

功能材料

BC@CdS 复合材料的原位生长制备及光催化性能

谭 岑, 黄相如, 陈明英, 苏亚斌, 陆星羽, 陈丛瑾*

(广西大学 化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 以生物质气化炭渣为原料, 采用原位水热生长策略制备了一系列生物炭 (BC) 负载 CdS 复合材料 (BC@CdS), 通过 XRD、SEM、BET、XPS、UV-Vis DRS、PL、EIS 对其进行了表征。以左氧氟沙星 (LVF) 为目标污染物, 探讨了 $m(\text{BC}) : m(\text{CdS})$ 对 BC@CdS 光催化性能的影响, 对影响 BC@CdS 光催化降解 LVF 的因素进行了考察, 测试了其循环稳定性和对不同污染物的适用性, 推测了 BC@CdS 光催化降解 LVF 的机理。结果表明, CdS 纳米颗粒均匀生长在 BC 表面上, 有效防止了自身的团聚; 以 $m(\text{BC}) : m(\text{CdS}) = 1 : 2$ 制备的 BC@CdS-2 具有最优光催化性能, 在 90 min 可见光照射下, 20 mg BC@CdS-2 对 50 mL 质量浓度为 20 mg/L LVF 进行降解, LVF 降解率为 90.87%, 循环使用 5 次, LVF 降解率仍可达 85.45%; BC@CdS-2 对质量浓度为 20 mg/L 的不同污染物 (环丙沙星、氧氟沙星、土霉素、盐酸四环素、罗明丹 B) 降解率在 83.57%~93.65% 之间; 对体系环境的 pH 和共存离子有抗干扰能力。BC@CdS 光催化体系中的主要活性基团是空穴和超氧自由基。

关键词: 生物炭; BC@CdS; 复合材料; 光催化降解; 左氧氟沙星; 功能材料

中图分类号: O643.36; O644.1; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2189-10

In-situ growth preparation and photocatalytic properties of BC@CdS composites

TAN Cen, HUANG Xiangru, CHEN Mingying, SU Yabin, LU Xingyu, CHEN Congjin*

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Strengthening Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: A series of biochar (BC) supported CdS composites (BC@CdS) were prepared from *in-situ* hydrothermal growth of biomass gasification char residue and characterized by XRD, SEM, BET, XPS, UV-Vis DRS, PL, and EIS. The influence of $m(\text{BC}) : m(\text{CdS})$ on the photocatalytic performance of BC@CdS on target pollutant levofloxacin (LVF) was analyzed, while the factors affecting BC@CdS photocatalytic degradation of LVF were investigated, and their cyclic stability and applicability to different pollutants were evaluated. The mechanism of BC@CdS photocatalytic degradation on LVF was further discussed. The results showed that CdS nanoparticles grew uniformly on the surface of BC, thus effectively preventing their own agglomeration. BC@CdS-2 prepared with $m(\text{BC}) : m(\text{CdS}) = 1 : 2$ exhibited the best photocatalytic performance. Under visible light irradiation for 90 min, when 20 mg BC@CdS-2 were used for degradation of 50 mL LVF with a mass concentration of 20 mg/L, LVF showed a degradation rate of 90.87%, with the degradation rate maintained at 85.45% after the BC@CdS-2 was recycled for 5 times. The degradation rates of different pollutants (ciprofloxacin, ofloxacin, oxytetracycline hydrochloride, Romindane B) with a mass concentration of 20 mg/L were 83.57%~93.65% under BC@CdS-2 photocatalysis. Moreover, BC@CdS-2 displayed anti-interference ability to the pH of the system environment as well as

收稿日期: 2023-10-17; 定用日期: 2023-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230872

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660183); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金项目 (2022Z007); 广西大学 2023 “大学生创新创业训练计划”自治区级创新训练一般项目 (S202310593351)

作者简介: 谭 岑 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 2538506125@qq.com. 联系人: 陈丛瑾 (1970—), 女, 教授, E-mail: gxdcj@163.com.

co-existing ions. Hole and superoxide radical were the main active groups in BC@CdS photocatalytic system.

Key words: biochar; BC@CdS; composites; photocatalytic degradation; levofloxacin; functional materials

人们对药品的需求日益增加加速了药品工业化进程,由此导致大量药物化合物的出现^[1]。抗生素作为药类化合物的主要应用十分广泛,其中,左氧氟沙星(LVF)作为一种典型的氟喹诺酮类抗生素,已被广泛用于治疗呼吸道感染、泌尿生殖系统感染以及皮肤感染等疾病^[2-3]。然而,LVF具有稳定的羧基苯乙烯结构^[4],在人或动物体内仅部分能被代谢(15%~20%),剩余部分仍以化合物形式释放到自然界中^[5],既破坏生态环境,又威胁人类健康。因此,探索一种能够有效降解LVF的方法是当务之急。半导体光催化技术因具有绿色、便捷、高效等优良特性,被视为降解有机污染物最有前途的方式之一^[6-7],其可利用自然界的太阳能实现难降解有机污染物的深度矿化^[8]。在众多半导体材料中,硫化镉(CdS)作为一种窄带隙(2.40 eV)的*n*型半导体^[9-11],具有出色的可见光捕获能力和直接带隙结构,已被广泛用于传感、成像、光伏、光催化等不同领域^[12-15]。然而,CdS纳米颗粒易团聚,光腐蚀严重,稳定性差,这些缺陷极大限制了其实际应用。为克服这些缺点,需对CdS进行改性或匹配合适的载体材料。在催化领域中,碳材料被广泛应用于防止硫化物的团聚、提高电子转移效率以及增强稳定性^[16]等方面。常用的碳材料有纳米管、氧化石墨烯、活性炭、生物炭等^[17-18]。生物炭具有高比表面积以及优良的电子传输特性,常被作为载体材料应用于光催化领域。XUE等^[19]以生物质为模板,采用界面设计策略构建的一种生物炭/SnS₂纳米片材料,有效阻止了SnS₂的团聚,高效促进了As(III)到As(V)的光催化氧化-还原。在废水处理方面,生物炭含有可调谐的表面基团,可以通过疏水相互作用使有机污染物固定化;生物炭还含有一些亲水性/疏水性官能团和芳香碳结构,有利于与其他功能材料反应或吸附有机污染物。此外,生物炭与硫化物偶联,可通过优化硫化物孔隙结构和功能,以及植入潜在的活性位点,大幅增强其对有机污染物的降解效果^[20]。其中,以农林废弃物为来源的生物炭作为一种低廉碳材料备受青睐。在生物质气化过程中,会产生约10%~30%的固体残留炭渣副产物^[21]。这些残留炭具有高比表面积,发达孔结构、可调谐表面基团以及良好的导电性能。近年来,由残留炭渣衍生的功能材料被广泛应用于环境治理和催化等领域。

本文拟对生物质气化炭渣进行预处理制取生物

炭,并采用简易的水热合成法将CdS纳米颗粒原位负载在其上,构筑复合光催化剂,达到弥补单一组分材料的局限性,发挥二者的协同效应功能,进而提高CdS半导体材料的光催化性能和稳定性,同时实现生物质气化炭渣的功能化利用。以期为生物质气化炭渣在光催化领域的应用提供思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Cd(NO₃)₂·4H₂O、LVF、腐植酸(HA)、环丙沙星(CIP)、氧氟沙星(OFX)、土霉素(OTC),上海麦克林生化科技股份有限公司;H₃PO₄、硫脲、无水乙醇(EtOH)、NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、MgCl₂,广东光华科技股份有限公司;对苯醌(*p*-BQ)、盐酸四环素(TC),阿拉丁试剂(上海)有限公司;NaOH、异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、NaHCO₃、NaH₂PO₄·2H₂O、KCl、CaCl₂,国药集团化学试剂有限公司;盐酸,成都市科隆化学试剂有限公司;罗丹明B(RhB),西陇化工股份有限公司,所有试剂均为分析纯;生物质气化炭渣,由生物质气化多联产综合利用技术示范项目提供;实验用水为去离子水。

