

# 氧化硅气凝胶负载铁酸钴活化过硫酸盐 降解四环素的性能

谭 焯<sup>1</sup>, 周志宏<sup>1</sup>, 吴 优<sup>1</sup>, 童海霞<sup>1</sup>, 喻林萍<sup>1</sup>, 曾巨澜<sup>1,2</sup>

(1. 长沙理工大学化学与医药工程学院, 2. 能源与动力工程学院, 长沙 410114)

**摘要** 为了解决目前过硫酸盐活化材料稳定性差、重复使用性能欠佳的问题, 本文使用二氧化硅气凝胶固定 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒, 合成了一种具有高比表面积的多孔 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /二氧化硅气凝胶复合材料(SCF). 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪、电子顺磁共振波谱仪、傅里叶变换红外光谱仪和氮气吸附-脱附测试等手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 二氧化硅气凝胶大大缓解了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的团聚,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的负载在保留二氧化硅气凝胶高比表面积的同时, 丰富了复合材料的孔隙结构. 优化后的SCF在低负载(30%, 质量分数)下, 随着四环素(TC)浓度的上升, 体系中的PMS分子消耗速率提高, 降解效率逐渐降低. 当TC浓度为25 mg/L时, 去除率达到92.6%; 当TC浓度50 mg/L时, 在30 min的去除率依然超过80%, 达到84.79%. 通过猝灭实验确定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $^{\cdot}\text{O}_2^-$ 为催化反应中主要的活性物质, 并推测了可能的反应机理和降解途径. 复合材料还表现出优异的稳定性和pH耐受性.

**关键词** 氧化硅气凝胶; 铁氧体; 四环素; 过硫酸盐; 高级氧化技术

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250107

## Performance and Mechanism of $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /Silica Aerogel in Activating Peroxymonosulfate for Tetracycline Degradation

TAN Ye<sup>1</sup>, ZHOU Zhihong<sup>1</sup>, WU You<sup>1</sup>, TONG Haixia<sup>1</sup>, YU Linping<sup>1</sup>, ZENG Julan<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, 2. College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract** In this work, a porous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /silica aerogel gel composite (SCF) with a high specific surface area was successfully synthesized by using silica aerogel as a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  carrier. The catalyst was systematically characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and nitrogen adsorption-desorption testing. The analysis shows that silica aerogel greatly alleviates the agglomeration of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, and the successful loading of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  enriches the pore structure of the composite while retaining the high specific surface area of silica aerogel. The optimized SCF-30 achieved a removal efficiency of 84.79% for 50 mg/L TC solution after peroxymonosulfate (PMS) activation with low loading amount. Through quenching experiments,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $^1\text{O}_2$ , and  $^{\cdot}\text{O}_2^-$  were identified as the main active substances in the catalytic reaction, and possible reaction mechanisms and degradation pathways were speculated. In addition, composite materials exhibit excellent stability and pH tolerance. This work provides insights into the design and

收稿日期: 2025-04-11. 网络首发日期: 2025-06-16.

联系人简介: 曾巨澜, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料合成及应用方面的研究. E-mail: jlzeng@csust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22073011, 52074039)、湖南省自然科学基金(批准号: 2017JJ1026, 2025JJ60114)和湖南省教育厅科研基金项目(批准号: 24A0217)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22073011, 52074039), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Nos. 2017JJ1026, 2025JJ60114) and the Scientific Research Project of Hunan Provincial Department of Education, China (No. 24A0217).

fabrication of highly stable persulfate-activating materials.

**Keywords** Silica aerogel; Ferrite; Tetracycline; Peroxymonosulfate; Advanced oxidation process

近年来,随着医药废水与制药废水的大量排放,大量抗生素被排放进入自然界,这些抗生素会随着生物链累积,并传播抗生素耐药性基因,严重威胁着生态系统安全和人类生命健康安全<sup>[1-3]</sup>.传统的有机污染物处理方法(物理吸附、化学氧化、生物氧化等)都存在处理不彻底、易产生二次污染、应用条件苛刻和处理效率低等问题,限制了其实际应用<sup>[4,5]</sup>.芬顿技术利用过渡金属活化氧化剂产生自由基降解有机污染物,具有环境友好,氧化能力强,适应性强和初设成本低等优点,是一种高效、环保的废水处理技术<sup>[6-8]</sup>.现如今,芬顿技术已被广泛应用于印染废水、制药废水、化工废水等工业废水处理领域.

传统芬顿技术主要利用二价铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )之间的链反应催化生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的电负性,其电子亲和能力达569.3 kJ,具有很强的加成反应特性,可以无选择地氧化水中大多数的有机物分子<sup>[9]</sup>.然而,传统芬顿技术要求强酸性水体, $\text{Fe}^{2+}$ 的存在需要保持较低的pH环境,并且在处理过程中随着反应的进行会产生大量的含铁污泥,造成环境二次污染<sup>[10,11]</sup>.为了解决这些问题,研究者们发现过硫酸盐可以替代过氧化氢,并致力于寻找更为合适的活化材料.相较于 $\cdot\text{OH}$ ,硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )具有更高的氧化还原电位(2.5~3.1 eV)、更加丰富的活化方式、更强的选择性、更长的半衰期以及更好的环境适应性<sup>[12]</sup>.因此,基于硫酸根自由基的类芬顿技术更有望被应用于含抗生素废水的处理.

