

引用:郭雪,阿比都维力·司坎代尔,安晨烨,等. 单质红磷吸附耦合光催化还原 Cr(VI)的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(3):393-403.

Citation:GUO Xue,SIKANDAIER Abiduweili,AN Chenye,et al. Study on adsorption coupled photocatalytic reduction of Cr(VI) by elemental red phosphorus[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2025,38(3):393-403.

文章编号 1672-6634(2025)03-0393-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024090009

单质红磷吸附耦合光催化还原 Cr(VI)的研究

郭雪,阿比都维力·司坎代尔,安晨烨,朱玉坤

(青岛大学 环境与地理科学学院,山东 青岛 266071)

摘要 单质红磷作为一种新型的非金属半导体材料,在能源转换和环境修复领域引起了广泛的关注。采用水热处理方法对商业红磷进行改性,制备不同水热处理时长的改性单质红磷,将其用于 Cr(VI)的吸附和还原。通过先进表征技术对所制备的改性单质红磷进行了测试,分析红磷吸附和还原 Cr(VI)的性能、相关特性及参数,探究红磷最佳水热处理时间、吸附最佳 pH 值及 Cr(VI)浓度、共存离子对 Cr(VI)去除率的影响;并结合动力学研究,阐明红磷对 Cr(VI)的吸附机理。结果表明:与商业红磷相比,水热处理后的单质红磷由于比表面积的增加,具有更多的吸附位点,显著增强了对 Cr(VI)的吸附能力。其中,经过 24 h 水热处理的样品对 Cr(VI)的吸附效果良好,饱和吸附量可达 42 mg/g,同时吸附过程符合拟二阶动力学和 Langmuir 等温模型。在吸附后,Cr(VI)经由改性单质红磷通过光催化途径完全还原为 Cr(III)。

关键词 红磷;吸附;Cr(VI);光催化还原

中图分类号 X703

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on adsorption coupled photocatalytic reduction of Cr(VI) by elemental red phosphorus

GUO Xue, SIKANDAIER Abiduweili, AN Chenye, ZHU Yukun

(School of Environment and Geography, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract Elemental red phosphorus, as a novel non-metallic semiconductor material, has garnered significant attention in the fields of energy conversion and environmental remediation. In this study, commercial red phosphorus was modified through hydrothermal treatment, and the modified elemental red phosphorus with varying hydrothermal treatment durations was employed for the effective adsorption and reduction of Cr(VI). Comprehensive analysis using advanced characterization techniques was conducted to investigate the performance, relevant characteristics, and critical parameters governing the adsorption and reduction processes of Cr(VI) by red phosphorus. The study specifically delved into the impacts of optimal hydrothermal treatment durations, pH values, adsorption concentrations, and presence of coexisting ions on the removal efficiency of Cr(VI) by red phosphorus. By integrating kinetic investigations, the underlying adsorption and reduction mechanisms employed by red phosphorus against Cr(VI) were elucidated. The ex-

收稿日期:2024-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(52102362);山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202408162);山东省高校青年创新团队科技支持计划(2023KJ225)资助

通信作者:朱玉坤,男,汉族,博士,副教授,山东省泰山学者青年专家,研究方向:纳米材料,E-mail:yukunzhu@qdu.edu.cn。

perimental findings demonstrated that the hydrothermal treatment enhanced the active sites on elemental red phosphorus by augmenting its specific surface area, consequently boosting the material's adsorption capacity towards Cr(VI). Notably, the optimized sample RP-24 exhibited remarkable effectiveness in adsorbing Cr(VI), displaying a saturated adsorption capacity of 42 mg/g. Furthermore, the adsorption process adhered to quasi-second-order kinetics and conformed to the Langmuir isothermal model. Following adsorption, the modified elemental red phosphorus efficiently facilitated the complete reduction of Cr(VI) to Cr(III) through the photocatalytic pathway.

Keywords red phosphorus; adsorption; Cr(VI); photocatalytic reduction

0 引言

铬酸盐在金属电镀、采矿、印刷和制革等行业中被广泛使用,会产生大量含有六价铬[Cr(VI)]的废水。Cr(VI)具有致癌、致畸和致突变性,对人类生活和环境造成严重威胁。相比之下,Cr(III)的危害较小,因此将 Cr(VI)还原为 Cr(III)是减少废水中 Cr(VI)污染的有效途径之一^[1-2]。目前,含 Cr(VI)废水的处理方法有吸附法、化学沉淀法、离子交换法和膜分离法等。其中,化学沉淀法需要投入大量试剂并产生废渣;离子交换法存在交换容量有限和有机物溶解等问题;膜分离法成本高昂且容易堵塞^[3]。吸附法以其设备简单、成本低廉、适用范围广、易于回收和可再生利用等优点,已成为治理工业废水中 Cr(VI)污染最常用的技术之一^[4]。各种吸附剂,如活性炭、金属团簇、石墨烯及其复合材料被应用于去除 Cr(VI),但部分吸附剂使用寿命有限,限制了进一步应用^[5]。同时,含金属元素的吸附剂在使用过程中,会向水中释放高于铬离子浓度的金属离子,带来二次污染。因此,开发新型高效、低成本的非金属吸附材料是一个重要的研究方向。

近年来,大量报道证明了新型非金属材料红磷(RP)在环境净化领域的潜力。凭借其储量丰富、成本低廉的优势,RP 在光催化分解水和污染物降解方面备受关注^[6-8]。然而,大块红磷颗粒尺寸较大、比表面积有限,其吸附效果并不理想。因此,如何对 RP 进行改性以提高其吸附性能,已成为当前急需解决的问题。目前,研究人员采用了多种方法来增强 RP 对 Cr(VI)的吸附降解能力,例如表面改性、与其他材料偶联以及调节形态和粒度等^[9-10]。Li 等通过水热超声法制备了纳米红磷,相比商业红磷,纳米红磷吸附能力明显增强^[11]。Wang 等通过机械搅拌等方法在 RP 纳米片表面引入 $-NH_2$,有效提高了其在可见光照射下对 Cr(VI)的吸附和光催化还原性能,在 $pH=4.8$ 条件下,2 h 内对 Cr(VI)的还原率可达 96.5%^[12]。可见,新型非金属材料 RP 对 Cr(VI)表现出较好的吸附还原性能,并且 RP 的制备过程相对简单,成本较低,在实际工程中具有较高的应用可行性。基于此,本文针对 Cr(VI)去除要求,采用水热法制备了多孔单质红磷材料,对其吸附耦合光催化还原 Cr(VI)性能进行研究。考察了 pH 值、共存阴离子、初始 Cr(VI)浓度等对 Cr(VI)吸附的影响,利用吸附动力学和吸附等温线对 RP 的吸附特性进行了深入探讨,揭示了其吸附机制,为处理含铬废水提供了新思路。

1 实验部分

红磷(RP)、硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、二苯氨基脲($C_{13}H_{14}N_4O$)均为分析纯,重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)为优级纯。 H_2SO_4 和 HCl 购于国药集团药业股份有限公司,其他均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。除特殊说明,实验均在 $pH=2$ 和室温下进行。