MiniFlex600型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;Niolet iN10型傅里叶变换显微红外光谱仪(FTIR)、K-Alpha型X射线电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;Zeiss Gemini 300型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国Carl Zeiss公司;ASAP2460型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET),美国麦克仪器公司;FLS1000型稳态/瞬态荧光光谱仪(PL),英国Edinburgh公司;CHI 650E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;UV-2802型紫外-可见分光光度计,上海尤尼科仪器仪表有限公司;EMXplus-6/1顺磁共振波谱仪,德国Bruker公司。

1.2 制备方法

1.2.1 生物炭(BC)的制备

首先,将原始生物质气化炭渣研磨过筛(100目),称取10.00 g过筛后的炭粉分散到200 mL NaOH(1 mol/L)水溶液中,在80 °C下搅拌12 h以除去硅酸盐;随后,使用200 mL H₃PO₄(1 mol/L)水溶液在室温下搅拌12 h以除去无机金属离子;然

后, 将酸洗结束的炭粉用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 并在 70 °C 下干燥后进一步研磨, 得到实验所需 BC。

1.2.2 BC@CdS 的制备

依次称取 0.6170 g (2 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.4567 g (6 mmol) 硫脲于 50 mL 去离子水中, 溶解后向其中加入 0.1445 g 1.2.1 节中制备得到的 BC, 超声 30 min 使其在溶液中均匀分散。随后使用 2 mol/L 的 NaOH 水溶液调节悬浮液的 pH=10.5, 继续在室温下搅拌 1 h 后转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 180 °C 下反应 12 h。所得产物用去离子水洗涤至中性, 在 70 °C 下干燥后研磨得到生物炭硫化镉复合材料, 记为 BC@CdS-2 (BC 与 CdS 的理论质量比为 1 : 2)。

改变 BC 的添加量, 以相同的方式制备了不同 BC 与 CdS 理论质量比的复合材料, 将 BC 与 CdS 理论质量比为 1 : 1、1 : 3、1 : 4 的复合材料分别记为 BC@CdS-1、BC@CdS-3、BC@CdS-4。在不添加 BC 的情况下, 以相同的方式制备了 CdS。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 表征方法

XRD 测试: 室温, Cu 靶, 加速电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 10 ($^\circ$)/min。FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。N₂ 吸附-脱附测试: 采用全自动比表面及孔隙度分析仪对样品进行测试, 通过 BET 和 BJH 法计算样品的比表面积和孔径分布, 脱气温度为 200 °C, 脱气时间 8 h。SEM 测试: 加速电压 3.0 kV, 喷金处理。XPS 测试: Al K_α 激发源, 能量 1486.6 eV。光致发光 (PL) 测试: 采用稳态/瞬态荧光光谱仪, 以氙灯为激发光源, 激发波长 380 nm, 扫描范围 400~800 nm。紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 测试: 以 BaSO₄ 为参比物, 测量范围 200~800 nm。电化学阻抗 (EIS) 测试: 标准三电极, 以含有 2.5 mmol/L K₃[Fe(CN)₆] 的 0.1 mol/L 的 KCl 水溶液为电解液, 频率范围为 0.1~100.0 kHz。

1.3.2 光催化性能测试

1.3.2.1 测试过程

以 LVF 为降解靶点, 评估所制备材料在可见光下的降解性能。将 20 mg 催化剂加入到 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 LVF 水溶液中, 在黑暗条件下搅拌 30 min 到达吸附-解吸平衡, 随后在配备 420 nm 截断滤光片的 300 W 氙灯的光催化反应体系中进行光降解实验。每 15 min 取 3 mL 反应液, 经 0.22 μm 的水系滤膜过滤后, 使用紫外-可见分光光度计在 LVF 的最大吸收波长 (288 nm) 处测定反应液的吸

光度 (y), 采用标准曲线拟合方程 $y=0.072x+0.0052$ ($R^2=0.9997$) 计算此测定溶液中 LVF 的质量浓度 (x)。LVF 的降解率按式 (1) 计算, 按式 (2) 计算采用准一级反应动力学拟合得到反应速率常数:

$$\eta/\%=(1-\rho_t/\rho_0)\times 100 \quad (1)$$

$$-\ln(\rho_t/\rho_0)=kt \quad (2)$$

式中: η 为 LVF 的降解率, %; ρ_t 和 ρ_0 分别为 LVF 光照 t 时的质量浓度与初始质量浓度, mg/L; k 为降解速率常数, min^{-1} 。

1.3.2.2 催化剂稳定性、普适性测试

为评估材料的稳定性, 收集每次反应结束后的催化剂, 使用无水乙醇和去离子水进行抽滤洗涤, 在 70 °C 下干燥 12 h 并回收用于下一次的降解实验。

通过降解相同质量浓度 (20 mg/L) 下不同污染物 (CIP、OFX、OTC、RhB、TC) 的实验, 评估材料的普适性。

1.3.3 影响因素考察实验

本研究的最佳降解条件为: 20 mg 催化剂在自然状态下降解 50 mL 质量浓度为 20 mg/L 的 LVF 水溶液。通过改变降解条件考察不同实验因素对降解性能的影响。(1) 其他条件不变, 考察不同 (5 : 50、10 : 50、20 : 50、30 : 50、40 : 50) 料液比 (催化剂质量与 LVF 溶液体积比, g : L) 对 LVF 降解率的影响。

(2) 其他条件不变, 考察不同质量浓度 (5、10、20、30、40 mg/L) 的 LVF 水溶液对 LVF 降解率的影响。

(3) 其他条件不变, 考察 pH=3~11 范围内, 降解溶液初始 pH 对 LVF 降解率的影响。采用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液和盐酸调节 LVF 溶液的不同初始 pH。

(4) 在实际水体中, 各种无机离子及 HA 与污染物共存。因此, 在反应体系中加入一些常见的钠盐形式的阴离子 (10 mmol/L), 包括 NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H₂PO₄⁻ 和 HA (质量浓度 10 mg/L), 或阳离子 (10 mmol/L), 如 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 考察共存离子对 LVF 降解率的影响。

1.4 自由基捕获实验和电子自旋共振 (ESR) 测试

自由基捕获实验: 在 1.3 节的光催化降解体系中, 分别加入 2 mmol/L 的 EDTA-2Na、*p*-BQ 和 IPA 作为空穴 (h^+)、超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的捕获剂, 考察 BC@CdS-2 光催化降解 LVF 过程中起作用的主要活性物种。

电子自旋共振 (ESR) 测试: 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 为诱捕剂, 分别测量黑暗下和开光 10 min 后光催化剂的电子自旋共振情况。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 结构分析

