

# CuAl-LDO 活化过一硫酸盐降解罗丹明 B

温俊宇<sup>1</sup>, 严群<sup>1\*</sup>, 龚鹏程<sup>1</sup>, 陈锦富<sup>1</sup>, 张理军<sup>2</sup>, 晏江广<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学 赣州市流域污染模拟与控制重点实验室, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 采用沉淀-煅烧法制备了 Cu/Al 不同物质的量比的层状双金属氧化物 (CuAl<sub>x</sub>-LDO,  $x$  为 Cu 与 Al 的物质的量比), 用于活化过一硫酸盐 (PMS) 去除罗丹明 B (RhB)。考察了催化剂用量、PMS 用量、pH、RhB 质量浓度、温度和无机阴离子对 RhB 去除率的影响。通过 SEM、XRD、FTIR、XPS 和 BET 测定与表征了 CuAl<sub>x</sub>-LDO 的结构与性能。结果表明, 在投加量均为 300 mg/L 的 CuAl 2:1-LDO 和 PMS、反应温度为 25 °C、pH=5.6、RhB 质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 30 min 内 RhB 的去除率为 97.1%。同时, CuAl 2:1-LDO/PMS 反应体系在 pH 为 3.0~11.0 的较宽范围内, 对 RhB 的去除率达 90%以上, 并且催化剂第 4 次使用时 RhB 去除率仍达 71.0%。另外, 电子顺磁共振 (EPR)、猝灭实验和 UV-Vis 光谱结果表明, 在 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系中产生了较多的硫酸根自由基 (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) 和羟基自由基 (•OH), 其中•OH 在 RhB 的去除过程中起主导作用, 作用于芳香环使染料脱色。

**关键词:** 层状金属氧化物; 过硫酸盐; 活化作用; 罗丹明 B; 水处理技术

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 11-2522-13

## Degradation of Rhodamine B by CuAl-LDO activated peroxydisulfate

WEN Junyu<sup>1</sup>, YAN Qun<sup>1\*</sup>, GONG Pengcheng<sup>1</sup>, CHEN Jinfu<sup>1</sup>, ZHANG Lijun<sup>2</sup>, YAN Jiangguang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Ganzhou Watershed Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** Layered double metallic oxides with different Cu/Al molar ratios (CuAl<sub>x</sub>-LDO,  $x$  being the molar ratio of Cu to Al), synthesized *via* precipitation calcination method, was used to activate peroxydisulfate (PMS) for the removal of Rhodamine B (RhB). The effects of catalyst dosage, PMS dosage, pH, RhB mass concentration, temperature and inorganic anions on removal rate of RhB were investigated. The structure and properties of CuAl<sub>x</sub>-LDO were characterized by SEM, XRD, FTIR, XPS, and BET. The results showed that under the conditions of CuAl 2:1-LDO, PMS dosage of 300 mg/L, reaction temperature of 25 °C, pH=5.6, and RhB mass concentration of 100 mg/L, the RhB removal rate within 30 min reached 97.1%. At the same time, the CuAl 2:1-LDO/PMS reaction system displayed a removal rate of over 90% for RhB in a wide range of pH 3.0~11.0, with the removal rate maintained 71.0% in the fourth cycle experiment. In addition, data from electron paramagnetic resonance (EPR), quenching experiments, and UV-Vis spectroscopy indicated that more sulfate radicals (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) and hydroxyl radicals (•OH) were generated in the CuAl 2:1-LDO/PMS system, and •OH played a leading role in the removal of RhB, acting on the aromatic hydrocarbon ring to decolorize the dye.

**Key words:** layered metal oxides; persulfate; activation; Rhodamine B; water treatment technology

工业生产中所排放的有机污染物在水体中存在难去除、高毒性等特点, 从而对生态环境造成

严重的破坏。其中, 罗丹明 B (RhB) 是一种结构复杂、稳定性高、有毒致癌且高水溶性的黄嘌呤碱

收稿日期: 2023-02-08; 定用日期: 2023-05-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230076

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2012BAC11B07); 江西省科技厅自然科学基金资助项目 (20122BAB203027)

作者简介: 温俊宇 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1149932502@qq.com。联系人: 严群 (1973—), 女, 副教授, E-mail: 1068630@qq.com。

性有机化合物, 作为常见染料而广泛应用于各个行业, 并产生了难去除的有机污染物<sup>[1]</sup>。近年来, 废水中有机污染物的控制技术层出不穷, 如高级氧化技术 (AOPs)、微生物去除和吸附等。其中, 微生物去除法效率较低, 物理吸附量较小。相比之下, AOPs 由于其高效、易操作的优势, 被广泛用于废水中有机污染物的去除<sup>[2]</sup>。AOPs 主要是利用具有更强氧化能力的活性自由基来实现有机污染物的去除<sup>[3]</sup>, 由此过硫酸盐 AOPs 去除水中的有机污染物的效率与活性自由基产生速率密切相关; 现今用于有机污染物去除的活性自由基主要包括 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4\cdot^-$ 。研究表明, 通过活化过硫酸盐产生的自由基可以高效地去除废水中多种有机污染物, 如染料<sup>[4]</sup>、药物<sup>[5]</sup>等, 并且少量的过硫酸盐投加量使废水总含盐质量分数远低于 1%, 不会造成高盐废水。在过渡金属活化活化过一硫酸盐 (PMS) 的过程中, 过渡金属价态的变化导致 PMS 的 O—O 键的不对称断裂, 从而产生  $\text{SO}_4\cdot^-$ <sup>[6]</sup>。在典型工艺中, PMS 被过渡金属催化剂活化, 与基于能量的活化方法 (紫外线、超声和热活化) 相比, 其活化方法经济、高效、简单<sup>[7]</sup>且具有更高的稳定性和工业适用性。

传统的过渡金属催化剂存在易团聚、活性位点少<sup>[8]</sup>、成本高<sup>[9]</sup>、金属毒性高和对环境影响大<sup>[10]</sup>等问题。层状双氢氧化物 (LDH) 在一定温度下进行煅烧后脱水、脱羟基和脱阴离子, 最终生成层状双金属氧化物 (LDO)。LDO 不仅保留了 LDH 比表面积大、层间阴离子可交换等特性, 还增加材料的含氧官能团和活性位点, 有效地避免了团聚和损失、增强了材料的表面缺陷<sup>[11]</sup>。金属离子和 LDO 层之间存在的强协同相互作用最大限度地减少了金属离子的浸出和无机阴离子的清除作用<sup>[12]</sup>, 使得 LDO 与 LDH 相比更具应用前景。但 LDO 用于活化过硫酸盐的研究较少。铜在自然界中的储量大, 开采工艺成熟, 成本低, 而且对环境危害小, 具有良好的氧化还原性能和催化活性。

采用简单的沉淀-煅烧法合成了一系列不同 Cu/Al 物质的量比 (1:2、1:1、2:1 和 4:1) 的铜铝层状双金属氧化物 (CuAl-LDO), 分别通过 SEM、XRD、FTIR、BET 和 XPS 等对样品的结构和元素组成进行了表征。探究了 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系中不同参数 (PMS 剂量、催化剂剂量、pH、RhB 的质量浓度、温度和无机阴离子等) 对 RhB 去除率的影响。此外, 通过循环实验和 ICP 测试了所制备的 CuAl 2:1-LDO 催化剂的稳定性、可重复使用性和金属离子浸出。最后, 通过猝灭实验、电子顺磁共振 (EPR) 和 UV-Vis 探索了 CuAl 2:1-LDO/PMS 反

应体系中产生的活性物质, 阐述了 CuAl 2:1-LDO 激活 PMS 去除 RhB 的机理, 旨在为废水的绿色高效治理提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水碳酸钠 (分析纯)、罗丹明 B (RhB) (分析纯)、过硫酸氢钾 (PMS) (质量分数 42%~46%)、碳酸氢钾 (分析纯)、腐植酸 (质量分数 90%)、对苯醌 (质量分数 98.0%)、L-组氨酸 (质量分数 99%)、上海麦克林生化科技有限公司; 三水合硝酸铜 (分析纯)、叔丁醇 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、无水乙醇 (分析纯)、硫酸 (质量分数 98.08%)、西陇科学股份有限公司; 氯化钾 (分析纯)、硝酸钾 (分析纯), 天津大茂化学试剂厂; 硫酸铝 (分析纯), 天津市致远化学试剂有限公司。

UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 上海美普达仪器有限公司; SN-MS-3D 型磁力搅拌器, 上海尚普仪器设备有限公司; SC7620 型溅射镀膜仪, 英国 Oxford Quorum 公司; Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 ZEISS 公司; Empyrean 型 X 射线衍射仪 (XRD), 荷兰 PANalytical 公司; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; EMXplus-6/1 型顺磁共振波谱仪 (EPR), 德国 Bruker 公司; Micromeritics Tristar 3000 型全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET), 美国麦克默瑞提克公司; Aglient 7800 (MS) 型 ICP-OES/MS, 美国 Aglient 公司; TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司。

### 1.2 材料制备

采用沉淀-煅烧法制备了不同 Cu/Al 物质的量比的 CuAl  $x$ -LDO ( $x$  代表 Cu 与 Al 的物质的量比, 分别为 1:2、1:1、2:1 和 4:1), 其制备过程如图 1 所示。具体步骤为: 将 1.450 g (0.006 mol) 三水合硝酸铜与 3.999 g (0.006 mol) 硫酸铝溶于 50 mL 超纯水中充分搅拌, 所得溶液标记为溶液 A; 将 4 g 氢氧化钠与 5.3 g 无水碳酸钠溶于 50 mL 超纯水中充分搅拌, 所得溶液标记为溶液 B; 将溶液 B 缓慢滴入溶液 A 中至 pH=10。混合溶液剧烈搅拌 30 min 后放入 60 °C 干燥箱中老化 24 h。老化后用无水乙醇和超纯水洗涤、于 65 °C 烘箱中干燥 36 h 得到 CuAl 1:2-LDH, 将其放入马弗炉中于 500 °C 煅烧 2 h 后, 经碾磨得到黑色粉末状 CuAl 1:2-LDO。改变三水合硝酸铜和硫酸铝的投加量, 制备其他不同比例 CuAl-LDO。

