

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.05.003

水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 复合纳米材料及其光催化性能

冯正宇, 张建宇, 毛辉麾

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过水热法合成磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 材料, 然后采用共沉淀法负载不同含量的 AgBr , 合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合微球; 通过 TEM, XRD, FT-IR 及 BET 等表征技术, 表征材料物理化学性质。在可见光条件下测试纳米复合材料催化降解罗丹明 B 的光催化活性。研究表明: 罗丹明 B 在 3 h 内降解率达到 90%。

关键词:四氧化三铁; 碳包覆; 碳量子点; 溴化银; 光催化

中图分类号: TQ 645.6

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2020)05-0017-10

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ Nano-Composites by Hydrothermal Treatment Method and Its Photocatalytic Properties Research

FENG Zhengyu, ZHANG Jianyu, MAO Huihui

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ nanocomposite microspheres were prepared by hydrothermal synthesis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ and then loaded with different contents of AgBr by coprecipitation method. The characterization techniques such as TEM, XRD, FT-IR and BET were used. The physical and chemical properties of the material were characterized. The photocatalytic activity of rhodamine B catalyzed by nanocomposites was tested under visible light conditions. Studies have shown that the degradation rate of rhodamine B reaches 90% within 3 h.

Key words: Fe_3O_4 ; carbon coated; carbon quantum dot; silver bromide; photocatalysis

工业发展和人口增长带来的环境污染问题是全球面临的最大挑战之一。改革开放以来, 工业快速

收稿日期: 2020-06-13。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21401014); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20140255)。

作者简介: 冯正宇(1992—), 男, 江苏沛县人, 硕士生。通信联系人: 毛辉麾(1981—), E-mail: maohuihui_beijing@126.com

引用本文: 冯正宇, 张建宇, 毛辉麾. 水热法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 复合纳米材料及其光催化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(5): 17-26.

发展,工业生产活动产生的环境污染,包括水污染、空气污染和土壤污染成为阻碍可持续发展的关键问题。其中,水污染问题尤为严重,水污染使得江河湖泊的水质量下降,饮用水量不断减少。在人均饮用水量远低于世界平均水平的中国,水污染问题亟待解决。工业污染、农业污染以及生活污染使得污染成分复杂,包含有机物和金属离子等污染物。这些有机物和金属离子造成水体富营养化,滋生大量微生物、水藻和水葫芦等生物,降低水体溶氧量。传统的水处理方法难以有效的除去水中的有机物,光催化技术可以有效的解决这个问题。光催化技术高效、操作简单、能耗低和环境友好无二次污染。现阶段的光催化技术可在一定程度上减少高浓度有机物的污染。光催化剂粒径不均一、低比表面、低分散性以及再回收仍然限制光催技术的发展。而磁性碳质纳米材料在生物医药、吸附以及光催化领域具有广阔的应用前景,能够很好的解决这类问题。磁性碳质纳米材料构建以 Fe_3O_4 和包覆碳层的核-壳杂化复合物^[1-2],从而避免因表面能过大而发生的团聚,增强催化剂的稳定性、分散性。同时,表面碳包覆层具有良好的可负载性,制备不同性能和用途的纳米复合材料^[3-4]。由于 Fe_3O_4 具有磁分离特性,碳包覆的磁性纳米碳质材料具有分离速度快、效果好、操作便捷、不会产生二次污染等优势^[5]。在材料表面通过离子交换法掺杂金属离子能够有效增强光催化性能。

本课题的研究核心是采用溶剂水热法制备具有均匀粒径的 Fe_3O_4 纳米微球,然后通过水热法,以可溶性淀粉为前体在其表面包覆一层富含碳量子点的碳质结构,合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米微球。最后,以硝酸银和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为原料,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米微球上负载 AgBr,成功制备不同 AgBr 负载量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料。在可见光下催化降解罗丹明 B 来评价 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料的光催化活性,并比较不同 AgBr 负载量的降解效率。

1 实验部分

1.1 实验仪器

100 mL 聚四氟乙烯内胆不锈钢水热反应釜,购于郑州豫华仪器制造有限公司;DHG-9035A 型鼓风干燥箱,购于上海鳌珍仪器制造有限公司;85-1B 型光化学反应仪,购于扬州大学城科教仪器有限公司;其他仪器为实验室常规操作仪器。

1.2 实验药品

乙二醇(AR)、无水乙酸钠(AR)均购于江苏强盛功能化学股份有限公司;六水合三氯化铁(AR)、无水乙醇(AR)、硝酸银(AR)、罗丹明 B(AR)均购于国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇-4000(CP)购于上海凌峰化学试剂有限公司;可溶性淀粉(AR)购于上海 Aladdin 试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(AR)购于上海润捷化学试剂有限公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品制备