图 1 为 BC, CdS, BC@CdS-2 的 XRD 谱图和 FTIR 谱图。

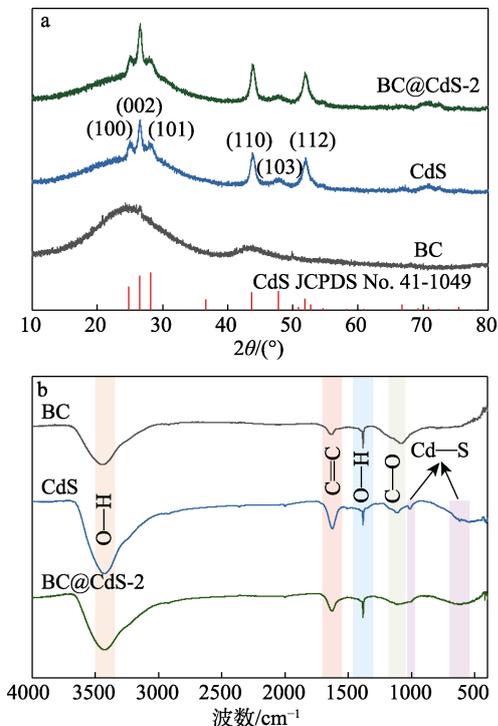


图 1 BC、CdS 和 BC@CdS-2 的 XRD 谱图 (a) 和 FTIR (b) 谱图

Fig. 1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of BC, CdS and BC@CdS-2

由图 1a 可知, BC 在 $2\theta=24.6^\circ$ 、 43.7° 处出现两处宽峰, 其中, $2\theta=24.6^\circ$ 处的峰对应于石墨化材料的(002)晶面^[22]。CdS 在 $2\theta=24.8^\circ$ 、 26.5° 、 28.2° 、 43.7° 、 47.9° 和 51.9° 处的特征衍射峰分别对应 CdS 立方相 (JCPDS No. 41-1049) 的(100)、(002)、(101)、(110)、(103)和(112)晶面^[23]。复合材料 BC@CdS-2 有 CdS 的典型特征衍射峰, 两者的 XRD 谱图基本一致。由于 BC 是无定形炭, 两个宽峰只有微弱的石墨化微晶结构, 而在复合材料中未明显观察到。

由图 1b 可知, 所有样品在 3440 cm^{-1} 处的宽峰均与—OH 的伸缩振动相关; 1630 cm^{-1} 附近的特征峰可归属于 C=C 键的伸缩振动; 1384 cm^{-1} 处的尖峰可能是由芳香环 O—H 基团的拉伸引起^[24]; 1080 cm^{-1} 处的弱峰为 C—O 键的伸缩振动。1005 和 621 cm^{-1} 处的两个峰为 Cd—S 键的伸缩振动^[25], 但 BC@CdS-2 中 Cd—S 键的透过率低于 CdS。复合材料中有典型的 BC 相应官能团与 CdS 特征峰, 表明 CdS 成功负载在 BC 上。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附分析

图 2 为 BC、CdS 和 BC@CdS-2 的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布曲线。

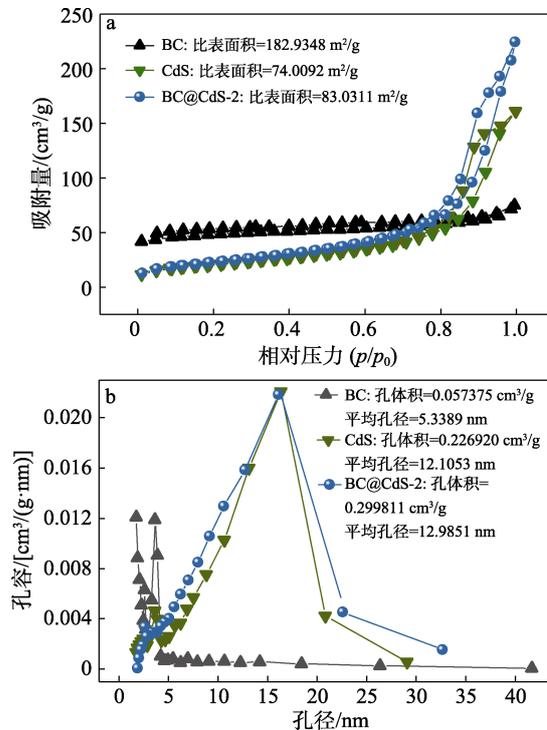


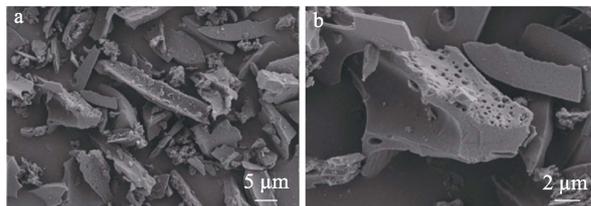
图 2 BC、CdS 和 BC@CdS-2 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of BC, CdS and BC@CdS-2

由图 2a 可知, 3 个样品的 N₂ 吸附-脱附等温线均属于 IV 型等温线, 脱附曲线存在明显的滞回现象, 表现为 H3 型滞后环, 表明 BC 存在平板狭缝结构、裂缝和楔形结构等。由图 2b 可知, 材料主要表现为介孔结构。BC 表现出较高的比表面积 ($182.9348\text{ m}^2/\text{g}$), 且 BC@CdS-2 的比表面积 ($83.0311\text{ m}^2/\text{g}$) 比 CdS ($74.0092\text{ m}^2/\text{g}$) 稍有增大, 表明 BC 的加入可以提升 CdS 纳米颗粒的分散性, 以暴露更多的反应位点, 增强材料的光催化活性。

2.1.3 形貌分析

图 3 为 BC、CdS 和 BC@CdS-2 的 SEM 图和 BC@CdS-2 的 EDS 图。



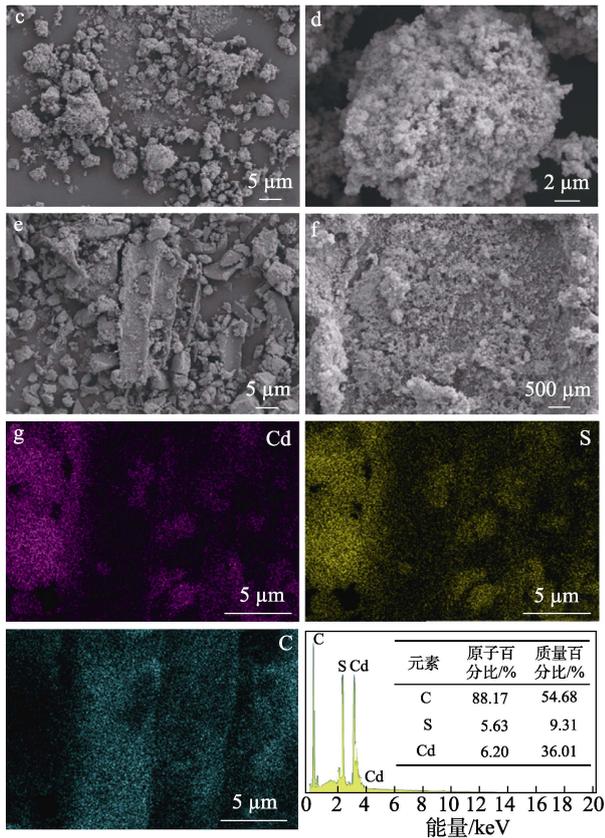


图 3 BC (a, b)、CdS (c, d)、BC@CdS-2 (e, f) 的 SEM 图和 BC@CdS-2 (g) 的 EDS 元素分布及结果

Fig. 3 SEM images of BC (a, b), CdS (c, d), BC@CdS-2 (e, f) and EDS element distribution map and results of BC@CdS-2 (g)

