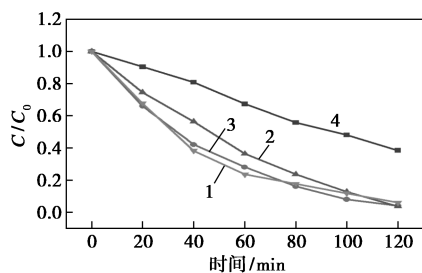
图 6 不同配比的光催化剂对 RhB 的光催化降解性能

本实验以含 MCNOs 质量百分数为 4% 的复合物为光催化剂,研究了光催化剂的投加量对 10 mg/L 的 RhB 光催化性能的影响,其结果如图 7 所示。图 7(a) 显示了不同投加量的光催化剂催化降解 RhB 的暗反应阶段和光反应阶段的整个过程。图 7(b) 显示了不同投加量的光催化剂催化降解 RhB 的光反应阶段。可以更直观地看出在模拟可见光照射条件下不同投加量的光催化剂光降解效率的区别。当光催化剂的投加量为 0.3 g/L 时,降解率为 61.54%。

而投加量加到 0.5 g/L 时,降解率增加到 96%。这是因为在可见光条件下,SnO₂ 产生可以降解 RhB 的羟基自由基(·OH)和过氧自由基(O₂⁻·),投加量增加,产生的两种自由基也就增加,降解效率便随之增长^[39]。继续增加投加量,降解效率再无明显变化,甚至加至 0.9 g/L 时,降解效率有些许下降趋势。这可能是因为过量的光催化剂会使光线产生漫反射,使光能利用率降低,从而使降解效率不易提升^[40]。考虑到经济因素,选用 0.5 g/L 为该光催化剂的最佳投加量。



(a) 整个过程



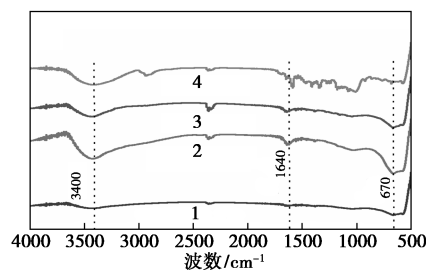
(b) 光反应阶段

1—0.9 g/L; 2—0.7 g/L; 3—0.5 g/L; 4—0.3 g/L

图 7 不同投加量的光催化剂对 RhB 光催化降解整个过程及光反应阶段的影响

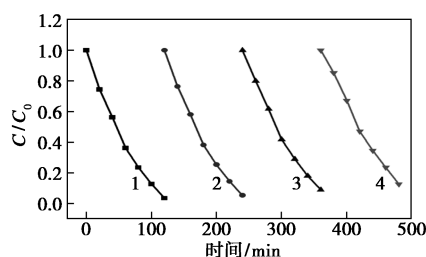
光催化剂的稳定性是评价材料质量的重要因素。本实验通过 SnO₂/MCNOs 复合物的红外谱图以及对 RhB 的光催化降解效果两方面分析了光催化剂的稳定性。如图 8(a) 所示,催化剂在 3 400 和 1 600 cm⁻¹ 位置的吸收峰是 O—H 键的伸缩振动^[41]。670 cm⁻¹ 位置的吸收峰是 Eu 型的 SnO₂ 中非对称 O—Sn—O 的伸缩振动^[42]。吸附平衡后的光催化剂的红外谱图受 RhB 的影响,1 400~1 500 cm⁻¹ 的峰增强,而 4 次循环后此范围内的峰又恢复至与未参与反应的光催化剂差不多,且整体红外谱图与未参与光催化反应的催化剂红外谱图相比,无明显的化学键变化,说明 SnO₂/MCNOs 复合物具有较高稳定性。该催化剂对 RhB 降解的重复实验结果如图 8(b) 和图 8(c) 所示。经过 4 次循环后,光降解 RhB 的效率下降不是很明显,说明 SnO₂/

