

多孔 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 壳聚糖微球 用于增强类 Fenton 降解染料废水的研究

王东钢*, 汪志敏

(浙江工商职业技术学院, 浙江 宁波 315012)

摘要: 将壳聚糖与金属盐混合溶液滴入碱性溶液中, 采用一步法制备了金属壳聚糖微球 ($\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$), 并用于刚果红 (CR) 的类 Fenton 降解。结果表明, 与单金属壳聚糖微球 (MnO_2/CS 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$) 相比, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 具有更好的催化活性; 在最佳条件下 (50 mg/L CR, pH=7, 0.9 mol/L H_2O_2 , 2.0 g/L 催化剂, 60 min), CR 的去除率达到 100%。 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的高活性归因于其较大的比表面积和孔体积, 特殊多孔结构有利于反应物的吸附/扩散和活性位点的暴露; Mn-Fe 双金属之间的协同作用促进了电子传递, 有效提高了催化活性。金属壳聚糖微球可以很容易地从反应体系中收集, 重复使用 5 次后仍然保持较高催化活性 (88.2%)。

关键词: 类 Fenton 催化; 壳聚糖; 刚果红; 二氧化锰; 四氧化三铁

中图分类号: X791

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0215-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.039

Enhanced Fenton-like degradation of dye wastewater by porous $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{chitosan}$ microspheres

WANG Dong-gang*, WANG Zhi-min

(Zhejiang Business Technology Institute, Ningbo 315012, China)

Abstract: This research focuses on the preparation of metal chitosan microspheres using a one-step method, involving the dropping of a chitosan-metal salt mixture into an alkaline solution. These chitosan microspheres contain well-dispersed nanoparticles of MnO_2 and Fe_3O_4 ($\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$) and were used for the Fenton-like degradation of Congo red (CR). Results showed that the catalytic activity of $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ was better than that of monometallic chitosan microspheres (MnO_2/CS , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$). Under the optimized conditions (50 mg/L CR, pH=7, 0.9 mol/L H_2O_2 , 2.0 g/L catalyst, 60 min), the removal of CR reached 100%. The improved performance of $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ can be attributed to its large specific surface area, high pore volume, and unique porous structure. These characteristics promote the adsorption/diffusion of reactants and the exposure of active site. Moreover, the synergistic effect of Mn and Fe bimetal enhances electron transfer and greatly improves catalytic activity. In addition, the metal chitosan microspheres can be easily collected from the solution and maintain a high activity (88.2%) even five times of reuse.

Key words: Fenton-like catalysis; chitosan; congo red; MnO_2 ; Fe_3O_4

纺织工业染料废水对水生生态系统和人体健康的巨大危害而引起人们的关注。物理吸附法^[1]、化学沉淀法和膜分离法^[2-3]等多种处理方法已被广泛应用于染料分子的去除, 但这些技术存在过程繁琐、成本较高、使用条件局限性大和对环境造成二次污染等缺点^[4]。近年来, 先进氧化技术 (advanced oxidation technology, AOPs) 因其高降解率和非选择性而得到广泛地研究^[5-6]。

金属氧化物纳米颗粒是一种特殊的纳米材料, 在众多科学领域引起了研究者们极大的兴趣^[7-10]。在类 Fenton 降解领域, 二氧化锰 (MnO_2) 纳米颗粒因其储量丰富、毒性低、活性高、pH 适用范围广而显

示出巨大的应用前景^[11]。 MnO_2 纳米颗粒的直接使用受到纳米颗粒易团聚和分离回收困难等问题的限制, 容易导致活性丧失和对环境的二次污染。因此, 为了制备高效的非均相类 Fenton 催化剂, 人们开发了各种载体来分散和稳定 MnO_2 纳米颗粒, 如水热碳球^[12]、钛酸盐纳米管^[13]、蒙脱土^[4]、石墨烯^[14]和金属有机框架化合物^[15]。然而, 上述催化剂的制备过程通常涉及高温^[4, 12, 15]、危险化学品 (如浓硫酸、硼氢化钠)^[14-15] 和惰性气体^[13]。这些冗长而特殊的合成方法会阻碍这些催化剂的实际应用。更重要的是, 要回收这些粉状催化剂, 繁琐的离心或过滤仍然是不可避免的, 有时很难完全防止微粒排放到环

收稿日期: 2024-03-28; 修回日期: 2024-07-11

基金项目: 浙江省创新团队基金 (KYTD202305)

作者简介: 王东钢 (1975-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为材料成型及力学行为, 通讯联系人, 18668291285@163.com。

