

硫修饰的多孔 Co_3O_4 活化过一硫酸盐降解亚甲基蓝

沈海丽, 夏强, 廖小刚, 李纲*, 田甜, 李红梅

(重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054)

摘要: 以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为硫源, 采用改进的草酸盐-热解法制备了一系列硫修饰的 Co_3O_4 多孔催化剂 [$\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$, $x=0.25, 0.50, 0.75, 1$, x 为硫的修饰量, 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为基准, 下同]。以亚甲基蓝 (MB) 为降解模型, 考察了不同催化剂活化过一硫酸盐 (PMS) 的性能。探讨了催化剂用量、PMS 浓度、反应温度、常见阴离子种类在 $\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系下对 MB 降解率的影响, 并评价了催化剂的循环稳定性。结果表明, 随着硫修饰量的增加, Co_3O_4 的催化性能逐渐升高, $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 表现出最佳的催化性能。硫元素以 SO_4^{2-} 的形式键合在 Co_3O_4 的表面, 使 Co_3O_4 比表面积增大、表面氧空位含量增多及对 HSO_5^- 的极化增强, 三者综合作用增强了 Co_3O_4 的催化性能。在催化剂用量 0.04 g/L、PMS 浓度 0.6 mmol/L、反应温度 25 °C, 反应时间 25 min 的最优条件下, $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系对 500 mL 质量浓度为 10 mg/L MB 溶液的降解率高达 98.35%。 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 可通过简单的方式回收利用, 在连续 4 次循环使用后, 其对 MB 的降解率仍可达 68.57%。MB 在 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系中的降解是自由基 ($\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$) 和非自由基 ($^1\text{O}_2$) 共同作用的结果。

关键词: 硫修饰; Co_3O_4 ; 非均相催化; 过一硫酸盐; 亚甲基蓝; 水处理技术

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 06-1366-10

Sulfur-modified porous Co_3O_4 in activating peroxydisulfate for degradation of methylene blue

SHEN Haili, XIA Qiang, LIAO Xiaogang, LI Gang*, TIAN Tian, LI Hongmei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: A series of sulfur-modified porous Co_3O_4 [$\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$, $x=0.25, 0.50, 0.75, 1$, where x represents the modified content of sulfur, based on the molar amount of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the same below] via an improved oxalate-pyrolysis method with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as sulfur source. The catalytic performance of the catalysts obtained in activation of peroxydisulfate (PDS) for methylene blue (MB) degradation was then investigated, followed by evaluation on the influence of catalyst dosage, PDS concentration, reaction temperature, and common anion species on the degradation rate of MB in the $\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PDS system as well as the cyclic stability of the catalyst. The results showed that the catalytic performance of Co_3O_4 was improved with the sulfur-modified content increased, and $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ exhibited the best catalytic performance among the catalysts obtained. Sulfur bonded to the surface of Co_3O_4 in the form of SO_4^{2-} increased the specific surface area of Co_3O_4 , the content of oxygen vacancies on the surface and the polarization of HSO_5^- , the combined of which enhanced the catalytic performance of Co_3O_4 . Under the optimal reaction conditions of catalyst dosage 0.04 g/L, PDS concentration 0.6 mmol/L, reaction temperature 25 °C, and reaction time 25 min, the degradation rate of 500 mL MB solution with a mass concentration of 10 mg/L reached 98.35% in $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PDS system. $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ could be recycled in a simple way and the degradation ratio of MB could reach 68.57% after four consecutive cycles. The degradation of MB in $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PDS system was the result of synergistic effect between free radicals

收稿日期: 2022-10-06; 定用日期: 2023-02-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220900

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN202101102); 重庆理工大学科研项目 (2022CX034、2022CX071、gzlxc20223170)

作者简介: 沈海丽 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2477653032@qq.com。联系人: 李纲 (1981—), 男, 副教授, E-mail: ligang2015@cqut.edu.cn。

($\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{O}_2$) and non-free radical ($^1\text{O}_2$).

Key words: sulfur-modification; Co_3O_4 ; heterogeneous catalysis; permonosulfate; methylene blue; water treatment technology

伴随着印染工业的发展, 染料废水的排放量也相应增加。这些废水中含有大量有毒有害、稳定性强的难降解有机污染物, 采用传统的物理和生物工艺难以实现有效处理^[1-2]。近年来, 基于过一硫酸盐 (PMS) 的类 Fenton 高级氧化技术在深度去除难降解有机废水方面受到广泛关注^[3]。该技术的核心在于破坏 PMS 的过氧键以产生 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等具有强氧化能力的活性物种, 借此高效地将有机污染物转化为低毒小分子物质或者直接矿化为 CO_2 和 H_2O ^[4-5]。与传统的高级氧化技术 (基于 $\cdot\text{OH}$) 相比, 基于 PMS 的类 Fenton 高级氧化技术具有 pH 适应范围更广、催化剂选择更丰富等优点^[6]。同时, PMS 在室温下呈固体状, 储存和运输方便, 加之其水溶性好, 使得该技术可操作性强和易于规模化应用^[7]。然而, 因 PMS 自身释放活性物种的能力有限, 其对有机污染物通常表现出低的降解率^[8]。

研究证实, 向反应体系中引入紫外光、超声波、热量或者投加碱、催化剂等均可实现对 PMS 的有效活化^[9-11]。在这些方法中, 施加热能、紫外光或者超声波等需要特定设备且能耗高; 碱活化后的溶液因需要酸中和, 使得后处理工序增长和成本增加; 催化活化则具有反应条件温和、无需额外能量等优点而更受青睐。一般认为, 催化剂对 PMS 的活化是基于低价过渡金属离子 (如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{3+} 等^[12-13]) 向 PMS 转移电子使 PMS 中的过氧键断裂并生成活性自由基的过程。 Co^{2+} 是目前公认的对 PMS 具有最佳活化能力的过渡金属离子^[14-15], 但其在活化反应后难以回收, 易造成水体二次污染。研究表明, 以 Co_3O_4 作为催化剂可以有效解决这一问题, 其具有的稳定尖晶石结构可以减少有毒 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的溶出^[16]。然而有研究发现^[17-18], 配位在 Co_3O_4 表面的 Co^{2+} 十分有限, 同时非均相催化剂在使用时存在相界面, 使得 Co_3O_4 对 PMS 的催化活性偏低。因此, 如何进一步提升 Co_3O_4 对 PMS 的活化能力是推动基于 PMS 的类 Fenton 高级氧化技术得以实用化的关键。

对母体材料进行异质元素掺杂被认为是提升催化剂活性的有效途径之一^[19]。有文献报道, 在过渡金属氧化物催化剂的制备过程中引入非金属元素 (如 C、N 以及 S 元素等), 可提高材料的电导率和电化学反应活性^[20-21]。其中, S 元素具有原子半径大、可极化度高的特点, 硫的引入可以使材料内部产生更多的晶格缺陷, 增加催化反应位点的数量^[22]。

