

Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 催化剂的制备及降解罗丹明 B

郑佳红, 黄 植

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 过一硫酸盐(PMS)的非均相活化技术, 在废水处理领域表现出高效性。通过水热法成功制备了一种新型的复合催化剂 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄, 证实该催化剂具备光催化和 PMS 活化的双重功能, 并应用于罗丹明 B(RhB)的降解实验中。催化剂中的 Co 离子通过氧化还原循环作用, 与 PMS 自分解产生的自由基协同作用, 有效保持了 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的催化降解性能, 并在光照条件下进一步提升了降解效率。实验结果表明, 在 PMS/可见光的催化体系中, Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 在 5 min 内对 10 mg/L RhB 溶液的降解效率达 97.5%, 并且该催化剂具有较宽的 pH 适应性, 在 pH 值为 3 至 11 的范围内均表现出良好的降解性能。另外, 由于引入 Fe₃O₄, 让该催化剂还具备优异的磁性回收特性, 这使得它在实际应用具有很大的应用潜力。

关键词: 普鲁士蓝类似物; 罗丹明 B; 四氧化三铁; 硫化钴; 石墨相氮化碳

中图分类号: TQ426; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)12-3748-13

网络出版时间: 2024-11-11



在众多染料中, 罗丹明 B(RhB)是一种常见的粉红色有机染料, 因其使用广泛, 常作为工业生产的着色剂, 因此在工业废水中频繁出现^[1-2]。RhB 具有非常稳定的化学结构, 水体中的 RhB 残留对人体健康构成了巨大的威胁^[3-5]。在废水处理领域, 高级氧化技术(AOPs)是常用的方法之一, 它专门用于降解工业生产过程中产生的难降解、有毒以及不可生物降解的化合物。基于 PMS 的高级氧化技术, 能够产生强氧化性的 SO₄^{•-}自由基, 这种自由基能够高效地去除有机污染物, 同时基于过一硫酸盐(PMS)的 AOPs 具有操作简便、操作 pH 范围宽的优点。此外, 基于 PMS 的 AOPs 还具有以下优点: 操作简便、操作 pH 范围宽, 这使得它们在实际应用中更加灵活和高效。鉴于 SO₄^{•-}自由基的独特优势, SO₄^{•-}参与的类 Fenton 反应在废水处理领域展现出了广阔的应用前景^[6-7]。这种反应利用了 SO₄^{•-}的高氧化能力, 以及 Fenton 反应的原理, 能够有效地分解有机污染物, 为高效解决水污染问题提供了良好的途径。

普鲁士蓝类似物(PBAs)是一类具有普鲁士蓝结构的化合物, 其基本结构为八面体结构。这类化合物

因其独特的性质和潜在的应用价值, 在材料科学、催化、传感、能源存储等领域受到了广泛的关注。^[8-9]。由于 PBAs 拥有丰富且可调节的金属离子组成, 在形成催化剂方面表现出很强的可控性^[10-12]。在催化领域, 过渡族金属能够有效驱动类 Fenton 反应的进行。特别是金属 Co²⁺/PMS 体系, 其活化性能表现出色, 能够高效地降解水体中的污染物, 为水处理和环境修复提供了有效的解决方案。类芬顿催化剂通常具有优异的催化活性, 通过 Zhang 等^[13]、Yin 等^[14]的研究利用 PBAs 制备硫化衍生物, 使得活化 PMS 催化降解污染物的性能大幅度提升, 其中硫化钴(CoS)作为一种典型的过渡金属硫化物, 具有成本低、导电性好的特点, 它可以与非金属材料复合以建立更好的光类芬顿催化剂^[15]。但离子浸出和难以回收的缺点限制了其应用, Shi 等^[16]通过简单的相变反应制备了分级多孔 Fe₃O₄/Co₃S₄ 催化剂来克服这些缺点。

在众多非金属材料中, 石墨相氮化碳(g-C₃N₄)以卓越的热化学稳定性、低成本、出色的光稳定性、适宜的带隙($E_g = 2.7$ eV)以及简便的制备方法而成为一种广泛使用的光催化剂。大量研究结果表明,

收稿日期: 2024-07-12。 修订日期: 2024-08-18。

基金项目: 陕西省重点研发项目(S2024-YF-YBGY-0137); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102312405, 300102312406); 大学生创新创业计划训练项目(S202410710350, X202410710588)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-07-12. Revised date: 2024-08-18.

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

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂在二氧化碳减排和污染物降解方面发挥着积极作用^[17-19]。Yang 等^[20]通过原位沉积和水浴两步法合成 $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{CNNS}$ 纳米复合材料, 促进了光生载流子的分离和迁移, 缩短了光生载流子的迁移距离, 最终使得光催化剂的析氢效率有显著提高。Zhu 等^[21]制备了一种新型、磁分离 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料, 该材料具有较高的光催化活性、良好的稳定性和快速的磁回收特性。Lu 等^[7]开发了一种光催化和 PMS 活化耦合系统, 空心结构无定形普鲁士蓝(A-PB)装饰在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上, 该催化剂兼备增强光吸收和改善载流子分离的特性, 可以形成一种新型的高级氧化技术—光辅助活化过硫酸盐体系。但纯相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂的电子迁移速度慢, 光生电子空穴复合速率过快。

本工作通过水热法成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂, 旨在利用其高效活化 PMS 进行光类芬顿反应, 以降解 RhB。研究了催化剂的结构、形貌以及催化条件对其性能的影响, 并通过自由基捕获实验深入探讨了催化剂对 RhB 的催化降解机理, 该催化剂不仅表现出对 RhB 的高去除率, 而且具有磁性可回收性, 有效减少了催化降解过程中过渡族金属离子的浸出, 降低了对环境的二次污染。同时, 通过优化催化剂的制备条件和反应参数, 实现了对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光生电子空穴复合速率的控制, 提高了催化效率。

1 实验

1.1 材料

乙酸钴($\text{C}_3\text{H}_4\text{CoO}_8$)、RhB、三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、钴氰化钾 $\{\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]\}$ 、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、甲醇(CH_3OH)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、异丙醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、聚乙烯吡咯烷酮 $[(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n]$ 、过硫酸氢钾(KHSO_5)。所有试剂均购自阿拉丁, 均为分析级高纯度, 无需进行额外的分离、纯化处理。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射(XRD, Rigaku D/max 2500PC. Japan)分析物质晶体结构、采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific Co. U.S.A.)分析材料表面的化学成分和化学态、采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800. Japan)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai F30G2. U.S.A.)进行形貌结构观察、采用 Fourier 红外光谱仪(FT-IR, Bruker, Karlsruhe. Germany)分析物质的化学成分和结构、采用紫外可

见光分光光度计(UV-Vis, 1901PC.上海棱光)测量物质对紫外可见光的吸收特性, 以及漫反射光谱积分球(DRS, Shimadzu UV-3600)和电化学阻抗谱(EIS, CHI 660E.上海辰华)。

1.3 样品制备

Co-Co 普鲁士蓝(Co-Co PBA)制备: 根据文献[12]的方法, 将 6 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 9 mmol $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 去离子水中, 磁力搅拌 10 min 使其完全溶解, 获得的粉色溶液记为“溶液 A”; 另将 4 mmol $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶于 200 mL 去离子水中, 磁力搅拌 10 min, 获得的无色透明溶液记为“溶液 B”; 搅拌中将溶液 B 缓慢倒入溶液 A 中, 继续搅拌 5 min, 然后将获得的悬浮液在室温下陈化 12 h。在转速 6 000 r/min 离心收集, 用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 放置在 60 °C 真空烘箱内干燥, 得到粉色 Co-Co PBA 粉末。

四氧化三铁(Fe_3O_4)制备: Fe_3O_4 通过溶剂热法制备, 首先, 将 1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解到 60 mL 乙二醇中; 随后, 将 3.6 g 乙酸钠和 1.0 g 聚乙二醇加入混合液, 超声 60 min; 最后将混合液置于不锈钢聚四氟乙烯反应釜中, 在 200 °C 反应 6 h, 反应釜冷却至室温后离心、洗涤、干燥过夜, 得到黑色有磁性的 Fe_3O_4 粉末。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备: 将 6 g 三聚氰胺铺在瓷舟中, 置于管式炉中在氮气气氛下保持 550 °C 热处理 4 h, 冷却到室温后研磨, 得到淡黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通过水热法制备, 取用制备好的 15 mg Fe_3O_4 , 50 mg Co-Co PBA 以及 50 mg 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 加入 30 mL 的去离子水中超声 10 min, 最后加入 150 mg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 超声 30 min 溶解后, 将混合液转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在 160 °C 水热反应 6 h, 记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。通过加入不同质量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (100、200 mg), 保持 PBA 质量不变, 根据 PBA 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的质量比(1:2、1:4), 分别记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -4, 然后不添加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Fe_3O_4 制备 CoS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}$ 。

