

MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂的制备及光类芬顿降解 RhB

郑佳红, 蔺小鹏, 郑 馨

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 罗丹明 B (RhB) 作为工业废水中广泛存在的有机染料, 对生物体危害极大。由于 RhB 结构稳定, 传统的污水处理方法对其去除效果并不明显, 因此对 RhB 的降解性能的研究成为研究者广泛研究的热点。通过自组装法与共沉淀法结合高温退火法制备了石墨氮化碳(g-C₃N₄)复合锰钴基普鲁士蓝(MnCoPBA/g-C₃N₄)催化剂, 用于研究硫酸根光类芬顿(SR-Photo-Fenton-like)体系下 RhB 的催化降解性能。MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂在 10 min 内对 RhB 的降解效率为 96%, 具有良好的循环稳定性; 并且在 pH=1~9 的范围内对 RhB 具有良好的催化降解性能, 表明该催化剂在酸性、中性和弱碱性环境均具有良好的环境适用性。

关键词: 氮化碳; 光类芬顿; 罗丹明 B; 过硫酸氢钾

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0089-09

网络出版时间: 2023-12-01



近年来, 随着人口的快速增长与工业的迅速发展, 水资源变得越来越稀缺。因此, 如何防治水污染已经成为人类要解决的关键问题^[1]。由于有机质含量较高的工业和生活废水的肆意排放, 许多国家的海洋、湖泊和水库受到严重污染和富营养化^[2]。传统的污水处理方法, 如物理、化学和生物法被应用于废水中有机污染物的处理。例如微生物诱导生物降解法是通过微生物氧化作用处理水中有机污染物的廉价而常见的方法, 需要在中性环境并需要较长的处理时间^[3]。物理吸附是一种简单的处理方法, 通常用作生物降解的替代方法。然而, 物理吸附涉及吸附剂选择以及繁琐的二次处理步骤^[4-5]。为了克服传统污染物处理方法的缺点, 研究人员重点开发更高效和环保的水处理方法来降解水中的有机污染物, 由于高级氧化技术(AOPs)能够产生具有强氧化性的自由基, 近年来被广泛的研究^[6]。Photo-Fenton-like 作为 AOPs 的一种, 能够清洁、高效的产生强氧化性活性物质去除各种有机污染物。其中以过硫酸盐为基础的 Photo-Fenton-like^[7], 能够产生强氧化性的 SO₄⁻, 高效去除有机污染物^[8]。

过硫酸氢钾(PMS)有多种激活方式, 热活化紫外活化、碱活化、过渡金属活化^[9]。其中过渡金属活化过渡金属活化不需要额外的能量输入进行支持、反应条件温和、催化效率高, 是 PMS 在 Fenton-like 体系的理想激活方式^[10]。

普鲁士蓝(PBA)是一种典型的变价金属化合物, 多种金属价态的同时存在有利于 Fenton 体系中的过渡金属离子的价态转换^[11], 促进 Fenton 体系的闭环循环过程, 是 Fenton 体系的潜力材料。Zeng 等^[12]通过在 LDH 层间原位生长纳米片状 PBA, 成功地合成了 PBA-LDH。制备的 PBA-LDH 具有良好的催化活性, PMS 体系下 15 min 在 pH=3.0~9.0 范围内完全降解卡马西平, 证明了 PBA 材料对 PMS 的高效活化作用。

g-C₃N₄ 是一种广泛使用的非金属半导体材料制备简单、稳定安全、具有合适的带隙(2.7 eV)、可见光响应、具有良好的光催化性能, 与过渡族金属化合物构成 Photo-Fenton-like 体系能够高效降解有机污染物, 得到了广泛的关注与研究。Wu 等^[13]成功合成了三元 CuO/CDs/g-C₃N₄ 催化剂, 量子点的加入

收稿日期: 2023-05-11。 修订日期: 2023-06-11。

基金项目: 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(S202310710271, X202310710415)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-11. Revised date: 2023-06-11.

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

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

促进了 CuO/g-C₃N₄ Z 型异质结的电荷迁移速率, 实现了在 Photo-Fenton-like 体系下对 MB 的高效降解。

通过自组装法与共沉淀法结合, 高温煅烧法制备了 MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂, 通过多种表征手段对该催化剂的结构、形貌、阻抗等进行了表征。在 SR-Photo-Fenton-like 体系下对 RhB 进行降解实验, 探讨了该催化剂对 RhB 的催化降解活性, 深入研究了 MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂的催化降解机理, 通过循环实验考察了该催化剂的循环稳定性。

1 实验

1.1 样品制备

三聚氰胺(99%), 氯化钴(分析纯), 氯化锰(分析纯), 过硫酸氢钾均购于国药集团化学试剂有限公司; 三聚氰酸(分析纯), 聚乙烯亚胺(分析纯), 上海晶纯生化科技股份有限公司, 铁氰化钾(分析纯)购于天津市大茂化学试剂厂, 无水乙醇购于天津市富宇精细化工有限公司。

制备 g-C₃N₄ 的胶体前驱体^[14]: 通过自组装法制备 g-C₃N₄ 的胶体前驱体, 首先将 1.56 g 三聚氰酸(C₃H₃N₃O₃)超声分散于 60 mL 的去离子水中, 使用胶头滴管逐滴加入聚乙烯亚胺(C₂H₅N)直到三聚氰酸溶液清澈透明记为溶液 A。取 0.96 g 三聚氰胺(C₃H₆N₆)超声分散于 60 mL 去离子水中形成悬浊液, 将悬浊液转移到上述溶液 A 中, 形成乳白色“牛奶”状胶体悬浊液 B。将悬浊液 B 超声分散 10 min, 并于室温条件下磁力搅拌 4 h。充分搅拌后使用 0.22 μm 的滤膜过滤得到白色产物, 真空干燥箱 60 °C 干燥 24 h 得 g-C₃N₄ 的胶体前驱体。

