第 49 卷第 10 期
2021 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 10
October，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210264

磁性硅酸钙重金属离子吸附剂用于光催化还原 CO_2

李秋芸，陈雅鹏，陈林楠，陈飞飞，于 岩

(福州大学材料科学与工程学院，先进材料技术福建省高校重点实验室，福州 350108)

摘 要：通过静电相互作用获得四氧化三铁(Fe_3O_4)@水化硅酸钙(CSH)纳米片复合吸附剂，并在此基础上，提出“吸附剂–光催化剂”转变策略：Fe_3O_4@CSH 吸附剂分离废水中有害重金属离子后，回收再利用为光催化剂用于 CO_2 还原。结果表明：受益于 CSH 纳米片的超高比表面积和强离子交换能力，Fe_3O_4@CSH 吸附剂能够高效去除重金属离子 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}，最大吸附量分别为 83、142、150、179、343 mg/g；富集重金属离子的 Fe_3O_4@CSH 吸附剂在可见光下能够有效还原 CO_2 为 CO，其中，吸附 Ni^{2+}后的 Fe_3O_4@CSH-Ni 表现出最佳的催化活性，CO 的产率达到 3 310 μmol/(g·h)，选择性为 99.3%；此外，Fe_3O_4 的磁性有利于吸附和光催化过程中 Fe_3O_4@CSH 的快速回收。

关键词：四氧化三铁；水化硅酸钙；重金属离子；吸附剂；光催化；二氧化碳还原
中图分类号：X51；X52　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2045–08
网络出版时间：2021–09–03



Magnetic Calcium Silicate Heavy Metal Ion Adsorbents for Photocatalytic CO_2 Reduction

LI Qiuyun, *CHEN Yapeng*, *CHEN Linnan*, *CHEN Feifei*, *YU Yan*
(Key Laboratory of Advanced Materials Technologies, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Fe_3O_4@calcium silicate hydrate (CSH) nanosheets composite adsorbents were obtained through electrostatic interaction. And an "adsorbent-to-photocatalyst" transformation strategy was proposed: the harmful heavy metal ions from the polluted water were removed by Fe_3O_4@CSH adsorbents, after which they were recycled and reused as photocatalysts for CO_2 reduction. The results demonstrated that: benefiting from ultrahigh surface area and strong ion exchange ability of CSH nanosheets, heavy metal ions including Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, and Pb^{2+} could be efficiently removed by Fe_3O_4@CSH adsorbents. The maximal adsorption capacities were 83, 142, 150, 179, 343 mg/g, respectively. Fe_3O_4@CSH adsorbents containing heavy metal ions could efficiently reduce CO_2 to CO under visible light. Particularly, Fe_3O_4@CSH-Ni after adsorption of Ni^{2+} showed the best catalytic activity. The CO generation rate was up to 3 310 μmol/(g·h) with a high selectivity of 99.3%. Besides, the magnetic property of Fe_3O_4 enabled the rapid recovery of Fe_3O_4@CSH during the adsorption and photocatalysis processes.

Keywords: ferroferric oxide; calcium silicate hydrate; heavy metal ions; adsorbents; photocatalysis; carbon dioxide reduction

工业活动的快速发展造成了废水、废气、固体废弃物等环境污染问题。例如，由生活废水、工业废水引发的水体污染对生态平衡和生物体造成了极为严重的危害[1]。废水中含有多种污染物，如有机物、细菌、重金属离子等[2–3]。重金属离子存在难以降解、生物富集的特点，尤为难以治理[4]。吸附法具有操作简单、效率高、成本低的优点，是分离重金属离子的一种有效方法[5–6]。然而，如何妥善处理使用后的吸附剂仍存在一定挑战。常规的脱附、填埋、焚烧等方法，增加了成本，还可能造成

收稿日期：2021–04–13。　修订日期：2021–05–18。
基金项目：国家重点研发计划(2020YFA0710303)；国家自然科学基金(U1905215，52072076)。
第一作者：李秋芸(1999—)，女，本科生。
通信作者：陈飞飞(1991—)，男，博士，讲师；
于 岩(1972—)，女，博士，教授。

Received date: 2021–04–13.　**Revised date:** 2021–05–18.
First author: LI Qiuyun (1999–), female, Bachelor candidate.
E-mail: 505344312@qq.com
Correspondent author: CHEN Feifei (1991–), male, Ph. D, Lecture;
YU Yan (1972–), female, Ph. D, Professor.
E-mail: ffchen@fzu.edu.cn; yuyan@fzu.edu.cn

二次污染。对使用后的吸附剂进行升级改造，再生为有用的催化剂，是一种可行的方式[7–8]。

另一方面，由 CO_2、SO_2、NO_x 引起的大气污染也引发了一系列环境问题，如酸雨、全球变暖、海平面上升等。通过光催化的方式降解污染物具有绿色、清洁、可持续的特点[9–10]。特别的，光催化还原 CO_2 不仅能降低 CO_2 的浓度，缓解温室效应，还能够获得高附加值的化学燃料(如 CO、CH_4、CH_3OH 等)，是近年热点研究领域[11–12]。各类高性能的光催化剂得以开发，并用于 CO_2 的有效还原，包括 NiAl-层状双金属氢氧化物(LDHs)[13]、Cu_2O[14]、$ZnIn_2S_4$[15]等。这些光催化剂中恰好含有废水中典型的重金属离子(如 Ni^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}等)。设想如果将使用后的重金属离子吸附剂转变为光催化剂并用于 CO_2 还原，既可以实现废水、废气净化，又能够二次利用重金属离子吸附剂。