MCNOs 复合物相对稳定。



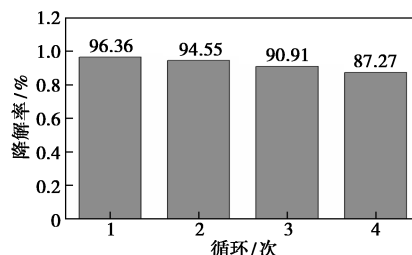
1—光催化剂; 2—吸附平衡催化剂;
3—循环 4 次催化剂; 4—RhB

(a) FT-IR



1—1 次; 2—2 次; 3—3 次; 4—4 次

(b) SnO₂/MCNOs 复合物的循环光反应效果

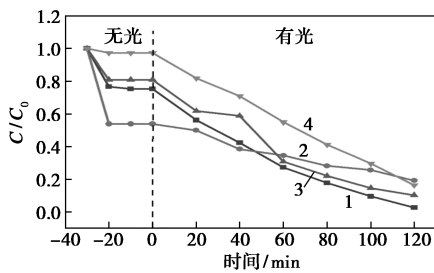


(c) 循环降解率

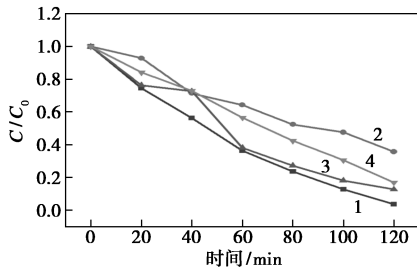
图 8 SnO₂/MCNOs 复合物的循环使用性能

2.3 光催化降解机理

为了研究在可见光下 SnO₂/MCNOs 复合物催化降解 RhB 的机理,本实验添加了不同的捕获剂来进行自由基捕获实验。乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)用于捕获空穴(h⁺)、异丙醇(IPA)用于捕获·OH、苯醌(BQ)用于捕获 O₂⁻·。图 9 显示了添加抑制剂后的降解效果。因为添加的抑制剂对 RhB 会有一定的吸附作用,如图 9(a) 无光阶段所示,所以主要研究在光催化阶段的影响,见图 9(b)。加入 EDTA-2Na 后影响是最大的,降解率从 96.4% 降到了 64.2%,下降了 32%。加入 BQ 的影响次之,降解率降到了 83.1%。而加入 IPA 的影响是最小的,降解率下降至 87.3%,下降了不足 10%。这表明在 SnO₂/MCNOs 复合物光催化降解 RhB 的过程中,起主要降解作用的是空穴,降解作用较弱的是 O₂⁻·,而降解作用最弱的是·OH。



(a) 吸附-降解效果图



(b) 降解效果图

1—SnO₂; 2—加 EDTA-2Na; 3—加 IPA; 4—加 BQ

图9 添加不同抑制剂降解 RhB 的效果图

为了更好地研究光催化降解实验的过程, 本实验对 RhB 降解过程中不同时间的产物进行了紫外-可见光扫描, 其 UV-Vis DRS 如图 10 所示。随着光照时间的增长, 反应物的主峰逐渐向左移, 出现蓝移现象。反应物的峰也越来越低, 这是因为 RhB 在降解中发生了脱甲基反应^[43]。说明 RhB 通过化学反应分解成了其他小分子产物, 而反应体系内没有了有机污染物 RhB。

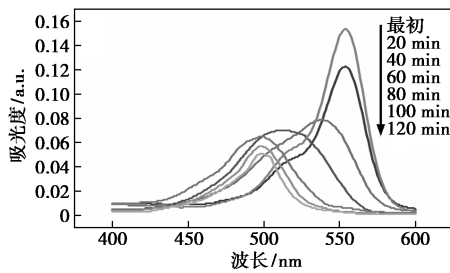


图10 RhB 降解产物的紫外-可见光谱图

基于以上结果, 推断可见光下 SnO₂/MCNOs 复合物催化降解 RhB 的机理可能如图 11 所示。当光催化剂被光照射时, 吸收了比光催化剂禁带宽度高的能量后, SnO₂ 价带上的电子便会受激发而跃迁到导带上, 价带上就产生了空穴。由于 MCNOs 具有超导电性, 被激发到导带上的电子会进一步迁移至 MCNOs, 这更加抑制了电子-空穴对的复合^[25]。被激发的电子与溶液中 O₂ 发生反应, 生成 ·O₂⁻。·O₂⁻ 又与 H₂O 发生反应, 生成 ·OH。而空穴可以与水中的

OH⁻ 反应, 也生成 ·OH^[44]。溶液中的 ·O₂⁻ 和 ·OH 这些高活性基团具有强氧化性, 可以与 RhB 发生反应, 使 RhB 降解, 这就是可能存在的反应机理。