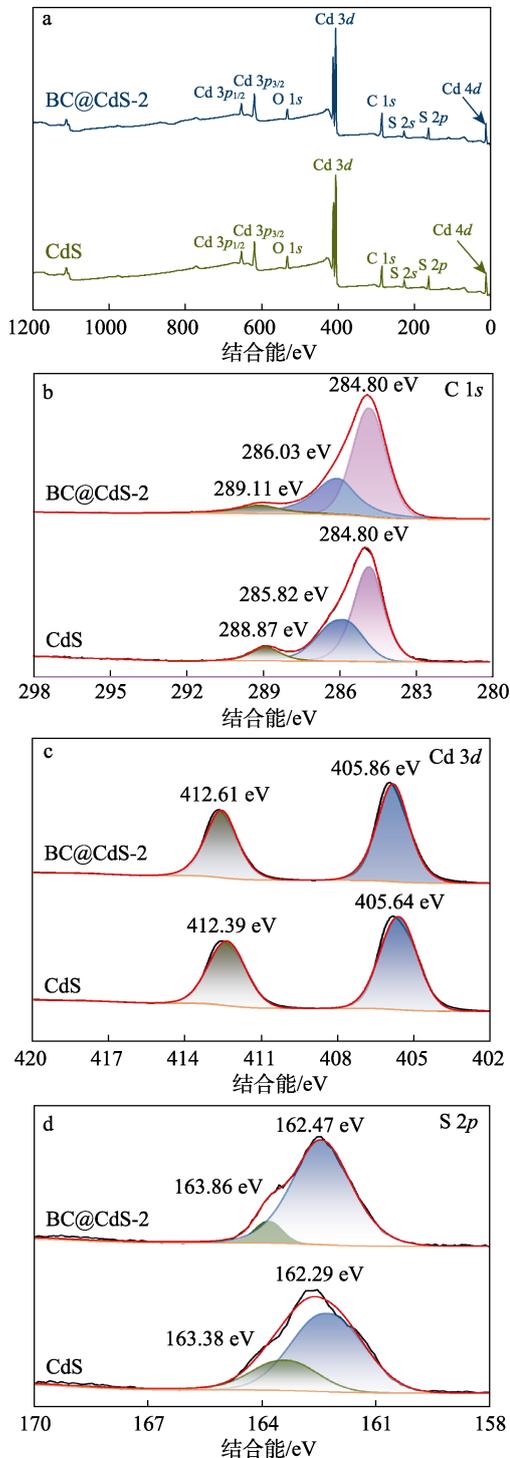
由图 3a、b 可知, BC 为相对光滑的片状结构, 且表面呈海绵多孔状, 这为 CdS 纳米颗粒的均匀生长提供了有利条件; 由图 3c、d 可见, CdS 由多个球形小颗粒团聚而成; 从图 3e、f 可以看出, CdS 纳米颗粒均匀且致密地生长在 BC 表面, 两者结合紧密, 原本光滑的 BC 表面变得粗糙, 同时 CdS 纳米颗粒的团聚现象也相应减弱。复合材料 BC@CdS-2 暴露出更多的活性位点, 为反应提供有利条件。由图 3g 可见, C、S 和 Cd 3 种元素均匀分布在复合材料表面, 这也进一步表明了 CdS 纳米颗粒在 BC 表面的均匀生长和分散。

2.2 元素价态分析

图 4 为 CdS 和 BC@CdS-2 的 XPS 谱图。

从图 4a 可见, 材料中存在 C、S、Cd 和 O 4 种元素, 这与图 3 中的 EDS 元素映射分布及结果基本吻合。由图 4b 可见, CdS 的 C 1s 在 284.80、285.82、288.87 eV 结合能处和 BC@CdS-2 的 C 1s 在 284.80、286.03、289.11 eV 结合能处的特征峰分别归属于 C=C/C—C、C—O 和 COOR^[26-27]。由图 4c 可见, CdS 在结合能为 405.64 和 412.39 eV 处的两个强峰分别对应 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2}, 证实了 Cd²⁺ 的存在^[10]。

由图 4d 可见, CdS 在结合能为 162.29 和 163.38 eV 处有两个峰, 分别属于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}^[11]。并且在复合材料 BC@CdS-2 中, Cd 3d 和 S 2p 的峰值与 CdS 相比, 均向高结合能方向发生了偏移, 这些峰移表明, 在 CdS 和 BC 之间存在电荷转移^[28]。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—Cd 3d 高分辨 XPS 谱图; d—S 2p 高分辨 XPS 谱图

图 4 CdS 和 BC@CdS-2 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of CdS and BC@CdS-2

2.3 光吸收性能和能带结构分析

采用 UV-Vis DRS 对 CdS 和 BC@CdS 的光吸收

能力进行了测试, 结果见图 5。

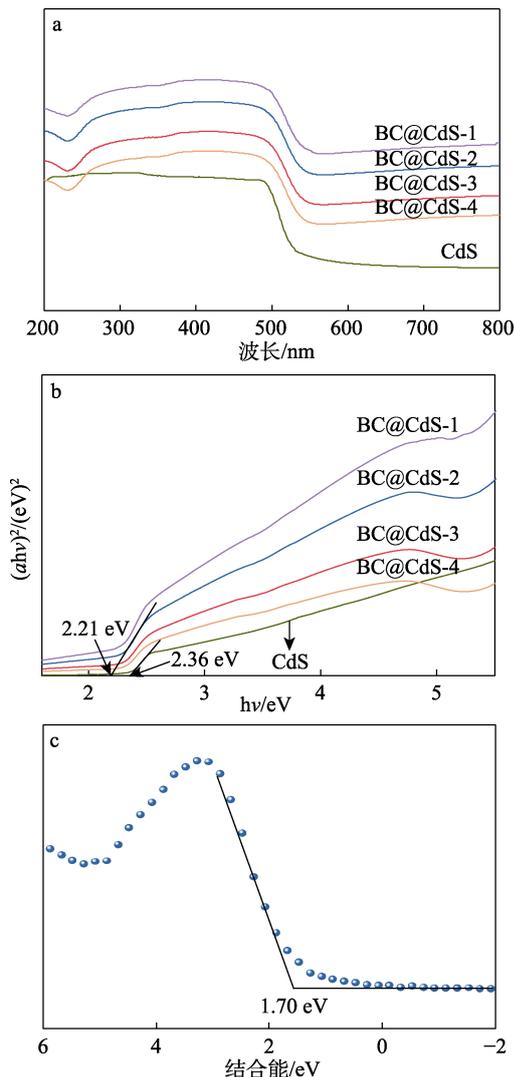


图 5 CdS 和 BC@CdS 的 UV-Vis DRS 吸收光谱 (a)、能量带隙谱图 (b) 和 CdS 的 XPS 价带谱 (c)
 Fig. 5 UV-Vis DRS absorbance spectra (a), band gap energy spectra (b) of CdS and BC@CdS and XPS valence band spectrum of CdS (c)