然而, 目前有关对非均相催化剂进行掺硫改性以增强其活化 PMS 降解有机污染物性能的报道较少^[23-25]。鉴于此, 本研究采用改进的草酸盐-热解法制备出硫修饰的 $\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料, 以期实现 Co_3O_4 对 PMS 催化活性的进一步增强。以模拟染料废水亚甲基蓝 (MB) 溶液为降解模型, 通过研究硫修饰量与 Co_3O_4 活化 PMS 降解 MB 的性能关系, 筛选出具有最佳硫修饰量的催化剂。在此基础上, 考察工艺条件 (催化剂添加量、PMS 浓度、反应温度、常见阴离子等) 对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 高级氧化体系降解 MB 的影响, 获得优化的 MB 降解工艺参数。此外, 借助现代测试手段 (XRD、SEM、XPS、EPR 等) 对催化剂掺硫前后的微观结构进行对比分析, 以揭示硫修饰后 Co_3O_4 催化活性得以提升的机制; 通过自由基猝灭实验明晰该高级氧化体系中产生的氧活性物种, 为新型高性能污水处理用的 PMS 催化剂的设计与开发提供理论依据和参考。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

MB、过一硫酸氢钾, AR, Damas-beta 公司; 亚硝酸钠, AR, 上海泰坦科技股份有限公司; 六水合硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、二水合草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 无水硫酸钠、氯化钠、草酸钠、碳酸氢钠、无水乙醇 (EtOH)、叔丁醇 (TBA), AR, 成都市科隆化学品有限公司; 实验用水为去离子水, 由 GWA-UN2 型超纯水器 (北京普析通用仪器有限公司) 制得。

XRD-7000 型 X 射线衍射仪, 日本岛津公司; Regulus8100 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; Micromeritics ASAP2020 型物理吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; JES FA200 型电子自旋 (顺磁) 共振波谱仪, 日本电子株式会社; Kratos XSAM-800 型 X 射线光电子能谱仪, 英国 Kratos 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司。

1.2 实验方法

采用改进的草酸盐-热解法来制备硫修饰的多孔 Co_3O_4 催化材料。具体制备步骤如下: 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中, 将 8.7309 g (30 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.4457 g (30 mmol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 依次加入到

100 mL 去离子水中,溶解后记为溶液 A;将 3.7818 g (30 mmol) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水,记为溶液 B;在强烈磁力搅拌下,将溶液 A 逐滴加至溶液 B 中,滴加完毕后继续搅拌 30 min 以使反应完全;收集反应所得沉淀,分别用 15 mL 去离子水和 15 mL EtOH 依次洗涤后,置于 50 °C 烘箱中干燥 6 h,将烘干的前驱体放入马弗炉中,于 350 °C 煅烧 2 h,即得到目标产物,将其命名为 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 。通过控制硫源 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的添加量 (22.5、15.0、7.5 和 0 mmol),即可制得不同硫修饰量的催化材料,以 30 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量为基准进行比例计算,将材料分别命名为 $\text{S}_{0.75}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{S}_{0.5}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{S}_{0.25}@\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 Co_3O_4 。

1.3 表征与测试

样品的晶相结构和相纯度测试在 X 射线衍射仪上完成, Cu 靶, K_α 辐射, 加速电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 样品的形貌通过扫描电子显微镜进行观察; 样品的 N_2 吸附-脱附曲线在物理吸附仪上完成, 工作温度为 -195.8°C ; 样品的氧空位测试以及活性氧物种鉴定利用电子自旋 (顺磁) 共振波谱仪 (ESR/EPR) 进行测试; 样品的 XPS 测试在 X 射线光电子能谱仪上测得, Al 靶, K_α 射线作为发射源; 样品的红外光谱测试利用傅里叶变换红外光谱仪测得, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 催化降解实验

室温下,向 500 mL 初始质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中加入 0.02 g 催化剂,机械搅拌 50 min 以达到吸附平衡;随后向其中加入 3 mL 0.1 mol/L 过硫酸氢钾溶液以启动降解反应,于设定时间点 (0、5、10、15、20、25 min) 取样并测定 MB 溶液的浓度。实验时抽取的反应样液体积为 3.5 mL,首先经 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤,然后迅速向抽取的反应样液中注入 150 μL NaNO_2 溶液 (浓度 3 mol/L) 以猝灭反应,最后用紫外-可见分光光度计在 $500 \sim 700 \text{ nm}$ 范围测定样液的最大吸光度,根据标准曲线计算出 MB 的实时浓度。除特别说明外,所有降解实验均在 25°C 恒温水浴下进行。MB 的降解率 (η) 由式 (1) 进行计算。

$$\eta/\% = \frac{\rho - \rho_t}{\rho} \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ 表示达到吸附平衡后 MB 的质量浓度, mg/L; ρ_t 表示加入 PMS 后反应 t 时刻的 MB 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD

为了研究硫源的引入对产物 Co_3O_4 晶相结构的

影响,对所制备的系列 $\text{S}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂进行了 XRD 测试,结果见图 1。由图 1 可知,所有样品的特征衍射峰位置及相对强度与标准卡片 PDF No.42-1467 完全吻合,证实它们均为立方晶型的 Co_3O_4 。此外,还能观察到这些衍射峰的峰型尖锐,半峰宽窄,表明它们均具有良好的结晶度。对于掺硫的样品而言,除了观察到 Co_3O_4 的特征衍射峰外,在 XRD 图上未发现诸如单质硫、 CoS 、 CoSO_4 等其他含硫物质的衍射峰,表明 S 元素不是以单质或含硫化合物的形式在 Co_3O_4 表面存在。进一步观察发现,掺硫样品的特征衍射峰位置较纯 Co_3O_4 并未发生偏移,表明 S 元素也未以离子的形式进入到 Co_3O_4 的晶格中。XRD 结果证实,采用草酸盐-热解法制备 Co_3O_4 时引入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对其晶相结构无明显影响。

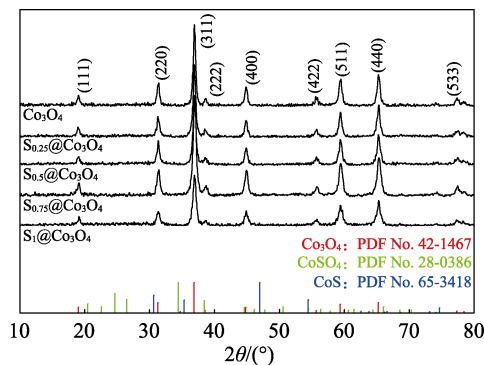
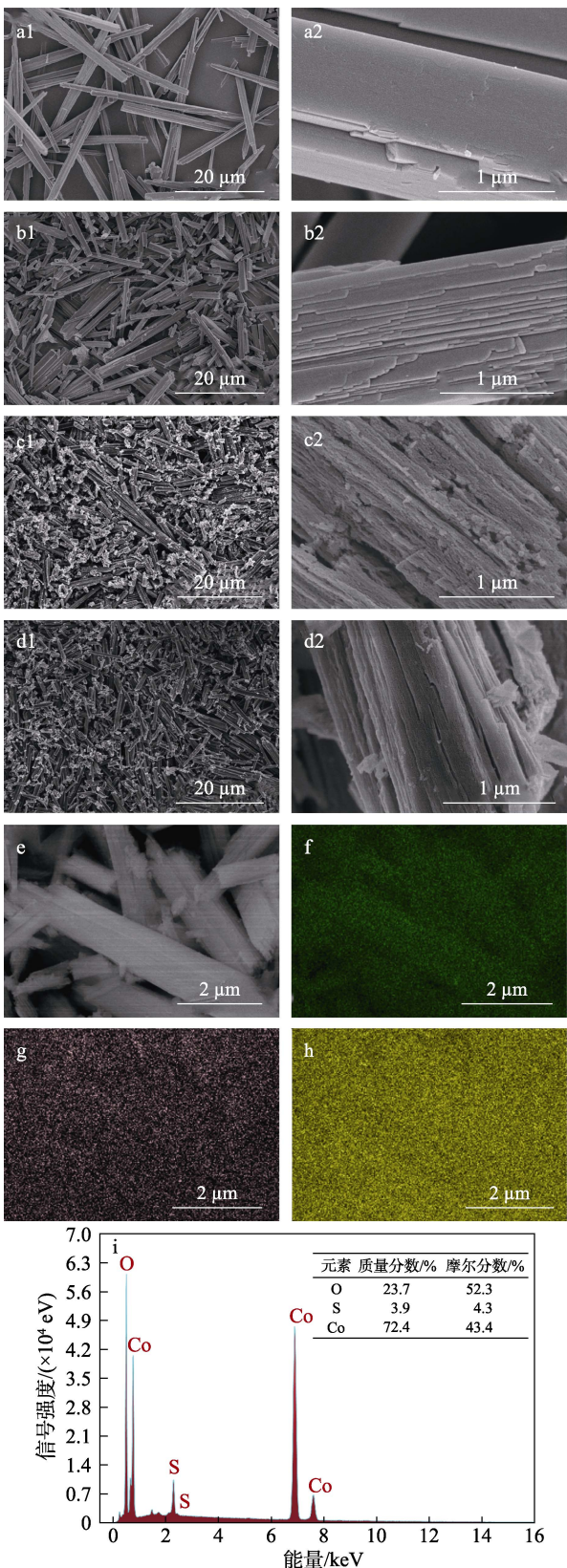


