

钴(II)@磷酸锆复合物的制备及催化 过一硫酸盐降解藏红T的性质

侯晴梓, 王克菁, 李春闯, 邵倩, 郝海军, 徐庆红

(北京化工大学化学学院, 北京 100029)

摘要 以骨架含有1,4,7,10-四氮杂环的磷酸锆ZrDP(由1,4,7,10-四磷酸亚甲基-1,4,7,10-四氮杂环十二烷与Zr⁴⁺在酸性水溶液中反应得到)为载体,通过配位作用合成了一种Co²⁺负载型催化剂TTFA@Co²⁺@ZrDP(TTFA: 2-噻吩甲酰三氟丙酮),并将该催化剂用于催化过一硫酸盐氧化降解藏红T反应.研究发现,TTFA@Co²⁺@ZrDP的催化活性与其尺寸大小和负载的Co²⁺含量及分散度密切相关.配体TTFA能够促进催化反应过程中电子的转移,提升催化活性中心Co²⁺的催化能力.在一定条件下,TTFA@Co²⁺@ZrDP催化过一硫酸盐氧化藏红T的降解率达到100%,且催化剂具有良好的重复利用性.

关键词 磷酸锆; 藏红T; 过一硫酸盐; 降解

中图分类号 O643; O647.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250240

Preparation of Co²⁺@Zirconium-phosphonate Composite and Its Catalytic Properties on Degradation of Safranin T

HOU Qingzi, WANG Kejing, LI Chunchuang, SHAO Qian, HAO Haijun*, XU Qinghong*

(School of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract A kind of composite catalyst TTFA@Co²⁺@ZrDP was prepared by coordination among Co²⁺, ZrDP (a kind of zirconium phosphonate with 1,4,7,10-tetraazaheterocyclic ring in skeleton) as carrier and TTFA (2-thiophene formyl trifluoroacetone) as chelating ligand. The catalytic activity of the composite was studied in the oxidation degradation reaction of safranin T in the presence of peroxymonosulfate as oxidant. The results indicate that the catalytic activity of TTFA@Co²⁺@ZrDP is closely related to its particle size, the content and dispersion of Co²⁺ supported, and TTFA is found to promote the transfer of electrons during the catalytic reaction and enhance the catalytic ability of the Co²⁺. 100% of Safranin T could be degraded by TTFA@Co²⁺@ZrDP under certain conditions in the presence of peroxymonosulfate and the catalyst has good reusability.

Keywords Zirconium phosphonate; Safranin T; Peroxymonosulfate; Degradation

磷酸锆是近20年来迅速发展起来的一类多功能材料,其分子式可以表示为Zr(O₃PR)₂(R是在磷酸锆层板或骨架上连接的有机基团),由于R基团的种类多样,该类复合材料的性质也多种多样,应用领域多,前景也十分广阔.由于有机基团或骨架的引入,使材料的比表面积比纯无机磷酸锆有了很大提升.在磷酸锆类材料的结构中,具有强极性和配位功能官能团的存在,使磷酸锆极易与金属离子、有机小分子等发生作用,从而为功能材料的制备打下良好基础.如,3,4-二苯环-21冠7钠盐与磷酸锆交

收稿日期: 2025-08-31. 网络首发日期: 2025-09-25.

联系人简介: 徐庆红,男,博士,教授,主要从事无机多孔材料的合成及功能化方面的研究. E-mail: xuqh@mail.buct.edu.cn

郝海军,男,博士,副教授,主要从事烯烃聚合催化剂合成方面的研究. E-mail: hjhao@mail.buct.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U1362113)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.U1362113).

联后的复合材料对放射性铯离子具有极强的吸附性能,已经应用于核废液的处理^[1]. 磷酸锆与某些金属离子或非金属离子结合后的复合材料具有优异的催化功能,广泛地应用于催化苯甲醇氧化^[2]、工业废水中染料的降解^[3]、尿素醚(Urthane)的加氢合成反应^[4]等. 另外,磷酸锆是一类性能优异的载体材料^[5],可以用作药物分子和酶分子的载体,从而制备释放药物^[6]和有效提高酶的催化活性及拓宽催化温度范围^[7];将血红蛋白通过电化学法沉积在磷酸锆表面,能够制备得到性能良好的生物传感器,检测低浓度过氧化氢^[8];磷酸锆与钛酸的结合可显著改变二氧化钛的光催化性能^[9,10].

印染行业历史悠久,其生产过程产生大量染料废水,如果这些染料废水未经处理而直接排放,会对自然环境乃至人类造成严重危害^[11,12]. 目前,处理染料废水常用的方法有吸附^[13]、膜分离^[14]等物理方法,也有传统氧化和高级氧化工艺(APOs)等化学方法^[15]. 相较于传统氧化反应技术,高级氧化技术更为绿色高效,其分为基于羟基自由基和基于硫酸根自由基的两类氧化技术. 与羟基自由基氧化相比,由于硫酸根自由基(SO₄^{•-})的氧化性更强、半衰期更长、与有机物接触时间更长,因此基于硫酸根自由基的高级氧化工艺对有机物的降解效率更高^[16]. 产生SO₄^{•-}最常用的试剂是过一硫酸盐(PMS),但PMS直接氧化有机物速率较慢,需向体系中加入催化剂加速反应的进行. 在所有过渡金属中,Co²⁺对PMS氧化有机物催化活性最强^[17],但Co²⁺需要负载于载体上使用,才能充分发挥其催化性能. 藏红T是一种常见的有机染料,在生物和纺织品染色方面具有很好的染色效果^[18]. 由于藏红T难降解、性质稳定,处理印染废水中的藏红T是一个非常棘手的问题. 本文以一种三维磷酸锆ZrDP[ZrDP是由1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四亚甲基磷酸(DOTMP)与Zr⁴⁺在酸性水溶液中合成得到的]为主体材料^[2],将Co²⁺固载于主体材料骨架上,并引入2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTFA)与Co²⁺进行深度配位,得到一种新型的催化剂TTFA@Co²⁺@ZrDP,并研究了复合催化剂对PMS氧化降解藏红T的催化效率.