常见的过硫酸盐活化剂以过渡金属为主,主要通过过渡金属及其离子的价态变化循环破坏过硫酸盐中的氧-氧键(O—O),产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .通常,研究者将铁原子固定在非均相活化材料上以提高活化效率<sup>[13-15]</sup>.然而,在使用过程中,非均相材料仍存在传质效率低、稳定性和重复使用性差等问题,限制了其使用范围.因此,研究人员尝试使用载体材料负载活化剂以提高材料的回收性能,并提供一定的吸附能力<sup>[16-18]</sup>.然而,已有的负载型过硫酸盐活化材料仅依靠物理作用承载金属原子,无法有效抑制金属成分的溶解,二次污染问题依旧存在.鉴于此,寻找一种优异的载体材料具有重要的意义.目前,凝胶材料已被广泛应用于生物医药、废水处理和相变储能等领域<sup>[19]</sup>.其中,二氧化硅气凝胶是一种性能优异的轻质纳米多孔非晶固体材料,具有大比表面积、高孔隙率和低密度等结构特点<sup>[20]</sup>.作为载体,二氧化硅气凝胶可以提高活化剂的分散度,并减小其团聚程度.此外,二氧化硅气凝胶具有优异的吸附能力,可以有效富集污染物分子,提高活化降解效率<sup>[21]</sup>.金属活化剂组分以羟基氧化物的形式与二氧化硅气凝胶表面的羟基基团形成键连,有效减少了金属物质以离子形态溶出.相较于金属活化剂,二氧化硅气凝胶具有更大的尺寸,有利于其从体系中回收,减少二次污染.因此,二氧化硅气凝胶作为一种优异的载体,有望彻底解决金属活化剂稳定性差与传质效率低的问题.

本文以二氧化硅为载体,制备了一种具有高吸附能力、高活化效率和良好稳定性的复合催化材料,即 $\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (SCF)复合材料,并进一步研究了其活化过硫酸盐(PMS)降解水中四环素(TC)的催化性能,探究了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的负载量和煅烧温度对复合材料活化降解能力的影响,讨论了氧化剂PMS的浓度、污染物浓度、催化剂用量、无机阴离子、溶液pH和不同污染物对降解性能的影响,探究了可能的降解途径.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ ,分析纯;硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ ,分析纯;四环素(TC),美国药典(USP)级;过硫酸氢钾( $\text{KHSO}_5$ ),含量 $\geq 42\%$ ;磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ),纯度98%;叔丁醇( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ),纯度99%;L-组氨酸( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ),分析纯;对苯醌( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ),纯度97%;甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),纯度99.5%;环丙沙星(CIP, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ ),分析纯;罗丹明B(RhB, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ),分析纯;双酚A(BPA, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ),分析纯,以上试剂均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;氧化硅气凝胶( $\text{SiO}_2$ ),20000 nm $\times$ 1500 nm $\times$ 10 nm,无针科技集

团河北有限公司; 硝酸( $\text{HNO}_3$ ), 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ), 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ), 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 氯化钠( $\text{NaCl}$ ), 分析纯, 湖南化学试剂总厂; 无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 分析纯, 天津致远化学试剂有限公司; 3,3,5,5-四甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(TMPO,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$ )和5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ), 分析纯, 美国默克公司. 去离子水(电阻率  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

RINT2000型X射线衍射仪(XRD, 日本Rigaku公司); Regulus8100高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司); Titan G2 60-300高分辨率透射电子显微镜(TEM, 美国FEI公司); 250Xi型光电子能谱(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司, 使用 $C_{1s}=284.80 \text{ eV}$ 结合能为基准进行电荷校正,  $\text{Al K}\alpha$ 射线作为激发源, 分析室的真空度优于  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mPa}$ ); Avatar 360型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国尼高力仪器公司, 溴化钾粒子,  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ); EMX PLUS型电子顺磁共振波谱仪(EPR, 美国Bruker公司); 1290UPLC-QTOF6550型高效液相色谱-质谱分析(LC-MS, 美国Agilent公司); U-3900 UV/VIS紫外分光光度计(日本日立公司).

## 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 SCF材料的合成: SCF复合材料采用柠檬酸燃烧法进行制备. 将1.0 g 二氧化硅气凝胶加入60 mL蒸馏水中, 并搅拌30 min使其均匀分散, 再加入一定量的摩尔比为1:2的硝酸铁与硝酸钴, 搅拌30 min使其完全溶解, 加入金属原子两倍物质的量的柠檬酸后, 置于95 °C水浴锅中持续搅拌直至转变为凝胶, 将凝胶置于105 °C烘箱中烘干24 h, 得到的黑色固体在一定温度(400, 500, 600, 700 °C)下煅烧2 h, 煅烧后的粉末使用乙醇与水混合后的溶液洗涤3次, 并在105 °C下烘干24 h, 得到 $\text{SiO}_2$ 气凝胶/纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料(SCF), 记为SCF-10, SCF-20, SCF-30, SCF-40和SCF-50, 10~50代表 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 负载的质量分数.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 材料的合成: 在与SCF材料同样的条件下进行, 不加入 $\text{SiO}_2$ 气凝胶, 即可得到黑色的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 材料.