制备锰钴类普鲁士蓝(MnCoPBA)^[11]: 采用共沉淀法制备 MnCoPBA, 首先, 称取 1.19 g 氯化钴(CoCl₂)、0.99 g 氯化锰(MnCl₂)、1.65 g 铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆]分别溶解在 50 mL 去离子水中配置浓度为 0.1 mol/L 的 CoCl₂、MnCl₂ 与 K₃Fe(CN)₆ 溶液。将 CoCl₂ 与 MnCl₂ 溶液添加到 K₃Fe(CN)₆ 溶液中。60 °C 水浴搅拌 6 h。沉淀物用去离子水与无水乙醇充分洗涤, 真空干燥至质量不变, 即得 MnCoPBA。

制备 MnCoPBA/g-C₃N₄: 称取 1.25 g 胶体, 与一定质量(0.010 g, 0.025 g, 0.050 g, 0.075 g, 0.100 g) MnCoPBA 放置在玛瑙研钵中充分研磨, 将研磨后的混合物转移到瓷舟中, N₂ 气氛下 550 °C 保温 2 h, 待冷却到室温后, 收集褐色粉末即为 MnCoPBA/g-C₃N₄。根据 g-C₃N₄ 中 MnCoPBA 的不同添加量, 样品分别命名为 MnCoPBA/g-C₃N₄-1、MnCoPBA/

g-C₃N₄-2.5、MnCoPBA/g-C₃N₄-5、MnCoPBA/g-C₃N₄-7.5 与 MnCoPBA/g-C₃N₄-10。

1.2 催化性能测试

催化性能测试是评估 MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂的重要指标。称取一定量的 MnCoPBA/g-C₃N₄ (0.05~0.20 g/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。随后吸取 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(350 W, >420 nm), 同时加入一定量的 PMS (5~60 mg/L), 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并记录数据, 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并收集记录。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射谱(XRD)分析

图 1 为不同样品的 XRD 谱。单一 g-C₃N₄ 样品在 13.8°与 27.3°出现了 2 个典型的衍射峰, 分别归属于 g-C₃N₄ 的(100)与(002)晶面与 PDF 卡片匹配(JCPDS 87-1526)^[15], 当 MnCoPBA 与 g-C₃N₄ 复合后, 没有观察到新的衍射峰的出现, 这主要是因为 MnCoPBA 是非晶的原因, 此外, 随着 MnCoPBA 添加量的增加, 位于 27.3°处的衍射峰强度逐渐降

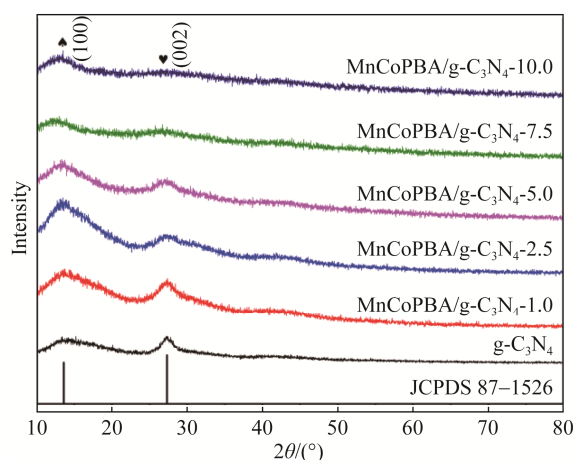


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

低,甚至消失,这可能是因为随着 MnCoPBA 添加量的增加,样品的结晶性变差导致的。

2.2 Fourier 红外光谱(FTIR)分析

图2为不同样品的FTIR光谱。由图2可见,g-C₃N₄的红外吸收峰与文献报道结果相似。其中 808 cm⁻¹ 对应 C—N 杂环平面外的弯曲模式^[16]。位于 1 230、1 320 cm⁻¹ 与 1 392 cm⁻¹ 附近的 3 个吸收峰归属于芳香族 C—N 键的拉伸振动模式。1 640 cm⁻¹ 附近的吸收带为 C—N 的拉伸振动模式^[17]。MnCoPBA 在 2 150 cm⁻¹ 附近的吸收峰为氰化物基 M—N≡C—Co 的吸收峰。在 3 420 cm⁻¹ 和 1 607 cm⁻¹ 处的吸附带分别属于水分子(H₂O)的伸缩振动和弯曲振动。此外,在较低频率(445 cm⁻¹)处的峰值归属于 Co—C 键的弱振动^[18]。

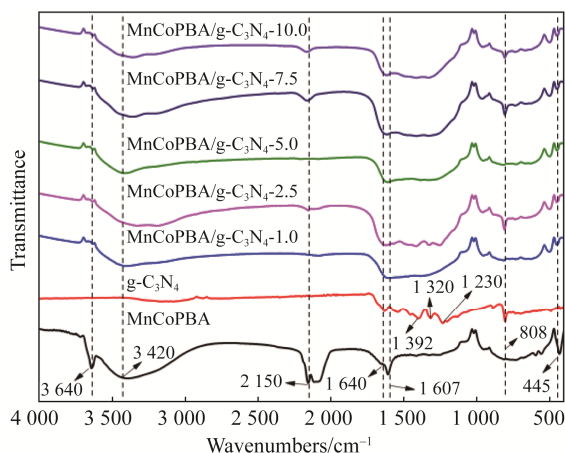


图 2 不同样品的 FTIR 谱

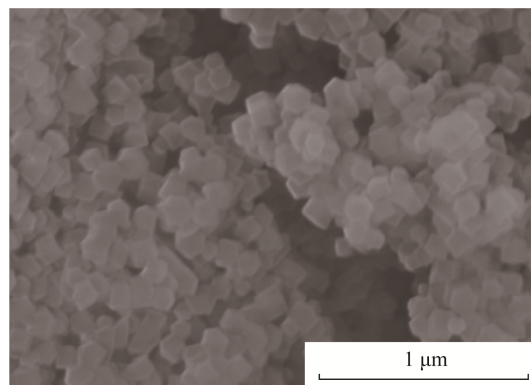
Fig. 2 FTIR spectra of different samples