本研究提出“吸附剂–光催化剂”转变策略，使用四氧化三铁(Fe_3O_4)@水化硅酸钙(CSH)纳米片复合材料作为吸附剂，研究其废水净化性能(重金属离子吸附动力学和等温线)，以及光催化还原 CO_2 性能(活性、选择性、稳定性)，并探讨 Fe_3O_4 和 CSH 的协同作用。

1 实验

1.1 样品制备

CSH 纳米片。通过反应速率控制法制备 CSH 纳米片[16]。磁力搅拌下，将 $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (3.0 mmol)的水溶液(5 mL)以 2.5 mL/h 的速率注入 $Na_2SiO_3{\cdot}9H_2O$ (3.0 mmol)水溶液(50 mL)中，得到的混合溶液继续在室温下搅拌 3 h。反应结束后，将产物离心分离，分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次，最后在 60℃真空干燥，得到 CSH 纳米片。

Fe_3O_4 磁球。将 $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ (1.35 g)和乙酸钠(3.60 g)溶解在乙二醇(50 mL)中，搅拌 30 min 后，转移到聚四氟乙烯反应釜，加热至 200 ℃并保温 8 h 后，所得黑色产物分别用去离子水和乙醇洗涤 2 次，在 60 ℃真空干燥，得到 Fe_3O_4 磁球。

Fe_3O_4@CSH 吸附剂。将 Fe_3O_4(0.50 g)分散在 $Na_2SiO_3{\cdot}9H_2O$(3.0 mmol)的水溶液中(50 mL)，磁力搅拌下，将 $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$(3.0 mmol)的水溶液(5 mL)以 2.5 mL/h 的速率注入。得到的混合溶液继续在室温下搅拌 3 h。将产物离心分离，分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次，最后在 60℃真空干燥，得到 Fe_3O_4@CSH 吸附剂，吸附剂中 Fe_3O_4/CSH 的质量比约为 5:4。

1.2 重金属离子吸附实验

在室温下进行吸附实验，重金属离子水溶液的初始 pH 值约为 7。将 Fe_3O_4@CSH(20 mg)加入重金属离子溶液中(50 mL，100 mg/L)进行吸附动力学研究。使用 $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$、$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、$Pb(NO_3)_2$ 作为重金属离子盐。分别在 t=0、5、10、20、30、45、60、90、120、180、240 min 和 300 min 时，吸取 1 mL 悬浮液，离心除去吸附剂，上清液用 2% HNO_3 稀释后，用原子吸收分光光度计(AAS，Shimadzu，AA-6880)检测重金属离子残余浓度。在吸附等温线研究中，将 Fe_3O_4@CSH(20 mg)加入不同浓度(10、20、30、60、90、100、120、180、210、240 mg/L)的重金属离子溶液(50 mL)中，吸附过程进行 300 min 后，检测重金属离子残余浓度。

1.3 吸附剂的回收利用

对吸附重金属离子(50 mL，100 mg/L)300 min 后的 Fe_3O_4@CSH 吸附剂进行回收，借助 Fe_3O_4 的磁性进行快速分离，并用水和乙醇各洗涤 2 次，在 60℃真空干燥后，将其作为光催化剂进行光催化还原 CO_2 实验。吸附 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}后的 Fe_3O_4@CSH 标记为 Fe_3O_4@CSH-M。

1.4 光催化还原 CO_2

光催化还原 CO_2 在石英反应器中进行，反应溶剂乙腈、水、三乙醇胺分别为 3、2、1 mL，加入光催化剂 4 mg、光敏剂$[Ru(bpy)_3]Cl_2{\cdot}6H_2O$ 8 mg 后，反应装置交替进行真空脱气和 CO_2 充气，最后进行 CO_2 充气 30 min。在 300 W 氙灯(λ>420 nm)下进行光催化还原 CO_2，通过循环冷却水和加热器将温度控制在 301～303 K，用气相色谱(Agilent 7890B)检测还原产物。