1.2.2 降解实验及循环回收实验 降解实验在50 mL离心管中进行, 使用硝酸和氢氧化钠(0.1 mol/L)调整初始pH值(3, 5, 7, 9, 11). 将一定量的样品(以SCF-30为例)加入到30 mL一定浓度(25, 50, 75, 100, 120, 150 mg/L) TC溶液中, 样品(SCF-30)浓度分别为0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50 g/L, 旋转20 min以达到吸附/解吸平衡. 随后, 向离心管中加入一定浓度(0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mol/L)的PMS溶液. 反应开始后, 在固定的时刻(1, 3, 5, 7, 10, 15, 20和30 min)取出2 mL反应溶液, 与1 mL甲醇混合, 进行猝灭降解反应. 采用紫外分光光度计在 $\lambda=355 \text{ nm}$ 下测定吸附降解后TC溶液的浓度. 根据下式计算系统的去除率( $R, \%$ ):

$$R=(c_0-c_t)/c_0 \quad (1)$$

式中:  $c_t$ 表示目标污染物在特定反应时间( $t$ )下的浓度, 而 $c_0$ 表示其初始浓度. 为了测试催化剂的循环使用性能, 将每次反应后的催化剂用乙醇和水(50:50, 体积比)溶液离心洗涤3次, 并置于105 °C烘箱内烘干24 h, 用于下次反应. 环境因素试验的条件为: 催化剂用量为0.50 g/L, 盐酸四环素浓度为50 mg/L, 溶液初始pH值为7.0, 过一硫酸盐(PMS)用量为1 mmol/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

通过SEM和TEM对催化剂的形貌结构进行了表征. 图S1(见本文支持信息)中纯 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 显示出规则的块状颗粒, 说明 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 出现严重的团聚现象, 从SCF-30的SEM照片可以看出,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 颗粒成功负载在二氧化硅气凝胶表面, 且未出现团聚现象[图1(A)]. 对SCF-30材料进行了元素映射分析, 如图1(B)所示, 可以观察到Fe, Co, O元素均匀负载在二氧化硅气凝胶表面, 表明二氧化硅气凝胶作为载体对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 颗粒形成了有效的分散作用. 图1(C)和(D)为SCF-30的TEM照片, 可见 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 颗粒分散性良好, 尺寸为5 nm左右, 晶格条纹清晰可见, 晶面间距为0.210 nm, 对应 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (400)晶面<sup>[22]</sup>.

采用XRD对催化剂的组成成分和晶体结构进行了表征. 如图2所示,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 表现出明显的特征衍

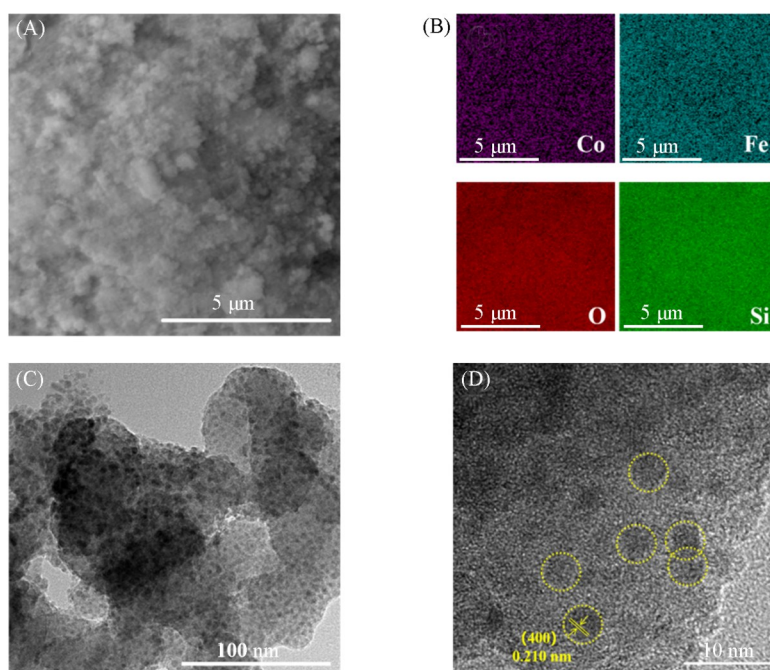


Fig. 1 SEM image of SCF-30(A), EDS image of SCF-30(B), TEM(C) and HRTEM(D) images of SCF-30

射峰, 并与  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的标准 PDF 卡片相对应<sup>[23]</sup>, 二氧化硅气凝胶在  $2\theta = 21.18^\circ$  处出现不定型宽峰, 而 SCF-30 在  $2\theta = 21.05^\circ$  和  $35.85^\circ$  处表现出 2 个特征衍射峰, 分别对应石英的 (101) 晶面和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的 (311) 晶面, 进一步表明  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的成功负载<sup>[24]</sup>. 图 S2(A) (见本文支持信息) 为不同负载量催化剂的 XRD 谱图, 从图中可以看出, 负载量在 20%~50% 内时, 在  $2\theta = 35.74^\circ$  处均表现出  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (311) 晶面的特征衍射峰. 而当负载量为 10% 时, 并未观察到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰, 这是由于  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  含量较低, 衍射信号强度较弱, 低于仪器检测阈值. 图 S2(B) 为不同煅烧温度下的 SCF 复合材料的 XRD 谱图, 可以看出, 随着煅烧温度的上升,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的晶体结构愈加明显, 说明煅烧温度在一定程度上会影响  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的形成, 但并未影响到材料的活化降解性能, 这可以归因于材料表面强有力的 Si—O 键, 有效抑制了材料的金属溶出, 对复合材料的稳定性有着至关重要的作用. 此外, 所有的 XRD 谱图中均未出现其它特征衍射峰, 表明无杂质生成.

