

双模板法 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形貌特征及 湿式催化过氧化性能

梁 慧, 李长波*, 赵国峥, 王 硕, 许洪祝, 孙子凯

(辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 利用微波辅助双模板法、软模板法制备了一系列 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料, 通过 XRD、 N_2 吸附-脱附、XPS、SEM 和 TEM 对材料进行了表征与分析, 并对其湿式催化性能进行研究。结果表明, 双模板法制备的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表现出立方相 CeO_2 和层叠 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征, 比表面积和孔径较大, 属于介孔结构, 表面存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , 有利于氧空位的形成。加入 1 g 嵌段共聚物 F127, 以无水乙醇为溶剂, 用 NaOH 调节混合液呈碱性, 微波辐射反应 120 min 后得到的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (硝酸铈 7.5 mmol) 样品, CeO_2 颗粒均匀负载于棒状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, 结构完整, 孔隙明显。在催化性能实验中, 控制反应温度 75 °C、 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 投加量 0.7 g、 H_2O_2 投加量 0.5 mL、初始 pH 为 5、反应时间 180 min、苯酚溶液 (200 mL) 初始质量浓度为 100 mg/L, 其苯酚去除率可达 80% 以上。 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 重复使用 5 次后, 苯酚去除率仍可达 60% 以上。

关键词: 微波辅助; 双模板; $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; 湿式催化过氧化; 苯酚; 催化技术

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2505-10

Morphology and catalytic wet peroxidation of $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ synthesized by the double-template method

LIANG Hui, LI Changbo*, ZHAO Guozheng, WANG Shuo, XU Hongzhu, SUN Zikai

(School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: A series of $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites were prepared by microwave-assisted double template method and soft template method. The composites obtained were then characterized and analyzed by XRD, N_2 adsorption-desorption, XPS, SEM and TEM, and their wet catalytic properties were investigated. The results showed that the $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites prepared by double template method exhibited a mesoporous structure of cubic CeO_2 hybridized laminated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with large specific surface area and pore size. The presence of Ce^{3+} and Ce^{4+} on the surface was conducive to the formation of oxygen vacancies. The $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (cerium nitrate 7.5 mmol), obtained *via* microwave radiation reaction of sodium hydroxide solution with 1 g block copolymer F127 dissolved in anhydrous ethanol for 120 min, exhibited a uniform and homogeneous structure with best morphological characteristic. In the catalytic performance test, under the conditions of reaction temperature being controlled at 75 °C, $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ dosage of 0.7 g, H_2O_2 of 0.5 mL, initial pH of 5, reaction time of 180 min and initial mass concentration of phenol solution (200 mL) of 100 mg/L, the phenol removal rate reached more than 80%. Meanwhile, after $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ being recycled for 5 times, the phenol removal could still remained more than 60%.

Key words: microwave-assistance; double template; $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$; catalytic wet peroxide; phenol; catalytic technology

收稿日期: 2022-03-30; 定用日期: 2022-06-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220290

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07202-002); 辽宁省教育厅重点攻关项目 (L2020003, L2020020)

作者简介: 梁 慧 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 2816730898@qq.com. 联系人: 李长波 (1982—), 男, 副教授, E-mail: lnplcb@126.com.

焦化、炼油、制药、造纸等多种工业过程中都会产生含酚废水,这类废水的排放会污染水体,对水环境造成危害^[1-3]。目前,废水的处理方式主要有物化法^[4]、生物法^[5]和高级氧化法^[6]。苯酚是含酚废水中的特征污染物,对微生物存在很强的抑制效果,使用物化法不易去除,因此,高级氧化法已成为处理含酚废水的主要方法^[7-8]。湿式催化过氧化技术(CWPO)是目前最经济环保的高级氧化法之一,可以降解高浓度有机废水^[9-12]。GHOLIPOOR 等^[12]合成 Cu-MOF 纳米催化剂用于 CWPO 降解苯酚,在 50 °C 下反应 30 min 后对苯酚的去除率为 91.4%。QIN 等^[13]在 CWPO 降解苯甲酸过程中添加 Fe₃O₄@CeO₂ 磁性催化剂,30 °C 下反应 120 min,苯甲酸去除率达到 80%,实现短时低温高效的有机物降解。因此,催化剂的开发与应用是 CWPO 技术的关键因素。

氧化铈(CeO₂)是一种典型的稀土金属氧化物,含量丰富、价格低廉且无毒^[14-17]。CeO₂的得失电子通常处于+3或+4氧化状态,Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间的可逆循环为 CeO₂提供了良好的储放氧能力,使其具有很好的催化氧化能力^[18-20]。与软模板法相比,双模板法是一种可有效提高材料的催化活性、稳定性的合成方法^[21]。SHI 等^[22]采用双模板法合成介孔 γ -Al₂O₃ 催化剂,与普通 γ -Al₂O₃ 材料相比结晶度更高、热稳定性更好。WANG 等^[23]采用双模板法合成具有空心球不对称结构的 CeO₂ 材料,显著增加了材料催化活性。嵌段共聚物 F127 是一种典型的模板剂,可用于合成具有完整介孔结构的催化材料^[24-25]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种稳定性高、价廉易得的无金属半导体材料,可用作模板与 CeO₂ 搭载得到纳米 CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料,增加材料的活性位点^[26-27]。

本文分别采用微波辅助双模板法、软模板法制备一系列具有介孔结构的 CeO₂/g-C₃N₄ 复合材料,并用于催化湿式过氧化降解苯酚废水。研究了不同制备方法对催化剂结构和形貌的影响,确定了最佳制备条件。通过模拟苯酚废水的降解实验,探究了反应条件对 CeO₂/g-C₃N₄ 催化性能的影响,为 CeO₂/g-C₃N₄ 合成及 CWPO 应用研究提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

嵌段共聚物 F127〔聚氧乙烯(PEO)-聚氧丙烯(PPO)-聚氧乙烯(PEO)〕,美国 SIGMA-ALDRICH 公司;六水合硝酸铈、苯酚、双氧水(H₂O₂,质量分数 30%),AR,天津市大茂化学试剂厂;三聚氰胺,AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;NaOH、无水乙醇,AR,天津新技术产业园公司;硝酸,AR,沈阳天罡化学试剂厂。

Agilent Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计,美国 Agilent 科技公司;超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;MDS-10 型高通量微波消解萃取合成工作站,上海新仪微波化学科技有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,金坛市科析仪器有限公司;101-2A 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;SX-4-10 箱式电阻炉控制箱,巩义市予华仪器有限公司;D8 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;NOVA 2200 型自动比表面和孔隙度分析仪,美国 Quantachrome 公司;SU8010 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜,日本电子株式会社;PHI Quantera II 型 X 射线光电子能谱仪,日本真空技术株式会社。