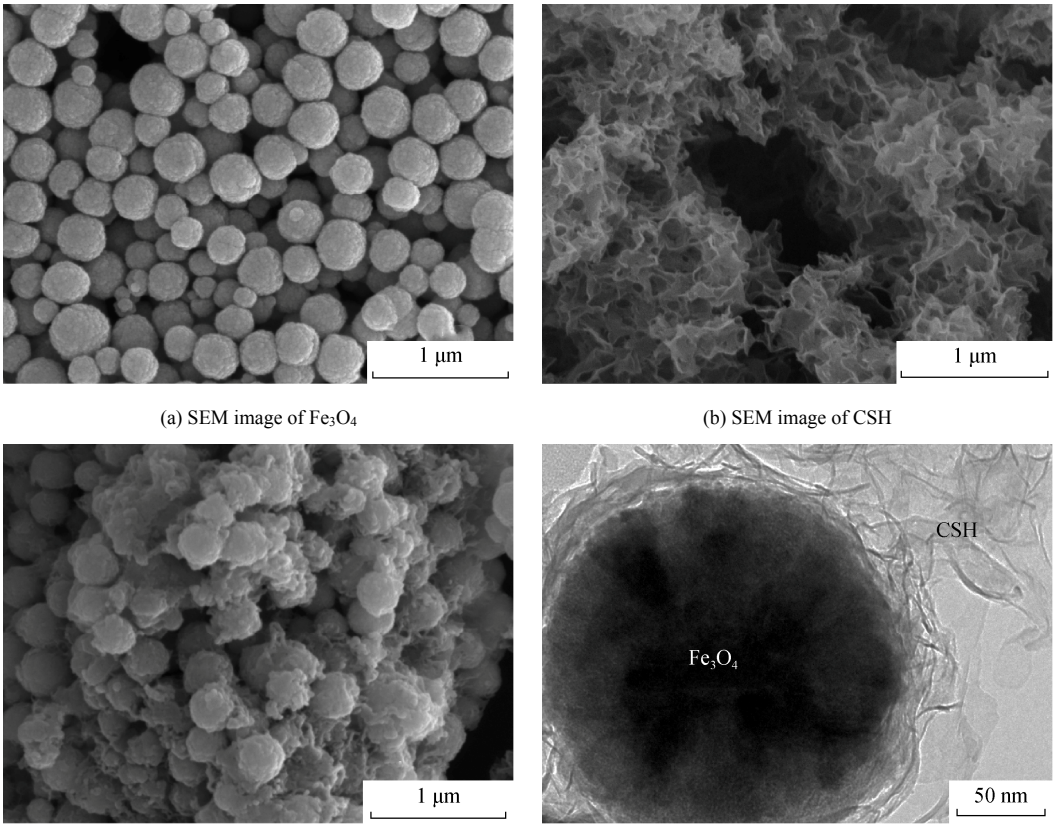
1.5 样品表征

用 RIGAKU-Miniflex II 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成。用 Zeiss Supra-55 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)分析样品的微观形貌。用 Nicolet 5700 型 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)分析样品的表面成分。用 NANO ZS90 型 Zeta 电位仪分析样品的表面电荷；用 Thermo K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的组成和价态。用 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪分析样品的比表面积和孔径分布。

2　结果与讨论

2.1　样品表征

图 1a 和图 1b 为 Fe_3O_4 磁球和 CSH 纳米片在 SEM 下的微观形貌图，由此可见：通过溶剂热制备的 Fe_3O_4 磁球，形状大小较为均一，分散性较好；通过反应速率控制法获得的 CSH 样品具有蓬松的泡沫状结构，呈现出典型的纳米片微观形貌。



(a) SEM image of Fe_3O_4　(b) SEM image of CSH

(c) SEM image of Fe_3O_4@CSH　(d) TEM image of Fe_3O_4@CSH

图 1　Fe_3O_4、CSH、Fe_3O_4@CSH 样品的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 1　SEM and TEM images of Fe_3O_4, CSH, and Fe_3O_4@CSH samples

使用 Zeta 电位仪分析 Fe_3O_4 磁球和 CSH 纳米片的表面电荷，结果表明：CSH 表面带负电(–9.28 mV)，Fe_3O_4 表面带正电(26.50 mV)。因此，二者可以通过静电相互作用结合。如图 1c 所示，将二者复合后，Fe_3O_4 磁球的轮廓仍清晰可见，而 CSH 纳米片均匀地覆盖在 Fe_3O_4 磁球表面。由 TEM 照片也可以看出(图 1d)，Fe_3O_4 磁球的外表面紧密包裹了 CSH 纳米片，形成了核壳结构，这主要是由于二者之间存在较强的静电相互作用力。

N_2 吸附–脱附测试结果表明(图 2a)，CSH 纳米片具有超高的比表面积 569.2 m^2/g，并且具有介孔和微孔结构，这些特点有利于重金属离子和 CO_2 分子的吸附，从而促进重金属离子去除和光催化过程。样品的 XRD 谱如图 2b 所示。Fe_3O_4 磁球的 XRD 衍射峰可标定为 Fe_3O_4(JCPDS#19-0629)，其结晶度约为 67%。CSH 纳米片的 XRD 衍射峰可标定为托勃莫来石[$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2{\cdot}8H_2O$，JCPDS#29–0331]。将二者复合后，$Fe_3O_4$@CSH 吸附剂的 XRD 谱包含 2 套衍射峰，2θ 在 29.3°和 49.9°处的衍射峰归属于 CSH 纳米片。

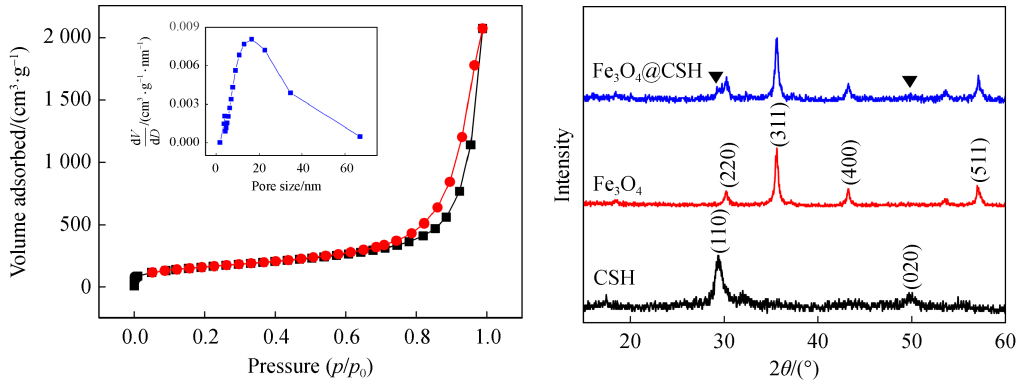
2.2　重金属离子吸附

吸附动力学研究。使用 Fe_3O_4@CSH 作为吸附剂去除模拟废水中的重金属离子 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}。重金属离子吸附效率如图 3a 所示，得益于 CSH 的超薄厚度、高比表面积、强离子交换性等特点[12–14]，Fe_3O_4@CSH 吸附剂能够在较短时间内(t=120 min)达到吸附平衡。如图 3b 所示，进一步研究 Fe_3O_4@CSH 吸附方式。结果表明：可依据准二级动力学模型[17]，将 t/Q_t 与时间(t)拟合为一次线性函数：

$$\frac{t}{Q_t}=\frac{1}{kQ_e^2}+\frac{t}{Q_e} \tag{1}$$

式中：k 是速率常数，Q_t 和 Q_e 分别是在接触时间(t)和平衡时的吸附容量。依据准二级动力学模型，所有重金属离子的线性拟合系数(R^2)均大于 0.99，表明 Fe_3O_4@CSH 吸附剂的吸附方式是化学吸附，而非传质过程[5,18]。