分别对二氧化硅气凝胶、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和 SCF-30 复合材料进行了 FTIR 光谱测试, 从图 3 中可以看出, 三者都在  $3430\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 —OH 的伸缩振动, 在  $1625\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 —COO 的伸缩振动<sup>[25]</sup>, 而在  $1100$  和  $467\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰可归因于二氧化硅气凝胶中的 Si—O—Si 键<sup>[26]</sup>, 在  $802\text{ cm}^{-1}$  处的吸收

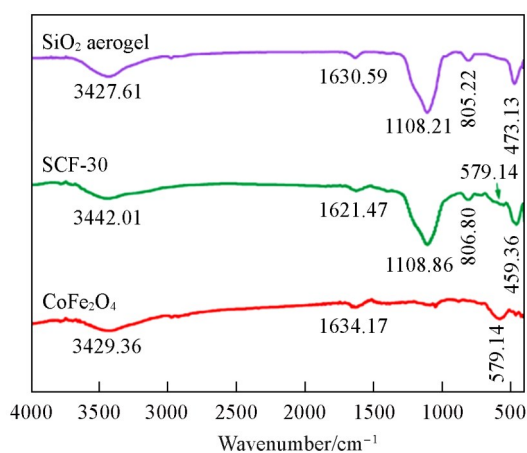
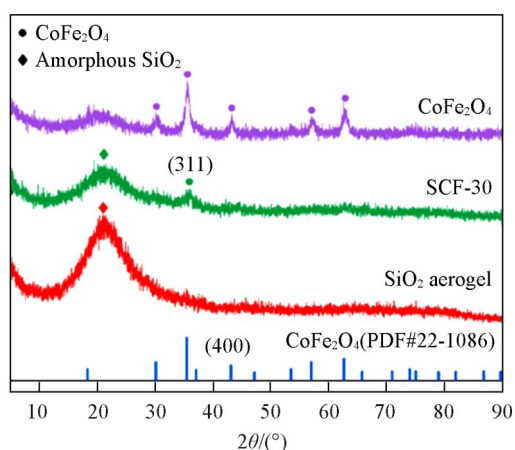


Fig. 2 XRD patterns of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , SCF-30 and  $\text{SiO}_2$  aerogels Fig. 3 FTIR spectra of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , SCF-30 and  $\text{SiO}_2$  aerogels

峰可以归因于二氧化硅气凝胶中杂质形成的Si—O—Al键<sup>[27]</sup>. 最后, 在579 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰可归因于复合材料中的Fe—O键, 表明了CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在二氧化硅气凝胶表面已成功负载<sup>[28]</sup>.

通过氮气吸附-脱附实验(BET)分析了催化剂的比表面积和孔径分布, 如图S3(A)和(B)与表S1(见本文支持信息)所示, SCF-30(192.312 m<sup>2</sup>/g)具有与二氧化硅气凝胶(197.205 m<sup>2</sup>/g)相似的比表面积, 表明SCF-30复合材料保留了二氧化硅气凝胶原有的多孔结构. 相较于二氧化硅气凝胶, SCF-30具有更高的孔体积和孔径, 这是由于CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的负载丰富了SCF-30的孔隙结构, 这增加了材料与底物接触的反应活性位点. 此外, 所有材料的等温线均呈现典型的IV型等温线, 并具有H<sub>3</sub>型回滞环, 表明所有的材料均为介孔材料<sup>[29]</sup>.

为了进一步对催化剂的元素状态进行分析, 对催化剂使用前后进行了XPS表征. XPS全谱如图S4(见本文支持信息)所示, 可以看出, SCF-30由Si, O, Fe和Co 4种元素构成. Si<sub>2p</sub> XPS谱图如图4(A)所示, 位于103.7 eV处的峰对应二氧化硅气凝胶Si—O键<sup>[30]</sup>, O<sub>1s</sub> XPS谱图如图4(B)所示, 在532.98 eV处存在1个显著的特征峰, 可以归因于非晶态氧(表面羟基和吸附氧)<sup>[31]</sup>. Co<sub>2p</sub> XPS谱图由2个自旋轨道双峰特征峰组成, 并伴随着复合卫星峰[图4(C)]. 位于781.03和785.18 eV处的峰可归因于Co<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, 而位于797.30 eV处的峰来自Co<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>. 此外, 位于789.40和805.80 eV处的峰代表了位于Co<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>和Co<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>边缘的2个卫星峰<sup>[32]</sup>. Fe<sub>2p</sub> XPS谱图由2个峰组成[图4(D)], Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>峰可解析为两部分(711.59 eV和714.56 eV), 而结合能约为725.56 eV处的峰对应于Fe<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>. 此外, 还有1个卫星峰值为719.80 eV<sup>[33]</sup>. 可以看出, 在使用前后, SCF-30复合材料的全谱中主要元素的峰值以及高分辨谱中Co和Fe的化学状态没有发生变化, 表现出极其优异的化学稳定性, 这与材料中Si—O—Si键紧密相关.