从图 5a 可以看出, 4 种 BC@CdS 的可见光吸收均不同程度地强于 CdS, 这主要是由于 BC 的加入不同程度地加深了材料的颜色, 导致其对可见光的吸收也随之增强。根据 Kubelka-Munk 法计算的样品带隙宽度如图 5b 所示, CdS 的禁带宽度 (E_g) 为 2.36 eV, BC@CdS-2 的禁带宽度为 2.21 eV。BC 的引入一定程度上缩减了材料的禁带宽度, 说明由 BC 作为载体制备得到的复合材料对可见光的吸收增强, 且禁带宽度减小, 这可能会提升光催化活性。此外, 通过 XPS 价带分析进一步测定了 CdS 的价带 (VB) 电位 (E_{VB}) 为 1.70 eV (图 5c)。根据经验公式 $E_{CB}=E_{VB}-E_g$, 计算得到 CdS 的导带 (CB) 电位 $E_{CB}=-0.66$ eV。

2.4 光致发光和光电性能分析

图 6 为 CdS 和 BC@CdS-2 的荧光谱图及 BC、CdS 和 BC@CdS-2 的电化学阻抗图。

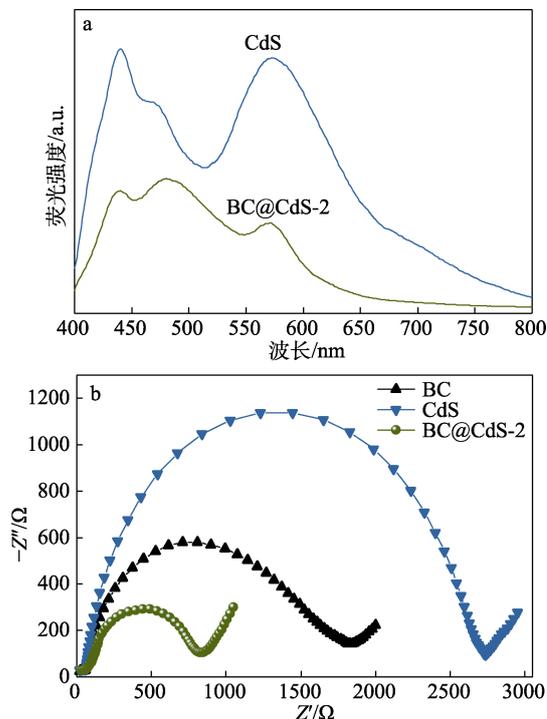


图 6 CdS 和 BC@CdS-2 的荧光谱图 (a); BC、CdS 和 BC@CdS-2 的电化学阻抗图 (b)
 Fig. 6 PL spectra of CdS and BC@CdS-2 (a); EIS spectra of BC, CdS and BC@CdS-2 (b)

光生电子-空穴对的复合速率是影响催化效率的重要因素。一般来说, 较低的复合速率对应着较高的催化活性, 这是因为, 光生电子和空穴的产率较高, 而它们又是基本的活性物质。从图 6a 可知, CdS 和 BC@CdS-2 在 450 nm 左右有 PL 发射峰, 且 BC@CdS-2 的荧光强度明显低于 CdS。这表明, BC 的引入促进了电子的迁移, 降低了 CdS 的光生载流子复合率。荧光强度越低, 越有利于光催化降解有机污染物^[29]。

由图 6b 可知, BC 具有优异的导电性, 且 BC@CdS-2 的奈奎斯特半径比 CdS 小得多, 一般来说, EIS 阻抗弧度越小, 电子的转移速率越快, 表明 BC 的引入有效加快了材料的电荷转移。该结果与 PL 谱图的结果完全一致, 证实了 BC 作为载体引入可以有效促进 CdS 的电子-空穴分离, 提高材料的光催化活性。

2.5 光催化性能评估

图 7 为不同催化剂降解 LVF 的降解率。

从图 7a 可知, 在不外加催化剂的情况下, LVF 自身很难降解 (空白), 同时, BC 对 LVF 的降解效果也不理想, 但是 BC 的引入可以有效增强 CdS 对

LVF 的降解效果。这可能是因为 BC 充当电子转移通道,加快了 CdS 光生电子的转移。其中 BC@CdS-2 表现出最佳的降解能力, 90 min 内对 LVF 的降解率可达到 90.87%。但 BC 的过量添加 (BC@CdS-1), 复合催化剂中的活性组分减少, 从而使降解效果也相应减弱。此外, 利用准一级动力学模型对 LVF 的光催化降解过程进行拟合可以得到不同体系的反应速率常数, 从而可以定量比较各材料的降解速率。从图 7b 可知, BC@CdS-2 具有最大的降解速率常数 ($k=0.02612 \text{ min}^{-1}$), 是 CdS (0.01253 min^{-1}) 的 2 倍。

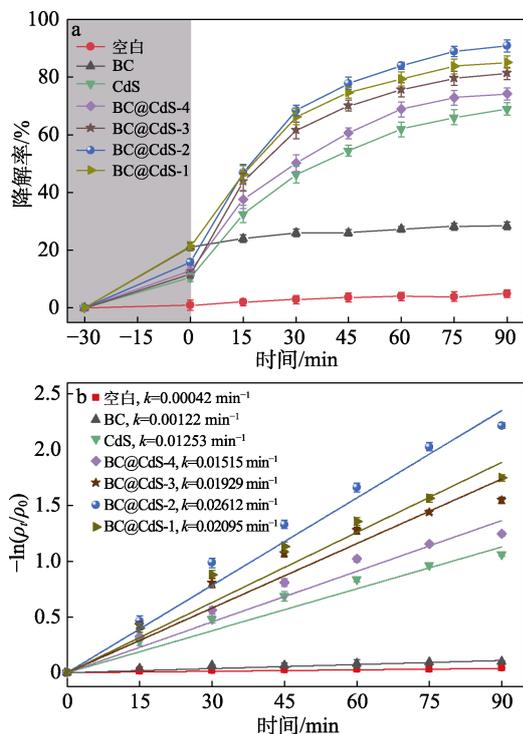


图 7 不同体系 LVF 降解率 (a) 和准一级动力学拟合 (b)
Fig. 7 LVF degradation rate (a) and quasi-first-order kinetic fitting (b) of different systems

图 8 为 BC@CdS-2 催化剂稳定性和普适性的考察结果。由图 8a 可知, 随着循环次数的增加, BC@CdS-2 对 LVF 的降解率略微降低, 5 次循环实验后, LVF 的降解率为 85.45%, 表明 BC@CdS-2 具有良好的稳定性和循环利用性。对新制备和使用 5 次后的 BC@CdS-2 催化剂进行了 XRD 和 FTIR 测试, 结果见图 8b、c。通过对比分析可以发现, 使用前后的 BC@CdS-2 的晶相结构和官能团均未发生改变, 进一步佐证了材料具有优异的稳定性的。

图 8d 为 BC@CdS-2 对不同污染物的降解效果。在相同实验条件下 (即自然状态下、20 mg 催化剂、暗吸附 30 min 并光反应 90 min), BC@CdS-2 对质量

浓度为 20 mg/L 的 LVF、OFX、CIP、OTC、TC 和 RhB 的降解率分别为 90.87%、87.81%、89.27%、83.57%、88.41%和 93.65%, 表明 BC@CdS-2 对不同的污染物均有较为出色的降解效果, 证明其具有光催化降解污染物的普适性。