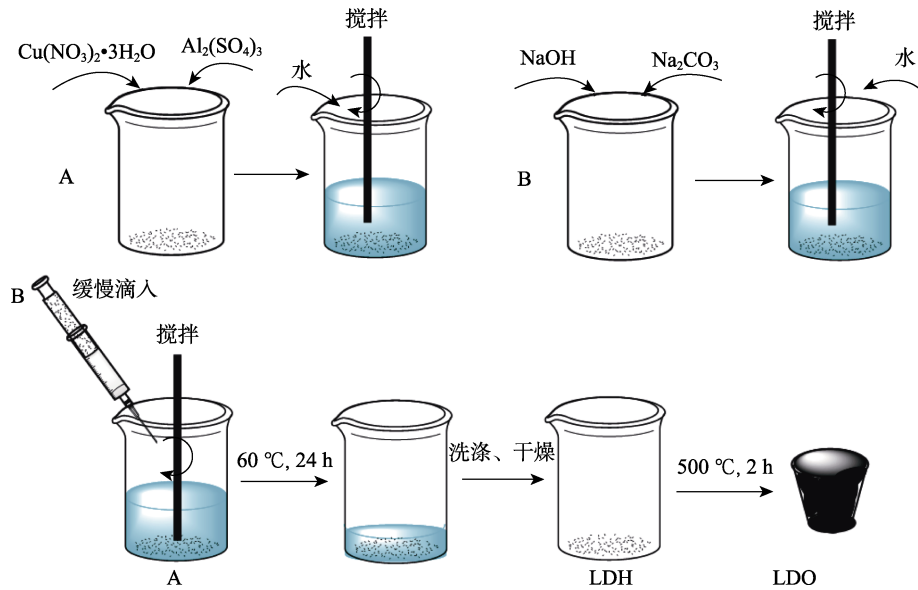


图 1 CuAl-LDO 材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of CuAl-LDO

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 BET 测定

用全自动比表面及孔隙度分析仪测定催化剂的孔径分布及比表面积, 测试条件为:  $N_2$  物理吸附-脱附, 冷阱环境为 77 K, 脱气温度为 100 °C, 脱气时间为 8 h (LDH)。 $N_2$  物理吸附-脱附, 冷阱环境为 77 K, 脱气温度为 200 °C, 脱气时间为 8 h (LDO)。

#### 1.3.2 SEM-EDS 测定

取微量样品直接粘贴到导电胶上, 并用溅射镀膜仪喷金时间 45 s, 喷金电流为 10 mA; 随后, 用扫描电子显微镜测试样品形貌和能谱图, 形貌拍摄时加速电压为 3 kV, 能谱图拍摄时加速电压为 15 kV, 探测器为 SE2 二次电子探测器。

#### 1.3.3 XRD 测定

将样品研磨成粉末, 取少量粉末样品平铺于样品载片上, 用玻璃片碾压使样品表面形成一个平整的平面, 然后倒扣将多余的样品粉末除去。通过 X 射线衍射仪对制备样品进行物相组成分析。测试条件为: 扫描角度为 10°~80°、扫描速度为 2 (°)/min。

#### 1.3.4 XPS 测定

通过 X 射线光电子能谱仪对与目标污染物反应前后样品进行元素分析, 对比反应前后元素价态变化。取适量样品压片后, 贴于样品盘上, 将样品放进仪器样品室中, 在样品室的压力小于  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa 时, 将样品送入分析室, 光斑大小为 400  $\mu\text{m}$ , 工作电压 12 kV, 灯丝电流 6 mA; 全谱扫描通能为 150 eV, 步长 1 eV; 窄谱扫描通能为 50 eV, 步长 0.1 eV。

#### 1.3.5 FTIR 测定

在干燥环境中, 取肉眼可见的样品和适量干燥的溴化钾粉末加入研钵中, 充分研磨多次, 然后放

入压片机上压片 (压成透明薄片), 测试时先采集背景, 然后采集样品的红外光谱, 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 、扫描次数为 32 次, 波数范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.6 ICP 测试

反应后移取一定量反应液, 通过四极杆将离子源产生的离子按质荷比 ( $m/Z$ ) 不同分开, 进入检测器计算离子数量以检测元素含量。

#### 1.3.7 自由基猝灭实验

将 100 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 RhB 溶液倒入 500 mL 烧杯中, 分别加入 1.5 mol/L 无水乙醇、叔丁醇、5 mmol/L 对苯醌、5 mmol/L 组氨酸, 使用磁力搅拌器 500 r/min 搅拌 30 min 使之充分混合。将 30 mg (即质量浓度为 300 mg/L) 催化剂分散到 RhB 溶液中, 搅拌 30 min 达到吸附平衡。然后, 加入 30 mg (即质量浓度为 300 mg/L) PMS 来激活反应。在反应 5 min 时取出 2 mL 溶液, 并用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤至装有 2 mL 无水乙醇的 10 mL 比色管中, 用 5 mL 一次性塑料滴管滴入超纯水定容至 10 mL, 测定其在 554 nm 处的吸光度。EPR 实验中, 将固体样品超声分散在相应溶剂中配成质量浓度为 1 g/L 的溶液, 取等量的分散剂和捕获剂 5,5-二甲基-1-吡咯烷氮化合物(DMPO)混合, 再用毛细管取适量混合液, 放入石英管后插入样品腔进行扫描。

### 1.4 RhB 降解实验

25 °C 下, 将 100 mL 初始 pH 为 5.6、质量浓度为 100 mg/L 的 RhB 溶液倒入 300 mL 烧杯中, 500 r/min 搅拌下, 将 30 mg (即质量浓度为 300 mg/L) 催化剂分散到 RhB 溶液中, 搅拌 30 min 达到吸附平衡。然后, 加入 30 mg (即质量浓度为 300 mg/L) PMS 来激活反应。在反应隔 5 min 时取出 2.0 mL 溶

液, 并用 0.45 μm 滤膜过滤至装有 2.0 mL 无水乙醇的 10 mL 比色管中, 用 5 mL 一次性塑料滴管滴入超纯水定容至 10 mL, 测定其在 554 nm 处的吸光度, 代入标准曲线方程 (如图 2 所示) 得到 RhB 的质量浓度, 按式 (1) 计算 RhB 的去除率。

$$\text{RhB 去除率}/\% = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\rho_0$  为初始 RhB 质量浓度, mg/L;  $\rho_t$  为  $t$  时刻 RhB 质量浓度, mg/L。

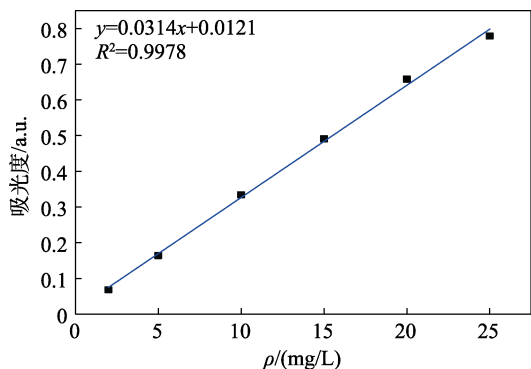


图 2 RhB 标准曲线  
Fig. 2 Standard curve of RhB

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Cu/Al 物质的量比对 RhB 去除率的影响

考察了在 25 °C、磁力搅拌 (500 r/min)、pH=5.6 和 RhB 质量浓度为 100 mg/L、催化剂与 PMS 均为 300 mg/L 的条件下, 探究 CuAl  $x$ -LDO ( $x=1:2$ 、 $1:1$ 、 $2:1$  和  $4:1$ )、PMS、CuAl  $x$ -LDO/PMS ( $x=1:2$ 、 $1:1$ 、 $2:1$  和  $4:1$ ) 9 种不同处理体系下 RhB 的去除率, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 仅存在 PMS 时, 对 RhB 的去除率有限 (去除率 <

1%)。此外, CuAl  $x$ -LDO 的吸附效果同样可以忽略 (去除率 < 1%)。而在 CuAl  $x$ -LDO/PMS 反应体系中, RhB 的去除率更高, CuAl 4:1-LDO/PMS、CuAl 2:1-LDO/PMS、CuAl 1:1-LDO/PMS 和 CuAl 1:2-LDO/PMS 体系中, RhB 在 30 min 内的去除效率分别为 94.6%、97.1%、91.9% 和 65.3%, 表明所制备催化剂可高效活化 PMS 来去除 RhB, 并且 CuAl 2:1-LDO/PMS 的催化效果最好 (去除率为 97.1%)。

对 CuAl  $x$ -LDO 催化去除过程进行了动力学拟合, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 4 种催化剂去除过程更符合准一级动力学模型。并且 RhB 去除反应的速率常数  $k_{\text{obs}} (2:1) = 0.1176 \text{ min}^{-1} > k_{\text{obs}} (4:1) = 0.0943 \text{ min}^{-1} > k_{\text{obs}} (1:1) = 0.0818 \text{ min}^{-1} > k_{\text{obs}} (1:2) = 0.0362 \text{ min}^{-1}$ , 表明 CuAl 2:1-LDO 可作为活化 PMS 的催化剂以实现 RhB 高效去除。因此, 选择 CuAl 2:1-LDO 进行后续实验。并且该研究相比其他催化剂活化过硫酸盐具有一定的优势, 如表 2 所示。

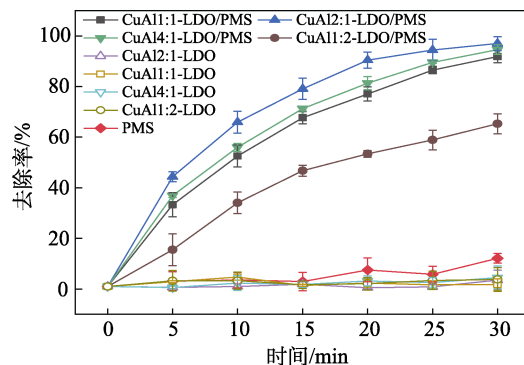


图 3 不同体系和不同 Cu/Al 物质的量比对 RhB 去除率的影响  
Fig. 3 Effects of different systems and catalysts with different Cu/Al molar ratios on RhB removal rate

表 1 CuAl  $x$ -LDO/PMS 体系对 RhB 的去除动力学参数  
Table 1 Degradation kinetic parameters of RhB in CuAl  $x$ -LDO/PMS systems