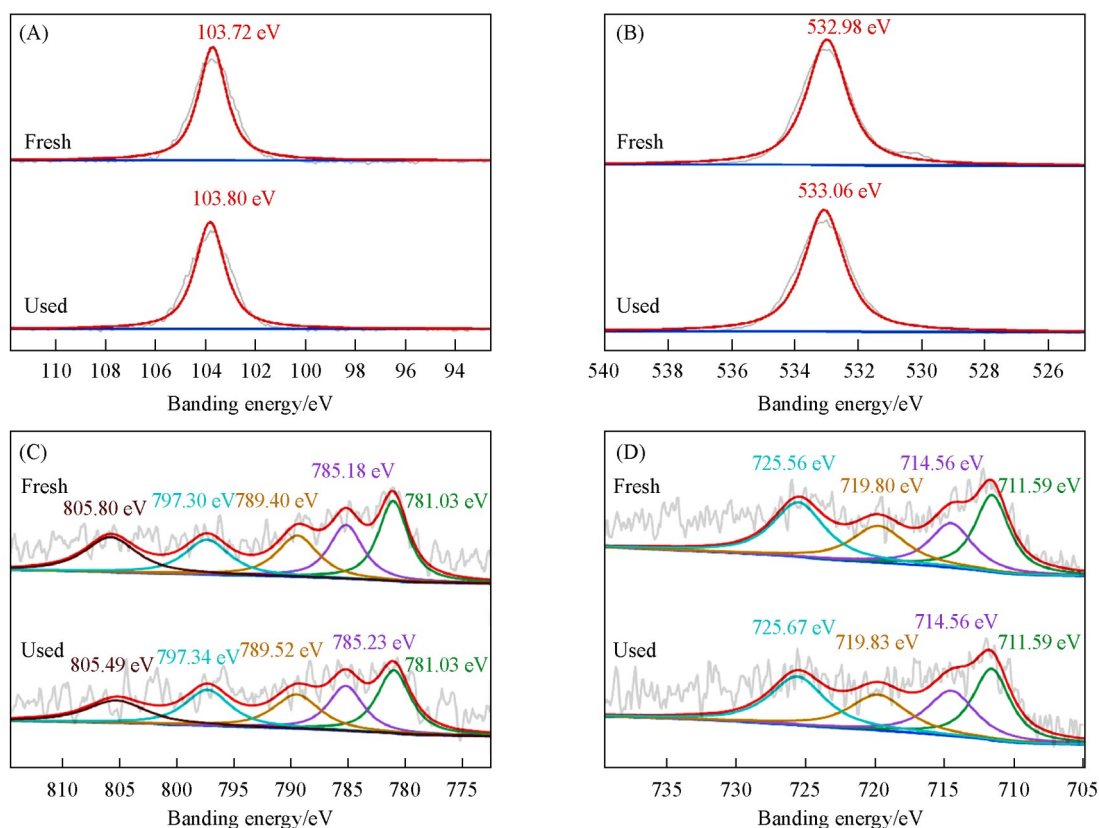


Fig. 4 XPS spectra of fresh and used SCF-30

(A) Si<sub>2p</sub>; (B) O<sub>1s</sub>; (C) Co<sub>2p</sub>; (D) Fe<sub>2p</sub>.

## 2.2 TC的降解性能

通过单因素实验, 探究了不同制备因素对复合材料的活化降解能力的影响. 图S5(A)(见本文支持信息)示出了不同负载量下SCF复合材料的性能, 在10%~30%的负载量范围内, SCF复合材料的降解

性能与负载量呈正相关,而随着负载量的进一步提升,由于 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的团聚和重叠,以及高负载导致的孔隙通道堵塞,影响了活化能力,活化降解效率降低. 煅烧温度对SCF复合材料的影响如图S5(B)所示,可以发现,煅烧温度对复合材料的活化降解性能几乎没有影响. 并确定了最终的制备条件为30%负载量,煅烧温度为 $500^\circ\text{C}$ .

图5(A)和(B)分别示出了不同TC体系的吸附降解曲线和去除率柱状图,可以发现,在加入PMS后,由于PMS的自分解作用,对TC具有一定的降解作用. 纯二氧化硅气凝胶在30 min内对100 mg/L TC溶液吸附降解效率为37.4%,而纯 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 材料在30 min内的降解效率为62.7%,表明纯 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 材料具有优异的活化降解能力. 而SCF-30复合材料在30 min内对TC的降解效率达到了78.1%,结果表明,在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 低负载的情况下,实现了对高浓度TC的高效率降解,表现出优异的活化降解性能. 这可以归于以下原因:(1)二氧化硅气凝胶作为载体,有效避免了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的团聚和堆叠;(2) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的负载为PMS的活化提供了更多的活性位点;(3)SCF-30具有大的比表面积和孔体积,可以促进TC分子的富集,提高降解效率.

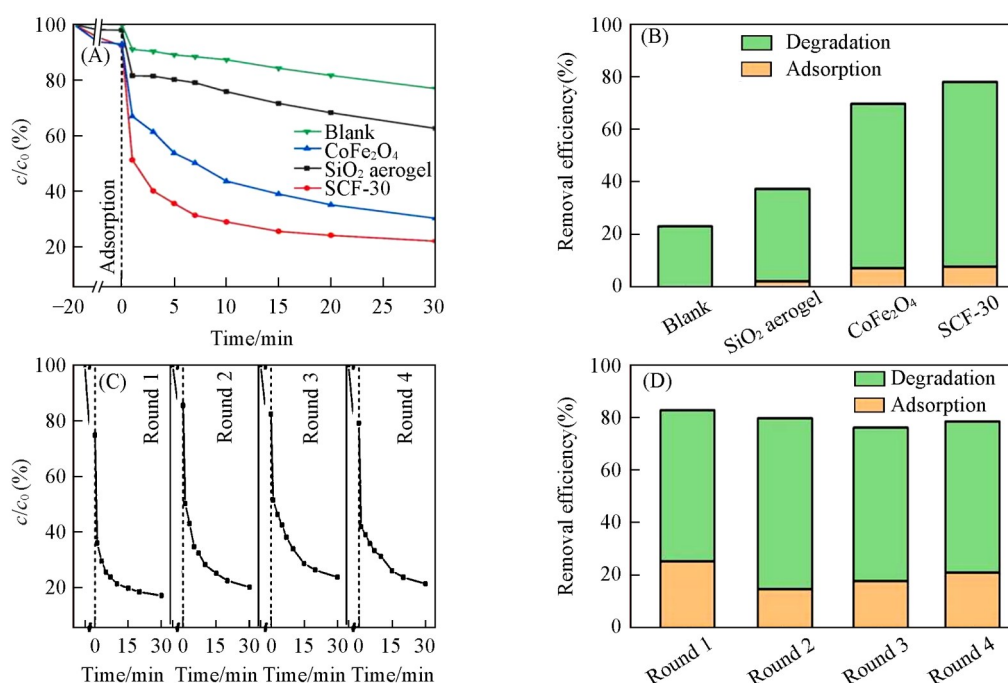


Fig. 5 Adsorption degradation curves of TC in different systems(A) and adsorption degradation bar chart(B), recovery adsorption degradation curve(C) and adsorption degradation bar chart(D) of SCF-30

