

氮化碳纳米棒负载 CuFeS_2 纳米颗粒的制备及其在光-Fenton 体系下催化性能的提升

郑佳红, 蔺小鹏

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 先进氧化技术(AOPs)是一种处理水体污染的新兴技术,近年来得到了广泛的关注。AOPs 反应过程中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的非选择性和强氧化性能够高效降解污染物。通过简单的水热-煅烧法合成了 $\text{CuFeS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CFS/CN)光 Fenton 催化剂并用于降解罗丹明 B (RhB), 通过研究催化条件对 RhB 降解效率的影响。结果表明: 当催化剂用量为 0.10 g/L、RhB 质量浓度为 10 mg/L、双氧水(H_2O_2)添加量为 50 μL 及 pH 值为 1 的条件下, CFS/CN 1:2.5 对 RhB 具有最佳的催化降解性能。此外, CFS/CN 对 RhB 在 15 min 降解效率为 90%, 20 min 接近 96%。循环实验表明, CFS/CN 具有良好的循环稳定性。因此, CFS/CN 催化剂对 RhB 的降解提供了潜在的应用价值。

关键词: 先进氧化技术; 羟基自由基; 氮化碳; 光 Fenton; 罗丹明 B

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2662-11

网络出版时间: 2023-08-08



Preparation of CuFeS_2 Nanoparticles Supported by Carbon Nitride Nanorods and Its Improved Catalytic Performance in a Photofenton System

ZHENG Jiahong, LIN Xiaopeng

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Advanced oxidation technology (AOPs) is an effective technology to treat water pollution, which has attracted recent attention. The non-selective and strong oxidation properties of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) in the AOPs reaction process are efficient enough to degrade pollutants. $\text{CuFeS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CFS/CN) photofenton catalyst was synthesized by a simple hydrothermal/calcination method for degradation of Rhodamine B (RhB). The results show that CFS/CN 1:2.5 has the optimum catalytic performance for RhB degradation at 0.10 g/L catalyst, 10 mg/L RhB concentration, 50 μL H_2O_2 addition and pH value 1. In addition, the degradation efficiency of CFS/CN for RhB is 90% at 15 min and nearly 96% at 20 min. According to the results of cyclic experiments, CFS/CN has a good cyclic stability. It is indicated that CFS/CN catalysts could provide a potential application for RhB degradation.

Keywords: advanced oxidation technology; hydroxyl radical; carbon nitride; photo-Fenton; Rhodamine B

19 世纪的“工业革命”拉开了科技变革与机器生产的序幕,产生了许多造福人类的发明,但同时也对环境与可持续发展产生了不利的影响。罗丹明 B (RhB)是一种碱性有机染料使用广泛常用作工业生产的着色剂,存在于工业废水中^[1-2]。然而 RhB 结

构特殊具有很强的稳定性,传统污水处理方法沉淀法、物理法、生物法等去除污染物成本高且可能的去除效果微乎其微^[3-4]。同时, RhB 具有很强的危害性,即使是痕量的 RhB 存在于污水中也能对生物体产生极大的影响^[5]。这是由于 RhB 作为一种典型的

收稿日期: 2023-03-09。 修订日期: 2023-04-01。

基金项目: 国家自然科学基金(21607013); 陕西省自然科学基金(2020JM-221); 陕西省重点研发项目(2022GY-358); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312405, 300102312406); 大学生创新创业训练计划项目(S202210710247)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-03-09. Revised date: 2023-04-01.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

有机染料, 具有生物危害性、慢性毒性、生殖毒性, 神经毒性、致癌性、诱导性。因而急需开发一种针对有机染料污染物的高效便捷的污染物处理方法^[6]。目前新兴的的污染物处理方法有: 磁分离法、膜分离技术、高级氧化技术(AOPs)^[7]。非选择性高反应活性是 AOPs 高效去除顽固性有机化合物重要保障, 同时污水处理成本在一定意义上决定了 AOPs 法在污染物去除领域的的优先选择性。常规 AOPs 对新出现的污染物具有良好的去除效果, 其作用机制主要依赖于羟基自由基。AOPs 是基于通过各种化学、光化学、声化学或电化学反应原位形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是一种非选择性强氧化剂, 氧化还原电位为 2.8 V, 可破坏有机化合物的结构, 甚至在一定程度上使其矿化, 是去除水中污染物的高效方法^[8-9]。Fenton 反应是一种典型的高级氧化技术, 上世纪时被发现提出^[10]。现如今在污染物处理面临新的严峻挑战时, Fenton 反应重新得到重视, 有关 Fenton 反应的大量研究与探索逐渐出现^[11]。Fenton 反应的优势在于利用 Fe 离子促使 H₂O₂ 分解, 以极快的速率产生非选择性的强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 反应过程中既不需要特殊的反应物, 也不需要复杂的实验装置实现对废水中的污染物的快速去除^[12]。结合 Fenton 反应的优点, 以太阳能为媒介快速驱动 Fenton 反应的光-Fenton-like 反应得到的广泛的研究与探索, 并证实了光类 Fenton 体系在不同复杂条件下降解水中污染物的高效性^[13]。Xing 等^[14]通过一步水热法成功制备了 $\alpha\text{-FeOOH-MoO}_3$ Z 型异质结催化剂在 Vis/H₂O₂ 体系下高效降解 RhB 与 NOR, 表明了 $\alpha\text{-FeOOH-MoO}_3$ 催化剂在太阳能光-Fenton 系统中去除环境污染物的优势性。Li 等^[15]提出了采用热剥离法制备的 g-C₃N₄ 为光-Fenton 体系的催化剂, 较传统光催化反应光-Fenton 体系具有更高的催化效率。并提出了无需助催化剂 H₂O₂ 的光-Fenton 体系为后续光-Fenton 反应提供了更多的可能性。Kim 等^[16]通过溶胶凝胶法制备了 CdS/CNT/TiO₂ 催化剂, 通过对比实验表明光-Fenton 氧化作用对亚甲基蓝的脱色和矿化作用远远高于 Dark-Fenton 氧化作用和单独的光催化作用。

过渡族金属能过很好的驱动 Fenton 的进行, 其中有关过渡族双金属硫化在 Fenton 体系下高速降解污染物的报道被广泛研究。Kim 等^[17]制备了 Ni₂CoS₄、NiCo₂S₄ 与 NiS/CoS 3 种过渡族金属硫化物在 H₂O₂/Fenton 体系下对比催化性能。实验表明, 双金

属硫化物 NiCo₂S₄ 比金属硫化物 NiS 与 CoS 具有更强的催化活性、更少的电子转移能量, 更快的 H₂O₂ 分解速率。证明了双金属硫化物在 Fenton 反应体系下的领先优势与 S²⁻的存在具有使 H₂O₂ 快速分解的作用。Hu 等^[18]使用简单回流法, 成功制备了 ZnIn₂S₄/TiO₂ 异质结催化剂, 由于硫原子的不饱和, 双金属硫化物 ZnIn₂S₄ 能有效地促进 H₂O₂ 的活化, 使得 ZnIn₂S₄/TiO₂ 在 60 min 内就能将含四环素 (50 mg/L) 的废水降解 90%。