1) 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备:取 1.35 g 六水合三氯化铁、40 mL 乙二醇、3.6 g 无水乙酸钠和 1.0 g 聚乙二醇-4 000 混合搅拌 30 min,形成咖啡色溶液,将溶液转移至聚四氟乙烯不锈钢反应釜内,200 °C 恒温反应 8 h,自然冷却至室温。使用磁分离技术将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子从溶液中分离,并用无水乙醇洗涤 3 遍,放入干燥箱中,80 °C 干燥 6 h,制得磁性 Fe_3O_4 纳米粒子。

2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米复合材料的制备:取 1.0 g 可溶性淀粉于 100 mL 烧瓶中,加入 40 mL 去离子水,60 °C 水浴,磁力搅拌 15 min。将所得溶液转移至 100 mL 烧杯中,并加入 0.3 g Fe_3O_4 纳米粒

子,超声分散 5 min。将混合物移入聚四氟乙烯内衬,放置于不锈钢高压反应釜中,190 °C 恒温加热 10 h,自然冷却至室温。小心除去溶液表面悬浮的碳杂质,并用磁分离技术分离,所得黑色固体颗粒用蒸馏水与乙醇各清洗 3 遍,将清洗后的黑色固体颗粒至于干燥箱中,60 °C 干燥 6 h,得到黑色的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米复合材料。

3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料的制备:称取 0.135 7 g AgNO_3 溶于 10 mL 去离子水中,称取 0.291 5 g CTAB 溶于 25 mL 体积分数为 80% 的乙醇溶液中。烧杯中加入 0.5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$,40 mL 无水乙醇,超声分散 30 min。将上述混合物中加入配制的 AgNO_3 溶液,加至 500 mL 烧瓶中,机械搅拌 2 h。保持搅拌的同时,向上述混合物中逐滴滴加配制的 CTAB 溶液,继续搅拌 2 h。搅拌结束后,磁分离得到黑色固体颗粒,用去离子水清洗多遍,再用乙醇水混合溶液快速清洗 1 遍,置于干燥箱中 60 °C 干燥 6 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -30 纳米复合材料。将获得的样品按照 AgBr 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 质量比分别命名为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -50。

1.3.2 样品表征

获得的样品分别用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM/EDS)、氮气吸附-脱附仪(BET)、X-射线光电子能谱分析(XPS)、X-射线粉末衍射分析(XRD)、紫外可见光吸收光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、振动样品磁强计(VSM)进行表征。

1.3.3 光催化实验

取 75 mg 样品放置于 100 mL 的 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中,暗反应 30 min 排除吸附作用对光催化数据的影响。接着在 250 W 的氙灯照射下进行光催化降解反应,每隔 30 min 取样测吸光度,通过罗丹明 B 溶液浓度的标准曲线处理数据并绘图分析。

2 结果与讨论

2.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米材料的结构分析

图 1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 的 SEM 图,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米材料呈现出不团聚和良好分散性。观察图中微粒的表面结构,发现纳米微球是由大量的直径较小的纳米粒子组合而成,粒径小于 400 nm。纳米粒子的内部由磁性 Fe_3O_4 纳米粒子构成,外部是淀粉通过水热碳化包覆上的一层碳质。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米材料的特殊结构,使其具有优良的吸附性能,易于功能化改性。

图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40 的 TEM 图像,纳米复合材料粒径大小与 SEM 结果一致。球状颗粒为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$,其内部深黑色部分为被碳层包裹的 Fe_3O_4 纳米颗粒,包覆边缘为碳量子点,构成相互连接的碳层,紧密附着在 Fe_3O_4 上面。从图 2(b)和图 2(c)中可以清晰的看到材料边缘的碳量子点。由图 2(d)观察到碳量子点的晶格空间为 0.25~0.35 nm,对应于(020)和(002)石墨碳平面(JCPDS 26-1076)^[6]。碳层构成纳米复合材料的支撑体,阻止 Fe_3O_4 颗粒的团聚,使 Fe_3O_4 颗粒具有很好地分散性。同时碳层具有较大比表面积和孔道结构提供吸附和催化位点,有利于附着 AgBr 以及催化降解有机物。

图 3 为 TEM 的线扫描 EDS,可看出核壳主要由 Fe 和 O 组成,主要是因为材料的主体是由 Fe_3O_4 构成。其次是 C,这归因于水热淀粉成功的将 C 包覆在 Fe_3O_4 材料表面。Br 和 Ag 来源于共沉淀法负载在 $\text{C}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面的 AgBr。