1.2 合成方法

双模板法:将 60 g 三聚氰胺置于 550 °C 马弗炉中煅烧 4 h,得到 27.09 g 粉末状 g-C₃N₄。将 1.0 g 嵌段共聚物 F127、1.08 g (2.5 mmol) 六水合硝酸铈、9.03 g g-C₃N₄ 加入到 50 mL 无水乙醇中,用 10 mol/L NaOH 溶液调节混合液的 pH 至 10 左右,搅拌 1 h 超声(300 W)处理 10 min,将混合液装入微波反应系统中,于 100 °C 下微波反应 120 min,得到淡黄色凝胶,将其置于 120 °C 烘箱中干燥 12 h 后,转移至马弗炉中于 550 °C 焙烧 6 h,得到产物记为 D-CeO₂/g-C₃N₄(2.5),其中 2.5 代表硝酸铈物质的量为 2.5 mmol。采用相同方法制备硝酸铈物质的量分别为 5 mmol (2.17 g) 和 7.5 mmol (3.26 g) 的样品,记为 D-CeO₂/g-C₃N₄(5.0) 和 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)。

软模板法:将 1 g 嵌段共聚物 F127、3.26 g (7.5 mmol) 硝酸铈晶体、20 g 三聚氰胺加入到 50 mL 无水乙醇中,后续步骤同上,所制备样品记为 S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)。

1.3 结构表征与性能测试

XRD: 靶材为 Cu K α , $\lambda=1.54178$ nm,工作电压 80 kV,管电流 15 mA,扫描范围为 5°~90°,扫描速度为 10(°)/min,连续扫描方式。N₂ 吸附-脱附:液氮温度 77 K。SEM: 加速电压 15 kV,工作距离(WD) 4 mm。TEM: 加速电压 200 kV。XPS: 射线源 Al K α , 测试电压 15 kV,发射电流 12 mA。

降解实验:以初始质量浓度为 100 mg/L 的苯酚水溶液模拟废水作为实验对象,以苯酚去除率作为苯酚降解效果的评价指标。将 200 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的苯酚水溶液、0.7 g 催化剂、0.5 mL H₂O₂ (质量分数为 30%) 倒入圆底烧瓶中,调 pH=5,75 °C 水浴加热,反应后使用 0.44 μ m 有机滤膜过滤分离混合物;取过滤后液体采用 HJ/T399—2007 快速消解分光光度法测定溶液的吸光度,根据标准曲线方程 [$y=1611x-93.36$ ($R^2=0.9996$)] 得到溶液中苯酚的质量

浓度,按下式计算苯酚去除率:

$$\eta/\%=(\rho_0-\rho)/\rho_0\times 100$$

式中: η 表示苯酚去除率, %; ρ_0 表示初始溶液的苯酚质量浓度, mg/L; ρ 表示催化降解 180 min 后溶液中苯酚的质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 谱图, 见图 1。

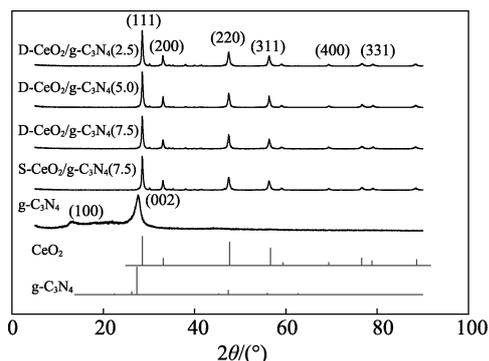


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the samples

由图 1 可知, $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{S-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有相似的特征衍射峰, 对应标准卡片 (JCPDS# 34-0394), 样品在 $2\theta=28.5^\circ$ 、 33.2° 、 47.5° 、 56.4° 、 69.5° 以及 76.7° 处出现 CeO_2 的特征衍射峰, 分别与 (111)、(200)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 晶面对应, CeO_2 高度结晶具有立方相特征^[28]。 CeO_2 晶体暴露的晶面在催化性能中具有重要的作用。张宣娇等^[29]研究表明, CeO_2 的 (220) 晶面相比 (111) 晶面更易形成氧空位, 从而更易吸附表面氧物种, 使其在催化氧化过程中表现出较高的催化活性。何丽芳等^[30]研究表明, CeO_2 形貌与催化性能之间的关系为: 棒状 > 球形颗粒 > 海绵状。球形颗粒状 CeO_2 晶体暴露 (220) 和 (111) 晶面, 双模板法合成的复合材料中 CeO_2 为均匀的球形颗粒, 具有较好的催化活性。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图中, 在 $2\theta=13.0^\circ$ 和 27.5° 处出现两个衍射峰, 对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片 (JCPDS#87-1526) 的 (100) 和 (002) 晶面, 表明合成的样品为层叠结构类 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[31]。 $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图中没有明显的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (002) 晶面衍射峰, 这可能因为随着 CeO_2 物质的量的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 $2\theta=27.5^\circ$ 处的衍射峰移动到 28.5° , 被 $2\theta=28.5^\circ$ 处 CeO_2 的衍射峰覆盖, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的加入并未影响 CeO_2 的特征峰^[32]。XRD 分析表明, $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料具有立方相 CeO_2 和层叠结构 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特征。

2.2 N_2 吸附-脱附分析

$\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 N_2 吸附-脱附表征结果见图 2。

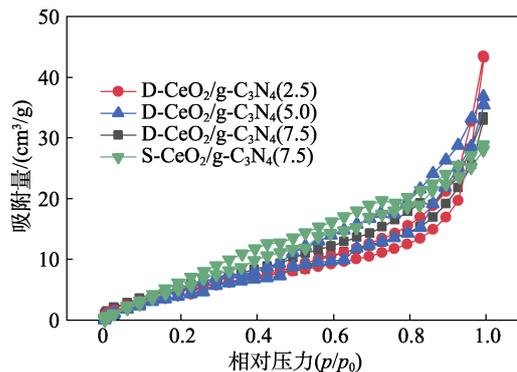


图 2 样品的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curves of the samples

由图 2 可知, 样品的 N_2 吸附-脱附等温线属于 IV 型等温线, 在相对压力 p/p_0 为 0.5~0.9 间有明显的 H2 型回滞环, 存在明显的笼状结构, 属于典型介孔结构特征, 回滞环较小, 表明复合材料形成空孔或颗粒间空隙^[33]。