2.3 微观形貌分析

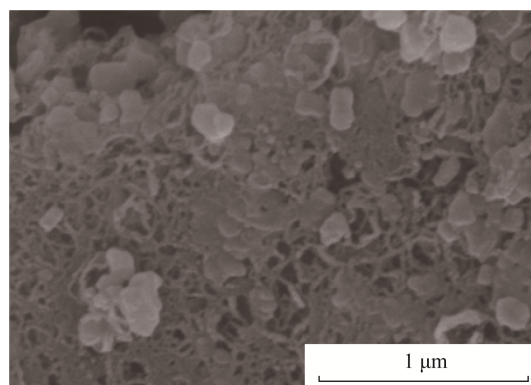
图 3 为 MnCoPBA 和 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 的 SEM 照片。图 3a 为 MnCoPBA 的 SEM 照片。从照片可见 MnCoPBA 为规则的纳米立方体,立方体的边长约为 100 nm。图 3b 为 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 SEM 照片。从照片中可以看出 g-C₃N₄ 纳米片和 MnCoPBA 纳米立方体共存, MnCoPBA 纳米立方体负载于 g-C₃N₄ 纳米片上,可以减少 MnCoPBA 的团聚,同时 g-C₃N₄ 纳米片也可以提供更多的活性位点,有利于载流子的快速迁移,从而提高催化性能。图 3c 为 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 的 TEM 照片,可以观察到 MnCoPBA 纳米颗粒负载于 g-C₃N₄ 纳米上,这与 SEM 照片结果相一致。

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

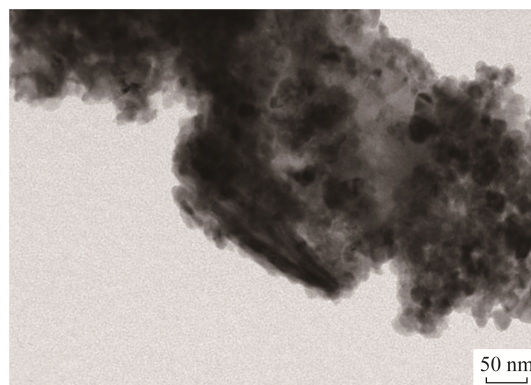
图 4 为 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 的 XPS 能谱对其价态信息与元素组成进行了进一步的研究。图 4a 是 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 的 XPS 全谱图,从图中可



(a) SEM image of MnCoPBA



(b) SEM image of MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5



(c) TEM image of MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5

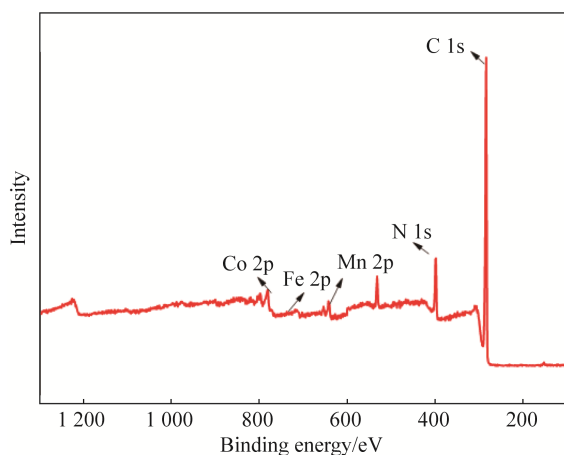
图 3 不同样品的微观形貌图

Fig. 3 Microscopic morphology images of different samples

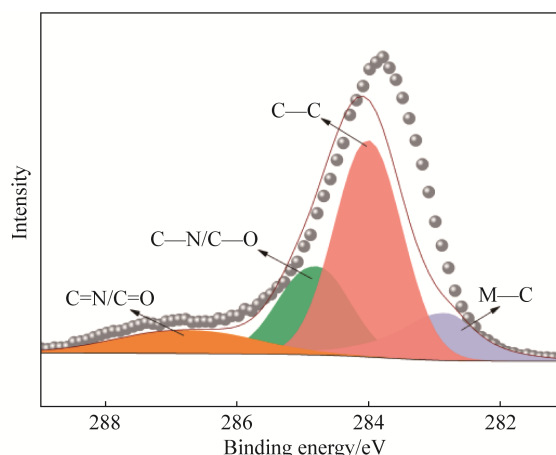
以看出 C 1s、N 1s、Mn 2p、Co 2p 与 Fe 2p。如图 4b 所示, C 1s 的高分辨 XPS 能谱图结合位于 282.8、283.9、284.8 eV 与 286.8 eV 分别对应 M—C (M 代表金属离子)、C—C 键、C—N/C—O 键与 C≡N/C=O 键,同时 M—C 的存在也进一步证明了 MnCoPBA 与 CN 成功复合^[19]。图 4c 是 N 1s 的高分辨 XPS 能谱,结合能位于 397.6 eV 与 396.6 eV 对应铁氰化钾中的吡咯 N 与 C≡N。图 4d 为 Mn 2p 的 XPS 高分辨能谱,结合能位于 638.7、639.9、649.8 eV 与 651.0 eV 分别对应 Mn²⁺ 2p_{3/2}、Mn³⁺ 2p_{3/2}、Mn²⁺ 2p_{1/2} 与 Mn³⁺ 2p_{1/2}^[20]。结合能位于 640.8 eV 与 652.1 eV 对

应 2 个自旋轨道卫星峰。图 4e 为 Co 2p 高分辨 XPS 能谱, 结合能位于 778.2、780.2、793.1 eV 与 795.1 eV 对应 $\text{Co}^{3+} 2p_{2/3}$ 、 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ 与 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ [21]。