1 实验部分

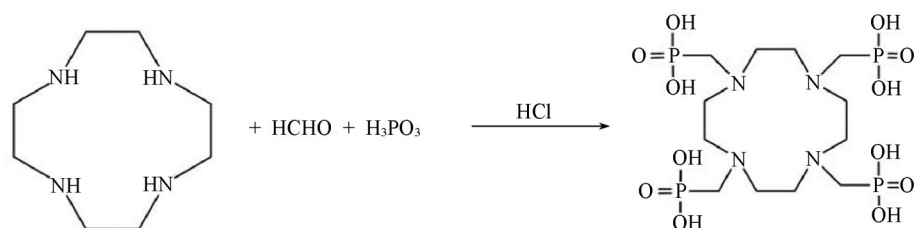
1.1 试剂与仪器

1,4,7,10-四氮杂环十二烷(C₈H₂₀N₄)、八水合氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、藏红T(C₂₀H₁₉ClN₄)、2-噻吩甲酰三氟丙酮(C₄H₃F₃O₂, TTFA)、过硫酸氢钾(KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄)、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、乙醇(CH₃CH₂OH)、甲醇(CH₃OH)、异丙醇(C₃H₈OH)、对苯醌(C₆H₄O₂)和组氨酸(C₆H₉N₃O₂),分析纯,购于上海阿拉丁化学试剂有限公司;丙酮(CH₃COCH₃)和氢氟酸(HF),分析纯,购自北京化工厂;盐酸(HCl),分析纯,购自北京市通广精细公司;多聚甲醛[(CH₂O)_n],分析纯,购自福晨(天津)化学试剂有限公司;亚磷酸(H₃PO₃),分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP)和2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO),分析纯,上海麦克林试剂有限公司;去离子水(电阻率为15.0~18.2 MΩ·cm).

J-3010高分辨透射电子显微镜(TEM),日本Hitachi公司;S-4700扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线光谱仪(EDS),日本电子株式会社;J-3010 X射线光电子能谱仪(XPS)和UV-3600紫外-可见光谱分光光谱仪(UV-Vis),日本岛津公司;Bruker Vector-22红外光谱分析仪(FIR)、D8 Advance X射线衍射仪(XPS)和E500-10/12电子顺磁共振波谱仪(EPR),德国Bruker光谱仪器公司;MULTI N-C3100总有机碳分析仪(TOC),德国耶拿公司;XRF-800型X射线荧光光谱仪(XRF),日本岛津公司.

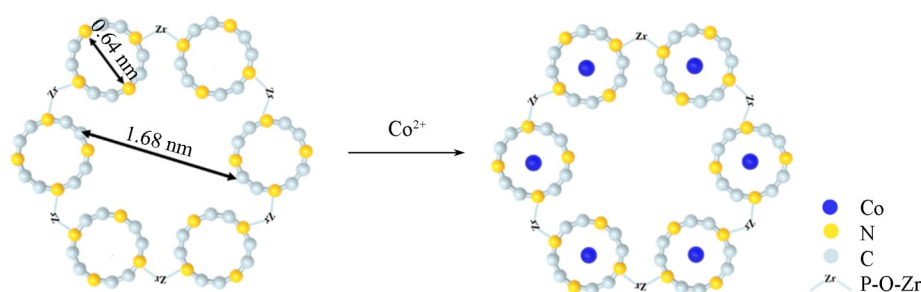
1.2 实验过程

1.2.1 磷酸的合成 参考文献[19]方法,将1.00 g 1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Cyclen)和4.00 g 亚磷酸溶于5.0 mL 6.0 mol/L 盐酸中. 在120 °C下,1.0 h内将1.00 g 多聚甲醛分批加入到上述溶液中,然后继续加热2 h,得到红褐色黏稠液体. 经冷却后,将黏稠液体依次分别用一定体积的去离子水、去离子水和丙酮混合物(体积比约为1:1)以及丙酮洗涤. 将洗涤后的液体加入无水乙醇中进行重结晶,最终得到白色粉末状固体,即为1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四亚甲基磷酸,命名为DOTMP. 质量为2.42 g,产率为76.42%. 合成过程见Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic process diagram of DOTMP

1.2.2 磷酸锆的合成 参考文献[2]方法, 分别将0.50 g DOTMP和0.75 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于20.0 mL去离子水中. 向 ZrOCl_2 溶液中加入2.0 mL氢氟酸. 在搅拌下将含 Zr^{4+} 水溶液逐滴滴加到DOTMP溶液中. 滴加完毕后, 反应液于70 °C下加热反应12 h, 然后经过滤、洗涤、干燥, 得到白色粉末, 即为ZrDP, 质量为1.03 g. ZrDP的合成过程及ZrDP和 $\text{Co}^{2+}@\text{ZrDP}$ 基本骨架结构如Scheme 2所示.



Scheme 2 Schematic diagram of the basic skeleton structure of ZrDP

1.2.3 催化剂 $\text{Co}^{2+}@\text{ZrDP}$ 的制备 分别将0.50 g DOTMP和0.75 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于20.0 mL去离子水中. 向 ZrOCl_2 溶液中加入2.0 mL氢氟酸; 向DOTMP溶液中加入11.64 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 并使其溶解. 将 ZrOCl_2 溶液加入到磷酸与 Co^{2+} 的混合溶液中, 在70 °C下加热反应12 h. 然后过滤、洗涤、干燥, 得到粉色粉末, 命名为 $\text{Co}^{2+}@\text{ZrDP}$.

1.2.4 TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$ 的制备 将0.50 g DOTMP和0.22 g 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTFA)均匀分散于无水乙醇中, 然后将上述溶液加入到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液中(11.64 g硝酸钴溶于20.0 mL无水乙醇中). 将混合体系于70 °C下加热反应6 h后, 过滤、洗涤、干燥, 得到紫色粉末, 命名为TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$.

1.2.5 复合催化剂的制备 将0.50 g TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$ 和0.75 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于20.0 mL去离子水中. 向 ZrOCl_2 溶液中加入2.0 mL氢氟酸. 将含 Zr^{4+} 和氢氟酸的水溶液逐滴加入TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$ 溶液中. 滴加完毕后, 将混合体系于70 °C下加热反应12 h后, 过滤、洗涤、干燥, 得到粉色粉末, 命名为TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{ZrDP}$ -1.

将0.50 g TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$ 和0.75 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于20.0 mL无水乙醇中. 向 ZrOCl_2 乙醇溶液中加入2.0 mL氢氟酸. 将含 Zr^{4+} 和氢氟酸的乙醇溶液逐滴加入TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{DOTMP}$ 乙醇溶液中. 滴加完毕后, 将混合体系于70 °C下加热回流反应12 h后, 过滤、洗涤、干燥, 得到蓝紫色粉末, 命名为TTFA@ $\text{Co}^{2+}@\text{ZrDP}$ -2.

1.2.6 ZrDP负载 Co^{2+} 复合催化剂催化PMS降解藏红T实验 取250 mL 100 mg/L的藏红T水溶液(由藏红T溶解于去离子水中得到)若干份, 分别在不同催化剂、不同PMS用量、不同pH值以及不同温度下, 对藏红T溶液进行降解. 将降解后的溶液过滤, 使用紫外-可见分光光度计测试滤液的吸光度, 探究催化剂的降解效率.

用紫外-可见分光光度计对100 mg/L藏红T溶液在400~600 nm波长范围内的吸光度进行测试, 结果如图S1(A)(见本文支持信息)所示. 由此得到藏红T在水中的最大吸收波长为554 nm.