$\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积、孔容积以及孔径分布参数见表 1。

表 1 样品的结构参数

Table 1 Structural parameters of the samples

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (2.5)	34.27	0.07430	0.497
D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (5.0)	46.56	0.06222	0.651
D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5)	55.00	0.05919	2.453
S- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5)	50.32	0.05502	2.274

由表 1 可知, 双模板法为样品提供了更大的比表面积和孔容, 随着铈源投加量的增加, CeO_2 颗粒增多, $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品比表面积和孔径逐渐增大。D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5) 的比表面积和平均孔径分别为 $55.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 2.453 nm 。相同铈源投加量时, 软模板法 S- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5) 的比表面积和平均孔径较小, 分别为 $50.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 2.274 nm , 存在差异的原因可能是制备方法的不同, 双模板法样品存在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 骨架支撑, 而软模板法样品无骨架支撑, 从而影响比表面积和孔径的大小^[34]。

2.3 XPS 分析

$\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XPS 分析结果如图 3 所示。由图 3a 可知, D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5)、S- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5) 样品主要由 C、N、O、Ce 4 种元素组成。在 C 1s 谱 (图 3b) 中, D- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5) 在 284.6、289.1 eV 处有两个峰, S- $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (7.5) 在 284.8、289.1 eV 处有两个峰, 两种制备方法产生的峰位置接近, 在 284.6、284.8 eV 处的峰对应于 sp^2 结合的 C—C 键, 在 289.1 eV 处的峰对应于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 C=N 和 N—C—

N 键^[35]。在 N 1s 谱(图 3c)中,两种方法制备的样品出峰位置几乎一致,均在 398.3、403.0、406.9 eV 附近出现 3 个峰,在 398.3 eV 处的峰属于 sp^2 杂化氮,以 C=N—C 形式存在^[36]。在 403.0 和 406.9 eV 处的峰可能对应于 Ce—N 键和 Ce—O 键^[37]。在 O 1s 谱(图 3d)中,分别在 528.6、530.7 和 535.2 eV 处有 3 个主峰,可归因于化学吸附氧、CeO₂ 的晶格氧 Ce—O 和羟基。O 1s 曲线具有很高的氧特征峰,说明存在表面活性氧,有助于提升样品的催化活性^[38]。在 Ce 3d 谱(图 3e)中的拟合峰可以体现出样品中 Ce 的氧化情况。在 881.4、882.1、888.3、888.9、898.1 以及 897.3 eV 处的峰可归因于 Ce⁴⁺和 Ce³⁺核心电子的 $3d_{5/2}$ 轨道;在 899.9、900.2、907.1、915.5 以及 915.9 eV 处的峰可归因于 Ce⁴⁺和 Ce³⁺核心电子的 $3d_{3/2}$ 轨道;其中,881.4、882.1、888.3、888.9 以及 907.1 eV 处的峰属于 Ce³⁺,这证明样品中 Ce 元素的存在^[39]。Ce³⁺可以诱导 CeO₂ 表面氧空位形成,从而提高催化活性,Ce⁴⁺和 Ce³⁺之间得失电子的转化也可以提供氧空位,为催化湿式过氧化降解苯酚提供条件^[40]。

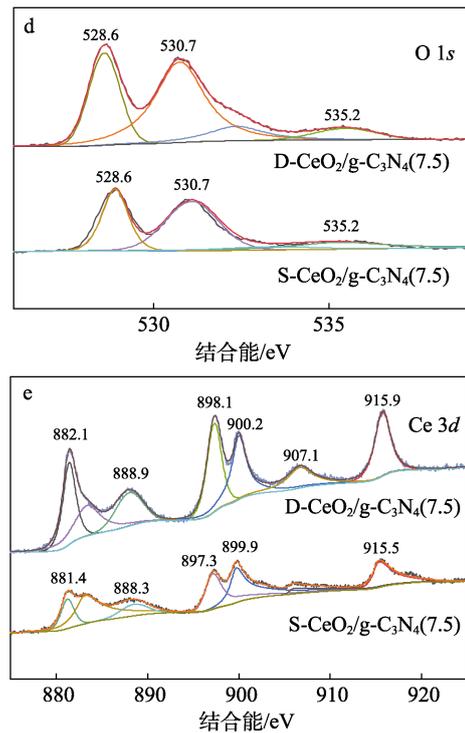
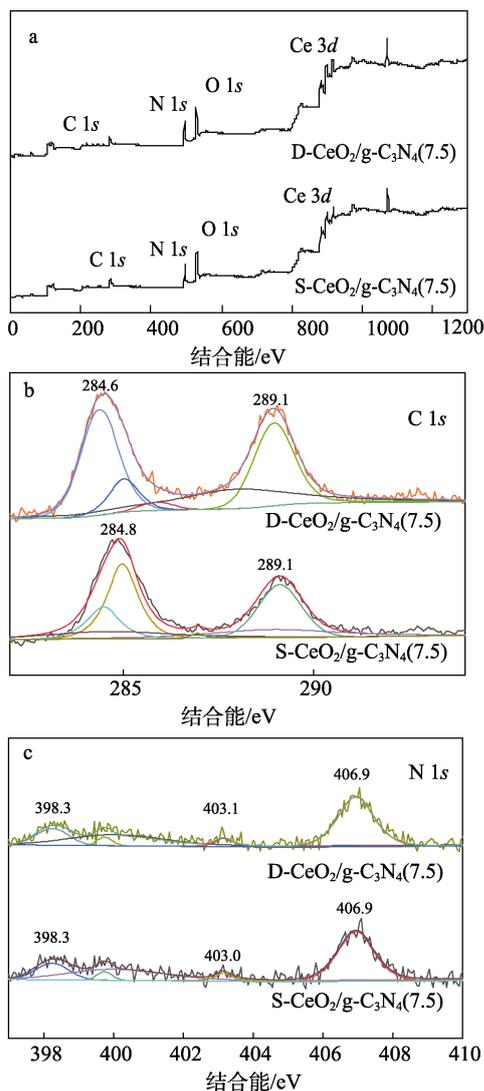


图 3 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)、S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)的 XPS 全谱 (a)、C 1s (b)、N 1s (c)、O 1s (d) 和 Ce 3d (e) 分谱图

Fig. 3 Survey(a), C 1s (b), N 1s (c), O 1s (d) and Ce 3d (e) XPS spectra of D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) and S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)