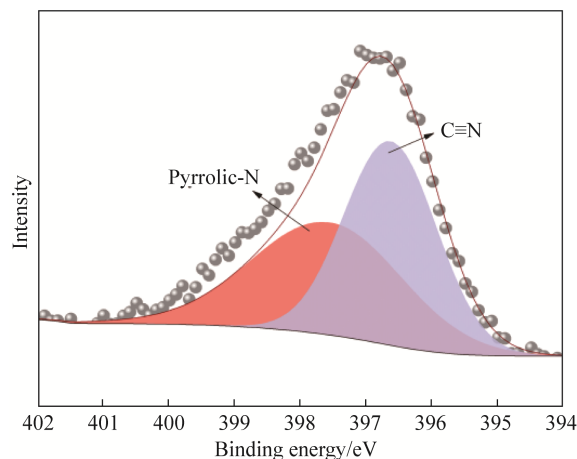
图 4f 为 Fe 2p 高分辨 XPS 能谱, 结合能位于 709.9 eV 与 717.9 eV 对应 Fe^{2+} , 结合能 713.4 eV 与 723.6 eV 对应 Fe^{3+} [19]。



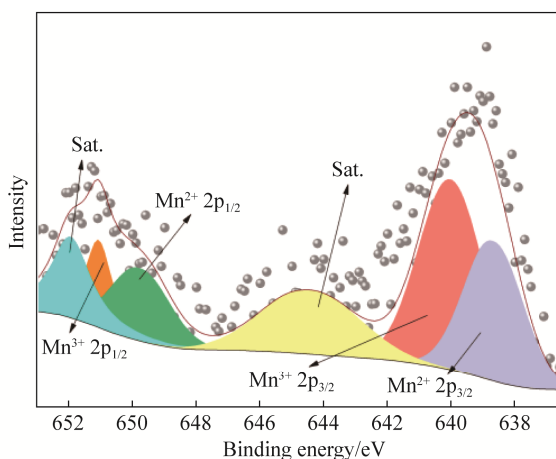
(a) Survey spectrum



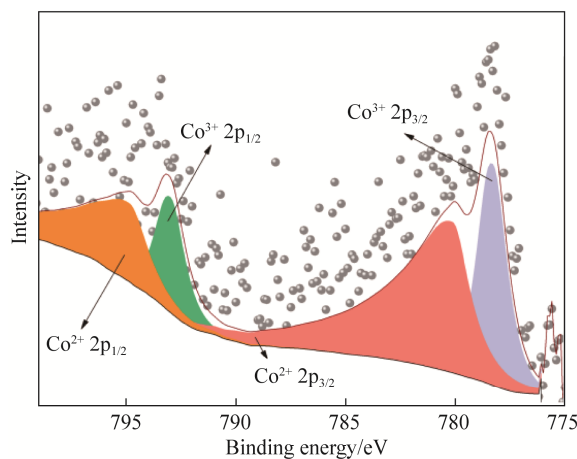
(b) C 1s



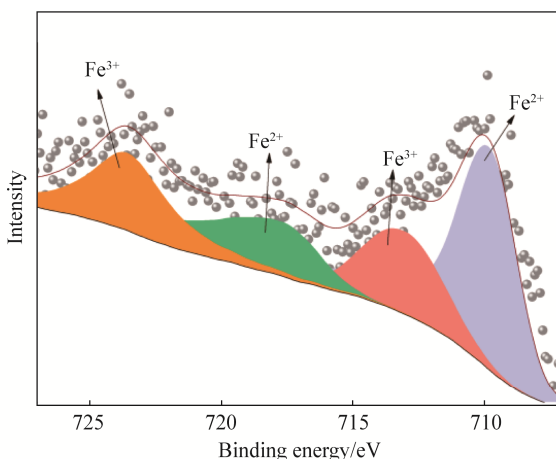
(c) N 1s



(d) Mn 2p



(e) Co 2p



(f) Fe 2p

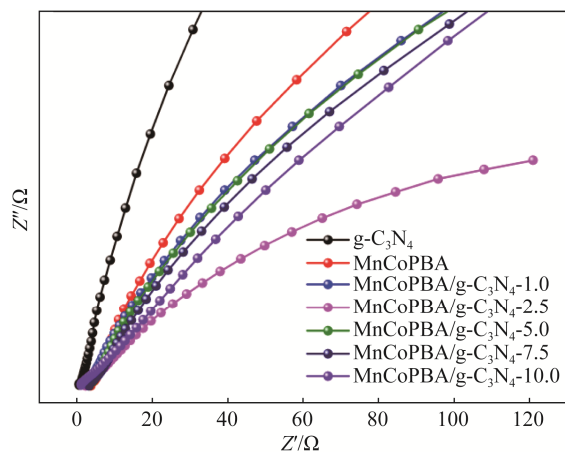
图 4 不同样品的 XPS 能谱
Fig. 4 XPS spectra of different samples

2.5 电化学阻抗谱(EIS)分析

EIS 测试通常被用作评估催化剂电荷迁移能力

与电极电阻的关键指标。如图 5 为不同样品的 EIS Nyquist 谱。一般认为 EIS Nyquist 圆弧半径越小,

说明其光生电子-空穴分离、迁移效果越好^[22-23]。
g-C₃N₄ 的弧半径最大, 说明界面电荷分离效率差。
由图 5 可见 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 具有最小的 EIS Nyquist 半圆弧度, 表明其具有较快的光电荷分离效率。



Z is impedance.

图 5 不同样品的 EIS Nyquist 谱

Fig. 5 EIS Nyquist plots of different samples

2.6 漫反射光谱(DRS)分析

图 6 为不同样品的 DRS 谱。由图 6 可见, 相比于单一的 MnCoPBA 样品, MnCoPBA/g-C₃N₄ 光吸收强度和范围都得到了改善, 这是可能由于光催化与 Fenton 体系的协同作用, 改善了催化剂光生载流子的有效分离, 实现了催化性能的提升。