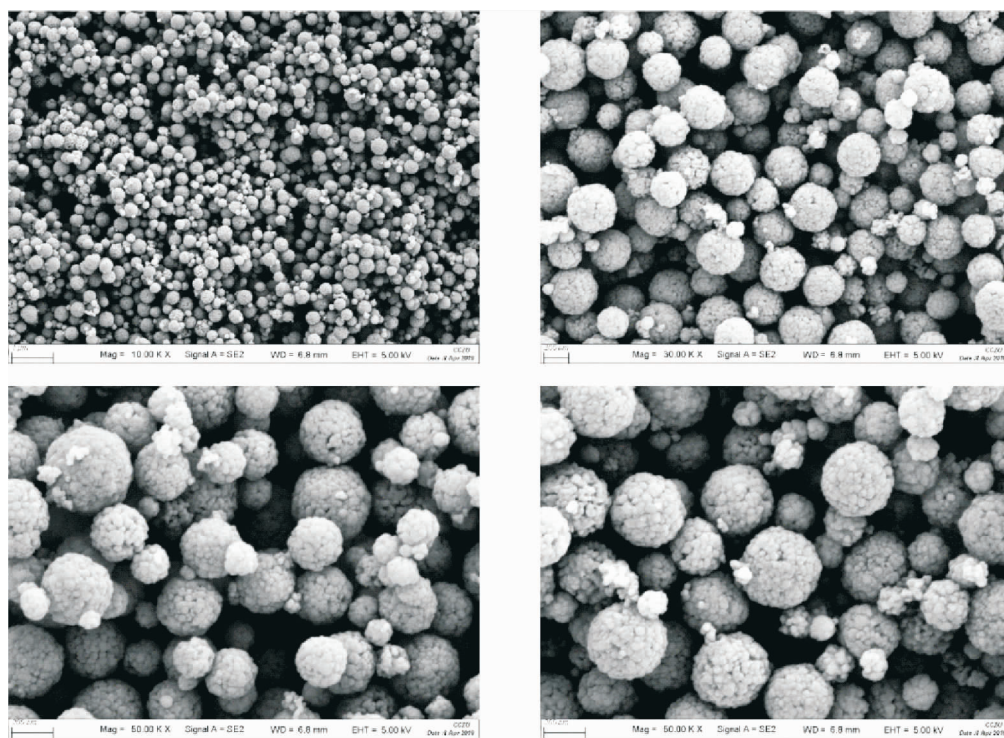
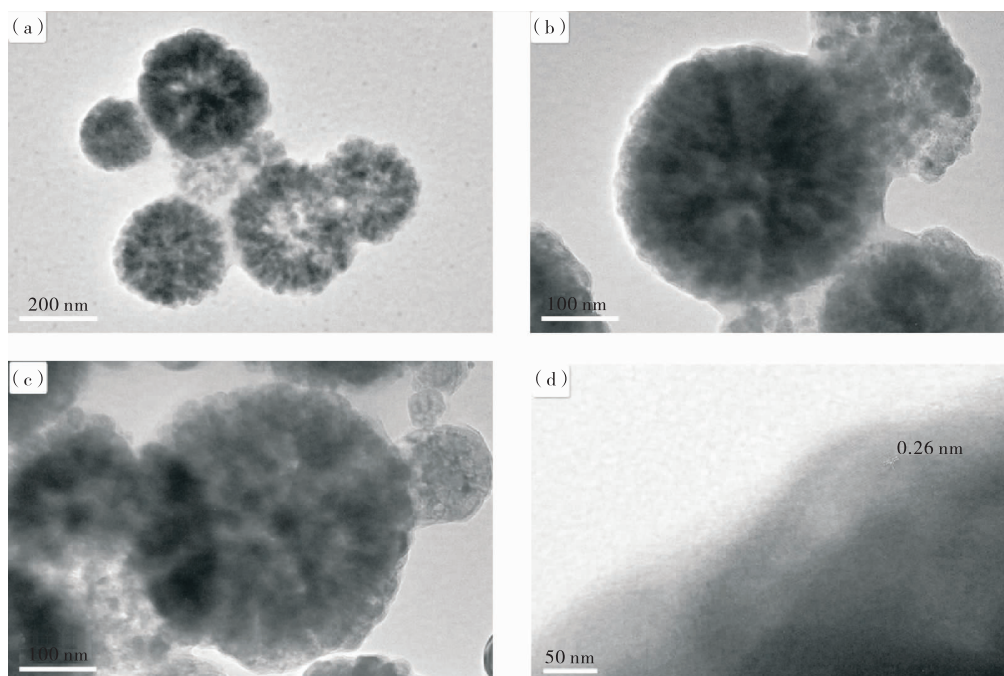
图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 的 SEM 图Fig.1 SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 的 TEM 图Fig.2 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$

图 4 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$ 的氮气的等温吸脱附图。纳米材料的等温曲线属于 IV 型等温线,具有 H_3 磁滞回线,表示纳米复合材料中介孔结构的存在^[7]。

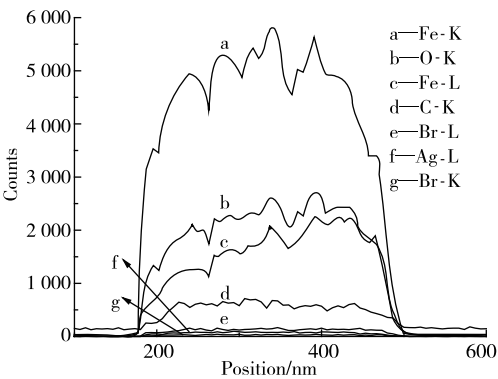


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 的 TEM 线扫描 EDS
Fig.3 TEM line scan EDS of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$

