

Fe-CuAl-LDO 活化过一硫酸盐 降解罗丹明 B

严群^{1,3*}, 陈奕浩^{1,3}, 温俊宇^{1,3}, 关锦强^{1,3}, 靳涵宇^{1,3}, 陈成^{2,3}

(1. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 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;

3. 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)

摘要:通过水热-煅烧法成功制备了掺杂 Fe、Mn、Co、Zn 的铜铝层状双金属氧化物 (M-CuAl-LDO, M=Co、Fe、Zn、Mn) 用于活化过一硫酸盐 (PMS) 以降解罗丹明 B (RhB)。考察了催化剂用量、PMS 浓度、溶液初始 pH、无机阴离子、反应温度以及 RhB 的初始质量浓度对 RhB 去除效率的影响。通过 XRD、SEM、FT-IR、BET 以及 XPS 对 Fe-CuAl-LDO 的性能和结构进行测定和表征。在 25℃ 的反应温度、pH 为 5.6、PMS 质量浓度为 0.3 g/L、Fe-CuAl-LDO 用量为 0.3 g/L 的条件下, 30 min 内实现了对 100 mg/L RhB 的完全去除。同时, 在 pH 3.0~11.0, Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中 RhB 的降解率达 95% 以上, 并且在第 5 次使用时, RhB 的去除率仍保持在 74.2%。UV-Vis 测试、猝灭实验和电子顺磁共振 (EPR) 的结果进一步揭示了 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中的主要活性氧物种是 $O_2^{\cdot-}$, 作用于芳香烃环以实现染料的脱色。

关键词:层状金属氧化物; 过一硫酸盐; 铁掺杂; 罗丹明 B; 高级氧化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)06-0169-10

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.029

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

YAN Qun^{1,3*}, CHEN Yi-hao^{1,3}, WEN Jun-yu^{1,3}, GUAN Jin-qiang^{1,3},

JIN Han-yu^{1,3}, CHEN Cheng^{2,3}

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 3. Ganzhou Key Laboratory of Watershed Pollution Simulation and Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Copper-aluminum layered double metal oxides doped with iron, manganese, cobalt, and zinc, M-CuAl-LDO where M represents Co, Fe, Zn, and Mn, are successfully prepared via hydrothermal-calcination method, and used to activate peroxydisulfate (PMS) to degrade Rhodamine B. The impacts of catalyst dosage, PMS concentration, the initial pH of the solution, inorganic anions, reaction temperature and the initial mass concentration of Rhodamine B on the removal efficiency of Rhodamine B are investigated. The properties and structure of Fe-CuAl-LDO are characterized by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area and porosity analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy. Rhodamine B with a concentration of 100 mg/L is completely removed within 30 min when the reaction temperature is 25℃, pH is 5.6, PMS concentration is 0.3 g/L and Fe-CuAl-LDO dosage is 0.3 g/L. Moreover, the degradation rate of Rhodamine B in Fe-CuAl-LDO/PMS system exceeds 95% at a pH of 3.0~11.0, and the removal rate of Rhodamine B remains 74.2% at the fifth use of the system. In addition, the results from UV-visible spectroscopy testing, quenching experiments and electron paramagnetic resonance analysis further reveal that $O_2^{\cdot-}$ is the main reactive oxygen species in Fe-CuAl-LDO/PMS system, which acts on the aromatic hydrocarbon ring of Rhodamine B to achieve decolorization.

Key words: layered metal oxide; peroxydisulfate; iron doping; Rhodamine B; advanced oxidation

随着社会工业的发展, 水体中存在的有机污染种类逐渐复杂多样, 如染料、抗生素以及农药等, 对生态环境造成严重的破坏。染料废水在工业废水中占有较大的比例, 其中罗丹明 B (RhB) 在染料废水中较为常见, 且具有较强的毒性^[1]。如今, 废水处理的方式层出不穷, 如高级氧化技术、吸附和膜分

离技术等。吸附法只是将污染物从水体转移到吸附剂的表面, 并未实现染料的完全降解。膜分离技术成本高且易被污染物堵塞。相比之下, 高级氧化技术 (AOPs) 由于其具有高效、易操作等优势而广泛应用于水处理中。AOPs 主要是利用过硫酸盐产生具有较强氧化能力的活性自由基 ($SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot-}$)

收稿日期: 2024-08-19; 修回日期: 2025-04-17

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: 严群 (1973-), 女, 博士, 副教授, 从事高级氧化方面研究, 通讯联系人, 1068630@qq.com。

和非自由基($^1\text{O}_2$),这些活性氧物种可将有机污染物进行降解。在典型的工艺中,过渡金属活化过一硫酸盐(PMS)的方法相较于紫外辐射、超声波处理及热活化技术,展现出了更为显著的经济性、高效性、操作简单及卓越的稳定性^[2]。

层状双金属氧化物(LDO)由于具有层间阴离子可交换、比表面积大、活性位点和含氧官能团多等优势,有效抑制了催化剂的团聚、增强了材料的表面缺陷^[3]。Fe是最常见的金属元素之一,具有独特的氧化还原性质,储量丰富、无毒、环保,得到了研究人员的青睐^[4]。通过掺杂Fe可以改善催化剂的稳定性和分散性,提高其催化性能。此外,关于Fe掺杂LDO活化过硫酸盐的研究较少。

笔者通过水热法成功合成了M-CuAl-LDO(M=Co、Fe、Zn、Mn,下同)催化剂,并用于活化PMS降解RhB。通过SEM、XRD、FT-IR、XPS和BET等表征手段,对所制备的催化剂进行测试。在Fe-CuAl-LDO/PMS体系中,探讨了催化剂投加量、PMS浓度、溶液的初始pH、温度、无机阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^-)以及天然有机物等因素对RhB降解效果的影响。还通过循环实验评估了所制备Fe-CuAl-LDO样品的稳定性和可重复使用性。最后,通过UV-Vis分析、猝灭实验和电子自旋共振(EPR),确定了Fe-CuAl-LDO/PMS体系中产生的活性物种,并进一步阐释了降解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水碳酸钠、RhB、过硫酸氢钾(PMS, 42%~46%)、碳酸氢钾、腐殖酸(FA, 90%)、对苯醌(*p*-BQ, 98.0%)、L-组氨酸(L-His, 99%)、九水合硝酸铁、六水合硝酸锌、六水合硝酸钴、氢氧化钠、叔丁醇(TBA)、无水乙醇、硫酸(98.08%)、三水合硝酸铜、硝酸钾、氯化钾、硫酸铝,均为分析纯。