2.4 制备条件对样品形貌的影响

形貌特征是影响催化剂催化性能的因素之一,制备方法、活性组分物质的含量、模板剂用量等因素均可在一定程度上影响样品的形貌特征。

2.4.1 制备方法的影响

在铈源投加量均为 7.5 mmol 时, D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)、S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)样品的 SEM 图如图 4 所示。

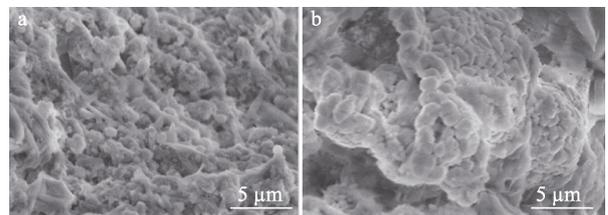


图 4 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) (a) 和 S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) (b) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) (a) and S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) (b)

由图 4 可见,二者具有相似的形貌特征,可以观察到明显的球状颗粒。D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)样品(图 4a)球状颗粒分布更为均匀,存在明显棒状结构。S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)样品(图 4b)球状颗粒大小不均匀,无明显棒状结构。两种样品表现出的

形貌特征与图 2 (N_2 吸附-脱附曲线) 中的比表面积呈正相关, 形貌更为均匀的样品具有更大的比表面积。

2.4.2 铈源投加量的影响

铈源投加量分别为 2.5、5.0、7.5 mmol 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图如图 5 所示。由图 5 可见, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品 (图 5a) 具有明显的棒状结构, 颗粒大小不均匀, 棒与棒之间有部分堆叠, 具有一定的分散性。在 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(2.5)$ 样品 (图 5b) 中, 可以明显观察到 CeO_2 颗粒团聚在棒状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, 这可能是因为在制备过程中少量的 CeO_2 不容易均匀分散于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面形成部分团聚。 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(5.0)$ 样品 (图 5c) 与 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品 (图 5d) 中的 CeO_2 形貌均匀, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 结构完整且层叠构成孔隙。

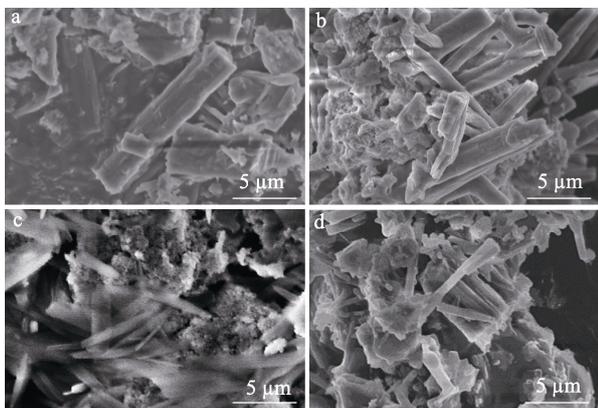


图 5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a)、 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(2.5)$ (b)、 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(5.0)$ (c) 和 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (d) 的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(2.5)$ (b), $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(5.0)$ (c) and $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (d)

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和铈源物质的量分别为 2.5、5.0、7.5 mmol 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图如图 6 所示。

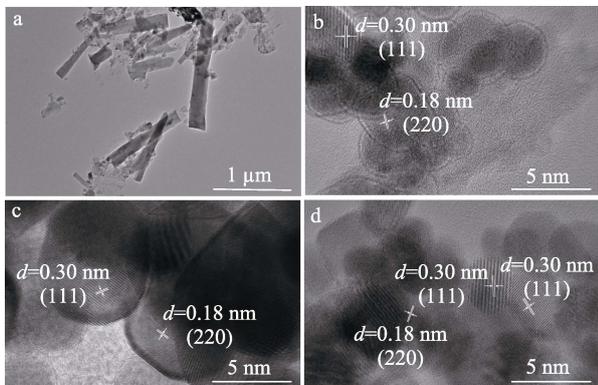


图 6 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a)、 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(2.5)$ (b)、 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(5.0)$ (c) 和 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (d) 的 TEM 图
Fig. 6 TEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a), $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(2.5)$ (b), $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(5.0)$ (c) and $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ (d)

由图 6 可见, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 6a) 棒状结构明显, 棒与棒之间的堆叠情况与图 5 中相似。 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (图 6b~d) 中可以看到清晰的衍射晶面晶格条纹, 间距为 $d=0.30$ 和 0.18 nm, 分别对应 CeO_2 晶体(111)和(220)晶面, 其中(220)晶面具有较高的晶面能。 CeO_2 表面晶面能形成氧空位, 吸附表面氧化物, 在催化氧化过程中表现出高的催化活性^[29]。

2.4.3 模板剂 F127 用量的影响

双模板法中, 铈源投加量为 7.5 mmol 时, 其他条件不变, 改变模板剂 F127 用量分别为 0.5、1.0、2.0 g 制得 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$, 其 SEM 图如图 7 所示。由图 7 可见, 添加 0.5 g F127 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品 (图 7a) 中, 能看到明显的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 模板骨架, CeO_2 负载较少, 样品形貌不清晰, 这是因为少量 F127 不能为 CeO_2 提供清晰的形貌特征。添加 1 g F127 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品 (图 7b) 中, 已经出现较为清晰的棒状层级结构, CeO_2 负载于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面, 具有明显的孔隙, 这是因为足量 F127 为 CeO_2 提供了完整结构。添加 2 g F127 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品 (图 7c) 中, 存在棒状层叠结构和完整孔隙。

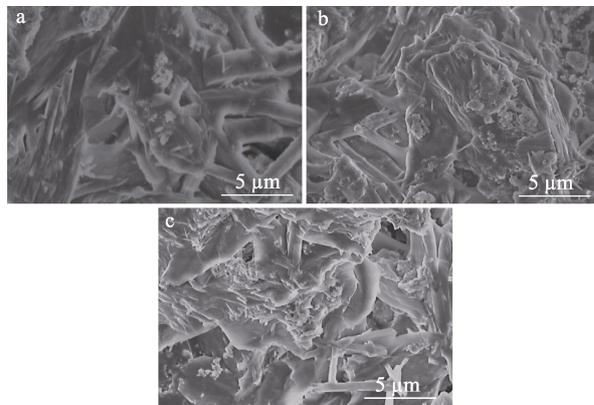


图 7 添加 F127 0.5 g (a)、1.0 g (b) 和 2.0 g (c) 的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品的 SEM 图
Fig. 7 SEM images of $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ with adding F127 0.5 g (a), 1 g (b) and 2 g (c)

2.4.4 乙醇体积分数的影响

双模板法中, 铈源投加量为 7.5 mmol 时, 其他条件不变, 改变乙醇体积分数分别为 20%、50%、100%制备的 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 的 SEM 图如图 8 所示。