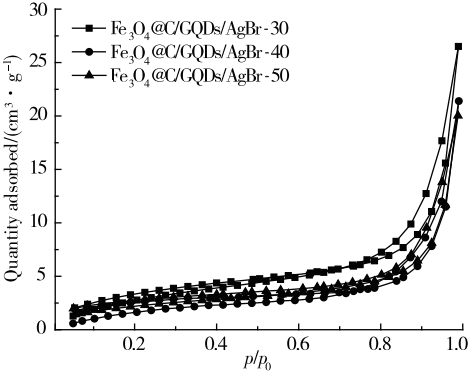


图 4 样品氮气等温吸脱附曲线
Fig.4 Nitrogen isothermal desorption curve of sample

表 1 是所制备材料的比表面积、孔径和孔容数据,由表可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 介孔孔径为 15.324 4 nm,比表面积为 8.353 5 m^2/g 。

表 1 制备样品氮气吸附脱附数据

Table 1 Nitrogen adsorption and desorption data of prepared samples

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$	12.906 7	12.832 8	0.020 749
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$	9.099 8	18.200 1	0.014 686
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$	8.353 5	15.324 4	0.015 568

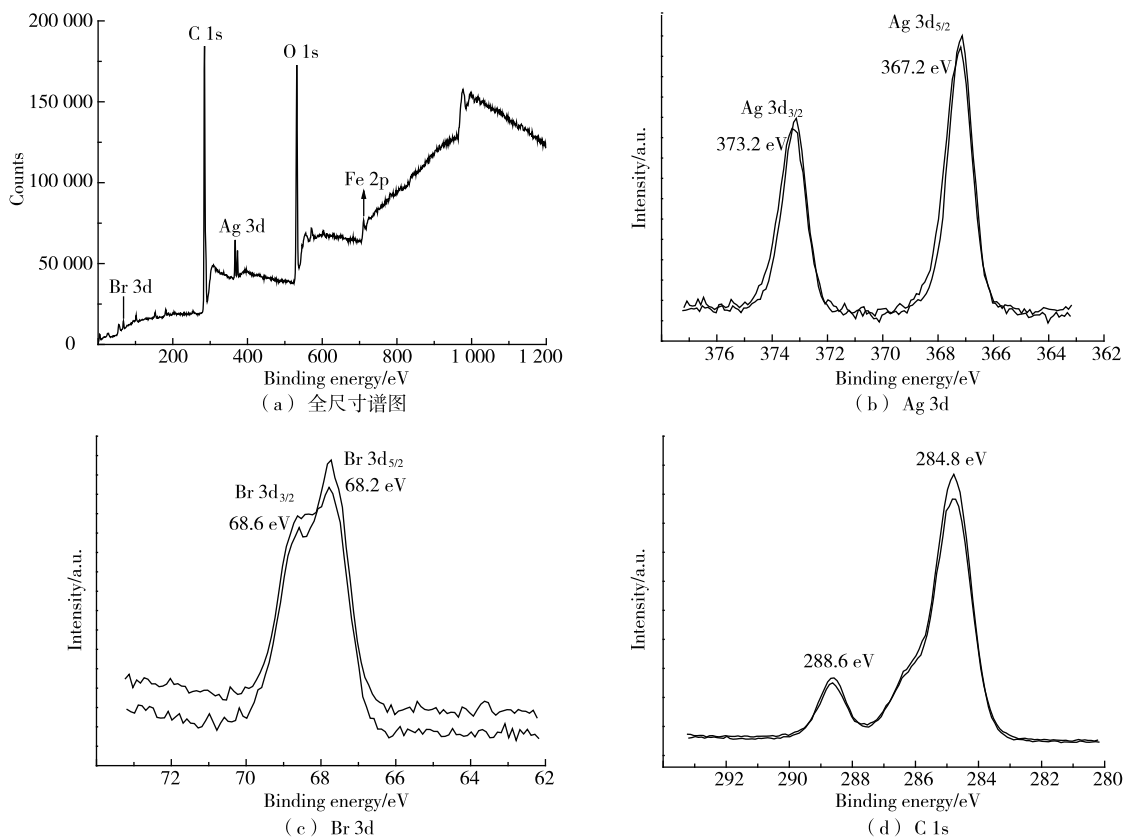
表 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 纳米复合材料中各元素的含量。通过 X 射线光电子能谱分析来表征纳米复合材料的组成、含量及化学位移。图 5 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 纳米复合材料的 XPS 图,图 5(a)证明 Ag,Br,Fe 和 C 元素的存在。由图 5(b)和图 5(c)观察到 Ag $3d_{5/2}$, Br $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$, Br $3d_{3/2}$ 的峰分别位于 367.2, 68.2 eV 和 373.2, 68.6 eV 处。图 5(b)中在 373.2, 367.2 eV 处的 2 个峰分别属于 Ag $3d_{3/2}$ 和 Ag $3d_{5/2}$ 的结合能,可归因于 Ag/AgBr 杂化物中的 Ag^+ 和单质 Ag^[8],这与 XRD 结果一致。