磁力搅拌器(SN-MS-3D, 中国);X射线衍射仪(XRD, Empyrean, 荷兰);扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300, 德国);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Scientific Nicolet iS20, 美国);全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, Micromeritics Tristar 3000, 美国);X射线光电子能谱仪(XPS, Scientific K-Alpha, 美国);紫外-可见分光光度计(UV-1800, 中国);溅射镀膜仪(SC7620, 英国);电感耦合等离子体发射质/光谱仪[ICP-OES/MS, Agilent 7800(MS), 美国];顺磁共振波谱仪(EPR, EMXplus-6/1, 德国);

双光束紫外-可见分光光度计(TU-1901, 中国)。

1.2 材料制备

CuAl-LDO按照先前的研究制备^[5]。采用水热-煅烧法将CuAl-LDO进行改性,将0.5g LDO分别与2mmol硝酸铁、硝酸锌、硝酸钴和硝酸锰溶解于15mL超纯水中搅拌均匀。将混合溶液转移至内衬100mL的聚四氟乙烯高压反应釜中,随后将该反应釜置于马弗炉内,调节水热反应温度至100℃并保持4h,待其冷却至室温后,使用去离子水进行洗涤,以去除残留的化学物质,将其在65℃烘箱中干燥12h,之后再将其放入马弗炉中煅烧500℃保持5h。研磨得到M-CuAl-LDO。

1.3 RhB降解实验

25℃下,将100mL初始pH为5.6、质量浓度为100mg/L的RhB溶液倒入300mL烧杯中,500r/min搅拌下,将30mg催化剂分散到RhB溶液中,搅拌30min达到吸附平衡。然后,加入30mg PMS以激活反应。在反应5min时取出2.0mL溶液,并用0.45μm滤膜过滤至装有2.0mL无水乙醇的10mL比色管中,用5mL一次性塑料滴管滴入超纯水定容至10mL,测定其在554nm处的吸光度,代入标准曲线方程得到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: ρ_0 为初始RhB质量浓度,mg/L; ρ_t 为 t 时刻RhB质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 不同掺杂金属催化剂对RhB去除率的影响

图1为催化剂和PMS质量浓度均为0.30g/L时,RhB在不同反应体系中的降解效率。如图1(a)所示,当仅存在催化剂时,对RhB的去除能力有限,即催化剂的吸附作用可以忽略。而在M-CuAl-LDO/PMS反应体系中,RhB的降解速率明显提高。Co-CuAl-LDO/PMS、Fe-CuAl-LDO/PMS、Zn-CuAl-LDO/PMS、Mn-CuAl-LDO/PMS、CuAl-LDO/PMS体系30min内对RhB的降解率分别达到100%、100%、99.6%、100%和99.7%。如图1(b)所示,Co-CuAl-LDO/PMS、Fe-CuAl-LDO/PMS、Zn-CuAl-LDO/PMS、Mn-CuAl-LDO/PMS、CuAl-LDO/PMS体系降解RhB的表观速率常数 k_{obs} 分别为0.4852、0.4218、0.1878、0.4193、0.1176。结果表明,所制备的催化剂可以高效催化PMS降解RhB,并且掺杂改性后的样品催化效果明显提升。其中,Co-CuAl-

LDO/PMS 对 RhB 的去除效率最高, 10 min 内达到 95.85%, k_{obs} 为 0.4852 min^{-1} , 但是 Co^{2+} 的生物毒性较高, 容易对水环境造成污染。而 Fe 对环境无害, 且 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系的 k_{obs} 为 0.4218 min^{-1} , 仅次于 Co-CuAl-LDO/PMS 体系。上述结果表明, Fe-CuAl-LDO 具备作为 PMS 活化剂以实现 RhB 降解的催化性能。基于此, 决定选用 Fe-CuAl-LDO 作为后续实验的催化剂。

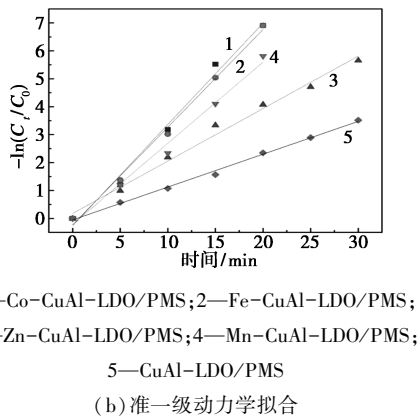
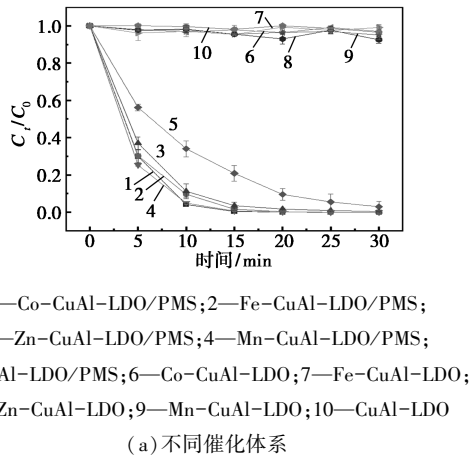
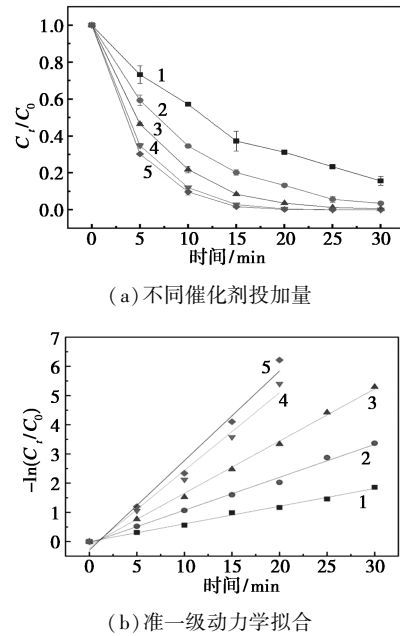


图 1 不同掺杂金属催化剂对 RhB 去除率的影响

2.2 催化剂投加量的影响

在 PMS 质量浓度为 0.30 g/L 、RhB 质量浓度为 0.1 g/L 、温度为 25°C 、初始 pH 为 5.6 的条件下, 研究了 Fe-CuAl-LDO 用量 (0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 g/L) 对 RhB 降解活性的影响。如图 2 所示, 当催化剂用量从 0.10 g/L 增加到 0.25 g/L 时, 30 min 内 RhB 的降解效率从 82.7% 提高到 100%, k_{obs} 从 0.0605 min^{-1} 增加到 0.4195 min^{-1} 。这是由于 LDO 不易团聚, 高剂量的 Fe-CuAl-LDO 显著增加了其与 PMS 接触的活性位点数量, 进而加速了与 PMS 的反应, 从而提高了对 RhB 的降解速率。但当 Fe-CuAl-LDO 催化剂质量浓度从 0.25 g/L 提升至 0.30 g/L 时, 降解效率和 k_{obs} 变化不大。这一现象