1.1 RP 的制备

通过水热法对商业红磷进行多孔化处理^[13]。将 2.0 g 商业红磷分散在 60 mL 去离子水中,然后转移到 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。随后在 200 °C 下分别处理 0、6、12、18 和 24 h。待冷却至室温后,对产物进行过滤,并用去离子水洗涤数次。最后,将样品自然干燥以获得改性单质 RP,样品命名为 RP-X(X 为水热处理时间)。

1.2 表征方法

用 X 射线衍射仪(DX2700,丹东浩元)在 Cu $K\alpha$ 辐照($\lambda=0.154\ 06\ nm$)下,分析材料的物相组成。用配

有能量色散 X 射线光谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, HITACHI Regulus 8100)分析样品的形貌和成分。使用 BSD-PS2 表面积分析仪(BET, 北京贝士德),采用 Brunauere-Emmette-Teller(BET)法计算样品的比表面积。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS50, 美国)对 RP 的结构信息进行分析。利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的化学成分和元素价态。用电化学工作站(CHI-760D, 上海辰华)测试样品的莫特-肖特基(M-S)曲线,分析样品的能带结构。

1.3 吸附 Cr(VI)实验

为了评价 RP 的吸附性能,进行了吸附实验,探讨其吸附机理^[14]。将重铬酸钾溶于蒸馏水中,制备不同浓度(20~100 mg/L)的重铬酸钾溶液,再加入适量 RP(1 g/L),探究吸附等温线、pH 值和共存阴离子对 Cr(VI)吸附的影响。吸附后,采用 1,5-二苯脲比色法,用紫外-可见分光光度计(PerseeT9s, 北京普析)测定溶液在 540 nm 处吸光度,以监测残余 Cr(VI)浓度。为减小实验误差,每项实验均平行进行三次测试,并取三次实验数据的平均值。吸附量根据式计算

$$Q_t = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

式中 V 为实验溶液体积(L), m 为加入溶液中 RP 的质量(g); Q_t 为在时间 t 下的吸附量(mg/g); C_0 、 C_e 分别为起始状态和平衡状态下的 Cr(VI)浓度(mg/L)。

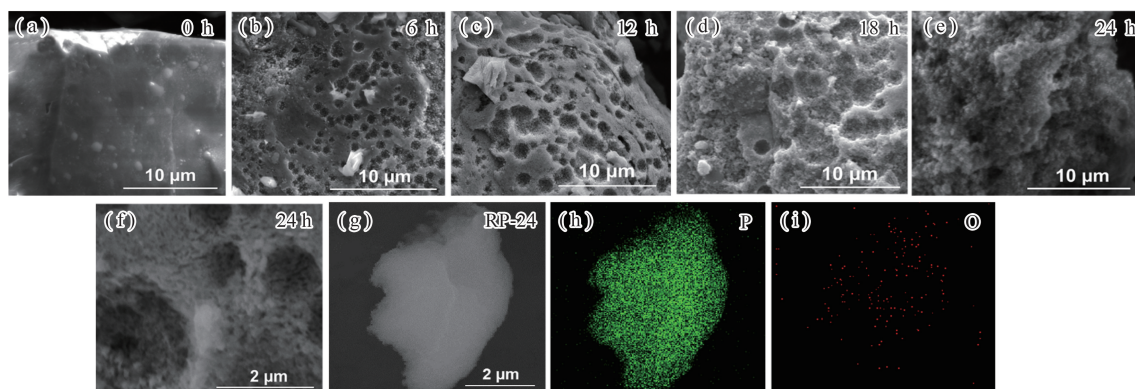
1.4 吸附耦合光催化还原 Cr(VI)实验

将 40 mg 的 RP 催化剂分散到 40 mL 的重铬酸钾溶液(60 mg/L)中,在黑暗条件下搅拌 90 min 以达到吸附-脱附的平衡。在暗吸附过程中,在 0、5、30、60、90 min 时取样 2 mL,使用紫外-可见分光光度计在 540 nm 处测试溶液的吸光度。随后,将溶液放置于 10 W 白光 LED 光源(110~120 流明,台湾元晶)下照射,每隔 20 min 取样 2 mL,共取样 10 次。取样后迅速离心,取上清液 1 mL,使用紫外-可见分光光度计测试溶液的吸光度,从而判断不同光照时间下 Cr(VI)的去除率。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构分析

为揭示蜂窝状、相互连接的多孔结构的演变和形成机制,利用 SEM 表征了不同水热时长(0, 6, 12, 18, 24 h)的 RP 样品形貌。从图 1(a)可见,RP-0 表面光滑,表面没有任何孔结构。如图 1(b)所示,RP-6 表面变得粗糙。这是由于水热条件下,红磷可与水和水中溶解的氧发生氧化反应生成磷酸,块状红磷表面被刻蚀形成孔状结构。如图 1(c, d)所示,当水热反应时间增加到 12 和 18 h 时,孔结构变大变深,在 RP 表面形成了大量具有相互连接网络的孔状结构。随着水热时间延长至 24 h,孔结构变小,表面粗糙度增加,见图 1(e, f)。从图 1(g, h)的 SEM 图和 EDS 元素映射图可见,RP-24 中 P 元素分布均匀。如图 1(i)所示,O 元素分散在 RP-24 中,O 元素的存在可能导致空气或氧化物物质吸附在 RP 表面。



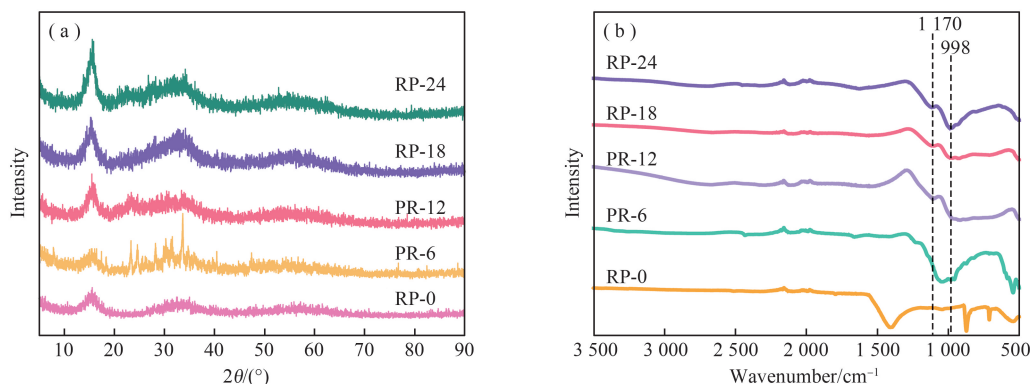
注:(a~g) RP-X ($X=0, 6, 12, 18, 24$)的 SEM 图;(h, i) RP-24 的 EDS 元素映射图。