境中。因此,采用一种环保的途径来制造高效且可回收的非均相类 Fenton 催化剂仍然是一个具有挑战性的课题。

壳聚糖(chitosan, CS)是一种由几丁质不完全去乙酰化而成的线性多糖,具有价格低廉、生物可降解、生物相容性好、吸附能力高等特点,是一种绿色催化剂载体^[16]。聚合物链上丰富的羟基和氨基使其对金属离子和染料具有很高的亲和力^[17]。后合成法是制备壳聚糖支撑金属复合材料的常用方法,通常需要多个步骤,如有研究者制备了氨基丙基功能化的 α - MnO_2 与壳聚糖交联作为吸附剂去除铅离子,但制备的 MnO_2 纳米颗粒在与壳聚糖交联之前需要用硅烷或1-巯氨酸修饰,以增加金属在聚合物基体中的分散性^[18]。壳聚糖与金属氧化物的原位聚合有效地控制了金属氧化物的成核和生长,大大简化了催化剂的制备^[19]。尽管壳聚糖负载的单金属催化剂用于类 Fenton 降解已经得到了广泛的研究,但关于壳聚糖基双金属催化剂的文献仍然很少^[20]。双金属体系以其有趣的物理化学性质而闻名,特别是基于磁铁矿(Fe_3O_4)的体系,不仅具有独特的催化性能,而且可以很容易地通过磁性与水分离^[21-22]。

基于此,笔者以壳聚糖原位聚合结合 MnO_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒共沉淀的策略,采用简便的一步法制备了双金属壳聚糖微球(MnO_2 - Fe_3O_4 /CS),对得到的 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS进行了表征,并将其用于类 Fenton 降解刚果红(CR)^[23]。同时,系统地研究了 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS的最佳降解条件(pH、 H_2O_2 浓度和催化剂质量浓度)和可重复使用性,并提出了双金属壳聚糖微球具有比单金属壳聚糖微球更好催化活性的可能机理。

1 材料与方法

1.1 试剂

壳聚糖、氯化锰(MnCl_2)、氯化铁(FeCl_3)、氯化亚铁(FeCl_2),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;氢氧化钠(NaOH)、冰乙酸(CH_3COOH)、乙酸钠(CH_3COONa)、刚果红(CR)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),天津市大茂化学试剂厂生产。所用试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

采用简便的一步共沉淀法合成了 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS [$n(\text{Mn}):n(\text{Fe})$ 为1:1]。将1.5 g壳聚糖

溶于50 mL 2.5%的乙酸溶液中,然后加入5 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、3.33 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和1.67 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (金属盐总量=10 mmol),充分搅拌使其完全溶解。然后,通过蠕动泵将壳聚糖-金属盐混合溶液滴入1.25 mol/L NaOH中得到凝胶球,在NaOH溶液中60℃陈化6 h,然后用蒸馏水洗涤至pH为中性。最后将金属微球冷冻干燥,得到具有多孔结构的双金属壳聚糖微球 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS。采用相同的方法制备了2种单金属壳聚糖微球 MnO_2 /CS和 Fe_3O_4 /CS。

1.3 分析测试仪器

利用捷克Tescan Vega扫描电镜(SEM)对样品的形貌进行表征。采用波长为0.154 nm的 $\text{Cu K}\alpha$ 放射源。利用荷兰PANalytical X'Pert-Pro X射线衍射仪对样品的晶体结构进行测定。热重法/差热重法(TG/DTG)在流动 N_2 中的热分析仪(Mettler Toledo 990, Switzerland)上进行。利用Micromeritics ASAP 2010自动分析仪(美国)在-196℃下测定BET表面积。利用X射线电子能谱(XPS)测定元素的组成及价态,样品室压力为 1.0×10^{-7} Pa,高分辨率pass能量常数为20 eV,以C 1s峰为基准进行谱图校准。通过电子顺磁共振仪(ESR)检测自由基。

1.4 降解测试

所有的降解实验均在置于30℃的恒温振荡器中的烧杯中进行。其他实验条件根据具体要求设置。反应结束后,用磁铁将 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS从溶液中吸出,采用紫外-可见光谱法测定CR溶液中488 nm处的峰强度。为了减少实验误差,所有降解实验都进行3次并取平均值。通过CR降解实验,对降解条件进行优化并考察了催化剂的循环使用性能。CR的降解效率计算式为:

$$\text{降解效率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_0 为CR溶液的初始浓度; C_t 为CR溶液降解 t (min)时的浓度。

2 结果与分析

2.1 表征分析

利用SEM分析了 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS的形貌和微观结构。从图1(a)中可以看出, MnO_2 - Fe_3O_4 /CS表面布满皱纹和开口气孔。从图1(b)、图1(c)的侧视图和横截面图观察到 MnO_2 - Fe_3O_4 /CS复合材料的三维网络结构。从图1(d)中可以看出,缠绕在一起的金属氧化物和壳聚糖作为通道壁,形成有序

的蜂窝状微通道形态。这种分层蜂窝结构不仅有利于 MnO_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒均匀分布沉积在壳聚糖聚合物基体中,更有利于染料分子的扩散和吸附,并为 H_2O_2 提供充足的活性位点。