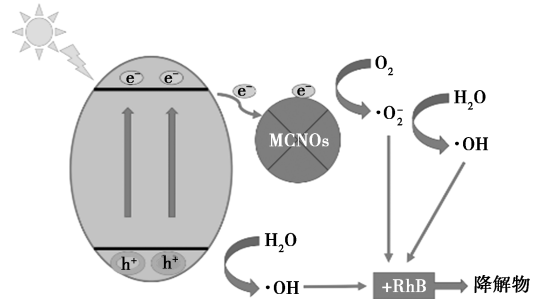


图11 光催化降解 RhB 的机理示意图

3 结论

(1) 通过 SEM、XRD、XPS、VSM 等表征证实了水热合成法成功制备了可磁性回收的 SnO₂/MCNOs 复合物。

(2) 通过 UV-Vis DRS 表征说明 SnO₂/MCNOs 复合物与 SnO₂ 相比吸收边界发生红移, 对可见光响应增强, 带隙变窄。说明复合物的光催化性能得到改善。

(3) 通过模拟可见光下 SnO₂/MCNOs 复合物催化降解 RhB 的实验, 说明了 SnO₂/MCNOs 复合物与 SnO₂ 相比降解效率得到明显改善, 并确定了复合物中含 MCNOs 的质量百分比为 4% 的复合物降解效率最高, 当投加量为 0.5 g/L 时, 降解效率为 96.36%。通过循环实验说明了所制备的光催化剂有良好的稳定性。

(4) 通过添加抑制剂说明在可见光下 SnO₂/MCNOs 复合物催化降解 RhB 的过程中, 参与反应的基团为空穴、O₂⁻·、·OH, 但起到主要作用的是空穴。通过 RhB 降解产物的 UV-Vis DRS 表明 RhB 发生了降解, 并阐述了一种可能存在的降解过程。

参考文献

- [1] 张珈琪. 环保在我身边[J]. 环境教育, 2017, (Z1): 68.
- [2] Wang R, Jin X, Wang Z, et al. A multilevel reuse system with source separation process for printing and dyeing wastewater treatment: A case study[J]. Bioresource Technology, 2017, 247: 1233-1241.
- [3] 卢雅雅, 秦嘉玲, 杨圩. 关于印染废水处理方法的综述[J]. 山东化工, 2020, 385(15): 75-76.
- [4] Asghar A, Raman A A, Daud W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 87: 826-838.