图 1 不同硫修饰量催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts with different S modification content

2.1.2 SEM 分析

通过 SEM 对纯 Co_3O_4 和 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 以及它们所对应前驱体的微观形貌进行观察,结果见图 2。由图 2a 和 2b 可知,两种催化剂的前驱体均呈现微米纤维状结构。其中 Co_3O_4 的前驱体更加细长,直径约 $2 \mu\text{m}$,长度在 $20 \mu\text{m}$ 以上; $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 的前驱体粒度大小不一且长径比更小,直径在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$,长度普遍短于 $20 \mu\text{m}$ 。图 2c 和图 2d 显示,经热处理得到的两种催化剂均良好地继承了各自前驱体的微米纤维状形貌。但与前驱体的光滑表面相比,煅烧所得产物表面明显变得粗糙,大量狭缝状孔洞清晰可见,这些孔洞的产生源于草酸盐前驱体受热过程中的分解。催化剂中形成的密集孔洞有利于增加比表面积,提高材料的催化活性。另外还对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品进行了能谱扫描。从图 2e~h 可以看出, O、S、Co 元素在 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品表面分布均匀,表明本研究所用制备方法实现了 S 元素的成功引入。根据能谱元素分析结果 (图 2i) 得出, $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品表面 Co/S 原子比约为 10 : 1,与添加比例差异较大,这可能是由于在煅烧过程中有部分硫单质以气态形式 (硫蒸气、SO、 SO_2 等) 流失所致。



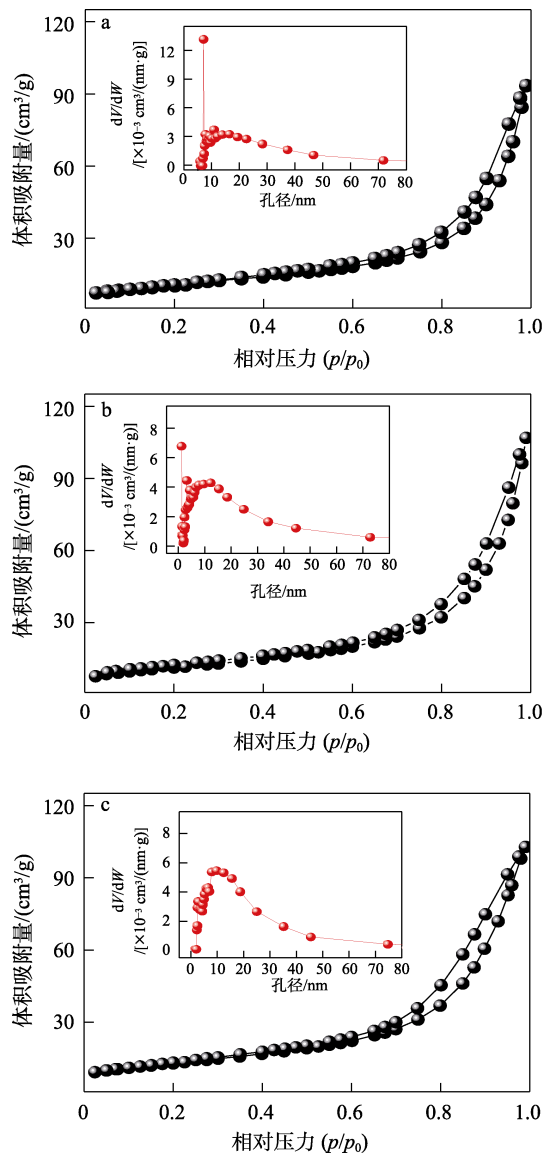
a1、a2— Co_3O_4 前驱体; b1、b2— $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 前驱体; c1、c2— Co_3O_4 ; d1、d2— $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$; e— $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ EDX 能谱扫描区域; f—O 元素分布; g—S 元素分布; h—Co 元素分布; i— $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 EDX 谱图

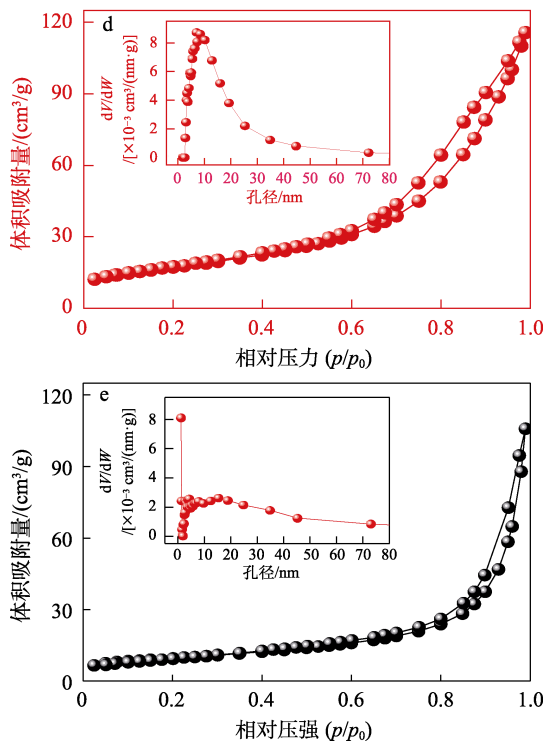
图 2 样品的 SEM 图 (a~d) 和 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 EDX 能谱 (e~i)

Fig. 2 SEM images of samples (a~d) and EDX energy spectra of $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ (e~i)