催化材料	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
	速率方程	$R^2$	速率方程	$R^2$
CuAl 1:2-LDO	$\ln(\rho_t/\rho_0) = -0.0362x - 0.0162$	0.9877	$1/\rho_0 - 1/\rho_t = -0.0640x + 0.0952$	0.9926
CuAl 1:1-LDO	$\ln(\rho_t/\rho_0) = -0.0818x - 0.0463$	0.9934	$1/\rho_0 - 1/\rho_t = -0.3428x + 1.6016$	0.8369
CuAl 2:1-LDO	$\ln(\rho_t/\rho_0) = -0.1176x - 0.0522$	0.9968	$1/\rho_0 - 1/\rho_t = -0.9873x + 5.4186$	0.8010
CuAl 4:1-LDO	$\ln(\rho_t/\rho_0) = -0.0943x - 0.0737$	0.9899	$1/\rho_0 - 1/\rho_t = -0.5093x + 2.6899$	0.7833

注:  $\rho_t$  为反应  $t$  时刻后 RhB 的质量浓度, mg/L;  $\rho_0$  为反应前 RhB 的质量浓度, mg/L;  $t$  为反应时间, min。

表 2 相关文献研究的优缺点对比  
Table 2 Comparison of relevant studies

序号	催化剂	污染物	文献局限性	本文优点	参考文献
1	活性炭强化热活化过硫酸盐	硝基苯酚	需较高温度, 需较长反应时间 120 min	常温下 30 min 内有效降解有机污染物	[13]
2	紫外活化过硫酸盐	人工甜味剂	需大型设备、成本高	能耗少、不需要大型设备、成本低、催化剂制备过程简单易操作	[14]
3	尖晶石铁氧体及其复合材料活化过一硫酸盐	有机污染物	单组分铁基双金属催化剂缺乏丰富的官能团和活性结构组分, 易团聚, 且存在金属离子浸出的问题	催化剂含丰富的官能团、不易团聚、Cu 和 Al 浸出较少, 并且两种金属危害相对较小	[15]



### 2.2 SEM 和 EDS 分析

CuAl-LDO 和 CuAl-LDH 的 SEM 测定结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, CuAl-LDO 与 CuAl-LDH 均为直径 300~1000 nm 的六边形, 它们倾向于聚集和随机分布。从图 4c 和 e 可以看出, 在热处理和颗粒烧结过程中, 由于层状结构的坍塌, 煅烧后的层断裂成更小的块。并且随着 Cu/Al 物质的量比的增加, LDO 的层状结构逐渐减小但其层状结构得以保留。经过热处理后, 层状结构转变为不清晰的六边形。此外, 表 3 列出 CuAl<sub>x</sub>-LDO 的 EDS 测试结果。从表 3 可以看出, CuAl<sub>x</sub>-LDO ( $x=1:2, 1:1, 2:1$  和  $4:1$ ) 4 种催化剂中 Cu/Al 的原子个数比分别为 0.506:1、0.975:1、1.943:1 和 4.950:1, 该结果与制备时的 Cu/Al 物质的量比分别为 1:2、1:1、2:1 和 4:1 相近。由于原子个数比是通过点扫得出的结果, 因而存在一定误差。结合图 4f 中 EDS 谱图, 可以看出 CuAl 2:1-LDO 催化剂中 C、O、Cu 和 Al 元素分布均匀, 进一步证明 CuAl-LDO 成功合成。

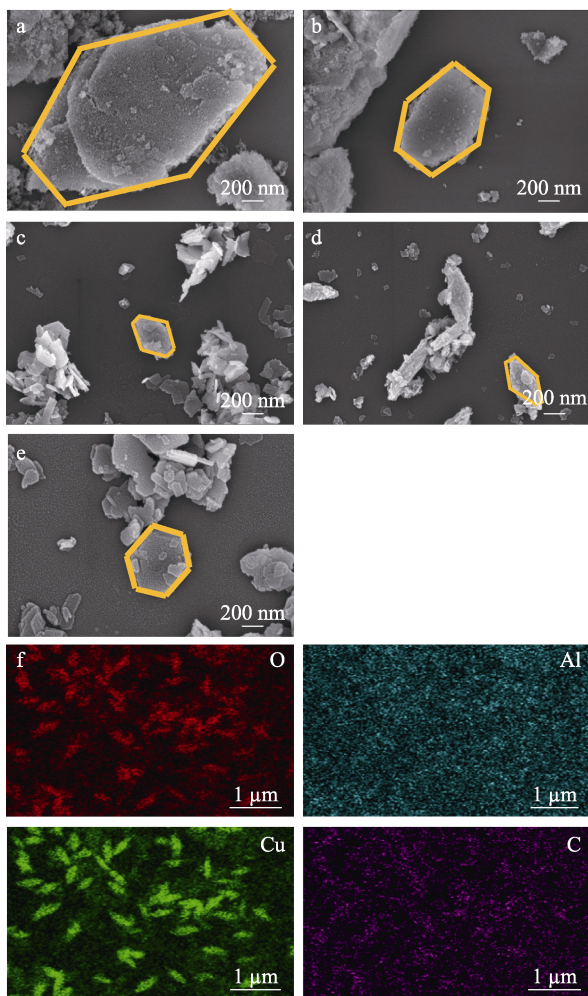


图 4 CuAl 1:2-LDO (a)、CuAl 1:1-LDO (b)、CuAl 2:1-LDO (c)、CuAl 4:1-LDO (d)、CuAl 2:1-LDH (e) 的 SEM 和元素映射图 (f)  
Fig. 4 SEM images of CuAl 1:2-LDO (a), CuAl 1:1-LDO (b), CuAl 2:1-LDO (c), CuAl 4:1-LDO (d), CuAl 2:1-LDH (e) and EDS elemental mapping images (f)

表 3 CuAl<sub>x</sub>-LDO 的 EDS 测试结果

Table 3 EDS test results of CuAl<sub>x</sub>-LDO

$n(\text{Cu}) : n(\text{Al})$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{Al})/\%$	$w(\text{Cu})/\%$
1 : 2	26.28	21.24	23.92	28.56
1 : 1	16.17	20.76	19.15	43.92
2 : 1	13.79	22.71	11.39	52.11
4 : 1	9.19	20.39	5.56	64.86

### 2.3 BET 分析

CuAl 2:1-LDO 和 CuAl 2:1-LDH 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线如图 5 所示。根据 IUPAC 分类, 两种样品的吸附-解吸等温线均表现出 IV 型等温线特征, 具有 H<sub>3</sub> 型磁滞回线, 具有介孔材料的典型特征<sup>[16]</sup>。CuAl 2:1-LDO 的比表面积为 50.26 m<sup>2</sup>/g, 而 CuAl 2:1-LDH 的比表面积仅为 27.44 m<sup>2</sup>/g。从孔径分布可以看出, CuAl 2:1-LDO 的孔径总体上小于 LDH。N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线结果表明, 煅烧可产生更小的介孔, 增加比表面积。

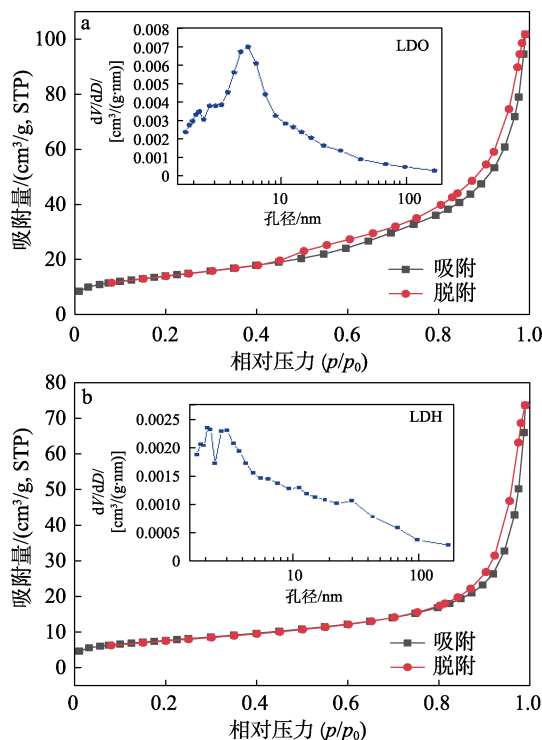


图 5 CuAl 2:1-LDO (a) 和 CuAl 2:1-LDH (b) 的 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线和孔径分布曲线 (插图)  
Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution curves (inside) of CuAl 2:1-LDO (a) and CuAl 2:1-LDH (b)

### 2.4 XRD 分析

图 6 为 CuAl<sub>x</sub>-LDO ( $x=1:2, 1:1, 2:1$  和  $4:1$ )、反应后 CuAl 2:1-LDO 以及 CuAl 2:1-LDH 的 XRD 谱图。

从图 6 可以看出, CuAl 2:1-LDH 在  $2\theta=11.62^\circ, 23.57^\circ, 35.56^\circ, 40.34^\circ, 48.11^\circ, 53.16^\circ$  处出现的衍

射峰, 分别对应 CuAl-LDH 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(018) 和 (1010) 晶面<sup>[17]</sup>, 结果表明, 该样品与 CuAl-LDH 晶型结构相同。CuAl<sub>x</sub>-LDO 催化剂只在  $2\theta=35.54$ 、 $38.71^\circ$  附近出现衍射峰, 表明 CuAl-LDH 在煅烧过程中失去水和碳酸根, 变成高分散或无定型状态。CuAl 2:1-LDO 反应前后未发生明显变化, 说明 LDO 反应后没有恢复 LDH 的趋势。水滑石 (LDH) 经过煅烧后, 其层间阴离子脱除, 水滑石结构会发生坍塌, 层状结构消失, 但由于水滑石的“拓扑效应”<sup>[18]</sup>, 焙烧后催化剂的片层形貌并未发生变化, 铜铝仍然保持原子水平上的高分散度。