CuFeS₂ 是黄铜矿晶体的主要物质, CuFeS₂ 的作为催化剂被广泛使用它可以在短时间内加速 H₂O₂ 的分解, 从而产生非选择性羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 实现对污染物的去除以及矿化。Vieira 等^[19]采用超声法成功制备 rGO-CuFeS₂ 催化剂, 在类 Fenton/H₂O₂ 体系下实现对废水快速脱色, 同时去除水中 TOC 接近 100%促进了植物的发芽速率。Chang 等^[20]采用循环微波加热法, 成功制备了 CuFeS₂/Ag₃PO₄ 催化剂在光-Fenton 体系下实现了对 RhB 的快速降解, CuFeS₂ 能够增强电荷分离效率, 同时能够与 Ag₃PO₄ 协同效应增强羟基自由基的产生提高催化性能。

类石墨相氮化碳(g-C₃N₄), 具有较小的带隙 (2.8 V)^[21-22], 能够高效的吸收太阳能光子能量, 是一种有潜力的光催化半导体非金属材料^[23-24]。这得益于 g-C₃N₄ 独特的二维层状结构, 较大的比表面积, 良好的化学稳定性, 低廉的成本, 制备过程简易快速^[25]。g-C₃N₄ 被证明具有 Fenton 反应活性, 是 Fenton 反应的非金属替代物, 减少了传统的 Fenton 反应过程中产生的重金属泥污染物。Ye 等^[26]通过简单的混合煅烧法制备了 g-C₃N₄/LaFeO₃ Z 型异质结催化剂。在光催化与光-Fenton 体系下进行了催化性能比较, 实验表明, g-C₃N₄ 与 LaFeO₃ 具有协同效应, 光-Fenton 催化速率远高于光催化体系。Zhou 等^[27]采用溶剂热法成功制备了非均相 Fe₂O₃/g-C₃N₄ 催化剂, 在光-Fenton 体系下对催化性能进行研究, 表明了 g-C₃N₄ 同时在光催化与 Fenton 体系下都具有催化性能。

为了克服双金属硫化物 CFS 在 Fenton 反应过程中造成的二次污染与 CN 光生电子空穴复合速率过快的缺陷。制备了 CFS/CNS 型异质结光-Fenton 催化剂, 该催化剂不仅可以促进光生电子-空穴对的分离, 还能够诱导铁铜双金属硫化物金属离子与半导体材料之间, 光催化体系与 Fenton 反应体系之间产生协同效应。克服了光催化过程中光生空穴与光生电子复合速率过快与 Fenton 体系对 H₂O₂ 需求量大

的限速步骤。相比单一体系产生更多羟基自由基，从而达到快速处理 RhB 的目的。

1 实验

1.1 样品制备

CN 纳米棒是通过水热法与横向热剥离法制备，将 0.01 mol 三聚氰酸与 0.01 mol 的三聚氰胺分别溶于 60 mL 去离子水，配成 2 种溶液。随后，将三聚氰酸溶液逐滴加入到三聚氰胺溶液中并磁力搅拌 20 min，然后在上述混合液中加入 3 mmol 硫酸与 3 mmol 的硝酸，最后，将混合溶液转入反应釜中，180 °C 保温 8 h，自然冷却至室温后，产物分别用去离子水与无水乙醇洗涤多次，干燥至恒重。将干燥后的产物在 N₂ 氛围下以 2 °C/min 升温至 520 °C 保温

4 h，得到 g-C₃N₄ 纳米棒。

CFS/CN 是通过水热-煅烧法制备，将 2 mmol F(NO₃)₃·9H₂O，2 mmol Cu(NO₃)₂·3H₂O，10 mmol NH₄F 与 12 mmol CH₄N₂O 添加到 70 mL 的去离子水中，置于磁力搅拌器搅拌 10 min 充分溶解。转移到反应釜中，120 °C 保温 8 h。冷却至室温后用去离子水与无水乙醇离心洗涤数次，真空干燥至恒重。将上述样品在马弗炉中 350 °C 保温 3 h，升温速率为 5 °C/min，得到 CFS 的前驱体。将前驱体 0.10 g，CN (0.10、0.25、0.50、0.75、1.00 g)，Na₂S·9H₂O 0.1 g 溶于 80 mL 的去离子水中，将溶液转移到反应釜中，将反应釜转移到干燥箱，110 °C 保温 4 h，产物用去离子水与乙醇充分洗涤，并在真空干燥箱干燥 10 h。CFS/CN 的制备流程如图 1 所示。



图 1 CFS/CN 样品的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of CFS/CN sample preparation

根据 CFS 前驱体质量与 CN 质量比，将所制得的样品分别命名为 CFS/CN 1:1、CFS/CN 1:2.5、CFS/CN 1:5、CFS/CN 1:7.5 与 CFS/CN 1:10。

1.2 催化性能测试

催化性能测试是评估 CFS/CN 催化剂的重要指标。称取一定量的 CFS/CN (2~20 mg/L) 催化剂加入到 100 mL RhB (5~20 mg/L) 溶液中。将悬浊液避光磁力搅拌 30 min 以达到吸附解吸平衡。随后提取 3 mL 悬浊液离心，取上清液加入比色皿中用紫外分光光度计测量记录数据。随后，开启氙灯同时加入一定量的 H₂O₂ (25~100 μL)，每隔 5 min 取 3 mL 悬浊液离心取上清液，在紫外分光光度计测量记录数据，直到溶液变成无色且紫外吸收光谱数据不再发生变化。

催化剂的循环稳定性是评估催化剂能否实际运用的重要指标。为了减少循环实验中的催化剂损失而可能导致的实验误差，循环实验设计为平行实验，即每一次循环实验都独立进行，第 *n* 次循环实验前

n-1 次循环过程中不再进行取样测试，第 *n* 次再进行取样测试。实验操作与催化实验相同，收集废液离心，用去离子水与乙醇将产物洗涤干燥，紫外分光光度计测试数据收集记录。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 是不同样品的 XRD 谱。当 CN 比例为 0 时，样品的特征峰分别位于 29.4°、33.4°、33.9°、48.7°、49.1°、57.9°、58.7° 对应 CFS (JCPDS 83-0983) 的 (112)、(200)、(004)、(220)、(204)、(312)、(116) 晶面^[28]。当样品引入 CN 时，位于 13.1°、27.5° 的衍射峰对应 g-C₃N₄ (JCPDS 43-1035) 的 (100)、(002) 晶面^[29]。随着 CFS/CN 中 CN 的比列逐渐增多，CFS 的衍射峰强度逐渐减少，CN 的衍射峰强度逐渐升高。这表明 CFS/CN 的成功复合。