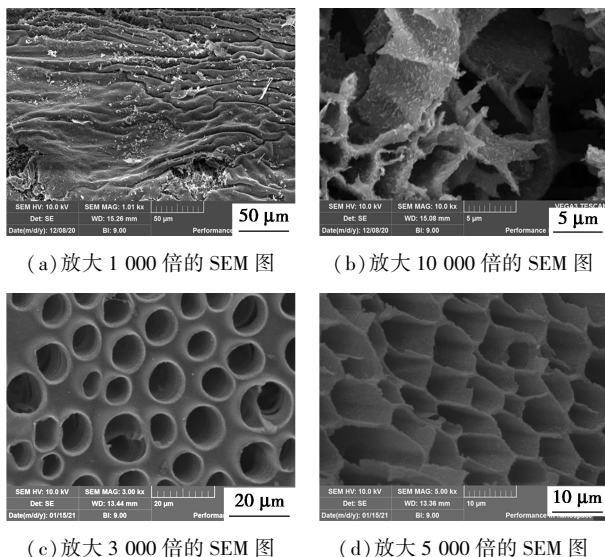
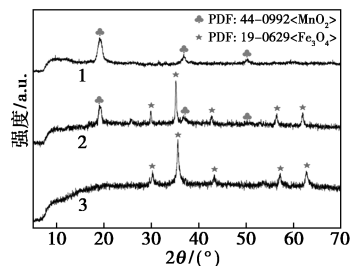


图1 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 SEM 图

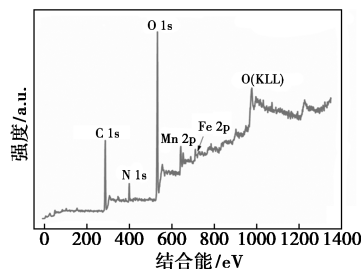
$\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XRD 谱图如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出,所有样品在 $2\theta = 15.0^\circ$ 处的宽衍射峰是壳聚糖无定形性质的特征反射。对于 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$,检测到位于 $2\theta = 19.3^\circ$ (200)、 36.8° (111) 和 52.4° (411) 的衍射峰,与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 44-0992, 标记为“♣”) 吻合良好^[18]。 Fe_3O_4 相通过 2θ 为 30.3° 、 34.8° 、 42.9° 、 57.5° 和 63.2° 处的峰位来识别,这归属于 Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629, 标记为“★”) 的晶格 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440)^[19]。这些峰表明壳聚糖成功地结合了 2 种金属氧化物。相比之下,当单独使用锰盐或铁盐作为前驱体时,所得的 MnO_2/CS 或 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 与 MnO_2 或 Fe_3O_4 相具有相同的衍射峰。

进一步通过 XPS 分析了催化剂的化学特性。 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XPS 宽谱图如图 2(b) 所示。从图 2(b) 中可以看出, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 主要由 C、O、N、Mn 和 Fe 组成。 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 中 Mn 2p 的光谱如图 2(c) 所示。从图 2(c) 中可以看出,以 641.5 eV 和 653.4 eV 为中心的 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 峰表明 Mn 的存在,且 11.9 eV 的自旋分裂与 MnO_2 的光谱一致^[20]。Fe 2p 的 XPS 光谱如图 2(d) 所示。从图 2(d) 中可以看出, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 Fe $2p_{3/2}$ 在 710.5 eV 和 712.0 eV 处分裂为 2 个特征峰,分别归属于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ^[24]。上述分析进一步证明了 MnO_2

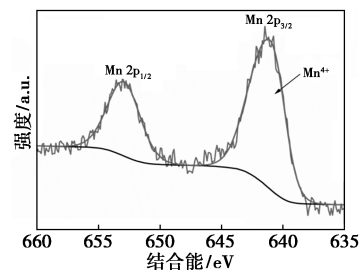
和 Fe_3O_4 与壳聚糖的结合。



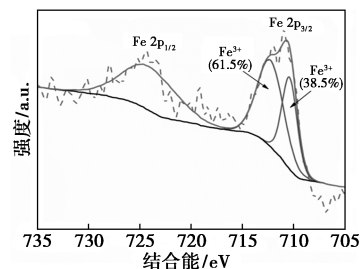
1— MnO_2/CS ; 2— $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$
(a) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XRD 图



(b) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XPS 宽谱图



(c) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 Mn 2p 谱图

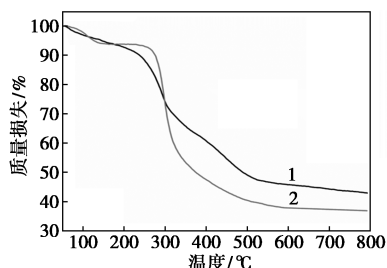


(d) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 Fe 2p 谱图

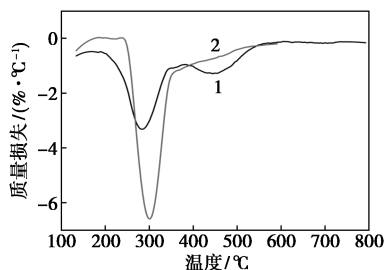
图2 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 XRD 图和 XPS 宽谱图

$\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 TG 和 DTG 如图 3 所示。从图 3 中可以看出,对样品壳聚糖在 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 出现明显的质量损失,其最大热解温度 (DTG_{max}) 在 302°C 左右,这是由壳聚糖高分子链的解聚和分解造成的。在 400°C 后,壳聚糖趋于稳定,没有明显的质量损失。不同的是 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的第 1 次 DTG_{max} (282°C) 比壳聚糖低,这是因为纳米颗粒通常会降低反应活化能,促进解聚^[25]。在 $\text{MnO}_2/\text{纸}$ 催化剂体系中也观察到类似的现象^[26]。 $\text{MnO}_2\text{-}$