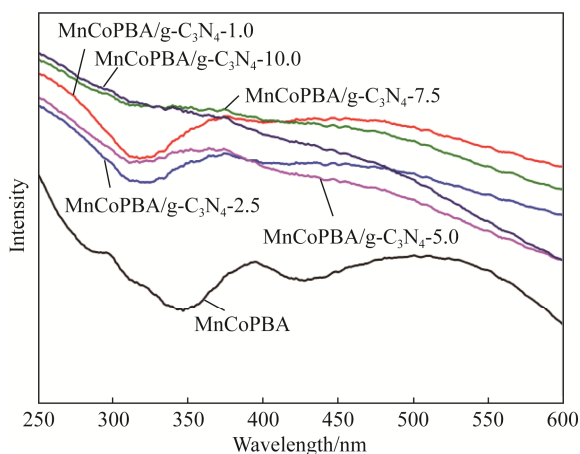


图 6 不同样品的 DRS 谱

Fig. 6 DRS spectra of different samples

2.7 催化降解性能分析

图 7 为不同条件下 MnCoPBA/g-C₃N₄ 对 RhB 的降解效率。图 7a 为 RhB 溶液的标准曲线, 通过配置浓度为 5、10、15 mg/L 与 20 mg/L 时, 在最大波

长 554 cm⁻¹ 处吸光度值进行绘制。图 7b 为不同催化剂对 RhB 催化降解性能的影响。从图中可以看出单独 g-C₃N₄ 具有一定的吸附性能, 但催化性能较差, 单独 MnCoPBA 暗反应达到吸附解吸平衡后吸附性能最差, 对于 RhB 的降解效率最低。MnCoPBA 与 g-C₃N₄ 复合后对 RhB 的降解效率均有提高, 其中 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 对 RhB 的降解效率最优, 在 2 min 内对 RhB 的降解效率为 90%, 10 min 内对 RhB 的降解效率为 96%, 因此, 后续不同催化条件对 RhB 的降解均选用 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 作为催化剂。

图 7c 为不同催化剂加入量对 RhB 降解效率曲线。从图 7c 可以看出随着加入催化剂浓度的增加, 对 RhB 暗反应的吸附性能和降解性能均有提高。当催化剂的浓度为 0.15 g/L 和 2.00 g/L 时, 相比于浓度为 0.10 g/L 对 RhB 的降解效率有较小的提高, 从绿色可持续与节约能源的角度, 考虑到降解性能和成本的权衡, 因此, 选择催化剂的浓度为 0.10 g/L 为最优的催化剂加入浓度。图 7d 为催化剂的加入量为 0.10 g/L 时对不同 RhB 初始浓度的降解效率曲线图。可以看出, RhB 浓度与催化效率成反比, RhB 浓度越低催化效率越高, 暗反应阶段的吸附性越强。由于环境中实际污染物的浓度通常接近 0.01 g/L。因此选取 0.01 g/L 作为 RhB 的初始浓度。图 7e 为 PMS 加入量对 RhB 降解效率曲线。当 PMS 浓度为 0.05 g/L 时, 由于 PMS 加入量较少, 产生的活性物质减少, 强氧化性 SO₄⁻ 浓度降低, 因此 RhB 的降解效率相对较低。当 PMS 加入浓度超过 0.15 g/L, 到达 0.30 g/L 和 0.60 g/L 时, 对 RhB 的降解效率提升有限, 这主要是因为 PMS 加入浓度为 0.15 g/L 时就会将催化剂基本消耗完毕, 没有更多的催化剂用来消耗, 因此, 从节约成本角度考虑, 选择 PMS 的加入浓度为 0.15 g/L 为最优的加入浓度。图 7f 为溶液不同 pH 值下对 RhB 的降解曲线。由图 7f 可见, 溶液 pH 值为 1、4、7、9 时, 该催化剂对 RhB 均具有较高的降解效率。但当溶液 pH 为 11 时, 该催化剂对 RhB 的降解效率下降, 这可能是因为强碱性 (pH>10) 条件下抑制了自由基的产生, 以及自由基在强碱性环境下氧化电位的降低也是使 Photo-Fenton-like 体系氧化能力降低^[24-25]。

图 8 为 MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 降解 RhB 的循环曲线图。由图 8 可见, 经过 4 次循环实验后, 催化剂的活性保持第一次循环的 90%, 表明所制备的催化剂具有好的循环稳定性, 在实际应用中具有潜在的价值^[26]。