由图 8 可见, 乙醇体积分数的不同对于 $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品的形貌特征影响较小。样品都具有明显的 CeO_2 颗粒以及棒状层级结构, 使用无水乙醇制备的样品颗粒大小均匀、形貌较好。

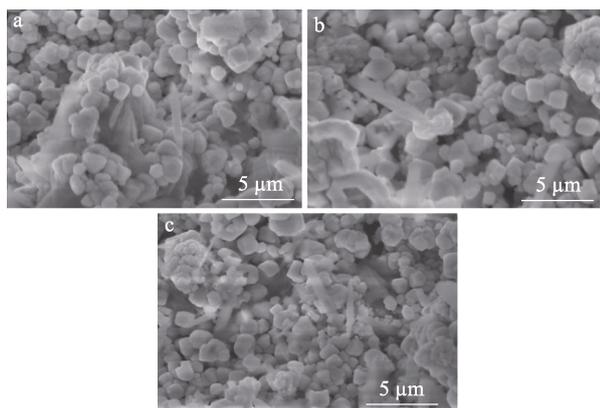


图 8 乙醇体积分数分别为 20% (a)、50% (b) 和 100% (c) 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) with ethanol volume fraction of 20% (a), 50% (b) and 100% (c)

2.4.5 pH 的影响

双模板法中, 铈源投加量为 7.5 mmol 时, 其他条件不变, 调节溶液 pH 为 4、7、10 的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 的 SEM 图如图 9 所示。

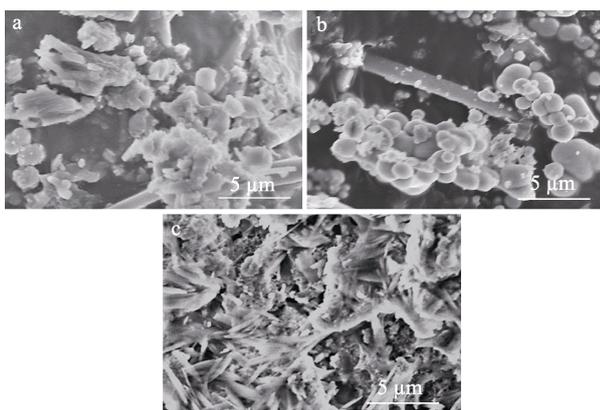


图 9 pH 为 4 (a)、7 (b) 和 10 (c) 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) with pH 4 (a), 7 (b) and 10 (c)

由图 9 可见, 混合液 pH 可影响样品的形貌特征。当 pH 为 4 时, D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 9a) 具有棒状结构, 表面物质分散不均匀。当 pH 为 7 时, D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 9b) 为颗粒圆球状聚集体, 分散不均匀且无固定规律。当 pH 为 10 时, 硝酸铈与 NaOH 反应生成 Ce(OH)₃, 再受热生成 CeO₂, D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 9c) 呈现出小分子棒状结构, 表面物质分布均匀且有孔隙。

2.4.6 微波反应时间的影响

双模板法中, 铈源投加量为 7.5 mmol 时, 其他条件不变, 改变微波反应时间为 30、60、120 min 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 的 SEM 图如图 10 所示。

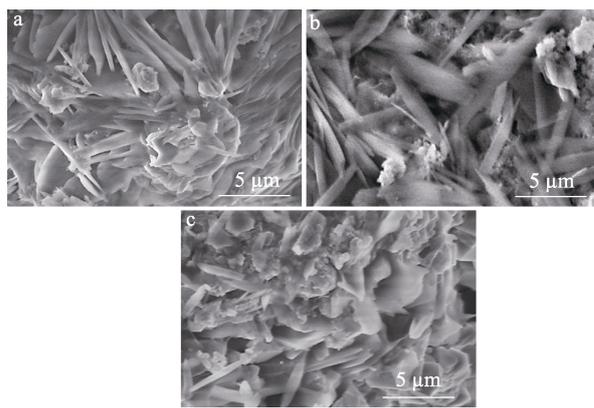


图 10 微波反应 30 min (a)、60 min (b) 和 120 min (c) 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) with microwave reaction for 30 min (a), 60 min (b) and 120 min (c)

由图 10 可见, 微波反应时间对 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品的形貌特征存在影响。微波反应 30 min 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 10a) 未观察到明显的 CeO₂ 颗粒; 60 min 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 10b) 具有明显的分散球状结构和少量的 CeO₂ 颗粒, 且存在一定孔隙; 120 min 制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品 (图 10c) 中可以看到 CeO₂ 颗粒负载在 g-C₃N₄ 上, 相互堆积, 形成三维棒状层级结构。随着微波反应时间的增长, 样品的晶体成型度越来越高, 形貌越来越完整。

通过单因素实验得到双模板法制备 D-CeO₂/g-C₃N₄ 的最佳条件为: 用 1 g F127 作模板剂, 无水乙醇作溶剂, 调节混合液 pH 为 10, 微波反应 120 min, 在该条件下得到的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品, CeO₂ 颗粒均匀负载于棒状 g-C₃N₄ 表面, 结构完整, 孔隙明显, 具有更好的形貌结构特征。

2.5 催化性能分析

2.5.1 不同反应体系对催化性能的影响

以质量浓度为 100 mg/L 的苯酚水溶液为模拟废水, 在初始 pH 为 5 时, 反应温度 75 °C、投加催化剂 0.7 g、H₂O₂ 0.5 mL、反应 180 min, 考察不同催化剂的催化性能, 结果见图 11。

由图 11 可知, 当体系中仅含有 g-C₃N₄、D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 和 S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 催化剂时, 苯酚去除效果并不明显, 苯酚去除率最大值仅为 14.19%, 这可能因为催化剂为纳米介孔结构, 存在一定的吸附作用^[41]。当体系中仅使用 H₂O₂ 时, 苯酚去除率很低, 可能因为单独的 H₂O₂ 在反应中并不能够分解出足够多的·OH 参与反应。CeO₂/g-C₃N₄ 材料对于催化 H₂O₂ 降解苯酚具有一定的效果, 其中 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)+H₂O₂ 样品可使苯酚去除率达到 81.53%, 大于 S-CeO₂/g-C₃N₄(7.5)+H₂O₂ 材料的 65.42%。结合样

品的表征分析 (图 1~3), $\text{D-CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4(7.5)$ 样品具有明显的晶格以及特征峰, 负载均匀且形貌更好, 具有较大的比表面积, 当比表面积较大时有利于反应物分子在催化剂上的吸附和活化, 促进催化反应^[42]。