2.1.3 介孔比表面积分析

对制备的催化材料进行了孔结构分析, 图 3 为不同样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线及相应的孔径分布曲线。由图 3 可知, 5 种样品的等温线线型相似, 均为第 IV 类 Langmuir 吸附-脱附等温线, 且吸附曲线与脱附曲线不重合, 表明在样品测试过程中出现了明显的毛细管凝聚现象, 据此判断样品均具有介孔结构。吸附曲线与脱附曲线之间形成的迟滞环为 H3 型, 表明样品孔道呈狭缝状, 是由层状粒子堆叠形成, 这与 SEM 观察结果相一致。孔径分布曲线(图 3 插图)显示, 各样品的孔径分布均主要集中在介孔区域, 证实采用草酸盐-热解法制得的这些样品均具有良好的介孔结构。根据 BET 公式和 BJH 算法计算出的样品比表面积及孔结构参数列于表 1。表 1 结果显示, 硫的掺入有助于增大 Co_3O_4 的比表面积, 而比表面积的增大往往有助于提升非均相催化剂的催化活性。





a— $S_{0.25}@Co_3O_4$; b— $S_{0.5}@Co_3O_4$; c— $S_{0.75}@Co_3O_4$; d— $S_1@Co_3O_4$; e— Co_3O_4

图 3 不同硫修饰量样品的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of catalysts with different S modification content

表 1 不同样品的比表面积及孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of different samples

样品名称	Co_3O_4	$S_{0.25}@Co_3O_4$	$S_{0.5}@Co_3O_4$	$S_{0.75}@Co_3O_4$	$S_1@Co_3O_4$
比表面积 / (m^2/g)	36.27	38.88	45.54	45.39	62.09
孔体积 / (cm^3/g)	0.16	0.14	0.17	0.16	0.18
平均孔径 /nm	19.61	15.16	16.35	13.97	11.74

2.1.4 表面氧空位分析

表面氧空位的引入对催化材料的物理化学性能有显著影响,有利于提高材料的催化活性^[26]。氧空位具有丰富的局域电子,可以有效调控金属氧化物表面的电子结构,增强电子富集作用^[27-28]。采用电子顺磁共振(EPR)检测技术对样品 Co_3O_4 和 $S_1@Co_3O_4$ 表面缺陷进行了分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在波谱分裂因子(g)为 2.00 处出现了明显的信号峰,表明两种样品表面均存在氧空位,且 $S_1@Co_3O_4$ 样品的特征信号强度显著强于 Co_3O_4 ,证明硫的修饰使得 Co_3O_4 表面产生了更多的氧空位,这将有助于提升其催化活性。

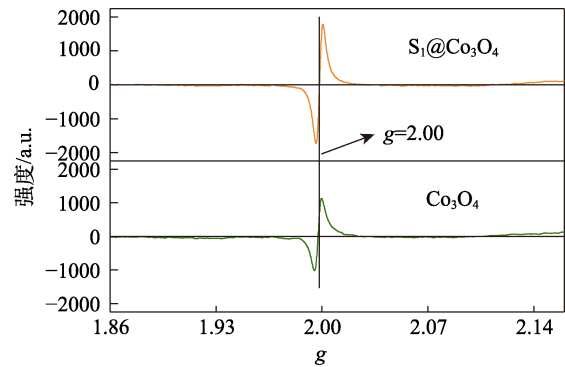


图 4 Co_3O_4 和 $S_1@Co_3O_4$ 的 EPR 氧空位检测结果

Fig. 4 Oxygen vacancy results of Co_3O_4 and $S_1@Co_3O_4$ tested by EPR

2.1.5 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对实验制备的不同硫掺杂量的样品进行了测定,结果见图 5。由图 5 可知,低硫含量的样品($S_{0.25}@Co_3O_4$ 和 $S_{0.5}@Co_3O_4$)与纯 Co_3O_4 样品的谱图基本保持一致,但随着硫引入量的不断增加,高硫含量样品($S_{0.75}@Co_3O_4$ 和 $S_1@Co_3O_4$)的红外光谱图在波数为 1153 和 1092 cm^{-1} 处出现新的分裂吸收峰。这些新的吸收峰可归属于 SO_4^{2-} 的特征红外吸收峰,由 S=O 双键振动引起^[29]。该结果表明, S 元素是以 SO_4^{2-} 的形式键合于催化剂 Co_3O_4 的表面。由文献[30]可知,这种键合于金属氧化物表面的 SO_4^{2-} 因其含有的 S=O 键而表现出极强的吸电子诱导效应,导致周围的电子云发生偏移,可以大幅度增加 Co_3O_4 中 Co^{2+} 的正电性。因此, Co_3O_4 对反应液中呈负电性的 H_2SO_3 的吸附和极化更加容易,金属离子向 PMS 进行电子转移更加方便,这将有助于 PMS 中 O—O 键的断裂,从而使 $S_1@Co_3O_4$ 样品表现出更强的催化活性。

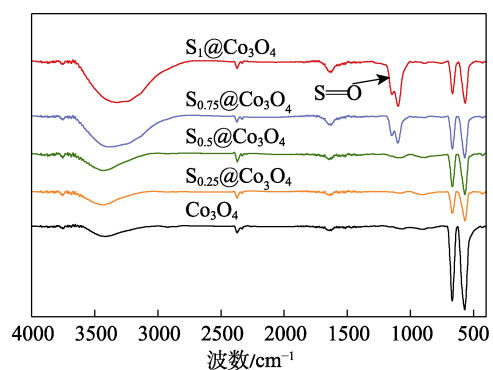
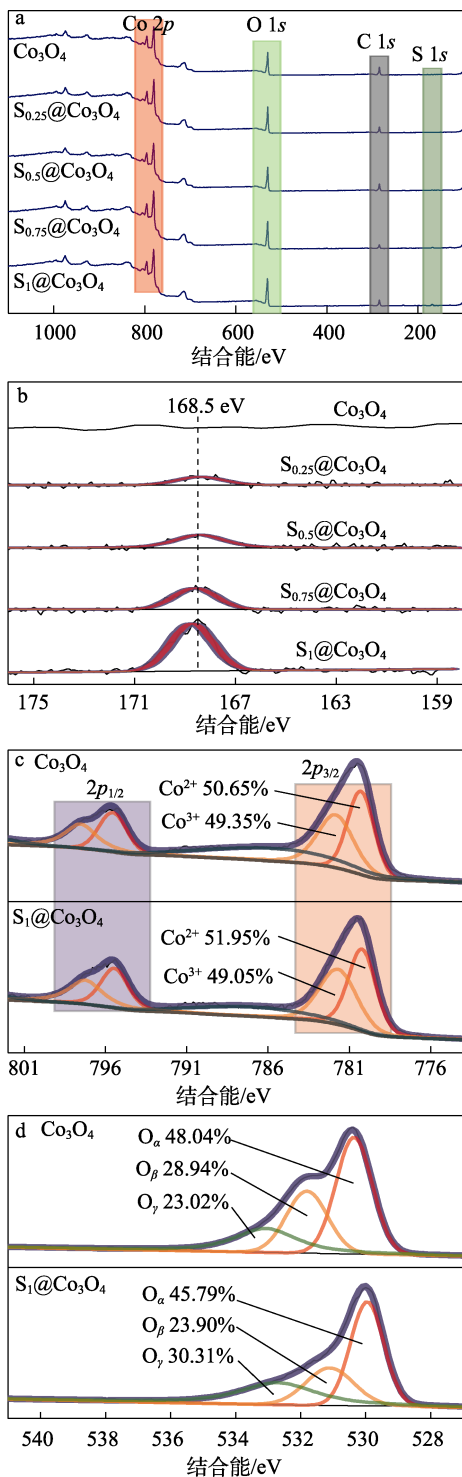


图 5 不同样品的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of different samples