可归因于催化剂投加量过高时, 催化过程中未被充分利用的活性位点数量减少, 导致 RhB 降解速率的增幅相对较小。综合考虑去除效率与成本, 后续实验的催化剂量为 0.25 g/L 。

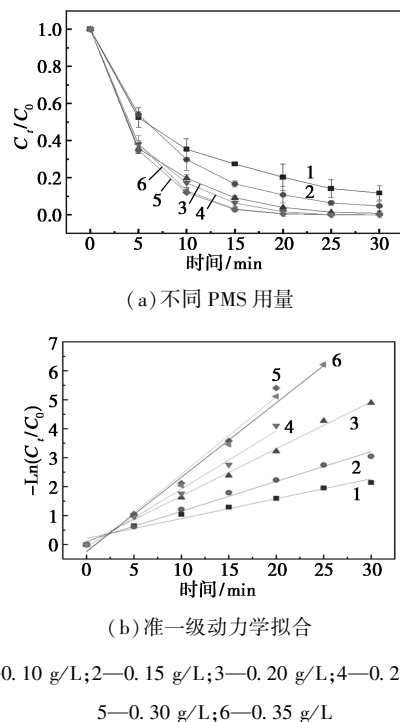


1— 0.10 g/L ; 2— 0.15 g/L ; 3— 0.20 g/L ; 4— 0.25 g/L ; 5— 0.30 g/L

图 2 Fe-CuAl-LDO 用量对 RhB 去除率的影响

2.3 PMS 投加量

图 3 为不同质量浓度的 PMS (0.10 、 0.15 、 0.20 、 0.25 、 0.30 、 0.35 g/L) 对 RhB 去除率的影响。从图 3



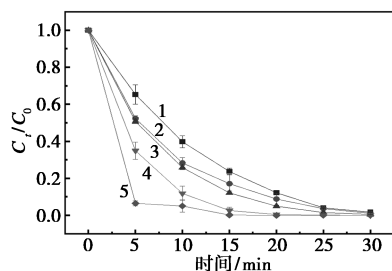
1— 0.10 g/L ; 2— 0.15 g/L ; 3— 0.20 g/L ; 4— 0.25 g/L ;
5— 0.30 g/L ; 6— 0.35 g/L

图 3 PMS 用量对 RhB 去除率的影响

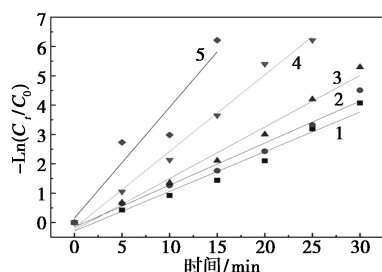
可以看出, PMS 用量从 0.10 g/L 增加到 0.30 g/L, 30 min 内对 RhB 的去除率从 88.3% 增加到 100%, k_{obs} 从 0.068 6 min⁻¹ 增加到 0.419 5 min⁻¹。这是由于, 随 PMS 用量增加, PMS 和 Fe-CuAl-LDO 催化剂的活性位点增加。此外, 大量的 PMS 可以促进自由基的产生, 进而提高污染物的降解效率。然而, 当 PMS 浓度增加到 0.35 g/L 时, k_{obs} 从 0.419 5 min⁻¹ 下降到 0.343 6 min⁻¹。这是由于过多的 PMS 会与 RhB 竞争消耗自由基^[6]。因此, PMS 最佳质量浓度为 0.30 g/L。

2.4 溶液初始 pH 的影响

研究了 3~11 初始 pH 对 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系 RhB 降解率的影响。如图 4 所示, 在初始 pH 为 3、5、7、9 和 11 条件下, RhB 的降解率分别为 98.3%、98.9%、99.4%、100% 和 100%, 说明 Fe-CuAl-LDO/PMS 反应体系在较宽的 pH 范围内对 RhB 具有良好的催化性能。 k_{obs} 分别为 0.135 3、0.143 2、0.175 6、0.358 7 和 0.462 7 min⁻¹, 随着 pH 增加, k_{obs} 增大, 这是由于较低的 pH 导致活性金属的浸出率增加, 从而 k_{obs} 较小, 另外, PMS 会被碱激活, 对 RhB 的降解更快^[7], 而且 HSO₅⁻ 在碱性条件下可被破坏形成金属-OH-HSO₅⁻ 配合物, 这可能会削弱 S—O 键, 从而促进 HSO₅⁻ 的分解^[8-10]。



(a) 不同初始 pH



(b) 准一级动力学拟合

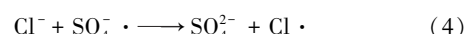
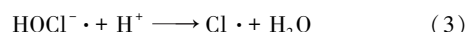
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 4 初始 pH 对催化体系的影响

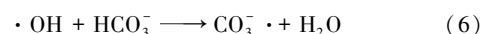
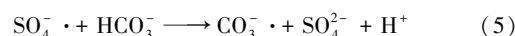
2.5 无机阴离子的影响

水环境中通常存在各种无机阴离子和 FA, 会影响污染物的去除过程。基于此, 研究了水溶液中常

见的无机阴离子 (Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻) 和 FA 浓度分别为 5、10 mmol/L 和 20 mmol/L 对 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系降解 RhB 的影响。如图 5(a) 所示, Cl⁻ (5~20 mmol/L) 的存在对 RhB 的降解有轻微抑制作用, 这是由于 Cl⁻ 可以被高活性自由基 (SO₄⁻·、·OH) 氧化为低活性自由基 (Cl· 和 HOCl·), 见式 (2)~(4)^[11], 从而抑制对 RhB 的去除。但 Cl⁻ 对 RhB 降解的影响有限, 这可能是由于 SO₄⁻· 和 ·OH 不是 RhB 降解的主要活性自由基。

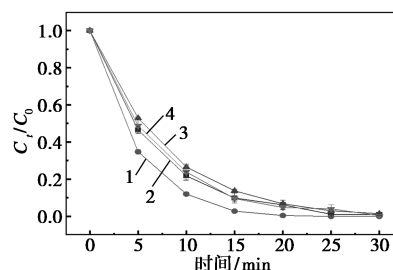


HCO₃⁻ 对 RhB 催化降解的影响如图 5(b) 所示。HCO₃⁻ 对反应有促进作用, 原因是 HCO₃⁻ 的加入会引发水解反应, 使得 pH 增加, 导致反应加快, 如图 4 所示, 其次, HCO₃⁻ 会和 SO₄⁻·、·OH 反应生成 CO₃⁻·, 如式 (5)、式 (6) 所示, 虽然 CO₃⁻· 氧化还原电位低, 但其对富电子 (如 RhB) 有机物具有选择攻击能力, 有研究表明, CO₃⁻· 对某些污染物的降解效率甚至高于 ·OH^[12]。