1.4 催化性能测试

取适量 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂(质量浓度为 35~65 mg/L), 加入至不同浓度的 100 mL RhB 溶液(质量浓度为 10~30 mg/L)中。在避光条件下, 使用磁力搅拌器搅拌 30 min, 以实现吸附与解吸的平衡。达到平衡后, 开启氙灯, 并加入指定量的过硫酸氢钾(PMS, 质量浓度为 60~90 mg/L)。在反应过程中, 每隔 1 min 取样, 并通过离心分离得到上清液, 随

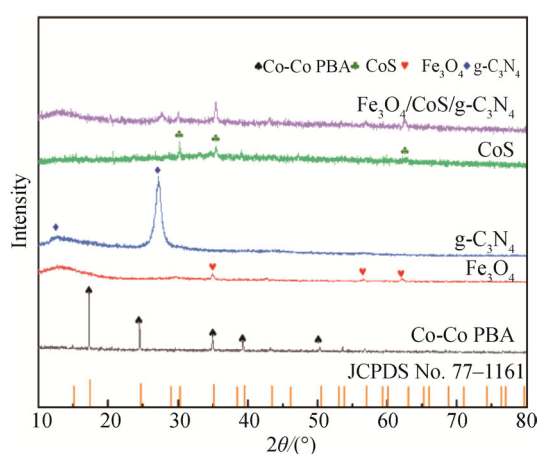
后利用紫外-可见分光光度计测定 RhB 溶液的吸光度。反应结束后, 利用磁铁回收催化剂样品。

2 结果与讨论

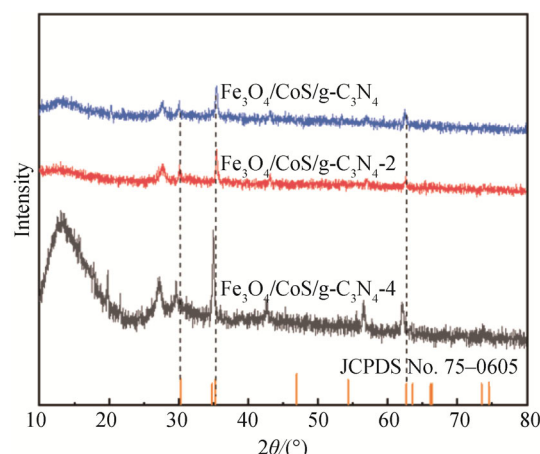
2.1 物相组成及特征

图 1a 为不同样品的 XRD 谱。图 1a 中 Co-Co PBA 的衍射谱位于 17.3°、24.6°、35.1°、39.4° 和 50.5° 处的衍射峰与 Co-Co PBA (JCPDS No. 77-1161) 的标准谱相吻合, 分别对应其 (200)、(220)、(400)、(420)、(440) 晶面, 表明所制备的样品为 Co-Co PBA^[22]。图 1a 中 Fe₃O₄ 的衍射谱位于 35.5°、57° 和 62.6° 处的衍射峰与 Fe₃O₄ (JCPDS No. 88-0866) 的标准谱相吻合

^[21]。图 1a 中 g-C₃N₄ 的衍射谱位于 13.1°、27.5° 的衍射峰对应 g-C₃N₄ (JCPDS No. 43-1035) 的 (100)、(002) 晶面^[23]。图 1a 中 CoS 的衍射谱位于 30.1°、35.2° 和 62.6° 处的衍射峰, 与 CoS (JCPDS No. 75-0605) 的标准谱相吻合^[24]。图 1a 中 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 样品的衍射谱可以观察到 Fe₃O₄、CoS、g-C₃N₄ 的衍射共存, 表明 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 成功制备。随着 g-C₃N₄ 添加量的增加, CoS 的峰强在逐渐减弱, 这结果符合合成中 g-C₃N₄ 增加的规律 (图 1b)。Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 结晶度为 12.67, Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄-2 的结晶度为 15.39, Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄-4 结晶度为 69.68。同时表 1 表明, 随着 g-C₃N₄ 含量的增加晶胞参数逐渐减小。



(a) XRD patterns of Co-Co PBA、Fe₃O₄、g-C₃N₄、CoS and Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄



(b) XRD patterns of Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄、Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄-2 and Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄-4

图 1 XRD patterns of different samples

Fig. 1 不同样品 XRD 谱

表 1 样品的晶胞参数

Table 1 Unit cell parameters of samples

	0.5	a/Å	b/Å	c/Å
Fe ₃ O ₄ /CoS/g-C ₃ N ₄		11.69249	14.8614	11.39307
Fe ₃ O ₄ /CoS/g-C ₃ N ₄ -2		8.73441	6.58063	10.82206
Fe ₃ O ₄ /CoS/g-C ₃ N ₄ -4		6.90381	7.47145	8.23041

a、b、c are respectively the lattice constant.

2.2 微观形貌特征

图 2 为不同样品的 SEM 和 TEM 照片。图 2a 为 Co-Co PBA 的 SEM 照片, Co-Co PBA 呈立方体形貌, 立方体边长平均约为 500 nm。图 2b 为 Fe₃O₄ 的 SEM 照片, 其呈纳米球状, 直径约为 100 nm。图 2c 为 g-C₃N₄ 的 SEM 照片, 呈现出堆叠的层片状。图 2e 为 CoS 的 SEM 照片, Co-Co PBA 经过硫化后, 不再保持立方体形貌, 而是变为厚板状, 其长边约为 2 μm, 短边约为 1.5 μm, 厚度约为 200 nm。图 3e 为 PBA 和 g-C₃N₄ 质量比为 1 : 1 的

Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的 SEM 照片, CoS 尺寸变化不大, Fe₃O₄ 覆盖在 CoS 的表面, g-C₃N₄ 在图 3e 中并不明显, 因此给出了该样品的 TEM 照片图 2g。图 2f 为 PBA 和 g-C₃N₄ 质量比为 1 : 2 的 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的 SEM 照片, 可以看出 CoS 尺寸明显减小, CoS 立方体和 Fe₃O₄ 纳米球分散性良好。图 3h 为 PBA 和 g-C₃N₄ 质量比为 1 : 4 的 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的 SEM 照片, 与图 2f 中样品尺寸相比变化不大, 但团聚现象明显。

2.3 基团性质

图 3 为不同样品的 FI-IR 谱。3 200~3 600 cm⁻¹ 的宽峰对应 N—H 键拉伸或者表面吸附水分子的 O—H 键^[24-25]。2 157 cm⁻¹ 左右的峰归因于 Co-Co PBA 中 CN 基团的拉伸^[26]。在 1 750~1 200 cm⁻¹ 区域内的 1 594 和 1 353 cm⁻¹ 峰对应于 C—N—C 和 C—N 的伸缩振动峰^[23]。此外位于 810 cm⁻¹ 的峰是

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中三嗪单元 $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ 杂环的伸缩振动峰^[27]。在 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 的弱峰对应于 $\text{Co}-\text{S}$ 键的弯曲振动,

$\text{Co}-\text{S}$ 键的主要 FT-IR 特征信号在远红外区($30\sim 400\text{ cm}^{-1}$), 超出 FT-IR 测量的检测区域^[28]。