为了评价催化剂的稳定性和可回收性,对SCF-30进行了回收重复实验,回收吸附降解曲线和柱状图分别如图5(C)和(D)所示. 可以看出,在进行4次回收重复实验后,SCF-30仍保持95%以上的降解效率,使用前后的XPS光谱也展现了SCF-30材料优异的化学稳定性. 复合材料表面与孔道内部的铁酸钴颗粒以固体形式参与反应,而非以离子态参与反应,避免了金属离子溶出造成二次污染,综上,催化PMS过程中SCF-30可作为一种稳定、有效且可重复使用的新型多相催化剂用于污染物的处理.

### 2.3 反应机理

为了深入研究反应过程中的活性物种,采用EPR确定了催化体系中可能存在的活性物质. 纯PMS和SCF-30/PMS的EPR谱图如图6(A)和(B)所示,使用DMPO和TMPO作为捕获剂,分别检测 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )<sup>[34]</sup>. 显然,PMS/DMPO和PMS/TMPO体系均没有出现特征峰,而在SCF-30/PMS/DMPO和SCF-30/PMS/TMPO中分别出现了显著的羟基自由基特征峰、硫酸根自由基特征峰和单线态氧特征峰,表明SCF-30/PMS体系活化PMS产生了丰富的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ . 值得注意的是,相较于1 min,在10 min后SCF-30/PMS/DMPO和SCF-30/PMS/TMPO体系中的特征峰强度进一步增强,说明体系内主要

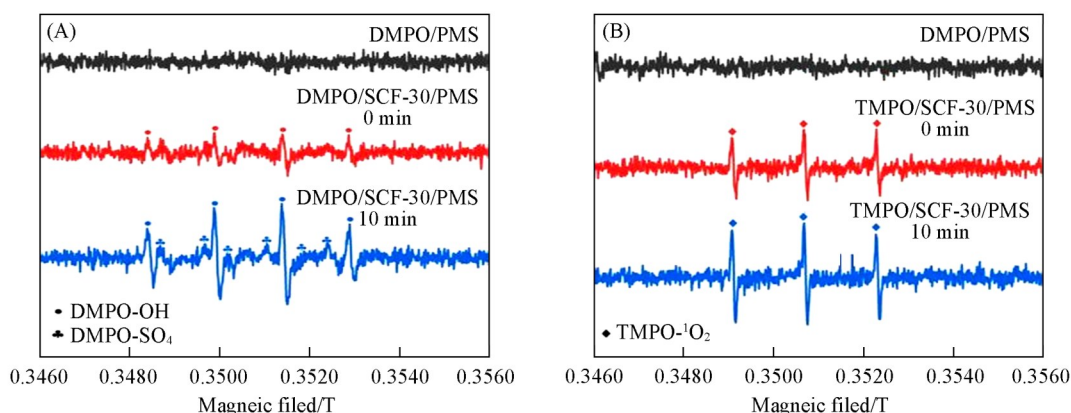
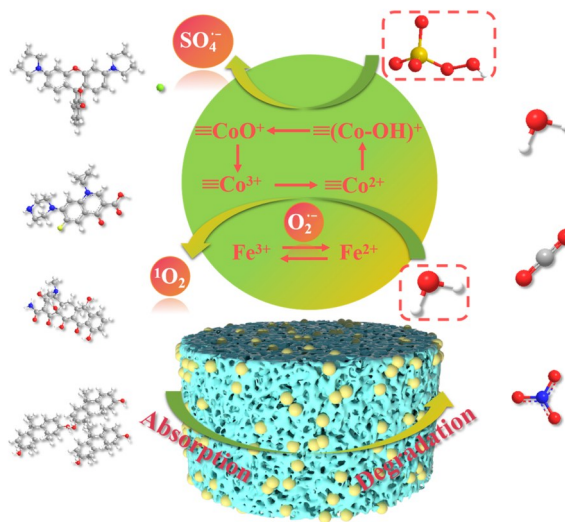


Fig. 6 EPR spectra of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$ (A) and  $^1\text{O}_2$ (B) of EMS and SCF-30/PMS

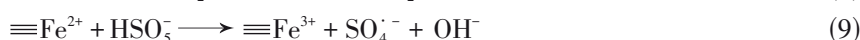
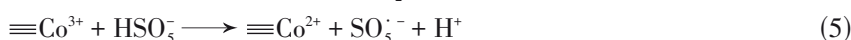
活性物质随时间进一步累积,有利于活化降解反应的持续进行.

此外,为了进一步确定反应过程中的活性物质种类,对 SCF-30/PMS 体系进行了自由基捕获实验.乙醇(EtOH)作为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的猝灭剂,选择叔丁醇(TBA)清除  $\cdot\text{OH}$ ,对苯醌(*p*-BQ)猝灭超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )选用 *L*-组氨酸(*L*-His)对  $^1\text{O}_2$  进行猝灭<sup>[35]</sup>.结果如图 S6(见本文支持信息)所示,加入叔丁醇后,降解性能无明显变化,说明  $\cdot\text{OH}$  不是反应的主要活性物质.而加入乙醇、*L*-组氨酸和对苯醌后,体系反应催化性能显著被抑制,说明  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  为催化反应中主要的活性基团.