2.1.6 XPS 分析

图 6a 为 5 种催化剂的 XPS 全扫描谱。由图 6a 可见,所有样品中均检测到了 Co、O、C 3 种元素的特征信号,其中 C 1s 信号来源于仪器自身污染。



a—全谱; b—S 1s; c—Co 2p; d—O 1s

图 6 不同样品的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of different samples

图 6b 为 S 1s 的高分辨 XPS 谱。由图 6b 可见, 随着制备过程中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量的增加, 所得产物中 S 元素的特征信号也逐渐增强。其信号峰位于电子结合能 168.5 eV 处, 表明催化剂中 S 元素的价态为 +6 价, 即硫以 SO_4^{2-} 的形式存在于 Co_3O_4 表面^[23], 这与前文的 FTIR 结果吻合。图 6c 是对样品 Co_3O_4 和 $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 的 Co 2p 信号的分峰拟合结果。由图 6c

可见, 二者均可被拟合为位于 780.3 eV 的 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 峰、位于 781.9 eV 的 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 峰、位于 795.5 eV 的 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$ 峰、位于 797.5 eV 的 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$ 峰以及两个卫星峰。根据分峰拟合结果计算出 Co_3O_4 中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的摩尔分数分别为 50.65% 和 49.35%, 而 $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 中 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的摩尔分数分别为 51.95% 和 49.05%, 这表明硫的引入对催化剂表面 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的相对比例影响不大。图 6d 是对样品 Co_3O_4 和 $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 的 O 1s 信号进行分峰的拟合结果。由图 6d 可知, 二者均可被拟合为 3 个小峰, 按结合能由低到高依次记为 O_α 、 O_β 和 O_γ , 它们分别对应于晶格氧、化学吸附氧和物理吸附氧^[31-32]。表 2 为 3 种不同类型氧的相对摩尔分数, Co_3O_4 与 $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 样品中的 O_β 和 O_γ 含量有较大的差异, 表明硫的引入改变了 Co_3O_4 表面的物理化学性质, 但二者的 O_α 含量比较接近, 再次证实硫的引入对 Co_3O_4 结晶度无显著影响。

表 2 样品表面不同状态氧的含量

Table 2 Content of oxygen in different states on sample surface

	相对摩尔分数/%		
	O_α	O_β	O_γ
Co_3O_4	48.04	28.94	23.02
$\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$	45.79	23.90	30.31

2.2 MB 催化降解实验

2.2.1 不同催化剂样品活化 PMS 降解 MB 的性能

采用单因素实验对不同硫修饰量 Co_3O_4 活化 PMS 降解 MB 的性能进行对比评价。实验时催化剂用量为 0.04 g/L、PMS 浓度为 0.6 mmol/L, 实验条件同 1.4 节, 结果见图 7a。由图 7a 可见, 在 5 种不同的催化剂 (Co_3O_4 、 $\text{S}_{0.25}@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{S}_{0.5}@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{S}_{0.75}@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$) 与 PMS 构成的反应体系中, 25 min 时 MB 溶液的降解率依次为 17.45%、49.01%、58.61%、70.44% 和 98.35%。即随着催化剂中硫修饰量的增加, 催化剂活化 PMS 降解 MB 的能力也相应增强。按照拟一级反应动力学模型 $[\ln(\rho_0/\rho_t)=kt]$ 。 ρ_0 为达到吸附平衡后的 MB 质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻 MB 的质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min] 对不同反应体系中 MB 的降解进行拟合, 结果如图 7b 所示。由图 7b 可知, MB 在不同催化剂/PMS 体系中的降解反应均符合拟一级反应动力学模型。随着所加入催化剂中硫含量的增加, MB 的降解反应速率也逐步增加。其中, $\text{S}_1@ \text{Co}_3\text{O}_4$ 催化 PMS 降解 MB 的反应速率常数 (k) = 0.1493 min^{-1} , 是纯 Co_3O_4 活化 PMS 降解 MB 反应速率的 21 倍 ($k=0.0070 \text{ min}^{-1}$)。

不难看出,硫修饰增强了 Co_3O_4 对 PMS 的活化能力,且随硫修饰量的增加, Co_3O_4 的催化性能逐渐提升,尤以 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品的催化能力最为突出。

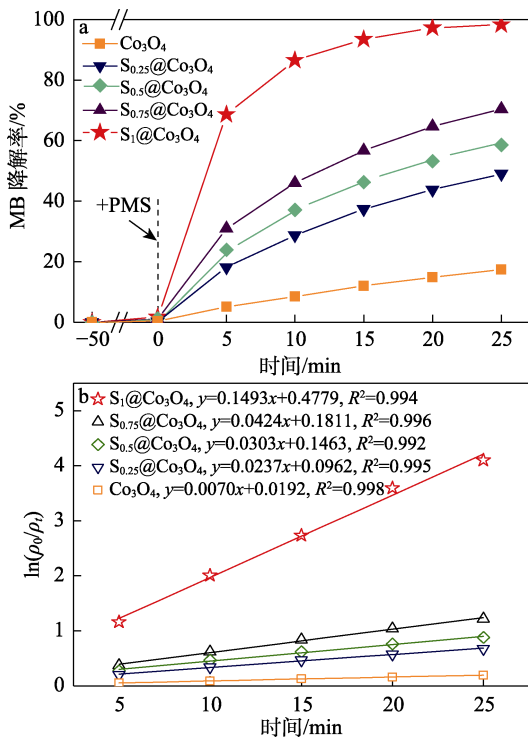


图 7 不同硫修饰量 Co_3O_4 的催化性能 (a) 及其拟一级反应动力学拟合曲线 (b)

Fig. 7 Catalytic property (a) and the first-order reaction kinetic fitting curves (b) of Co_3O_4 by different S modification amount

2.2.2 工艺参数对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 MB 的影响

对于性能最为优异的 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂,考察了工艺参数对其活化 PMS 降解 MB 的影响。图 8a 为催化剂用量对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系降解 MB 的影响结果,实验条件同 1.4 节,实验所用 PMS 浓度为 0.6 mmol/L。由图 8a 可知,当催化剂用量从 0.02 g/L 逐渐递增至 0.05 g/L 时,MB 的降解率也相应增加,25 min 时分别为 89.36%、96.12%、98.35%和 99.68%。这是因为催化剂用量的增加可以为反应提供更多的催化活性位点,从而使得体系中 PMS 的活化速率以及体系对 MB 的氧化降解速率加快。从催化剂用量和 MB 降解效果两方面综合考虑,确定催化剂 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 的较佳用量为 0.04 g/L。

图 8b 为 PMS 浓度对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系降解 MB 的影响结果,实验条件同 1.4 节,实验所用催化剂用量为 0.04 g/L。当 PMS 浓度分别为 0.2、0.4、0.6 和 0.8 mmol/L 时,25 min 时对应的 MB 降解率分别为 54.42%、90.92%、98.35%和 99.68%。即 PMS 浓度的增大有助于提升对 MB 的降解。但当 PMS 浓度达到 0.6 mmol/L 后,继续增加 PMS 的用量对 MB

降解的促进作用不显著。从 PMS 的使用能效上考虑,以 0.6 mmol/L 作为 PMS 的最佳添加浓度。

反应温度对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系降解 MB 的影响见图 8c,实验条件同 1.4 节,实验所用催化剂用量和 PMS 浓度分别为 0.04 g/L 和 0.6 mmol/L。由图 8c 可知,在 15、25 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 下,25 min 时 MB 的降解率分别为 86.76%、98.35%和 99.69%,表明 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS 体系的氧化能力与温度呈正相关关系。这一方面源于化学反应的速率通常随温度升高而加快;另一方面是因为 PMS 本身对温度敏感,易于受到热活化所致^[33]。

