

载钴生物质碳复合材料的制备及其催化性能研究

李语炎¹, 吴连永¹, 贾志刚^{1,2*}

(1.安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心,安徽 马鞍山 243002;
2.安徽工业大学化学与化工学院,安徽 马鞍山 243002)

摘要:以小麦粉为原料,采用生物发酵法获得疏松多孔的团状生物质碳前驱体,热解碳化形成三维多孔碳材料。通过简单的浸渍-煅烧法制得三维块体状载钴生物质碳材料。通过 XRD、FT-IR、TG-DTA、SEM、TEM 等手段对产物进行了表征。结果表明,钴氧化物成功分散负载于三维生物质碳表面。制备的三维载钴生物质碳催化 PMS 产生非自由基和自由基活性基团对废水中甲基橙(MO)染料具有良好的降解活性。其中非自由基¹O₂对MO的降解过程起主导作用,其次分别是·O₂⁻、SO₄·⁻和·OH。载钴三维多孔生物质碳复合催化材料具有优良的循环再利用性。

关键词:生物发酵法;小麦粉;浸渍;载钴生物质碳;催化降解

中图分类号:X13;X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)06-0155-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.027

Preparation of cobalt oxide-loaded three-dimensional bulk porous biomass carbon composite and study on its catalytic performance

LI Yu-yan¹, WU Lian-yong¹, JIA Zhi-gang^{1,2*}

(1.Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Loose porous dough, as a precursor for biomass carbon, is obtained through biological fermentation method with flour as raw material. The dough is shaped by steam heating, and becomes three-dimensional porous carbon material via pyrolysis and carbonization, which is processed into three dimensional bulk cobalt-carrying biomass carbon materials through a simple impregnation-calcination method. The materials obtained are characterized by means of XRD, FT-IR, TG-DTA, SEM and TEM. Results show that Co₃O₄ is successfully dispersed on the surface of three-dimensional biomass carbon. The prepared 3D Co-carrying biomass carbon catalyzes PMS to produce non-free radical and free radical active groups, which has good degradation activity for methyl orange dye in wastewater. Non-free radical ¹O₂ plays a leading role in the degradation of methyl orange, followed by ·O₂⁻, SO₄·⁻ and ·OH. Moreover, the prepared cobalt-carrying three-dimensional porous biomass carbon composite catalytic material has excellent recycling property.

Key words: biological fermentation; flour; impregnation; cobalt-carrying biomass carbon; catalytic degradation

三维多孔结构的生物质基碳是以生物质为前驱体通过热解碳化和功能化修饰等制备的一类具有大比表面积、丰富孔隙结构和良好导电性的新型碳基材料^[1-3]。其具有原料来源广泛、成本低廉、环境友好等优点^[4-6]。在电化学储能、相变材料、催化、环境修复等领域显示出巨大的应用潜力^[7-13]。充分利用生物质基材料,将其转变为具有特定功能的生物质基碳复合材料是当前的研究热点。

基于生物质碳的大比表面、富含含氧官能团和良好金属负载能力,以其为载体的碳-金属(金属氧

化物)复合催化材料在高级催化氧化法处理污水等环境修复领域的应用引起了广泛关注^[14-15]。在各种催化剂中,钴基催化剂因其高效的过氧单硫酸盐(PMS)活化能力而备受关注^[16-17]。通过对污泥源生物碳前驱体进行钴浸渍和二次煅烧,合成的负载Co₃O₄污泥源生物碳(Co₃O₄@SDBC)复合催化剂对PMS具有良好的活化作用,在最佳条件下,10 min内对氧氟沙星(OFL)的降解效率高达99%以上^[18]。以红泥(RM)和废咖啡渣(SCG)共热解制备复合材料,然后将钴加入到制备的RM/生物碳复合材料

收稿日期:2024-09-09;修回日期:2025-04-03

基金项目:生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放课题(22378417);安徽省大学生创新创业训练计划项目(202410360207)

作者简介:李语炎(1983-),女,硕士生,研究方向为污水处理,467972825@qq.com;贾志刚(1977-),男,硕士,教授,研究方向为污水处理,通讯联系人,zjchemyue@126.com。

(RMBC)中,作为 PMS 的非均相活化剂降解罗丹明 B(RhB),RMBC 表现出较低的 PMS 活化降解 RhB 性能,加入 1.5% 的钴可以显著提高其催化性能^[19]。

用于负载钴催化剂的生物载体直接来源于自然界,如玫瑰花、灯心草、巨藻、蚕茧等^[20-23]。这些生物质材料内部框架结构与所用生物质有关,内部孔隙在生物质已成型的内部框架基础上热解碳化形成,难以调控^[24-25]。小麦粉是小麦加工而成的粉状物,主要成分是淀粉、脂肪、蛋白质、矿物质。小麦粉成团发酵,产生的 CO₂ 可增加面团容积,形成疏松多孔的三维结构,该结构可在水蒸气加热后定型成富有弹性的多孔状面团,且其多孔结构可通过调节小麦粉、水、酵母比例以及发酵温度进行调控。因此,本文以小麦粉为原料、制得的疏松多孔状面团为生物质碳源,通过碳化和浸渍-碳化制备三维生物质碳载体和钴基负载型催化剂,研究了钴基负载型催化剂钴负载量、催化剂添加量、PMS 添加量、甲基橙(MO)初始浓度、pH 和相互作用离子等对催化降解性能的影响,并通过自由基猝灭实验和电子顺磁共振(EPR)探究降解机理。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

小麦粉(金沙河中筋小麦粉,金沙河集团有限公司生产);酵母粉(高活性干酵母,安琪酵母股份有限公司生产)。氯化钴(CoCl₂·6H₂O,分析纯,上海阿拉丁生化技术有限公司生产);MO、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、L-组氨酸(L-His)、对苯醌(*p*-BQ)、过一硫酸氢钾(PMS)分析纯,均为国药集团化学试剂有限公司生产;实验用超纯水(电导率 EC = 0.08 μs/cm, 25℃)由纯水机(Millipore)制得。