根据上述的实验表征结果和以往的文献[36~38]报道,推测了 SCF-30/PMS 体系的活化降解机制(Scheme 1).首先,复合材料表面的  $\text{Co}^{2+}$  捕获水分子生成活化的羟基,在催化剂表面生成  $\equiv(\text{Co}-\text{OH})^+$ .然后  $\equiv(\text{Co}-\text{OH})^+$  与 PMS 进一步反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{CoO}^+$ ,  $\text{CoO}^+$  与  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{Co}^{3+}$ .此外,生成的  $\text{Co}^{3+}$  可以进一步与 PMS 反应,从而实现  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  之间的价态循环,如式(2)~式(5)所示<sup>[36]</sup>.另一方面, PMS 自分解产生  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  可以与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  反应生成  $\text{Fe}^{2+}$ ,同时,  $\text{Fe}^{2+}$  可以与 PMS 反应,实现  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  之间的价态循环[如式(6)~式(9)]<sup>[37]</sup>.而  $^1\text{O}_2$  主要是由于  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  与水反应产生[式(10)和式(11)]<sup>[38]</sup>.在各种活性物质的共同作用下, SCF-30/PMS 体系实现了对 TC 的高效降解[式(12)].最后,通过高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)分析了 SCF-30/PMS 体系的降解中间体(表 S2,见本文支持信息),并进一步推测了可能存在的降解和转化途径,如图 S7(见本文支持信息)所示, TC 分子在经过一系列去甲基化,开环氧化,羟基化和羧化反应后,最后,小分子化合物被矿化成无机离子,如二氧化碳、水、 $\text{NO}_3^-$  以及  $\text{NH}_4^+$ .



Scheme 1 Possible mechanism of SCF-30/PMS system





## 2.4 环境因素的影响

在实际应用前,为了更全面评价不同环境因素对SCF-30催化性能的影响,研究了催化剂用量、PMS用量、TC浓度、环境pH值、环境无机阴离子和不同污染物对PMS催化降解性能的影响.如图S8(A)(见本文支持信息)所示.随着TC浓度的上升,体系中的PMS分子消耗速率提高,降解效率逐渐降低.但在高浓度TC(150 mg/L)下,SCF-30仍保持高效的降解效率(70.9%).催化剂用量和PMS用量对SCF-30/PMS体系降解效率的影响如图S8(B)和(C)所示,当催化剂用量从0.1 g/L提升至0.5 g/L后,TC降解效率显著提高.然而当催化剂用量进一步提高时,并没有导致降解效率较大的变化,这可能是由于过量催化剂引起的遮荫效应和清除效应<sup>[39]</sup>.此外,当PMS添加量提高时,TC降解速率提高,这可以归因于更多的PMS分子被激活.

在SCF-30/PMS体系中,TC降解效率与反应初始pH值密切相关.从图S9(B)和(D)(见本文支持信息)中可以看出,当pH在3~11的范围内时,SCF-30能保持优异的催化降解性能.在酸性条件下,TC降解速率略有下降,而在碱性条件下,复合材料表现出更加优越的降解速率.推测在碱性条件下,降解速率提高的原因如下:(1)pH会影响PMS分子的分解和存在形式,HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>主要存在于酸性和中性体系中,而在碱性条件下(pH>9.4),HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>会转化为SO<sub>5</sub><sup>2-</sup><sup>[40]</sup>.(2)TC分子在不同pH下以不同的形式存在,在pH环境为碱性时,TC分子以TC<sup>2-</sup>形式存在<sup>[39]</sup>.(3)在中性和弱碱性环境中,SCF-30复合材料的表面带正电荷,可以有效地吸附带负电荷的HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/SO<sub>5</sub><sup>2-</sup>和TC<sup>2-</sup>分子<sup>[39]</sup>.此外,研究了无机阴离子(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)对SCF-30/PMS体系降解TC的影响如图S9(A)和(C)所示.结果表明,在不同阴离子干扰的情况下,SCF-30/PMS体系仍能保持优异的降解性能.针对不同污染物(BPA, CIP, RhB, TC)也进行了研究(图S10,见本文支持信息),发现SCF-30对TC, RhB和CIP均表现出优异的降解性能,而对BPA的降解效果不佳.由此可见,SCF-30复合材料具有优越的环境适应力和稳定性,并且具有广泛的pH耐受性,其具有良好的实际应用价值.

## 3 结 论

以二氧化硅气凝胶为载体负载CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料,制备了一种新型的PMS活化材料SiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合材料(SCF).探究了负载量和煅烧温度对其活化性能的影响,确定了最优的制备条件为30%负载量和500 °C煅烧温度. SCF-30在低负载情况下实现了对TC的高效降解,30 min内对50 mg/L TC溶液的去除率达到84.79%.在活化降解过程中,SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和<sup>1</sup>O<sub>2</sub>起到了关键作用,由此推测可能存在的活化降解机制.此外,SCF-30具有极强的稳定性和pH耐受性,在4次循环回收实验和广泛的pH范围内,SCF-30均能保持高效的降解能力.最后基于检测到的中间体,提出了TC的潜在降解途径.本研究为合成一种兼具pH耐受性和稳定性的载体型PMS活化剂提供了新的思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250107>.