表 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 纳米复合材料的元素含量

Table 2 Elemental content of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ nanocomposite %

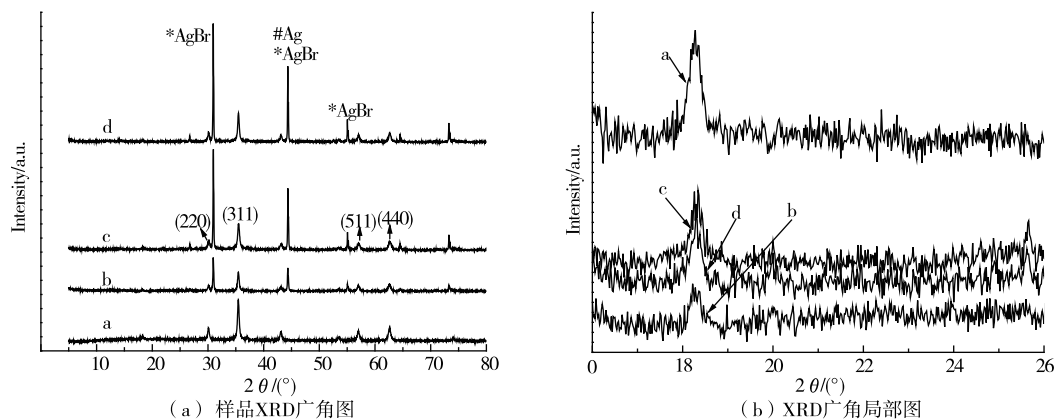
元素	物质的量分数	质量分数
Br	0.50	2.81
Fe	1.09	4.30
Ag	0.55	4.20
O	21.01	23.67
C	76.85	65.02

由图 6(a)中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 的曲线可知,在 $2\theta = 30.06^\circ, 35.44^\circ, 34.12^\circ, 53.46^\circ, 56.98^\circ$ 和 62.62° 处出现明显的特征峰,分别对应反尖晶石型立方相 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,峰的位置、强度与粉末衍射 PDF 卡(JCPDS 82-1533)上的标准 Fe_3O_4 相的数据基本吻合,表明制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒为反立方尖晶石型,且具有单一相的立方晶系结构^[9]。图 6 中 $2\theta = 26.70^\circ$,

图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 的 XPS 图Fig.5 XPS images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$

$30.94^\circ, 44.32^\circ, 55.04^\circ, 64.50^\circ$ 和 73.24° 处的峰与面心立方晶系 AgBr 晶体(JCPDS 06-0438)对应,而上述在 2θ 为 44.32° 和 64.50° 处的特征峰与单质 Ag 相(JCPDS 04-0783)对应,这表明 AgBr 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料中以 Ag/AgBr 的形式存在^[10],这与先前的报道一致。图 6 中 AgBr 负载量不同的纳米复合材料的 XRD 图谱表明,负载量的变化并未改变材料原有的晶型结构,这说明 Fe_3O_4 的晶型非常稳定。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 的部分 XRD 图谱如图 6(b)所示,由图可以观察到碳包覆材料在 $2\theta=18.28^\circ$ 处的



说明:a— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$;b— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$;c— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$;d— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$ 。