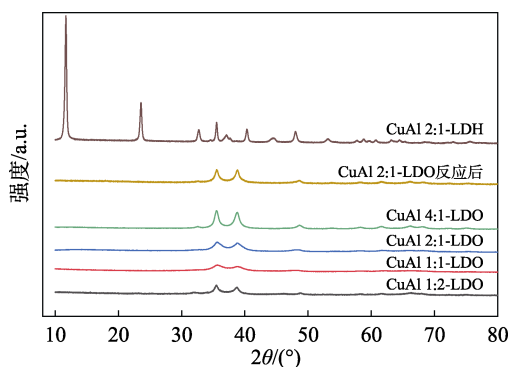


图 6 CuAl<sub>x</sub>-LDO、CuAl 2:1-LDH 和反应后 CuAl 2:1-LDO 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of CuAl<sub>x</sub>-LDO, CuAl 2:1-LDH and CuAl 2:1-LDO after reaction

### 2.5 FTIR 分析

4 种 CuAl-LDO 样品的 FTIR 谱图如图 7 所示。从图 7 可以看出, 4 种材料具有相似的吸收峰。526  $\text{cm}^{-1}$  处对应催化剂内存在的金属键 M—OH; 1388  $\text{cm}^{-1}$  处对应 CuAl-LDO 层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  键的弯曲振动吸收峰和 C—O 键的伸缩振动吸收峰<sup>[19]</sup>; 3453  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为吸附水分子的一OH 伸缩振动<sup>[20]</sup>。同时, 随着 Cu/Al 物质的量比的增加, —OH 增加峰的强度减弱, 表明材料表面附着的羟基减少。

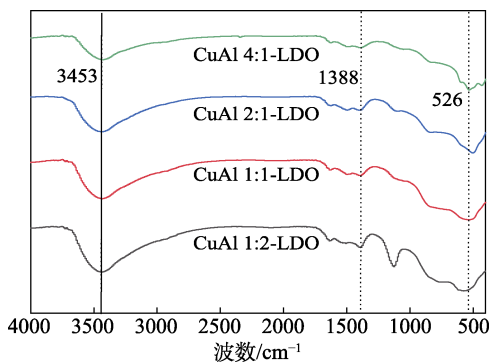


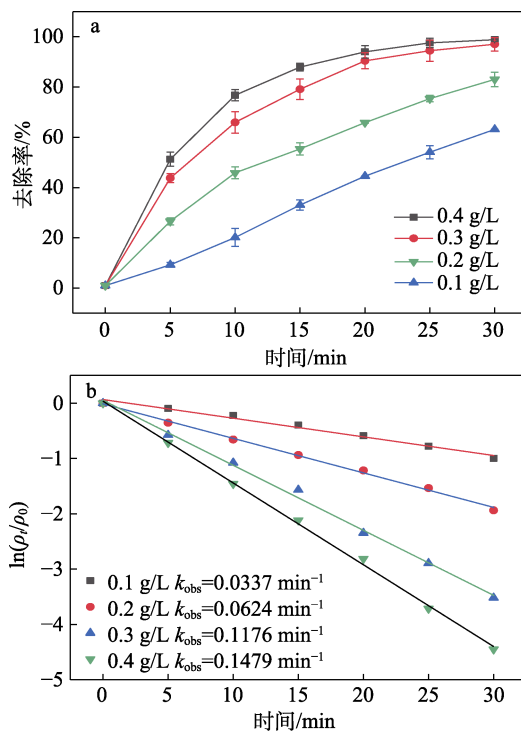
图 7 CuAl<sub>x</sub>-LDO 的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of CuAl<sub>x</sub>-LDO

### 2.6 RhB 降解实验的影响因素

#### 2.6.1 CuAl-LDO 投加量

在初始 pH 为 5.6、PMS 质量浓度为 300 mg/L、温度为 25 °C、RhB 质量浓度为 100 mg/L 和总反应时间为 30 min 的条件下, 分别加入 0.10、0.20、0.30 和 0.40 g/L 的 CuAl 2:1-LDO, 探究该催化剂投加量对 RhB 去除率的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 当 CuAl 2:1-LDO 剂量从 0.10 增加到 0.30 g/L 时, 反应 30 min 后 RhB 去除率从 63.1% 增加到了 97.1%, 准一级反应速率常数  $k_{\text{obs}}$  从  $0.0337 \text{ min}^{-1}$  增加至  $0.1176 \text{ min}^{-1}$ 。这是因为, LDO 不易团聚, 高剂量的 CuAl 2:1-LDO 可以明显增加与 PMS 接触的活性位点, 从而加快了与 PMS 的反应速率。然而, 当催化剂量从 0.30 g/L 增加到 0.40 g/L 时, 反应 30 min 后 RhB 去除率仅增加 1.7%。这归因于在催化剂投加量较高时, 催化过程中存在额外未被利用的活性位点较少, 导致 RhB 的去除率增幅较小。基于经济成本和实际应用, 选择 0.30 g/L 催化剂进行 RhB 去除的后续研究。



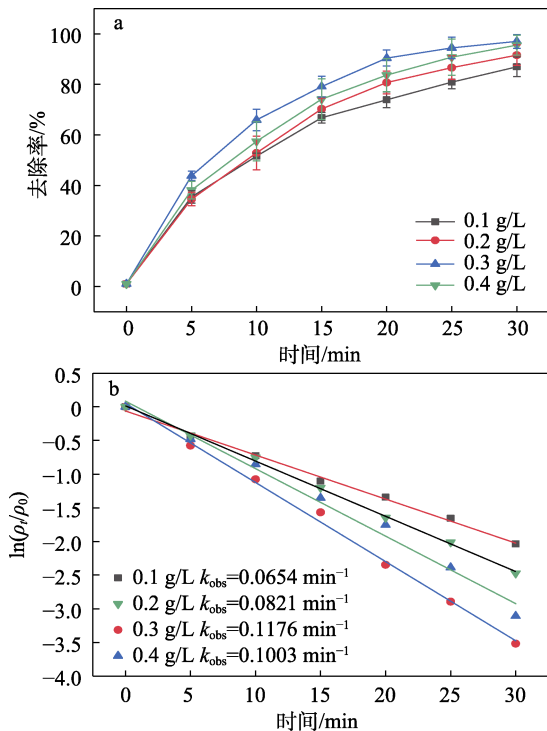
a—CuAl 2:1-LDO 投加量对 RhB 去除率的影响; b—准一级动力学拟合

图 8 CuAl 2:1-LDO 投加量对 RhB 去除率的影响  
Fig. 8 Effect of CuAl 2:1-LDO dosage on removal rate of RhB

#### 2.6.2 PMS 投加量

PMS 为活性自由基的来源, 因此, 其浓度对目标污染物的去除具有关键作用。在初始 pH 为 5.6、CuAl 2:1-LDO 质量浓度为 0.30 g/L、温度为 25 °C、

RhB 初始质量浓度为 100 mg/L 和总反应时间为 30 min 的条件下, 考察 PMS 用量 (0.10、0.20、0.30 和 0.40 g/L) 对 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系去除 RhB 的影响, 结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 随着 PMS 剂量从 0.10 g/L 增加到 0.30 g/L, RhB 的去除率从 89.6% 提高到 97.1%, 准一级反应速率常数  $k_{obs}$  从  $0.0654 \text{ min}^{-1}$  增加至  $0.1176 \text{ min}^{-1}$ 。这可能是由于 LDO 比表面积大, PMS 量越多则与催化剂接触越多。此外, 大量的 PMS 可以促进自由基的产生, 从而改善污染物的去除过程。而当 PMS 质量浓度增加到 0.40 g/L 时, RhB 在 30 min 内的去除率下降至 95.6%, 准一级反应速率常数降低至  $k_{obs}=0.1003 \text{ min}^{-1}$ 。比 PMS 质量浓度为 0.30 g/L 时处理效果略低, 这归因于过量的 PMS 与自由基发生反应, 导致自由基减少<sup>[21]</sup>。因此, 后续实验选择 PMS 投加量为 0.30 g/L。

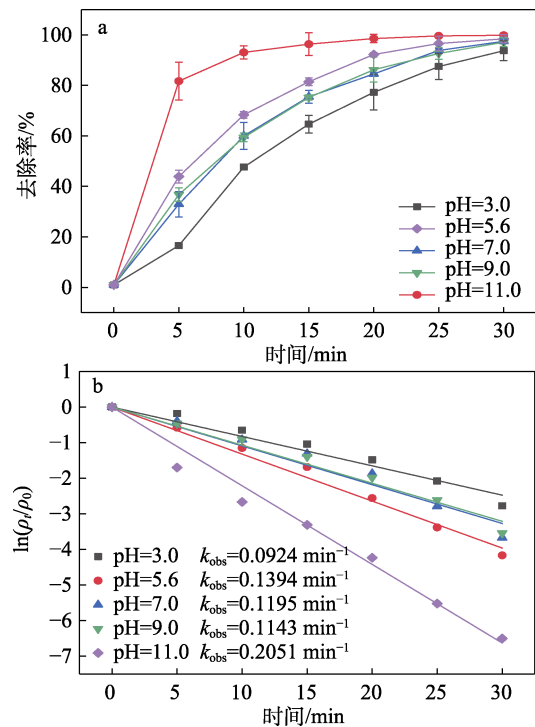


a—PMS 投加量对 RhB 去除率的影响; b—准一级动力学拟合  
图 9 PMS 投加量对 RhB 去除率的影响  
Fig. 9 Effect of PMS dosage on removal rate of RhB

### 2.6.3 溶液 pH

在 PMS 和 CuAl 2:1-LDO 质量浓度均为 0.30 g/L、RhB 质量浓度为 100 mg/L、温度为 25 °C、反应时间为 30 min 的条件下, 调节初始 pH 分别为 3.0、5.6、7.0、9.0、11.0, 探究初始 pH 对 RhB 去除率的影响, 结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, CuAl 2:1-LDO/PMS 反应体系对 RhB 的去除过程在 30 min 内完成, 且在 pH 为 3.0~11.0 的较宽范围内, 对 RhB 的去除率达 90% 以上。对去除过程进行准一级动力