吸附等温线研究。如图 3c 所示，重金属离子的平衡吸附容量(Q_e)随着平衡浓度(c_e)急剧增加，然后趋于平稳。如图 3d 所示，以 c_e/Q_e 作为纵坐标，以 c_e 作为横坐标，可依据 Langmuir 模型拟合为线性函数[19]：

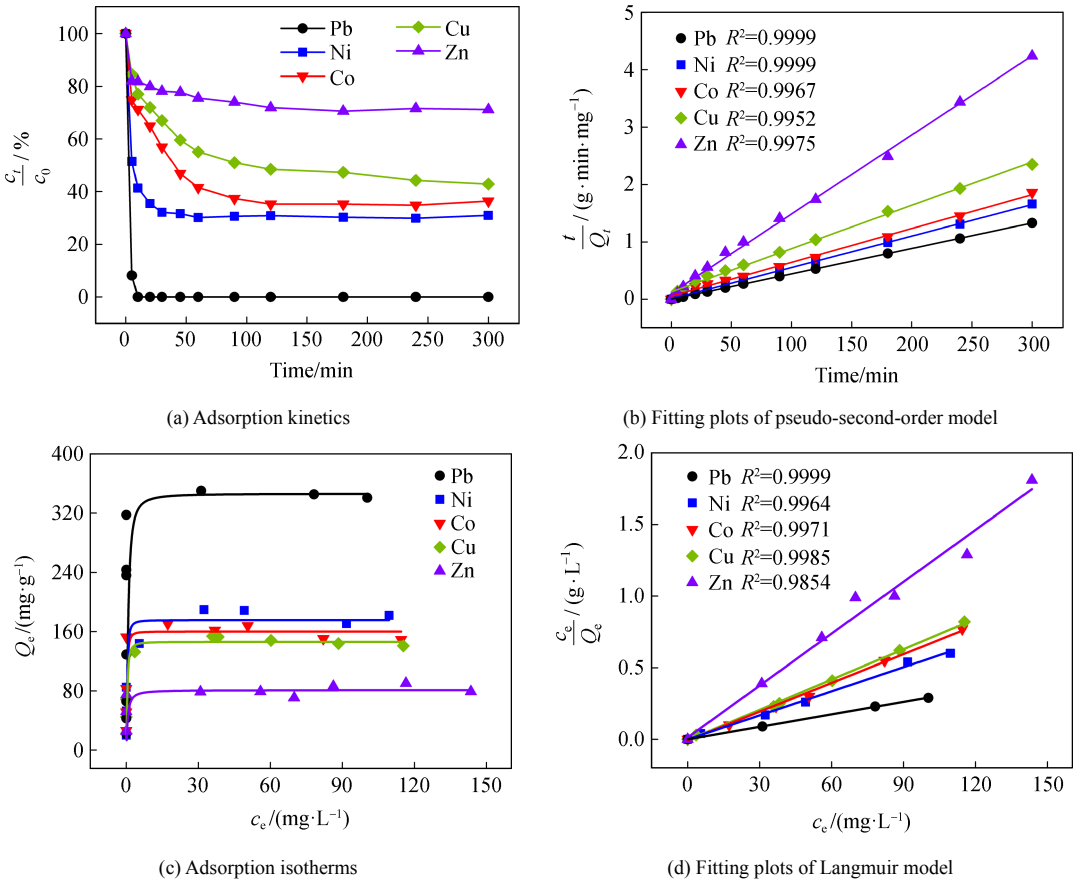


(a) N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of CSH nanosheets

(b) XRD patterns

图 2 CSH 纳米片的 N_2 吸附–脱附等温线和孔径分布，以及 Fe_3O_4、CSH、Fe_3O_4@CSH 的 XRD 谱

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CSH nanosheets, and XRD patterns of Fe_3O_4, CSH, and Fe_3O_4@CSH



(a) Adsorption kinetics

(b) Fitting plots of pseudo-second-order model

(c) Adsorption isotherms

(d) Fitting plots of Langmuir model

R^2 is linear fitting coefficient.