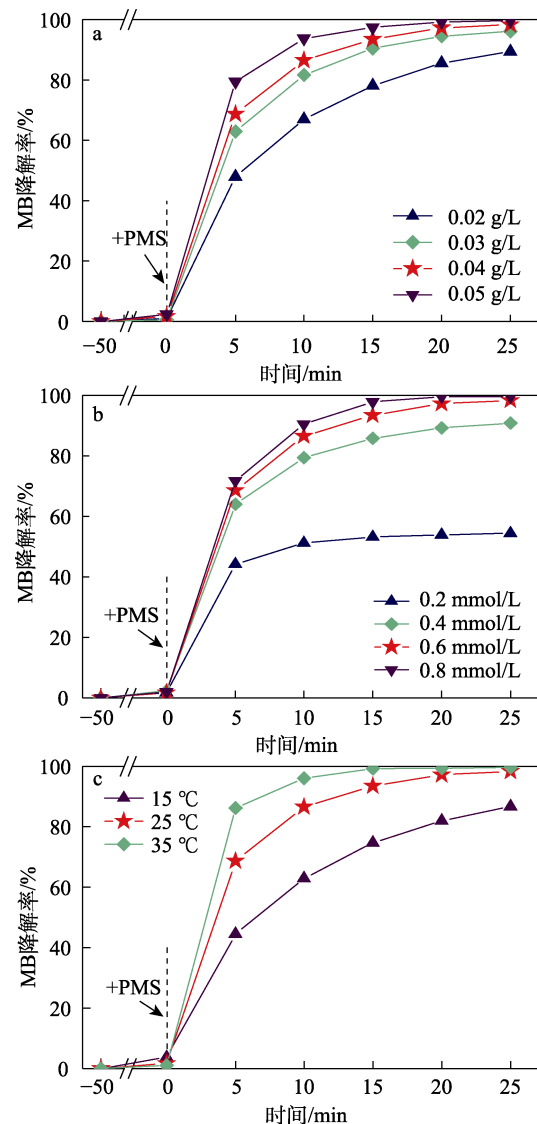


图 8 催化剂用量 (a)、PMS 浓度 (b) 和反应温度 (c) 对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 MB 的影响

Fig. 8 Effects of catalyst dosage (a), PMS concentration (b) and reaction temperature (c) on MB degradation in $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ -PMS reaction system

2.2.3 常见阴离子对 $\text{S}_1@\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化 PMS 降解 MB 的影响

有机废水中往往含有大量的阴离子,部分阴离

子具有的还原性或弱碱性会对高级氧化体系产生影响。本研究通过加入相应无机钠盐对比探讨了 4 种典型阴离子对 S₁@Co₃O₄-PMS 高级氧化体系降解 MB 的影响, 结果见图 9。实验时催化剂用量和 PMS 浓度分别为 0.04 g/L 和 0.6 mmol/L, 4 种无机钠盐的浓度均为 20 mmol/L, 实验条件同 1.4 节。由图 9 可知, 在引入 SO₄²⁻、Cl⁻、C₂O₄²⁻ 或 HCO₃⁻ 后, 25 min 时 S₁@Co₃O₄-PMS 体系对 MB 降解率分别为 92.44%、71.04%、90.94 和 70.21%。向体系引入 Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 后, 反应速率常数明显降低, 说明 Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 对 S₁@Co₃O₄-PMS 高级氧化体系有一定的抑制作用, 这可能是 Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 反应消耗了体系中产生的高氧活性物种造成的^[34-35]。但总体来看, S₁@Co₃O₄-PMS 体系对这些阴离子具有较好的耐受性。

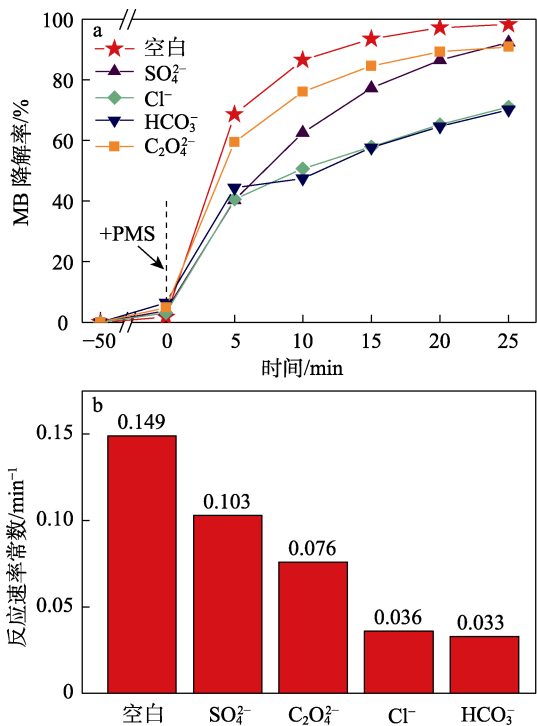


图 9 不同阴离子对 S₁@Co₃O₄-PMS 降解 MB 的影响
Fig. 9 Effects of different anions on MB degradation by S₁@Co₃O₄-PMS

2.3 催化剂循环使用性能

为考察 S₁@Co₃O₄ 作为催化剂活化 PMS 降解 MB 的可重复使用性和稳定性, 进行了 4 次循环实验。对反应完成后的 MB 溶液进行减压过滤, 将过滤物依次用 15 mL 去离子水和 15 mL 无水乙醇洗涤、50 °C 下烘 6 h, 得到回收后的催化剂。实验时催化剂用量和 PMS 质量浓度保持在 0.04 g/L 和 0.6 mmol/L, 催化降解实验条件同 1.4 节, 结果见图 10a。由图 10a 可知, 连续 4 次实验后材料的催化活性有所下降。分析催化活性下降可能的原因有: (1) 催化剂表面 Co²⁺ 有少量流失, 造成催化活性

位点减少; (2) 部分 MB 分子或 MB 降解中间产物吸附在催化剂上, 通过简单的水洗方式无法实现催化剂的完全再生, 导致部分催化活性位点被占用; (3) 由 S₁@Co₃O₄ 回收 1 次后的红外光谱图(图 10b) 可以看出, 1153 和 1092 cm⁻¹ 处的分裂峰消失, 表明循环使用过程中键合在催化剂表面的 SO₄²⁻ 有流失, 影响了催化剂的活性。尽管如此, 使用 4 次后 S₁@Co₃O₄ 催化 PMS 对 MB 溶液的降解率仍达 68.57%。此外, 从样品回收使用 1 次前后的 XRD 谱图(图 10c) 发现, S₁@Co₃O₄ 使用后的晶相没有明显变化, 说明该催化材料具有良好的稳定性和可重复利用性。