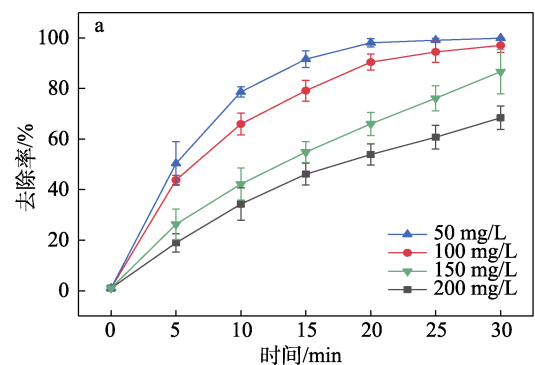
学拟合, 反应速率常数  $k_{obs}$  在强酸条件下 (pH 为 3.0) 最小为  $0.0924 \text{ min}^{-1}$ , 强碱条件下最大为  $0.2051 \text{ min}^{-1}$ , 表明酸性环境会抑制该体系反应活性, 较强的碱性条件会明显促进反应进行。强酸性条件下会产生非活性铜  $[\text{Cu}^{2+}-(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , 削弱  $\text{Cu}^+$  对 PMS 的激活能力, 进而抑制 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系对 RhB 的去除<sup>[22]</sup>。随着 pH 的增加,  $\text{Cu}^+$  将逐渐转化为  $\text{Cu}(\text{OH})$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 以往研究表明, 与  $\text{Cu}^+$  相比,  $\text{Cu}(\text{OH})$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  具有更强的激活 PMS 的能力<sup>[23]</sup>。



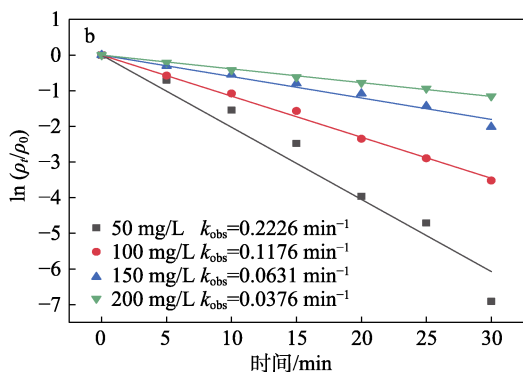
a—溶液 pH 对 RhB 去除率的影响; b—准一级动力学拟合  
图 10 初始 pH 对 RhB 去除率的影响  
Fig. 10 Effects of initial pH on removal rate of RhB

### 2.6.4 RhB 质量浓度

在温度为 5 °C、0.30 g/L CuAl 2:1-LDO、0.30 g/L PMS、pH=5.6 条件下, 不同 RhB 质量浓度 (50、100、150、200 mg/L) 对 RhB 去除率的影响如图 11 所示。







a—初始 RhB 质量浓度对 RhB 去除率的影响; b—准一级动力学拟合

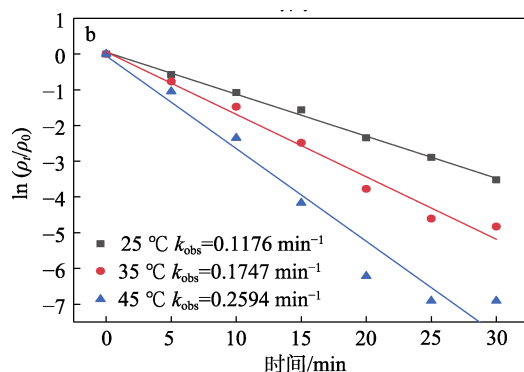
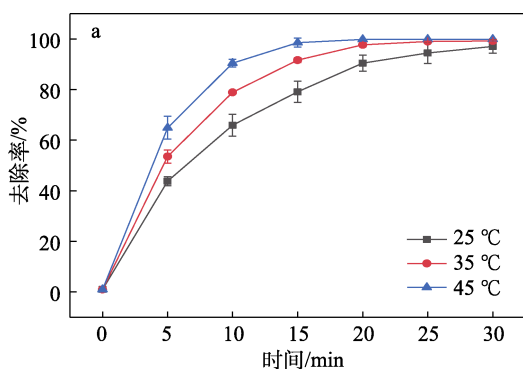
图 11 初始 RhB 质量浓度对 RhB 去除率的影响

Fig. 11 Effects of initial RhB mass concentration on removal rate of RhB

从图 11 可以看出,当 RhB 质量浓度为 50 mg/L 时,在 30 min 内 RhB 去除率可达 99.9%,准一级反应速率常数  $k_{obs}=0.2226 \text{ min}^{-1}$ ;当 RhB 质量浓度从 100 mg/L 增加至 200 mg/L 时,RhB 去除率从 97.1% 降低至 68.4%,反应速率常数从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  降低至  $0.0376 \text{ min}^{-1}$ 。表明 RhB 质量浓度越高,去除率越低,这可能归因于反应过程中产生的中间小分子物质更多,与活性物质竞争更激烈。因此,本文选择污染物质量浓度为 100 mg/L。

2.6.5 反应温度

由于 PMS 在加热条件下会被活化产生活性自由基,考察了溶液反应温度 (25、35、45 °C) 对 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系去除 RhB 的影响,结果如图 12 所示。从图 12 可以看出,在反应 30 min 后,RhB 的去除率均可达到 95% 以上,准一级反应速率常数  $k_{obs}$  从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  增加至  $0.2594 \text{ min}^{-1}$ 。温度越高,反应速率越快。产生上述结果的原因可能如下:温度升高会加速 PMS 分解产生更多的活性自由基,分子的活性越高,分子间的碰撞次数越多,PMS 与 CuAl 2:1-LDO 之间的接触频率越高,导致活性物质越多<sup>[24]</sup>。总之,CuAl 2:1-LDO/PMS 体系在该温度范围内表现出对 RhB 很高的去除率。



a—反应温度对 RhB 去除率的影响; b—准一级动力学拟合

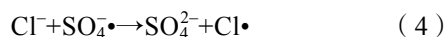
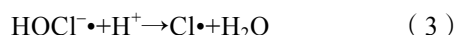
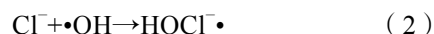
图 12 反应温度对 RhB 去除率的影响

Fig. 12 Effect of reaction temperature on removal rate of RhB

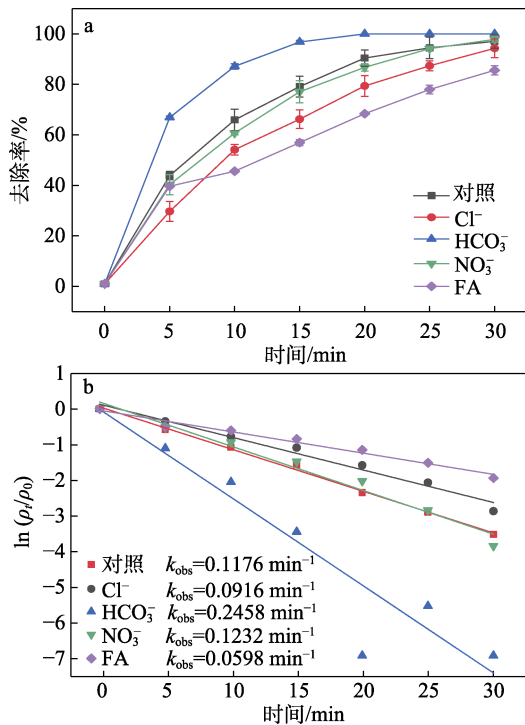
2.6.6 无机阴离子

一般来说,水环境中存在各种无机离子,会影响污染物的去除过程。因此,在 PMS 和 CuAl 2:1-LDO 质量浓度均为 0.30 g/L、RhB 质量浓度为 100 mg/L、温度为 25 °C、初始 pH=5.6 和反应时间为 30 min 的条件下,研究了水溶液中常见的无机离子对 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系中 RhB 去除率的影响,结果见图 13。其中,Cl<sup>-</sup> (5 mmol/L)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mmol/L)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mmol/L)、腐植酸 (FA, 50 mg/L)。

由图 13 可见,当溶液中存在 5 mmol/L Cl<sup>-</sup> 时,RhB 的去除率由对照组的 97.1% 下降至 94.3%,反应速率常数从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  降低至  $0.0916 \text{ min}^{-1}$ ,Cl<sup>-</sup> 的存在对 RhB 的去除略有抑制作用,因为 Cl<sup>-</sup> 可被高活性自由基 (·OH 和 SO<sub>4</sub>·) 氧化成低活性自由基 (Cl·和 HOCl·) [式 (2~4)]<sup>[25]</sup>,从而降低 RhB 的去除率;当溶液中存在 5 mmol/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时,RhB 的去除率由 97.1% 变为 97.8%,反应速率常数从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  上升至  $0.1232 \text{ min}^{-1}$ ,因为 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup> 可与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 反应生成 NO<sub>3</sub>·,但反应速率较慢 [  $k=(5.6\pm 0.5)\times 10^4 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  ]<sup>[26]</sup>;当溶液中含有 5 mmol/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时,RhB 的去除率在 30 min 内达到 100%,反应速率常数从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  上升至  $0.2458 \text{ min}^{-1}$ ,说明 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 加速了 RhB 的去除,因为 PMS 可被碳酸氢盐活化形成 HCO<sub>4</sub>·,随后产生 O<sub>2</sub>·<sup>-</sup>、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 从而加速 RhB 的去除<sup>[27]</sup>;腐植酸 (FA) 是天然有机质 (NOM) 的重要组成部分之一,它可以与有机污染物竞争活性自由基<sup>[28]</sup>;当反应溶液中 FA 质量浓度为 50 mg/L 时,RhB 的去除率下降至 85.6%,反应速率常数从  $0.1176 \text{ min}^{-1}$  降低至  $0.0598 \text{ min}^{-1}$ ,这表明 FA 会抑制该体系对 RhB 的去除,因为 FA 中的官能团也可以与·OH 和 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup> 发生反应,从而降低这些自由基的量。







a—无机阴离子和腐植酸对 RhB 去除率的影响；b—准一级动力学拟合

图 13 无机阴离子和腐植酸对 RhB 去除率的影响

Fig. 13 Effects of inorganic anions and fulvic acid on removal rate of RhB

### 2.7 催化剂重复利用性

催化剂的可重复使用性在实际生产和应用中具有重要意义，因此，研究 CuAl 2:1-LDO 的重复使用性非常必要。每次反应结束后，过滤反应液收集到的固体用超纯水和无水乙醇洗涤，借助抽滤机进行抽滤，回收到的催化剂放入 65 °C 烘箱中干燥 12 h 后，称重并记录。由称重法计算出最终回收率分别为 74.3%、73.5%、75.0%。在催化剂和 PMS 质量浓度均为 0.30 g/L，pH=5.6，RhB 质量浓度为 100 mg/L，温度为 25 °C 的条件下，进行 RhB 的去除实验，结果如图 14 所示。从图 14 可以看出，随着催化剂使用次数的增加，RhB 的去除率分别为 97.1%、87.6%、74.4%、71.0%，在第 4 次使用中 RhB 的去除率仍达到 71.0%。