1.2 Co₃O₄@BC 的制备

称取 1 g 酵母粉及 500 g 小麦粉加入 250 mL 蒸馏水中,搅拌至形成面团,于 30℃ 密闭发酵 4 h,用水蒸气常压加热 30 min,得弹性疏松面团。将疏松面团剪成块状(2 cm×2 cm×2 cm)放入管式炉内 N₂ 气氛下 500℃ 碳化 1 h 得生物质碳(BC),将其浸没于 5 mmol/L 氯化钴溶液(100 mL)中 1 h 取出,55℃ 真空干燥 24 h。将浸渍的生物质碳材料置于管式炉内 N₂ 气氛下于 700℃ 煅烧 1 h。自然冷却至室温,即得载钴生物质碳复合催化剂(Co₃O₄@BC)。

1.3 表征分析

采用扫描电子显微镜(日本电子, JSM-6490LV

型)研究 Co₃O₄@BC 的表面形貌及进行元素分布面扫描;利用 X 射线衍射仪(德国布鲁克, D8 ADVANCE 型)测定 Co₃O₄@BC 晶体结构和结晶度;通过热重-差热分析仪(德国布鲁克, D8 ADVANCE 型)分析 Co₃O₄@BC 和 BC 的热稳定性和钴含量,空气气氛下,以 10℃/min 的升温速度升至 800℃;Co₃O₄@BC 表面存在的有机官能团信息用傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞, Nicolet 6700 型)分析;表面元素价态用 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞, ESCALAB 250XI 型)测定;通过 EPR 检测在催化降解过程中的活性物质(德国布鲁克, Bruker A300 电子顺磁共振光谱仪)。

1.4 催化活性测试

称取 30 mg Co₃O₄@BC 和 10 mg PMS 加入 50 mL MO(25 mg/L)中振荡, PMS 快速溶解,分别于不同时刻取样,用分光光度计在波长 465 nm 处测定溶液吸光度。溶液初始 pH 用 0.1 mol/L 盐酸溶液或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节。采用单因素实验分别研究了催化剂添加量、PMS 添加量、MO 浓度、钴负载量和 pH 等因素对 Co₃O₄@BC 催化 PMS 降解 MO 的影响。

1.5 猝灭实验和活性物质检测

设置多组自由基猝灭实验和空白对照实验,向溶液中加入不同类型猝灭剂,在最佳实验条件下进行降解实验,讨论不同猝灭剂对 Co₃O₄@BC 降解 MO 的影响,并通过 EPR 检测技术直接探测体系中活性物质的种类。

2 结果与讨论

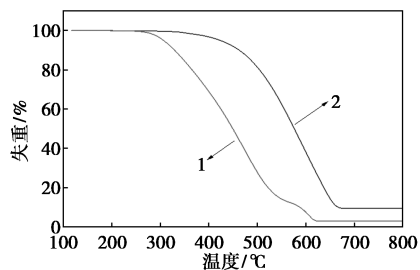
2.1 产物结构表征

2.1.1 物相及红外分析

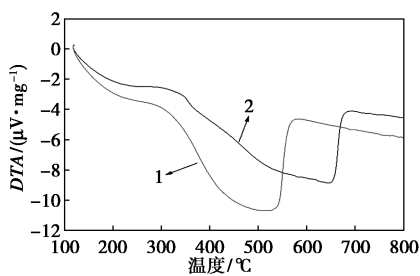
从图 1(a)可见,Co₃O₄@BC 的失重发生在 400~670℃ 温度范围内,失重比达 91.8%;与此对应的 DTA 曲线在 400~670℃ 温度范围有一显著吸热峰[图 1(b)],说明该热解失重过程为吸热过程。小麦粉内各类有机质包括淀粉、蛋白质、维生素等在此温度范围内分解碳化,同时伴随有氧化钴物质的形成,且钴物质含量为 9.2%。表明浸渍煅烧法得到的生物质碳钴负载量高。与之相应的 BC,其热分解过程分为两个阶段,分别在 250~550℃ 以及 550~620℃ 的温度范围发生失重,失重比例分别为 90% 和 9%,1% 残余物为面团热解后的灰分。与其失重对应的 DTA 曲线上相应温度范围内产生两处吸热峰,说明该两处热解失重均为吸热过程。碳化过程

也是有机物质脱氧脱氢的过程,500℃碳化的BC热解碳化过程不完全,残余的氧基等为钴离子的浸渍负载提供了条件。与 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 的TG-DTA曲线对比,进一步说明钴物质在生物质碳上的成功高载量负载。

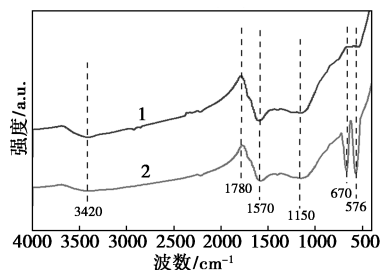
如图1(c)所示,3420、1780、1570 cm^{-1} 和1150 cm^{-1} 附近的吸收带分别来源于O—H的伸缩振动、C=O的伸缩振动、C—H的弯曲振动、C—O和—OH的伸缩振动^[26]。值得注意的是,与单纯的



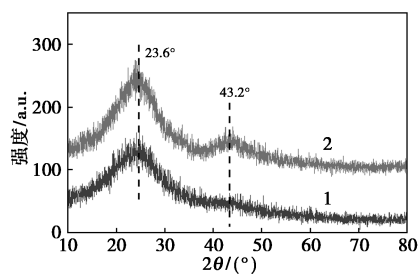
(a) TG



(b) DTA



(c) FT-IR



(d) XRD

1—BC; 2— $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$

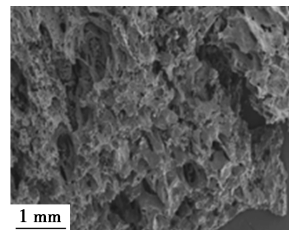
图1 BC和 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 的TG-DTA曲线、FT-IR和XRD谱图

BC相比, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 在位于576 cm^{-1} 和670 cm^{-1} 处的两个尖峰分别与 Co_3O_4 中四面体位点的Co(II)—O和八面体位点的Co(III)—O的伸缩振动有关,证实了生物质负载钴氧化物复合材料的成功构建。