2.2 FTIR 分析

图 3 为不同样品的 Fourier 红外光谱。当 CN 比

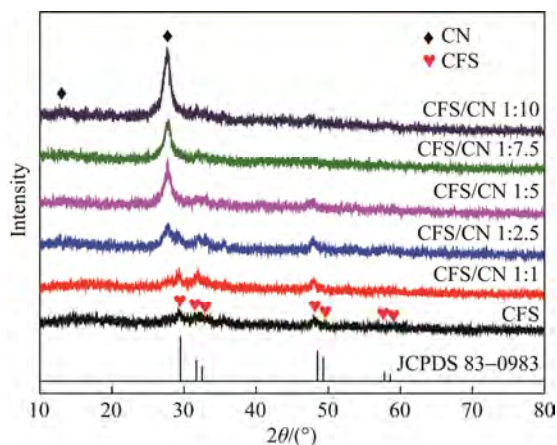


图 2 不同样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of different samples

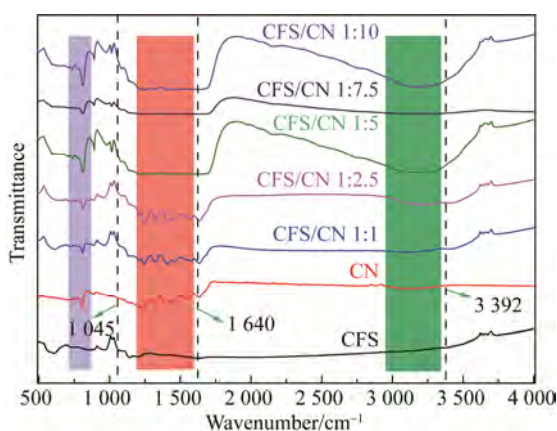


图 3 不同样品的 FTIR 谱
Fig. 3 FTIR spectra of different samples

例为 0 时即为 CFS, 样品的 3 个特征峰为 1 045、1 640、3 392 cm^{-1} , 分别对应 C=S 的拉伸振动与 O—H 的弯曲振动模式。O—H 键来自于 CFS 吸收空气的水分子, C=S 键来自于热剥离过程中的 H₂SO₄ 的加入。对于 CN 样品, 三嗪环结构呼吸振动模式为 804 cm^{-1} , 与 C—N 键的平面外弯曲模式相一致^[30]。1 200~1 600 cm^{-1} 的特征吸收峰与三嗪单元的拉伸振动模式有关^[31]。相对较宽的特征峰在 2 950~3 350 cm^{-1} 之间, 属于 N—H 和 O—H 拉伸模式, 是由 1 个不凝的末端酰胺基(—NH₂ 或 —NH)产生的^[32]。在所有 CFS/CN 样品中都呈现 CFS 与 CN 2 种特征峰且随着 CFS/CN 样品中 CN 的比例逐渐升高, CN 的三嗪环结构单元特征峰呈强度上升趋势, CFS 的特征峰呈强度下降趋势。表明 CFS/CN 样品的成功制备。

2.3 微观形貌分析

图 4 为 CFS、CN 与 CFS/CN 1:2.5 的 SEM 照片。由图 4a 可见, CFS 呈现颗粒状, 颗粒的直径约为

200~500 nm。从图 4b 可以看出, CN 是纳米棒状结构, 棒的直径为 0.2~2.0 μm , 长度约为 10 μm 。图 4d 为 CFS/CN 1:2.5 的 SEM 照片, 从图 4d 可以观察到 CFS 纳米颗粒均匀附着在 CN 纳米棒的表面, 进一步说明了 CFS/CN 的成功复合。这与 XRD 和 FTIR 结果一致。图 4e 为 CFS/CN 的 TEM 照片, 从图 4e 可以看出, CFS 呈颗粒状, 均匀分散在 CN 纳米棒的表面, 这与 SEM 结果相一致。强酸的加入也阻碍了三聚氰胺与三聚氰酸分子的结合^[33], 可以观察到有更小直径的 CN 纳米棒产生, 更小的直径有利于提高电荷的转移效率, 提高催化性能。图 4f 为样品的高分辨电镜(HRTEM)照片。由图 4f 可以观察到样品的晶格条纹间距 $d=0.303\ 6\ \text{nm}$, 对应(JCPDS 83-0983)的(112)晶面^[34]。

2.4 XPS 分析

CFS/CN 的 XPS 谱如图 5 所示, 以 284.8 eV C 1s 作为 XPS 晶系谱矫正的基准。图 5a 为 CFS/CN 的 XPS 全谱图。谱图展示了 CFS/TCN 中包含的全部元素: C 1s、N 1s、Cu 2p、Fe 2p、S 2p, 证实 CFS 与 CN 的成功复合。图 5b 为 C1s 的晶系谱通过 Gauss 拟合得到了 284.8、286.1、288.7 eV 3 个特征峰, 分别对应 g-C₃N₄ 的特征峰(C—C 键), 三聚氰酸分子分解提供的 C—OH 键, 三嗪环结构的 N₂—C=N 键。图 5c 为 N1s 的结合能 399.1、400.2、401.6 eV, 分别对应 π 激发的氨基官能团(N—C=C)、N—(C)₃ 键与 N—H 键。图 5d CFS 中的 Cu 离子分峰拟合有 4 个结合能特征峰 933.2、935.0、952.4 eV 与 954.5 eV, 分别对应 Cu⁺ 2p_{3/2}、Cu²⁺ 2p_{3/2}、Cu⁺ 2p_{1/2} 与 Cu²⁺ 2p_{1/2} 轨道。图 5e Fe 离子的晶系谱通过 Gauss 拟合获得分别为 712.2、715.5、720.0、723.9 eV, 对应 Fe 离子的 Fe²⁺ 2p_{3/2}、Fe³⁺ 2p_{3/2}、Fe²⁺ 2p_{1/2} 与 Fe³⁺ 2p_{1/2} 轨道^[35]。图 5f S 离子的结合能特征峰为 163.8 eV 与 169.7 eV, 分别对应 S²⁺ 2p 与 S⁶⁺ 2p, 其中 S²⁺ 2p 对应 S—M (M 代表 Cu 或 Fe)键^[36], 表明了 CFS/CN 复合催化剂的成功合成。

2.5 EIS 分析

比较了 CFS、CN 与 CFS/CN 样品的电化学阻抗性能。在 KOH 电解质溶液中使用 3 电极进行测试。EIS 测试是研究电极电荷转移效率的有效方法。一般情况下, 弧半径越小, 电荷转移效率越高, 电极表面的电荷转移电阻越小。如图 6 所示, 随着 CFS/CN 样品中 CN 的比例逐渐升高, EIS 的圆弧半径逐渐增大, 电化学阻抗整体呈现出上升趋势, 但是, CFS/CN 1.0:2.5 在 CFS 与 CN 的不同比例中具