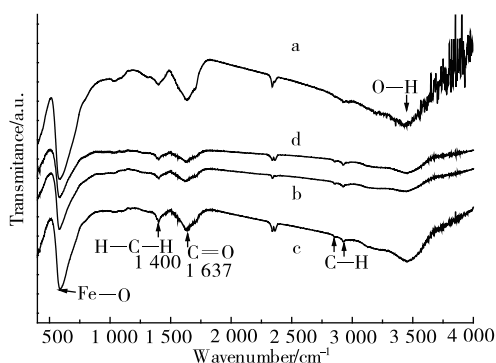
图 6 样品 XRD 广角谱图

Fig.6 XRD wide-angle spectrum of samples

峰,属于无定形碳的衍射峰,证明通过水热法合成无定形碳。同时观察到负载 AgBr 的纳米复合材料中,无定形碳的衍射峰没有改变位置,表明纳米复合材料中碳质很稳定。

由图7观察到 $\text{C}-\text{H}$ 键在 1559 cm^{-1} 处的弯曲振动, $2850, 2923\text{ cm}^{-1}$ 处的峰属于 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 1400 cm^{-1} 处的振动峰对应 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动,以及 $\text{C}=\text{O}$ 在 1635 cm^{-1} 处的振动吸收带^[11]。此外, 3445 cm^{-1} 处的峰属于 $\text{O}-\text{H}$ 键, $1637, 1400\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 GQDs 的芳环的骨架振动,这表明纳米复合材料中存在碳质结构^[6]。在 584 cm^{-1} 处的峰表明 Fe_3O_4 纳米颗粒中存在 $\text{Fe}-\text{O}$ 键,同时,与纯 Fe_3O_4 纳米颗粒的相应峰相比, $\text{Fe}-\text{O}$ 键的峰值发生变化,这是由于氧化铁和 GQDs 的相互作用。 $1400, 1170\text{ cm}^{-1}$ 附近新带的出现证明 $\text{Fe}-\text{O}$ 键、 Fe_3O_4 和 GQDs 的羰基部分之间的相互作用,这证实了制备的纳米复合材料中 GQDs 与 Fe_3O_4 成功共存^[12]。

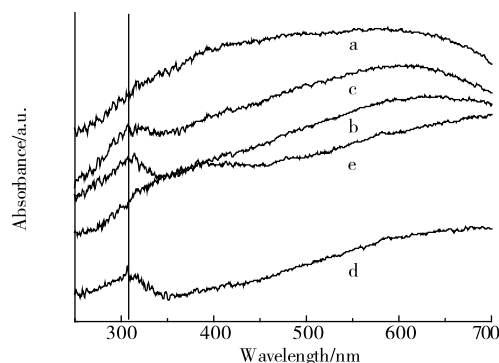
图8为 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$ 的 UV-Vis 图。从图中可以看出,含碳量子点的样品在紫外光区($\lambda < 400$)有强烈的吸收峰,这归属于 GQDs 对紫外光的吸收。在波长为 $500\sim 700\text{ nm}$ 范围内强而宽的吸收峰,表明纳米复合材料对可见光有很好的吸收能力。在光催化过程中, Ag 可促进电子传输,能够与 AgBr 产生表面等离子体共振效应,提高光催化活性^[13]。由于在纳米复合材料表面分散着大小不等及形状各异的纳米粒子,包括 GQDs 和 AgBr 颗粒,因而表现出在较宽波长范围内对可见光的吸收^[10]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 的纳米复合材料对紫外以及可见光的吸收峰比 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$ 的更强,这印证 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 的光催化活性最好的结果。以上结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料对紫外光和可见光都有较强的吸收能力。



说明: a— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$; b— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$; c— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$; d— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$ 。

图7 样品的 FT-IR 谱

Fig.7 FT-IR images of samples



说明: a— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$; b— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-30}$; c— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$; d— $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-50}$; e— Fe_3O_4 。

图8 样品的 UV-Vis 漫反射谱

Fig.8 UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 磁性能分析

图9(a)为用振动样品磁强计(VSM)测试所制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 纳米复合材料的磁性,在 300 K 时的磁化曲线。可以看出合成的磁性纳米复合材料不存在滞后现象,说明制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 纳米复合材料具有良好的超顺磁性,材料磁饱和值为 $84.10\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,具有良好的磁响应。如图9(b)所示,复合材料溶于水呈黑色的悬浮液,在其一侧放置磁铁, 15 s 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr-40}$ 便被磁吸附到磁铁一侧,这使催化剂的分离回收十分方便。

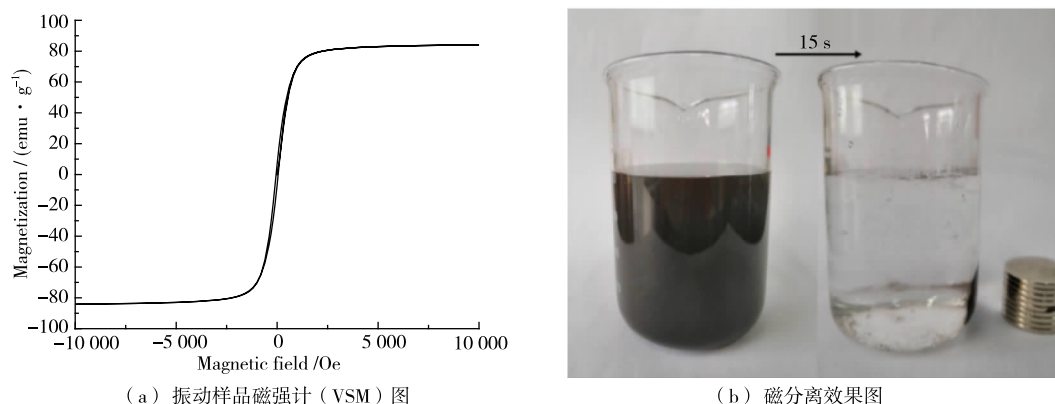


图 9 磁性能分析图

Fig.9 Magnetic performance analysis chart

2.3 光催化降解活性分析

利用光化学反应仪,催化降解罗丹明 B 来分析未负载 AgBr 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 材料以及不同负载量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料的光催化性能。从图 10(a)可知与未负载 AgBr 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料表现出良好的光催化活性。可见光条件下光催化反应 180 min, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -30, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -50 对罗丹明 B 的降解率分别达到 84.8%,88.2%,83.7%,远高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 的 39.1%的降解率。同时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40 的降解率高于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -30 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -50,证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 对罗丹明 B 的降解性能与 AgBr 负载量不成正比。这是由于 AgBr 负载量增加到一定值后,AgBr 团聚成较大的颗粒,导致比表面积下降,因而催化反应位点减少,光催化活性降低,比表面积测试结果也侧面印证了这一观点。