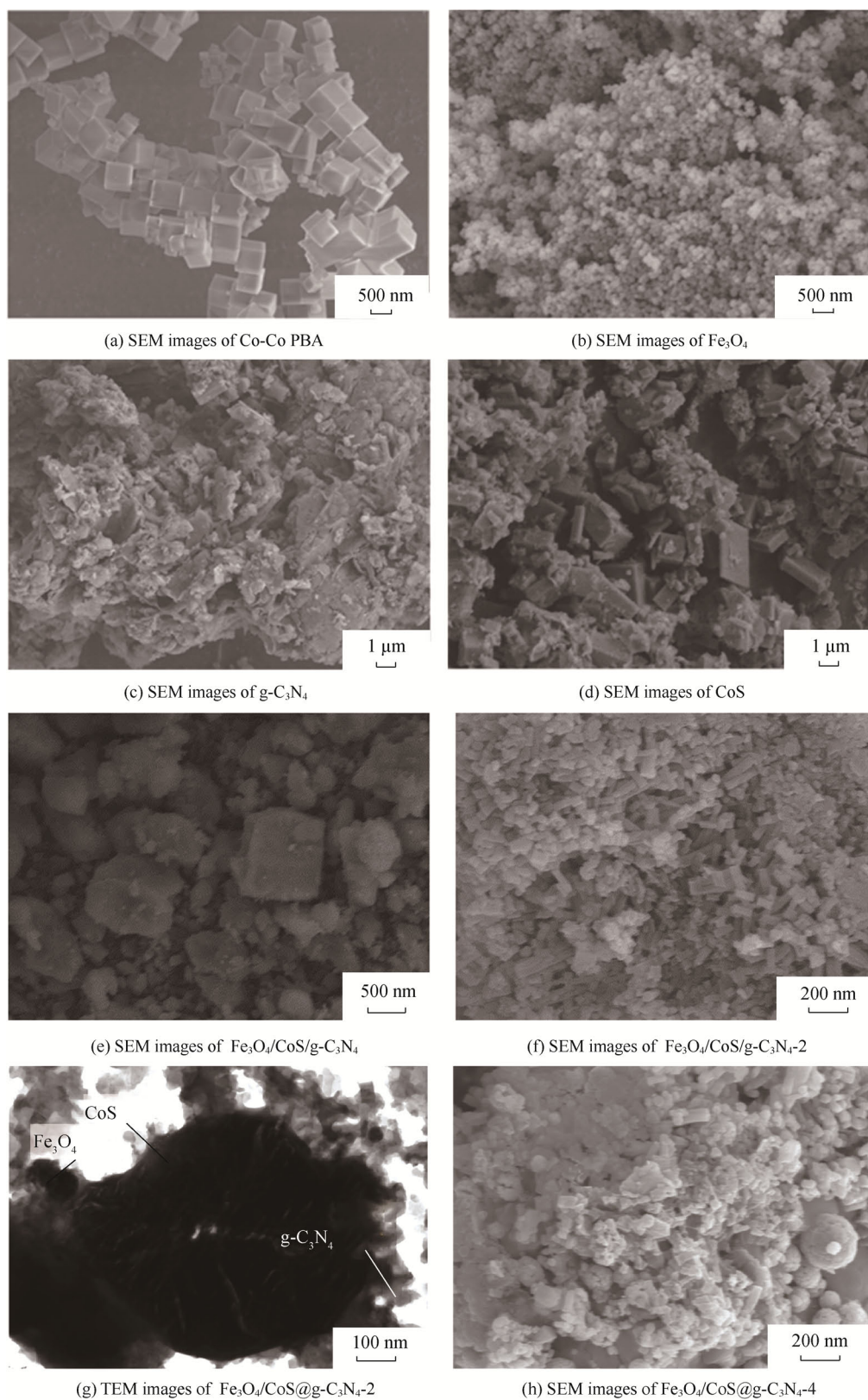


图 2 不同样品的 SEM 和 TEM 照片
Fig. 2 SEM and TEM images of different sample

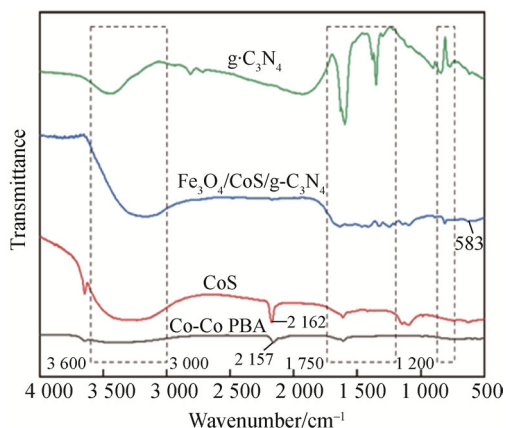


图3 不同样品的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectrum of different samples

2.4 表面成分

图4为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2的XPS能谱。图4a为样品的XPS能谱，表明样品中含有C、N、O、Co、Fe和S 6种元素。图4b为样品的C 1s高分辨XPS能谱，结合能位于284.8 eV处特征峰对应于C—C/C=C (284.8 eV)，这是因为其作为校正的基准，288.1 eV对应 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的三嗪环结构的 $\text{N}_2\text{—C=N}$ 键^[24]。图4c为样品的N 1s高分辨XPS能谱，结合能位于398.2和400.2 eV，对应含氢的氨基官能团和p2杂化芳香族N键合到C—N=C的碳原子^[20, 27]。图4d为样品的Co 2p高分辨XPS能谱，结合能位

于778.6 eV和781.1 eV对应 $\text{Co}^{2+} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2\text{p}_{3/2}$ ，结合能位于785.0 eV和802.6 eV为卫星峰，结合能位于797.1 eV对应 $\text{Co}^{2+} 2\text{p}_{1/2}$ ^[28]。图4e为样品的Fe 2p高分辨XPS能谱，2个特征峰位于710.8 eV和724.0 eV，分别对应 $\text{Fe}^{2+} 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{3+} 2\text{p}_{1/2}$ 轨道^[29–30]。图4f为样品的S高分辨XPS能谱，特征峰162.7 eV和168.7 eV处的峰分别对应 S^{2-} 和S—Co，这为CoS的成功合成提供了充分的证据^[31]。

2.5 电化学阻抗性能研究

通过EIS分析，可以观察到圆弧半径与电荷转移效率及电极表面的电荷转移与电阻之间的关系。一般而言，圆弧半径愈小，意味着电荷转移效率愈高，电极表面的电荷转移电阻也愈小。图5的数据显示， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品显示出了较高的电阻值，而CoS则显示出良好的导电性。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2复合材料中，观察到最小的圆弧半径，这表明该复合材料中的界面电子转移电阻最低，因此其导电性最佳。综合上述电化学测试结果可知，在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上适量负载CoS，可以降低催化剂内部的电荷迁移阻力，使更多的光生电荷能够有效转移至催化剂表面参与反应^[32–33]，随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 量的占比继续增加， $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电子空穴对易复合的性质占比增多，因此阻抗增加。