Fe₃O₄/CS 的二次 DTG_{max} 在 452℃ 左右,这归因于壳聚糖残炭的分解以及 MnO₂ 向 Mn₃O₄ 的相变转化^[27]。在 600℃ 时,残余 Mn₃O₄-Fe₃O₄ 的质量分数为 7.9%,计算出 MnO₂-Fe₃O₄/CS 中金属氧化物的质量分数为 8.9%。



(a) MnO₂-Fe₃O₄/CS 和 CS 的 TG 图

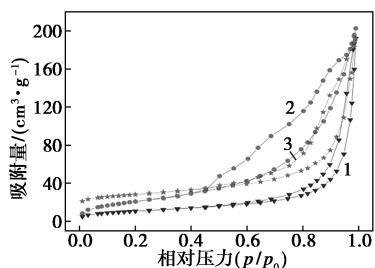


(b) MnO₂-Fe₃O₄/CS 和 CS 的 DTG 图

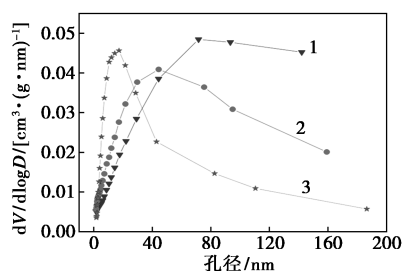
1—MnO₂-Fe₃O₄/CS;2—CS

图 3 MnO₂-Fe₃O₄/CS 和 CS 的 TG 和 DTG 曲线图

MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布如图 4 所示。从图 4 (a) 中可以看出, MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 均表现为 IV 型等温线和 H3 型滞回线 (0.50~0.99)。这种类型的迟滞回线通常与毛细凝结形成的狭缝状孔隙有关,导致孔径分布较宽^[28]。图 4(b) 进一步展示了这些金属壳聚糖微球的分层多孔结构。不同样品的比表面积和孔径分布如表 1 所示。由表 1 可知,这 3 个样品的 BET 比表面积和孔隙体积都遵循 MnO₂-Fe₃O₄/CS > MnO₂/CS > Fe₃O₄/CS 的顺序。MnO₂-Fe₃O₄/CS 的大比表面积和良好的孔隙率可以暴露更多的活性位点,促进反应物的转移,提高反应活性。



(a) MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 的 N₂ 吸附-解吸等温线



(b) MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 的孔径分布图

1—MnO₂/CS;2—MnO₂-Fe₃O₄/CS;3—Fe₃O₄/CS

图 4 MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布图

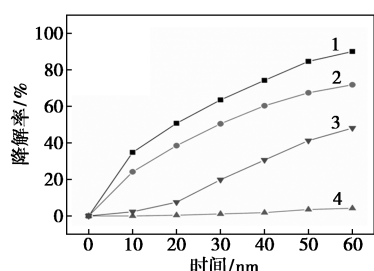
表 1 MnO₂/CS、Fe₃O₄/CS 和 MnO₂-Fe₃O₄/CS 的详细参数

样品	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
MnO ₂ /CS	54.2	28.45	0.29
Fe ₃ O ₄ /CS	40.2	16.28	0.24
MnO ₂ -Fe ₃ O ₄ /CS	65.1	24.04	0.35

2.2 不同壳聚糖基催化剂降解 CR 性能比较

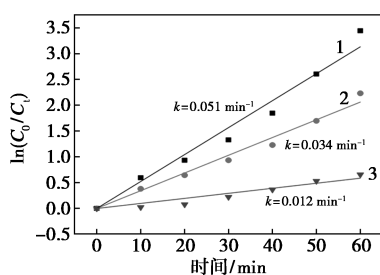
Fenton 及类 Fenton 反应是通过 H₂O₂ 产生自由基降解有机物。因此,首先通过对照实验探究了无催化剂存在下 H₂O₂ 自分解对 CR 的降解效果,结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知,60 min 内,仅 H₂O₂ 存在条件下,CR 降解率仅为 4.1%。表明在无催化剂催化作用下,H₂O₂ 难以彻底分解产生足够的自由基来分解 CR。与之相比,金属壳聚糖微球的加入明显提升了 CR 降解率。表明金属壳聚糖微球可以充当类 Fenton 催化剂,有效促进 CR 降解。结果表明,反应 60 min 后, MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 的催化活性分别为 90.0%、71.7% 和 48.1%,这也与其比表面积和孔隙体积大小顺序相符。从图 5 (b) 中可以看出,准一级动力学模型可以很好地描述金属壳聚糖微球的类 Fenton 催化过程。准一级动力学公式为 ln(C₀/C_t) = kt, 式中: C₀ 和 C_t 分别为初始时刻和反应 t 时刻的 CR 浓度; t 为反应时间; k 为速率常数。MnO₂-Fe₃O₄/CS、MnO₂/CS 和 Fe₃O₄/CS 速率常数 k 分别为 0.051、0.034 min⁻¹ 和 0.012 min⁻¹。充分说明因双金属壳聚糖微球具有比单金属壳聚糖微球更大的比表面积和孔体积,由此暴露更多的催化活性位点,从而具有更高的催化性能。此外, Mn-Fe 之间的协同作用导致氧化还原效率提高,加快了电子传递,有利于 H₂O₂ 活化产生更多的自由基,从