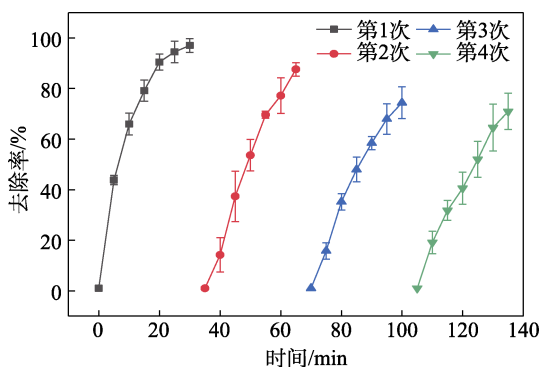


图 14 CuAl 2:1-LDO 的循环性能

Fig. 14 Cycle performance of CuAl 2:1-LDO

此外，反应后催化剂的 XRD 图谱（图 6）中，CuAl 2:1-LDO 反应后没有发生变化，表明循环实验后保持了良好的晶体结构。XPS 表征结果表明，CuAl 2:1-LDO 在催化反应前后结构与表面元素均未发生改变（图 18）。结果表明，CuAl 2:1-LDO 具有良好的稳定性和可重复性。通过 ICP 测试了反应后催化剂中 Al<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的浸出量，结果如图 15 所示。可以看出，RhB 去除率的降低一方面与 Al<sup>3+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的浸出有关，在第 4 次使用后溶液中，Cu<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>的浸出量分别为 1.19 和 0.37 mg/L，另一方面 RhB 去除率的降低可能归因于反应后催化剂表面空隙堵塞。

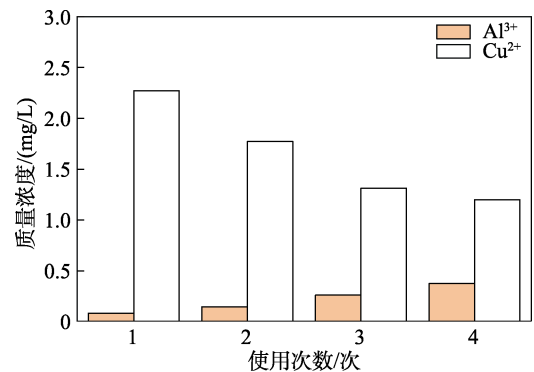


图 15 循环实验条件下铝离子和铜离子的浸出量

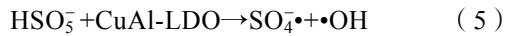
Fig. 15 Leaching mass concentrations of aluminum ions and copper ions under cycle experiment

### 2.8 机理分析

#### 2.8.1 猝灭实验

通过猝灭实验来确定各类自由基在去除 RhB 时所占的比例，并结合 EPR 实验来检测 CuAl-LDO/PMS 体系中的关键活性自由基，结果见图 16、17。为了确定 CuAl-LDO/PMS 体系中 RhB 去除过程中产生的自由基种类，选用无水乙醇猝灭·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·，叔丁醇猝灭·OH，对苯醌猝灭 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·，组氨酸猝灭 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 以及 EPR 实验。选择 DMPO 作为自由基捕获剂，捕获 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·和·OH，结果如图 16 所示。可以看出，在单一 PMS 体系中没有出现 DMPO-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·和 DMPO-·OH 的峰，而在 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系显示了峰高比 1 : 1 : 1 : 1 : 1 和 1 : 2 : 2 : 1 的特征峰，分别被推导出为 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·和·OH；结果表明，在 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系中存在 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·和·OH。通过自由基猝灭实验结果（图 17a）可见，在反应介质中加入叔丁醇后，去除率明显降低，30 min 内 RhB 去除率仅有 43.8%；在无乙醇存在下，CuAl 2:1-LDO/PMS 体系在 30 min 内 RhB 去除率为 46.8%；在组氨酸和对苯醌存在下，该体系在 30 min 内 RhB 去除率分别为 86.4%和 82.7%。如图 17b 所示，在没有猝灭剂条件下，RhB 去除反应的准一级反应速率常数为 0.0937 min<sup>-1</sup>，在叔丁醇、无水乙醇、组氨酸和对苯醌存在的条件下，RhB

去除的准一级反应速率常数分别为 0.0178、0.0293、0.0576 和 0.0589 min<sup>-1</sup>。在叔丁醇和无水乙醇存在时, RhB 去除反应速率常数明显降低; 在组氨酸和对苯醌存在时, RhB 去除的反应速率常数略有降低。表明 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系在反应过程中产生了大量的 SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>和•OH [式 (5)]。叔丁醇比无水乙醇的抑制作用更加明显, 尽管 SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>和•OH 都参与去除反应, SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>和•OH 在 CuAl-LDO/PMS 体系去除 RhB 的过程中作用分别为 19.0%和 81.0% [式 (6)、(7)]<sup>[29]</sup>, •OH 是去除反应过程中的主要自由基。



$$\text{SO}_4^{\cdot-} \text{作用}/\% = k_{\text{obs}(\cdot\text{OH} \text{ 猝灭剂})} / k_{\text{obs}(\text{无猝灭剂})} \times 100 \quad (6)$$

$$\cdot\text{OH} \text{作用}/\% = (1 - \text{SO}_4^{\cdot-} \text{作用}) \times 100 \quad (7)$$

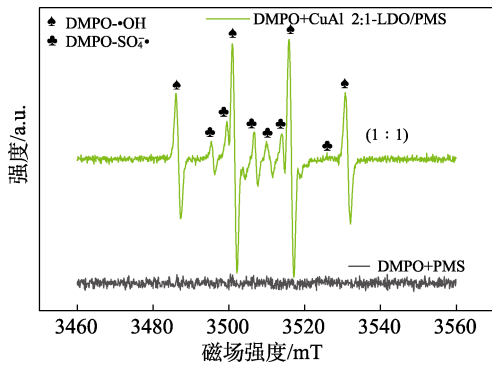
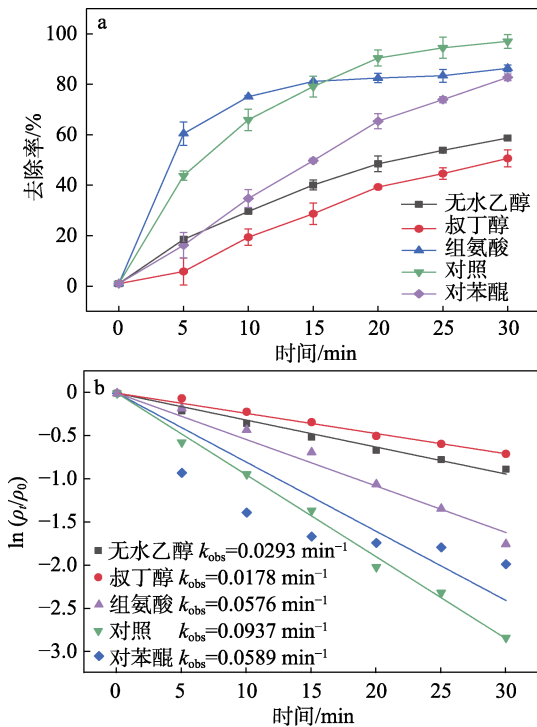


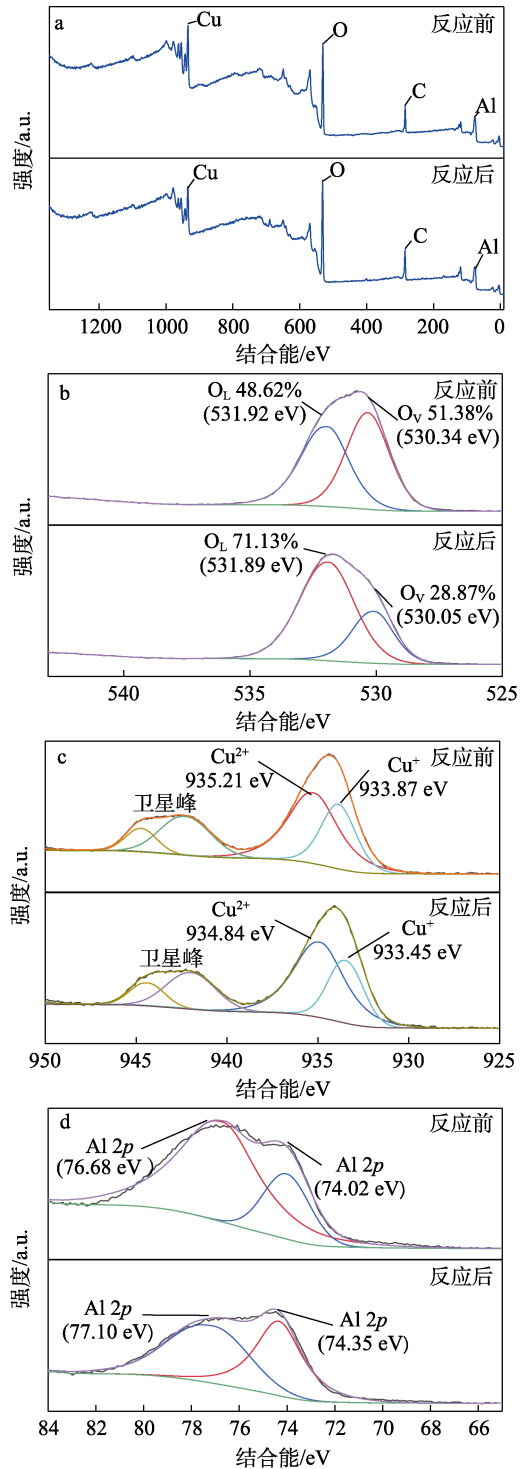
图 16 CuAl 2:1-LDO/PMS 体系电子自旋共振谱图  
Fig. 16 EPR spectra of CuAl 2:1-LDO/PMS



a—猝灭剂对催化体系的影响; b—准一级动力学拟合  
图 17 猝灭剂对催化体系的影响  
Fig. 17 Effect of quencher on catalytic system