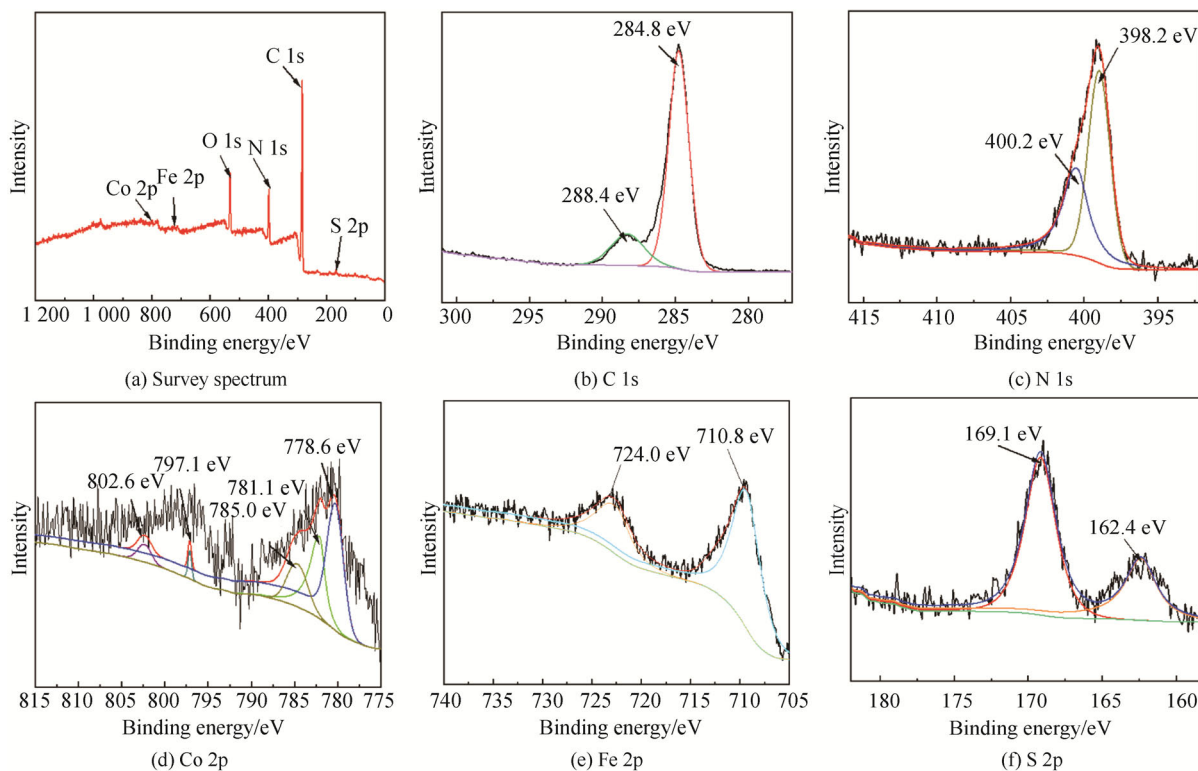
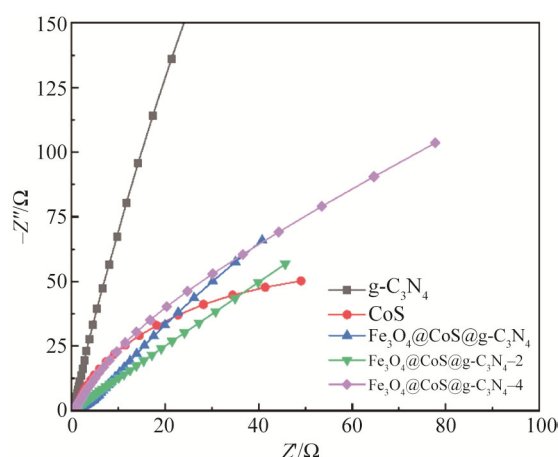


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2的XPS谱
Fig. 4 XPS spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2



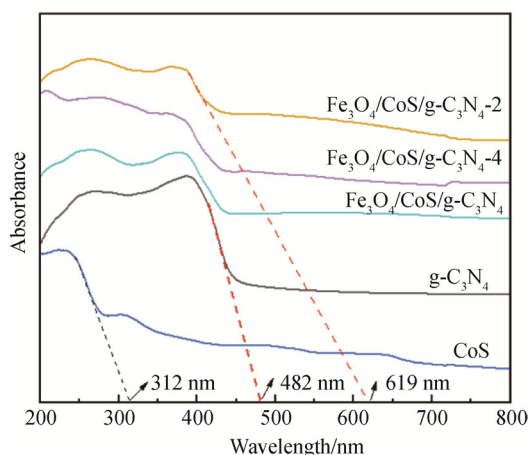
Note: Z' is impedance; Z'' is reactance.

图 5 不同样品的 EIS Nyquist 图

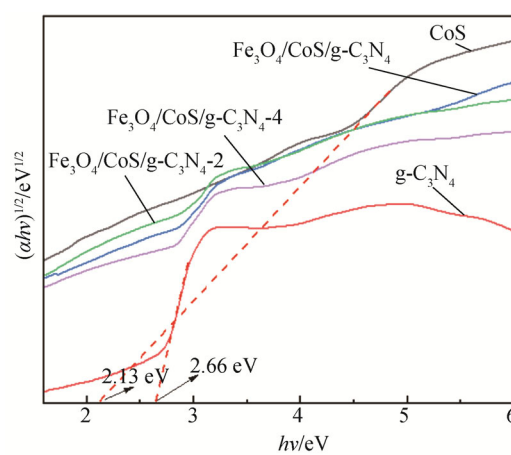
Fig. 5 EIS Nyquist plots of different samples

2.6 漫反射光谱与带隙计算

通过固体紫外漫反射测试分析了所制备光催化剂的光吸收特性。从图 6a 中可以看出, CoS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品的吸收边分别位于紫外和可见光区。相比于 CoS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 复合后的产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对光谱的吸收均显示出明显的红移现象。通过



(a) DRS absorption spectra of different samples



(b) $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ curves

Note: α is absorption coefficient; h is planck; ν is frequency.

图 6 不同样品的漫反射光谱与带隙图

Fig. 6 Diffuse reflectance spectra and bandgap patterns of different samples

2.7 光致发光(PL)光谱研究

图 7 显示了样品的 PL 光谱, 样品的 PL 光谱彼此相似, 最大值在 440 nm 处, 这是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的特性^[35]。纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 450 nm 左右表现出较强的 PL 信号, 表明材料的电子-空穴复合率较高, 易发生重组。在 370 nm 左右存在 1 个较低的峰, 随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增多而逐渐减弱, 而不同比例的三元复合材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 显示出最高的 PL

Kubelka-Munk 方程^[17]可以计算 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CoS 的带隙宽度如图 6b 所示, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CoS 的带隙宽度分别约为 2.67 eV 和 2.13 eV。通过 CoS 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合, 可以得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-4$ 3 种复合材料, 其对应的带隙能量分别为 2.32、2.38 eV 和 2.42 eV。这些带隙能量的变化揭示了催化剂复合的成功。值得注意的是, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 的禁带宽度相较于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 缩小了 0.29 eV, 这一变化进一步证实了复合过程中带隙的调整。这造成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 截止吸收光向红外区移动的更远^[34], 与图 6a 显示的一致。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 较窄的带隙值证明了其高的可见光吸收特性, 进一步降低了电子空穴的复合速率, 提高降解能力。

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CoS 的价带电势(E_{VB})和导带电势(E_{CB})可以用 Mulliken^[35]电负性理论方法计算。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电负性为 4.67 eV, CoS 的电负性为 5.15 eV^[35-36], 电子的氢标准电势 E_e 约为 4.5 eV, 由此计算出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 CoS 的 E_{VB} 分别为 1.51 eV 和 1.72 eV, 相应的 E_{CB} 分别为 -1.16 eV 和 -0.41 eV。

强度, 这是因为 CoS 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之间发生了有效的电荷转移, 从而抑制了材料光生电子-空穴对的重组, 有效地提高了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 的类光芬顿降解性能^[36]。

2.8 降解性能研究

通过研究 RhB 的降解效率, 来评价 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的催化性能, 如图 8 所示。图 8a 为不同催化剂活化 PMS 对 RhB 降解效率曲线图, 仅在

PMS 存在时, 5 min 内 RhB 的降解效率仅为 19.5%, 表明 PMS 自身的氧化降解能力比较弱。在 5 min 内 PBA 活化 PMS 降解率为 72.2%, Fe_3O_4 活化 PMS 的降解效率为 44.6%, 但 CoS、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的降解效率均在 97% 以上。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 金属离子的含量最少, 会降低对 RhB 降解过程中金属离子二次浸出, 对环境更加友好。

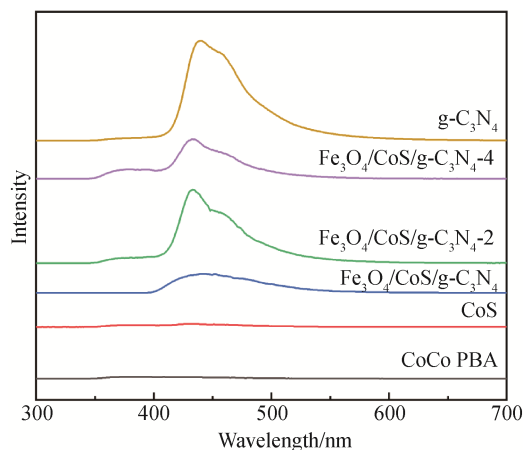
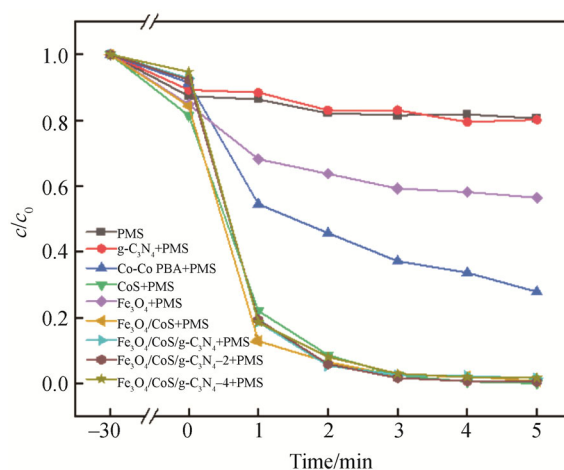