而加快反应速率。详细的机理分析将在后续进一步探讨和阐述。



1— $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}+\text{H}_2\text{O}_2$; 2— $\text{MnO}_2/\text{CS}+\text{H}_2\text{O}_2$;
3— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}+\text{H}_2\text{O}_2$; 4— H_2O_2

(a) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的催化活性



(b) $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的动力学

图5 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 、 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的催化活性比较及动力学分析

2.3 影响 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 降解效率的因素

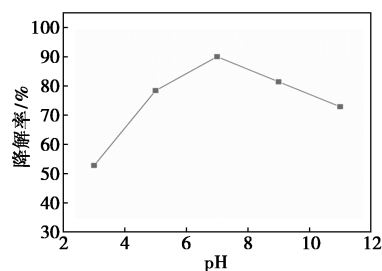
pH 对 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 催化性能的影响如图 6(a) 所示。从图 6(a) 中可以看出, CR 降解率随 pH 变化呈现“火山”型趋势, 随着反应体系 pH 由 3 提高到 7, CR 降解率从 53.3% 提高到 90.0%, 随着 pH 的进一步提高, CR 降解率降低。这是因为表面前驱物络合物的形成取决于固体的表面电荷^[29], 催化剂表面负电荷随 pH 的增加而增加, 这有利于其吸附染料分子, 从而提高其降解效率。但随着 pH 的进一步增大, 反应体系碱性过大, H_2O_2 容易分解为分子氧逃逸, 导致其降解效果下降。

H_2O_2 浓度对反应体系的影响如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看到, CR 降解率随 H_2O_2 浓度的增加先增后减: 随着 H_2O_2 浓度由 0.3 mol/L 提升到 0.9 mol/L, CR 降解率由 42.8% 提高到 95.2%; 但随着 H_2O_2 浓度进一步增加, CR 降解率呈现下降趋势。这是因为当 H_2O_2 浓度过高时, 多余的 H_2O_2 会与羟基自由基发生反应, 导致催化效果下降。故选择 H_2O_2 浓度为 0.9 mol/L 进行后续实验。

催化剂质量浓度对反应体系的影响如图 6(c) 所示。由图 6(c) 中可以看出, 随着催化剂质量浓度由 0.5 g/L 增加到 2.0 g/L, CR 降解率从 43.4% 提

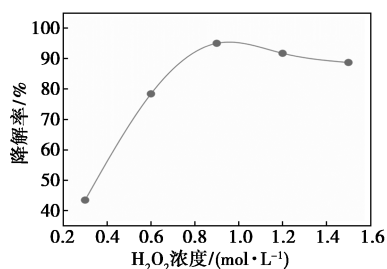
高到 100%, 而随着催化剂质量浓度进一步增加到 2.5 g/L, CR 降解率没有变化。这是因为过量的 Fe 离子会消耗活性自由基, 从而导致降解效率不再提高^[30]。因此, 从经济的角度考虑, 选择 2.0 g/L 作为最佳催化剂质量浓度。

最后, 对催化剂的循环使用性能进行了考察, 反应后的催化剂可以通过磁铁吸附从反应体系中回收, 结果如图 6(d) 所示。从图 6(d) 中可以看出, 经



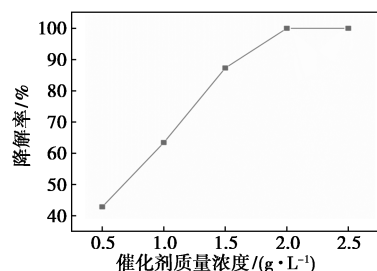
(a) pH 对反应的影响

(50 mg/L CR, 1.0 mol/L H_2O_2 , 1.5 g/L 催化剂, 60 min)



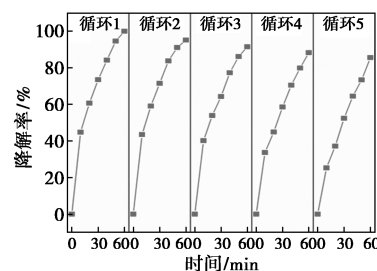
(b) H_2O_2 浓度对反应的影响

(50 mg/L CR, pH=7, 1.5 g/L 催化剂, 60 min)



(c) 催化剂质量浓度对反应的影响

(50 mg/L CR, pH=7, 0.9 mol/L H_2O_2 , 2.0 g/L 催化剂, 60 min)



(d) 循环性能测试

(50 mg/L CR, pH=7, 0.9 mol/L H_2O_2 , 2.0 g/L 催化剂, 60 min)

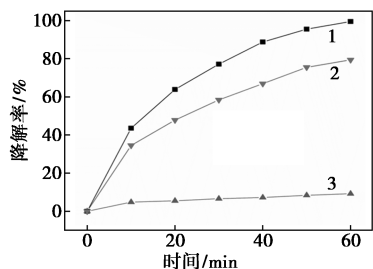
图6 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的催化反应条件优化及循环性能测试