### 2.8.2 XPS 分析

为了探究 CuAl-LDO 的元素组成和元素在反应过程中价态变化, 对反应前后 CuAl 2:1-LDO 进行了 XPS 分析, 结果见图 18。



a—全谱; b—O 1s; c—Cu 2p; d—Al 2p  
图 18 CuAl 2:1-LDO 反应前后的 XPS 谱图  
Fig. 18 XPS spectra of CuAl 2:1-LDO before and after reaction

如图 18a 可知, 反应前在结合能 934.37、531.09、285.01、75.87 eV 的 4 个峰分别对应于 Cu 2p、O 1s、

C 1s、Al 2p; 反应后在结合能 934.52、531.87、285.35、75.82 eV 的 4 个峰依然对应 Cu 2p、O 1s、C 1s、Al 2p, 表明复合材料反应前后元素组成基本不变, 稳定性较高。如图 18b 所示, 反应前在结合能 530.34 和 531.92 eV 的两个峰分别对应晶格氧 (O<sub>V</sub>, 51.38%) 和氧空位 (O<sub>L</sub>, 48.62%), O<sub>V</sub> 的增加是由于在氧化铜中引入了非氧化还原的氧化铝所致<sup>[30]</sup>。反应结束后, O<sub>V</sub> 占比降至 28.87%, 说明 O<sub>V</sub> 参与了 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的产生<sup>[31]</sup>, 这与淬灭实验结果相符。如图 18c 所示, Cu 2p 的 XPS 光谱可以拟合为两个峰, 结合能为 933.87 和 935.21 eV 的峰, 分别对应于 Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup>。反应后 Cu<sup>+</sup> 含量降低, Cu<sup>2+</sup> 含量升高, 是由于 Cu<sup>+</sup> 向 PMS 提供一个电子, 导致其分解和形成氧化性强的自由基 [式 (8)、(9) 和 (10)]<sup>[32]</sup>。Al 2p 的 XPS 光谱如图 18d 所示, 氧化铜和氧化铝都支持许多活性位点, 并提高了复合金属氧化物形成过程中的比表面积<sup>[33]</sup>。



### 2.8.3 UV-Vis 光谱分析

为了探究 RhB 的去除变化, 测定不同反应时间 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱如图 19 所示, RhB 的主要特征峰位于 260、354、554 nm 处。其中, 250~350 nm 的吸收峰归结于 RhB 的芳香环, 350 nm 吸收峰为共轭双键<sup>[34]</sup>。另外, 峰强度随着反应的进行而明显减弱, 说明芳香环和共轭双键被破坏, 与 554 nm 处特征峰表现出的趋势一致。在 554 nm 处, 最大吸附峰没有明显的偏移, 吸光度逐渐降低表明, CuAl 2:1-LDO、PMS 和 RhB 之间没有形成其他复杂物质。由此可见, CuAl 2:1-LDO 激活 PMS 产生的自由基优先作用于芳香环, 并在 30 min 内将 RhB 分解为小分子有机物<sup>[35]</sup>。

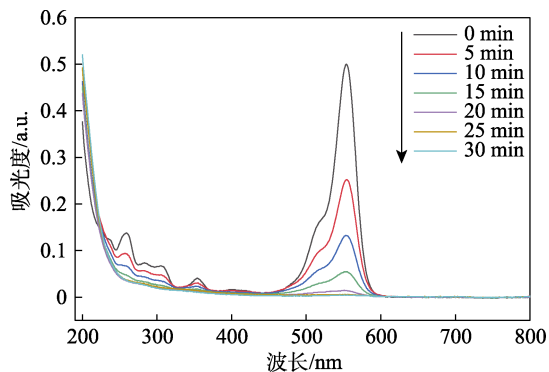


图 19 RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱图  
Fig. 19 UV-Vis absorption spectra of RhB solution

### 2.8.4 CuAl 2:1-LDO 活化 PMS 的机理探究

基于以上实验结果, CuAl 2:1-LDO 活化 PMS

去除 RhB 的催化机理如图 20 所示, 一方面, CuAl 2:1-LDO 表面的 Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 可以成功激活 PMS 生成 SO<sub>5</sub><sup>•</sup> 和 •OH, 并伴随 Cu<sup>+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 之间的转换 [式 (8)、(9)、(10)], 产生的 SO<sub>5</sub><sup>•</sup> 反应生成 SO<sub>4</sub><sup>•</sup> [式 (11) 和 (12)]<sup>[36-37]</sup>。值得注意的是, 存在其他途径产生少部分的 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>。CuAl 2:1-LDO 的异质结构导致电子分布不对称, 导致强结合氧部分转化为弱结合氧。这导致了 O<sub>V</sub> 的形成和活性氧 (O<sup>\*</sup>) 的释放, 并进一步与 HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 反应生成 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> [式 (13)]<sup>[38]</sup>。Al 不具有催化能力, 这与先前的 Co-Mg-Al 活化过硫酸盐研究一致<sup>[39]</sup>。

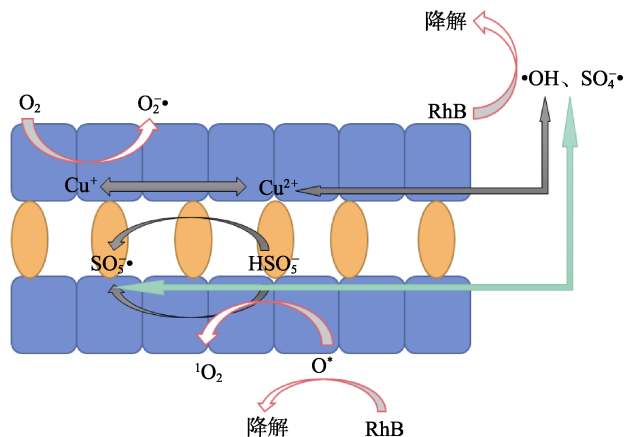
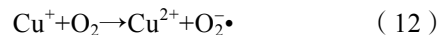
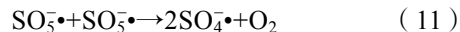


图 20 CuAl 2:1-LDO/PMS 系统中 RhB 的去除机制  
Fig. 20 Mechanisms of RhB removal in CuAl 2:1-LDO/PMS system



## 3 结论

本文主要围绕 PMS-AOPs 技术展开, 通过简单的沉淀-煅烧法合成了 4 种不同铜铝物质的量比 (1:2、1:1、2:1 和 4:1) 的 CuAl-LDO 催化剂, 分别构建 CuAl-LDO/PMS 体系用于去除 RhB。结合催化剂物化性质和催化效果进行对比筛选。在鉴定反应活性物种的基础上, 探究反应机理, 讨论共存物质对优选体系催化效果的影响, 明确催化体系的适用范围。主要结论如下:

(1) 通过 SEM、XRD、FTIR、XPS 和 BET 等表征手段对 CuAl-LDO 进行研究, 发现该催化剂由众多六边形结构聚集而成、纯度较高、结构稳定; LDO 的孔径总体上小于 LDH, 煅烧可以产生更小的介孔, 增加比表面积; 反应前后 Cu 的价态变化大且结构未发生明显变化, 说明 Cu 是 PMS 的活性位点、LDO 反应后没有恢复 LDH 的趋势。其次 CuAl-LDO 具有较多的表面羟基是 CuAl 2:1-LDO 催

化性能更好的原因。

(2) 4 种 CuAl-LDO/PMS 中, CuAl 2:1-LDO/PMS 体系具有最好的催化去除 RhB 效果。在投加 300 mg/L 的 CuAl 2:1-LDO 和 PMS、反应温度为 25 °C、pH=5.6、RhB 质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 30 min 内的 RhB 去除率为 97.1%。本文制备的催化剂具有较大的比表面积、高活度、低成本、避免团聚和浸出, 开发了一种绿色高效治理 RhB 染料废水的新方法。随着催化剂用量的增加, RhB 的去除率明显提高; 同时, CuAl-LDO/PMS 反应体系在较宽的 pH 范围 (3.0~11.0) 下对 RhB 也表现出良好的催化性能, 酸性环境会抑制该体系反应活性, 较强的碱性条件会明显促进反应进行。25~45 °C 温度范围内, 温度越高 RhB 去除率越高。通过无机阴离子实验表明, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对 RhB 的去除起促进作用, Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 FA 对 RhB 的去除起抑制作用。通过重复利用实验 (在第 4 次使用中能去除 71.0% 的 RhB) 和 XPS 结果表明, CuAl 2:1-LDO 催化剂具有良好的重复利用性和稳定性。

(3) 由猝灭实验、EPR 和 UV-Vis 光谱分析可以看出, 在 RhB 去除过程中产生了大量的 SO<sub>4</sub><sup>-•</sup>和 •OH, 主要活性自由基为 •OH。活性物质作用于芳香环使染料脱色。