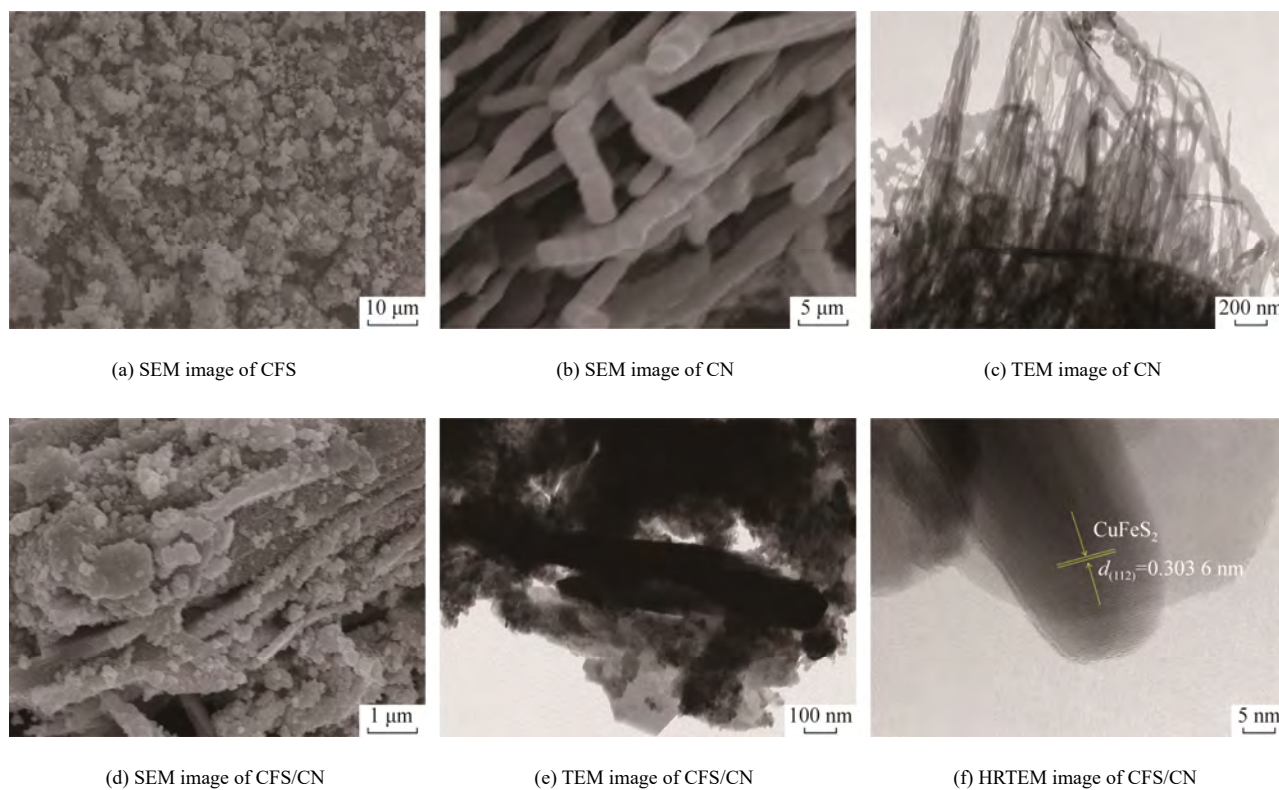


图4 不同样品的SEM、TEM与HRTEM照片
Fig. 4 SEM, TEM and HRTEM images of different samples

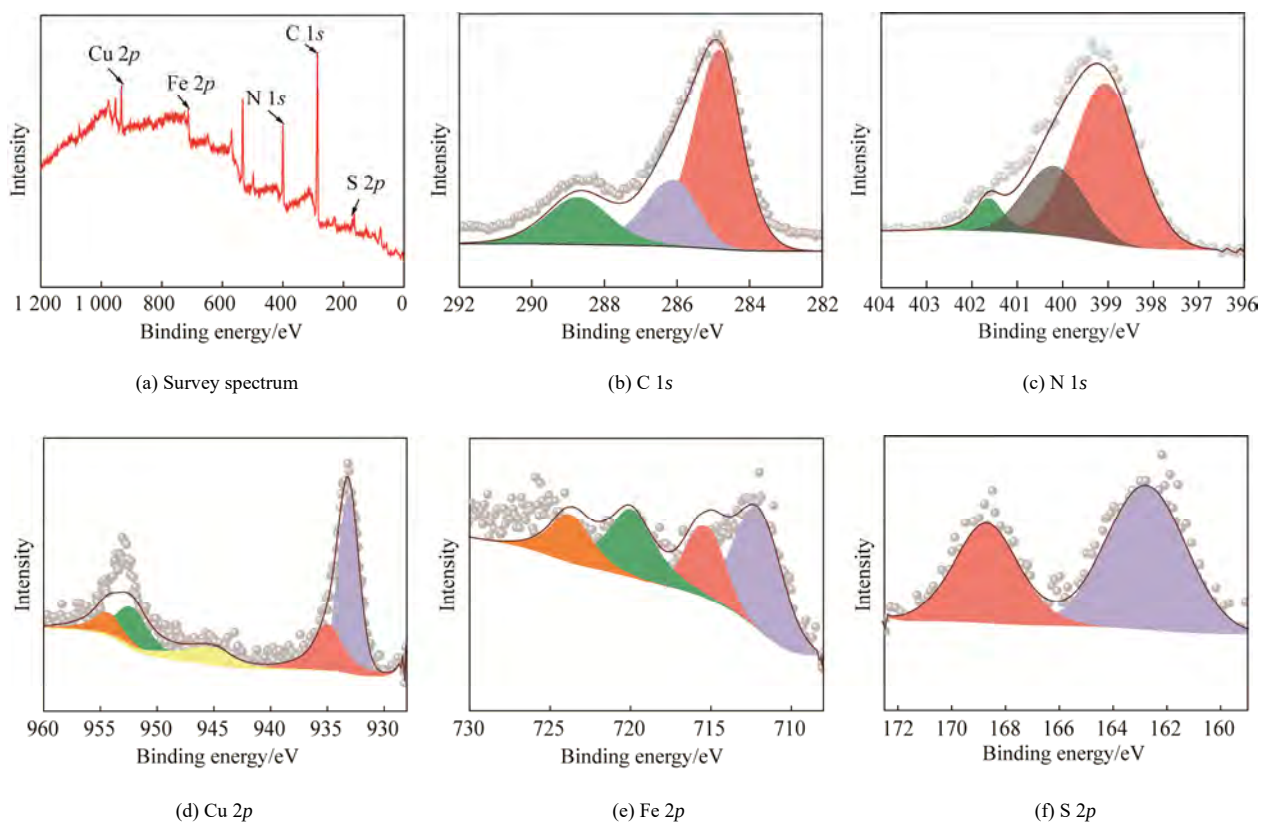


图5 CFS/CN的XPS谱
Fig. 5 XPS spectra of CFS/CN

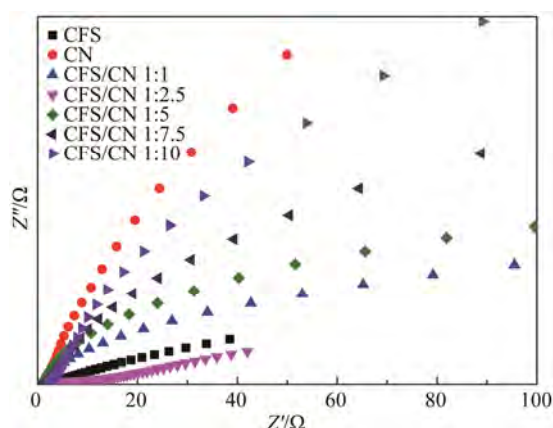


图 6 不同样品的 EIS 测试
Fig. 6 EIS test of different samples

有最小的 EIS 圆弧半径, 因此, 具有最小的阻抗和最好的导电性。

2.6 PL 分析

光生电子与光生空穴的复合速率是评判光催化剂催化性能的重要指标。图 7 为 CN、CFS、与 CFS/CN 1:2.5 的 PL 光谱。CN 在波长 300 nm 光激发下, 在 460 nm 处出现强烈的发射峰值, 表明其发生了快速的电子-空穴复合。CFS 的衍射峰强度较低, 展现了良好的光催化性能。而 CFS/CN 1:0.2:5 发射峰的强度相比于 CN 大幅度降低, 这说明 CFS 与 CN 的复合成功抑制了载流子的重组, 这主要是因为 CFS 和 CN 形成异质结, 形成内置阻碍电荷的转移, 同时金属离子的引入会加速光生电子的消耗, 降低光生电子与光生空穴的复合速率^[37-38]。实现光催化性能的进一步提升。