图 3 重金属离子吸附动力学和等温线

Fig. 3 Adsorption kinetics and isotherms of heavy metal ions

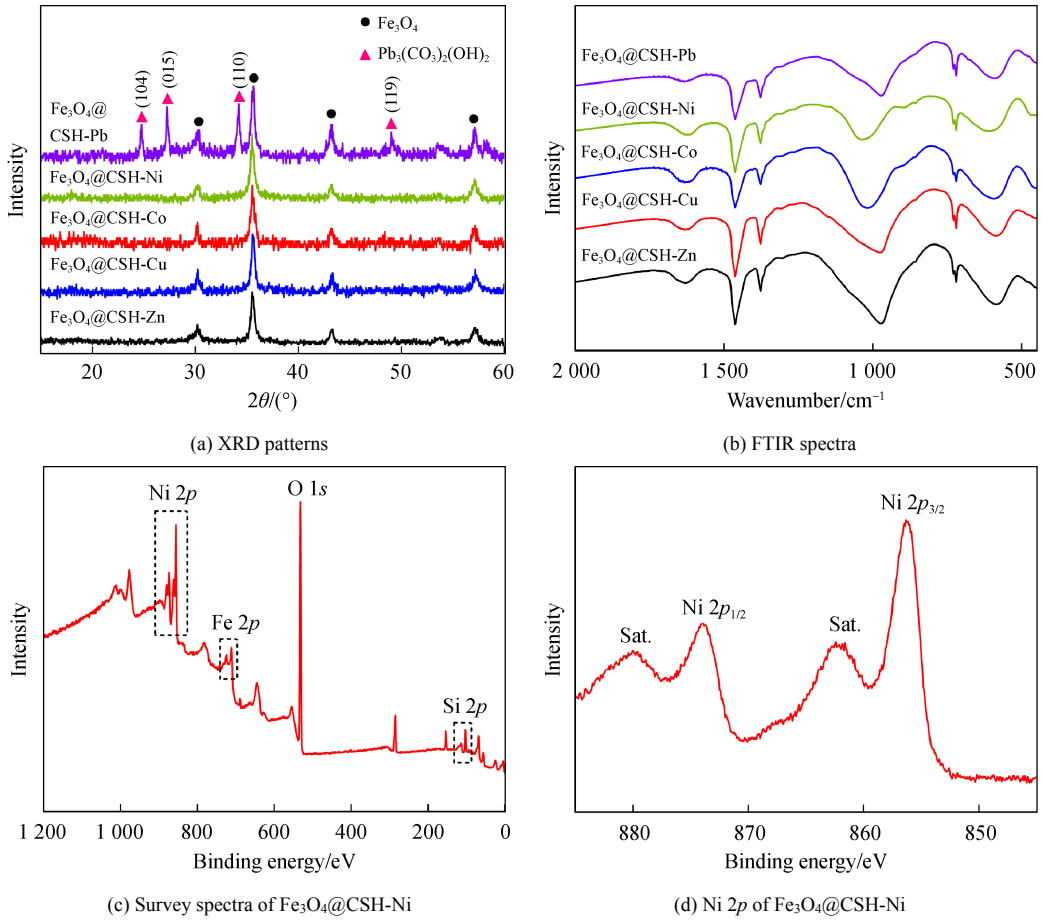
$$\frac{c_e}{Q_e}=\frac{1}{K_L Q_m}+\frac{c_e}{Q_m} \tag{2}$$

式中：K_L 为 Langmuir 吸附常数，Q_m 为最大吸附容量。依据 Langmuir 模型，所有重金属离子的线性拟合系数 (R^2) 均大于 0.98，表明重金属离子在 Fe_3O_4@CSH 吸附剂表面是单层吸附[18]。根据 Langmuir 拟合结果，Pb^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}和 Zn^{2+} 的最大吸附量分别为 343、179、150、142、83 mg/g。

2.3　Fe_3O_4@CSH-M 样品表征

重金属离子吸附实验后，通过磁性分离回收 Fe_3O_4@CSH-M，并对其进行分析。图 4a 为 Fe_3O_4@CSH-M 的 XRD 谱，由图 4a 可见，Fe_3O_4@CSH-Pb 出现了水白铅矿[$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$，JCPDS#13–0131]的特征峰，而其它 Fe_3O_4@CSH-M 的 XRD 谱中，物相未发生显著变化。

图 4b 为 Fe_3O_4、Fe_3O_4@CSH 和 Fe_3O_4@CSH- M 的 FTIR 谱。由图 4b 可见，580 cm^{-1} 处的吸收带对应 Fe—O 的伸缩振动[20–21]；970 cm^{-1} 处的吸收带对应 Si—O 的伸缩振动峰[22]；1 640 cm^{-1} 处的吸收带是由—OH 引起的。以上吸收带说明 Fe_3O_4@CSH 在吸附重金属离子后，仍保持结构的完整性。1 464 cm^{-1} 处的吸收带对应 CO_3^{2-}的非对称拉伸振动[23]，说明 CSH 能够吸附空气中的 CO_2 分子。CO_2 吸附能力对于光催化还原 CO_2 是有利因素。吸附重金属离子后，Fe_3O_4@CSH-M 的 FTIR 光谱总体上保持一致，但在 970/cm 处的吸收带出现不同程度的位移。其中，Fe_3O_4@CSH-Zn、Fe_3O_4@CSH-Cu、Fe_3O_4@CSH-Pb 的吸收带位置较为一致；Fe_3O_4@CSH-Co 和 Fe_3O_4@CSH-Ni 的吸收带位置较为一致。这可能是由于 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}主要通过与 CSH 纳米片表面羟基结合进行吸附，对 Si—O 键的化学环境影响较小；而 Co^{2+}和 Ni^{2+}主要通过与 CSH 纳米片中 Ca^{2+} 的离子交换进行吸附，对 Si—O 键的化学环境影响较大。