#### 参考文献:

- [1] DUAN P H (段磐辉), LI Z H (李增和), ZHANG Y W (张宜文). Research progress of detection technology for Rhodamine B in foodstuff[J]. Journal of Food Safety & Quality (食品安全质量检测学报), 2020, 11(17): 6014-6022.
- [2] HONARMANDRAD Z, SUN X, WANG Z H, *et al.* Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation-A review[J]. Water Resources and Industry, 2023, 29: 100194.
- [3] DU X D, ZHOU M H. Strategies to enhance catalytic performance of metal-organic frameworks in sulfate radical-based advanced oxidation processes for organic pollutants removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126346.
- [4] ZHANG S M (张舒萌), CHENG X X (成先雄), LIAN J F (连军锋), *et al.* Degradation of orange II by 3D spherical BiOI coupled with activated persulfate under visible light[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2348-2354, 2363.
- [5] WEN J Y, AUAN F, YANG L, *et al.* The activity and mechanism differences of typical tourmalines in the activation of persulfate for tetracycline degradation[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 314: 123383.
- [6] LI D H, ZHUANG S X, LI S N, *et al.* Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 397: 136468.
- [7] 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.
- [8] PENG Y T, TANG H M, YAO B, *et al.* Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128800.
- [9] LAI S G (赖树锋), LIANG J Z (梁锦芝), XIAO K B (肖开棒), *et al.* Visible light assisted peroxymonosulfate activation on Ag modified graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for Rhodamine B degradation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学报), 2021, 41(5): 1847-1858.
- [10] ZHU T, JIANG J P, WANG J S, *et al.* Fe/Co redox and surficial hydroxyl potentiation in the FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enhanced Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/persulfate process for TC degradation[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 313: 114855.
- [11] ZHANG R H, AI Y J, LU Z H. Application of multifunctional layered double hydroxides for removing environmental pollutants: Recent experimental and theoretical progress[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103908.
- [12] CHEN Y, OUYANG D, ZHANG W Y, *et al.* Degradation of benzene derivatives in the CuMgFe-LDO/persulfate system: The role of the interaction between the catalyst and target pollutants[J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 90: 87-97.
- [13] SUN P (孙鹏), LIU J P (柳佳鹏), WANG W D (王维大), *et al.* Active carbon enhanced thermal activation of persulfate for degradation of *p*-nitrophenol[J]. China Environmental Science (中国环境科学), 2020, 40(11): 4779-4785.
- [14] XUE H H (薛洪海), GAO S Y (高斯屿), FU Y (付依), *et al.* Review on degradation of artificial sweeteners in aqueous solution by ultraviolet activated persulfate technology[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2019, 19(32): 17-23.
- [15] PENG Y T, TANG H M, YAO B, *et al.* Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128800.
- [16] GUNJAKAR J L, KIM T W, KIM H N, *et al.* Mesoporous layer-by-layer ordered nano-hybrids of layered double hydroxide and layered metal oxide: Highly active visible light photocatalysts with improved chemical stability[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(38): 14998-15007.
- [17] WANG F F, ZHANG Y A, LIANG W X, *et al.* Non-enzymatic glucose sensor with high sensitivity based on Cu-Al layered double hydroxides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 41-47.
- [18] FANG X, MEN Y H, WU F, *et al.* Improved methanol yield and selectivity from CO<sub>2</sub> hydrogenation using a novel Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst supported on Mg-Al layered double hydroxide (LDH)[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 29: 57-64.
- [19] JI Z Y, WANG Y Q, SHEN X P, *et al.* Facile synthesis and enhanced catalytic performance of reduced graphene oxide decorated with hexagonal structure Ni nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 487: 223-230.
- [20] ZHAO X X, ZHOU C G, HAN B, *et al.* Growth mechanism of curved Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide nanostructures in a one-pot assembly procedure under ambient pressure[J]. RSC Advances, 2015, 5: 19955-19960.
- [21] YUAN R X, RAMJAUN S, WANG Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 173-179.
- [22] BU L J, BI C, SHI Z, *et al.* Significant enhancement on ferrous/persulfate oxidation with epigallocatechin-3-gallate: Simultaneous chelating and reducing[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 642-650.
- [23] CH B, ELDIK R V. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms [J]. Chemical Reviews, 1995, 95: 119-190.
- [24] GUO Y P, ZENG Z Q, ZHU Y C, *et al.* Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 635-644.
- [25] WANG Z H, YUAN R X, GUO Y G, *et al.* Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co<sup>2+</sup>/oxone reagent: Kinetic analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1): 1083-1087.
- [26] FANG G D, GAO J, DIONYSION D D, *et al.* Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4605-4611.
- [27] JIANG M D, LU J H, JI Y F, *et al.* Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen[J]. Water Research, 2017, 116: 324-331.
- [28] HU P D, LONG M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 103-117.
- [29] ZHANG Y C, ZHANG Q, HONG J M. Sulfate radical degradation of acetaminophen by novel iron-copper bimetallic oxidation catalyzed by persulfate: Mechanism and degradation pathways[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 443-451.



- [30] TONG R M, FU R, YANG Z, *et al.* Efficient degradation of sulfachloropyridazine by sulfite activation with CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites under neutral pH conditions: Radical and non-radical[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107276.
- [31] WU L Y, ZHANG Q, HONG J M, *et al.* Degradation of bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy-rich CoFe<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub>[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 412-422.
- [32] SHAO S, LI X S, GONG Z M, *et al.* A new insight into the mechanism in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuO/PMS system with low oxidant dosage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135474.
- [33] TINA J Q, LI Y Q, ZHOU X, *et al.* Overwhelming low ammonia escape and low temperature denitration efficiency via MnO<sub>x</sub>-decorated two-dimensional MgAl layered double oxides[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(7): 1925-1934.
- [34] WU Y (吴瑶). Rapid degradation of aniline and Rhodamine B in aqueous solution by persulfate combined with rice straw biochar and their mechanisms[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University (南京农业大学), 2018.
- [35] HU L X, YANG F, ZOU L P, *et al.* CoFe/SBA-15 catalyst coupled with peroxymonosulfate for heterogeneous catalytic degradation of Rhodamine B in water[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(10): 1785-1797.
- [36] DONG Z T, NIU C G, GUO H, *et al.* Anchoring CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles into N-doped carbon nanosheets for peroxymonosulfate activation: Built-in electric field dominated radical and non-radical process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130850.
- [37] KOHANTORABI M, MOUSSAVI G, GIANNAKIS S. A review of the innovations in metal- and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 127957.
- [38] XIN S S, MA B G, ZHANG C L, *et al.* Catalytic activation of peroxydisulfate by alfalfa-derived nitrogen self-doped porous carbon supported CuFeO<sub>2</sub> for nimesulide degradation: Performance, mechanism and DFT calculation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 294: 120247.
- [39] ZHAO L X, LI M H, LIANG H L, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by a stable Co-Mg-Al LDO heterogeneous catalyst for the efficient degradation of ofloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121231.

(上接第 2412 页)

- [8] MA Y, LI J T, LIAO X B, *et al.* Heterostructure design in bimetallic phthalocyanine boosts oxygen reduction reaction activity and durability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(50): 2005000.
- [9] WU Q, LIU C J, GONG J, *et al.* Poly(ionic liquid)s as dispersants for facile preparation of hydrophobic porous phthalocyanine complex and application in dye degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 570: 151202.
- [10] SONG X F (宋旭锋), JI H B (纪红兵), ZHOU X T (周贤太), *et al.* Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa(perfluorohexyl) cobaltphthalocyanine and its catalytic activity for the oxidation of ethyl benzene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(4): 399-442.
- [11] IKEUCHI T, MACK J, NYOKONG T, *et al.* Aggregation control of robust water-soluble zinc(II) phthalocyanine-based image sensitizers[J]. *Langmuir*, 2016, 32(45): 11980-11985.
- [12] LI X S, KE M R, HUANG W, *et al.* A pH-responsive layered double hydroxide (LDH)-phthalocyanine nanohybrid for efficient photodynamic therapy[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(8): 3310-3317.
- [13] LAW K Y. Effect of dye aggregation on the photogeneration efficiency of organic photoconductors[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(14): 4226-4231.
- [14] SESSLER J L, JAYAWICKRAMARAJAH J, GOULOU M A, *et al.* Guanosine and fullerene derived de-aggregation of a new phthalocyanine-linked cytidine derivative[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(9): 2123-2131.
- [15] FANG Y, CHEN D J. A novel catalyst of Fe-octacarboxylic acid phthalocyanine supported by attapulgite for degradation of Rhodamine B[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(11): 1728-1731.
- [16] GORDUK S, AVCIATA O, AVCIATA U. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetrasubstituted phthalocyanine-TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 471: 137-147.
- [17] WANG R M, WANG H, WANG Y, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of chitosan-supported cobalt phthalocyanine membrane[J]. *Coloration Technology*, 2014, 130(1): 32-36.
- [18] NEELGUND G M, OKI A, LUO Z P. ZnO and cobalt phthalocyanine hybridized graphene: Efficient photocatalysts for degradation of Rhodamine B[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430: 257-264.
- [19] DE GENNES P G. Soft matter[J]. *Science*, 1992, 256(5056): 495-497.
- [20] TAKAHARA Y K, IKEDA S, ISHINO S, *et al.* Asymmetrically modified silica particles: A simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(17): 6271-6275.
- [21] PARK B J, LEE D. Equilibrium orientation of nonspherical Janus particles at fluid-fluid interfaces[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 782-790.
- [22] GLASER N, ADAMS D J, BOKER A, *et al.* Janus particles at liquid-liquid interfaces[J]. *Langmuir*, 2006, 22(12): 5227-5229.
- [23] SUN Y J, LIANG F X, QU X Z, *et al.* Robust reactive Janus composite particles of snowman shape[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2715-2722.
- [24] ZHAO R T, YU X T, SUN D Y, *et al.* Functional Janus particles modified with ionic liquids for dye degradation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(4): 2127-2132.
- [25] GORDUK S, AVCIATA O, AVCIATA U. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation by non-peripherally tetrasubstituted phthalocyanine-TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018, 471: 137-147.
- [26] WANG Y (王越). Preparation of poly(ionic liquid)/cobalt phthalocyanine complexes and their photocatalytic activity[D]. Shenyang: Liaoning University (辽宁大学), 2019.
- [27] CHEN F, XIE Y D, HE J J, *et al.* Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 138(2): 139-146.
- [28] JU L J, WAN Y, WANG X Y, *et al.* Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanines-attapulgite hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method[J]. *Optik*, 2016, 127(8): 4127-4130.

(上接第 2479 页)

- [33] DAI Y W, ZHANG C C, ZHAO H X, *et al.* Chikusetsusaponin V attenuates lipopolysaccharide-induced liver injury in mice[J]. *Immunopharmacol Immunotoxicol*, 2016, 38(3): 167-174.
- [34] WU Z Y (吴震英), QIANG Y Y (钱瑶瑶), DAI X (戴轩), *et al.* Effect of cuproptosis on sepsis-induced acute liver injury[J]. *Journal of Guizhou Medical University (贵州医科大学学报)*, 2023, 48(8): 901-907.
- [35] XU R (徐瑞), LIU Z (刘钊), FU Q (付千), *et al.* Protective effects of polysaccharides from *Panax japonicus* on mice with liver injury induced by acetaminophen[J]. *Journal of South-Central University for Nationalities (Natural Science Edition) (中南民族大学学报: 自然科学版)*, 2020, 39(1): 51-55.