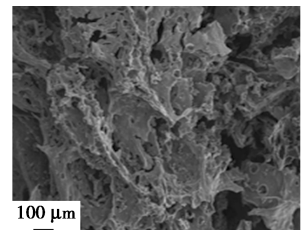
$\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 和BC的XRD图谱如图1(d)所示,BC在 $2\theta=25^\circ$ 附近的衍射峰属于无序石墨结构的(002)衍射峰。 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 除在 $2\theta=25^\circ$ 附近的衍射峰外,在 $2\theta=45^\circ$ 附近出现弱衍射峰,对应于石墨碳的(002)和(101)晶面衍射峰^[27-28]。 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 在 $2\theta=25^\circ$ 附近的衍射峰比BC明显增强,说明 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 材料中碳的石墨化程度强于BC,为其在反应过程中的电子转移提供了条件。值得注意的是, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 复合材料中并没有出现明显的钴物质衍射峰,这可能与钴氧化物颗粒细小,在生物质碳基体中分散均匀且结晶性差有关。

2.1.2 扫描电镜分析

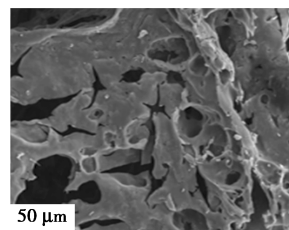
图2(a)~(d)和图2(e)~(h)分别为BC和 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 在不同放大倍数下的SEM图。可以看出,BC和 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 均为多孔蜂窝状结构,孔壁厚约1 μm ,微观表面粗糙,多孔结构中存在很多褶皱,这些褶皱增大了多孔材料的比表面积,呈现出三维片状结构,且相互连接成网络通道,钴的负载并未对材料的三维结构和孔道产生明显影响。孔道这种连通结构有利于待处理物质到达碳材料表面以及处理后物质的及时分离交换。同时, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 中并未观察到明显的 Co_3O_4 物质,因此,对 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 进行了面元素扫描,如图2(i)和图2(j)所示。除基体主成分碳元素外,钴元素在碳基体上呈较为均匀的分散状态。进一步表明钴氧化物在生物质碳表面的



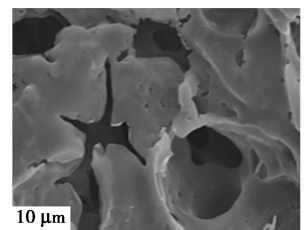
(a) BC SEM图



(b) BC SEM图



(c) BC SEM图



(d) BC SEM图

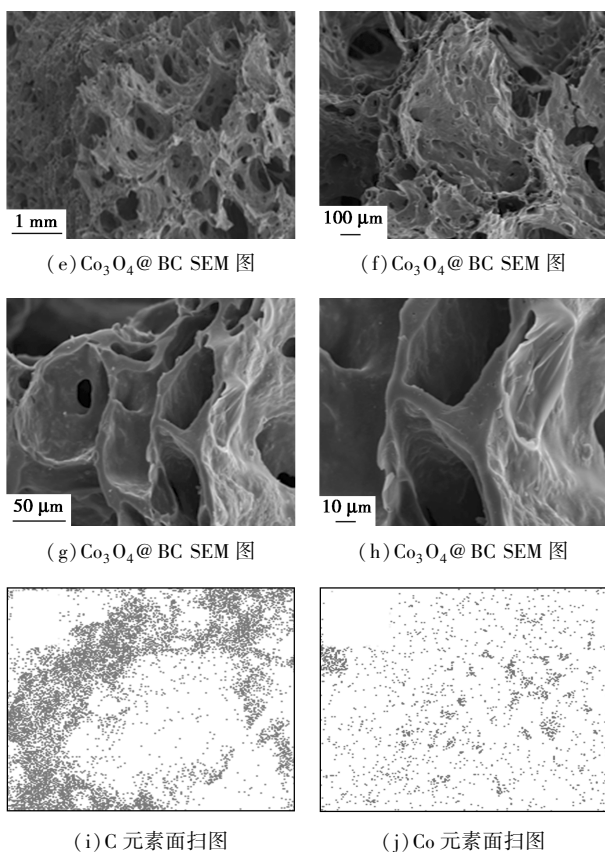
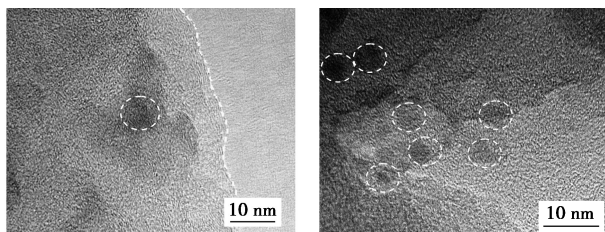


图 2 BC 和 Co_3O_4 @BC 的扫描电镜图及 Co_3O_4 @BC 的元素面扫描图

成功负载。尤其值得注意的是,以主要成分为淀粉的小麦粉为原料采用生物发酵法制备的生物质碳,可以保持前驱体的三维结构且未发生坍塌或粉体化,为其作为催化剂载体填料提供了条件。

2.1.3 TEM 分析

为进一步观察生物质碳表面形成的钴氧化物,使用高分辨透射电镜对 Co_3O_4 @BC 的结构进行了进一步解析。从图 3(a)可以看出,生物质碳表面有许多线条状结构(如图中虚线处所示),说明生物质碳孔道壁上有褶皱形成,使得其具有较大的比表面积。图 3(b)和 3(c)显示,生物质碳壁上附着有晶格结构清晰的粒子[图 3(b)圆圈所示],粒径约 5~10 nm,说明钴氧化物以量子点状态存在于生物质孔道壁面上。图 3(d)显示钴氧化物晶格间距为



(a) TEM 图 (b) TEM 图

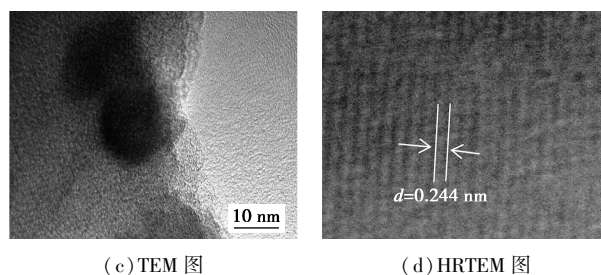


图 3 Co_3O_4 @BC 的透射电镜和高分辨透射电镜图

0.244 nm,为 Co_3O_4 的(311)晶面^[29]。 Co_3O_4 @BC 的高分辨透射电镜分析表明, Co_3O_4 是以量子点态赋存于生物质碳孔道壁面上。