配制浓度分别为20, 40, 60, 80和100 mg/L的藏红T溶液, 在554 nm处测定各溶液的吸光度, 绘制吸光度与藏红T溶液浓度的标准曲线, 如图S1(A)所示. 由图可见, 藏红T溶液的浓度和吸光度之间

呈线性关系. 通过测定藏红T溶液在 554 nm 处的吸光度数值, 可通过公式 $\gamma = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ (其中, A_0 为初始藏红T溶液在 554 nm 处的吸光度值, A_t 为降解后藏红T溶液在 554 nm 处的吸光度值, γ 为藏红T溶液的降解率) 计算出藏红T溶液的降解率.

2 结果与讨论

2.1 合成材料的表征

由图 1 可见, ZrDP, Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1 以及 TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 4 种材料均呈微球形, 这些微球由大量薄片堆积而成. ZrDP 微球直径约为 500 nm [图 1(A)], 这与文献[2]报道结果一致; Co^{2+} @ZrDP 微球直径约为 100~200 nm [图 1(B)]; TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1 微形貌与 ZrDP 的相似, 微球直径约为 200 nm [图 1(C)]; TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 微球的直径最小, 约为 50~100 nm [图 1(D)].

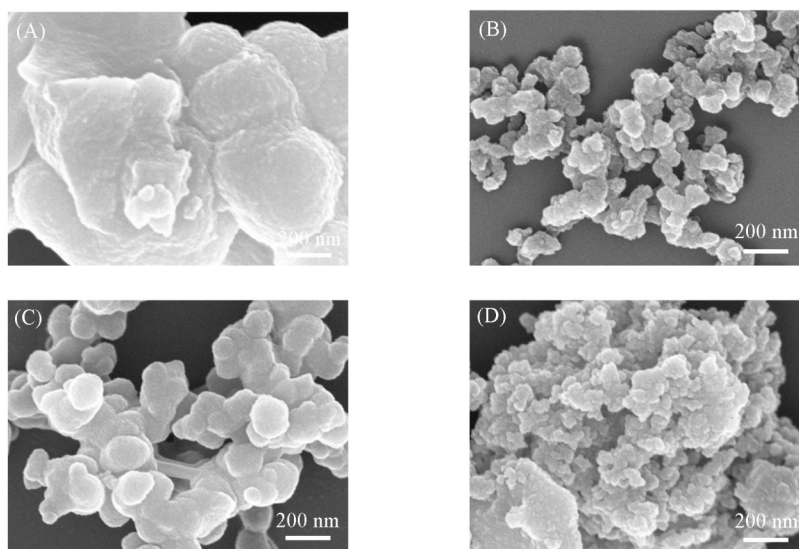


Fig. 1 SEM images of ZrDP(A), Co^{2+} @ZrDP(B), TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1(C) and TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2(D)

X 射线荧光光谱仪(XRF)分析结果表明, Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1 以及 TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 中 Co 元素质量分数占比分别为 1.12%, 3.38% 和 3.53%, 其中 TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 中 Co 元素的含量最高(各元素在样品 TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 中的分布图见本文支持信息图 S2).

FTIR 吸收光谱(图 2, 以 TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 为例, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1 具有类似结果)表明, 由于 Co^{2+} 的强配位作用, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 中 C=O 的红外吸收峰由 TTFA 分子中的 1649 cm^{-1} 蓝移至

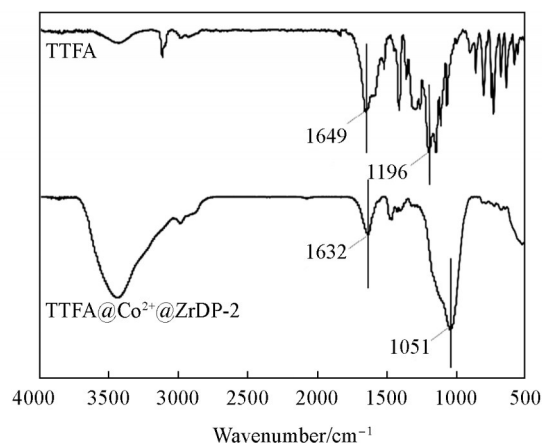


Fig. 2 FTIR spectra of TTFA and TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2

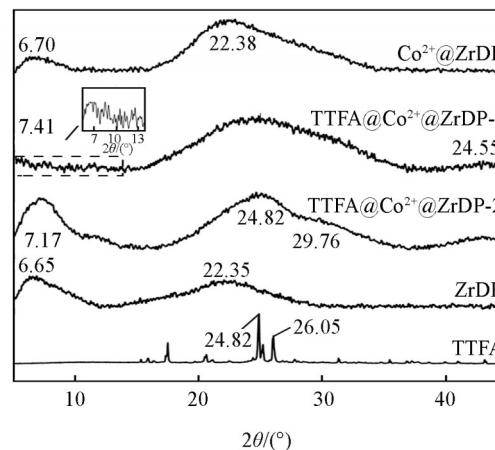


Fig. 3 XRD patterns of TTFA, ZrDP, Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1 and TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2

1632 cm^{-1} 处. 1051 cm^{-1} 处的P—O—Zr键强吸收表明, TTFA与 Co^{2+} @ZrDP中的 Co^{2+} 进一步配位后, ZrDP基本骨架结构没有发生大的变化.

XRD谱图(图3)表明, 由于受到TTFA在 $2\theta=24.84^\circ$ 和 26.05° 处强衍射的影响, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2在 $2\theta=20^\circ\sim 35^\circ$ 之间出现宽的衍射峰; Co^{2+} @ZrDP则保留了ZrDP在 $2\theta=22.35^\circ$ 处的衍射特征. Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1在小角度 $2\theta=6^\circ\sim 7^\circ$ 范围内均出现了晶面衍射(由于在大角度上的衍射峰太强, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1在此角度范围内的衍射强度被压制, 变得不明显), 说明 Co^{2+} 的配位和TTFA与 Co^{2+} @ZrDP的深度配位对ZrDP中的微孔存在没有太大影响.

XPS谱图(图4)分析结果表明, 由于受 Co^{2+} 配位作用以及与 Co^{2+} 配位的TTFA影响, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2中 N_{1s} 两种电子结合能态(在N—C和N—C—P键中)由ZrDP中的398.68和401.33 eV分别升高至399.18和401.78 eV, 发生了明显的红移现象; Co_{2p} 轨道两种电子结合能由配位前798.81和782.19 eV[在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中]红移至配位后800.14和782.87 eV处. 如果 Co^{2+} 仅与ZrDP骨架上的N元素进行配位, 次外层2p轨道的电子结合能将降低^[3], 但由于受到TTFA配体中3个氟原子强吸电子效应的影响, 出现了相反的结果.