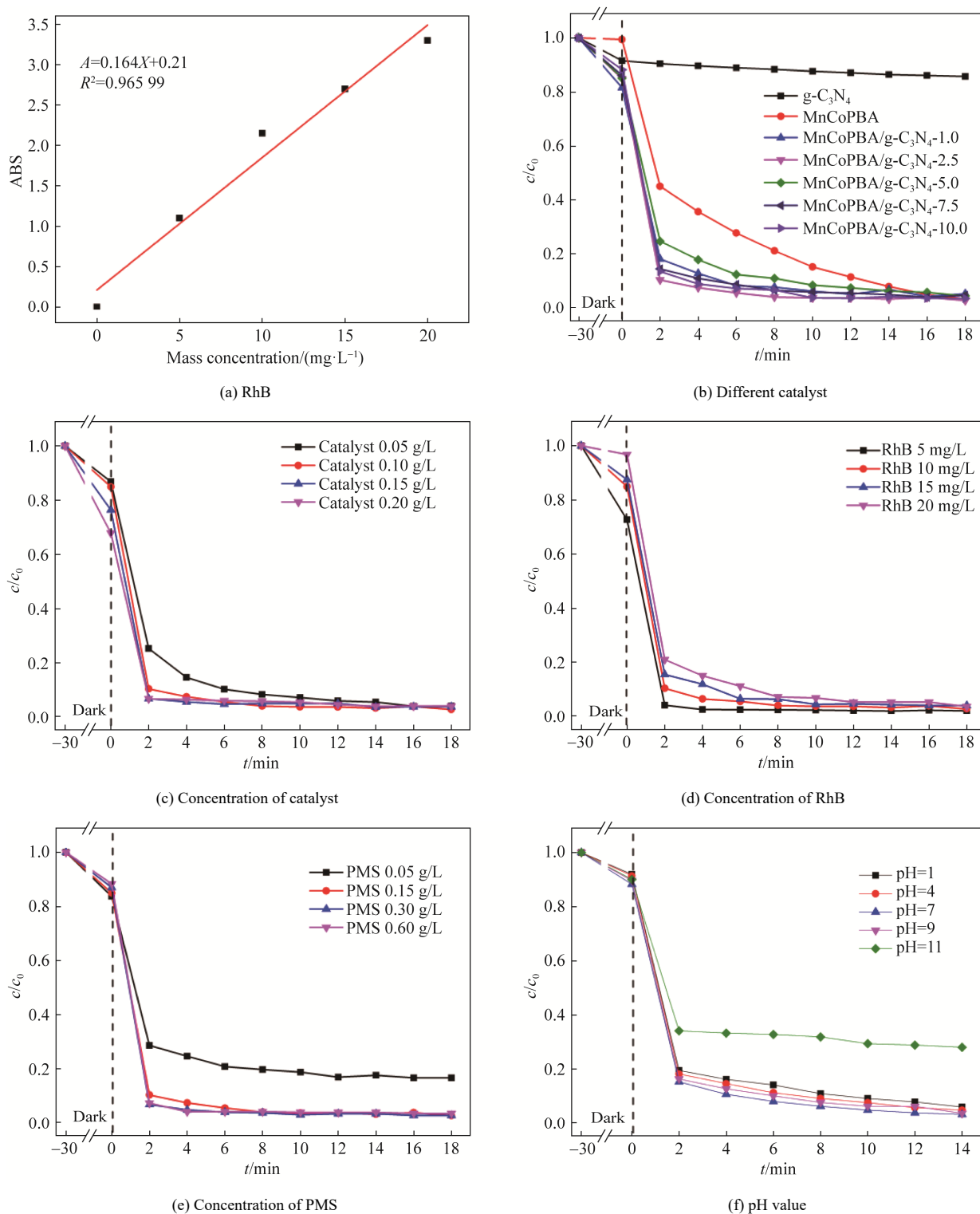


图 7 不同条件下 RhB 的降解效率

Fig. 7 Degradation efficiency of RhB under different conditions

2.8 催化机理分析

图 9 为不同清除剂对 RhB 的降解柱状图。探究了 $\text{MnCoPBA/g-C}_3\text{N}_4\text{-2.5}$ 催化降解机理, 设计自由基捕获实验对催化实验的活性物种进行了研究。使用异丙醇(IPA)作为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, 三乙醇胺(TEOA)

作为空穴(h^+)的清除剂, 甲醇(MeOH)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂, 苯醌(BQ)作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕捉剂。糠醇(FFA)作为 $^1\text{O}_2$ 的捕捉剂^[27-28]。由图 9 可见, $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 自由基与 h^+ 对 RhB 的降解做出了贡献。

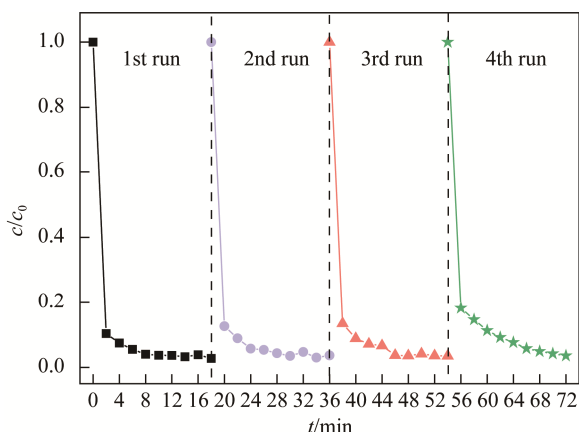


图 8 催化剂降解 RhB 的循环曲线

Fig. 8 Cycle curves of catalyst degradation of RhB

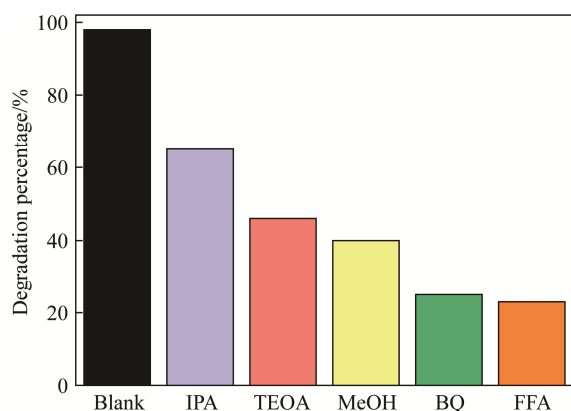


图 9 不同清除剂对 RhB 的降解柱状图

Fig. 9 Histogram of degradation of RhB by different scavengers

基于以上结果分析,提出了 Photo-Fenton-like 体系可能的催化降解机理。催化机理如图 10 所示。Photo-Fenton-like 体系中光催化激发 g-C₃N₄ 半导体材料产生光生电子与空穴对,光生电子被 MnCoPBA 中的金属离子捕获发生了还原反应,实现了光催化体系中光生载流子的有效分离,克服了 g-C₃N₄ 在光催化体系中光生载流子复合效率过高的缺陷;同时实现了 Fenton-like 体系中 Fe(III)/Fe(II)、Mn(III)/Mn(II)与 Co(III)/Co(II)离子闭环循环,为 Fenton-like 体系提供了能量支持,突破了限速步骤,克服了 Fenton-like 体系中离子不足的缺陷,同时光生电子能够直接活化 PMS 生成 SO₄^{•-}引发链式反应产生·OH,并与 O₂反应成·O₂⁻,多种强氧化性自由基高效降解 RhB,实现了催化降解性能的提升反应方程式见(1~8)(M 表示金属离子,n 表示元素价态)。