2.1.4 XPS 分析

如图 4(a)所示,C 1s 有 4 个特征峰,分别对应羰基(C—O)、羟基(C—O)、C—N 和 C—C/C=C、羧基的 C=O 键,其中 C—C/C=C 含量最高,说明样品的石墨化程度较高,石墨化碳是有机污染物和 PMS 的重要吸附位点。图 4(b)中位于 780.8 eV 和 796 eV 的两峰是 Co_3O_4 典型的自旋轨道峰,这是尖晶石相 Co_3O_4 化合物的特征峰,分别对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2},进一步证明复合催化剂中 Co_3O_4 的存在^[30-31]。图 4(c)中 O 1s 可以拟合为 3 个峰,主要为结合能位于 530.1 eV 处的 Co—O 晶格氧、531.8 eV 处的氧空位和 533.5 eV 处的化学吸附氧。XPS 分析显示三维碳材料中含氮,氮元素来源于小麦粉中含有的蛋白质成分。图 4(d)N 1s 的分峰谱显示,在 398.4 eV 和 401.2 eV 处出现的特征峰分别对应于热解过程中形成的吡啶氮和石墨氮。

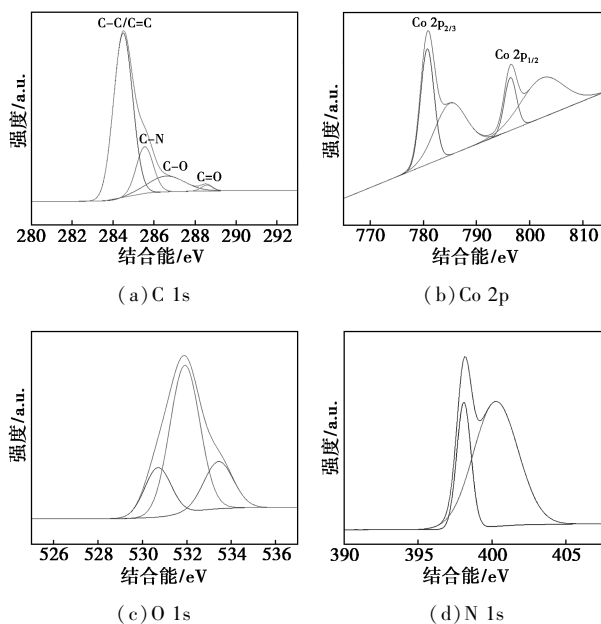
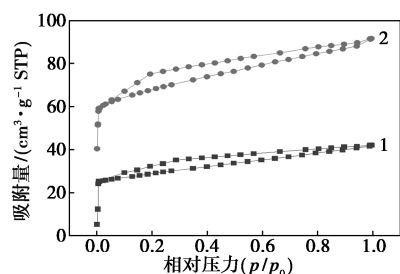


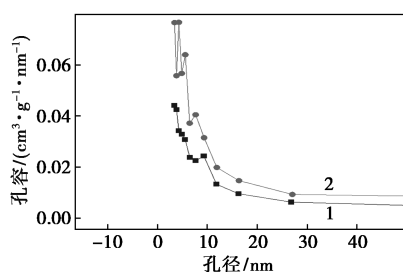
图 4 Co_3O_4 @BC 的 XPS 图

2.1.5 比表面积及孔径分布分析

BC 及 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 的 N_2 等温吸脱附曲线和孔径分布如图 5 所示。从图 5(a) 可见, BC 及 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 的 N_2 等温吸脱附曲线均为 IV (a) 型吸附等温线, 气体分子快速占据材料微孔, 以单分子层吸附于微孔孔壁, 之后渐趋饱和, 转入多分子层吸附并形成毛细凝聚, 使得 N_2 等温吸脱附曲线形成 H4 型回滞环。二者比表面积分别为 $117.851 \text{ cm}^2/\text{g}$ 和 $281.716 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。孔径分布曲线显示, BC 及 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 主要含有大量微孔结构, 平均孔径分别为 0.815 nm 和 0.883 nm 。BC 及 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 微孔结构的形成源于前驱体内含有的淀粉等有机组分的热分解, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 样品的二次高温热解导致比表面积的进一步扩大, 且其微孔占比更高。



(a) N_2 等温吸脱附曲线



(b) 孔径分布图

1—BC; 2— $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$

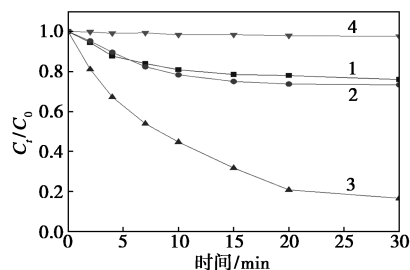
图 5 BC 及 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 的 N_2 等温吸脱附曲线和孔径分布图

2.2 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 催化 PMS 降解 MO 活性研究

2.2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 与 BC 催化 PMS 降解 MO 的性能对比

图 6 为 MO 在不同体系中的降解曲线。由图 6 可知, 只加入 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 时, 30 min 内 MO 溶液浓度几乎没有变化。说明 MO 在 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 催化剂上的吸附作用微弱, 可忽略不计。在 MO 溶液中只加入 PMS 与同时加入 BC 和 PMS 时, 30 min 内的降解效率接近, 分别为 29.5% 和 30.0%, 说明 PMS 可单独降解 MO, 但降解效率低, 且 BC 在 MO 降解过程中不起作用。当 MO 溶液中同时加入 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$

和 PMS 时, 在 30 min 内 MO 的降解效率达到 90.3%, 显著提高了 PMS 对 MO 的降解作用, 表明 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 能有效活化 PMS 降解 MO, 且 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 中的有效组分为负载的钴物质。

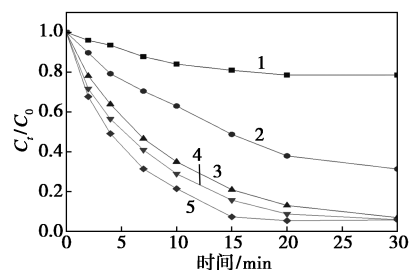


1—PMS; 2—BC+PMS; 3— $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ +PMS; 4— $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$