(a) XRD patterns　(b) FTIR spectra

(c) Survey spectra of Fe_3O_4@CSH-Ni　(d) Ni 2*p* of Fe_3O_4@CSH-Ni

图 4　Fe_3O_4@CSH-M 的 XRD 谱、FTIR 谱、XPS 谱

Fig. 4　XRD patterns, FTIR spectra, and XPS spectra of Fe_3O_4@CSH-M

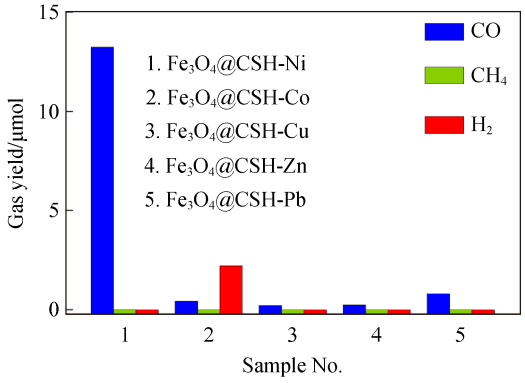
以 Fe_3O_4@CSH-Ni 为例，对其进行 XPS 谱分析，如图 4c 所示。由图 4c 可见，102.5 eV 处的峰对应 Si 2*p*，531.7 eV 处的峰对应 O 1*s*，710.9 eV 处的峰对应 Fe 2*p*，856.0 eV 处的峰对应 Ni 2*p*。进一步对

Ni 2*p* 的高分辨 XPS 光谱进行分析(图 4d)，873.2 eV 和 856.0 eV 处的 2 个峰分别对应 Ni $2p_{1/2}$ 和 Ni $2p_{3/2}$，并伴随着在 879.7 eV 和 861.9 eV 的 2 个卫星峰，这些峰表明了 Ni^{2+}位点的存在。通过 AAS 测得 Fe_3O_4@CSH-Ni 中 Ni^{2+}的含量约为 173 mg/g。

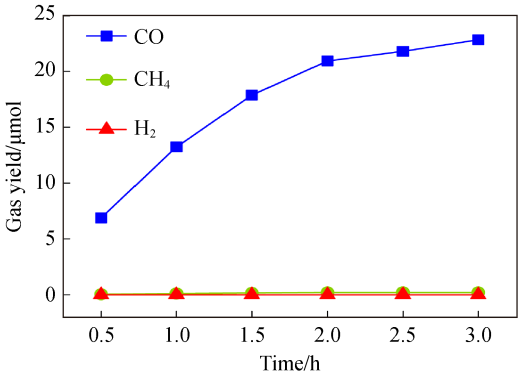
2.4 光催化 CO_2 还原性能评价

2.4.1 光催化性能 图 5a 为 Fe_3O_4@CSH-M 的光催化还原 CO_2 性能。由图 5a 可见，Fe_3O_4@CSH-Ni 的光催化活性明显优于其他样品，CO 气体在 1 h 内的产量为 13.24 μmol [生成速率为 3 310 μmol/(g·h)]。对于 Fe_3O_4@CSH-Co，在实验中产生了少量 H_2，气体生成速率为 550 μmol/(g·h)，表明 Co^{2+}可以作为活性位点参与到析氢反应中，这一现象与已有的报道一致[24–25]。使用 Fe_3O_4@CSH-Pb、Fe_3O_4@CSH-Zn 和 Fe_3O_4@CSH-Cu 作为光催化剂时气体产量较少，表现为光催化惰性。

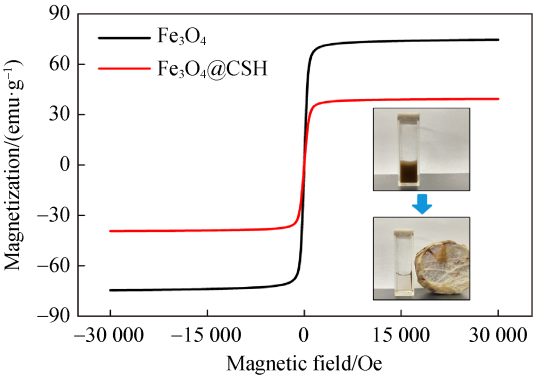
针对 Fe_3O_4@CSH-Ni，进一步测试了光催化性能。如图 5b，在 *t*=1 h 时，CO 产量高达 13.24 μmol，没有 H_2 产生，CH_4 的产量约为 0.1 μmol，CO 选择性达到 99.3%；随着反应的进行，气体产量逐渐增