过 5 次循环实验, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 仍保持有 88.2% 的催化活性, 催化活性的下降是回收过程中不可避免的质量损失和金属溢出造成的。表明制备的双金属壳聚糖微球催化剂是一种高效、稳定的类 Fenton 催化剂。

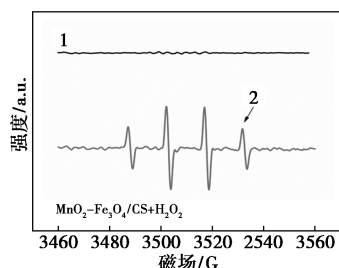
2.4 可能的反应机理

Fenton 及类 Fenton 反应的本质是通过催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 等自由基来催化降解目标污染物, 而反应过程中优势自由基的种类随催化剂的改变而发生变化。为了明确 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 催化 H_2O_2 降解有机污染物反应中的优势自由基类型, 采用叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 清除剂^[31], 通过自由基猝灭实验来确定 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 类 Fenton 反应体系中的优势自由基。不同清除剂对 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 降解效果的影响如图 7(a) 所示。由图 7(a) 可知, 在反应体系中分别添加过量的 TBA 和 BQ, CR 的降解率从 99.5% 分别下降到 9.2% 和 79.4%, 表明 $\cdot\text{OH}$ 是反应体系中的优势自由基, 而 $\text{HO}_2\cdot$ 也起到一定的作用。

进一步地, 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂, 采用电子顺磁共振谱(ESR)检测反应体系内是否存在 $\cdot\text{OH}$, 如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}+\text{H}_2\text{O}_2$



1—无清除剂; 2—BQ; 3—TBA
(a) 不同清除剂对降解效果的影响



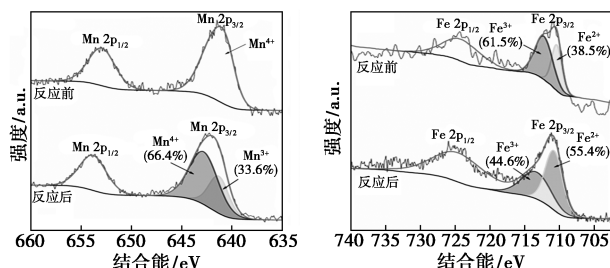
1— H_2O_2 ; 2—DMPO- $\cdot\text{OH}$
(b) ESR 谱图

图 7 不同清除剂对 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 降解效果的影响及 ESR 谱图

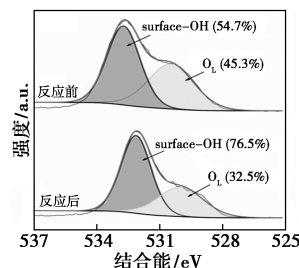
注: CR 质量浓度为 50 mg/L, pH=7, H_2O_2 浓度为 0.9 mol/L, 催化剂质量浓度为 2.0 g/L, 反应时间为 60 min。

体系的 ESR 谱图存在 4 个强度比为 1:2:1:2 的吸收峰, 这归属于 $\cdot\text{OH}$ 。而在只有 H_2O_2 而无催化剂存在的体系中没有观察到归属于 $\cdot\text{OH}$ 的吸收峰, 进一步证明了 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 可以催化 H_2O_2 分解生成 $\cdot\text{OH}$, 从而降解有机污染物。

采用 XPS 探究 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 反应前后金属价态的变化情况, 结果如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, 根据之前的分析, 在反应前的 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 样品中, 锰元素仅以 Mn^{4+} 的形式存在。而反应后, 观察到 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 可以反卷积为归属于 Mn^{3+} (641.6 eV) 和 Mn^{4+} (642.8 eV) 的 2 个特征峰, 表明反应过程中部分 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{3+} 。从图 8(b) 中可以看出, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 中存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 计算可知 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 占比分别为 38.5% 和 61.5%。反应后 Fe^{2+} 的占比提高到了 55.4%, 表明部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} 。此外, 从图 8(c) 中可以看出, 通过 O 1s 光谱分析反应前后催化剂的 2 个峰分别代表金属氧化物的晶格氧(O_L)和表面的 $-\text{OH}$ 。反应后, O_L 的质量分数从 45.3% 减少到 32.5%, 符合低价金属含量增加的趋势, 进一步验证了反应前后金属价态及含量发生了变化。而根据之前的报道, 在 Fenton 及类 Fenton 反应体系, Fe^{3+} 难以被还原成 Fe^{2+} ^[32]。因此, 反应后催化剂中 Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 质量分数增加, 表明反应过程中 MnO_2 和 Fe_3O_4 之间存在协同作用, 促进电荷转移进而提升反应活性。



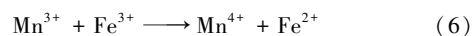
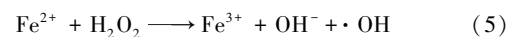
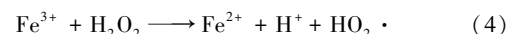
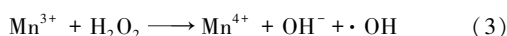
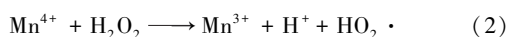
(a) 反应前后 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 Mn 2p 谱图
(b) 反应前后 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 Fe 2p 谱图