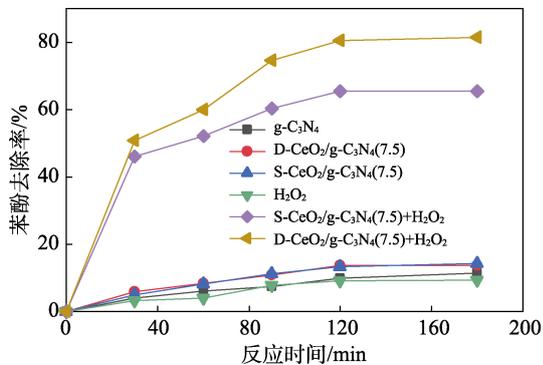


图 11 不同催化体系对催化性能的影响

Fig. 11 Influence of different reaction systems on catalytic performance

2.5.2 反应温度对催化性能的影响

在初始 pH 为 5 时, 投加催化剂 0.7 g、 H_2O_2 0.5 mL 于 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯酚溶液中反应 180 min, 考察反应温度对催化性能的影响, 结果见图 12。可以看出, 随着温度的升高, 苯酚去除率先升高后降低, 这是由于温度的升高使得 H_2O_2 更容易产生 $\cdot\text{OH}$, 促进苯酚的运动以及分解, 有机物与 $\cdot\text{OH}$ 之间充分接触, 得到较好的去除效果。当温度超过 75 °C 后, 苯酚去除效果减弱, 这是由于当温度过高时, 部分 H_2O_2 由于过热分解为 H_2O 和 O_2 , 不能提供足够参与化学反应的 $\cdot\text{OH}$ ^[43]。因此, 最佳的反应温度为 75 °C。

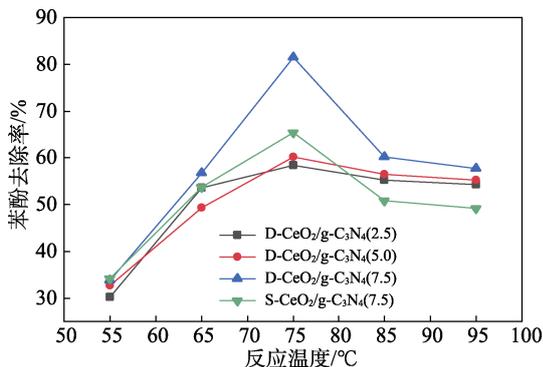


图 12 反应温度对催化性能的影响

Fig. 12 Influence of reaction temperature on catalytic performance

2.5.3 催化剂投加量对催化性能的影响

在初始 pH 为 5、反应温度为 75 °C, 投加 H_2O_2 0.5 mL 于 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯酚溶液中反应 180 min, 考察催化剂投加量对催化性能的影响, 结果见图 13。可以看出, 当催化剂投加量为 0.7 g

时, 苯酚去除效果最好, 继续投加催化剂, 苯酚去除率降低, 这是由于 0.7 g 催化剂用于催化反应是足量的, 投加量过多可能导致催化剂之间碰撞不易分离, 影响 H_2O_2 与催化剂活性中心接触, 使有机物分解过程中 $\cdot\text{OH}$ 利用率下降^[44]。因此, 最佳催化剂投加量为 0.7 g。

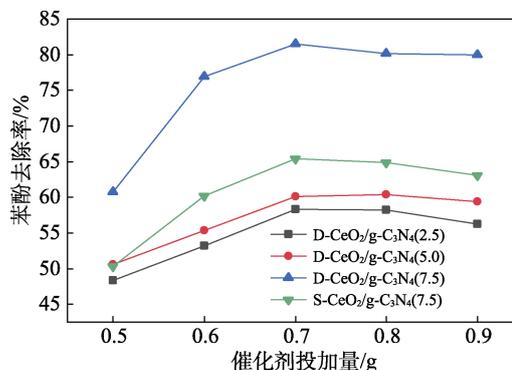


图 13 催化剂投加量对催化性能的影响

Fig. 13 Influence of catalyst dosage on catalytic performance

2.5.4 H_2O_2 投加量对催化性能的影响

在初始 pH 为 5, 反应温度为 75 °C, 催化剂 0.7 g 加入 200 mL 质量浓度为 100 mg/L 的苯酚溶液中反应 180 min, 考察 H_2O_2 投加量对催化性能的影响, 结果见图 14。可以看出, 当 H_2O_2 投加量为 0.5 mL 时, 苯酚去除率可达 80% 以上, 催化反应中的 $\cdot\text{OH}$ 由 H_2O_2 分解产生, 足量的 H_2O_2 为催化反应提供充足的 $\cdot\text{OH}$ ^[45]。当反应体系中 H_2O_2 过多时, H_2O_2 会与反应中的 $\cdot\text{OH}$ 结合生成 $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 进一步结合 $\cdot\text{OH}$ 生成 H_2O 和 O_2 , 产生自消除效应^[46]。因此, 最佳 H_2O_2 投加量为 0.5 mL。

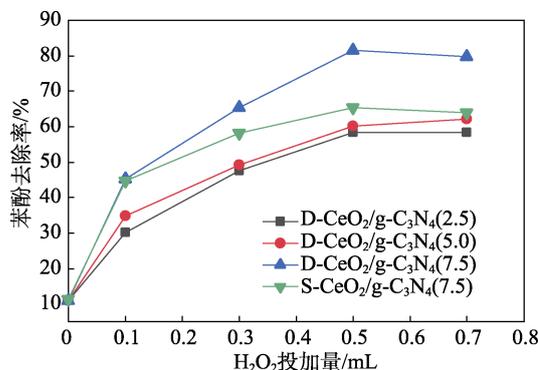


图 14 H_2O_2 投加量对催化性能的影响

Fig. 14 Influence of H_2O_2 dosage on catalytic performance

2.5.5 pH 对催化性能的影响

反应温度为 75 °C, 投加催化剂 0.7 g、 H_2O_2 0.5 mL 于 200 mL 100 mg/L 的苯酚溶液中反应 180 min, 考察 pH 对催化性能的影响, 结果见图 15。