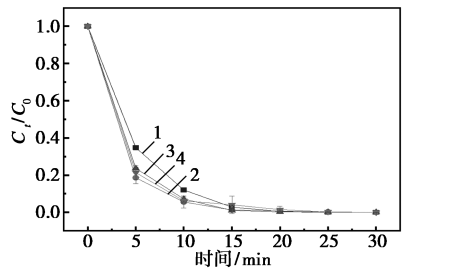
如图 5(c) 所示, 当溶液中存在 5 mmol/L 的 NO₃⁻ 时, RhB 的去除率从 97.0% 增加到 97.85%, k_{obs} 从 0.117 6 min⁻¹ 增加到 0.123 2 min⁻¹, 这是由于 SO₄⁻· 可以与 NO₃⁻ 生成 NO₃⁻·, 但反应速率较慢, NO₃⁻ 浓度增加, 抑制效果变显著^[13]。

FA 是一种广泛存在于水环境中的大分子有机物。如图 5(d) 所示, 当系统中存在少量 FA 时, 对 RhB 的降解有抑制作用, 且抑制作用随着 FA 含量的增加而增大。当 FA 质量浓度增加到 50 mg/L 时, RhB 的降解效率降低到 91.4%。这是由于 FA 和 SO₄⁻·、·OH 之间具有较高的反应速率, 与 RhB 竞争消耗系统中的自由基, 但系统产生的 SO₄⁻· 和 ·OH 较少, 因此抑制作用不显著。



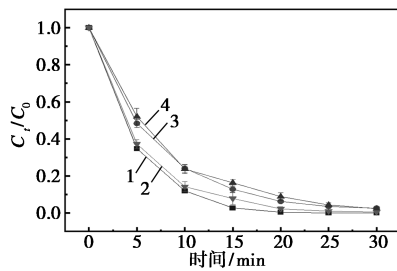
1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

(a) Cl⁻



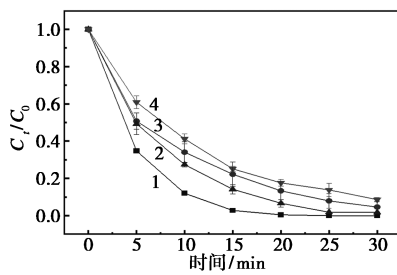
1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

(b) HCO_3^-



1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

(c) NO_3^-



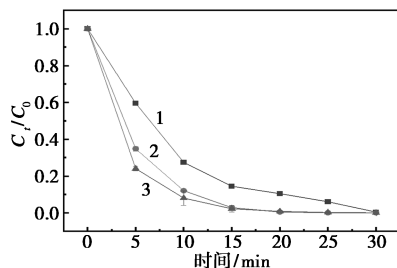
1—0 mg/L; 2—10 mg/L; 3—30 mg/L; 4—50 mg/L

(d) FA

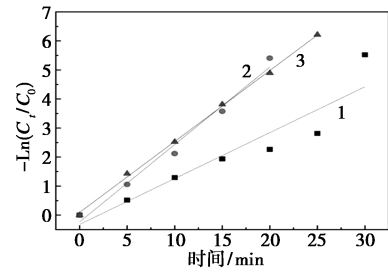
图 5 无机阴离子和 FA 对 RhB 去除率的影响

2.6 反应温度的影响

研究了反应温度 (15、25、35℃) 对 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中 RhB 去除率的影响。如图 6 所示,降解速率随反应温度的升高而增大。当反应温度为 15℃ 时,30 min 内对 RhB 的去除率为 99.6%; 在 25℃ 和 35℃ 时, RhB 可在 20 min 内被完全去除。与较低的温度相比,反应温度的升高显著促进了 RhB 的降解,这是由于 PMS 活化是一个吸热过程,温度的升高有利于吸热反应,因此,温度的升高会



(a) 不同反应温度



(b) 准一级动力学拟合

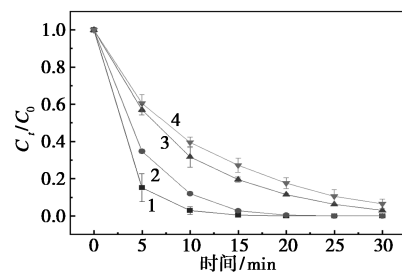
1—15℃; 2—25℃; 3—35℃

图 6 反应温度对 RhB 去除率的影响

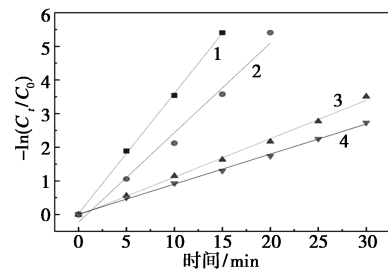
促进 PMS 的分解,进而产生更多的活性自由基。同时,分子活性的增强会导致分子间碰撞频率增加,从而提高 PMS 与 Fe-CuAl-LDO 之间的接触频率,最终导致活性物质的生成量增多。因此,反应温度的升高会使 PMS 活化过程加速,从而导致 RhB 降解效率的提高^[14]。

2.7 RhB 质量浓度的影响

图 7 为 Fe-CuAl-LDO (0.25 g/L) 和 PMS (0.30 g/L) 在不同反应物 (RhB) 初始浓度下的 RhB 去除率和准一级动力学拟合。从图 7 可以看出,随着 RhB 初始质量浓度从 50 mg/L 增加到 200 mg/L,动力学速率常数从 0.439 3 min⁻¹ 下降到 0.090 6 min⁻¹。RhB 初始质量浓度的增加,会导致在去除 RhB 的过程中,催化剂上产生更多的中间产物,从而使活性位点堵塞。因此,实验选择 RhB 质量浓度为 100 mg/L。



(a) 不同 RhB 初始质量浓度



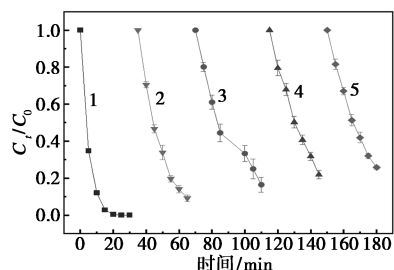
(b) 准一级动力学拟合

1—50 mg/L; 2—100 mg/L; 3—150 mg/L; 4—200 mg/L

图 7 RhB 初始质量浓度对 RhB 去除率的影响

2.8 稳定性研究

为进一步研究 Fe-CuAl-LDO 的稳定性和重复利用性,收集使用后的催化剂在同一反应条件下对 RhB 进行降解。如图 8 所示,RhB 的降解率随着催化剂回收次数的增加而下降,但第 5 次降解效率仍可达到 74.2%。这归因于 Cu^{2+} 的浸出,反应后 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 浸出质量浓度分别为 29.76、0.548 mg/L 和 0.393 mg/L(表 1)。从以上结果可知,Fe-CuAl-LDO 具有良好的可重复利用性和稳定性。