图 6 MO 在不同体系中的降解曲线

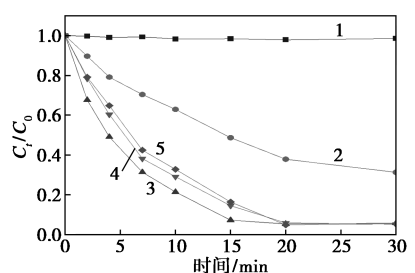
2.2.2 不同因素对 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 催化 PMS 降解 MO 性能的影响

如图 7(a) 所示, 随着 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 添加量的增加, 溶液中 MO 的降解率也逐渐提高, 当 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 添加量为 50 mg 时, MO 的降解率达到 95%, 对 MO 的降解速率也最快。由于添加量的增加, 催化剂与 PMS 的接触面积增大, 在较短时间内产生了大量的活性物质, 因此催化降解效率提高。如图 7(b) 所示, 当 PMS 加入量为 5 mg 时, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 对 MO 的降解率只能达到 80%; 当 PMS 加入量提高到 10 mg 时, 在 15 min 内对 MO 降解率达 99.9%; 继续增加 PMS 加入量, 虽然降解率依然可以达到 99%, 但过多的氧化剂无法与催化剂有效接触, 从而导致催化效率不再提高, 同时过多的 PMS 会与体系中的活性物质发生自猝灭反应。MO 质量浓度对催化降解效率的影响如图 7(c) 所示。随着 MO 质量浓度的增大, 降解速率逐渐提高, 当 MO 质量浓度达到 25 mg/L 时, 降解速率最快, 此时染料分子与催化剂表面接触达到饱和。之后随着 MO 质量浓度的增大, 大量有机分子不能有效接触催化剂而无法降解, 降解速率逐渐降低。钴负载量对催化降解效率的影响如图 7(d) 所示。随着浸渍液 CoCl_2 溶液浓度的提高, 对

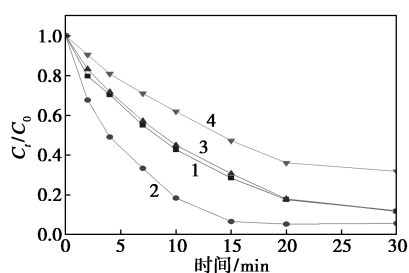


1—0; 2—5 mg; 3—10 mg; 4—30 mg; 5—50 mg

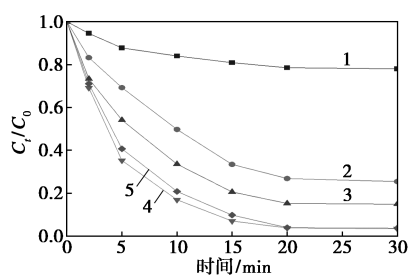
(a) $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 添加量



1—0; 2—5 mg; 3—10 mg; 4—20 mg; 5—40 mg
(b) PMS 用量



1—5 mg/L; 2—25 mg/L; 3—50 mg/L; 4—100 mg/L
(c) MO 质量浓度

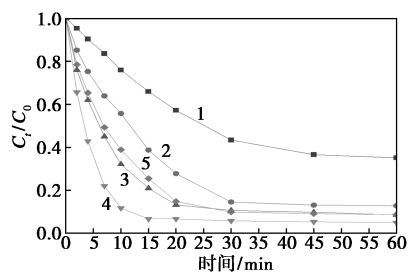


1—0; 2—0.2 mmol/L; 3—1 mmol/L; 4—5 mmol/L; 5—10 mmol/L
(d) CoCl_2 浓度

图 7 不同因素对降解率的影响

MO 溶液的降解速率也随之提高,当 CoCl_2 溶液浓度达到 5 mmol/L 时,降解率达 95% 以上,效果最佳。继续增加 CoCl_2 浓度,降解率不再有明显变化。

图 8 为不同初始 pH 条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}/\text{PMS}$ 体系对 MO 的降解效率曲线。在 pH=3 的强酸条件下,对 MO 的降解效率在 60 min 内仅为 64%,可能是由于在强酸条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 PMS 会与过量

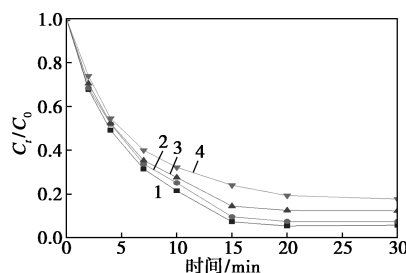


1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

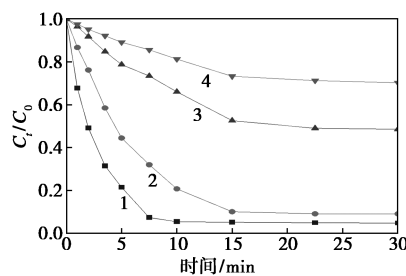
图 8 pH 对 MO 降解率的影响

的 H^+ 发生反应,降低了反应体系内的有效自由基和 PMS 含量,从而导致降解效率下降^[32]。当 pH 在弱酸到弱碱性范围内,降解率均随着 pH 的升高而升高。当 pH 升高到 11 时,对 MO 的降解率有所下降,可能是由于过量的 OH^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[33],碱性条件下 $\cdot\text{OH}$ 的氧化性较低,因此在强碱性条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}/\text{PMS}$ 体系对 MO 的降解率降低。

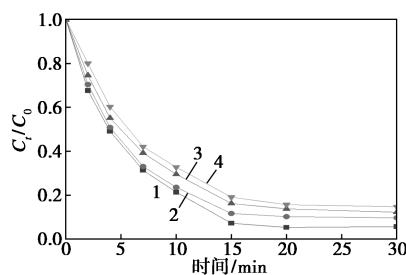
图 9 为不同浓度和类型的阴离子 (Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^-) 对 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}/\text{PMS}$ 体系催化效率的影响。在降解过程中,随着 Cl^- 浓度的提高,降解率略有降低,从 96% 降低至 83%;随着 NO_3^- 浓度的提高,降解率逐渐降低,从 95% 降低至 85%。上述结果表明, Cl^- 和 NO_3^- 会对降解造成轻微的抑制,原因可能是在溶液中这两种阴离子对活性物质存在猝灭作用。有文献指出, Cl^- 可以与 $\cdot\text{OH}$ 及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应,会对催化效率产生轻微的影响; NO_3^- 可以以非常小的反应