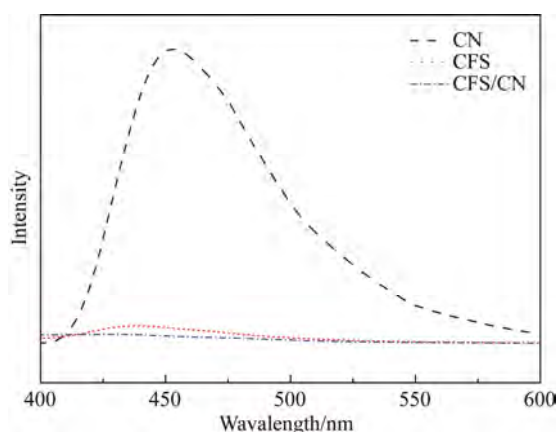


图 7 不同样品的 PL 测试
Fig. 7 PL test of different samples

2.7 光电流响应分析

图 8 为不同样品在 4 次间歇循环光照下的光电

流密度与时间的变化曲线。通过光电流响应可以对催化剂光生载流子的分离效率与迁移速率进行评估^[39]。CFS/CN 样品都具有一定的光响应性能, 表明 CFS/CN 有利于光生载流子的分离与迁移, 有利于催化性能改善^[40]。CFS/CN 1:2.5 的光电流密度最大, 光生载流子的分离效率最高, 迁移速度最快。

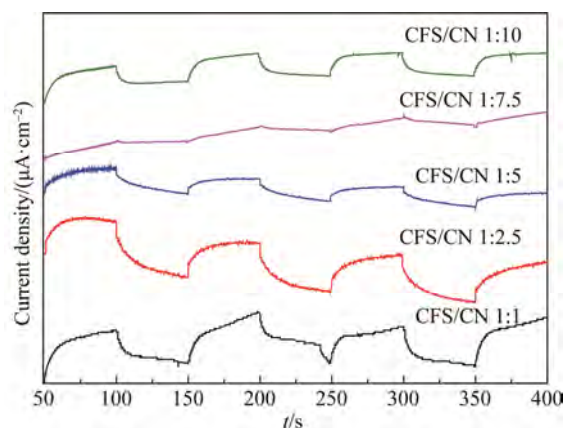


图 8 不同样品的光电流谱
Fig. 8 Photocurrent patterns of different samples

2.8 DRS 分析

图 9a 为 CN、CFS 与 CFS/CN 样品的紫外漫反射吸收光谱。随着 CFS/CN 样品中 CN 的比例增加, CFS/CN 的光吸收强度和光吸收范围呈现震荡变化, 但都高于 CN 光吸收强度与光吸收范围, 表明 CFS 与 CN 复合能够促进吸收边红移和增强光吸收能力, 因此 CFS 与 CN 之间具有较好的电子转移能力, 能够促进入射光的多次反射有关^[41]。此外, 在所有样品中, CFS/CN 1:2.5 光吸收强度与光吸收范围最大, 这与后续的催化降解性能结果相匹配。

如图 9b 为利用 Kubelka Munk 函数转换计算了样品的带隙。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

其中: α 为吸收系数; h 为 Planck 常数; ν 为光频率; E_g 为带隙能量。由图 9c 可以看出, CFS 的带隙约为 1.43 eV, CN 的带隙能量约为 2.9 eV, CFS/CN 复合后带隙随 CN 含量的增多呈现增加的趋势。CFS/CN 1:0.2:5 的带隙接近约为 2.1 eV 相比于 CN 的带隙小, 带隙变窄说明电子跃迁所需的能量减少。因此, CFS/CN 1:2.5 具有优异的光吸收性能。

$$E_{VB} = X - E^e + 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

其中: X 为半导体的电负性, CN 的电负性为 4.67 eV,

表示基于标准氢电极的自由电子电位; E_g 为 CN 半导体的能带; E_{CB} 和 E_{VB} 分别为 CN 的导带和价带的位置。因此, 计算得 CN 的价带为 -1.22 eV, 导带为 1.68 eV。高于氧化电位电势, 具有良好的氧化性。

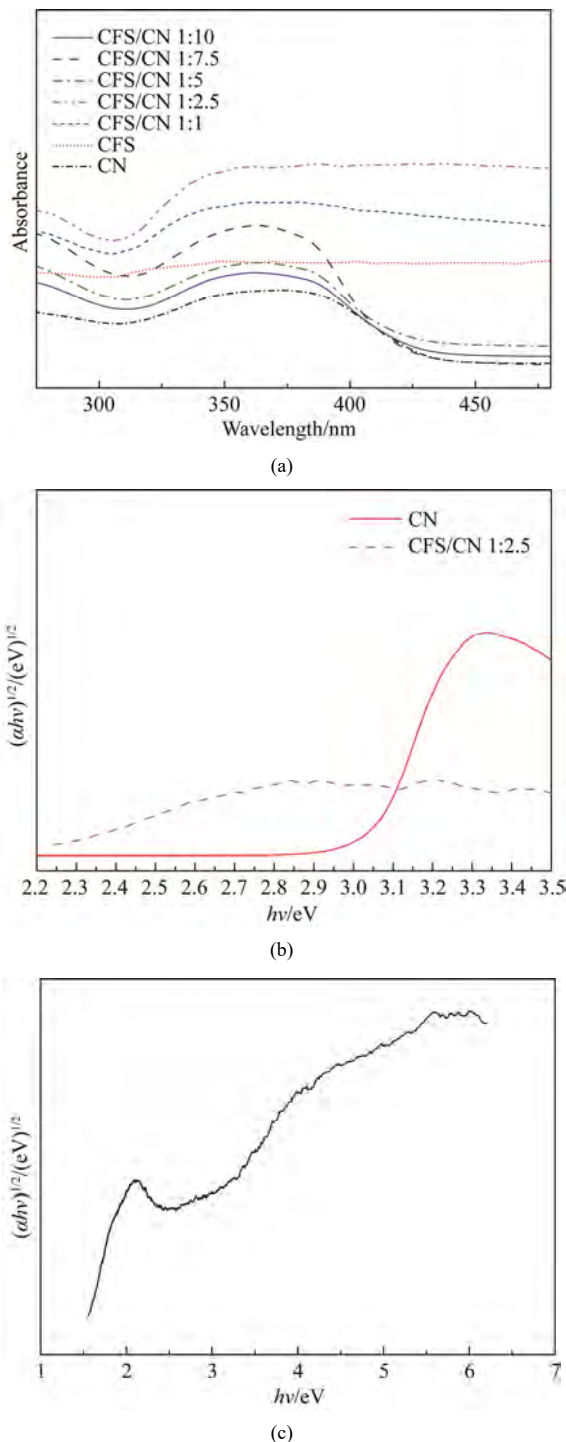


图9 不同样品的紫外漫反射吸收光谱图(a), 禁带宽度(b)、CFS 的禁带宽度(c)

Fig. 9 UV diffuse reflection absorption spectra of different samples (a), band gap width (b), band gap width of CFS (c)

2.9 催化性能分析

图 10a 为不同样品对 RhB 的降解效率图。从图 10a 可以看出, CFE/CN 1.0:2.5 对 RhB 的降解效率最高, 15 min 对 RhB 的降解效率为 90%, 20 min 对 RhB 的降解效率接近 96%。因此, CFE/CN 的比例为 1.0:2.5 被认为是最佳的比例, 后续实验均采用此比例。