1—1st;2—2nd;3—3rd;4—4th;5—5th

图 8 Fe-CuAl-LDO 的循环性能

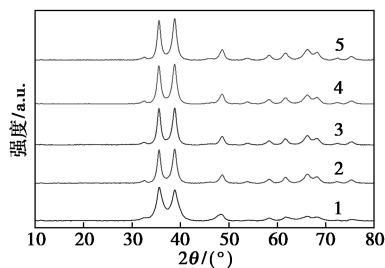
表 1 反应后 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的浸出质量浓度

金属离子	Cu^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}
$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	29.76	0.548	0.393

3 表征分析

3.1 XRD 分析

如图 9 所示,CuAl-LDO 的衍射峰在掺杂 Zn、Mn、Fe、Co 后未发生明显的变化,但衍射峰强度在掺杂后更高,结晶度更优异。5 个样品结晶结构相同,只在 $2\theta = 35.51^\circ$ 、 38.71° 附近出现明显的衍射峰。显然,没有发现 Zn、Mn、Fe、Co 的特征峰,说明掺杂的 4 种金属具有低负载、高色散性的特点。此外,掺杂的金属改性没有引起 CuAl-LDO 晶体的变化,证明掺杂金属已经进入 CuAl-LDO 的晶格中^[15]。

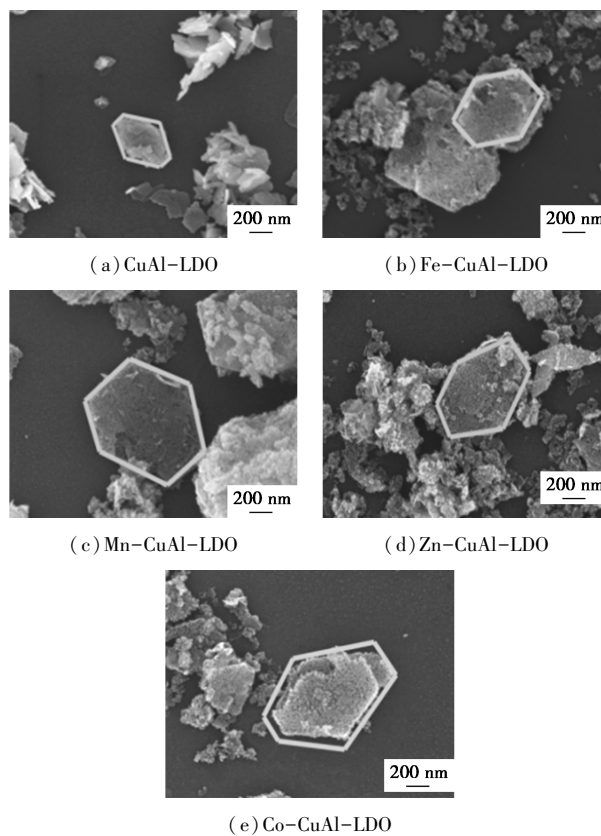


1—CuAl-LDO;2—Co-CuAl-LDO;3—Fe-CuAl-LDO;
4—Mn-CuAl-LDO;5—Zn-CuAl-LDO

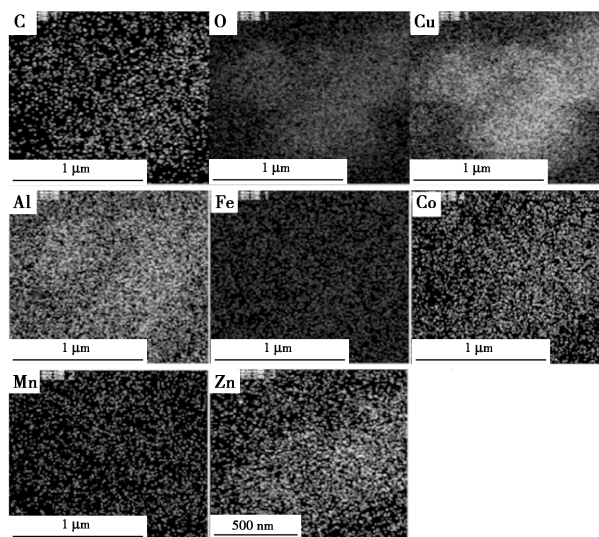
图 9 XRD 谱图

3.2 SEM 分析

如图 10 所示,CuAl-LDO 具有独特的六方结构,与文献[16]的结果一致。即便在掺杂 Fe、Mn、Zn 和 Co 元素后,其独特的六边形结构依然保持完整。但改性后晶体表面呈现出更为粗糙的形貌,表明 Fe、Mn、Zn 和 Co 金属元素的添加可能在一定程度上损害了催化剂的结晶性能。从图 10(f)可以看出,C、O、Cu、Al、Cu、Fe、Co、Mn 和 Zn 元素分布均匀,进一步证明改性材料的成功合成。



(e) Co-CuAl-LDO

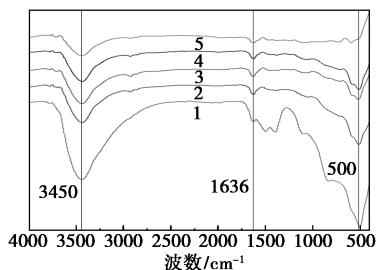


(f) 元素映射图

图 10 SEM 图和元素映射图

3.3 FT-IR 分析

从图 11 可以看出,以 3 450 cm⁻¹为中心的宽特征带是由水滑石结晶水、晶格水和层间水分子中—OH 基团的拉伸振动引起^[17-18]。水分子的变形振动在 1 636 cm⁻¹处产生特征峰^[19]。在 500 cm⁻¹附近观察到的谱带归因于金属氧(M-O)基团的振动。1 356 cm⁻¹处的吸收峰是由碳酸盐的振动引起^[20],改性后未观察到。