(a) Cl^-



(b) HCO_3^-



(c) NO_3^-

1—0; 2—2 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

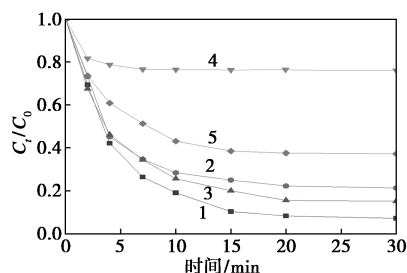
图 9 不同阴离子对 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}/\text{PMS}$ 体系 MO 降解率的影响

速率清除 $\text{SO}_4 \cdot^-$ [34]。而随着 HCO_3^- 浓度的增加,溶液中 MO 的降解率有较大幅度的降低,当 HCO_3^- 浓度从 0 增加到 20 mmol/L 时,MO 的降解率由 96% 降低至 30%。造成这个现象的原因可能是由于 HCO_3^- 能够清除 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot^-$,而生成的 $\text{HCO}_3 \cdot^-$ 和 $\text{CO}_3 \cdot^-$ 的催化活性低于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot^-$ [35]。因此, HCO_3^- 对 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 催化 PMS 降解 MO 起抑制作用。

2.3 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 催化 PMS 降解 MO 机理

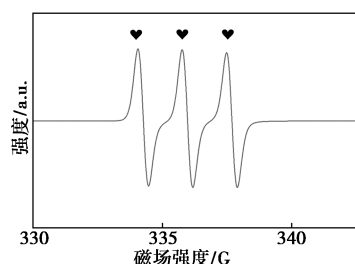
为进一步探究 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 活化 PMS 降解 MO 的机理,通过猝灭实验研究了自由基在催化降解过程中的作用。图 10(a) 为自由基猝灭实验降解曲线。结果表明,当加入 MeOH 时,去除效率降低至 79%,说明体系中存在 $\text{SO}_4 \cdot^-$;当加入 TBA 时,去除效率降低至 86%,说明体系中存在 $\cdot\text{OH}$;当加入 L-His 时,降解率降低至 24%,说明体系中有 $^1\text{O}_2$ 产生;当加入 *p*-BQ 时,去除效率降低至 63%,说明体系中有 $\cdot\text{O}_2^-$ 产生。根据不同活性基团对空白对照组降解率(97%)的影响,其活性顺序依次为 $^1\text{O}_2 > \cdot\text{O}_2^- > \text{SO}_4 \cdot^- > \cdot\text{OH}$ 。

使用 DMPO 和 TEMP 作为 PMS 系统中的自旋捕获剂,采用 EPR 检测进一步探索反应过程中存在

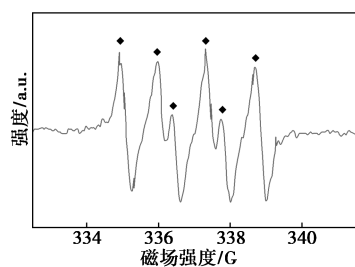


1—空白对照;2—MeOH;3—TBA;4—L-His;5—*p*-BQ

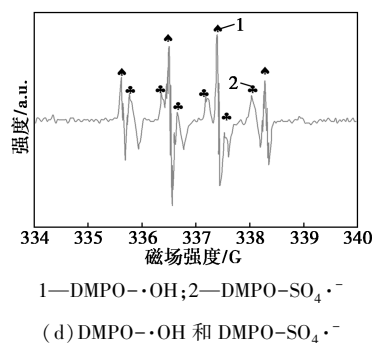
(a) 自由基猝灭实验



(b) TEMP- $^1\text{O}_2$



(c) DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$

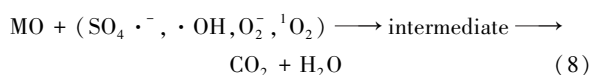
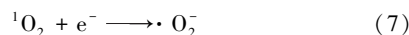
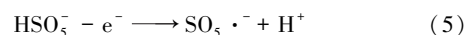
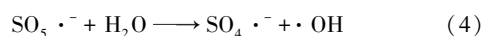
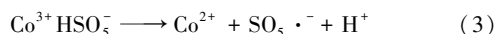
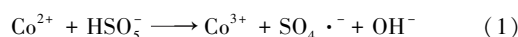


1—DMPO- $\cdot\text{OH}$;2—DMPO- $\text{SO}_4 \cdot^-$
(d) DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 DMPO- $\text{SO}_4 \cdot^-$

图10 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC/\text{PMS}$ 体系催化降解 MO 的自由基猝灭实验及相应 EPR 谱图

的自由基类型,结果如图 10(b)~(d) 所示。可知,在 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC/\text{PMS}$ 体系中,EPR 信号主要表现为 TEMP- $^1\text{O}_2$ (1:1:1) 和 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ (2:2:1:2:1:2) 的特征峰,以及 DMPO- $\cdot\text{OH}$ (1:2:2:1)、DMPO- $\text{SO}_4 \cdot^-$ (1:1:1:1:1) 加合物的特征峰,其中 DMPO- $\text{SO}_4 \cdot^-$ 信号较弱。EPR 检测和猝灭实验可以证实, $\text{Co}_3\text{O}_4@BC/\text{PMS}$ 体系中存在 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$,且 $^1\text{O}_2$ 在降解过程中起主导作用,其次是 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