图 10b 研究了 CFE/CN 1.0:2.5 浓度对 RhB 催化性能的影响。随着 CFE/CN 1.0:2.5 浓度的增加, 对 RhB 的降解效率逐渐增强, 但增长幅度呈现下降趋势。考虑到金属离子的浸出对环境污染与成本节约。因此, 选用 CFS/CN 1.0:2.5 为 0.10 g/L 作为最佳用量。图 10c 为不同 RhB 浓度对催化效率的影响, 从图 10c 可以看出, 随着 RhB 的浓度的增加催化效率逐渐降低, 当 RhB 的浓度为 10 mg/L 时, CFS/CN 1.0:2.5 对其催化降解效率最优。另外, 环境中污染物浓度一般为 10 mg/L 左右, 因此, 选择 RhB 10 mg/L 作为最佳的 RhB 降解浓度。图 10d 给出的是 H_2O_2 不同的添加量对 RhB 催化降解性能的影响。从图 10d 可以看出, 随着 H_2O_2 的添加量的增加, 催化效率增强。当 H_2O_2 的添加量为 75 μ L 时催化效率相比于 50 μ L 有下降的趋势。这是由于 H_2O_2 过量导致 Fe^{2+} 迅速被氧化成 Fe^{3+} , 使得催化反应在 Fe^{3+} 的辅助下进行, 导致了羟基自由基的减少与 H_2O_2 需求量的增多, 从而抑制了催化性能提高。因此, 选择 H_2O_2 的添加量为 50 μ L 以实现节约成本高效催化的目的, 也降低了 H_2O_2 过量阻碍催化性能的负反馈。废水中的污染物对催化剂在降解过程中的稳定性有较高的需求, 稳定性是催化剂实际应用极为重要的衡量标准。图 10e 对 CFS/CN 1.0:2.5 在催化降解 RhB 过程中可能面临在复杂情况进行模拟, 考察了强酸到强碱环境, 即 pH=1~11 范围内对催化性能的影响。从图 10e 可以看出, CFS/CN 1.0:2.5 在 pH=1~11 范围内都具有良好的稳定性和催化降解性能, 表明 CFS/CN 1.0:2.5 酸性、中性和碱性环境中实际应用的普适性。

图 11 为 CFS/CN 的循环稳定性测试, 总共进行了 3 次循环实验。3 次循环过程后催化降解效率仍保持第 1 次循环后的 93%, 因此, 表明该催化剂具有良好的循环稳定性。未来在实际应用过程中能够多次重复循环利用, 节约成本, 为污水降解的实际应用提供了一定的参考价值。

2.10 催化机理分析

为了进一步研究 CFS/CN 1.0:2.5 的光催化机理, 在光催化过程中加入捕集剂, 确定了参与光催化过

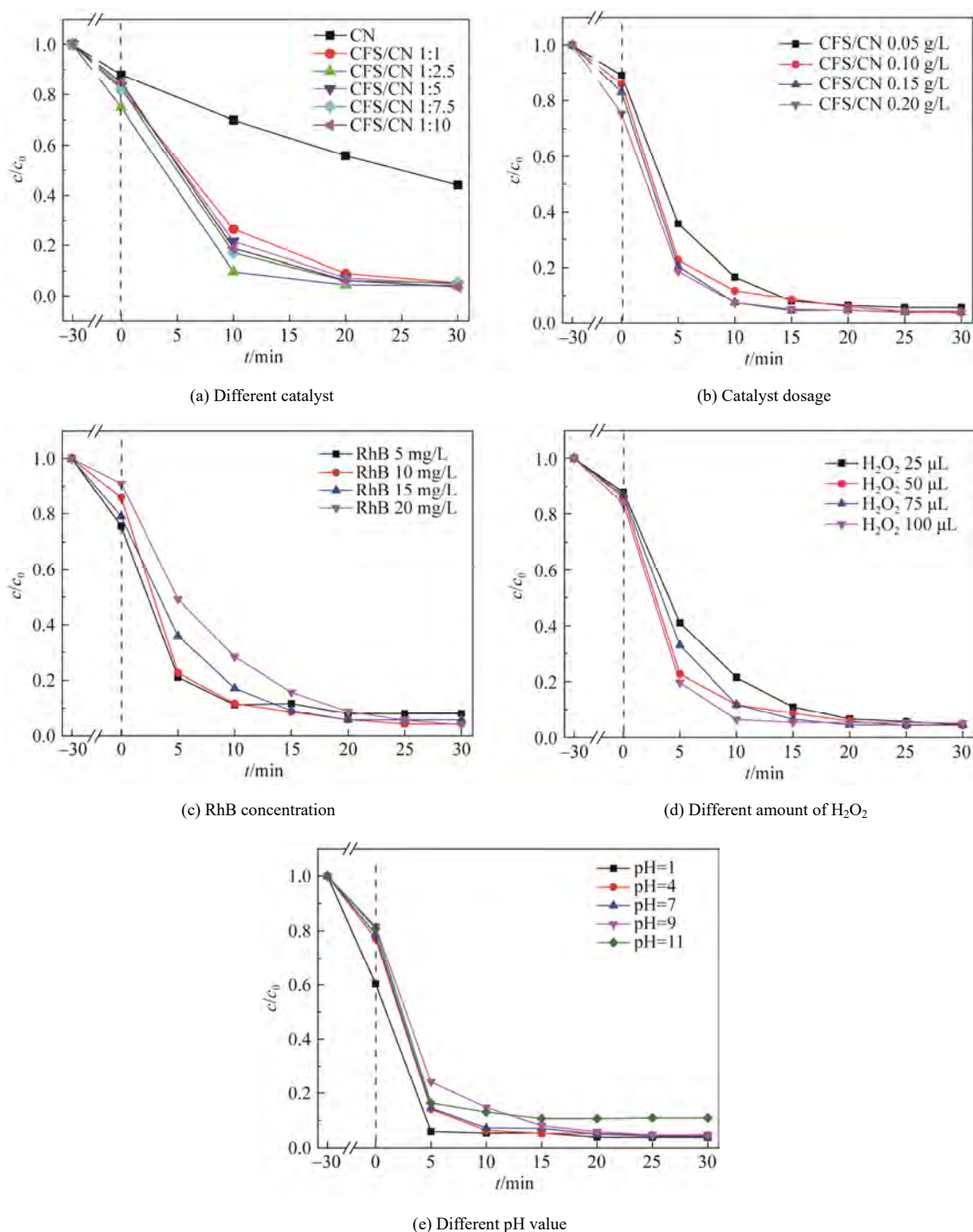


图 10 不同条件对催化性能的影响

Fig. 10 Effect of different conditions on catalytic performance

程的活性组分。采用 IPA、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 BQ 分别作为光致羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、电子(e^-)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的俘获剂^[42]。从图 12 可以看出,加入 IPA、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、BQ 后, RhB 的降解效率受到了相应的抑制,说明在催化过程中, $\cdot\text{OH}$ 、 e^- 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 都起到了一定的作用。尤其是 IPA 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的抑制作用较强,说明 $\cdot\text{OH}$ 和 e^- 是本实验光-Fenton 降解过程中最有效

的活性物种^[43]。

S 型异质结光催化剂由氧化型光催化剂(OP)和还原型光催化剂(RP)组成。相比于 OP, RP 具有较高的导带、价带位置。结合多种表征手段与捕捉实验的结果, CFS 与 CN 之间可能形成异质结。同时 CN 的导带位置高于 CFS 的倒带位置, 价带位置与 CFS 的价带位置相似, 因此, CFS/CN 可以形成 S 型异质结^[44-45]。