图 1 样品的 SEM 图和 EDS 元素映射图

Fig. 1 SEM images and EDS element mapping images of samples

图 2(a)为 RP-X 的 XRD 图谱。RP-X 的 XRD 图谱中 15.9° 和 34.2° 处的两个宽峰,对应于单斜相 P

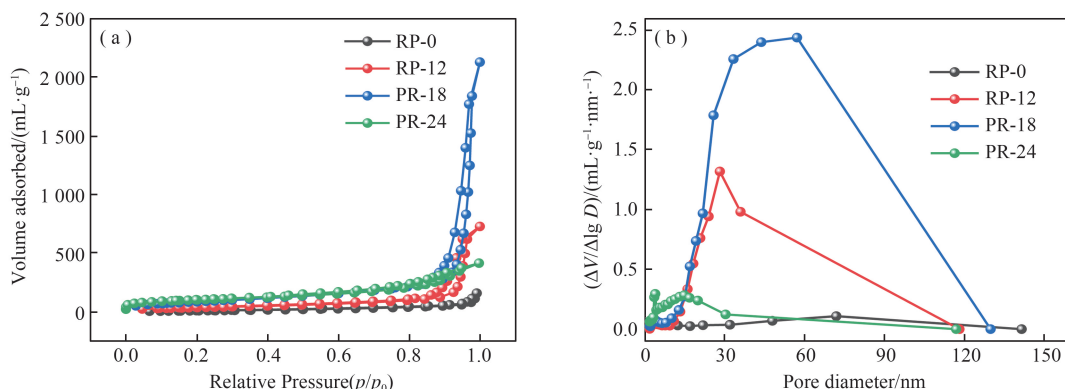
(JCPDS No. 00-044-0906)的衍射峰^[15];未发现其他材料的衍射峰,说明样品具有较高的物相纯度。此外,随着水热时长的增加,发现特征衍射峰逐渐增强,说明 RP-X 的结晶度逐渐提高。通过 FTIR 光谱分析了 RP-X 的表面官能团,见图 2(b)。以 $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 为中心的峰来自样品表面吸附水的一 OH 振动和弯曲模式。在 $1\,170\text{ cm}^{-1}$ 和 998 cm^{-1} 处出现的振动峰分别属于 P=O 和 P—O—P。另外,RP-12、RP-18 和 RP-24 的含氧基团峰明显增强,这归因于水热反应后 RP 表面含氧基团的增加。



注:(a) XRD 图谱;(b) FTIR 光谱。

图 2 RP-X ($X=0, 6, 12, 18, 24$) 的 XRD 图谱和 FTIR 光谱

Fig. 2 XRD patterns and FTIR spectra of RP-X ($X=0, 6, 12, 18, 24$)



注:(a) 吸附-脱附等温线;(b) 孔径分布。

图 3 RP-X ($X=0, 12, 18, 24$) 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of RP-X ($X=0, 12, 18, 24$)

2.2 比表面积分析

图 3 为 RP-X 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由图 3(a)可知,RP-12、RP-18 和 RP-24 的 N_2 吸附-脱附等温线均为 IV 型,说明样品具有介孔特性,这与图 1 中 SEM 结果相吻合。RP-0 的比表面积为 $41.821\text{ m}^2/\text{g}$,而 RP-12、RP-18 和 RP-24 的比表面积分别为 134.22 、 318.99 和 $350.20\text{ m}^2/\text{g}$,远高于 RP-0。一般情况下,比表面积较大的吸附剂可以暴露更多的活性位点,有利于吸附反应的进行。通过图 3(b)的孔径分布图可以看出,随着水热时间的增加,孔结构增多,孔径增大。当水热反应时间增加到 12 或 18 h (RP-12、RP-18) 时,RP 存在大量的介孔结构,孔径主要位于 $10\sim 70\text{ nm}$ 。而随着水热反应时间延长至 24 h (RP-24),孔隙结构坍塌,孔结构变小,平均孔径随之减小。

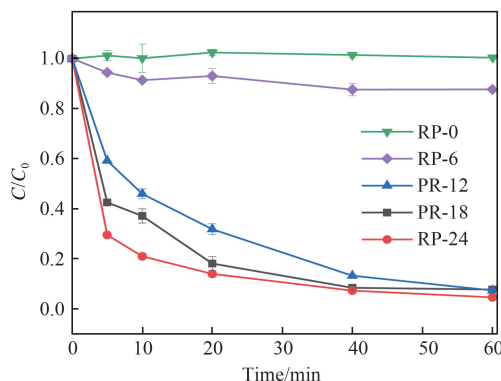
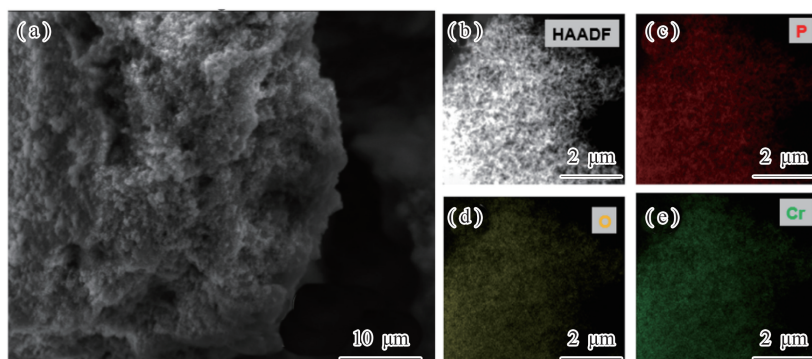


图 4 RP-X ($X=0, 6, 12, 18, 24$) 对 Cr(VI) 的吸附曲线

Fig. 4 Adsorption curves of Cr(VI) by RP-X ($X=0, 6, 12, 18, 24$)