根据文献[36-38]报道和以上分析,非自由基主导和自由基参与了 MO 降解,可能的主要降解历程推测如下:MO 分子中富电子端的电子先转移至 $\text{Co}_3\text{O}_4@BC$ 表面,通过石墨化生物质碳以及表面 Co_3O_4 粒子的电子传导,再转移至 PMS,可变价钴的循环激活 PMS,见反应式(1~3),产生活性基团,见反应式(4~7),其中产生的非自由基 $^1\text{O}_2$ 以及自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 优先攻击 MO 的富电子磺酸基团并破坏 N=N 键形成产物对氨基苯磺酸和 *N,N*-二甲基苯胺;对氨基苯磺酸和 *N,N*-二甲基对苯胺在自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 参与下继续分别转化为产物对硝基苯磺酸和 *N,N*-二甲基对硝基苯;对硝基苯磺酸消除硝基和磺酸基团,形成苯磺酸和硝基苯,矿化并最终分解成小分子中间产物、 CO_2 和 H_2O ,见反应式(8)。



2.4 催化剂循环利用稳定性

三维结构催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 相比粉体催化剂具有易回收、损失少等优势。在相同条件下,利用回收 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 对 PMS 催化降解 MO 进行了 4 次循环稳定性实验。如图 11 所示,经过第 4 次实验后,其降解效率仍能达到 80%。由此可见, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 表现出良好的可重复利用性,并保持优良的降解效率。降解效率在循环利用中的降低可能是由于,催化剂活性位点受到中间产物吸附和生物碳表面塌陷造成的比表面积降低导致。

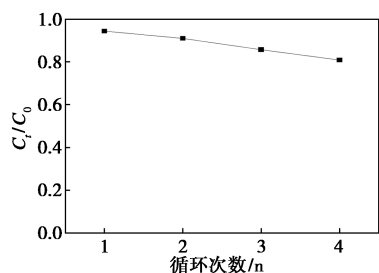


图 11 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 的循环稳定性

3 结论

(1) 采用新颖的小麦粉发酵技术制备高比表面生物质碳,并通过简单的浸渍-煅烧法成功构建了三维多孔的 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 。 Co_3O_4 在三维生物质碳材料上的负载避免了催化活性组分的分散流失,增大了与 PMS 的接触面积,为活化 PMS 提供大量活性位点,可有效提高催化降解效率。

(2) $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 能有效活化 PMS 产生活性基团催化降解 MO, $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 添加量、PMS 添加量、MO 浓度和 CoCl_2 负载浓度、pH 等因素均可对 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 催化 PMS 降解 MO 产生影响。 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 对 MO 的最佳催化降解条件为 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 添加量 30 mg、PMS 添加量 20 mg、MO 质量浓度为 25 mg/L、 CoCl_2 浓度 5 mmol/L 和 pH=9。

(3) $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 催化 PMS 降解 MO 的反应体系中存在 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 、 $\cdot \text{OH}$ 、 $\cdot \text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性基团。其中 $^1\text{O}_2$ 对 MO 的降解过程起主导作用,其次分别是 $\cdot \text{O}_2^-$ 、 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot \text{OH}$ 。

(4) 制备的三维多孔生物质碳复合材料 $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{BC}$ 能够有效重复循环催化 PMS 降解 MO,4 次循环利用依然保持良好的降解能力。

参考文献

[1] Zhong Y, Wang Y, Ji Y, *et al.* Biomass carbon-based composites for adsorption/photocatalysis degradation of VOCs: A comprehensive

review[J]. *Colloids Interface Sci Commun*, 2023, 57: 100749.

- [2] Zhou S, Zhou L, Zhang Y, *et al.* Upgrading earth-abundant biomass into three-dimensional carbon materials for energy and environmental applications[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(9): 4217-4229.
- [3] Liu W, Jiang H, Yu H. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion[J]. *Energ Environ Sci*, 2019, 12(6): 1751-1779.
- [4] Fan Y, Li Y, Hayat F, *et al.* Multi-targeted removal of coexisted antibiotics in water by the synergies of radical and non-radical pathways in PMS activation[J]. *Sep Purif*, 2023, 305: 122475.
- [5] Singh G, Lakhi K, Sil S, *et al.* Biomass derived porous carbon for CO_2 capture[J]. *Carbon*, 2019, 148: 164-186.
- [6] Luo M, Lin H, Li B, *et al.* A novel modification of lignin on corn-cob-based biochar to enhance removal of cadmium from water[J]. *Bioresour Technol*, 2018, 259: 312-318.
- [7] Wang W, Chen M. Catalytic degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate activation system composed of nitrogen-doped biochar from pomelo peel; Important roles of defects and nitrogen, and detoxification of intermediates[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 613: 57-70.
- [8] Vijeeta A, Chaudhary G, Chaudhary S, *et al.* Recent advancements and prospects in carbon-based nanomaterials derived from biomass for environmental remediation applications[J]. *Chemosphere*, 2024, 357: 141935.
- [9] Zhu Z, Men Y, Zhang W, *et al.* Versatile carbon-based materials from biomass for advanced electrochemical energy storage systems[J]. *eSci*, 2024, 4(5): 100249.
- [10] Liu B, Guo W, Wang H, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by cobalt-impregnated biochar for atrazine degradation: The pivotal roles of persistent free radicals and ecotoxicity assessment[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122768.
- [11] Fan Q, Cheng X, Zhu X, *et al.* Secondary wastewater treatment using peroxymonosulfate activated by a carbon nanofiber supported Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{CNF}$) catalyst combined with ultrafiltration[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 287: 120579.
- [12] 郝宏雷, 孟繁雨, 李若钰, 等. 生物质基氮掺杂多孔碳材料的制备及对水中亚甲基蓝的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(6): 226-236.
- [13] 石宇航, 刘颖, 黄艳辉, 等. MOFs/生物质基复合材料及其应用进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 5977-5988.
- [14] Menya E, Jagwe J, Kalibbala H M, *et al.* Progress in deployment of biomass-based activated carbon in point-of-use filters for removal of emerging contaminants from water: A review[J]. *Chem Eng Res Des*, 2023, 192: 412-440.
- [15] Liu L, Li Y, Li W, *et al.* The efficient degradation of sulfisoxazole by singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2/\text{RSBC}$ [J]. *Environ Res*, 2020, 187: 109665.
- [16] Yu Y, Ji Y, Lu J, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by Co_3O_4 -palygorskite composites activated peroxymonosulfate oxidation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126759.
- [17] Zhao W, Shen Q, Nan T, *et al.* Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 958: 170370.
- [18] Liu Z, Hu Y, Huang Y, *et al.* Rapid removal of ofloxacin with peroxymonosulfate activation process mediated by $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sludge-de}$