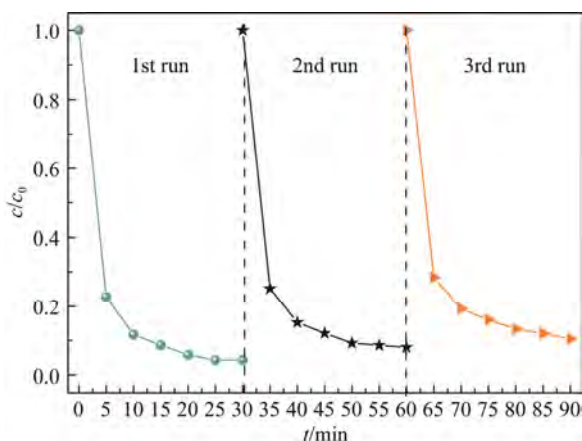


图 11 循环稳定性测试

Fig. 11 Cyclic stability test

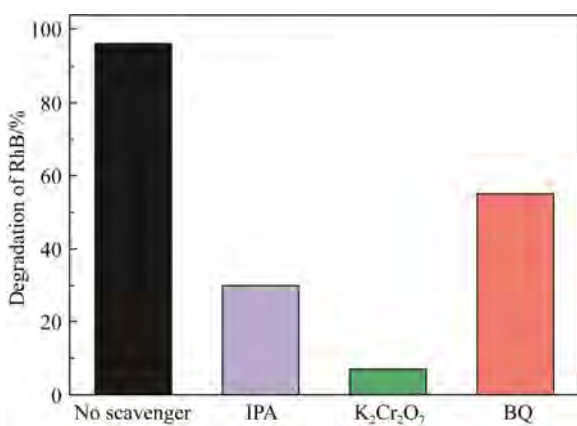


图 12 不同捕捉剂对催化性能的影响

Fig. 12 Effect of different catchers on catalytic performance

图 13 为 CFS/CN 的催化机理图。CFS/CN 具有良好的催化降解性能是由于 CFS/CN S 型异质结与光催化体系与 Fenton 体系之间的协同效应^[46]。首先纳米棒状 CN 的表面为 CFS 纳米颗粒提供了大量的附着空间与活性位点，S 型异质结可以形成内置电场减缓光生电子与空穴的复合速率，减少电子跃迁所需的能量。CFS/CN S 型异质结在光-Fenton 体系中进行催化反应时^[47]，金属离子 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 作为光催化与 Fenton 体系的媒介，消耗光生电子发生还原反应，从而减缓了光催化过程中 CFS/CN S 型异质结光生电子与光生空穴的复合速率^[48–49]。克服了催化剂光催化过程中光生载流子复合速率过快的缺陷。Fenton 试剂中 Cu^{+} 、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应促使 H_2O_2 分解成羟基自由基，同时光催化过程中类 Fenton 反应快速消耗光生电子，促进 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的转换，从而形成闭环循环过程^[50–51]，且低价金属离子 Cu^{+} 与 Fe^{2+} 是催化 H_2O_2 产生高度活性自由基必要条件，为 Fenton 反应提供了能量支持。从而实现

了光催化与 Fenton 体系的协同效应，大幅度提高催化性能^[52–53]。

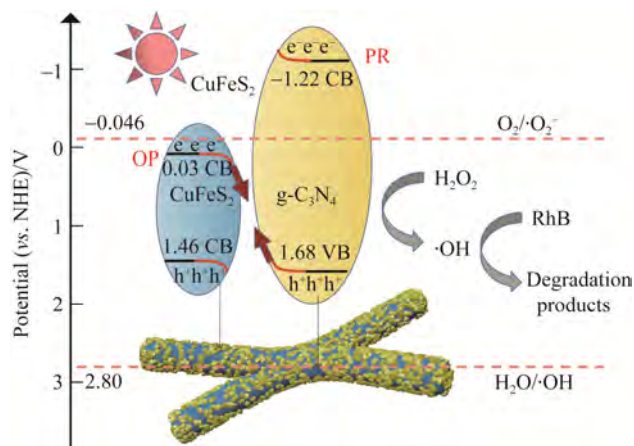


图 13 催化原理图

Fig. 13 Catalytic mechanism diagram

3 结论

通过简单热剥离法成功制备棒状 CN 并通过水热法使得 CFS 纳米颗粒负载在 CN 纳米棒上，成功制备了 CFS/CN S 型异质结催化剂。15 min 对 RhB 的降解效率为 90%，20 min 对 RhB 的降解效率达到 96%，实现了对有机污染物 RhB 的高效去除。同时非金属半导体 CN 用量的增加，CFS 用量减少，一定程度上并未影响对 RhB 的催化降解效率。因此，CFS 在 CFS/CN 催化剂中占比的减少，起到了减少金属离子浸出的作用，从而减少了对环境的危害。CFS/CN S 型异质结催化剂能够在复杂酸碱环境中保持良好的催化性能。3 次循环实验后该催化剂仍然能够保持初始催化性能的 93%，具有良好的循环稳定性。因此，CFS/CN S 型异质结催化剂克服了光催化反应与类 Fenton 反应的缺陷，为构建光-Fenton 体系，提供了良好的参考模板。有望成为环境友好的潜在优势材料。

参考文献:

- [1] BAO L L, MENG M J, SUN K Y, et al. Selective adsorption and degradation of rhodamine B with modified titanium dioxide photocatalyst[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(20): 1–12.
- [2] GONG L Y, ZHAO J L, HU H L, et al. Photoluminescence properties of rhodamine B-supported on ZrO_2 - ZrO_2 nanotube array composite films[J]. Ceram Int, 2017, 43(16): 13159–13165.
- [3] LIN C C, HSIAO H H. Degradation of Rhodamine B in water by heat/persulfate process[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2022, 132: 104190.
- [4] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using graphite-graphite electro-Fenton system[J]. Desalin Water Treat, 2014, 52(10–12): 1872–1877.