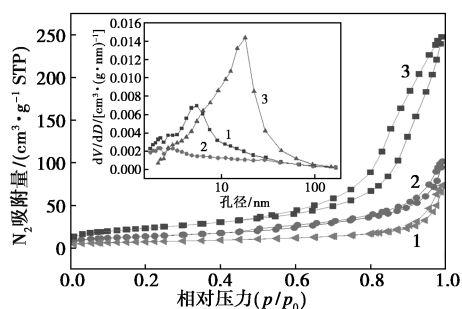


1—CuAl-LDO; 2—Zn-CuAl-LDO; 3—Fe-CuAl-LDO;
4—Co-CuAl-LDO; 5—Mn-CuAl-LDO

图 11 催化剂的 FT-IR 谱图

3.4 BET 分析

催化剂的比表面积与活性位点的数量密切相关。图 12 为 CuAl-LDH(层状双金属氢氧化物)、CuAl-LDO 和 Fe-CuAl-LDO 的 N₂ 吸附-解吸等温线。依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,3 个样品的吸附-解吸等温线均呈现出 IV 型等温线的特征,具有 H₃ 磁滞回线。表明 3 种催化剂都具有大量的介孔结构。表 2 列出了样品的 BET 测试结果。CuAl-LDO 和 Fe-CuAl-LDO 催化剂的比表面积分别为 50.260 1 m²/g 和 84.230 7 m²/g。掺杂改性后的样品比表面积显著增加。高比表面积不仅



1—CuAl-LDH; 2—CuAl-LDO; 3—Fe-CuAl-LDO

图 12 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布(插图)曲线

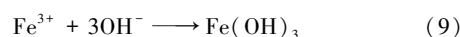
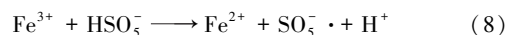
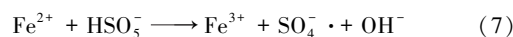
表 2 CuAl-LDO 和 Fe-CuAl-LDO 的比表面积

样品	CuAl-LDO	Fe-CuAl-LDO
S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	50.2601	84.2307

可以提供更多的活性位点,而且具有更高的吸附能力^[21],这对污染物的降解起着重要作用。

3.5 XPS 分析

使用 XPS 测试了 Fe-CuAl-LDO 的全谱和 Cu 2p、Fe 2p、O 1s 谱,以 C 1s 峰(284.6 eV)为基准进行校准。如图 13(a)所示,通过检测反应前后样品的表面和化学态,确定催化剂中存在 Fe、Cu、Al 元素。从图 13(b)可以看出,Fe-CuAl-LDO 反应前位于 933.79 eV 的 Cu 2p 谱表明 Cu 主要以二价形式存在。催化反应后,Fe-CuAl-LDO 中的 Cu 2p_{3/2} 峰变宽且不对称,在 934.19、954.29 eV 和 954.23 eV 处有 3 个峰,表明催化剂表面出现了其他形式的 Cu^[22]。另外,Fe-CuAl-LDO 催化反应后,Cu⁺ 含量从 8.35% 上升到 12.77%,Cu²⁺ 含量从 36.22% 下降到 34.95%。在 955.59 eV 处出现了一个新的峰,证实了 Cu⁺ 的形成,这可能是由于二价铜的晶格氧还原所致^[23-24]。图 13(c)显示了 Fe-CuAl-LDO 的 Fe 2p 结合能较低,说明掺杂的 Fe 处于低氧化态。反应前的 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的比例分别为 71.33% 和 28.67%,反应后的比例分别为 83.89% 和 16.11%,表明催化反应后 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺,见式(7)~(9)^[25-26]。



如图 13(d)所示,反应前催化剂在 529.83、531.06、531.92 eV 处的 3 个峰分别为晶格氧(O_L、

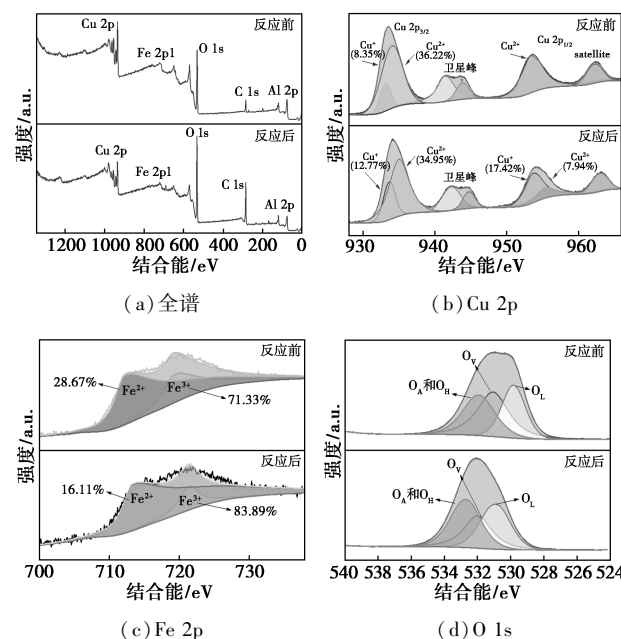
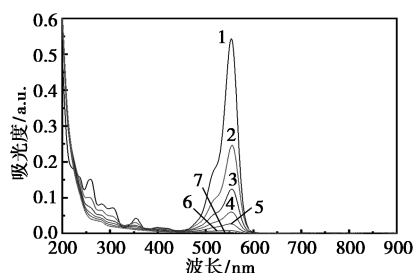


图 13 Fe-CuAl-LDO 的 XPS 谱图

30.17%)、氧空位 (O_V , 37.64%)、表面 $OH\cdot$ 和吸附氧 (O_H 和 O_A , 32.19%), 大量 O_V 的产生是由于在氧化铜中引入了非氧化还原氧化铝, 这有助于去除有机污染物。反应结束后, O_V 的检出率下降至 26.64%。这一结果表明, O_V 参与了 1O_2 的产生, 这与 EPR 的检测结果一致^[27]。此外, O_H 和 O_A 的峰值强度增高, 说明 Fe-CuAl-LDO 在反应过程中发生了羟基化, 丰富的表面羟基有助于活性氧的产生^[28]。

3.6 UV-Vis 分析

为了进一步研究 RhB 随时间的降解情况, 在相同的实验条件下, 对不同时间间隔的样品进行全光谱扫描 (200~900 nm), 结果如图 14 所示。在 0 min 时, 光谱在 250、350 nm 和 554 nm 处出现了强吸收峰。250~300 nm 是芳香烃的特征吸收峰, 随着反应时间的增加, 波长 250 nm 处的吸收峰逐渐减弱, 说明芳烃被破坏; 350 nm 处的吸收峰也逐渐减弱消失, 说明共轭双键被破坏, RhB 在 554 nm 处的特征吸收峰逐渐减弱。以上结果表明, RhB 的发色团, 包括取代基和分子框架, 可以被 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系有效地裂解。