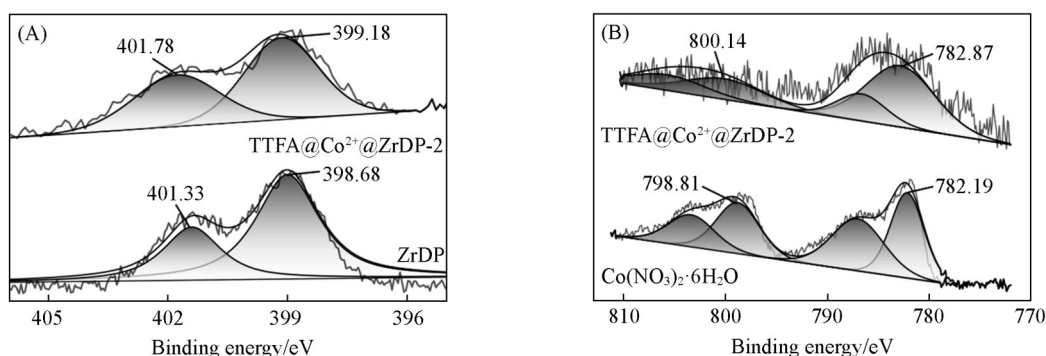


Fig. 4 XPS spectra of N_{1s} in ZrDP and TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2(A) and Co_{2p} in TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

氮气吸附-脱附曲线(图5)表明, Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2具有II型和IV型氮气吸附-脱附曲线特征^[2]和H3型回滞环, 在高压区未出现明显的饱和吸附平台, 说明材料内部存在大量由片层堆积而成的狭缝状介孔和大孔. 与ZrDP不同的是, 3种材料的氮气吸附-脱附曲线中并未出现H4型回滞环, 说明原ZrDP中的微孔特征变弱^[2].

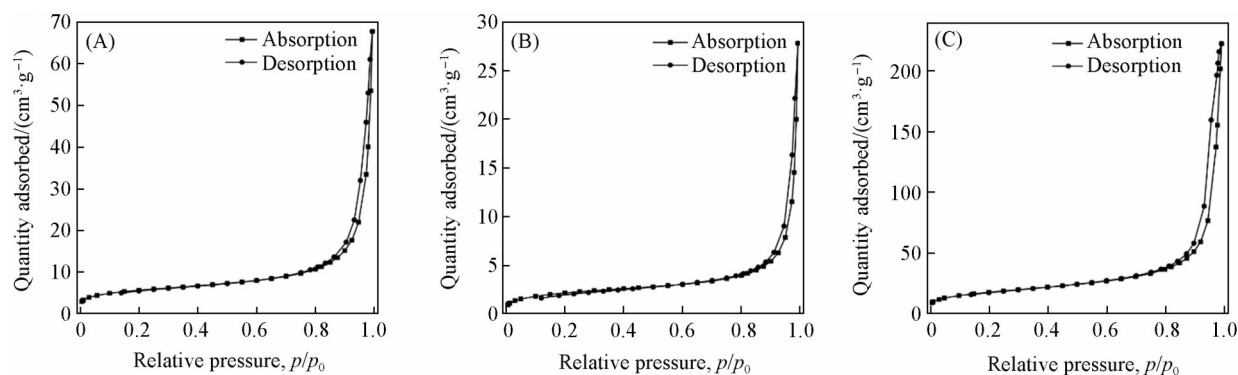


Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of Co^{2+} @ZrDP(A), TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1(B) and TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2(C)

Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2的孔径分布分别如图6(A)~(C)所示, 其比表面积、孔容、平均孔径数值列于表1中. 与ZrDP相比^[2], 3种材料中并未出现0.64和1.68 nm的微孔, 这与氮气吸附-脱附曲线结果相吻合. Co^{2+} @ZrDP, TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2均出现30 nm左右的堆积孔. Co^{2+} @ZrDP和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2内部同时存在3~5 nm的介孔, 但在

TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 内部没有发现介孔,可能是由于其粒径较大(图6)造成的.在3种催化剂材料中,TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 因其粒径最小,比表面积和孔容均最大.

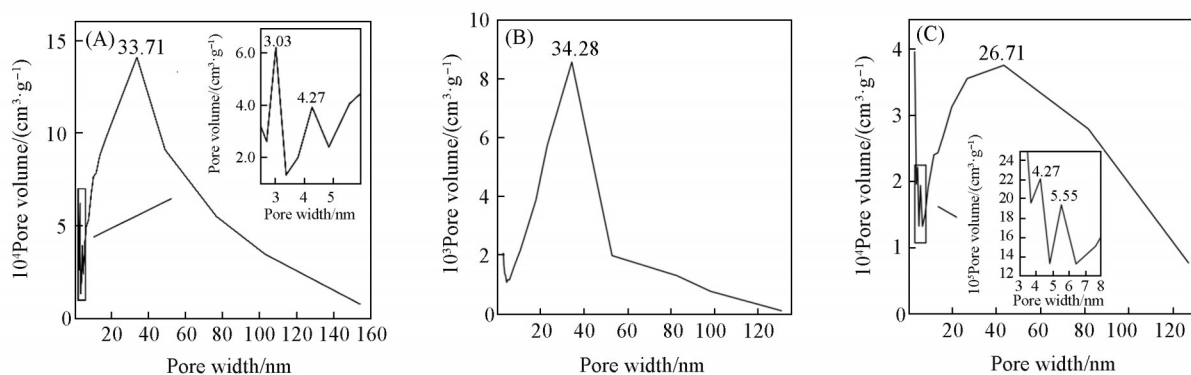


Fig. 6 Pore size distributions of Co²⁺@ZrDP(A), TTFA@Co²⁺@ZrDP-1(B) and TTFA@Co²⁺@ZrDP-2(C)

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of Co²⁺@ZrDP, TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 and TTFA@Co²⁺@ZrDP-2

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size/nm
Co ²⁺ @ZrDP	19.6815	0.1018	1.5954
TTFA@Co ²⁺ @ZrDP-1	7.7243	0.0425	1.3144
TTFA@Co ²⁺ @ZrDP-2	63.5164	0.3362	1.5519

2.2 合成材料催化PMS降解藏红T的性能

2.2.1 反应时间变化对催化反应结果的影响 将100 mg ZrDP, CoO, Co₃O₄, Co²⁺@ZrDP, TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 以及 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 分别加入6份初始pH为5.5、体积为250 mL、浓度为100 mg/L的藏红T溶液中,搅拌混合均匀;同时设置1份未投入催化剂、初始pH为5.5、体积为250 mL、浓度为100 mg/L的藏红T溶液.然后分别向上述混合体系中加入100 mg PMS,于室温下进行降解反应.每隔5 min取样,过滤,测试滤液在554 nm处的吸光度值.