- [5] Turhan K, Durukan I, Ozturkcan S A, *et al.* Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(3): 897-901.
- [6] Ozturk E, Karaboyaci M, Yetis U, *et al.* Evaluation of integrated pollution prevention control in a textile fiber production and dyeing mill [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 88(1): 116-124.
- [7] Han Z A, Yi B, Yue W A, *et al.* Construction of BiVO₄ microspheres sensitized TiO₂ NTAs for the enhanced photocatalytic mineralization of organic dyes [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13433-13441.
- [8] Reinhard L M. Perfluorochemicals in water reuse [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1541-1547.
- [9] Thiam A, Sires I, Brillas E. Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton [J]. *Water Research*, 2015, 81: 178-187.
- [10] Yang Y, Jin H, Zhang C, *et al.* Nitrogen-deficient modified P—Cl co-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 821: 153439.
- [11] Bhattacharjee A, Ahmaruzzaman M. Photocatalytic-degradation and reduction of organic compounds using SnO₂ quantum dots (via a green route) under direct sunlight [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(81): 66122-66133.
- [12] Guan M, Zhao X, Duan L, *et al.* Controlled synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and the influence on photocatalysis properties [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(11): 114303.
- [13] Jiang H, Wang R, Wang D, *et al.* SnO₂/diatomite composite prepared by solvothermal reaction for low-cost photocatalysts [J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 1060.
- [14] Ai-Hamdi A M, Rinner U, Sillanpää M, *et al.* Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review [J]. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 2017, 107: 190-205.
- [15] Chen D, Huang S, Huang R, *et al.* Highlights on advances in SnO₂ quantum dots: Insights into synthesis strategies, modifications and applications [J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6(9): 462-488.
- [16] Shyamala R, Gomathi D L. Reduced graphene oxide/SnO₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of rhodamine B: Preparation, characterization, photosensitization, vectorial charge transfer mechanism and identification of reaction intermediates [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 748: 137385.
- [17] Tajima T, Goto H, Nishi M, *et al.* A facile synthesis of a SnO₂/graphene oxide nano-nano composite and its photoreactivity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 212: 149-154.
- [18] Seema H, Kemp K C, Chandra V, *et al.* Graphene-SnO₂ composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(35): 355705.
- [19] 马晓春, 徐广飞, 胡建成. SnO₂/Fe₃O₄ 磁性光催化微纳材料材料的制备与性能研究 [J]. *材料导报*, 2012, 26(20): 78-80.
- [20] Li J, Xiao Q, Li L, *et al.* Novel ternary composites: Preparation, performance and application of ZnFe₂O₄/TiO₂/polyaniline [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 108-114.
- [21] Zhou L, Enakonda L R, Harb M, *et al.* Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 208: 44-59.
- [22] Panich A M, Osipov V Y, Takai K. Diamagnetism of carbon onions probed by NMR of adsorbed water [J]. *Carbon*, 2015, 29(5): 392-397.
- [23] Zhang W, Wang J, Yang Y, *et al.* Novel magnetically retrievable Bi₂WO₆/magnetic carbon nano-onions composite with enhanced photoactivity under visible light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 531: 502-512.
- [24] Zhang Y, Zhang W, Yang K, *et al.* Carbon nano-onions (CNOs)/TiO₂ composite preparation and its photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2020, 146(4): 04020009.
- [25] Goclon J. Manipulation of structural and electronic properties of B-doped carbon nano-onions based on DFT modelling [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147267.
- [26] Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation [J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 707-709.
- [27] Wei Z, Zhou Q, Wang J, *et al.* Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoneedle-anchored NiO microsphere and its gas sensing performances [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(7): 1015.
- [28] Park M. The effect of morphological modification on the electrochemical properties of SnO₂ nanomaterials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 18(3): 455-461.
- [29] Wang Z. Low temperature processed complementary metal oxide semiconductor (CMOS) device by oxidation effect from capping layer [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 9617.
- [30] Yu P, Liu M, Gong H, *et al.* L-leucine templated biomimetic assembly of SnO₂ nanoparticles and their lithium storage properties [J]. *Scanning*, 2018, 2018: 1-8.
- [31] Das S, Kim D Y, Choi C M, *et al.* Structural evolution of SnO₂ nanostructure from core-shell faceted pyramids to nanorods and its gas-sensing properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 314(1): 171-179.
- [32] Chen H T, Pu X M, Gu M, *et al.* Tailored synthesis of SnO₂@graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic response [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17717-17722.
- [33] Hung M C, Yuan S Y, Hung C C, *et al.* Effectiveness of ZnO/carbon-based material as a catalyst for photodegradation of acrolein [J]. *Carbon*, 2014, 66: 93-104.
- [34] Tang Y B, Lee C S, Xu J, *et al.* Incorporation of graphenes in nanostructured TiO₂ films via molecular grafting for dye-sensitized solar cell application [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3482-3488.
- [35] Mehran E, Shayesteh S F, Nasehnia F. Investigation of structural and magnetic effects of cobalt doping in ZnFe₂O₄ nanoparticles [J]. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism*, 2016, 29(5): 1241-1247.

1 h 和通气 1.5 h 对生物沥滤进程有促进作用。

(2) 不通气条件下, 生物沥滤完成时间不同, 通气 1.5 h 完成生物沥滤需 7 d, 通气 1 h 完成生物沥滤需 10 d。

(3) 不同通气条件下, 污泥含固率升高速率和反应结束时铁含量不同。通气 1.5 h 时, 含固率平均升高速率最大, 达到 0.41%; Fe^{2+} 质量浓度最高, 为 200 mg/L; 过程中总铁质量浓度最低, 为 233 mg/L。均优于其他通气条件。