2.3 单质 RP 吸附 Cr(VI)性能

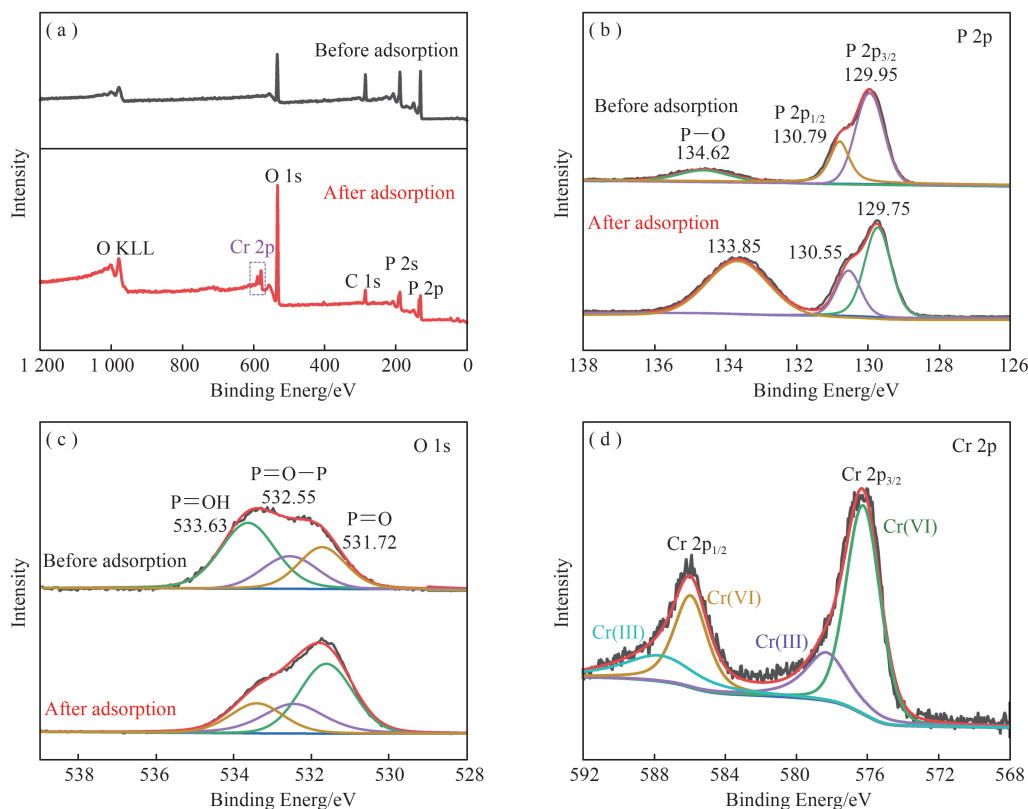
为比较 RP-X 的吸附性能,在 Cr(VI)浓度为 20 mg/L、RP 用量为 1 g/L、pH=2 的条件下进行了 Cr(VI)吸附实验。如图 4 所示,RP-0 几乎不吸附 Cr(VI),水热处理后的单质 RP 的吸附性能明显高于 RP-0。其中,RP-6 在 60 min 内可以吸附 13% 的 Cr(VI);随着水热处理时间的进一步延长,RP-12、RP-18 和 RP-24 表现出较高的吸附活性,在 60 min 内可以实现 Cr(VI)的完全吸附,这说明吸附速率和水热处理时间正相关。RP-X 样品的吸附性能增强可归因于样品比表面积的增加和暴露出的更多吸附位点。



注:(a) SEM图;(b) HAADF-STEM;(c) P元素;(d) O元素和(e) Cr元素映射图像。

图5 吸附 Cr(VI)后 RP-24 的 SEM 图、HAADF-STEM 和元素映射图像

Fig. 5 SEM and HAADF-STEM and element mapping images of RP-24 after Cr(VI) adsorption



注:(a) 全谱;(b) P 2p;(c) O 1s;(d) Cr 2p。

图6 RP-24 吸附 Cr(VI)前后的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra of RP-24 before and after Cr(VI) adsorption

为进一步了解吸附 Cr(VI)后 RP-24 样品的元素组成,使用 EDS 对其进行检测,结果见图 5。可以看出,P、O、Cr 元素在 RP-24 表面均有分布,其中 Cr 元素覆盖率高且分布均匀,说明了 RP-24 吸附效果良好。且吸附前后 RP-24 样品的形貌未发生变化,表明 RP-24 具有良好的稳定性。

2.4 化学成分分析

利用 XPS 分析了 RP-24 吸附 Cr(VI) 前后的表面化学状态和元素组成,研究了 P、Cr、O 的特征峰,结果见图 6。由图 6(a)可见,吸附前后水热 RP 中 P 和 O 元素均被检测出,吸附实验后 RP-24 上检测到 Cr 2p,说明 Cr(VI) 被 RP 成功吸附。在图 6(b)中,130.79 和 129.95 eV 的峰分别对应于 P 2p_{1/2} 和 P 2p_{3/2} 特征峰,134.62 eV 处的宽峰可归属于 P—O 键的特征峰,说明 RP-X 表面存在一定量的氧化磷基团^[16]。吸附后 P—O 键的峰强度提高,这归因于 RP 表面氧化产生氧化磷,磷氧键与 Cr(VI) 发生化学反应,形成稳定的磷酸铬沉淀。图 6(c)中在 533.63、532.55 和 531.72 eV 的 3 个峰,可分别归因于 P—OH、P—O—P 和 P=O^[17]。同时,吸附后 P—OH 键的峰强度降低,这是因为强酸条件下,羟基质子化带正电荷,通过静电吸附的形式去除溶液中以阴离子形式存在的 Cr(VI)。图 6(d)是 RP-24 吸附后 Cr 2p 的 XPS 谱图,576.28 和 586.03 eV 的峰是 Cr(VI) 的 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 的特征峰,578.23 和 587.63 eV 分别对应于 Cr(III) 的 Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 的结合能,表明 Cr(VI) 与 Cr(III) 共存于 RP-24^[18]。这是因为溶液中高浓度的 H⁺ 离子会将 Cr(VI) 还原为 Cr(III),Cr(III) 通过阳离子交换作用被 RP 捕获,Cr(VI) 通过含氧官能团的静电吸引作用被捕获。

2.5 溶液 pH 值对 Cr(VI) 去除效果的影响

pH 值不仅决定了 Cr(VI) 的离子形式,而且对 Cr 的吸附也有重要影响。溶液中 Cr(VI) 主要以 CrO₄²⁻、HCrO₄⁻、Cr₂O₇²⁻ 等阴离子形式存在。当溶液 1≤pH≤2 时,Cr(VI) 主要以 HCrO₄⁻ 的形式存在;当 2<pH≤9 时,Cr(VI) 主要以 CrO₄²⁻ 和 HCrO₄⁻ 的形式存在;当 pH>9 时,Cr(VI) 的存在形式主要是 CrO₄²⁻。图 7 探究了在黑暗中初始 pH 值对 Cr(VI) 吸附的影响。随着 pH 值的增加,Cr(VI) 的吸附量和去除率明显降低。在 pH=2 的溶液中,RP-24 对 Cr(VI) 的吸附效果较好,在 40 min 内被完全吸附;而在 pH=6 时,40 min 内吸附 Cr(VI) 的量仅为 70%。因此,在 pH=2 时吸附效果最佳,这主要是由于在强酸性条件下,RP 表面带正电的羟基(—OH)与阴离子 Cr(VI) 之间发生静电吸附,通过羟基与 Cr(VI) 之间形成的氢键吸附 Cr(VI)^[19]。