从降解率曲线[图7(A)]可以看出,ZrDP对该氧化反应几乎没有催化作用,30 min后23.69%的藏红T表观去除率可能主要来自于ZrDP的吸附作用.反应进行到5 min时,CoO, Co₃O₄, Co²⁺@ZrDP, TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 和 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 5种催化剂催化PMS氧化藏红T的最大降解率分别为43.41%, 7.40%, 12.22%, 21.02%和99.80%.考虑到Co²⁺在100 mg上述几种催化剂中的含量,它们对藏红T的催化效率依次为TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 > Co²⁺@ZrDP > TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 > CoO > Co₃O₄. 100 mg的TTFA@Co²⁺@ZrDP-2在5 min内对藏红T的最大降解率即可达99.80%,其催化活性分别是Co²⁺@ZrDP和TTFA@Co²⁺@ZrDP-1的8倍和5倍(Co²⁺@ZrDP和TTFA@Co²⁺@ZrDP-1在5 min内催化PMS对藏红T溶液的降解率分别为12.22%和21.02%).当不加任何催化剂时,PMS对藏红T的氧化降解率很小,只有3.57%.相关数据列于表S1中(见本文支持信息).

研究表明,Co³⁺→Co²⁺还原是钴类化合物催化氧化的限速步骤^[20].由于ZrDP几乎没有催化PMS氧化降解藏红T的能力,Co²⁺@ZrDP, TTFA@Co²⁺@ZrDP-1 和 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2的催化活性主要来自于它们所搭载的Co²⁺.在TTFA参与、DOTMP与Zr⁴⁺在酸性溶液中反应形成ZrDP的过程中,Co²⁺同时与DOTMP骨架上的四氮杂环以及TTFA配位.共轭配体TTFA上的强吸电子基—CF₃使Co²⁺的电正性进一步加强,电子在体系中的转移导致Co²⁺和Co³⁺之间进行高频转化,使TTFA@Co²⁺@ZrDP-1和TTFA@Co²⁺@ZrDP-2对反应的催化效率远高于Co²⁺@ZrDP.此外,相比于TTFA@Co²⁺@ZrDP-1(直径约为200 nm),TTFA@Co²⁺@ZrDP-2的粒径更小(约为50~100 nm),比表面积更大,催化活性位点Co²⁺被暴露程度也更大,催化效率更高.

2.2.2 pH值对催化反应结果的影响 以TTFA@Co²⁺@ZrDP-2为研究对象,分别将100 mg催化剂TTFA@Co²⁺@ZrDP-2加入250 mL、浓度为100 mg/L、初始pH值分别为2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 5.5, 6.0和

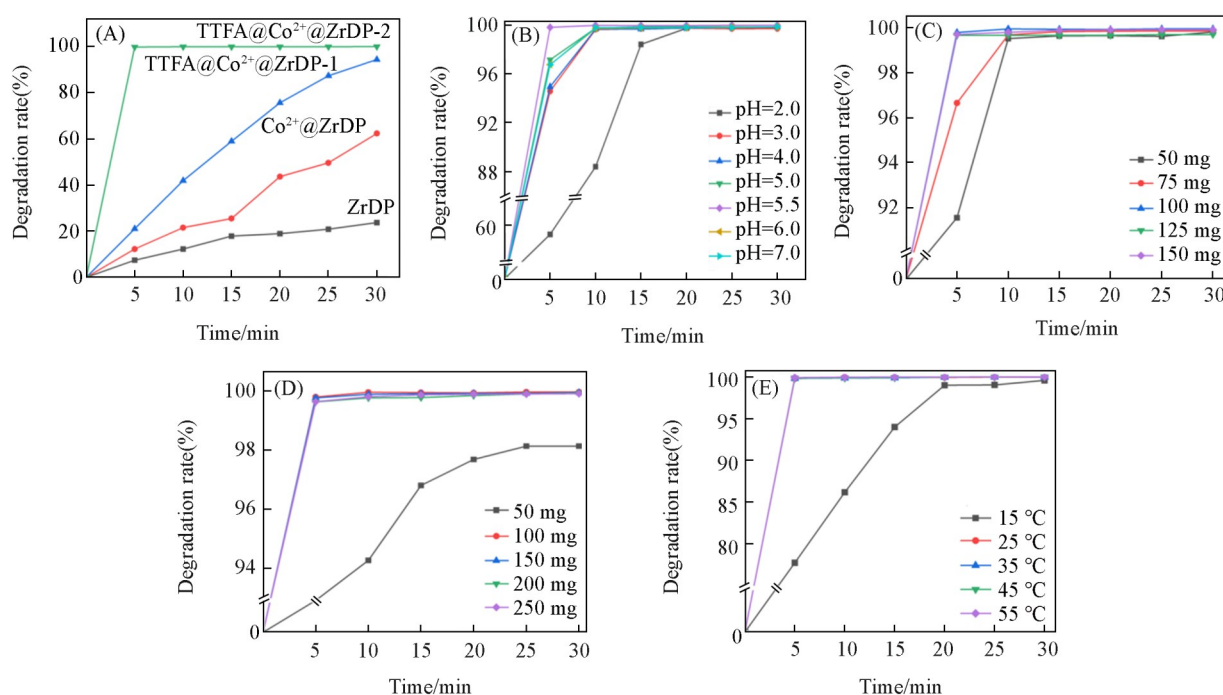


Fig. 7 Degradation rate of safranin T(100 mg/L) in existence of PMS catalyzed by different catalysts at 25 °C(A), degradation rate of safranin T(100 mg/L) in existence of PMS catalyzed by TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 under different initial pH values(B), under different catalyst qualities(C), under different PMS dosages(D) and under different temperatures(E)

7.0的藏红T溶液中,然后分别向其中加入100 mg PMS,在室温下进行降解反应.每间隔5 min取反应液,过滤,测试滤液在554 nm处的吸光度值.由图7(B)及表S2(见本文支持信息)中的数据可以看出,当反应时间为5 min、pH值为5.5时,藏红T溶液的降解率达到最大值(99.80%).当2.0<pH<5.5时,溶液中大量的H⁺阻碍了PMS产生自由基,藏红T降解率随pH值的降低而下降(随着时间的延长,H⁺逐渐被消耗,催化剂的活性又逐渐增大);在5.5<pH<7.0时,催化剂的活性随pH值的升高呈下降趋势,主要是部分Co²⁺生成Co(OH)₂沉淀而失去催化活性所致.但当pH值在2.0~7.0范围内,反应时间为30 min或以上时,TTFA@Co²⁺@ZrDP-2对藏红T的最大催化降解率均在99%以上,是一种高效催化PMS氧化藏红T的催化剂.

2.2.3 催化剂用量对催化结果的影响 以TTFA@Co²⁺@ZrDP-2为研究对象,分别将50,75,100,125和150 mg的TTFA@Co²⁺@ZrDP-2加入5份250 mL、初始pH值为5.5、浓度为100 mg/L的藏红T溶液中,然后分别向其中加入100 mg PMS,在室温下进行降解反应.每间隔5 min取样,过滤,测试滤液在554 nm处的吸光度值.由图7(C)及表S3(见本文支持信息)中的数据可以看出,当催化剂加入量为100 mg时,藏红T的降解效果最佳;小于100 mg时,系统中催化活性位点减少,藏红T的降解率降低;大于100 mg时,体系内部产生的自由基速度加快,但自由基淬灭速率增加得更快,藏红T的降解率不升反降^[21].