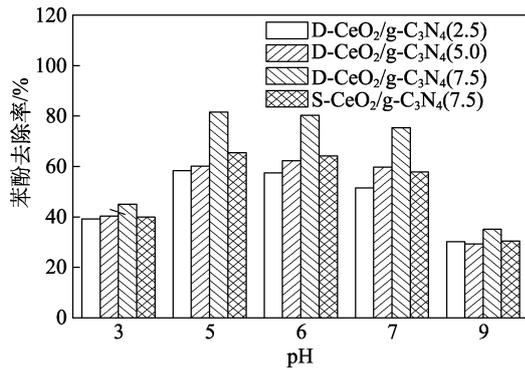


图 15 pH 对催化性能的影响
Fig. 15 Influence of pH on catalytic performance

可以看出, 当 pH 为 5 时, 苯酚去除率最高可达 81.53%; 当 pH 为 6~7 时, 苯酚去除率有所降低但是变化并不明显; 当 pH 为 3 或 9 附近时, 对苯酚的去除效果较差。碱性条件下, H₂O₂ 更容易发生热分解生成 H₂O 和 O₂, 影响体系中的·OH 浓度; 酸性条件下, 尤其是强酸条件, 体系中存在大量的 H⁺, Ce⁴⁺ 不易还原为 Ce³⁺, 催化剂在一定程度上失去活性^[47]。由此判断最佳 pH 为 5。综上所述, 最佳反应条件为: 初始 pH 为 5, 温度为 75 °C, D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 投加量 0.7 g, H₂O₂ 投加量 0.5 mL。此条件下反应 180 min 后对初始质量浓度为 100 mg/L 的苯酚水溶液中苯酚去除率可达 81.53%。

2.5.6 催化剂的稳定性分析

将反应后的溶液离心分离出 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 催化剂, 用去离子水洗涤 3 次, 于 100 °C 烘干, 250 °C 焙烧 30 min。将回收后的催化剂于最佳降解条件下进行重复利用实验, 考察催化剂的稳定性, 结果见图 16。由图 16 可知, 催化剂在经过 5 次使用后, 其苯酚去除率由初次的 80% 以上降为 60% 以上。这证明微波辅助双模板法制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 具有一定的催化稳定性。

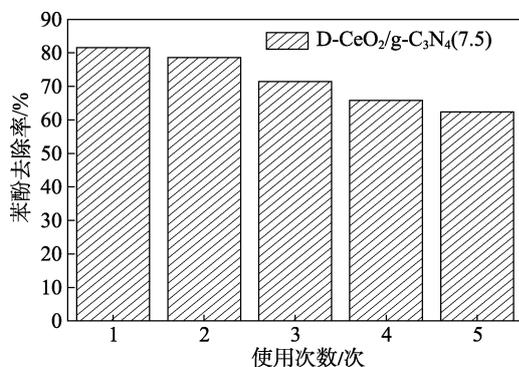


图 16 催化剂的重复使用性
Fig. 16 Repeated use of catalyst

2.6 双模板法合成机理

基于 STUCHY 等^[48]的协同作用机理及以下的

实验结果, 分析双模板法制备 D-CeO₂/g-C₃N₄ 的形成机理, 其示意图如图 17 所示。

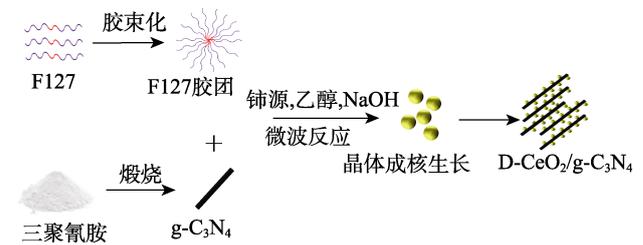


图 17 双模板法合成机理图
Fig. 17 Synthesis mechanism diagram of double template method

本实验以煅烧法得到的棒状 g-C₃N₄ 为硬模板, 嵌段共聚物 F127 为软模板, 硝酸铈为铈源前驱体, 乙醇和 NaOH 为形态调控剂和水解剂。D-CeO₂/g-C₃N₄ 的形成过程主要分为晶体的成核和生长。F127 为两亲性三嵌段高分子聚合物, PO 段在溶液中形成大量的胶团内核, F127 的浓度决定了胶团内核的数量, 进而影响晶体的数量。EO 段为亲水端, 在加入铈源后, EO 链以氢键与铈阳离子聚合在 PO 胶团周围形成铈的胶束, 此时完成晶体的成核过程。将混合体系形成的凝胶状混合物放入微波加热系统中, F127 不仅对溶液中的团簇交联起到导向剂作用, 而且对颗粒的形成具有阻隔作用, 防止颗粒聚集长大^[49]。微波辐射时, 使反应物迅速升温, 并且受热均匀, 得到包裹着 g-C₃N₄ 的 CeO₂ 前驱体。经高温焙烧后得到球形 CeO₂ 颗粒负载于棒状 g-C₃N₄ 的介孔复合材料, 即 D-CeO₂/g-C₃N₄。

3 结论

(1) 利用微波辅助双模板法制备了一系列 D-CeO₂/g-C₃N₄, 经 XRD 表征其具有立方相 CeO₂ 和层叠结构 g-C₃N₄ 特征峰, 属于介孔结构, 具有较大的比表面积和平均孔径。样品表面由 C、N、O、Ce 元素组成, 各结合能峰位较高, 存在 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺, 可提供更多的氧空位, CeO₂ 负载 g-C₃N₄ 后复合材料形貌均匀。微波辅助软模板法制备出的 S-CeO₂/g-C₃N₄ 与 D-CeO₂/g-C₃N₄ 结构相似, 比表面积和平均孔径较小, 各结合能峰位较低, CeO₂ 负载后形貌不均匀。

(2) 添加嵌段共聚物 F127 1.0 g, 以无水乙醇为溶剂, 用 NaOH 调节混合液为碱性条件, 微波辐射辅助反应 120 min 后得到的 D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 样品具有最佳的形貌特征, CeO₂ 负载均匀, g-C₃N₄ 结构完整, 衍射晶面条纹清晰, 暴露出 CeO₂ 的(111) 和(220)晶面, 晶面能较高。

(3) 双模板法制备的 D-CeO₂/g-C₃N₄ 具有更好的催化降解效果。反应温度、催化剂投加量、H₂O₂ 投加量以及 pH 等因素均对苯酚去除效果产生影响。当温度为 75 °C、D-CeO₂/g-C₃N₄(7.5) 催化剂投加量为 0.7 g、H₂O₂ 投加量为 0.5 mL、初始 pH 为 5 时, 对初始质量浓度为 100 mg/L 的苯酚水溶液 (200 mL) 的苯酚去除率可达 81.53%, 在使用 5 次后仍具有一定的催化稳定性。