- [5] YANG Y H, PHUONG NGUYEN T M, VAN H T, et al. ZnO nanoparticles loaded rice husk biochar as an effective adsorbent for removing reactive red 24 from aqueous solution[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 150: 106960.
- [6] WANG Y J, LIU P, YANG C, et al. Improving capacitance performance of attapulgite/polypyrrole composites by introducing rhodamine B[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 89: 422–428.
- [7] OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(20): 4141–4166.
- [8] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2014, 44(23): 2577–2641.
- [9] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1502–1517.
- [10] CHONG M N, JIN B, CHOW C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. *Water Res*, 2010, 44(10): 2997–3027.
- [11] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. *Catal Today*, 1999, 53(1): 51–59.
- [12] SCHÜTZENDÜBEL A, POLLE A. Plant responses to abiotic stresses: Heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization[J]. *J Exp Bot*, 2002, 53(372): 1351–1365.
- [13] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 275: 121–135.
- [14] XING W X, ZHOU L, CHEN B, et al. α -FeOOH–MoO₃ nanorod for effective photo-Fenton degradation of dyes and antibiotics at a wide range of pH[J]. *Chem Asian J*, 2020, 15(17): 2749–2753.
- [15] LI Y G, LUO N D, TIAN Z M, et al. H₂O₂-free photo-Fenton degradation of organic pollutants on thermally exfoliated g-C₃N₄[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2020, 586: 124190.
- [16] KIM J R, KAN E. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 21: 644–652.
- [17] KIM M, KIM S H, LEE J H, et al. Unravelling lewis acidic and reductive characters of normal and inverse nickel-cobalt thiospinels in directing catalytic H₂O₂ cleavage[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 392: 122347.
- [18] HU J D, YANG T Y, CHEN J J, et al. Efficient solar-driven H₂O₂ synthesis *in-situ* and sustainable activation to purify water via cascade reaction on ZnIn₂S₄-based heterojunction[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 133039.
- [19] VIEIRA Y, CERETTA M B, FOLETTO E L, et al. Application of a novel rGO-CuFeS₂ composite catalyst conjugated to microwave irradiation for ultra-fast real textile wastewater treatment[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 36: 101397.
- [20] CHANG S N, WEN P Y, WU T, et al. Microwave-assisted synthesis of chalcopyrite/silver phosphate composites with enhanced degradation of rhodamine B under photo-Fenton process[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2300.
- [21] YE Y C, YANG H, WANG X X, et al. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme g-C₃N₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalysts[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2018, 82: 14–24.
- [22] ZHOU L, WANG L Z, ZHANG J L, et al. Well-dispersed Fe₂O₃ nanoparticles on g-C₃N₄ for efficient and stable photo-Fenton photocatalysis under visible-light irradiation[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016(34): 5387–5392.
- [23] ZHANG Z H, CUI L F, WANG Y G, et al. Construction of high-performance g-C₃N₄-based photo-Fenton catalysts by ferrate-induced defect engineering[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(16): 4091–4100.
- [24] MIAO W, LIU Y, CHEN X Y, et al. Tuning layered Fe-doped g-C₃N₄ structure through pyrolysis for enhanced Fenton and photo-Fenton activities[J]. *Carbon*, 2020, 159: 461–470.
- [25] OLIVEIRA W L, FERREIRA M A, MOURÃO H A J L, et al. Heterogeneous Fenton-like surface properties of oxygenated graphitic carbon nitride[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 587: 479–488.
- [26] MAO N, JIAO Y, DUAN X L. G-C₃N₄/ZnO heterojunction as Fenton-like catalyst for degradation of organic pollution[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 151: 111818.
- [27] ZHANG J A, JIANG X Y, GONG M K, et al. Z-scheme Fe₂O₃/g-C₃N₄ heterojunction with excellent photocatalytic property[J]. *J Photon Energy*, 2020, 10(2): 1.
- [28] LIANG D X, LI J A, LI L, et al. Fenton degradation of methylene blue by CuFeS₂ ultrafine powders[J]. *Key Eng Mater*, 2014, 609/610: 449–454.
- [29] ZHENG J H, LIN X P, ZHENG X, et al. Highly efficient photocatalysis and photo fenton-like catalyst degradation of tetracycline and rhodamine B using novel porous Z-scheme WO₃/g-C₃N₄ of *in situ* synthesis[J]. *Cryst Res Technol*, 2022, 57(12): 2200135.
- [30] JIANG G F, WANG X Y, ZHU B J, et al. Cl/S co-doped carbon nitride nanotube clusters effectively drive the metal-free photo-Fenton reaction under visible light: A new ROS conversion mechanism[J]. *Carbon*, 2022, 190: 32–46.
- [31] MOORTHY M, PALRAJ J, KANNAN L, et al. Structural, microstructural, magnetic, and thermoelectric properties of bulk and nanostructured *n*-type CuFeS₂ Chalcopyrite[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(19): 29039–29048.
- [32] BOSE S, RADHAKRISHNAN S, KIM B S, et al. Formulation of amorphous carbon embedded CuFeS₂ hybrids for the electrochemical detection of Quercetin[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 26: 101228.
- [33] XU C S, WANG J, WU K W, et al. CuFeS₂ anchored in ethylenediamine-modified reduced graphene oxide as an anode material for sodium ion batteries[J]. *Mater Lett*, 2022, 308: 131164.
- [34] CHERUVATHOOR POULOSE A, ZOPPELLARO G, KONIDAKIS I, et al. Fast and selective reduction of nitroarenes under visible light with an earth-abundant plasmonic photocatalyst[J]. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17(5): 485–492.
- [35] SALLA J D S, DOTTO G L, HOTZA D, et al. Enhanced catalytic performance of CuFeS₂ chalcogenide prepared by microwave-assisted route for photo-Fenton oxidation of emerging pollutant in water[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020: 104077.
- [36] WEN P Y, LAI T Y, WU T, et al. Hydrothermal and co-precipitated synthesis of chalcopyrite for fenton-like degradation toward rhodamine B[J]. *Catalysts*, 2022, 12(2): 152.
- [37] SHANGGUAN Y Z, ZHENG R J, GE Q Y, et al. Interfacial engineering of CuFeS₂ quantum dots via platinum decoration with enhanced Cr(VI) reduction dynamics under UV-Vis-NIR radiation[J]. *J*

- Hazard Mater, 2022, 421: 126701.
- [38] YU J C, YU J G, HO W, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders[J]. ChemInform, 2002, 33(47): 12.
- [39] DING C M, ZHU Q R, YANG B, et al. Efficient photocatalysis of tetracycline hydrochloride (TC-HCl) from pharmaceutical wastewater using $\text{AgCl}/\text{ZnO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite under visible light: Process and mechanisms[J]. J Environ Sci, 2023, 126: 249–262.
- [40] SUN T, LI C X, BAO Y P, et al. S-scheme $\text{MnCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst for H_2 production[J]. Acta Phys Chim Sin, 2023: 2212009.
- [41] DONG F, ZHAO Z W, XIONG T, et al. *In situ* construction of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(21): 11392–11401.
- [42] KANG S, KWAK B S, PARK M, et al. Synthesis of core@shell structured $\text{CuFeS}_2/\text{TiO}_2$ Magnetic nanomaterial and its application for hydrogen production by methanol aqueous solution photosplitting[J]. Bull Korean Chem Soc, 2014, 35(9): 2813–2817.
- [43] SHANGGUAN Y Z, ZHOU Y H, ZHENG R J, et al. Bandgap engineering of tetragonal phase CuFeS_2 quantum dots via mixed-valence single-atomic Ag decoration for synergistic Cr(VI) reduction and RhB degradation[J]. Chin Chem Lett, 2021, 32(11): 3450–3456.
- [44] 江梓聪, 张留洋, 余家国. S 型异质结光催化材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 73–81.
JIANG Zicong, ZHANG Liuyang, YU Jianguo. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(1): 73–81.
- [45] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Chem, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [46] 张佳钰, 闫明伟, 孙广超, 等. 高纯铁铝尖晶石制备及其光芬顿催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1669–1676.
ZHANG Jiayu, YAN Mingwei, SUN Guangchao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1669–1676.
- [47] DAS S, DAS S, NAIR R G, et al. Magnetically separable ZnFe_2O_4 grafted $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ ternary nanocomposites for enhanced photo-Fenton catalytic activity under visible light[J]. Mater Today Sustain, 2023, 21: 100263.
- [48] SONG Y Y, JIANG J J, MA Y H, et al. Visible-light activation of peroxymonosulfate by $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$ to accelerate tetracycline degradation[J]. Catal Sci Technol, 2021, 11(6): 2110–2118.
- [49] ALJUBOURY D, PALANIANDY P, ABDUL S, et al. Performance of different photocatalytic oxidation processes in petroleum wastewater treatment: a Comparative Study[J]. 2017, 19(1): 167–175.
- [50] ZENG Y, LIU H C, WANG J S, et al. Synergistic photocatalysis-Fenton reaction for selective conversion of methane to methanol at room temperature[J]. Catal Sci Technol, 2020, 10(8): 2329–2332.
- [51] 安伟佳, 李静, 王淑瑶, 等. $\text{Fe(III)}/\text{rGO}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合光催化剂制备及光催化芬顿协同降解苯酚[J]. 无机材料学报, 2021, 36(6): 615–625.
AN Weijia, LI Jing, WANG Shuyao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2021, 36(6): 615–625.
- [52] WANG X C, JING J N, ZHOU M H, et al. Recent advances in H_2O_2 -based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater[J]. Chin Chem Lett, 2023, 34(3): 107621.
- [53] MA J, WANG K, WANG C, et al. Photocatalysis-self-Fenton system with high-fluent degradation and high mineralization ability[J]. Appl Catal B Environ, 2020, 276: 119150.