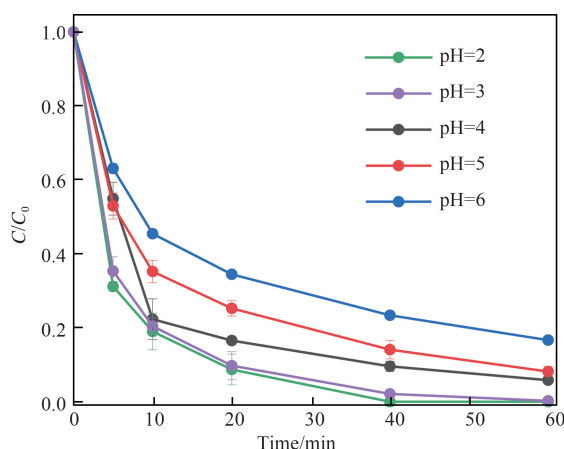


图 7 不同 pH 值下 RP-24 吸附 Cr(VI) 性能

Fig. 7 Adsorption performance of Cr(VI) by RP-24 at different pH values

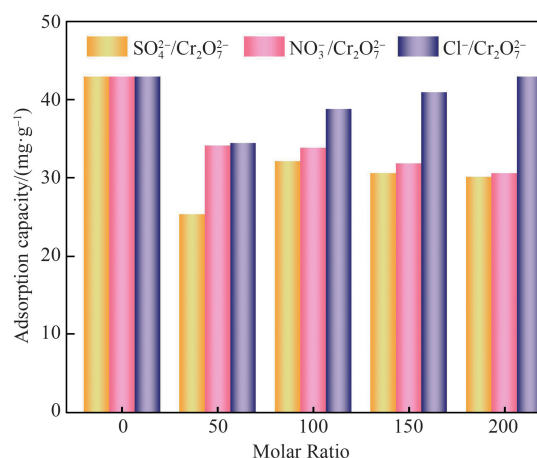


图 8 共存阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 和

SO₄²⁻ 对 RP-24 吸附 Cr(VI) 能力的影响

Fig. 8 The influences of coexisting anionic ions Cl⁻、NO₃⁻ and SO₄²⁻ on the adsorption capacity of RP-24 towards Cr(VI)

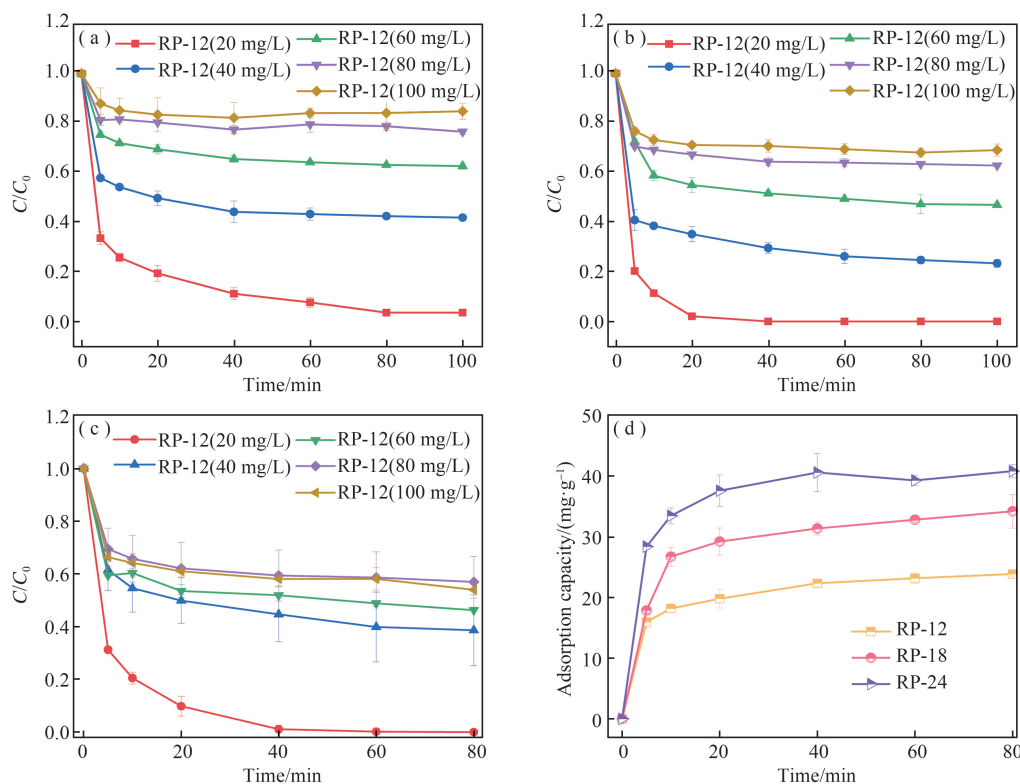
2.6 溶液共存阴离子对 Cr(VI) 去除效果的影响

工业废水和自然废水中大量离子(如 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)的存在给 Cr(VI) 的有效去除带来了很大的影响。研究发现,高浓度阴离子的共存会对 Cr(VI) 的吸附产生影响^[20]。图 8 显示了共存阴离子 Cl⁻、NO₃⁻ 或 SO₄²⁻ 对 RP-X 吸附 Cr(VI) 能力的影响,可见共存阴离子的存在导致 Cr(VI) 的去除率显著降低,这说明高浓度阴离子可以在一定程度上占据吸附位点。饱和吸附量下降顺序为:Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻。显然,比 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 相比,二价 SO₄²⁻ 具有更大的负电荷和体积,更容易与 RP 接触并阻断吸附位点,对 Cr(VI) 的吸附具有

更大的负面影响。

2.7 吸附动力学

在 RP-X 用量为 1 g/L、Cr(VI)初始质量浓度为 20、40、60、80 和 100 mg/L 的条件下,RP-12、RP-18 和 RP-24 对 Cr(VI)的暗吸附曲线如图 9 所示。由图 9 可知,随着吸附时间的延长,吸附率均不断增大,随着 Cr(VI)初始质量浓度的增加,吸附达到平衡的时间不断延长。RP-24 的吸附性能明显优于 RP-12 和 RP-18,当 Cr(VI)初始质量浓度为 100 mg/L 时,吸附 40 min 后,Cr(VI)的吸附率达 40%。根据图 9(a~c)中 Cr(VI)质量浓度变化,RP-X 对 Cr(VI)的吸附过程可分为三个阶段:(1) 在反应初期,当吸附剂刚加入 Cr(VI)溶液中时,吸附剂上的吸附位点相对充足,且 Cr(VI)质量浓度也相对较高。由于多位点和高质量浓度 Cr(VI)之间的传质动力较为显著,因此在这一阶段吸附速度较快,称之为快速吸附阶段。(2) 在反应中期,吸附速度逐渐变小,这一阶段被称为慢速吸附阶段。(3) 在反应后期,吸附率则不再增加,此阶段为吸附平衡阶段。由图 9(d)可知,RP-12、RP-18 和 RP-24 的饱和吸附量分别为 23、34 和 42 mg/g,可见 RP-24 对 Cr(VI)的吸附效果最好。



注:(a~c) Cr(VI)质量浓度对 RP-X 吸附去除率的影响;(d)饱和吸附量。

图 9 Cr(VI)质量浓度对 RP-X(X=12,18,24)吸附去除率的影响和 RP-X 的饱和吸附量

Fig. 9 The effect of Cr(VI) mass concentration on the adsorption removal rate of RP-X(X=12,18,24) and saturation adsorption capacity of RP-X

为了更好地评价 RP-X 的吸附性能,确定其吸附速率和机理,采用拟一级和拟二级动力学模型对 Cr(VI)的吸附过程进行进一步研究^[21],两种模型的线性形式分别为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