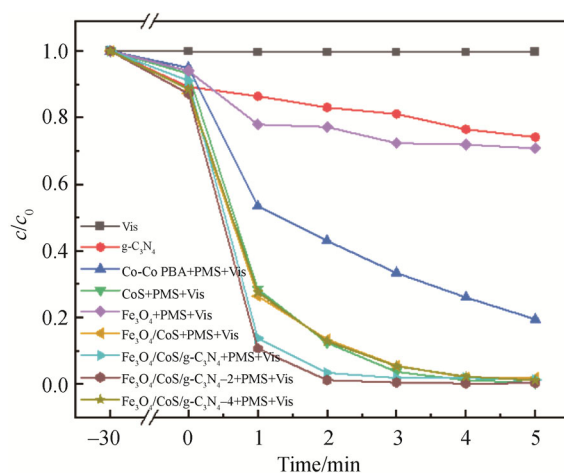
图 7 样品的光致发光光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of samples

图 8b 为 PMS+可见光(Vis)体系下, 不同催化剂对 RhB 的降解效率曲线图。仅存在 Vis 条件下, RhB 降解效率没有明显变化, 表明仅存在可见光不会对 RhB 产生降解。在 PMS+Vis 体系下, 2 min 内 CoS、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}$ 对 RhB 的降解效率分别为 87.7% 和 88.6%, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 PMS+Vis 体系下, 1 min 和 2 min 对 RhB 的降解效率为 90.3% 和 96.7% 高于单一 PMS 体系下对的 RhB 的降解效率 83.4% 和 94.7%, 因此, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为半导体与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}$ 复合, 既能减少过渡族金属元素的用量, 同时光催化和活化 PMS 协同促进 RhB 有效去除。结果表明, 1 min $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-4$ 对 RhB 的降解效率分别为 90.3%、89.5% 和 82.5%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-4$ 对 RhB 的降解效率下降, 是因为在 3 个样品中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-4$ 中的过渡族金属离子含量最少, 没有更多的过渡族金属离子活化剩余的 PMS 所致。由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 对 RhB 的降解效率几乎相当, 但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 中过渡族金属元素含量相对较少, 避免过渡族金属离子对环境造成二次污染, 因此, 100 mg $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为最优的添加量, 后续研究均选择 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 作为催化剂。



(a) Different catalyst (PMS)



(b) Different catalyst (PMS+Vis)

Note: c is current concentration; c_0 is initial concentration; $c(\text{RhB})$ is 0.01 g/L; $c(\text{PMS})$ is 0.075 g/L; $c(\text{catalyst})$ is 0.05 g/L.

图 8 不同条件下 RhB 的降解曲线

Fig. 8 Degradation curves of RhB under different conditions

图 9 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4-2$ 在不同催化条件下对 RhB 降解性能的影响。图 9a 为不同 PMS 加入量对 RhB 催化降解性能影响的曲线, 随着 PMS 加入量从 60 mg/L 增加到 75 mg/L 时, RhB 的降解效率随着 PMS 增加而增加; 当 PMS 加入量从 75 mg/L 增至 90 mg/L 时, RhB 的降解效率不变, 因为 75 mg/L 时催化剂已被完全消耗, 增加 PMS 量无额外 RhB, 导致效率不再提升。从节约成本与环保角度, 后续选用 75 mg/L 为最佳的 PMS 加入量。

图 9b 为不同催化剂加入量对 RhB 降解效率的影响曲线, 随着催化剂加入量的增加, 对 RhB 降解效率先增加后保持不变, 当催化剂加入量超过 50 mg/L 时, 对 RhB 催化降解效率不再提升, 这主要是因为当催化剂加入量为 50 mg/L 时, RhB 已全部降解, 继续增加催化剂的用量, 没有更多

的 RhB 用与降解, 因此, 50 mg/L 为最优的催化剂加入量。

图 9c 揭示了初始溶液 pH 值对 RhB 降解效率的显著影响, 当 pH 值位于 5~9 的范围内时, RhB 的降解效果显著, 表现出良好的稳定性。当 pH 值降至 3 时, RhB 的降解效率明显降低, 这一现象的产生主要归因于在强酸性环境下, 反应体系中的 H^+ 浓度显著增加。在高 H^+ 浓度的条件下, 反应过程中的关键活性物种, 如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^{\cdot}$, 可能会被消耗, 导致活性物种的数量减少。活性物种的减少直接限制了降解过程的效率, 进而导致 RhB 的降解效率下降。在弱碱性条件下, PMS 主要以

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 更容易被 OH^- 激活^[37-38]。当溶液 pH 值为 11 时, RhB 的降解效率也下降, 这是因为在强碱性条件下, 主要的活性物种 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少, 且 OH^- 可能与降解过程中的活性物种 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应可生成 $\cdot\text{OH}$, 但 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力远小于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 因此使得 RhB 的降解效率下降。

图 9d 为不同初始 RhB 浓度对其催化降解效率影响曲线, 随着 RhB 浓度的提高, 降解效率逐步下降, 在选定的最佳条件下, 2 min 以后的降解率基本没有变化, 其原因在于添加 PMS 的量不够, 产生的活性物质减少, 强氧化性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度降低, 因此 RhB 的降解效率相对较低。