2.2.4 氧化剂PMS用量对催化结果的影响 以TTFA@Co²⁺@ZrDP-2为研究对象,将100 mg催化剂分别加入5份250 mL、初始pH值为5.5、浓度为100 mg/L的藏红T溶液中,然后分别向上述5个混合体系中加入50,100,150,200和250 mg氧化剂PMS,在室温下进行降解反应.每间隔5 min取反应液,过滤,测试滤液在554 nm处的吸光度值.由分析结果[图7(D)和表S4,见本文支持信息]可以看出,在相同反应时间下,当PMS加入量为100 mg时,藏红T的降解率最大;小于100 mg,由于氧化剂量较少,藏红T的降解率降低;大于100 mg,虽然氧化剂的加入量增加了,但催化剂表面上的活性位点被过多的PMS占据,藏红T分子接触催化剂的几率有一定程度下降,藏红T的降解率并没有得到显著提高^[22].

2.2.5 温度对催化效果的影响 以TTFA@Co²⁺@ZrDP-2为研究对象,分别将100 mg催化剂加入5份

250 mL、初始 pH 值为 5.5、浓度为 100 mg/L 的藏红 T 溶液中，然后向上述溶液中加入 100 mg PMS，分别在 15, 25, 35, 45 和 55 °C 下进行降解反应。每间隔 5 min 取反应液，过滤，测试滤液在 554 nm 处的吸光度值。由表 S5 (见本文支持信息) 和图 7(E) 中的实验结果可以看出，藏红 T 的降解率随反应温度的升高而升高，但提升的幅度不大，在 25 °C 反应 30 min，其几乎被完全降解。与 H₂O₂ 相比，PMS 在高温下稳定且不容易分解，因此在降解浓度较高的藏红 T 时，可以通过提升反应温度达到提高降解率的目的。

2.2.6 最适条件下藏红 T 被催化降解的效果 以 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 为研究对象，在前面得到的最佳实验条件 (降解 250 mL、浓度为 100 mg/L 的藏红 T 溶液时，催化剂用量为 100 mg、氧化剂 PMS 用量为 100 mg、反应温度为 25 °C、溶液的初始 pH 值为 5.5) 下对不同反应时间下的催化效果进行了研究，样品的处理方式和测试与前面的实验条件完全相同，结果图 8 所示。可见，反应时间 5 min 时，藏红 T 的降解率即达到 99% 以上，但此时系统的 TOC 去除率仅有 10.82%。随着反应时间的延长，系统的 TOC 去除率逐渐增大，30 min 后，系统的 TOC 去除率达到 76.96%，此时溶液中大部分藏红 T 被彻底氧化为无机化合物。

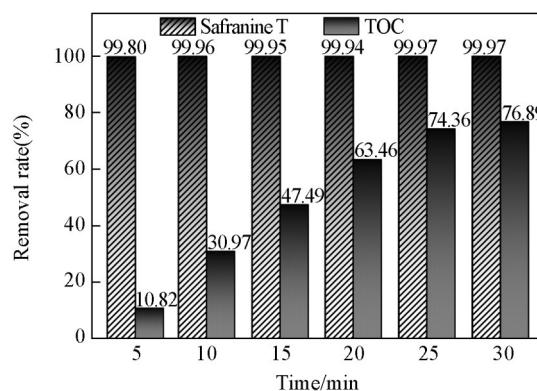


Fig. 8 Degradation rate of safranin T and removal rate of TOC at different time under the optimal conditions

2.2.7 催化剂 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 的重复利用性 将 100 mg 催化剂加入 250 mL、初始 pH 值为 5.5、浓度为 100 mg/L 的藏红 T 溶液中，然后向其中加入 100 mg PMS，在室温下进行降解反应。每次实验后将催化剂过滤、洗涤、干燥，然后进行重复使用。实验共重复 7 次，每次实验时间间隔 5 min 取反应液，过滤，测定滤液在 554 nm 处的吸光度值。实验结果 (表 2) 显示，经过 7 次循环使用后，催化剂在 30 min 内催化 PMS 降解藏红 T 的降解率仍高达 98% 以上，但反应速率明显减慢。

Table 2 Degradation rate of 100 mg/L Safranin T solution degraded by PMS with different reuse time

Time/min	Degradation rate (%)						
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5	Cycle 6	Cycle 7
0	0	0	0	0	0	0	0
5	99.77	86.87	83.26	82.36	72.18	32.49	28.53
10	99.89	98.26	98.22	96.28	95.46	50.71	46.49
15	99.91	98.39	98.39	98.31	98.18	81.96	69.13
20	99.92	98.30	98.35	98.35	98.30	94.52	87.04
25	99.92	98.39	98.35	98.27	98.35	98.89	96.16
30	99.95	98.39	98.35	98.35	98.35	99.87	98.78

7 次循环使用后的 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 与使用前样品的 XRD [图 S3(A), 见本文支持信息]、样品中部分元素的 XPS [图 S3(B) 和 (C)] 测试结果显示，催化剂的结构无变化，钴元素仍以 Co²⁺ 的配位形式存在。XRF 分析结果 (表 S6, 见本文支持信息) 表明，7 次循环使用后，催化剂中大约有 18.13% 的 Co²⁺ 被溶出，造成了催化剂活性的降低。

2.3 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 催化 PMS 降解藏红 T 的反应机理

无论是传统氧化还是高级氧化，均是建立在自由基氧化有机链的基础之上。因此，证明系统中自由基的产生和存在是研究水溶液中有机物降解机理的重要环节。采取加自由基淬灭剂的方法来证明体系中关键自由基的产生和存在。在平行进行 4 份最适条件下 TTFA@Co²⁺@ZrDP-2 催化 PMS 降解藏红 T 的反应中，起始分别向体系中加入 400 mmol/L 的 ·OH 和 SO₄⁻ 的淬灭剂甲醇 (MeOH, MeOH 与 ·OH 和 SO₄⁻ 的反应速率分别为 9.7 × 10⁸ L · mol⁻¹ · s⁻¹ 和 2.5 × 10⁸ L · mol⁻¹ · s⁻¹)、·OH 淬灭剂异丙醇 (IPA, IPA 与 ·OH