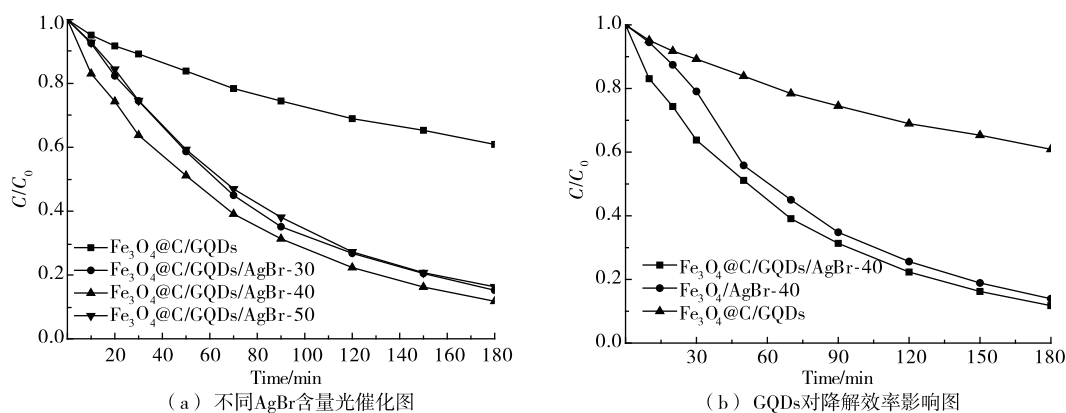


图 10 光催化降解图

Fig.10 Photocatalytic degradation

图 10(b)为未包覆碳的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AgBr}$ -40 与包覆碳的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40 对罗丹明 B 的光催化活性对比结果,与未包覆 GQDs 的材料相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料具有更优异的催化活性,这表明 GQDs 能增强 AgBr 的光催化活性。

与 AgBr 粒子不同,GQDs 主要由尺寸小于 10 nm 的碳质(sp^2 碳)组成,由于其电子传导性高,可以

充当两个半导体之间的电子介体,加快 Ag 与 AgBr 之间的电子传输,加速催化降解过程的进行,提高光催化活性。此外,在纳米复合材料中,GQDs 构成致密的床层,其他半导体如 AgBr 作为光吸收剂负载在 GQDs 床层上,而 GQDs 具有良好的光致发光特性,使得纳米复合材料可以吸收更长波长的可见光,然后发出更短波长的紫外光,这使得光催化剂可以激发更多的电荷载体,从而提高光催化效率^[11]。同时,GQDs 的引入增加纳米复合材料的比表面积,因此它可以为吸附和催化过程提供更多的反应性位点。此外,引入 GQDs 还可以减少电子-空穴复合以及扩大光吸收区域,从而改善光催化活性^[14]。

图 11 为 GQDs 与 AgBr 的作用机理图^[15],纳米复合材料光催化降解罗丹明 B 的反应过程有 3 条路径:第 1 条路径,Ag 和 AgBr 上的光生空穴直接氧化罗丹明 B;第 2 条路径,电子从 Ag 迁移到 AgBr 的导带,AgBr 在溶液中被分子氧捕获形成活性氧物质 $\text{O}_2^{\cdot-}$,活性氧可以帮助降解罗丹明 B;第 3 条路径,光生空穴被转移到 AgBr 表面,将 Br^- 离子氧化成 Br^\cdot 原子, Br^\cdot 能够氧化有机染料罗丹明 B,然后再次被还原为 Br^- 离子。在这 3 条催化降解路径中,GQDs 充当 Ag 和 AgBr 之间的电子介体。

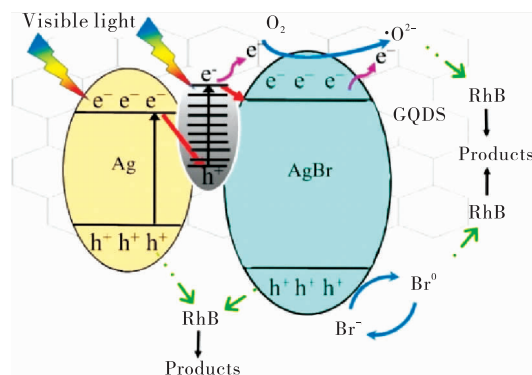


图 11 GQDs 与 AgBr 作用机理图

Fig.11 Mechanism diagram of the interaction between GQDs and AgBr

3 结 论

1) 通过水热法合成的 Fe_3O_4 纳米颗粒和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 纳米复合材料具有优异的磁学性能, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}$ 球状结构直径小于 400 nm,具有介孔结构,孔道丰富。碳层构成纳米复合材料的支撑体,阻止 Fe_3O_4 颗粒的团聚,使 Fe_3O_4 颗粒很好地分散。同时比表面积和孔道结构提供吸附和催化位点,有利于附着 AgBr 以及催化降解的有机物。