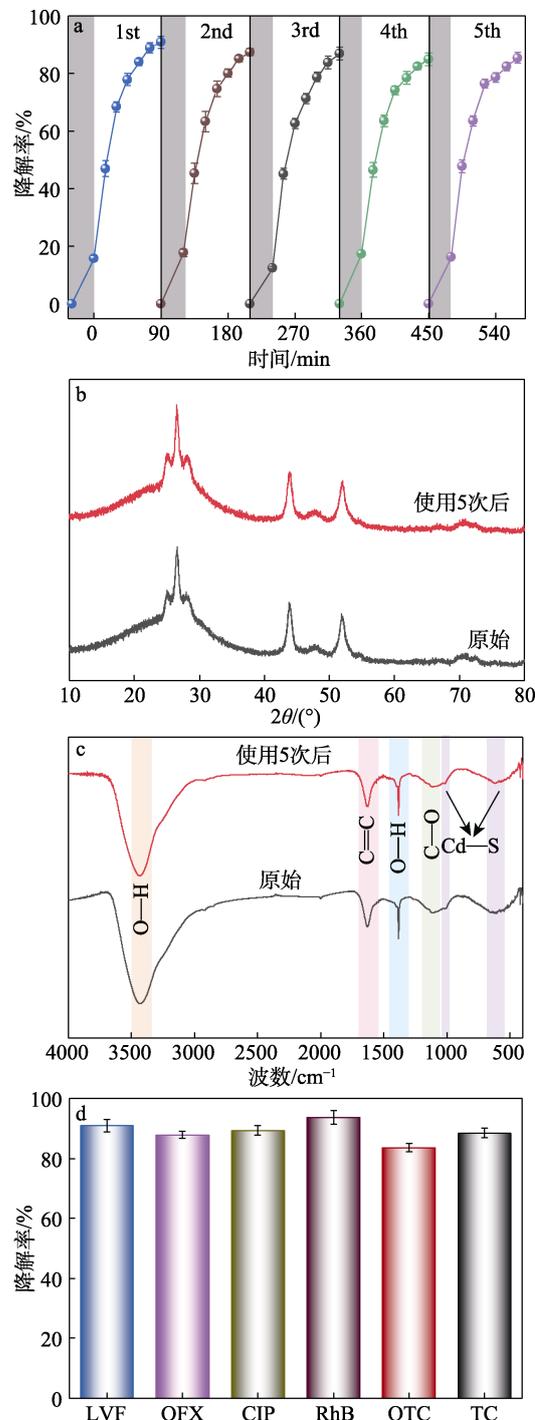


图 8 BC@CdS-2 降解 LVF 的循环稳定性 (a); BC@CdS-2 循环使用前后的 XRD 谱图 (b) 和 FTIR 谱图 (c); BC@CdS-2 对不同污染物的降解率 (d)
Fig. 8 Cyclic stability of BC@CdS-2 degradation LVF (a); XRD patterns (b) and FTIR spectra (c) of BC@CdS-2 before and after cyclic use; Degradation rate of different pollutants by BC@CdS-2 (d)

循环稳定性实验和普适性实验证明, BC@CdS-2 不仅有卓越的降解效果, 还具有良好的稳定性与普适性, 这为其实际应用奠定了重要基础。

2.6 外部因素对降解性能的影响

2.6.1 料液比、LVF 初始质量浓度对 BC@CdS-2 光催化性能的影响

图 9 为料液比及不同 LVF 质量浓度对 BC@CdS-2 复合材料光催化降解 LVF 的影响。

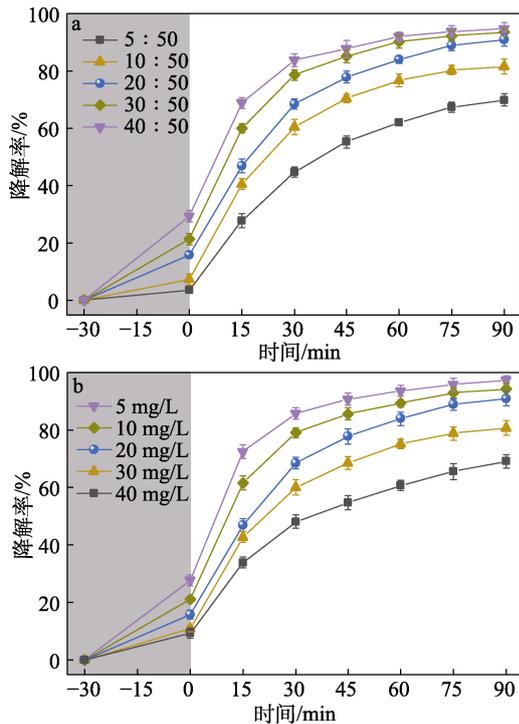


图 9 料液比 (a) 和 LVF 初始质量浓度 (b) 对 LVF 降解率的影响

Fig. 9 Effects of material-liquid ratio (a) and initial mass concentration of LVF (b) on degradation rate of LVF

由图 9a 可知, 随着料液比的增加, 50 mL 的 LVF 溶液中, 加入的 BC@CdS-2 催化剂质量逐渐增加 (5~40 mg), 反应体系中的活性基团数目增多, 90 min 时的 LVF 的降解率也随之提升。当料液比为 20 : 50 时, 催化剂质量为 20 mg, 此时, 90 min 时的 LVF 的降解率达到饱和峰值, 此后, 随着料液比的继续增加, 光催化降解效果没有明显变化。从图 9b 可知, 当 LVF 的质量浓度从 5 mg/L 逐渐增至 40 mg/L 时, 降解率逐渐降低。当 20 mg 的 BC@CdS-2 受到光照 60 min, 降解 50 mL 质量浓度为 5 mg/L 的 LVF 溶液, 降解率达到 93.7%, 而降解质量浓度为 40 mg/L 溶液时降解率仅 60.8%。这主要是因为, 当一定质量 (20 mg) 的 BC@CdS-2 受到光照后, 会产生与其质量相当的活性物种, 因此反应的活性位点数量是固定的, 当待降解的 LVF 溶液体积不变, 而质量分数增加时, 需要降解的 LVF 分子数目增多, 使相同数量的活性

物种与反应位点不足以降解 LVF, 导致降解率下降。此外, 较高质量浓度的 LVF 可能通过屏蔽作用阻止 BC@CdS-2 对光的吸收, 导致 LVF 的降解率进一步降低。