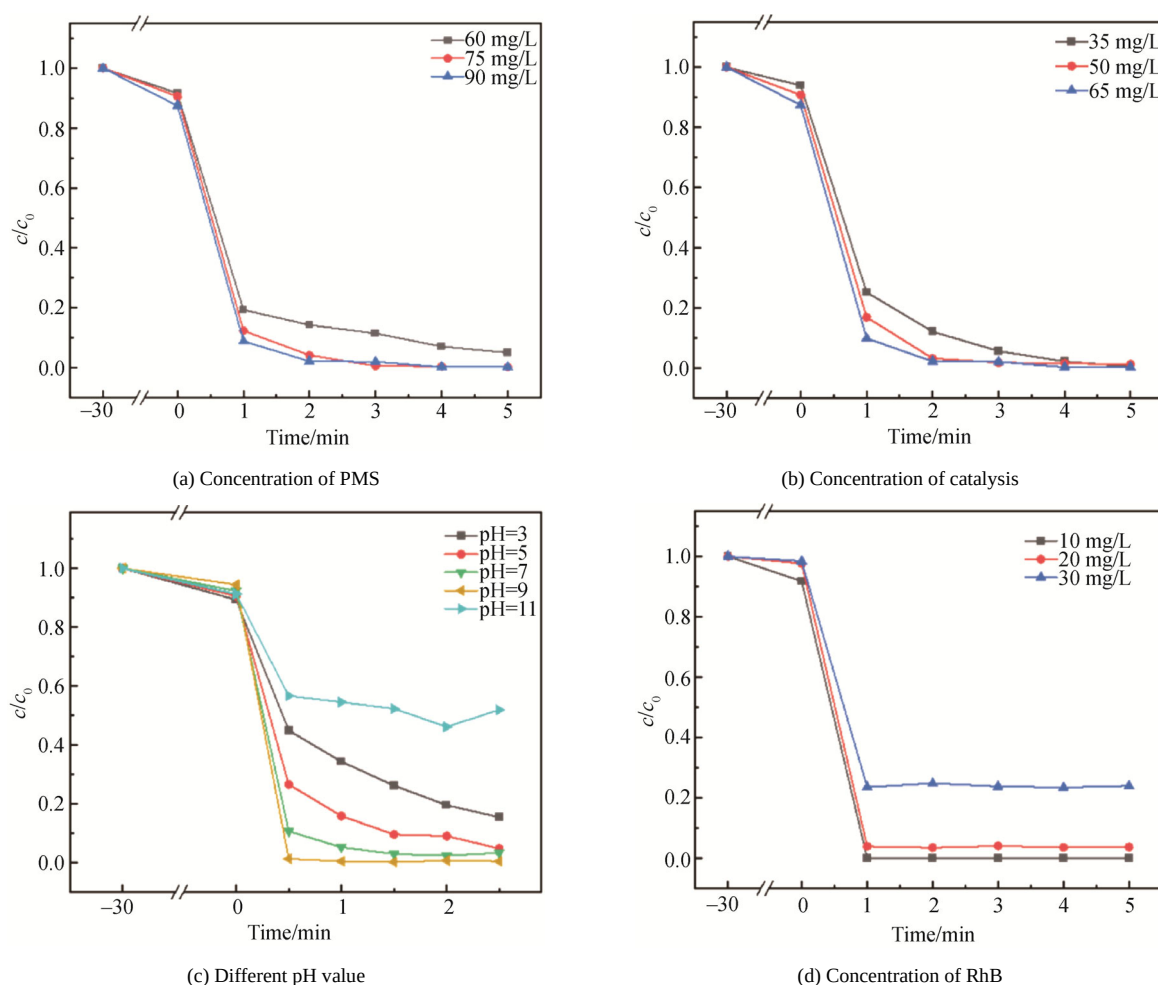


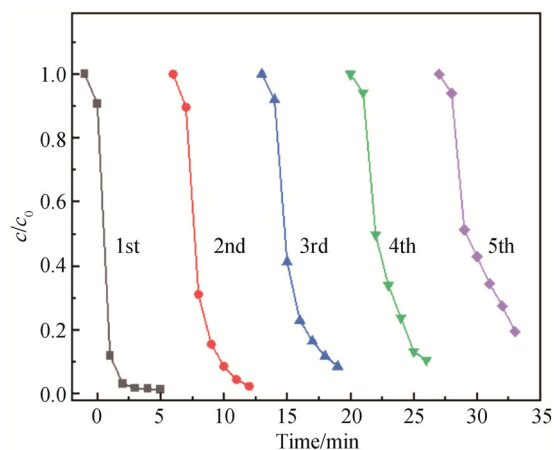
图 9 不同条件下 RhB 的降解效率

Fig. 9 Degradation efficiency of RhB under different conditions

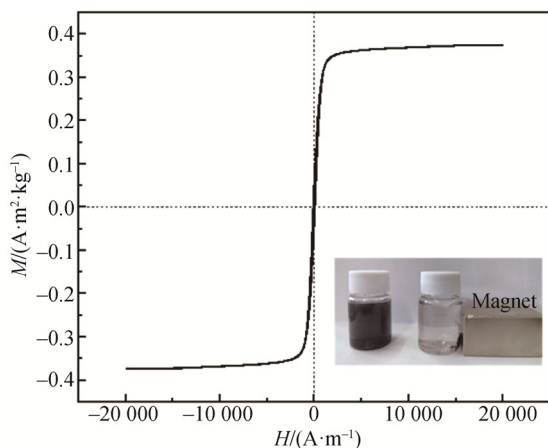
2.9 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的稳定性和可回收性

图 10a 为 RhB 催化降解循环曲线, 经过 5 次循环测试, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2 对 RhB 的降解效果仅略有降低, 降幅为 19.2%。这种现象归因于在磁性回收阶段材料质量的轻微损失, 因此表明该催化剂具有较

好的循环稳定性。图 10b 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2 的磁滞回线, 结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2 具有磁性, 其饱和磁化强度为 $0.37 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ($1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg} = 1 \text{ emu/g}$), 且在 20 s 内可以快速回收, 因此该催化剂具有良好的磁回收性能, 可以重复利用。



(a) Cyclic stability test

(b) Hysteresis loop of Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄

Note: M is magnetization; H is hysteresis loop.

图 10 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的循环稳定性和磁滞回线Fig. 10 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ cyclic stability and magnetic hysteresis loops

2.10 催化机理分析

进一步研究 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的催化降解机理, 通过自由基捕获实验确定反应过程中的活性物种。分别用苯醌(p-BQ)、甲醇(MeOH)、乙二胺四乙酸(EDTA)、糠醇(FFA)和异丙醇(IPA)作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、空穴(h^+)、单线态氧($^1\text{O}_2$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的清除剂。如图 11 所示在 p-BQ、EDTA、MeOH、IPA、FFA 存在的情况下, RhB 降解率分别从 98.7% 下降至 39.9%, 20.4%, 56.1%, 66.5%, 36.5%, 表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 在催化降解过程中都起到了一定的作用, 而其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $^1\text{O}_2$ 起到了主要的降解作用。

如图 12 所示, g-C₃N₄ 和 CoS 被可见光激发分别产生电子(e^-)和空穴(h^+)对, 根据二者能带位置, CoS 形成 II 型异质结^[39–40]。在 g-C₃N₄ 产生的 e^- 转移到 CoS 上, 在 CoS 产生的 h^+ 转移到 g-C₃N₄ 上,

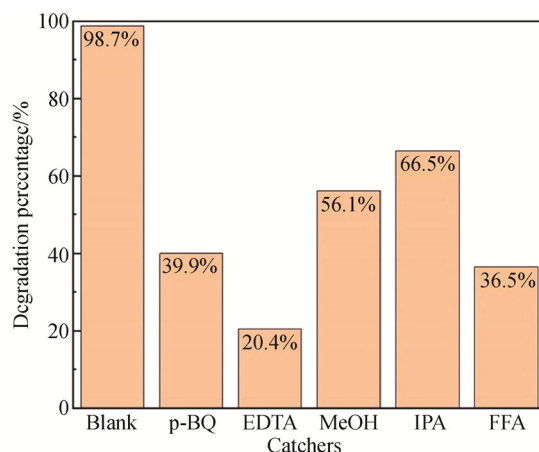
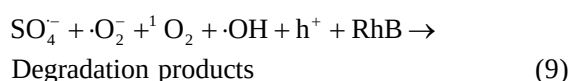
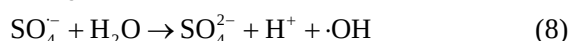
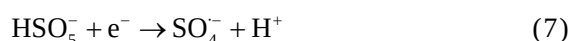
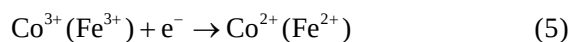
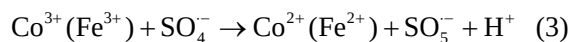
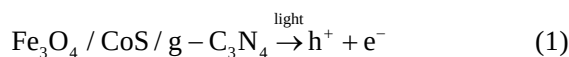


图 11 不同捕捉剂对 RhB 催化降解性能的影响

Fig. 11 Effect of different catchers on catalytic performance

这有效地促进了光生 e^- - h^+ 对的分离, 因此光催化降解活性得到了提升^[33]。水溶液中的 PMS 主要以 HSO_5^- 形式存在。 HSO_5^- 可以通过自分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 与此同时, 还原型 Co^{2+} 及 Fe^{2+} 激活 PMS, 导致 HSO_5^- 中过氧键裂解, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。之后, 高价态的 Co^{3+} 及 Fe^{3+} 被 HSO_5^- 还原, 从而完成 1 个氧化还原的循环过程, 实现了氧化还原循环, 使得 Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄ 的催化作用得以持续。 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之间的转化为 PMS 的激活提供电子以产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 OH^- 。 e^- 还可以将溶解氧还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 可进一步与 H_2O 反应生成 $^1\text{O}_2$ ^[41]。此外, e^- 与 PMS 产生的 HSO_5^- 反应, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 经过水解生成 $\cdot\text{OH}$ 。这些生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 与 RhB 经过一系列反应生成 CO_2 、 H_2O 和其它分子。可能的反应式如下:



2.11 浸出离子浓度

分别采用邻菲罗啉比色法和二甲酚橙分光光度法^[42]对 Fe(II/III) 和 Co(II) 的浸出量进行检测。将 CoS、Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄、Fe₃O₄/CoS/g-C₃N₄-2 和

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -4 降解 RhB 完毕后的溶液取样进行测试。从表 2 中可见随着催化剂中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加, 被降解后的 RhB 溶液金属离子浸出量减小, 因此, 该催化剂可以有效改善金属离子在催化

降解 RhB 过程中浸出的问题。根据中国国家标准 (GB 25467—2010), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -4 催化剂催化降解过程中产生的离子浸出均满足上述标准。