1—0 min; 2—5 min; 3—10 min; 4—15 min; 5—20 min;
6—25 min; 7—30 min

图 14 RhB 水溶液的 UV-Vis 光谱

4 机理分析

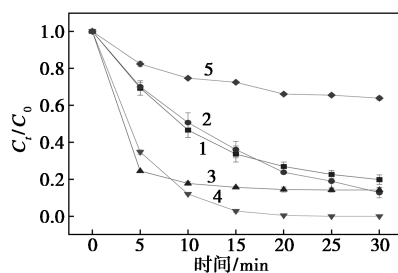
4.1 猝灭实验

为了确定 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中产生的活性物种, 进行了自由基猝灭实验, 以乙醇和 TBA 作为 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 的猝灭剂^[29-30], p -BQ 为 $O_2^{\cdot-}$ 的捕获剂, L-His 为 1O_2 的捕获剂^[31]。如图 15(a) 所示, 在加入乙醇和 TBA 后, RhB 的去除率分别下降至 80.2% 和 87.2%。因此, 在 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中产生了少量的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 。当溶液中含有 L-His 时, RhB 的去除率降低到 85.8%, 说明 1O_2 在去除过程中起到一定作用。此外, p -BQ 猝灭剂对 RhB 降解率的影响最大, 去除效率降低至 36.1%,

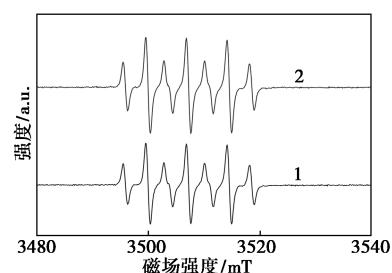
说明 $O_2^{\cdot-}$ 在降解过程中起着重要作用。

4.2 EPR 实验

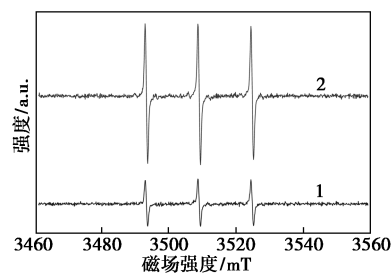
为了进一步探索 RhB 去除过程中产生的活性物种, 选择 DMPO 作为自由基捕获剂, 捕获 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 。如图 15(b) 所示, 当加入 Fe-CuAl-LDO 和 PMS 时, 观察到 7 个主峰谱。通过 $SO_4^{\cdot-}$ 诱导的 DMPO 加合物可以产生 DMPOX 信号, 但自旋捕获剂 DMPO 可能被体系中的强氧化性物质 (如高价金



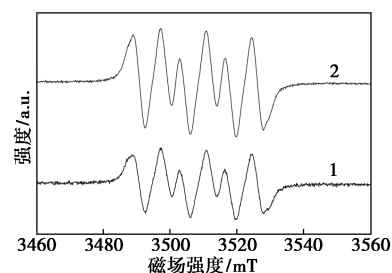
1—乙醇; 2—TBA; 3—L-His; 4—空白; 5— p -BQ
(a) 猝灭实验



(b) DMPO 捕获 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$



1—5 min; 2—10 min
(c) TEMP 捕获 1O_2



1—5 min; 2—10 min
(d) DMPO 捕获 $O_2^{\cdot-}$

图 15 猝灭剂对 Fe-CuAl-LDO/PMS 催化体系的影响和 EPR 光谱

属、PMS 自身)直接氧化为 DMPOX^[32],而非与 SO₄^{·-}结合,所以 DMPOX 的 EPR 信号(7个主峰)可能被误判为 SO₄^{·-}的信号。另外,当 SO₄^{·-}生成量极低时,EPR 信号可能接近检测限,导致出现假阳性(噪声被误判为信号),而 Fe-CuAl-LDO/PMS 系统中 SO₄^{·-}产生的量非常小^[33],因此 DMPO-SO₄^{·-}信号损失的可能性很高,所以即使体系中产生少量甚至没有产生 SO₄^{·-},也能出现 DMPOX 信号。同时,选择 TEMP 作为非自由基捕获剂,如图 15(c)所示。在 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中观察到较强的 TEMP-¹O₂ 信号,表明在 RhB 降解过程中,Fe-CuAl-LDO 可以快速激活 PMS 产生 ¹O₂。如图 15(d)所示,当使用 DMPO 作为 O₂^{·-}的自旋捕获剂时,光谱中也出现了明显的信号,表明 O₂^{·-}是在 Fe-CuAl-LDO 催化 PMS 的过程中产生的。

4.3 Fe-CuAl-LDO 活化 PMS 的机理探究

根据以上实验结果,Fe-CuAl-LDO 活化 PMS 降解 RhB 的机理如图 16 所示。首先,Fe-CuAl-LDO 中的 Cu⁺活化 PMS 生成 SO₄^{·-}、·OH、SO₄²⁻和 OH⁻,并转化为 Cu²⁺和 Cu³⁺[式(10)~(12)]。同时生成的 Cu²⁺和 Cu³⁺可以分别通过与 HSO₅⁻反应重新转化为 Cu⁺、Cu³⁺[式(13)~(14)]和 Cu²⁺[式(15)~(16)],这导致了 Cu⁺、Cu²⁺、Cu³⁺相互转化^[34]。此外,Cu⁺和 Fe²⁺与 O₂反应生成 O₂^{·-}[式(17)~(18)]。所得到的 SO₅^{·-}进一步反应得到 ¹O₂[式(19)]^[30]。

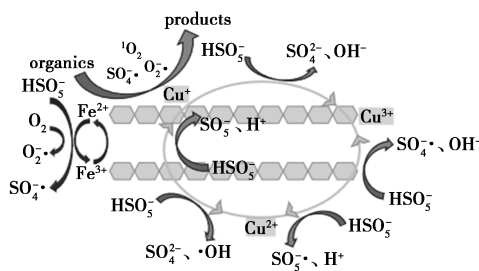
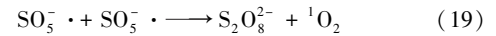
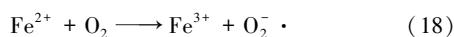
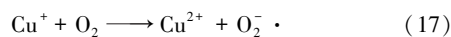
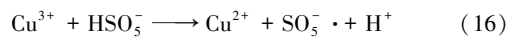
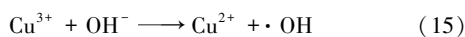
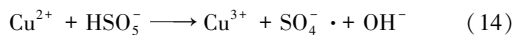
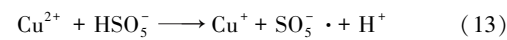
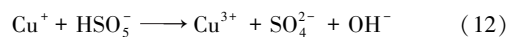
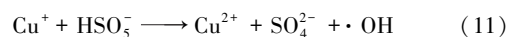
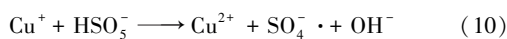


图 16 Fe-CuAl-LDO/PMS 中 RhB 的去除机制



综上所述,在 Fe-CuAl-LDO/PMS 体系中,由于自由基途径和非自由基途径共存,可以产生活性物质(O₂^{·-}、·OH、SO₄^{·-}、¹O₂),导致 RhB 的快速降解。