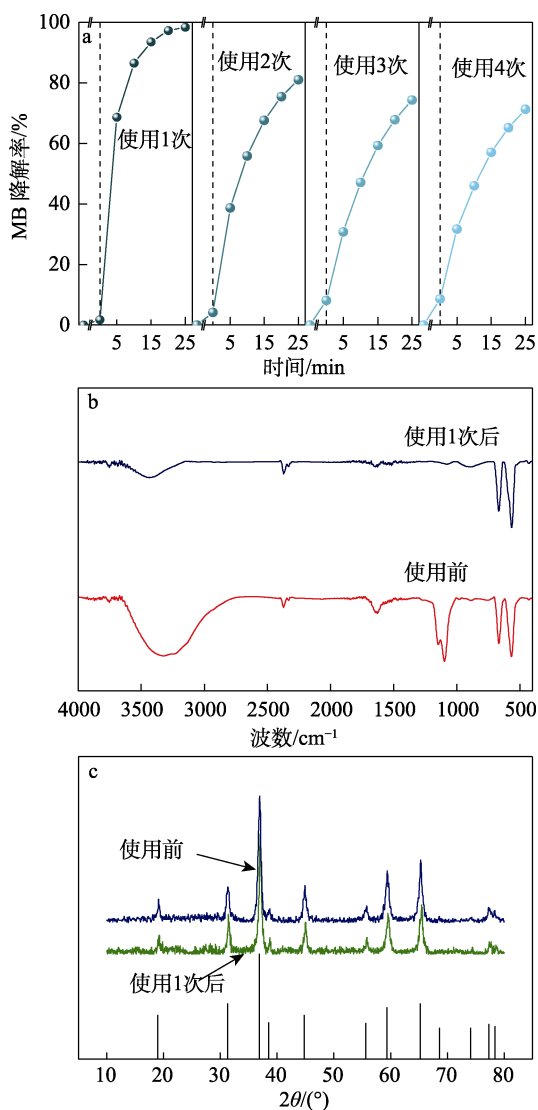


图 10 S₁@Co₃O₄ 的循环使用性能 (a)、S₁@Co₃O₄ 使用前后的 FTIR 谱图 (b) 和 XRD 谱图 (c)

Fig. 10 Recycling performance of S₁@Co₃O₄ (a); FTIR spectra (b) and XRD patterns (c) of S₁@Co₃O₄ before and after use

2.4 自由基猝灭实验与机理分析

采用 EtOH 或 TBA 作为自由基猝灭剂, 对

S₁@Co₃O₄-PMS 高级氧化体系中生成的活性物种进行鉴定。TBA 主要对体系中的·OH 起猝灭作用，EtOH 可同时猝灭·OH 和·SO₄⁻[5,36]。实验时催化剂用量和 PMS 浓度分别为 0.04 g/L 和 0.6 mmol/L，猝灭剂浓度为 200 mmol/L，实验条件同 1.4 节，结果见图 11。由图 11a 可知，两种自由基猝灭剂的引入均对 MB 的降解起到了抑制作用。未加入猝灭剂前，S₁@Co₃O₄-PMS 体系对 MB 的降解率为 98.35%，而在加入 TBA 和 EtOH 后，降解率分别下降至 92.77% 和 76.26%，这表明 PMS 在 S₁@Co₃O₄ 的活化下分解产生了·OH 和·SO₄⁻，且两者中以·SO₄⁻为主。进一步地，运用 EPR 测试技术对 S₁@Co₃O₄-PMS 体系中存在的活性物种进行鉴定，结果如图 11b~d 所示。由图 11b~d 可知，反应进行 2 min 后，检测到 DMPO·SO₄⁻ (DMPO 为 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物)、DMPO·OH、DMPO·O₂⁻ 和 TEMP·¹O₂ (TEMP 为 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物) 4 种加合物的特征信号峰，证明 PMS 在 S₁@Co₃O₄ 的活化作用下迅速分解，并同时生成了 3 种活性自由基 (·SO₄⁻、·OH 和·O₂⁻) 及非自由基氧活性物种 (¹O₂)。除此之外，所有加合物的信号峰强度随着反应时间的累积而增强，说明反应过程中 PMS 不断被消耗，产生了越来越多的用于氧化 MB 分子的强氧活性物种。

因此，S₁@Co₃O₄ 活化 PMS 对 MB 溶液的高效氧化降解是自由基与非自由基物种共同作用的结果。结合上述讨论与分析，提出 S₁@Co₃O₄-PMS 高级氧化体系降解 MB 溶液可能的反应机理如下：

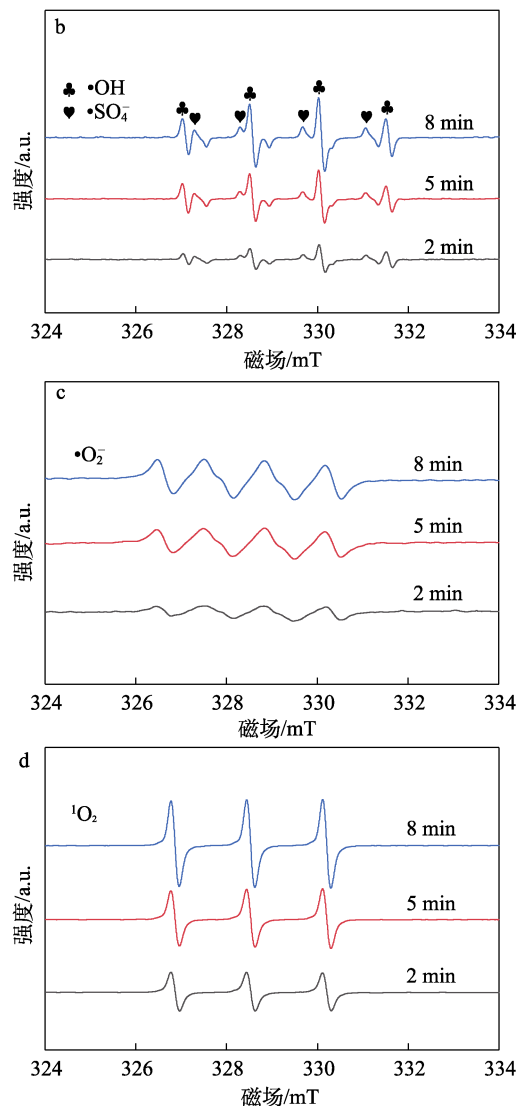
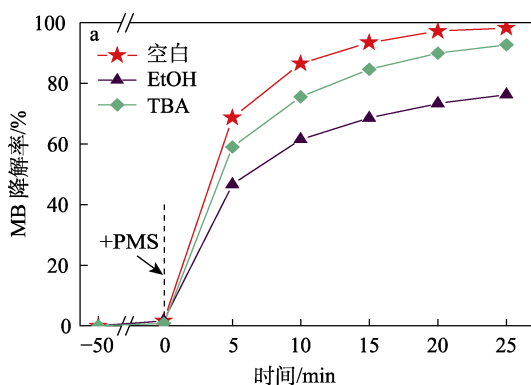
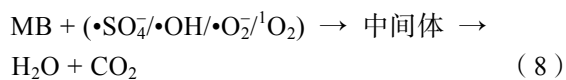
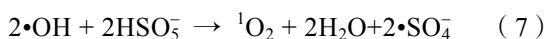
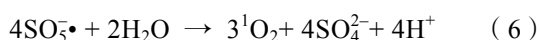
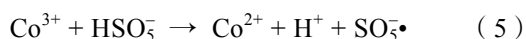
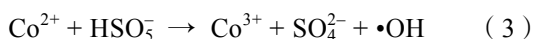
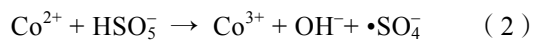


图 11 自由基猝灭实验(a)和 EPR 测试结果: ·SO₄⁻及·OH (b); ·O₂⁻ (c); ¹O₂ (d)

Fig. 11 Radicals quenching experiments (a) and EPR spectra tests: ·SO₄⁻ and ·OH (b); ·O₂⁻(c); ¹O₂ (d)