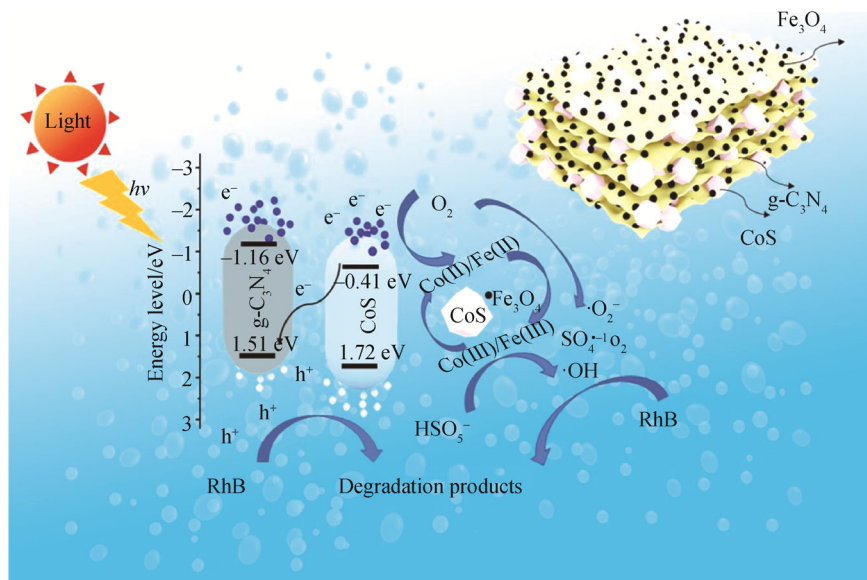


图 12 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂降解 RhB 的机理示意图

Fig. 12 Schematic diagram of RhB degradation by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst

表 2 反应溶液中的离子浸出浓度

Table 2 Ion leaching concentration in reaction solution

Catalyst	$c(\text{Fe ion})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Co ion})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
CoS	0.2598	0.3421
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	0.1859	0.2701
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -2	0.1402	0.1971
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -4	0.1083	0.1320

3 结论

通过简单水热法成功制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂。5 min 对 RhB 的降解效率为 97%, 实现了对有机污染物 RhB 的高效去除。同时非金属半导体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用量的增加, CoS 用量减少, 对 RhB 的催化降解效率的影响较小同时促进了光催化的作用, 使得催化效率有一定的提高。同时, CoS 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂。此外, 该催化剂具广泛酸碱适应性。且 5 次循环实验后该催化剂仍然能够保持初始催化性能的 80.8%, 具有良好的循环稳定性。

参考文献:

[1] LI M H, LIU Y B, DONG L M, et al. Recent advances on

photocatalytic fuel cell for environmental applications-The marriage of photocatalysis and fuel cells[J]. Sci Total Environ, 2019, 668: 966–978.

[2] MENG X Y, WANG S Y, ZHANG C C, et al. Boosting hydrogen evolution performance of a CdS-based photocatalyst: *in situ* transition from type I to type II heterojunction during photocatalysis[J]. ACS Catal, 2022, 12(16): 10115–10126.

[3] YANG H, LI E M, ZHOU B X, et al. Preparation and characterization of a $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{LSACF}$ composite and application in RhB degradation[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2020, 30(4): 1463–1472.

[4] WANG M J, LI C, LIU B F, et al. Facile synthesis of nano-flower $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction as photocatalyst for degradation RhB[J]. Molecules, 2023, 28(2): 882.

[5] LUO M H, XU J X, XU W J, et al. Photocatalytic activity of MoS_2 nanoflower-modified CaTiO_3 composites for degradation of RhB under visible light[J]. Nanomaterials (Basel), 2023, 13(4): 636.

[6] 胡月. 过渡金属硫化物催化剂的制备及其催化降解有机污染物的研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2019.

HU Yue. Preparation of transition metal sulfide catalyst and its catalytic degradation of organic pollutants [D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2019.

[7] 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.

[8] 张武翔. 类普鲁士蓝/衍生催化剂的构筑及其对双酚 A 降解性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.

- ZHANG Wuxiang. Construction of Prussian blue-like/derived catalyst and its degradation performance for bisphenol A[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [9] AI S S, GUO X, ZHAO L, et al. Zeolitic imidazolate framework-supported Prussian blue analogues as an efficient Fenton-like catalyst for activation of peroxymonosulfate[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2019, 581: 123796.
- [10] ZHANG S, ZHAO S R, HUANG S J, et al. Photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light by nanohybrids of CoFe alloy nanoparticles and nitrogen-/ sulfur-codoped mesoporous carbon[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 130516.
- [11] YANG Y X, LI B L, ZHANG Q, et al. Prussian blue analogues-derived CoFe-B nanocubes with increased specific surface area and modulated electronic structure as enhanced oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Energy Technol*, 2021, 9(1): 2000178.
- [12] YANG Y Q, LI X Y, JIE B R, et al. Electron structure modulation and bicarbonate surrounding enhance Fenton-like reactions performance of Co-Co PBA[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 437: 129372.
- [13] ZHANG J, WU W M, ZHANG C, et al. Prussian-blue analog-derived $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{MoS}_2$ porous nanocubes as enhanced Pt-free electrode catalysts for high-efficiency dye-sensitized solar cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 484: 1111–1117.
- [14] YIN J Y, KWON E, THANH B X, et al. Cobalt sulfide nanosheets derived from sulfurization of Prussian blue analogue as an enhanced catalyst for activating monopersulfate to degrade caffeine[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2021, 123: 115–123.
- [15] YEIN W T, WANG Q, WU J Z, et al. Converting CoS-TEA hybrid compound to CoS defective ultrathin nanosheets and their enhanced photocatalytic property[J]. *J Mol Liq*, 2018, 268: 273–283.
- [16] SHI X, HONG P D, HUANG H Q, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation by hierarchical porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ nanosheets for efficient elimination of rhodamine B: Mechanisms, degradation pathways and toxicological analysis[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 610: 751–765.
- [17] 傅俊伟. g- C_3N_4 基光催化材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- FU Junwei. Preparation and properties of photocatalytic materials based on g- C_3N_4 [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [18] YANG X L, QIAN F F, ZOU G J, et al. Facile fabrication of acidified g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrids with enhanced photocatalysis performance under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 193: 22–35.
- [19] YANG Y, YANG F, LI Z L, et al. Z-scheme g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{C/S-g-C}_3\text{N}_4$ heterostructural nanotube with enhanced porous structure and visible light driven photocatalysis[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, 314: 110891.
- [20] YANG H C, YIN J M, CAO R Y, et al. Constructing highly dispersed 0D Co_3S_4 quantum dots/2D g- C_3N_4 nanosheets nanocomposites for excellent photocatalytic performance[J]. *Sci Bull*, 2019, 64(20): 1510–1517.
- [21] ZHU D L, LIU S M, CHEN M L, et al. Flower-like-flake $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite: Facile synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic performance[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2018, 537: 372–382.
- [22] REN J C, MENG Q, XU Z Y, et al. CoS_2 hollow nanocubes derived from Co-Co Prussian blue analogue: High-performance electrode materials for supercapacitors[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 836: 30–37.
- [23] FANG Z M, QI J J, XU Y Y, et al. Promoted generation of singlet oxygen by hollow-shell $\text{CoS/g-C}_3\text{N}_4$ catalyst for sulfonamides degradation[J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 136051.
- [24] XU Z N, JIANG J X, ZHANG Q Q, et al. Construction of graphene aerogel photocatalyst $\text{CoS/g-C}_3\text{N}_4/\text{rGA}$ with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Diam Relat Mater*, 2021, 116: 108448.
- [25] Zeng L, Xiao L, Shi X, et al. Core-shell Prussian blue analogues@poly(m-phenylenediamine) as efficient peroxymonosulfate activators for degradation of Rhodamine B with reduced metal leaching [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 534: 586–594.
- [26] ZENG L, XIAO L, SHI X W, et al. Core-shell Prussian blue analogues@ poly(m-phenylenediamine) as efficient peroxymonosulfate activators for degradation of Rhodamine B with reduced metal leaching[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 534: 586–594.
- [27] FU J W, ZHU B C, JIANG C J, et al. Hierarchical porous O-doped g- C_3N_4 with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity[J]. *Small*, 2017, 13(15): 1603938.
- [28] YANG J H, ZHANG C, NIU Y D, et al. N-doped C- $\text{CoS}_2/\text{CoS}_2/\text{MoS}_2$ nano polyhedrons with hierarchical yolk-shelled structures as bifunctional catalysts for enhanced photovoltaics and hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128293.
- [29] XIONG C Y, REN Q F, LIU X Y, et al. Fenton activity on RhB degradation of magnetic g- C_3N_4 /diatomite/ Fe_3O_4 composites[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 543: 148844.
- [30] ZHANG N, LI X F, WANG Y, et al. Fabrication of magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdS/g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts for effective degradation of ciprofloxacin under visible light[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(13): 20974–20984.
- [31] ZHANG H, BAI X F. Protonated g- C_3N_4 coated Co_9S_8 heterojunction for photocatalytic H_2O_2 production[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 627: 541–553.
- [32] FAN Z B, GUO X, JIN Z L, et al. Bridging effect of S-C bond for boosting electron transfer over cubic hollow $\text{CoS/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction toward photocatalytic hydrogen production[J]. *Langmuir*, 2022, 38(10): 3244–3256.
- [33] WANG F J, WU J, CHEN S Y, et al. Ball-flower like $\text{CoS/g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalyst for efficient and selective reduction of CO_2 to CH_4 [J]. *J CO_2 Util*, 2023, 69: 102402.
- [34] LIANG H O, ZHANG Q K, BAI J, et al. One-pot fabrication CoS_2 modified $\text{MoS}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ ternary heterostructure composites with enhanced photocatalytic hydrogen production from water[J]. *Diam Relat Mater*, 2023, 134: 109764.
- [35] MOUSAVI M, HABIBI-YANGJEH A, SEIFZADEH D. Novel ternary g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnWO}_4$ nanocomposites: Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic performance for environmental purposes[J]. *J Mater Sci Technol*, 2018, 34(9): 1638–1651.
- [36] LU N, WANG C Y, SUN B, et al. Fabrication of TiO_2 -doped single