(c) 反应前后 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的 O 1s 谱图

图 8 反应前后 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 中 Mn 2p、Fe 2p 和 O 1s 的 XPS 谱图

基于此,提出如下可能的双金属协同作用机理:首先, MnO_2 和 Fe_3O_4 均能活化 H_2O_2 分解产生 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ [见式(2)~式(5)]。而 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (0.16 V) 之间的氧化还原电位低于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.76 V), 因此在热力学上是有利于电子从 Mn^{3+} 向 Fe^{3+} 转移的 [见式(6)]。因此,与单金属氧化物催化剂相比,双金属氧化物催化剂中 Fe_3O_4 和 MnO_2 的协同作用有望加速 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环效率,从而促进 H_2O_2 的活化,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 用于降解有机污染物。



结合上述分析和前人的研究^[33-34],提出的反应机理如图9所示。如上所述, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 具有较大的比表面积和丰富的多孔网络结构,可以快速富集 CR 和 H_2O_2 到催化剂内部结构中。首先,通过 CR 苯环结构与介孔 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 之间的 $\pi\text{-}\pi$ 作用,CR 从溶液中被迅速吸附到金属壳聚糖微球表面。然后,一旦加入 H_2O_2 , 含有大量 MnO_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒的催化剂可以通过分子内电子转移过程催化 H_2O_2 形成 $\cdot\text{OH}$ 等自由基攻击 CR, 而 Mn-Fe 之间的协同作用大大提高了电子传递速率,促进了 H_2O_2 的活化。壳聚糖分子链上的官能团与 Mn 和 Fe 之间的强螯合作用可以有效防止金属离子的析出,从而增强金属壳聚糖微球的稳定性。

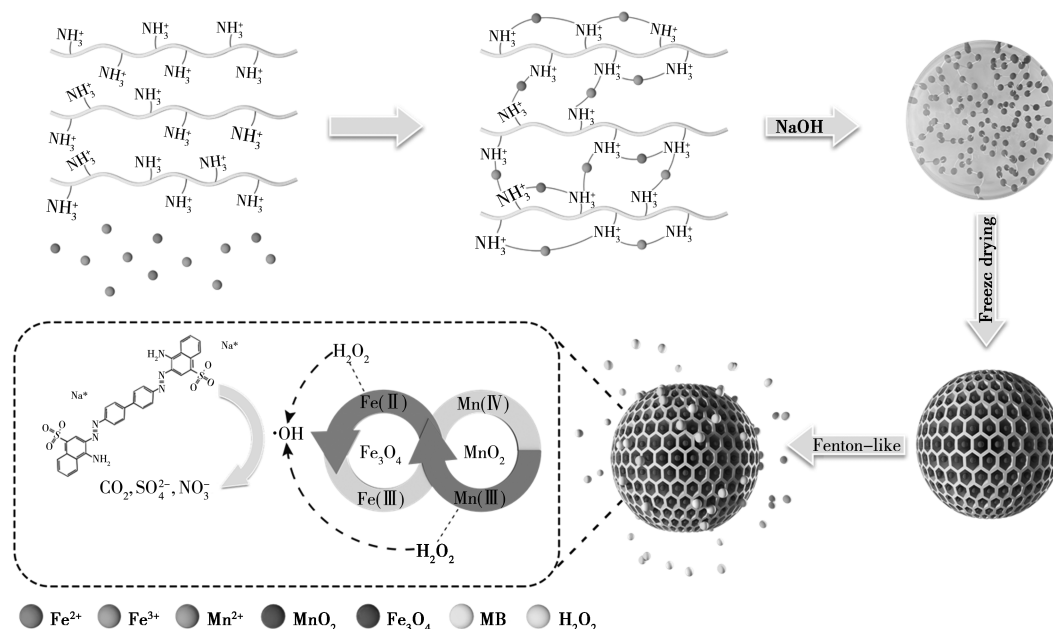


图9 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 的制备及应用机理示意图

3 结论

通过一步共沉淀法制备了一种新型的蜂窝状结构的双金属壳聚糖微球,该球含有分散良好的 MnO_2 和 Fe_3O_4 纳米颗粒 ($\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$)。与单金属壳聚糖微球 MnO_2/CS 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 相比, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 对催化 H_2O_2 降解 CR 表现出更好的催化性能。对于 50 mg/L CR 溶液,在中性条件下,用 2.0 g/L 催化剂和 0.9 mol/L H_2O_2 , 在 60 min 内,CR 的去除率可达 100%。 $\cdot\text{OH}$ 是 CR 降解过程中的主要活性物质。较大的比表面积、丰富的多孔结构和 Mn-Fe 双金属之间的协同作用是 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 具有更高催化活性的重要原因。此外,这种微球状

催化剂可以很容易地被磁性收集,并且可以重复使用至少 5 次,保持其原始活性的 88.2%。这种低成本、环保、可回收的类 Fenton 催化剂 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}$ 在环境修复中具有很大的实际应用潜力。

参考文献

- [1] Li Y, Du Q, Liu T, *et al.* Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 501-507.
- [2] George Z K, Panoraia I S, Eleni G P, *et al.* Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 438-448.
- [3] Mallakpour S, Madani M. Functionalized- $\text{MnO}_2/\text{chitosan}$ nanocom-