3 结论

(1) 采用改进的草酸盐-热解法制得了硫修饰的 Co₃O₄ 介孔催化材料，并对其催化 PMS 降解 MB 的性能进行评价。结果表明，硫的引入显著提升了 Co₃O₄ 活化 PMS 降解 MB 的性能，且其催化活性随硫引入量的增加而升高。在本研究的 Na₂S₂O₃ 添加量范围 (0~30 mmol)，按照 n [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] : n(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)=1 : 1 制得的催化剂 S₁@Co₃O₄ 样品显示出最优异的性能。反应温度为 25 °C、催化剂用量为 0.04 g/L、PMS 浓度为 0.6 mmol/L 时，其在 25 min 时对 MB 的降解率可达 98.35%。

(2) 制备过程中引入的 S 元素以 SO₄²⁻ 的形式键合在 Co₃O₄ 的表面。Co₃O₄ 催化活性的增强是 SO₄²⁻ 在其表面修饰引起的比表面积增加、表面氧空位含量增

多以及对 HSO₅⁻ 的极化增强这三者综合作用的结果。

(3) S₁@Co₃O₄-PMS 体系对常见阴离子表现出较好的耐受性, 同时 S₁@Co₃O₄ 材料具有良好的稳定性和可回收性。自由基鉴定结果表明, MB 在 S₁@Co₃O₄-PMS 体系中的降解是自由基 (•SO₄⁻、•OH 和 •O₂⁻) 和非自由基 (¹O₂) 共同作用的结果。

(4) S₁@Co₃O₄ 在反应中表现出优异的催化活性和稳定性, 具备良好的应用潜力。本文为新型 PMS 催化剂的设计开发提供了一种经济、高效、绿色的方法, 催化剂表面的酸量、酸强对催化剂活性的影响尚需进一步研究。

参考文献:

- ZHAI J (翟俊), LIU P S (柳沛松), ZHAO J J (赵聚姣). Treatment of dye wastewater by base catalysis of peroxymonosulfate (PMS)[J]. *China Environmental Science*(中国环境科学), 2020, 40(2): 647-652.
- YANG L (杨莉), LI R Z (李润泽), ZHANG L (张黎), *et al.* Preparation of flower-like g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ microspheres and their photocatalytic degradation of simulated dye wastewater[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2021, 38(5): 1030-1037.
- ZHANG T, MA Q Q, ZHOU M Q, *et al.* Degradation of Methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction catalyzed by FeCo₂O₄-N-C nanocomposites derived by ZIFs[J]. *Powder Technology*, 2021, 383: 212-219.
- HAN W L (韩文亮), DONG L Y (董林洋). Activation on methods of advanced oxidation processes based on sulfate radical and their applications in the degradation of organic pollutants[J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2021, 33(8): 1426-1439.
- SHAO S, LI X S, GONG Z M, *et al.* A new insight into the mechanism in Fe₃O₄@CuO/PMS system with low oxidant dosage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135474.
- LIU L M (刘路明), GAO Z M (高志敏), DENG Z X (邓兆雄), *et al.* Activation of persulfate and its mechanism and application in oxidative degradation of antibiotics in water[J]. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2022, 41(5): 1702-1717.
- WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- DUAN X D, YANG S S, FANG G D, *et al.* Limitations and prospects of sulfate-radical based advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103849.
- STEFANOS G, ANDREW L, FARSHID G. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- MOHAMMAD N, KHASHAYAR G, BABAK K, *et al.* Photo-assisted catalytic degradation of acetaminophen using peroxymonosulfate decomposed by magnetic carbon heterojunction catalyst[J]. *Chemosphere*, 2019, 232: 140-151.
- WU G R (吴光锐), WANG D J (王德军), WANG Y J (王永剑), *et al.* Research progresses on activation of peroxymonosulfate and its degradation mechanism to organic pollutants in aqueous solutions[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry* (化工环保), 2018, 38(5): 505-513.
- WANG J Q, HASAER B, YANG M, *et al.* Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): Comparison between Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136530.
- WANG R Y, YU Y J, ZHANG R J, *et al.* Vacancy-rich structure inducing efficient persulfate activation for tetracycline degradation over Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets[J]. *Purification Technology*, 2022, 289: 120663.
- HU P D, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- BAKHTA B, EMILIO R, MARTA P, *et al.* Homogeneous and heterogeneous peroxymonosulfate activation by transition metals for the degradation of industrial leather dye[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 222-230.
- QU J Y (曲剑宇). Degradation of organic pollutants by activated persulfate over cobalt-based catalyst[D]. Taian: Shandong Agricultural University(山东农业大学), 2021.
- OSCAR M, RAJAPAKSHA R D, RANASINGHE M, *et al.* Peroxymonosulfate decomposition by homogeneous and heterogeneous Co: Kinetics and application for the degradation of acetaminophen[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 93: 30-40.
- LI H T (李海涛). Design of cobalt-based heterogeneous catalysts with highly efficient performance for activation of peroxymonosulfate in organic pollutants degradation[D]. Wuhan: China University of Geosciences (中国地质大学), 2021.
- WANG Y (王昱), LI J (李津), WU M Q (吴茂琪), *et al.* Preparation and characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide/cobalt tetraoxide bifunctional catalyst[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2020, 36(5): 802-810.
- FAN D M, LAN Y, TRATNYEK P G, *et al.* Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13070-13085.
- XIE M Z (谢明政), FENG Y J (冯玉杰), LUAN P (栾鹏), *et al.* N,S-Co doped TiO₂: Synthesis via hydrolysis-solvothermal process and visible photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2014, 30(9): 2081-2086.
- SOURAV B, BODHISATWA M, ASHOK K D, *et al.* Nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide: Synergistic effect of dopants towards oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 16-23.
- GAO Y, ZHU W H, LIU J W, *et al.* Mesoporous sulfur-doped CoFe₂O₄ as a new fenton catalyst for the highly efficient pollutants removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120273.
- ZHENG H, BAO J G, HUANG Y, *et al.* Efficient degradation of atrazine with porous sulfurized Fe₂O₃ as catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118056.
- ZHOU Y L, LIN D Y, YE X Y, *et al.* Facile synthesis of sulfur-doped Ni(OH)₂ as an efficient Co-catalyst for g-C₃N₄ in photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 839: 155691.
- HOU Y M (侯祎苗), LIU J (刘郡), REN A L (任爱玲), *et al.* Mn-Co spinel catalyzing oxidation of ethyl acetate[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(6): 1197-1204.
- WU X C, LIU T F, NI W X, *et al.* Engineering controllable oxygen vacancy defects in iron hydroxide oxide immobilized on reduced graphene oxide for boosting visible light-driven photo-Fenton-like oxidation[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2022, 623: 9-20.
- GUO H X (郭红霞), CUI J F (崔继方), LIU L (刘利). Research progress on the enhancement of photo catalytic CO₂ reduction with oxygen vacancy[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2020, 37(3): 256-263.
- ZHENG A H (郑爱华), LI W M (李为民), REN Q G (任庆功), *et al.* Synthesis of diisooctyl dodecanedioate catalyzed by solid superacid catalyst SO₄²⁻/ZrO₂[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2014, 34(4): 99-102.
- CHEN H Z (陈焕章), ZHANG Y (张悦), FENG X (冯雪), *et al.* Research progress of SO₄²⁻/M₂O₃ solid superacid catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2018, 37(5): 1795-1803.