2.6.2 环境对光催化降解性能的影响

图 10 为溶液 pH、共存离子对 BC@CdS-2 光催化降解 LVF 的影响。

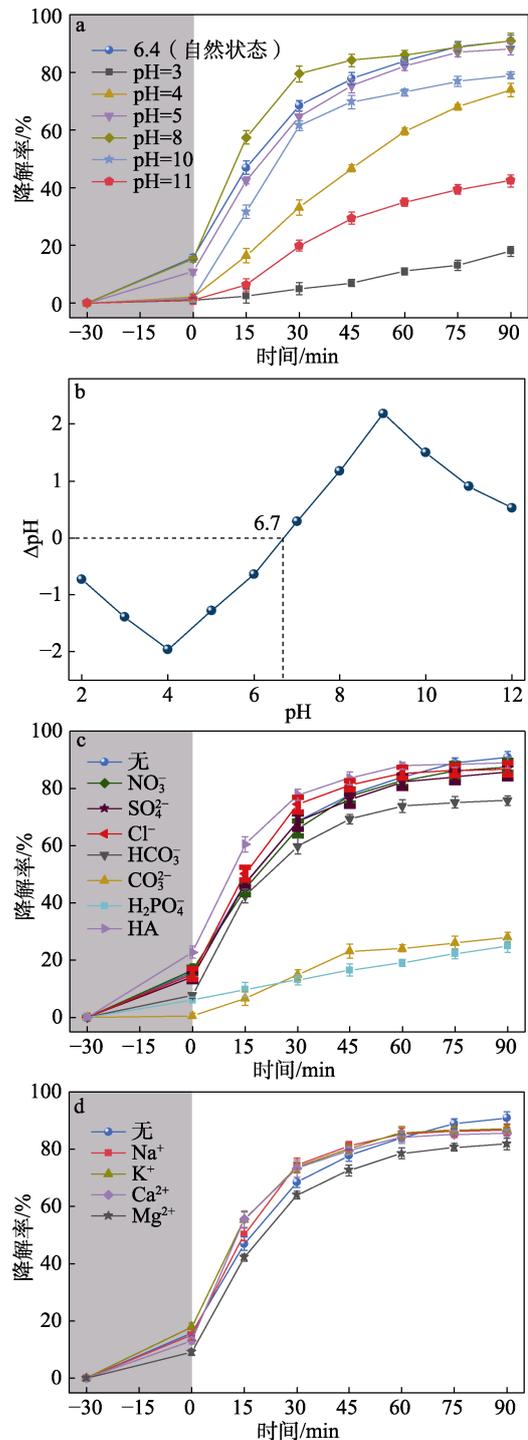


图 10 初始溶液 pH (a)、BC@CdS-2 的 pH_{zpc} (b)、共存离子对 LVF 降解率的影响 (c、d)

Fig. 10 Effects of initial solution pH (a), pH_{zpc} of BC@CdS-2 (b) and co-existing ions on degradation rate of LVF (c, d)

溶液的 pH 会改变催化剂的表面性质和表面电荷以及污染物的解离和结构^[30], 进而影响光催化降解过程, 因此, 它被认为是影响污染物光降解的决定性因素之一。由图 10a 可知, 当 pH 从 4 增加到 8 时, 90 min 时 LVF 降解率从 73.51% 增加到最大值 (90.82%) (pH=6.4 时), 随后在 pH 从 8 增加到 11 时, LVF 的降解率下降到 42.43%。LVF 光降解效率与 pH 水平之间的关系可以通过 LVF 分子与 BC@CdS-2 催化剂表面之间的静电相互作用来解释。具有双 pK_a ($pK_{a,1}=5.59$ 和 $pK_{a,2}=7.94$) 的 LVF 分子在水溶液中具有特殊的电离形式, 即在 $pH < 5.59$ 、 $5.59 < pH < 7.94$ 和 $pH > 7.94$ 时, LVF 分子分别处于质子化态 (LVF^+)、两性态 (LVF^{\pm}) 和单阴离子态 (LVF^-)^[31]; 而通过点电荷滴定法测定的 BC@CdS-2 零电荷点的 pH (pH_{zpc}) 为 6.7 (图 10b), 因此, 当溶液 $pH < 6.7$ 时, 带负电荷的物质更容易被吸附在催化剂表面; 而当溶液 $pH > 6.7$ 后, BC@CdS-2 的表面带负电荷, 更容易吸附带正电荷的物质。

因而, 在 $pH < 5.59$ 和 $pH > 7.94$ 时, BC@CdS-2 和 LVF 分子表面的电荷相同所产生的静电排斥会阻碍污染物分子到达催化剂表面, 从而导致 LVF 降解率下降。在 $pH=6.4$ (自然状态) 时, BC@CdS-2 的表面带正电荷, 此时 LVF 污染物分子处于两性离子状态 (LVF^{\pm})。因此, 通过部分正/负电荷相吸, 将 LVF 分子吸附在催化剂表面, 从而提高了 LVF 的降解率, 达到最大降解率 (90.82%)。在 $pH=3$ 时, 降解率急剧下降的原因可能是在强酸性条件下, 活性组分 CdS 中的 Cd^{2+} 浸出, 导致催化剂的结构遭到破坏, 从而影响降解效果^[32]。综上所述, BC@CdS-2 催化剂在 pH 为 4~10 时均表现出较为优异的降解性能, 特别是在自然状态 ($pH=6.4$) 和弱碱性 ($pH \leq 8$) 环境下。BC@CdS-2 光催化降解体系对较宽 pH 范围的适应性证明, 其在实际水处理中的应用是可行的。

由图 10c 可知, NO_3^- , SO_4^{2-} 和 Cl^- 的存在对 BC@CdS-2 光降解 LVF 的影响不大, 这可能是由于它们仅吸附在催化剂表面, 并不会屏蔽光催化活性位点; HCO_3^- 的加入会轻微抑制了 BC@CdS-2 的光催化活性, 可能是因为 HCO_3^- 在光催化反应过程中会捕获活性物质^[33]; CO_3^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 的加入使 LVF 降解受到明显抑制, 这主要是因为 CO_3^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 的加入改变了溶液的 pH 环境; HA 表现出轻微促进 BC@CdS-2 的光催化活性的作用, 这是因为, HA 可作为光敏剂诱导 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$ 等活性物质的产生^[34], 从而提高对 LVF 的降解率。同时, 合适质量浓度的 HA 可作为载体加速 LVF 向 BC@CdS-2 表面扩散, 增加 BC@CdS-2 对 LVF 的吸附能力, 从而促进降解

过程^[35]。而对常见阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 对 LVF 降解的影响考察中 (图 10d) 可以发现, 加入的 4 种阳离子对 LVF 的降解影响均很小。结果表明, BC@CdS-2 在含无机离子或 HA 的环境中, 表现出一定的抗离子干扰能力。

2.7 光催化机理探究

图 11a 为自由基捕获实验的结果。分别加入 2 mmol/L 的 EDTA-2Na、*p*-BQ 和 IPA 作为 h^+ 、 $\cdot O_2$ 和 $\cdot OH$ 的捕获剂。由图 11a 可知, 在加入 EDTA-2Na (h^+ 捕获剂) 和 *p*-BQ ($\cdot O_2$ 捕获剂) 的光催化体系中, LVF 的降解率明显降低, 说明在该反应体系中, $\cdot O_2$ 对 LVF 的降解起着重要作用, 而且有大量的 h^+ 直接参与降解污染物分子; 但是 IPA ($\cdot OH$ 捕获剂) 的加入对 LVF 的降解率基本没有影响, 说明在该反应体系中, $\cdot OH$ 对 LVF 的降解贡献很小。

图 11b 为 ESR 测试结果。由图 11b 可知, 在黑暗状态下并未收集到任何特征信号, 但在可见光照射 10 min 后出现了 DMP- $\cdot O_2$ 特征峰, 说明 $\cdot O_2$ 仅在光照条件下才会产生。ESR 测试结果与自由基猝灭实验结果一致。证明在 BC@CdS-2 光催化降解 LVF 的体系中, h^+ 和 $\cdot O_2$ 是参与反应的主要活性物种。

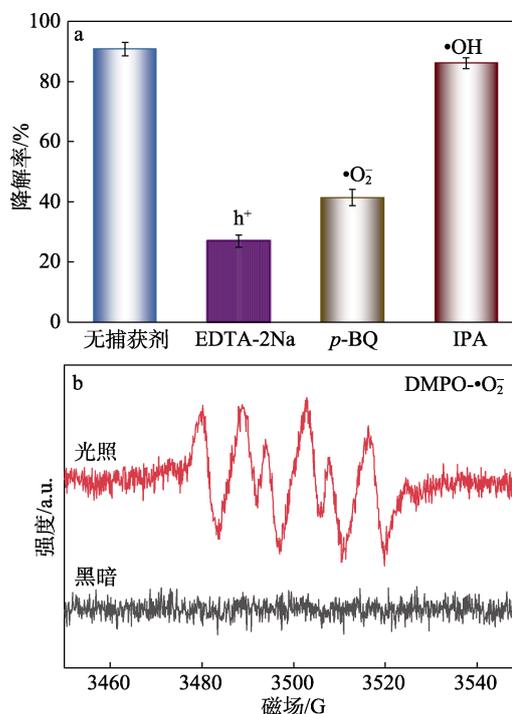


图 11 不同猝灭剂下 LVF 降解率 (a) 和 BC@CdS-2 光催化体系中 $\cdot O_2$ 的 ESR 谱图 (b)