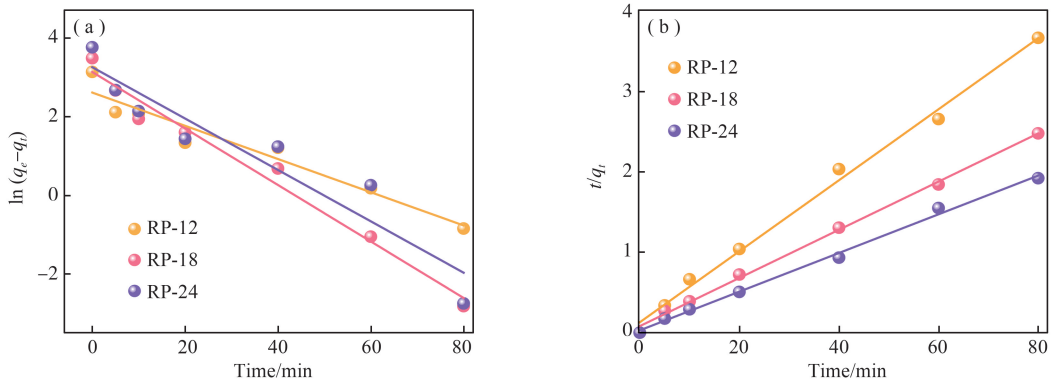
$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e, \quad (3)$$

式中 q_e 为平衡吸附量(mg/g); q_t 为 t 时刻吸附剂的吸附量(mg/g); k_1 为拟一阶动力学模型的速率常数(min^{-1}); k_2 为拟二阶动力学模型的速率常数(min^{-1})。吸附动力学的实验数据拟合后的相关参数如表 1 所示,拟合曲线如图 10 所示。

表 1 拟一级动力学和拟二级动力学模型参数

Tab. 1 Parameters of pseudo first order model and pseudo second order model

Sample	拟一级动力学			拟二级动力学		
	$\ln (q_e-q_t)=\ln q_e-k_1 t$			$t / q_t=1 / k_2 q_e^2+t / q_e$		
	$q_e /(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_e /(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	k_2 / min^{-1}	R^2
RP-12	13.37	0.042	0.937	22.63	0.044	0.994
RP-18	22.46	0.072	0.979	33.36	0.029	0.997
RP-24	25.36	0.065	0.901	41.56	0.024	0.996



注:(a) 拟一级动力学模型拟合曲线;(b) 拟二级动力学模型拟合曲线。

图 10 RP-X 吸附 Cr(VI)的动力模型拟合曲线

Fig. 10 Fitting curves of pseudo kinetic model

从相关系数 R^2 可以看出,拟一阶动力学 R^2 值低于 0.98,拟二阶动力学 R^2 值全优于 0.99,即拟二阶动力学模型更适用于该吸附过程,表明 RP-X 与 Cr(VI)的反应过程主要以化学吸附为主,可以对 Cr(VI)进行选择性的不可逆吸附。

2.8 吸附等温线

为深入研究 Cr(VI)与 RP 之间的相互作用机理,进行了吸附等温线研究。Langmuir 等温模型描述的是均一表面上的单层吸附,并且吸附位点是有限的。当一个位点被占据时,则这个位点不会再发生进一步的吸附。因此,当所有的吸附位点都被占据时,即达到饱和吸附量。Freundlich 等温模型描述的是不均一表面的多层吸附^[22]。实验数据采用两个等温模型进行拟合分析,两者的等温模型分别为

$$C_e/q_e=C_e/q_0+1/q_0K_L, \tag{4}$$

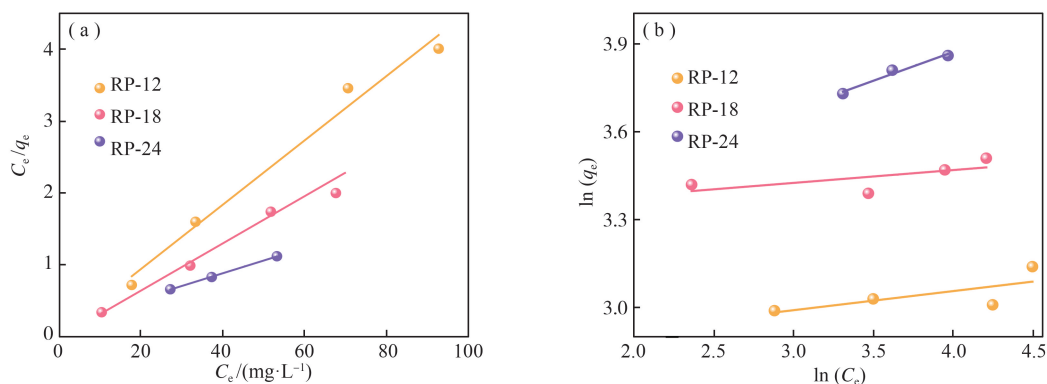
$$\ln q_e=\ln K_F+(1/n) \ln C_e, \tag{5}$$

式中 K_L 为 Langmuir 等温模型的吸附系数; K_F 、 n 为 Freundlich 等温模型的吸附系数; C_e 为 Cr(VI)的平衡浓度(mg/L); q_0 为饱和吸附容量(mg/g); q_e 为平衡吸附容量(mg/g)。吸附热力学的实验数据拟合后相关参数如表 2 所示,拟合曲线如图 11 所示。

表 2 拟一阶模型和拟二阶模型参数

Tab. 2 Parameters of pseudo first order model and pseudo second order model

Sample	Langmuir			Freundlich		
	$C_e/q_e=C_e/q_0+1/q_0K_L$			$\ln q_e=\ln K_F+(1/n) \ln C_e$		
	$q_e /(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_L /(\mathrm{L} \cdot \mathrm{mg}^{-1})$	R^2	$q_e /(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$K_F /[\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot (\mathrm{L} \cdot \mathrm{mg}^{-1})^{1/n}]$	R^2
RP-12	22.29	1.138	0.992	16.39	0.046	0.509
RP-18	33.12	0.696	0.992	26.97	0.044	0.451
RP-24	56.36	0.103	0.999	21.95	0.196	0.972



注:(a) Langmuir 模型;(b) Freundlich 模型。

图 11 RP-X 吸附 Cr(VI) 的模型

Fig. 11 Models for RP-X adsorption of Cr(VI)

由表 2 可得,Langmuir 模型的 R^2 值优于 0.99, Freundlich 模型的 R^2 值低于 0.97, 可以发现 Langmuir 等温吸附模型对实验数据的拟合程度更高, 并且 Langmuir 模型的最大吸收值与实验值(42 mg/g)接近。因此, Langmuir 等温线模型适用于表征 Cr(VI) 的吸附。这一结果表明, Cr(VI) 可能以单层形式吸附在均匀表面上。

2.9 单质 RP 光催化还原 Cr(VI) 性能

为进一步比较 RP-0、RP-12、RP-18 和 RP-24 的光催化活性, 在 Cr(VI) 浓度为 60 mg/L、催化剂用量为 1 g/L、pH=2 的条件下, 在可见光照射下进行了光催化还原 Cr(VI) 实验, 结果如图 12 所示。RP-0 催化剂几乎不吸附 Cr(VI), 且在 240 min 内仅能还原 15% 的 Cr(VI)。RP-24 可在 140 min 内完全去除 Cr(VI), 光催化活性明显高于 RP-0、RP-12 和 RP-18。RP-24 的光催化活性的增强可归因于均匀较小的粒径。相较于 RP-0、RP-12 和 RP-18, RP-24 不仅暴露了更多的活性位点, 而且缩短了光生载流子的扩散长度, 有利于抑制电子-空穴对的复合。