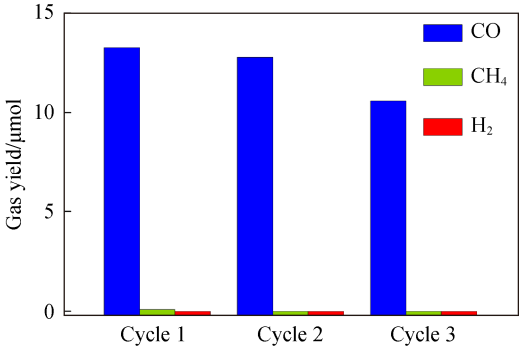
(a) Gas yield for Fe_3O_4@CSH-M



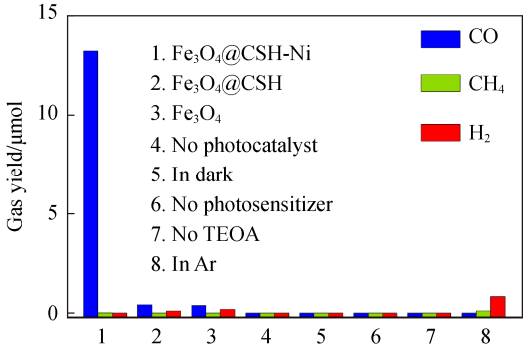
(b) Gas yield for Fe_3O_4@CSH-Ni



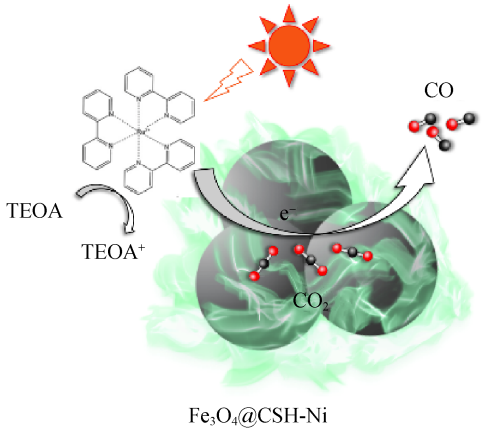
(c) Magnetization curves



(d) Cycling stability



(e) Gas yield under different conditions



Fe_3O_4@CSH-Ni

(f) Photocatalytic mechanism

图 5 光催化还原 CO_2 性能评价

Fig. 5 Performance evaluation of photocatalytic CO_2 reduction

加，在 3 h 时 CO 产量达到 22.84 μmol，CH_4 和 H_2 的产量仍较低，此时，CO 选择性仍维持在 99.1%。如表 1 所示，将 Fe_3O_4@CSH-Ni 的还原效果与文献进行对比。从表中的对比数据可见，Fe_3O_4@CSH-Ni 的还原效果较为理想。

表 1　各类光催化剂的 CO_2 还原活性对比

Table 1　Activity comparison of CO_2 reduction between diverse photocatalysts

Photocatalyst	CO generation rate/ ($\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	Reference
Fe_3O_4@CSH-Ni	3 310	This work
g-C_3N_4/$ZnIn_2S_4$	1 453	[11]
Covalent organic framework/ Ni single sites	811	[12]
NiAl-layered double hydroxide	712	[13]
Au/CdS	3 758	[27]
Co/C	448	[28]

2.4.2　光催化剂稳定性　　首先，对 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4@CSH 的磁性能进行了测试。如图 5c 所示：二者的饱和磁化强度分别为 73.9 emu/g 和 38.7 emu/g，与 Fe_3O_4 相比，Fe_3O_4@CSH 的饱和磁化强度有所下降，归因于表面包裹的 CSH 纳米片[26]。受益于 Fe_3O_4 的磁性，Fe_3O_4@CSH 能在外部磁场条件下快速从溶液中分离(如图 5c 中插图所示)，有利于吸附剂回收以及在光催化还原 CO_2 中催化剂的重复使用。如图 5d 所示，Fe_3O_4@CSH-Ni 光催化剂在多次循环中未出现显著的催化剂失活现象，3 个循环后，活性仍维持在 79.9%。活性的微弱降低归因于循环过程中催化剂的损耗。

2.4.3　光催化机制探究　　通过分析不同反应条件下的光催化还原 CO_2 性能，揭示 CO_2 还原机制(图 5e)。结果表明：1) 使用 Fe_3O_4@CSH、Fe_3O_4 作为光催化剂，或在不含光催化剂情况下，还原产物的气体产量极低，说明光敏剂产生的光生电子无法有效还原 CO_2；2) 在黑暗条件以及不含光敏剂情况下，几乎没有还原产物产生，说明该过程为光催化过程；3)在不含三乙醇胺(TEOA)情况下，CO_2 也无法被有效还原，这是由于光敏剂产生的空穴因无法被消耗而与电子重新复合；4) 在 Ar 气氛下，只有少量 H_2 产生，说明 CO 的碳源来自于 CO_2 分子。

根据以上分析，提出 Fe_3O_4@CSH-Ni 的光催化还原 CO_2 机制。如图 5f 所示，在可见光激发下，光敏剂的光生电子–空穴对分离，具有氧化性的空穴被牺牲剂 TEOA 消耗，具有还原性的电子迁移到 Fe_3O_4@CSH-Ni 的 Ni^{2+}活性位点上；CSH 纳米片的高比表面积能够将 CO_2 富集在催化剂表面，CO_2 随之被电子还原为 CO；另外，由于 Ni^{2+}对 CO_2 的亲和性，有效抑制了析氢反应的进行，从而实现了较高的 CO 选择性[24–25]。

3　结论

1) CSH 纳米片是一种理想的吸附剂，其高比表面积和超薄结构同时有利于重金属离子分离和 CO_2 分子吸附；

2) CSH 的离子交换性能够富集重金属离子，并作为活性位点接收光生电子实现 CO_2 的有效还原；

3) Fe_3O_4 的存在有利于吸附剂的回收以及光催化剂的重复利用。

参考文献：

[1] 于岩. 新型水相吸附材料[M]. 北京: 科学出版社, 2016.

[2] WENG Y, WENG Z, LIANG Z, et al. Mesoporous Ca-Mn-O as an efficient scavenger toward organic pollutants and heavy metals: Ion exchange provoking ultrafast Fenton-like reaction based on the synergy of alkaline earth/transition metals[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(20): 9528–9538.

[3] WANG X, HONG M, ZHANG F, et al. Recyclable nanoscale zero valent iron doped g-C_3N_4/MoS_2 for efficient photocatalysis of RhB and Cr(VI) driven by visible light[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4(7): 4055–4062.

[4] BOLISETTY S, PEYDAYESH M, MEZZENGA R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: Review and analysis[J]. Chem Soc Rev, 2019, 48(2): 463–487.

[5] 郑跃国, 谢继铃, 李燕峰, 等. 脱硫渣吸附剂对Cu^{2+}的吸附动力学和热力学[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 396–401.
ZHENG Yueguo, XIE Jiling, LI Yanfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 396–401.

[6] 周强, 于岩. 牡蛎壳粉制备废水除铅吸附剂[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1284–1288.
ZHOU Qiang, YU Yan. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(9): 1284–1288.

[7] WANG M, YAO H, ZHANG L, et al. Synthesis of highly-efficient photocatalyst for visible-light-driven hydrogen evolution by recycling of heavy metal ions in wastewater[J]. J Hazard Mater, 2020, 383: 121149.