2) 通过共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ 纳米复合材料,其中 AgBr 以 Ag/AgBr 的形式存在。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}/\text{GQDs}/\text{AgBr}$ -40 的光催化活性最高,研究发现 AgBr 负载量的增大导致 AgBr 团聚成较大的颗粒,反而降低比表面积,使催化活性降低。

参考文献:

- [1]WU B, SONG H H, ZHOU J S, et al. Formation mechanism of carbon-encapsulated iron nanorods in a co-carbonization process[J]. Carbon, 2011, 49(3): 890-894.
- [2]BYSTRZEJEWSKI M, KLINGELER R, GEMMING T, et al. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles by pyrolysis of iron citrate and poly(vinyl alcohol): a critical evaluation of yield and selectivity[J]. Nanotechnology, 2011, 22(31): 315606.
- [3]何荣芬. 磁性壳聚糖微球研究进展[J]. 检验医学与临床, 2011, 8(12): 1500-1502.
- [4]雷冲, 毛辉麾, 张忠明, 等. 两步水热法合成磺酸功能化碳质纳米微球及其催化性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(2): 23-29.
- [5]梁倩, 金杰, 李忠玉. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 催化剂的制备、表征及其在光催化性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(5): 1-7.
- [6]CHEN W F, LI D J, TIAN L, et al. Synthesis of graphene quantum dots from natural polymer starch for cell imaging

- [J]. Green Chemistry, 2018, 20(19): 4438-4442.
- [7] TUN P, WANG K, NAING H, et al. Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported Ag@AgBr composites and their enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Clay Science, 2019, 175: 76-85.
- [8] HUANG S, SI Z C, WENG D. The synthesis, activity, stability and the charge transfer identification of Ag: AgBr/ γ - Al_2O_3 photocatalyst for organic pollutant decomposition in water[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1792-1800.
- [9] 翁婷, 王胜男, 王秀玲, 等. 碳量子点磁性纳米复合材料的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 222-225.
- [10] 李爱昌, 赵娣, 张莘莘, 等. Ag@AgBr/Ni 薄膜光催化降解罗丹明 B 及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 46-53.
- [11] MIAO X L, JI Z Y, WU J J, et al. G-C₃N₄/AgBr nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 502: 24-32.
- [12] ABBAS M W, SOOMRO R A, KALWAR N H, et al. Carbon quantum dot coated Fe₃O₄ hybrid composites for sensitive electrochemical detection of uric acid[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 517-524.
- [13] 张杜. 溴化银基纳米复合材料的可控制备及其光催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [14] WANG F L, CHEN P, FENG Y P, et al. Facile synthesis of N-doped carbon dots/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of indomethacin[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 103-113.
- [15] WAN Y J, LIANG C Y, XIA Y, et al. Fabrication of graphene oxide enwrapped Z-scheme Ag₂SO₃/AgBr nanoparticles with enhanced visible-light photocatalysis[J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 48-57.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)

=====

【上接第 16 页】

- [24] 党聪哲, 李一兵, 赵旭. 石墨相氮化碳的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 427-433.
- [25] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [26] ZHU Z, LU Z Y, WANG D D, et al. Construction of high-dispersed Ag/Fe₃O₄/g-C₃N₄ photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 115-122.
- [27] 周贝. 磷酸银-石墨烯复合光催化剂的制备及应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [28] 郭燕飞, 吴苏舒, 胡晓东, 等. 可见光响应的碳氮共掺杂 TiO₂ 抑杀蓝藻和降解微囊藻毒素(MC-LR)的研究[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 35-41.
- [29] FANG Y F, HUANG Y P, YANG J, et al. Unique ability of BiOBr to decarboxylate d-Glu and d-MeAsp in the photocatalytic degradation of microcystin-LR in water[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1593-1600.
- [30] GUO Q, LI H, ZHANG Q, et al. Fabrication, characterization and mechanism of a novel Z-scheme Ag₃PO₄/NG/polyimide composite photocatalyst for microcystin-LR degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 192-203.
- [31] 邓一荣, 赵璐, 苏雅玲, 等. TiO₂ 纳米管对水源水中 MC-LR 的光催化降解[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2498-2504.
- [32] LI S J, HU S W, JIANG W, et al. Ag₃VO₄ nanoparticles decorated Bi₂O₂CO₃ micro-flowers: an efficient visible-light-driven photocatalyst for the removal of toxic contaminants[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 255-262.

(责任编辑:李艳,谭晓荷)