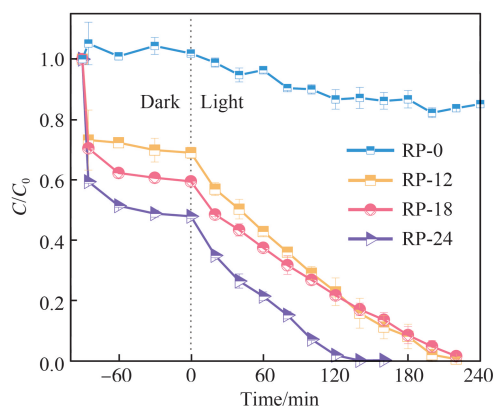


图 12 RP-X(X=0,12,18,24)吸附耦合光催化还原 Cr(VI) 性能

Fig. 12 Adsorption coupled photocatalytic reduction capacity of Cr(VI) with RP-X (X=0, 12, 18, 24)

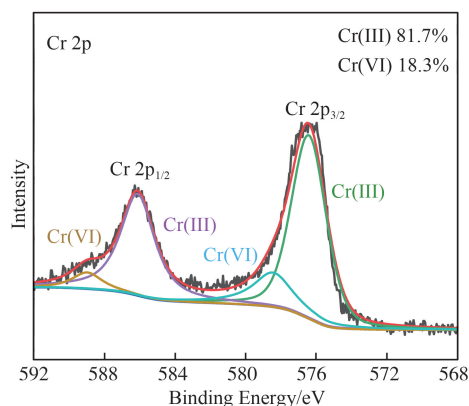


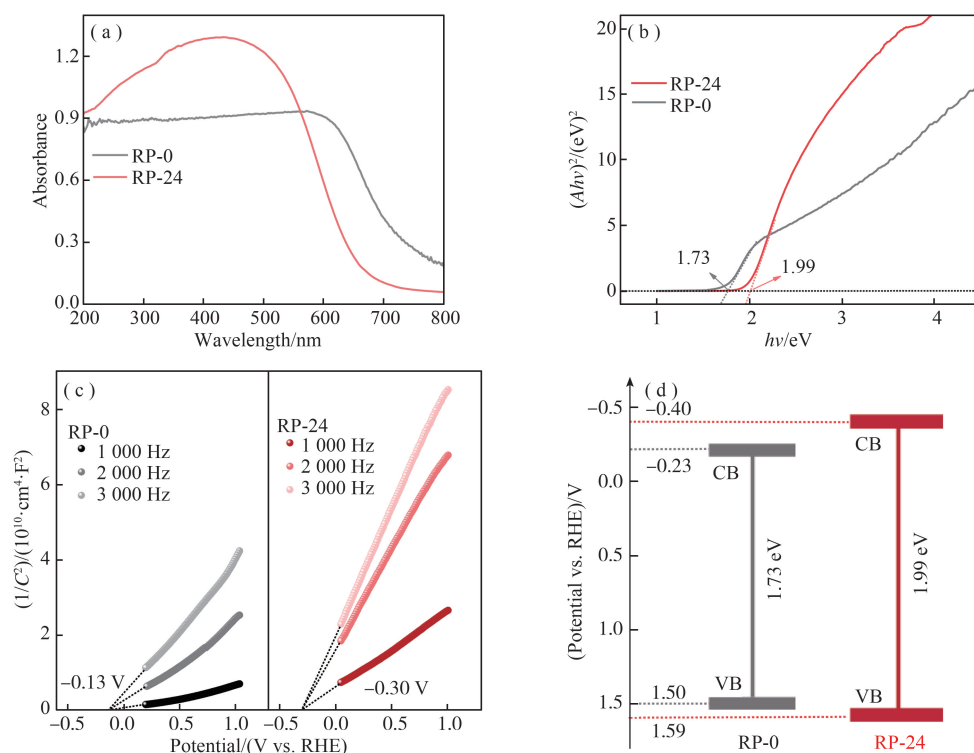
图 13 光催化还原 Cr(VI) 后 RP-24 的 Cr 2p 高分辨 XPS 光谱

Fig. 13 Cr 2p high resolution XPS spectra of RP of RP-24 after photocatalytic reduction of Cr(VI)

通过 XPS 表征了 RP-24 光催化还原 Cr(VI) 反应后铬元素的化学状态变化, 反应后 Cr 2p 高分辨 XPS 光谱如图 13 所示。由图可见, Cr 2p_{3/2} 和 Cr 2p_{1/2} 的特征峰出现在 576.48、578.53 和 586.13、589.03 eV 处, 分别对应于 Cr(III) 和 Cr(VI)^[21]。Cr(VI) 和 Cr(III) 的比例分别为 18.3% 和 81.7%。与图 6(d) 吸附后 Cr 的价态进行对比可知, RP-24 吸附的 Cr(VI) 大部分被光催化还原为 Cr(III), 表明 RP-24 具有优异的光催化性能。因此, 结合 RP 对 Cr(VI) 的化学性吸附以及 Cr(VI) 向 Cr(III) 的光催化还原过程, 可以将毒性较大的 Cr(VI) 完全转化为毒性较小的 Cr(III)。

2.10 光学性质和能带结构分析

通过 UV-Vis DRS 光谱和相应的 Tauc 图研究了水热处理对单质 RP 光学吸收性能和能带结构的影响。如图 14(a, b)所示, RP-0 和 RP-24 均具有较宽的可见光吸收范围, 带隙分别为 1.73 和 1.99 eV, 其中 RP-24 的吸收边缘向短波方向移动。这一吸收边缘的偏移可归因于量子限域效应^[11], 当 RP 的粒径减小时, 电子运动受到限制, 导带(CB)和价带(VB)之间的带隙增大, 因此, 与 RP-0 相比, RP-24 表现出更大的带隙, 其吸收光谱向蓝色区域偏移。通过 M-S 曲线分析了单质 RP 的半导体类型和平带电位。图 14(c)中折线图斜率均为正, 说明 RP 为 n 型半导体。进一步, 确定 RP-0 和 RP-24 的平带电位(E_b)分别为 -0.13 和 -0.30 V [相对于可逆氢电极(RHE)]。基于 n 型半导体的特性, 导带电位通常比 E_b 负约 0.1 V。因此, RP-0 和 RP-24 的导带底电位(E_{CB})分别为 -0.23 和 -0.40 V (vs. RHE)。综合以上结果, 可得出 RP-0 和 RP-24 的能带结构图, 见图 14(d), 可以看出, 经过水热改性处理后, RP-24 具有比 RP-0 更高的还原电位, 这种特性有利于增强其光催化还原 Cr(VI)性能。