(4) CeO₂/g-C₃N₄ 可作为 CWPO 处理模拟苯酚废水的催化剂使用。但由于现阶段研究为实验室间歇反应, 暂不能在实际工程中应用, 未来将进行实际工程废水的处理考察。

参考文献:

- [1] KUSWORO T D, KUMORO A C, UTOMO D P. Phenol and ammonia removal in petroleum refinery wastewater using a poly (vinyl) alcohol coated polysulfone nanohybrid membrane[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101718.
- [2] BHOSALE G S, VAIDYA P D, JOSHI J B, *et al.* Kinetics of ozonation of phenol and substituted phenols[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(18): 7461-7466.
- [3] ABOU-TALEB E M, HELLAL M S, KAMAL K H. Electro-oxidation of phenol in petroleum wastewater using a novel pilot-scale electrochemical cell with graphite and stainless-steel electrodes[J]. *Water and Environment Journal*, 2021, 35(1): 259-268.
- [4] JI J H (计建洪), ZHUANG H S (庄惠生). Treatment of high concentration organic wastewater by a combined Fenton, biochemical and physicochemical process[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2019, 35(8): 108-110.
- [5] WU G X, YIN Q D. Microbial niche nexus sustaining biological wastewater treatment[J]. *NPJ Clean Water*, 2020, 3(1): 1-6.
- [6] MA D S, YI H, LAI C, *et al.* Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130104.
- [7] SABLE S S, SHAH K J, CHIANG P C, *et al.* Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs)[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 91: 434-440.
- [8] FAN X F, LI S S, SUN M H, *et al.* Degradation of phenol by coal-based carbon membrane integrating sulfate radicals-based advanced oxidation processes[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 185: 109662.
- [9] PIZARRO A H, MOLINA C B, MUNOZ M, *et al.* Combining HDC and CWPO for the removal of *p*-chloro-*m*-cresol from water under ambient-like conditions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 216: 20-29.
- [10] MESA-MEDINA S, REY A, DURÁN-VALLE C, *et al.* Performance of iron-functionalized activated carbon catalysts (Fe/AC-f) on CWPO wastewater treatment[J]. *Catalysts*, 2021, 11(3): 337-354.
- [11] GARCIA-MUÑOZ P, LEFEVRE C, ROBERT D, *et al.* Ti-substituted LaFeO₃ perovskite as photoassisted CWPO catalyst for water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 120-128.
- [12] GHOLIPOOR O, HOSSEINI S A. Phenol removal from wastewater by CWPO process over the Cu-MOF nanocatalyst: Process modeling by response surface methodology (RSM) and kinetic and isothermal studies[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(5): 2536-2549.
- [13] QIN H D, XIAO R, SHI W, *et al.* Magnetic core-shell-structured Fe₃O₄@CeO₂ as an efficient catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of benzoic acid[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 33972-33979.
- [14] DAN X, WANG C, XU X, *et al.* Improving the sinterability of CeO₂ by using plane-selective nanocubes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(14): 4429-4434.
- [15] TAGUCHI M, ISHIKAWA Y, KATAOKA S, *et al.* CeO₂ nanocatalysts for the chemical recycling of polycarbonate[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 93-97.
- [16] MENG F M, FAN Z H, ZHANG C, *et al.* Morphology-controlled synthesis of CeO₂ microstructures and their room temperature ferromagnetism[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(5): 444-451.
- [17] HAO X D, YOKO A, INOUE K, *et al.* Atomistic origin of high-concentration Ce³⁺ in {100}-faceted Cr-substituted CeO₂ nanocrystals[J]. *Acta Materialia*, 2021, 203: 116473.
- [18] MÉNDEZ-SALAZAR S, AGUILAR-MARTÍNEZ O, PIÑA-PÉREZ Y, *et al.* Effect of the oxygen vacancies in CeO₂ by the Ce³⁺ incorporation to enhance the photocatalytic mineralization of phenol[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(14): 3435-3443.
- [19] BALBONI R D C, CHOLANT C M, KRÜGER L U, *et al.* Influence of weathering and temperature on the electrochemical and microscopical characteristics of CeO₂ and CeO₂:V₂O₅ sol-gel thin films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 142: 111432.
- [20] WANG X Q, XU J J, WU Z X, *et al.* Complexing-coprecipitation method to synthesize catalysts of cobalt, nitrogen-doped carbon, and CeO₂ nanosheets for highly efficient oxygen reduction[J]. *ChemNanoMat*, 2019, 5(6): 831-837.
- [21] KANEKO T, NAGATA F, KUGIMIYA S, *et al.* Morphological control of mesoporous silica particles by dual template method[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20581-20585.
- [22] SHI J L, CHEN Y, LIU T C, *et al.* Preparation of mesoporous γ -Al₂O₃ catalysts by dual template method[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(10): 1471-1479.
- [23] WANG Y, GAO D W, LI C C, *et al.* Dual template engaged synthesis of hollow ball-in-tube asymmetrical structured ceria[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, 35(3): 1700367.
- [24] SHAO Y, MA Y. Mesoporous CeO₂ nanowires as recycled photocatalysts[J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(7): 1303-1307.
- [25] NI C Y, LI X Z, CHEN Z G, *et al.* Oriented polycrystalline mesoporous CeO₂ with enhanced pore integrity[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 115(3): 247-252.
- [26] HUANG W Q, RUAN S H, ZHAO M J, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli by 0D/2D CeO₂/g-C₃N₄ heterojunction: Bactericidal performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106759.
- [27] MA R, ZHANG S, LI L, *et al.* Enhanced visible-light-induced photoactivity of type-II CeO₂/g-C₃N₄ nanosheet toward organic pollutants degradation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(10): 9699-9708.
- [28] YANG W N, LI D G, XU D N, *et al.* Effect of CeO₂ preparation method and Cu loading on CuO/CeO₂ catalysts for methane combustion[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(4): 458-466.
- [29] ZHANG X J (张宣娇), SUN Y (孙羽), LIU M (刘明), *et al.* Effect of morphology on the performance of CeO₂ for catalytic wet air oxidation of phenol[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2020, 40(10): 4330-4334.
- [30] HE L F (何丽芳), LIAO Y N (廖银念), CHEN L M (陈礼敏), *et al.* Shape effect of ceria nanocrystals with various morphologies on toluene catalytic oxidation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2013, 33(9): 2412-2421.
- [31] ZHENG Y, LIU J, LIANG J, *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6717-6731.
- [32] SHE X J, XU H, WANG H F, *et al.* Controllable synthesis of CeO₂/g-C₃N₄ composites and their applications in the environment[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(15): 7021-7031.