[8] CHEN L, WANG X, CHEN Y, et al. Recycling heavy metals from wastewater for photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chem Eng J, 2020, 402: 125922.

[9] 谭冲, 李媛媛, 刘昊, 等. AgBr/ZnO复合材料光催化剂及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 202–210.
TAN Chong, LI Yuanyuan, LIU Hao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 202–210.

[10] 陈昌燕, 王婷婷, 侯建华, 等. 有机羧酸改性对BiOCl粉体的光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1597–1603.
CHEN Changyan, WANG Tingting, HOU Jianhua, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1597–1603.

[11] CHEN K, WANG X, LI Q, et al. Spatial distribution of $ZnIn_2S_4$

nanosheets on g-C_3N_4 microtubes promotes photocatalytic CO_2 reduction[J]. Chem Eng J, 2021, 418: 129476.

[12] ZHONG W, SA R, LI L, et al. A covalent organic framework bearing single Ni sites as a synergistic photocatalyst for selective photoreduction of CO_2 to CO[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(18): 7615–7621.

[13] TAN L, XU S M, WANG Z, et al. Highly selective photoreduction of CO_2 with suppressing H_2 evolution over monolayer layered double hydroxide under irradiation above 600 nm[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(34): 11860–11867.

[14] YU L, BA X, QIU M, et al. Visible-light driven CO_2 reduction coupled with water oxidation on Cl-doped Cu_2O nanorods[J]. Nano Energy, 2019, 60: 576–582.

[15] WANG X, CHEN J, LI Q, et al. Light-driven syngas production over defective $ZnIn_2S_4$ nanosheets[J]. Chem Eur J, 2021, 27(11): 3786–3792.

[16] WU J, ZHU Y-J, CHEN F. Ultrathin calcium silicate hydrate nanosheets with large specific surface areas: Synthesis, crystallization, layered self-assembly and applications as excellent adsorbents for drug, protein, and metal ions[J]. Small, 2013, 9(17): 2911–2925.

[17] 刘婷婷, 潘志东, 黎振源, 等. 用于吸附重金属离子的磁性纳米伊/蒙黏土的制备[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 29–36.
LIU Tingting, PAN Zhidong, LI Zhenyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 29–36.

[18] SHAO N, TANG S, LIU Z, et al. Hierarchically structured calcium silicate hydrate-based nanocomposites derived from steel slag for highly efficient heavy metal removal from wastewater[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2018, 6(11): 14926–14935.

[19] YOU W, HONG M, ZHANG H, et al. Functionalized calcium silicate nanofibers with hierarchical structure derived from oyster shells and their application in heavy metal ions removal[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(23): 15564–15573.

[20] ZHANG H, LIU Q, WANG J, et al. Preparation of magnetic calcium silicate hydrate for the efficient removal of uranium from aqueous systems[J]. RSC Adv, 2015, 5(8): 5904–5912.

[21] LIU L, LIU J, ZHAO L, et al. Synthesis and characterization of magnetic Fe_3O_4@$CaSiO_3$ composites and evaluation of their adsorption characteristics for heavy metal ions[J]. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26(9): 8721–8736.

[22] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, et al. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 742–748.

[23] GARCíA LODEIRO I, MACPHEE D E, PALOMO A, et al. Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(3): 147–153.

[24] WANG X K, LIU J, ZHANG L, et al. Monometallic catalytic models hosted in stable metal–organic frameworks for tunable CO_2 photoreduction[J]. ACS Catal, 2019, 9(3): 1726–1732.

[25] HAN B, OU X, DENG Z, et al. Nickel metal–organic framework monolayers for photoreduction of diluted CO_2: Metal-node-dependent activity and selectivity[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(51): 16811–16815.

[26] 董怡然, 吕锡武, 彭丽红, 等. 磁性硅酸钙复合除磷材料的制备及吸附机理[J]. 净水技术, 2020, 39(3): 99–105.
DONG Yiran, LV Xiwu, PENG Lihong, et al. Water Purif Technol(in Chinese), 2020, 39(3): 99–105.

[27] ZHANG P, WANG S, GUAN B Y, et al. Fabrication of CdS hierarchical multi-cavity hollow particles for efficient visible light CO_2 reduction[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(1): 164–168.

[28] ZHAO K, ZHAO S, GAO C, et al. Metallic cobalt–carbon composite as recyclable and robust magnetic photocatalyst for efficient CO_2 reduction[J]. Small, 2018, 14(33): 1800762.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



于岩，福州大学材料科学与工程学院教授，博士生导师。福建省硅酸盐学会理事长、中国材料研究学会环境分会副主任委员。先后主持和参与国家重点研发计划、国家自然科学基金联合基金重点项目、国家自然科学基金面上项目等科研课题。在国内外学术刊物上发表研究论文 223 篇。主要研究方向为生态环境材料、光催化制氢和 CO2 还原、废水净化、耐火和建筑材料。



陈飞飞，福州大学材料科学与工程学院讲师，硕士生导师。先后主持和参与国家重点研发计划、国家自然科学基金等科研课题。在国内外学术刊物上发表研究论文 30 篇。主要研究方向为生态环境材料、光催化 CO2 还原、无机非金属纳米材料。



李秋芸，福州大学材料科学与工程专业本科生，研究方向为硅酸盐材料在废水和废气净化中的应用。所在课题组研究项目包括：面向地外原位资源利用技术的人工光合成关键材料与系统研究、分级多孔二维高效催化材料的海洋生物模板制备与废水净化研究、宽 pH 响应-无需氧化助剂的新型高效锰基芬顿催化剂的设计与研究。