注: (a) UV-Vis DRS 光谱; (b) Tauc 图; (c) M-S 曲线; (d) 能带结构图。

图 14 RP-0 和 RP-24 的 UV-Vis DRS 光谱、Tauc 图、M-S 曲线和能带结构图

Fig. 14 UV-Vis DRS spectra, Tauc plots, the M-S curves and illustration of the estimated band positions of RP-0 and RP-24

基于以上分析, 提出了 RP-24 的电荷迁移和分离机理^[13]。当模拟太阳光照射到 RP 催化剂表面时, RP 被激发, 产生光生电子和光生空穴。吸附在 RP 表面的 Cr(VI)与光生电子发生还原反应, 生成 Cr(III), 并沉淀到催化剂表面。对于 RP-0 而言, 大粒径和小比表面积会降低对 Cr(VI)的吸附能力, 并且光生电荷复合率高, 从而降低其光催化性能。而经水热处理后的 RP-24 具有更大的比表面积, 能够暴露更多的活性位点, 具有更强的对 Cr(VI)的吸附能力。RP-24 的粒径较小, 缩短了光生载流子的扩散路径, 有助于抑制电子-空穴对的复合。此外, RP-24 的 E_{CB} 高于 RP-0, 有利于光催化还原 Cr(VI)为 Cr(III)。

3 结论

通过水热处理工艺制备了 RP-X (X=0, 6, 12, 18, 24), 实验结果表明水热红磷具有更好的吸附和光催化还原 Cr(VI)效果, 这主要是由于红磷经过水热处理后, 红磷的粒径减小, 表面变得粗糙多孔, 比表面积增大, 暴露出更多的吸附位点, 同时提高了光生电子和空穴的迁移和分离, 使其表现出较优异的光催化性能。在 RP-X 吸附 Cr(VI)过程中, 溶液 pH 值对吸附反应影响较大, 吸附率随 pH 值降低而增加, 且溶液中共存

的高浓度阴离子会对 Cr(VI)的吸附产生负面影响。优化后的 RP-24 样品对 Cr(VI)的吸附效果良好,饱和吸附量为 42 mg/g,可在反应时间 140 min、pH=2 条件下完全吸附浓度为 60 mg/L 的 Cr(VI)。吸附动力学和热力学研究表明,RP-X 吸附 Cr(VI)过程为单层形式化学吸附在均匀表面上,动力学和热力学可分别用拟二阶动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型进行描述。通过吸附耦合光催化还原反应,可以将 RP 表面吸附的 Cr(VI)还原为 Cr(III)。

参 考 文 献

- [1] WANG C C, YOU C J, RONG K, et al. An S-Scheme MIL-101(Fe)-on-BiOCl heterostructure with oxygen vacancies for boosting photocatalytic removal of Cr(VI)[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2024, 40(7): 2307045.
- [2] 龙腾文,王智皓,何颖超,等. 光催化燃料电池中污染物净化与重金属还原的协同作用[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2023, 36(6): 45-56.
- [3] 李云红,林雪梅. 工业废水中重金属 Cr(VI)处理方法的研究进展[J]. *山西化工*, 2024, 44(3): 28-29.
- [4] ANAKHU E A, AMEH V I, MODEKWE H U, et al. Remediation of cadmium and chromium using modified Vitex doniana waste plant seed's biochar in quarry site surface water[J]. *Environmental Functional Materials*, 2023, 2(2): 178-188.
- [5] 陈宜菲,邱罡. TiO₂/石墨烯光催化还原去除 Cr(VI)的研究[J]. *工业水处理*, 2019, 39(12): 58-63.
- [6] ZHENG N C, LIAN Y K, ZHOU Q, et al. An effective Fenton reaction by using waste ferric iron and red phosphorus[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135265.
- [7] 李舟,周维创,虞梦雪,等. 黑磷光催化研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(2): 50-61.
- [8] HU Z F, GUO W Q. Fibrous phase red phosphorene as a new photocatalyst for carbon dioxide reduction and hydrogen evolution[J]. *Small*, 2021, 17(19): 2008004.
- [9] BAI X, DU Y Y, HU X Y, et al. Synergy removal of Cr(VI) and organic pollutants over RP-MoS₂/rGO photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 204-213.
- [10] QIU L Y, WANG Y J, SUI R, et al. Preparation of a novel metal-free polypyrrole-red phosphorus adsorbent for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Environmental Research*, 2023, 224: 115458.
- [11] LI D H, LI J J, JIN Q W, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nano-sized red phosphorus under visible light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 256-261.
- [12] WANG Y J, LIU Y Q, BAO S Y, et al. Aminated metal-free red phosphorus nanosheets for adsorption and photocatalytic reduction of Cr(VI) from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 118968.
- [13] REN Z P, LI D H, XUE Q, et al. Facile fabrication nano-sized red phosphorus with enhanced photocatalytic activity by hydrothermal and ultrasonic method[J]. *Catalysis Today*, 2020, 340: 115-120.
- [14] 韦宇,母维宏,罗中秋,等. 铜渣基化学键合陶瓷材料吸附 Cr(VI)的性能及机理[J]. *精细化工*, 2022, 39(1): 194-203.
- [15] CHEN H X, MENG L Y, YUE H J, et al. Deciphering the potassium storage phase conversion mechanism of phosphorus by combined solid-state NMR spectroscopy and density functional theory calculations[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 79: 45-53.
- [16] WANG W J, LI G Y, AN T C, et al. Photocatalytic hydrogen evolution and bacterial inactivation utilizing sonochemical-synthesized g-C₃N₄/red phosphorus hybrid nanosheets as a wide-spectral-responsive photocatalyst: the role of type I band alignment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 126-135.
- [17] CHEN F Y, SUN S T, MU K L, et al. In-situ-formed red phosphorus nanosheet on bulk red phosphorus for boosting charge separation in photocatalysis: the role of multiple interfacial effects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312: 121373.
- [18] JAMALUDDIN N S, ALIAS N H, SAMITSU S, et al. Efficient chromium(VI) removal from wastewater by adsorption-assisted photocatalysis using MXene[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108665.
- [19] ATHIRA T K, ROSHITH M, SATHEESH BABU T G, et al. Fibrous red phosphorus as a non-metallic photocatalyst for the effective reduction of Cr(VI) under direct sunlight[J]. *Materials Letters*, 2021, 283: 128750.
- [20] WANG Z W, WANG Y H, CAO S, et al. Fabrication of core@shell structural Fe-Fe₂O₃@PHCP nanochains with high saturation magnetization and abundant amino groups for hexavalent chromium adsorption and reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121483.
- [21] 孙烨,赵彬侠. 硅钛改性蒙脱土吸附剂的表征及吸附机理研究[J]. *当代化工*, 2021, 50(11): 2558-2562.
- [22] 李敏,赵冰,李传斌,等. 8-HQ 纳米纤维对水体中 Cr(VI)的超高吸附性能[J]. *安全与环境学报*, 2024, 24(8): 3227-3234.

(责任编辑:蒲锡鹏)