的反应速率 $1.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于其与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率 $9.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭剂对苯醌 ($p\text{-BQ}$, $p\text{-BQ}$ 与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的反应速率为 $9.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂组氨酸 ($L\text{-his}$, $L\text{-his}$ 与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率为 $3.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。每间隔 5 min 取反应液, 过滤, 在 554 nm 处测试滤液的吸光度值, 计算藏红 T 的降解率, 结果如图 9(A) 所示。反应时间为 5 min 时, 在加入淬灭剂 MeOH, IPA, $p\text{-BQ}$ 和 $L\text{-his}$ 的体系中, 藏红 T 的降解率分别为 91.19%, 85.41%, 68.88% 和 13.24% [图 9(B)]。结果表明, 淬灭剂的加入一定程度上抑制了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基和单线态氧 $^1\text{O}_2$ 的产生, 特别是抑制了单线态氧 $^1\text{O}_2$ 的产生^[23]。

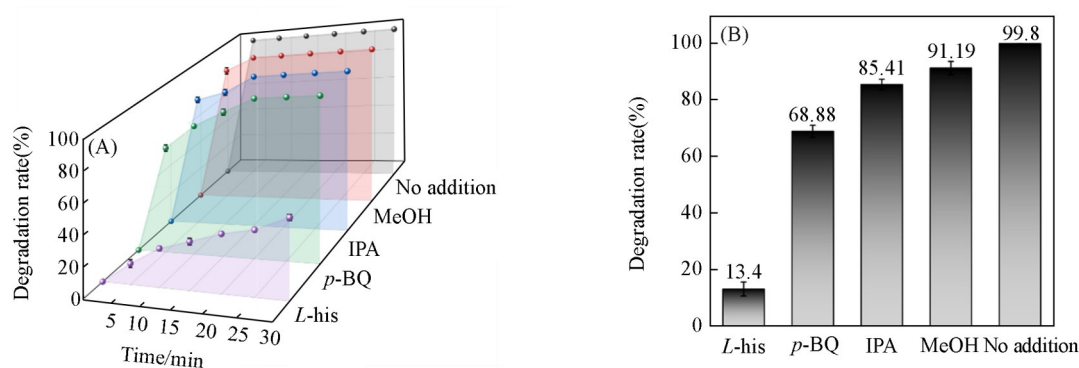


Fig. 9 Degradation rate of catalytic degradation of Safranin T solution d after addition of different quenchers at different time(A) and the degradation rate at 5 min of reaction(B)

以去离子水为溶剂、DMPO 为自旋捕获剂的体系的 EPR 分析结果 [图 10(A)] 显示, 反应体系中存在很强的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号, 但 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 信号很弱。自由基产生的可能途径如下^[24]:

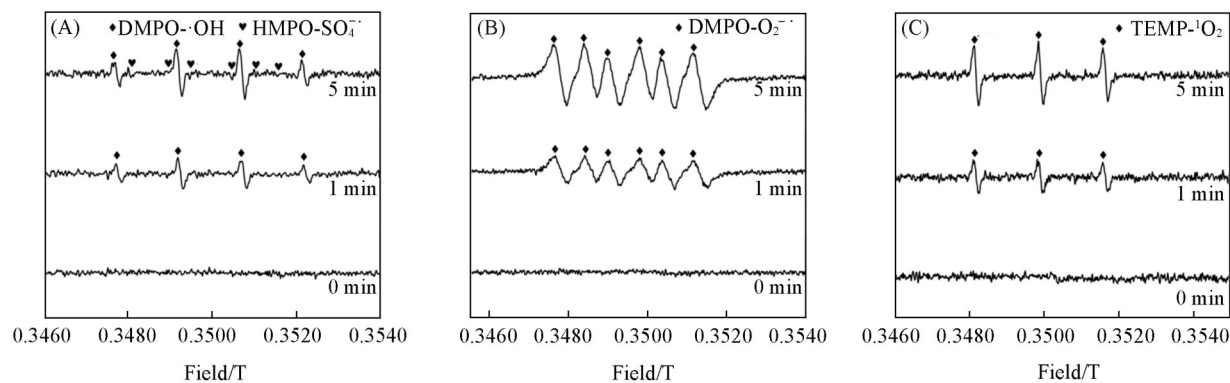
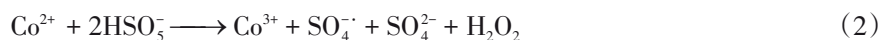
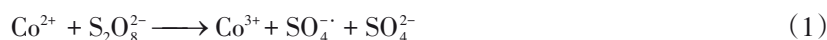


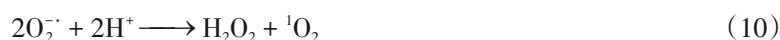
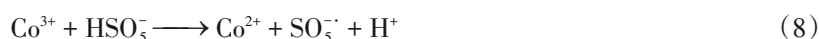
Fig. 10 EPR spectra of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ (A), $\text{O}_2^{\cdot-}$ (B) and $^1\text{O}_2$ (C) of catalyst TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2 catalyzing PMS to degrade safranin T reaction system

以 MeOH 为溶剂、DMPO 为自旋捕获剂的体系的 EPR 分析结果 [图 10(B)] 显示, 体系中存在信号极强的 DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生的路径可能有两种: (1) 体系中的溶解氧 (O_2) 得到金属离子提供的电子后形成的; (2) 由反应过程中生成的 H_2O_2 进一步分解生成的。其中可能的反应如下^[25]:

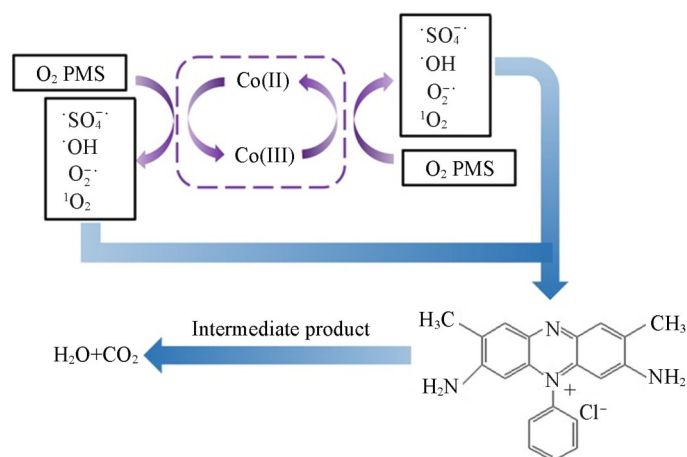


以去离子水为溶剂、TEMP 为自旋捕获剂的体系的 EPR 分析结果 [图 10(C)] 显示, 体系中存在典型

的三重态TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号。 $^1\text{O}_2$ 的产生可能有3种途径：(1)来自于PMS在水溶液中的自分解；(2)生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的过程中生成高价态的金属离子 $\text{M}^{(n+1)+}$ ，PMS向 $\text{M}^{(n+1)+}$ 提供电子生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ， $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 发生自分解反应生成 $^1\text{O}_2$ (单线态氧)；(3)来自于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生的重组反应^[26]：



反应体系产生的以上几种自由基具有强氧化能力，它们进攻藏红T分子并使其发生氧化降解。TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2催化PMS降解藏红T的可能反应机理如Scheme 3所示。