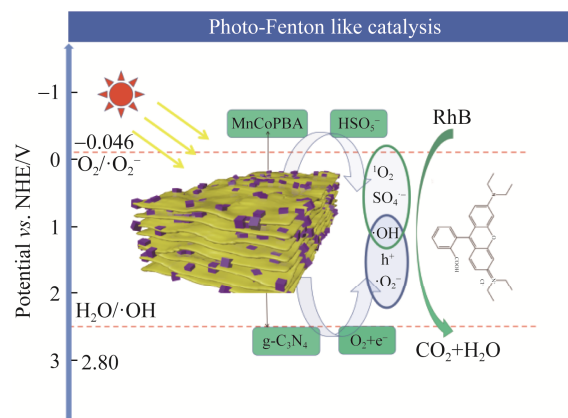
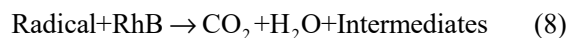
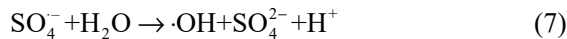
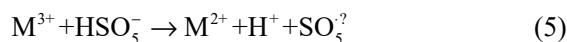
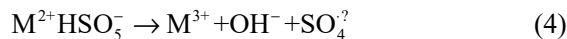
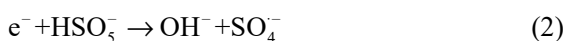
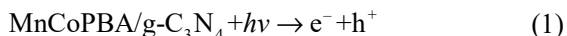


图 10 催化机理示意图

Fig. 10 Catalytic principle analysis diagram

3 结论

通过共沉淀法结合高温煅烧法制备了 MnCoPBA/g-C₃N₄ 催化剂。研究了不同催化条件对 RhB 催化降解性能的影响。结果表明,当催化剂用量为 0.1 g/L、RhB 为浓度 10 mg/L、PMS 用量为 0.15 g/L、pH 为 1~9, MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 对 RhB 具有最优的催化降解效率。催化降解机理表明, MnCoPBA 中 Mn 和 Co 金属离子作为光催化和 Fenton-like 连接的媒介,捕获光生电子减缓光生电子空穴复合速率,同时被还原的金属离子能促进 Fenton-like 反应分解 PMS,产生更多强氧化性自由基,加速对 RhB 催化降解。在 2 min 内对 RhB 的催化降解效率为 90%, 10 min 内对 RhB 降解率为 96%,此外,该催化剂还具有较好的循环稳定性。

参考文献:

- [1] DUAN P J, PAN J W, DU W Y, et al. Activation of peroxymonosulfate via mediated electron transfer mechanism on single-atom Fe catalyst for effective organic pollutants removal[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 299: 120714.
- [2] JING H L, YANG H T, YU X H, et al. Treatment of organic matter and ammonia nitrogen in wastewater by electrocatalytic oxidation: A review of anode material preparation[J]. Environ Sci: Water Res Technol, 2022, 8(2): 226-248.
- [3] YIN H F, YUAN C Y, LV H J, et al. Construction of 0D/2D CeO₂/CdS direct Z-scheme heterostructures for effective photocatalytic H₂ evolution and Cr(VI) reduction[J]. Sep Purif Technol, 2022, 295:

- 121294.
- [4] LU L F, ZHENG H, LI Y X, et al. Ligand-free synthesis of noble metal nanocatalysts for electrocatalysis[J]. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138668.
- [5] ZHANG M, DONG Y Y, YIN H F, et al. Construction of CdS/CdSnO₃ direct Z-scheme heterostructure for efficient tetracycline hydrochloride photodegradation[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 152: 107044.
- [6] LI Y J, DONG H R, XIAO J Y, et al. Advanced oxidation processes for water purification using percarbonate: Insights into oxidation mechanisms, challenges, and enhancing strategies[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 442: 130014.
- [7] 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.
- [8] XU F, CHAI B, LIU Y Y, et al. Superior photo-Fenton activity toward tetracycline degradation by 2D α -Fe₂O₃ anchored on 2D g-C₃N₄: S-scheme heterojunction mechanism and accelerated Fe³⁺/Fe²⁺ cycle[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2022, 652: 129854.
- [9] KOHANTORABI M, MOUSSAVI G, GIANNAKIS S. A review of the innovations in metal- and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 127957.
- [10] 张祥伟, 李春全, 郑水林, 等. 热还原法制备 g-C₃N₄/高岭石复合材料及其光/过硫酸盐协同催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1337–1346.
ZHANG Xiangwei, LI Chunquan, ZHENG Shuilin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1337–1346.
- [11] LU J Y, CHEN C F, QIAN M Y, et al. Hollow-structured amorphous Prussian blue decorated on graphitic carbon nitride for photo-assisted activation of peroxymonosulfate[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 603: 856–863.
- [12] ZENG H X, DENG L, SHI Z, et al. Heterogeneous degradation of carbamazepine by Prussian blue analogues in the interlayers of layered double hydroxides: Performance, mechanism and toxicity evaluation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(1): 342–352.
- [13] WU X C, ZHAO Q S, ZHANG J Q, et al. 0D carbon dots intercalated Z-scheme CuO/g-C₃N₄ heterojunction with dual charge transfer pathways for synergetic visible-light-driven photo-Fenton-like catalysis[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 634: 972–982.
- [14] WANG P, XIAO P Y, ZHONG S X, et al. Bamboo-like carbon nanotubes derived from colloidal polymer nanoplates for efficient removal of bisphenol A[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(40): 15450–15456.
- [15] YE L Q, LIU J Y, JIANG Z, et al. Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, 142–143: 1–7.
- [16] HE Y M, ZHANG L H, TENG B T, et al. New application of Z-scheme Ag₃PO₄/g-C₃N₄ composite in converting CO₂ to fuel[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(1): 649–656.
- [17] YAN H J, YANG H X. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(4): L26–L29.
- [18] GUO S Y, WANG H, TRICARD S, et al. Synthesis of trimetallic Prussian blue analogues and catalytic application for the epoxidation of styrene[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(30): 13831–13840.
- [19] AHMAD KHAN N, NAJAM T, AHMAD SHAH S S, et al. Development of Mn-PBA on GO sheets for adsorptive removal of ciprofloxacin from water: Kinetics, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 245: 122737.
- [20] ZENG Y X, LU X F, ZHANG S L, et al. Construction of co-Mn Prussian blue analog hollow spheres for efficient aqueous Zn-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(41): 22189–22194.
- [21] ZHANG Q, WANG H Y, HAN W J, et al. Core-shell Prussian blue analogues derived from metal-organic frameworks as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Nano Res*, 2023, 16(3): 3695–3702.
- [22] MORITA K, HIRAYAMA N, IMURA H, et al. Grafting of phenylboronic acid on a glassy carbon electrode and its application as a reagentless glucose sensor[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 656(1–2): 192–197.
- [23] YANG P, ZHENG Q L, XU H, et al. A highly sensitive electrochemical impedance spectroscopy immunosensor for determination of 1-pyrenebutyric acid based on the bifunctionality of nafion/gold nanoparticles composite electrode[J]. *Chin J Chem*, 2012, 30(5): 1155–1162.
- [24] GUO C Y, CHEN C F, LU J Y, et al. Stable and recyclable Fe₃C@CN catalyst supported on carbon felt for efficient activation of peroxymonosulfate[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 599: 219–226.
- [25] SUN J H, SUN S P, FAN M H, et al. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 153(1/2): 187–193.
- [26] CHEN X, ZHOU J B, ZHANG T L, et al. Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride using photocatalysis and sulfate radical-based oxidation processes by Co/BiVO₄ composites[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 32: 100918.
- [27] DU X D, FU W Y, SU P, et al. FeMo@porous carbon derived from MIL-53(Fe)/MoO₃ as excellent heterogeneous electro-Fenton catalyst: co-catalysis of Mo[J]. *J Environ Sci (China)*, 2023, 127: 652–666.
- [28] LI J Z, CHEN M J, CULLEN D A, et al. Atomically dispersed manganese catalysts for oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nat Catal*, 2018, 1(12): 935–945.