- posites; A promising adsorbent for the removal of lead ions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 53–59.
- [4] 田野. 磁性框架材料对水体中偶氮染料和酚类污染物的去除 [D]. 烟台: 鲁东大学, 2023.
- [5] Bayramoglu G, Altintas B, Arica M Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2/3): 339–346.
- [6] 范娟, 詹怀宇, 尹覃伟. 球形木质素基离子交换树脂的合成及其对阳离子染料的吸附性能 [J]. *造纸科学与技术*, 2004, 23(5): 26–28.
- [7] Mohammed G R, Zewail T M, El-Tawail Y A. Investigation of color removal from methylene blue containing solutions by electrocoagulation/flotation in a batch-agitated electrochemical reactor [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2014, 33(2): 369–377.
- [8] 张焕鑫. 电解-混凝法预处理高浓度染料废水研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [9] Hassan H, Jin B, Donner E, *et al.* Microbial community and bioelectrochemical activities in MFC for degrading phenol and producing electricity; Microbial consortia could make differences [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 7: 6–13.
- [10] 焦亮. 强化生物降解偶氮染料脱色作用研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
- [11] Zhuang L, Zhou S, Yuan Y, *et al.* A novel bioelectro-Fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(1/2): 160–163.
- [12] Fida H, Zhang G, Guo S, *et al.* Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 490: 859–868.
- [13] Sharma K, Pathak M, Kalita S, *et al.* Sequential treatment of paper mill effluent with modified Fenton oxidation and bioflocculation [J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, 22: 5425–5442.
- [14] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(4): 13–19.
- [15] Shani U, Lu X, Wang J, *et al.* Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation; A state-of-the-art review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126232.
- [16] 隋铭皓, 马军, 盛力. 水处理多相催化臭氧氧化技术研究现状 [J]. *现代化工*, 2007, 27(3): 15–19.
- [17] Ruting, Huang, Yanyu, *et al.* Fe-species-loaded mesoporous MnO₂ superstructural requirements for enhanced catalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 3949–3959.
- [18] 刘强, 张晓强, 李锦卫, 等. CuO-CeO₂ 多相类 Fenton 降解硝基苯效能研究 [J]. *水处理技术*, 2016, 42(3): 37–42.
- [19] Song C, Guo B B, Sun X F, *et al.* Enrichment and degradation of tetracycline using three-dimensional graphene/MnO₂ composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 358: 1139–1146.
- [20] Flávio A F, Domenico L B, Elizabeth R L, *et al.* Heterogeneous catalysis for the ketalisation of ethyl levulinate with 1, 2-dodecanediol; Opening the way to a new class of bio-degradable surfactants-ScienceDirect [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 73(49): 84–87.
- [21] Vega-Negron A L, Alamo-Nole L, Perales-Perez O, *et al.* Simultaneous adsorption of cationic and anionic dyes by chitosan/cellulose beads for wastewaters treatment [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2018, 12(17): 1–7.
- [22] Li X, Cui K, Guo Z, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122324.
- [23] 陈文华, 李刚, 许方程, 等. 染料废水污染现状及处理方法研究进展 [J]. *浙江农业科学*, 2014, (2): 264–269.
- [24] Duman O, Tun S, Polat T, *et al.* Synthesis of magnetic oxidized multi-walled carbon nanotube- κ -carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposite adsorbent and its application in cationic Methylene Blue dye adsorption [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 79–88.
- [25] Sourbh T, Sadanand P, Omotayo A, *et al.* Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 34–46.
- [26] 程聪. 高级氧化法处理难降解有机废水的研究 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2013.
- [27] Li Y, Guan Y, Tao C. Influencing factors research of phenol wastewater treatment by cathode electro-Fenton method [J]. *Applied Informatics and Communication*, 2011, (5): 55–61.
- [28] Lili Z, Lun Y, Sun C, *et al.* Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 10: 18–29.
- [29] Li Y, Zhao R, Chao S, *et al.* Polydopamine coating assisted synthesis of MnO₂ loaded inorganic/organic composite electrospun fiber adsorbent for efficient removal of Pb²⁺ from water [J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 47–57.
- [30] Kothari M S, Shah K A. Electrochemical oxidation for decolorization of Rhodamine-B dye using mixed metal oxide electrode: Modeling and optimization [J]. *Water Science & Technology*, 2020, 81(9): 720–731.
- [31] Yangming L, Zhen D. Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI-modified TiO₂ composite [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(9): 5764–5772.
- [32] Rezgui S, Amrane A, Fourcade F, *et al.* Electro-Fenton catalyzed with magnetic chitosan beads for the removal of Chlordimeform insecticide [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018, 226: 346–359.
- [33] Kamal T, Ahmad I, Khan S B, *et al.* Anionic polysaccharide stabilized nickel nanoparticles-coated bacterial cellulose as a highly efficient dip-catalyst for pollutants reduction [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2019, 16: 13–19.
- [34] Sun S P, Li C J, Sun J H, *et al.* Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process; Effect of system parameters and kinetic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1052–1057. ■