Scheme 3 Possible mechanism diagram of PMS degradation of Safranin T

3 结 论

针对水溶液中染料藏红T难降解的问题，设计并合成了3种催化PMS降解水溶液中藏红T的催化剂 Co^{2+} @ZrDP，TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-1和TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2。研究发现，在乙醇介质中制备的TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2微粒尺寸最小、配位的Co含量较高，在相同条件下对水溶液中藏红T的降解率最高，室温下达到99.97%，45℃时达到100%。与 Co^{2+} @ZrDP相比，强吸电子配体TTFA的引入促进了 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 间的转化，提升了催化剂的催化活性。TTFA@ Co^{2+} @ZrDP-2经过7次重复循环使用后，30 min内对藏红T的降解率仍高达98.00%以上，反应后催化剂的结构保持稳定，具有很好的重复利用性。反应机理的研究发现，在反应过程中体系中产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ， OH^{\cdot} ， $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等自由基和单线态氧 $^1\text{O}_2$ ，单线态氧 $^1\text{O}_2$ 在反应过程中发挥了主要作用。与其它催化剂相比，本研究所合成的藏红T降解催化剂具有高活性和多次重复利用等特点。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250240>.

参 考 文 献

- [1] Mu W. J., Chen B. H., Yu Q. H., Li X. L., Wei H. Y., Yang Y. C., Peng S. M., *J. Mol. Liq.*, **2021**, 326, 115307
- [2] Fu S., *Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of a Novel Three-dimensional Hierarchically Zirconium Phosphonate ZrDP*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2023**(付山. 新型三维多孔磷酸锆ZrDP的合成、表征及催化性能研究, 北京: 北京化工大学, **2023**)
- [3] Tian Y., *Application Study on the Catalytic Degradation of Malachite Green by Fe(II) Coordinated Supported Zirconium Phosphonate*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2024**(田艺. Fe(II)配位负载型磷酸锆催化降解孔雀石绿的应用研究, 北京: 北京化工大学, **2024**)
- [4] Shimomura O., Arisaka Y., Rahmawati A., Kabir S. M. M., Shizuma M., Ohtaka A., *Molecules*, **2024**, 29(23), 5569

- [5] Zeng R. Q., Fu X. K., Sui Y., *Chemistry*, **2006**, (11), 814—821
- [6] Ren Y. B., *Mesoporous Zirconium Phosphonates as Drug Carriers for Oral Colon-specific Delivery of Biopharmaceutics*, Liaoning Normal University, Dalian, **2012**(任玉宝.介孔膦酸铝材料作为载体对生物药物的结肠定位传输,大连:辽宁师范大学,2012)
- [7] Zhou A. N., Jing N., Wang G. H., Xu Q. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(44), 15031—15038
- [8] Wu Z. F., Liu C. H., Teng Y. L., Xu J., *J. Southwest Univ. (Natural Science Edition)*, **2011**, 33(5), 50—54(吴宗方,刘昌华,藤瑛丽,徐静.西南大学学报(自然科学版),2011,33(5),50—54)
- [9] Lentz L. C., Kolpak A. M., *Sci. Rep.*, **2017**, 7(1), 1248
- [10] Zhou Y. J., Wang A. N., Wang Z. L., Chen M., Wang W., Sun L. Y., Liu X., *RSC Advances*, **2015**, 5(114), 93969—93978
- [11] Sudarshan S., Harikrishnan S., RathiBhuvanewari G., Alamelu V., Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M., *J. Appl. Microbiol.*, **2023**, 134(2), 1xac064
- [12] Gao X., Pan H. B., Qiao C. F., Chen F. Y., Zhou Y., Yang W. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(7), 1591—1599(高霞,潘会宾,乔成芳,陈凤英,周元,杨文华.高等学校化学学报,2020,41(7),1591—1599)
- [13] Sismanoglu S., Abdulmahdi S. S., Sahin K. H., Hani Y. B., Aghlara E., Akalin M. K., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2025**, 105(5), 981—1000
- [14] Zhang Q., Guo Z., Yuta S. Y., Shen S., Zhou X., Zhang G., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(2), 116084
- [15] Zhang J. Q., Sun X. H., Gao Q. J., Wang H. X., Liang D. X., Liu Z. M., Han G. T., Jiang W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(3), 425—430(张巨擎,孙晓晗,高桥娇,王海鑫,梁大鑫,刘志明,韩光亭,姜伟,刘欢.高等学校化学学报,2019,40(3),425—430)
- [16] Zeng X. C., Ye Y. T., Wu Z., Wei R. S., Liu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(12), 20240337(曾湘楚,叶雨婷,武哲,韦瑞松,刘欢.高等学校化学学报,2024,45(12),20240337)
- [17] Li J., *Performance and Mechanism of Complex OMS-2 Catalysts Activated PMS for Degradation of Acid Orange 7*, Wuhan Textile University, Wuhan, **2018**(李军.复合型OMS-2活化PMS降解酸性橙7的性能与机理,武汉:武汉纺织大学,2018)
- [18] Sadiq M. U., Shah A., Nisar J., Shah I., *Nanomaterials*, **2023**, 13(15), 2218
- [19] Deng X. R., Xiang X. Q., Li F. L., Fan C. Y., Liu Z. H., Chen Y., Luo Z. F., *J. Isot.*, **2012**, 25(3), 160—164
- [20] Xiao Z. H., Huang Y. C., Dong C. L., Xie C., Liu Z. J., Du S. Q., Chen W., Yan D. F., Tao L., Shu Z. W., Zhang G. H., Duan H. G., Wang Y. Y., Zou Y. Q., Chen R., Wang S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(28), 12087—12095
- [21] Guo R. N., Nengzi L. C., Chen Y., Li Y. H., Zhang X. Y., Cheng X. W., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 398, 125676
- [22] Li J., Zhu J. L., Fang L. Z., Nie Y. L., Tian N., Tian X. K., Lu L. Q., Zhou Z. X., Yang C., Li Y., *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 240, 116617
- [23] Mo Y. M., *Study on the Efficiency and Mechanism of Peroxymonosulfate Activation for Rhodamine B Degradation by Copper-based Catalyst*, South China University of Technology, Guangzhou, **2023**(莫苑敏.铜基催化材料活化过一硫酸盐降解罗丹明B的效能与机理研究,广州:华南理工大学,2023)
- [24] Li Y. B., Chen Z. L., Qi J. Y., Kang J., Shen J. M., Yan P. W., Wang W. Q., Bi L. B., Zhang X. X., Zhu X. W., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 277, 119492
- [25] Zhao Y. L., Yuan X. Z., Jiang L. B., Li X. D., Zhang J. J., Wang H., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 400, 125903
- [26] Ding D. H., Yang S. J., Chen L. W., Cai T. M., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 392, 123725

(Ed.: F, K, S)