Preparation of MnCoPBA/g-C₃N₄ Catalyst and Photo-Fenton-Like Degradation of RhB

ZHENG Jiahong, LIN Xiaopeng, ZHENG Xin

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

Extended Abstract

Introduction Graphite carbon nitride (g-C₃N₄) composite manganese cobalt based prussian blue (MnCoPBA/g-C₃N₄) catalyst was

prepared by a self-assembly method, a coprecipitation method and a high-temperature annealing method. The catalyst prepared was used to analyze the catalytic degradation of rhodamine B (RhB) in the SR Photo Fenton like system. The MnCoPBA/g-C₃N₄ catalyst has a degradation efficiency of 96% for RhB within 10 minutes and exhibits a good cyclic stability. The catalyst also has a good catalytic degradation performance for RhB at pH values of 1–9, indicating a superior applicability in acidic, neutral, and weakly alkaline environments.

Methods Catalytic performance test is an important indicator for evaluating MnCoPBA/g-C₃N₄ catalysts. A certain amount of MnCoPBA/g-C₃N₄ (0.05–0.20 g/L) catalyst was added into 100 mL of RhB (5–20 mg/L) solution. The suspension was stirred magnetically for 30 min to achieve adsorption-desorption equilibrium. Subsequently, 3 mL of suspension was taken and centrifuged to add the supernatant to a colorimetric dish. The data were recorded using a UV spectrophotometer. Subsequently, in a xenon lamp (350 W, >420 nm), a certain amount of PMS (5–60 mg/L) was added and 3 mL of suspension was treated by centrifugal force every 5 minutes to obtain the supernatant. The data were recorded in a UV spectrophotometer until the solution become colorless and the UV absorption spectrum data unchanged.

The cyclic stability of catalysts is an important indicator for evaluating their practical application. To reduce the possible experimental errors caused by catalyst loss in the cyclic experiment, the cyclic experiment was designed as a parallel experiment, where each cyclic experiment was conducted independently. Sampling was no longer conducted during the n-1st cycle before the n-th cycle experiment, and sampling was conducted again during the n-th cycle experiment. The experimental operation was the same as the catalytic experiment. The waste liquid was collected and centrifuged, and the product was washed and dried with deionized water and ethanol. The UV spectrophotometer was used to test the data and collect records.

Results and discussion Based on the analysis of the results, a possible catalytic degradation mechanism for the Photo-Fenton like system was proposed. The photocatalytic excitation of g-C₃N₄ semiconductor material in the Photo-Fenton like system generates photo-generated electrons and hole pairs, which are captured by metal ions in MnCoPBA and undergo a reduction reaction, achieving an effective separation of photo-generated carriers in the photocatalytic system and overcoming the defect of high photo-generated carrier recombination efficiency in g-C₃N₄ photocatalytic system. Simultaneously achieving a closed loop cycle of Fe(III)/Fe(II), Mn(III)/Mn(II) and Co(III)/Co(II) ions in the Fenton like system is obtained. An energy support for the Fenton like system is provided. The rate limiting step is broken through, and the defect of ion deficiency in the Fenton like system is overcome. Also, photo-generated electrons can directly activate PMS to generate SO₄^{•−}, triggering chain reactions to produce ·OH, and reacting with O₂ to form ·O₂[−]. Various strong oxidizing radicals efficiently degrade RhB, thus improving the catalytic degradation performance.

Conclusions MnCoPBA/g-C₃N₄ catalyst was prepared by a coprecipitation method combined with a high-temperature calcination method. The effect of catalytic condition on the catalytic degradation performance of RhB was investigated. The results indicated that when MnCoPBA/g-C₃N₄-2.5 had the optimal catalytic degradation efficiency for RhB under the optimum condition (*i.e.*, the catalyst dosage of 0.1 g/L, RhB concentration of 10 mg/L, PMS dosage of 0.15 g/L, and pH values of 1–9). The catalytic degradation mechanism indicated that Mn and Co metal ions in MnCoPBA acted as mediators for photocatalytic and the Fenton like connections, capturing photo-generated electrons to slow down the rate of photo generated electron hole recombination. Also, the reduced metal ions could promote the Fenton like reaction to decompose PMS, producing the more intense oxidizing free radicals and accelerating the catalytic degradation of RhB. The catalytic degradation efficiency of RhB was 90% within 2 min, and 96% within 10 min. In addition, the catalyst also exhibited a good cycling stability.

Keywords carbon nitride; photo-fenton-like; rhodamine B; potassium monopersulfate