- layer graphitic- C_3N_4 and its visible-light photocatalytic activity[J]. Sep Purif Technol, 2017, 186: 226–232.
- [37] BEN HAMMOUDA S, ZHAO F P, SAFAEI Z, et al. Sulfate radical-mediated degradation and mineralization of bisphenol F in neutral medium by the novel magnetic $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_6$ double perovskite oxide catalyzed peroxymonosulfate: Influence of co-existing chemicals and UV irradiation[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 233: 99–111.
- [38] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. Chem Eng J, 2017, 310: 41–62.
- [39] JIAN Q Y, JIN Z L, WANG H Y, et al. Photoelectron directional transfer over a $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdS}$ heterojunction modulated with WP for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Dalton Trans, 2019, 48(13): 4341–4352.
- [40] ZHU X M, JIANG X Y, LIU X L, et al. Amorphous CoS nanoparticle/reduced graphene oxide composite as high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 9630–9635.
- [41] QIU X J, YANG S J, DZAKPASU M, et al. Attenuation of BPA degradation by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in a system of peroxymonosulfate coupled with Mn/Fe MOF-templated catalysts and its synergism with Cl^- and bicarbonate[J]. Chem Eng J, 2019, 372: 605–615.
- [42] VAN STADEN J F, TLOWANA S I. On-line separation, simultaneous dilution and spectrophotometric determination of zinc in fertilisers with a sequential injection system and xylenol orange as complexing agent[J]. Talanta, 2002, 58(6): 1115–1122.

Degradation of Rhodamine B by Using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Catalyst

ZHENG Jiahong, HUANG Zhi

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

Extended Abstract

Introduction Rhodamine B (RhB) as a widely used organic dye often appears in industrial wastewater, posing a serious threat to human health. In response to this problem, an advanced persulfate oxidation technology can effectively remove organic pollutants by virtue of its highly activated free radicals, having a great potential for application in the field of wastewater treatment due to its significant advantages of easy operation and wide pH range. In the Fenton system, transition group metals show superior performance, especially the cobalt(II)/potassium peroxymonosulfate (PMS) system, whose activation performance is particularly outstanding, and can efficiently degrade harmful substances in wastewater. However, the direct utilization of substances derived from Prussian blue analogs results in severe leaching of metal ions. Therefore, in this study, we prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite catalysts by a hydrothermal method for the degradation of rhodamine B by photo-Fenton reaction. The effects of their structure, morphology and catalytic conditions on the performance were investigated. In addition, the preparation conditions and reaction parameters were also optimized.

Methods An appropriate amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst (with a mass concentration of 35–65 mg/L) was added into 100 mL RhB solutions at different mass concentrations (*i.e.*, 10–30 mg/L). Under dark conditions, the mixed suspension was stirred in a magnetic stirrer for 30 min to achieve the equilibrium of adsorption and desorption. After equilibrium, an xenon lamp was turned on and a specified amount of PMS (with a mass concentration of 60–90 mg/L) was added. During the reaction, the sample was taken once per minute. The supernatant was obtained by centrifugation. The absorbance of RhB was determined by an ultraviolet-visible spectrophotometer. After the reaction was completed, the catalyst collected using a magnet was rinsed with deionized water for several times, and dried for cycle experiments.

Results and Discussion In the PMS+Vis system, the degradation efficiencies of RhB by CoS and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}$ within 2 minutes are 87.7% and 88.6%, respectively. In the PMS+Vis system, the degradation efficiencies of RhB by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ within 1 min and 2 min are 90.3% and 96.7%, respectively, which are higher than those of RhB in the single PMS system (*i.e.*, 83.4% and 94.7%). Since the degradation efficiencies of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-2}$ for RhB are similar, and the content of transition metal elements in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-2}$ is relatively small, 100 mg $\text{g-C}_3\text{N}_4$ can be used as an optimal addition amount to avoid the secondary pollution to the environment caused by transition metal ion clusters. Under different catalytic conditions, the degradation efficiency of RhB increases with the increase of PMS as the addition amount of PMS increases from 60 mg/L to 75 mg/L. The degradation efficiency of RhB remains unchanged when the addition amount of PMS increases from 75 mg/L to 90 mg/L. This is because $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-2}$ catalyst is completely consumed at the addition amount of PMS of 75 mg/L. The excessive PMS has no more catalyst to activate it when the addition amount of PMS is 90 mg/L. From the perspectives of cost saving and environmental protection, a subsequent selection of 75 mg/L is the optimum addition amount of PMS. The degradation efficiency of RhB firstly increases and then remains unchanged as the addition amount of the catalyst increases. The catalytic degradation efficiency of RhB does not increase when the addition amount of the catalyst exceeds 50 mg/L. This is mainly because RhB all is degraded at the addition amount of the catalyst of 50 mg/L. There is no more RhB for degradation after further increasing the amount of the catalyst. Therefore, 50 mg/L is the optimal addition amount of the catalyst. The results clearly show that the degradation effect of RhB is

dominant in the pH value range from 5 to 9, showing a good stability. However, the degradation efficiency of RhB decreases significantly when the pH value decreases to 3. This phenomenon is mainly attributed to the increase in the concentration of H^+ in the reaction system in an acidic environment. At a high H^+ concentration, the key active species in the reaction process, such as $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and OH^- , may be consumed, resulting in a decrease in the number of active species. The reduction of active species affects negatively the efficiency of the degradation process, thereby leading to a decrease in the degradation efficiency of RhB. The degradation efficiency of RhB also decreases at the pH value of the solution of 11. This is because under strongly alkaline conditions, OH^- reacts with the active species $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in the degradation process to generate $\cdot\text{OH}$, and the oxidation capacity of $\cdot\text{OH}$ is much lower than that of $\text{SO}_4^{\cdot-}$, thus causing the decreased degradation efficiency of RhB.

Conclusions The results indicated that this catalyst outperformed pure CoS in terms of both stability and degradation efficiency. A significant advantage of introducing Fe_3O_4 was a capability for rapid recovery *via* magnet and reuse, thus greatly enhancing the efficiency and economic viability of the catalyst. Moreover, CoS derived from Co-Co PBA had an adaptability in a broad pH value range, thereby improving the catalyst's stability and applicability under diverse environmental conditions. In summary, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoS}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst had an outstanding performance in degradation efficiency, environmental friendliness, cycle stability, and broad applicability, specially for the treatment of RhB.

Keywords prussian blue analogs; Rhodamine B; ferrosulfate oxide; cobaltous sulfide; graphite carbon nitride