5 结论

(1)使用水热法将 Fe、Mn、Co、Zn 掺杂至 CuAl-LDO,并通过活化 PMS 降解 RhB。发现不同金属掺杂的 M-CuAl-LDO/PMS 体系均可高效降解 RhB,30 分钟内降解率 ≥ 99.6%。其中 Co-CuAl-LDO/PMS 的 k_{obs} 最高(0.485 2 min⁻¹),但 Co²⁺生物毒性高;Fe-CuAl-LDO/PMS 的 k_{obs} 为 0.421 8 min⁻¹,兼具高效性和环境友好性。

(2)在原 pH(5.6)、25℃、RhB 质量浓度为 100 mg/L、PMS 和 Fe-CuAl-LDO 质量浓度为 0.3 g/L 的条件下,30 min 内降解率达到 100%,0.421 8 min⁻¹的 k_{obs} 较改性前(0.117 6 min⁻¹)显著提高。

(3)Fe-CuAl-LDO/PMS 体系在宽 pH 范围(3.0~11.0)内对 RhB 具有良好的催化性能,酸性条件下有轻微的抑制作用,碱性条件下有促进作用。Cl⁻、NO₃⁻、FA 对 RhB 的降解有抑制作用,而 HCO₃⁻ 则有促进作用。当 PMS 质量浓度为 0.30 g/L、Fe-CuAl-LDO 质量浓度为 0.25 g/L 时,反应速率最快,成本效益高。温度越高,反应速度越快。

(4)Fe-CuAl-LDO 催化剂具有良好的稳定性,在第 5 次使用时能去除 74.2% 的 RhB。在该体系的反应过程中,生成了 O₂^{·-}、·OH、SO₄^{·-} 和 ¹O₂,其中 O₂^{·-}起着关键作用。

参考文献

- [1] Chankhanittha T N S. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi₂MoO₆ heterojunction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582(Part A): 412-427.
- [2] Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [3] Zhang R, Ai Y, Lu Z. Application of multifunctional layered double hydroxides for removing environmental pollutants: Recent experimental and theoretical progress (article) [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103908.
- [4] 杨欢. Fe 掺杂改性 ZIF-8 的制备及其对典型抗生素吸附性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [5] 温俊宇, 严群, 龚鹏程, 等. CuAl-LDO 活化过一硫酸盐降解罗丹明 B [J]. 精细化工, 2023, 40(11): 2522-2534.
- [6] Yuan R, Ramjaun S, Wang Z, et al. Effects of chloride ion on degra-

- dation 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.
- [7] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (16): 6423–6428.
- [8] Zhang T, Zhu H, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: Efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (6): 2784–2791.
- [9] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103–117.
- [10] Feng Y, Wu D, Deng Y, *et al.* Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFe_2O_4 rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: Synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (6): 3119–3127.
- [11] Tan C, Gao N, Fu D, *et al.* Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 47–57.
- [12] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (13): 3705–3712.
- [13] Fang G, Gao J, Dionysiou 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.
- [14] Chen F, Liu L L, Chen J J, *et al.* Efficient decontamination of organic pollutants under high salinity conditions by a nonradical peroxymonosulfate activation system [J]. *Water Research*, 2021, 191: 116799.
- [15] Cao J, Yang Z H, Xiong W P, *et al.* One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 126–137.
- [16] Zhao L X, Li M H, Jiang 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.
- [17] Gatica J, Eacute, Vidal H. Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181 (1/2/3): 9–18.
- [18] Wang Q, Wu Z, Tay H H, *et al.* High temperature adsorption of CO_2 on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH (Conference Paper) [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164 (1): 198–203.
- [19] O'hare D, Wang C J. Topotactic synthesis of layered double hydroxide nanorods [J]. *Journal of Materials Chemistry: An Interdisciplinary Journal dealing with Synthesis, Structures, Properties and Applications of Materials, Particularly Those Associated with Advanced Technology*, 2012, 22 (43): 23064–23070.
- [20] Wang J, Lei Z, Qin H, *et al.* Structure and catalytic property of Li-Al metal oxides from layered double hydroxide precursors prepared via a facile solution route (Article) [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (12): 7120–7128.
- [21] Zhang J, Yang M, Lian Y, *et al.* Ce^{3+} self-doped $\text{CeO}_x/\text{FeOCl}$: An efficient Fenton catalyst for phenol degradation under mild conditions [J]. *Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 48 (10): 3476–3485.
- [22] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe_2O_4 /peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87–96.
- [23] Yan J F, Peng J L, Zhang H, *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole by the $\text{CuO@Al}_2\text{O}_3$ (EPC) coupled PMS system: Optimization, degradation pathways and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1097–1110.
- [24] Polniser R, Stolcova M, Hronec M. Structure and reactivity of copper iron pyrophosphate catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde and methanol [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2011, 400 (1/2): 122–130.
- [25] Ali J, Lei W, Ifthikar J, *et al.* Regulating the redox centers of Fe through the enrichment of Mo moiety for persulfate activation: A new strategy to achieve maximum persulfate utilization efficiency [J]. *Water Research*, 2020, 181: 115862.
- [26] Li H, Shan C, Pan B. Fe(III) -doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-valent iron-oxo species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (4): 2197–2205.
- [27] Tong R, Fu R, Yang Z, *et al.* Efficient degradation of sulfachloropyridazine by sulfite activation with $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ composites under neutral pH conditions: Radical and non-radical [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10 (2): 107276.
- [28] Li W, Liu B, Wang Z, *et al.* Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125094.
- [29] Zhou X, Luo H, Sheng B, *et al.* $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ cycle promoted PMS decomposition with the assistance of Mo for the degradation of organic pollutant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125050.
- [30] Ding Y, Wang X, Fu L, *et al.* Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142794.
- [31] Mohammadi S, Moussavi G, Shekooohyan S, *et al.* A continuous-flow catalytic process with natural hematite-alginate beads for effective water decontamination and disinfection: Peroxymonosulfate activation leading to dominant sulfate radical and minor non-radical pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 127738–127759.
- [32] Maeno S, Zhu Q, Sasaki M, *et al.* Monopersulfate oxidation of tetrabromobisphenol A by an iron(III)-phthalocyaninetetrasulfate catalyst coordinated to imidazole functionalized silica particles [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 2015, 400: 56–63.
- [33] Du J, Bao J, Liu Y, *et al.* Facile preparation of porous $\text{Mn}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 119193.
- [34] Zhang X, Deng H, Zhang G, *et al.* Natural bornite as an efficient and cost-effective persulfate activator for degradation of tetracycline: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122717. ■