- rived biochar composite; Unveiling the enhancement of biochar [J]. Sep Purif Technol, 2024, 342: 127077.
- [19] Sun X, Wang X, Xu D, *et al.* Co₃O₄ decoration on iron-contained biochar composite fabricated by co-pyrolysis of red mud and spent coffee ground: A synergistic hybrid for Rhodamine B degradation via peroxymonosulfate activation [J]. J Environ, 2023, 11 (5): 110706.
- [20] Tian Z, Chen Q, Ren S, *et al.* Effects of cobalt salts on biomass conversion to functional carbon-based catalysts for peroxymonosulfate activation [J]. Chem Eng J, 2023, 469: 143856.
- [21] Yang Q, Yang Y, Zhang Y, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by biomass juncus derived carbon decorated with cobalt nanoparticles for the degradation of ofloxacin [J]. Chemosphere, 2023, 311 (1): 137020.
- [22] Wang X, Xiao Z, Zhao Z, *et al.* Construction of iron/cobalt disulfides nanoparticles anchored on biomass-derived hierarchically porous carbon for hybrid supercapacitors with ultrahigh energy density [J]. J Alloys Compd, 2023, 935 (1): 168074.
- [23] Lu R, Sam D, Wang W, *et al.* Boron, nitrogen co-doped biomass-derived carbon aerogel embedded nickel-cobalt-iron nanoparticles as a promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 613: 126–135.
- [24] Wang Q, Li Y, Yu Z, *et al.* Highly porous carbon derived from hydrothermal-pyrolysis synergistic carbonization of biomass for enhanced CO₂ capture [J]. Colloid Surface A, 2023, 673: 131787.
- [25] Zhao B, David O, Zhang J, *et al.* Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. J Clean, 2018, 174: 977–987.
- [26] Nandana E, Dwivedi A, Nidheesh P V. Role of biochar in superoxide-dominated dye degradation in catalyst-activated peroxymonosulfate process [J]. Chemosphere, 2024, 356: 141945.
- [27] Xie H, Luo G, Niu Y, *et al.* Synthesis and utilization of Co₃O₄ doped carbon nanofiber for fabrication of hemoglobin-based electrochemical sensor [J]. Mater Sci Eng C, 2020, 107: 110209.
- [28] Qiu T, Yang J, Bai X, *et al.* The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents [J]. RSC Adv, 2019, 9(22): 12737–12746.
- [29] Li S, Yao Y, Zhang Y, *et al.* High-loading cobalt-doped manganese tetroxide on carbon cloth as an electrode material for high-performance zinc ion hybrid capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2023, 458: 142491.
- [30] Qin Y, Li X, Wang L, *et al.* Valuable cobalt/biochar with enriched surface oxygen-containing groups prepared from bio-waste shrimp shell for efficient peroxymonosulfate activation [J]. Sep Purif Technol, 2022, 281: 119901.
- [31] Ma G, Gao S, Tang G, *et al.* Development of starch-based amorphous CoO_x self-supporting carbon aerogel electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. Carbohydr Polym, 2023, 314: 120942.
- [32] Huang Y, Huang Y, Huang C, *et al.* Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. J Hazard Mater, 2009, 170(2/3): 1110–1118.
- [33] Neta P, Huie R, Alberta B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution [J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17(3): 1027–1284.
- [34] Da O, Chen Y, Yan J, *et al.* Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures [J]. Chem Eng J, 2019, 370: 614–624.
- [35] Wang Q, Lu X, Cao Y, *et al.* Degradation of Bisphenol S by heat activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals [J]. Chem Eng J, 2017, 328: 236–245.
- [36] Sun X, Xu D, Dai P, Liu X, *et al.* Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxymonosulfate activator [J]. Chem Eng J, 2020, 402: 125881.
- [37] Yang L, Chen W, Sheng C, *et al.* Fe/N-codoped carbocatalysts loaded on carbon cloth (CC) for activating peroxymonosulfate (PMS) to degrade methyl orange dyes [J]. Appl Surf Sci, 2021, 549: 149300.
- [38] Govindan K, Suresh A. K., Sakthivel T, *et al.* Effect of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide on graphene oxide photocatalytic performances in methyl orange dye degradation [J]. Chemosphere, 2019, 237: 124479. ■
-
- (上接第 154 页)
- [3] 薛协平. ZVI/PMS/WSP 复合调理污泥深度脱水的性能和机理研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [4] 高昭伟, 曹成超, 李耀山, 等. 高钙型低品位铜矿酸性浸出动力学研究 [J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 170–173.
- [5] 李广英, 杜敏洁, 谈成英, 等. 锰铁氧体活化 PMS 降解双酚 A 的过程机制 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 2952–2962.
- [6] 邱潇洁. 锰铁氧体/过硫酸盐体系降解双酚 A 及其强化机制研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2020.
- [7] Fu H, Ma S, Zhao P, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 157–170.
- [8] Chen Y, Xu F, Li H, *et al.* Simple hydrothermal synthesis of magnetic MnFe₂O₄-sludge biochar composites for removal of aqueous Pb²⁺ [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 156: 105173.
- [9] Zhao C, Shao B, Yan M, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 128829.
- [10] Lai C, Huang F, Zeng G, *et al.* Fabrication of novel magnetic Mn-Fe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH [J]. Chemosphere, 2019, 224: 910–921.
- [11] 张伟. 尖晶石型铁酸锰材料制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [12] 张艳平. 水溶液结晶体系中的原位拉曼光谱变化研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [13] 钱逸泰. 结晶化学导论第三版 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.
- [14] 任璐璐. 活性炭负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II 染料废水研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
- [15] Wu F, Wang J, Zhou L, *et al.* Insight into the enhanced organic pollutants via photo-Fenton of Fe₃O₄/MnO₂ nanoreactor [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2025, 172: 113718.
- [16] 王嘉琪. 电催化协同 MnFe₂O₄@ NiGO 活化过一硫酸盐处理渗滤液膜浓缩液 [D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [17] 褚冲, 姚尚杰, 黄钧, 等. 中心组合设计优化野葛糖化工艺 [J]. 中国酿造, 2016, 35(9): 145–149. ■