(4) 反应器通气后, 污泥中 S 和重金属含量增加, Fe 含量减少, 且随着 pH 降低变化幅度会降低。

参考文献

- [1] Liu F, Zhou L, Zhou J, *et al.* Improvement of sludge dewaterability and removal of sludge-borne metals by bioleaching at optimum pH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221/222 (30): 170-177.
- [2] 边耀至, 郑雄. 城市污水处理厂污泥的处理与处置分析[J]. *环境与发展*, 2019, 31(1): 84, 86.
- [3] 刘雪梅, 王宇航, 万娟娟, 等. 生物处理一体化装置在处理恶臭气体中的应用[J]. *现代化工*, 2017, 37(6): 166-169.
- [4] 刘建伟, 马文林, 黄力华. 城市污水处理厂除臭生物滤池运行效果及影响因素研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(12): 4-8.
- [5] 闫瑾. 生物淋滤法去除污泥中重金属的工艺参数优选研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [6] Son H J, Lee J H. H_2S removal with an immobilized cell hybrid reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(6): 2197-2203.
- [7] 周立祥, 王良梅. 污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(4): 504-506.
- [8] 孙津鸿, 张书廷, 姚艳. 活性污泥缓冲性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(1): 199-202.
- [9] 沈镭, 张太平, 贾晓珊. 利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌去除污泥中重金属的研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2005, 44(2): 111-115.
- [10] 王庭. 硫化物生物氧化为单质硫的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [11] 李志章. 生物法再生铁离子溶液脱除气体中硫化氢的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [12] 夏芳芳. 垃圾生物覆盖土对填埋气中 H_2S 的净化作用及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [13] 周立祥. 污泥生物沥浸处理技术及其工程应用[J]. *南京农业大学学报*, 2012, 35(5): 154-166.
- [14] Deneux Mustin S, Lartiges B S, Villemin G, *et al.* Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: An electron microscopic study on resin-embedded samples [J]. *Water Research*, 2001, 35(12): 3018-3024.
- [15] Zhou L X, Fang D, Wang S M, *et al.* Bioleaching of Cr from tannery sludge: The effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge [J]. *Environmental Technology*, 2005, 26(3): 277-284.
- [16] Fang D, Zhou L X. Effect of sludge dissolved organic matter on oxidation of ferrous iron and sulfur by acidithiobacillus ferrooxidans and acidithiobacillus thiooxidans [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2006, 171(1-4): 81-94.
- [17] 宋兴伟, 周立祥. 生物沥浸处理对城市污泥脱水性能的影响研究[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(10): 2012-2017.
- [18] 甘莉, 刘贺琴, 王清萍, 等. 氧化亚铁硫杆菌生物浸出污泥中的重金属离子[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10): 2617-2623.
- [19] 石超宏. 嗜酸性细菌生物浸出污泥重金属同时改善脱水性能方法及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [20] 向少云. 生物沥滤法对城市污泥中重金属去除及其对污泥脱水性能影响的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017. ■
- [36] Ren M, Sun Y, Xing H, *et al.* Magnetically separable $Fe_3O_4@C/BiOBr$ heterojunction for the enhanced visible light-driven photocatalytic performance [J]. *J Nanopart Res*, 2018, 20(10): 268.
- [37] Chen R, Wang H, Wu H, *et al.* $SrTiO_3/BiOI$ heterostructure: Interfacial charge separation, enhanced photocatalytic activity, and reaction mechanism [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 710-718.
- [38] Zhang G, Lin B, Qiu Y, *et al.* Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation by immobilizing CdSe nanocrystals on ZnCr-layered double hydroxide nanosheets [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(14): 4758-4765.
- [39] Adán C, Carbajo J, Bahamonde A, *et al.* Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO_2 and Fe-doped TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(3-4): 247-252.
- [40] Wu K, Gunaratne A, Gan R, *et al.* Relationships between cooking properties and physicochemical properties in brown and white rice [J]. *Starch-Starke*, 2017, 70(5-6): 1700167.
- [41] Lan Z A, Zhang G G, Wang X C. A facile synthesis of Br-modified $g-C_3N_4$ semiconductors for photoredox water splitting [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 192: 116-125.
- [42] Feng G, Shu F W, Song C F, *et al.* Synthesis and luminescence properties of SnO_2 nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 372(3-4): 451-454.
- [43] Lei P, Chen C, Yang J, *et al.* Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with H_2O_2 under visible-light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8466-8474.
- [44] Guan Q, Khan S, Wang Z, *et al.* The preparation, characterization of TiO_{2-x}/Ag_3PO_4 heterojunctions with enhanced photocatalytic visible-light performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 852: 156947. ■

(上接第 248 页)