## 参 考 文 献

- [1] Gaur N., Narasimhulu K., PydiSetty Y., *J. Clean. Prod.*, **2018**, *198*, 1602—1631
- [2] Nadal M., Marquès M., Mari M., Domingo J. L., *Environ. Res.*, **2015**, *143*, 177—185
- [3] Yang Y., Zhang X., Jiang J., Han J., Li W., Li X., Leung M. Y., Snyder S. A., Alvarez P. J. J., *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, *56*(1), 13—29
- [4] Akhtar A. B. T., Naseem S., Yasar A., Naseem Z., *Environmental Pollution and Remediation*, World Publishing Corporation, Beijing, **2021**, 213—246
- [5] Mangla D., Sharma A., Ikram S., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *425*, 127946
- [6] Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D. X., Meng D., *Sci. Total Environ.*, **2019**, *670*, 110—121
- [7] Giannakis S., Lin K. Y. A., Ghanbari F., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *406*, 127083

- [ 8 ] Kohantorabi M., Moussavi G., Giannakis S., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *411*, 127957
- [ 9 ] Liu X., He S., Yang Y., Yao B., Tang Y. F., Luo L., Zhi D., Wan Z. H., Wang L., Zhou Y. Y., *Environ. Res.*, **2021**, *200*, 111371
- [ 10 ] Zhu Y., Zhu R., Xi F., Zhu J. X., Zhu G. Q., He H. P., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *255*, 117739
- [ 11 ] Liu Y., Zhao Y., Wang J., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *404*, 124191
- [ 12 ] Guan C., Jiang J., Pang S., Zhou Y., Gao Y., Li J., Wang Z., *Water Res.*, **2020**, *176*, 115725
- [ 13 ] Peng X., Wu J., Zhao Z., Wang X., Dai H. L., Xu L., Xu G. P., Jian Y., Hu F. P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *427*, 130803
- [ 14 ] Ding C., Xiao S., Lin Y., Yu P., Zhong M., Yang L. H., Wang H., Su L., Liao C. J., Zhou Y. Y., Deng Y. C., Gong D. X., *Chem. Eng. J.*, **2019**, *360*, 104—114
- [ 15 ] Wu Z., Wang Y., Xiong Z., Ao Z. M., Pu S. Y., Yao G., Lai B., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *277*, 119136
- [ 16 ] Jiang H., Hu Z., Ouyang Y., Ji X. D., Hu X., Li T. T., Ouyang K., Wang P., Wang H., Hu X. J., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *326*, 124842
- [ 17 ] Tu J. W., Li Y., Chen L., Miao W., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *253*, 127347
- [ 18 ] Wang J., Lv H., Tong X., Ren W., Shen Y., Lu L., Zhang Y., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *459*, 132334
- [ 19 ] Qi Y., Fan H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*, 776—785
- [ 20 ] Zhao S., Siqueira G., Drdova S., Norris D., Ubert C., Bonnin A., Galmarini S., Ganobjak M., Pan Z. Y., Brunner S., Nyström G., Wang J., Koebel M. M., Malfait W. J., *Nature*, **2020**, *584*(7821), 387—392
- [ 21 ] Görmez Ö., *J. Mater. Sci.*, **2024**, *59*(27), 12793—12811
- [ 22 ] Jia C., Wu Y., Xu L., Han S. G., Gan L., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *612*, 155880
- [ 23 ] Fitriyanti E., Purnama B., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2017**, *909*(1), 012010
- [ 24 ] Sun Z. M., Bai C. H., Zheng S. L., Yang X. P., Frost R. L., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, *458*, 103—110
- [ 25 ] Yang Z., Li Y., Zhang X., Cui X. D., He S., Liang H., Ding A., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *384*, 123319
- [ 26 ] Cheng M. B., Ma Y. Q., Wang G. L., Hu P. Y., Wang J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *497*, 154948
- [ 27 ] Sun Z. M., Yao G. Y., Xue Y. L., Sun W., Zheng S. L., *Part. Sci. Technol.*, **2017**, *35*(4), 379—386
- [ 28 ] Deng J., Shao Y., Gao N., Tan C. Q., Zhou S. Q., Hu X. H., *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *262*, 836—844
- [ 29 ] Baldovino-Medrano V. G., Niño-Celis V., Isaacs G. R., *J. Chem. Eng. Data*, **2023**, *68*(9), 2512—2528
- [ 30 ] Aqeel T., Greer H. F., *Crystals*, **2020**, *10*(6), 549
- [ 31 ] Shi C. J., Fan Y. H., Zhang Z. Y., Deng X. Q., Yu J. X., Zhou H. X., Meng F. N., Feng J. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, *652*, 159293
- [ 32 ] Li J., Xu M., Yao G., Lai B., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *348*, 1012—1024
- [ 33 ] Bao Y., Lim T. T., Wang R., Webster R. D., Hu X., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *343*, 737—747
- [ 34 ] Li Y., Ma S., Xu S., Fu H. C., Li Z. Q., Li K., Sheng K., Du J. G., Lu X., Li X. H., Liu S. L., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *387*, 124094
- [ 35 ] Yang S., Qiu X., Xi P., Dzakpasu M., Wang X. C., Zhang Q. H., Zhang L., Yang L., Ding D. H., Wang W. D., Wu K., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *353*, 329—339
- [ 36 ] Liu M., Ma S., Zhao H., Lu H., Yang J., Tang S., Gao S. Y., Yang F., *J. Alloys Compd.*, **2023**, *949*, 169901
- [ 37 ] Zhang M., Li Y., Yang B., Su Y. L., Xu J., Deng J. J., Zhou T. S., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *306*, 122566
- [ 38 ] Dong X. B., Ren B. X., Sun Z. M., Li C. Q., Zhang X. W., Kong M. H., Zheng S. L., Dionysiou D. D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *253*, 206—217
- [ 39 ] Tan X., Liu S., Liu Y., Gu Y. L., Zeng G. M., Cai X. X., Yan Z. L., Yang C. P., Hu X. J., Chen B., *Sci. Rep.*, **2016**, *6*(1), 39691
- [ 40 ] Yu H., Gu L., Chen L., Wen H. F., Zhang D. F., Tao H., *Bioresour. Technol.*, **2020**, *316*, 123971

(Ed.: F, K, S)