Fig. 11 Degradation rate of LVF under different quenchers (a) and ESR spectra of $\cdot O_2$ in BC@CdS-2 photocatalytic system (b)

基于以上测试结果与分析, 提出了一种可能的 BC@CdS-2 光催化降解 LVF 的机理, 如图 12 所示。

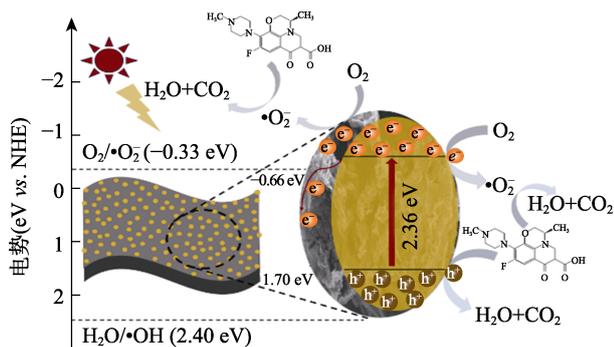


图 12 BC@CdS-2 在可见光照射下的光催化降解 LVF 机理示意图

Fig. 12 Photocatalytic mechanism diagram of BC@CdS-2 under visible light irradiation

由图 12 可知，在可见光照射下，BC@CdS-2 中的 CdS 受光的激发，其价带电子会跃迁至导带，在导带形成光生电子 (e^-)，同时在价带产生光生空穴 (h^+)。具有优异导电性能的 BC 的引入构建了电子传输通道，使得 CdS 导带上的部分光生电子会快速迁移至 BC 表面，从而抑制 CdS 本体光生电子-空穴对的复合，提高其光催化活性。导带上的光生电子以及 BC 表面的部分光生电子会和环境中的 O_2 反应生成 $\cdot O_2^-$ ，然后攻击 LVF 分子，促使其分解为小分子；另外，随着光生电子的不断转移，在价带中遗留的大量光生空穴具有强氧化能力，可直接将 LVF 逐步氧化为 CO_2 、 H_2O ，从而达到降解污染物的目的。

3 结论

(1) 以生物质气化炭渣、 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、硫脲为原料，采用原位水热法成功制备了一系列 BC@CdS 复合材料。

(2) 以 $m(BC) : m(CdS) = 1 : 2$ 制备的 BC@CdS-2 对 LVF 光降解效果最佳，可见光照射 90 min，LVF 的降解率可达 90.87%，循环使用 5 次后，LVF 的降解率为 85.45%； h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 是参与该光催化降解体系的主要活性基团。此外，BC@CdS-2 对不同 pH 环境和污染物具有适用性。

(3) 作为载体的 BC 充当了光生电子的受体，促进了 CdS 本体光生电子-空穴的分离，二者的协同效应提高了 CdS 的光催化活性与循环稳定性。

本文对设计低成本、高性能的可见光响应催化剂具有参考价值，为利用农林废弃物及太阳能治理水污染提供了一条思路。

参考文献：

[1] DELGADO N, BERMEJO L, HOYOS D A, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products using subsurface horizontal flow constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2020, 187: 116448.
 [2] QIAO M, YING G G, SINGER A C, *et al.* Review of antibiotic

resistance in China and its environment[J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
 [3] XU K, BEN W W, LING W C, *et al.* Impact of humic acid on the degradation of levofloxacin by aqueous permanganate: Kinetics and mechanism[J]. *Water Research*, 2017, 123: 67-74.
 [4] MA Q L, ZHANG H X, ZHANG X Y, *et al.* Synthesis of magnetic CuO/MnFe₂O₄ nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 848-860.
 [5] WANG Q, QIAN X Y, XU H, *et al.* Enriched surface oxygen vacancies of Bi₂WO₆/NH₂-MIL-68(In) Z-scheme heterojunction with boosted visible-light photocatalytic degradation for levofloxacin: Performance, degradation pathway and mechanism insight[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122577.
 [6] GU D (顾登), MING T (明涛), GAO Y (高雨), *et al.* Construction of Z-scheme heterojunction based on 2D WO₃/Ag: ZnIn₂S₄ composites for visible light catalysis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1758-1766, 1775.
 [7] BU X Y, CHEN C J, ZHAO X L, *et al.* Fabrication of novel Z-scheme LaCoO₃/activated biochar/Ag₃PO₄ heterojunctions for intensifying visible-light-catalytic degradation of bisphenol A[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 588: 152887.
 [8] ONG W J, TAN L L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
 [9] WANG T, ZENG Z, YANG J J, *et al.* Construction of 3D marigold-like direct Z-scheme heterojunction In₂O₃/CdS with boosted photocatalytic degradation of antibiotics under visible light[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2022, 51: 100674.
 [10] CUI Z Q, ZHANG D L, HU J W, *et al.* CdS/CeO₂ heterostructures as visible-light photocatalysts for the reduction of nitro to amine organics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 160961.
 [11] SHAO B B, LIU X J, LIU Z F, *et al.* Synthesis and characterization of 2D/0D g-C₃N₄/CdS-nitrogen doped hollow carbon spheres (NHCs) composites with enhanced visible light photodegradation activity for antibiotic[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 479-493.
 [12] ONWUDIWE D C, ARFIN T, STRYDOM C A. Synthesis, characterization, and dielectric properties of *N*-butyl aniline capped CdS nanoparticles[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 217-223.
 [13] KAVERI S, THIRUGANAM L, DUTTA M, *et al.* Thiourea assisted one-pot easy synthesis of CdS/rGO composite by the wet chemical method: Structural, optical, and photocatalytic properties[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9207-9214.
 [14] KAUR M, UMAR A, MEHTA S K, *et al.* Reduced graphene oxide-CdS heterostructure: An efficient fluorescent probe for the sensing of Ag(I) and sunset yellow and a visible-light responsive photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 143-158.
 [15] KAUR M, MEHTA S K, KANSAL S K. Visible light driven photocatalytic degradation of ofloxacin and malachite green dye using cadmium sulphide nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(3): 3631-3639.
 [16] WANG M F (汪鸣凤), SHEN J Y (申久英), PENG L (彭蕾), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of Bi₂S₃/CNFs composite materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1840-1847.
 [17] FAN Y A, ZHOU Z Y, FENG Y, *et al.* Degradation mechanisms of ofloxacin and cefazolin using peroxydisulfate activated by reduced graphene oxide-CoFe₂O₄ composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123056.
 [18] ZHANG X L, FENG M B, QU R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 1-11.
 [19] XUE K H, WANG J, HE R, *et al.* Photoredox catalysis of As(III) by constructed —C=Sn—S bonds: Using biomass as templates leads to bio-carbon/SnS₂ nanosheets capable of the efficient photocatalytic conversion of As(III) and calcium arsenate capture[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 138963.