

Co(x)/ γ -Al₂O₃非均相催化剂活化过氧乙酸 处理亚甲基蓝废水的研究

黄诗雨¹, 姜宏斌^{1,3}, 刘贺然^{1,2}, 代文臣^{1,3}, 徐晓晨³,
陈捷³, 杨光¹, 杨凤林³

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁省废水治理技术重点实验室, 沈阳 110158;

2. 中海石油华鹤煤化有限公司, 鹤岗 154100;

3. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要 活化过氧乙酸(PAA)高级氧化技术是一种高效、清洁的水污染处理方法, 有望成为解决水体中亚甲基蓝污染的合理方案. 然而, 现有研究主要围绕活化PAA机理开展, 对如何提高催化材料的实际应用性缺乏深入讨论, 制约了活化PAA技术的工程化应用. 本文报道了一类新型钴基非均相催化剂Co(x)/ γ -Al₂O₃, 在最佳浸渍时间(12 h)可实现PAA的高效活化, 对10 mg/L亚甲基蓝废水的去除率可达99.6%. 与均相的钴离子(Co²⁺)活化体系相比, Co(x)/ γ -Al₂O₃活化体系可节省约25%的PAA投加量. 同时, 该催化剂还具有较宽的pH适应范围、较强的HCO₃⁻耐受能力以及低于10 μ g/L的超低金属溶出浓度, 其性能、稳定性以及使用寿命均优于传统的PAA活化材料. 表面化学表征与理论计算结合表明, Co(x)/ γ -Al₂O₃的催化活性源于催化剂表面Co²⁺/Co³⁺循环, 该过程中所产生的乙酰基(过)氧基自由基[CH₃C(O)O·和CH₃C(O)OO·]是攻击亚甲基蓝的主要反应物种. PAA活化主要发生在Co位点上, 其在Co₃O₄(311)平面具有较高的吸附能(1.00 eV)和d-带中心(1.55 eV), 可以增加PAA在反应平面上的吸附, 促进电荷转移, 从而增强Co(x)/ γ -Al₂O₃对PAA的活化能力. 综上所述, Co(x)/ γ -Al₂O₃催化剂为活化PAA工艺在亚甲基蓝废水处理领域的实际应用提供了一种可持续且高效的解决方案.

关键词 活化过氧乙酸; 钴基催化剂; 亚甲基蓝废水; 有机自由基; 密度泛函理论

中图分类号 O643.32²

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250377

Study on Co(x)/ γ -Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst Activation of Peracetic Acid for Treating Methylene Blue Wastewater

HUANG Shiyu¹, JIANG Hongbin^{1,3*}, LIU Heran^{1,2}, DAI Wenchen^{1,3}, XU Xiaochen³,
CHEN Jie³, YANG Guang¹, YANG Fenglin³

(1. Key Laboratory of Wastewater Treatment Technology of Liaoning Province, School of Environmental and
Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. CNOOC Huahe Coal Chemical Ltd., Hegang 154100, China;

3. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education,
School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract The activated peracetic acid (PAA) advanced oxidation technology is a highly efficient and eco-friendly water pollution treatment strategy, which is expected to serve as a viable solution for addressing methylene blue

收稿日期: 2025-12-15. 网络首发日期: 2026-04-03.

联系人简介: 姜宏斌, 男, 博士, 讲师, 主要从事环境功能材料方面的研究. E-mail: jianghb@syu.edu.cn

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目(青年项目)(批准号: LJKQZ20222300)和辽宁省自然科学基金博士启动基金项目(批准号: 2024-BS-112)资助.

Supported by the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department, China(No.2019020171-JH1/103-04) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China(No.2024-BS-112).

contamination in water bodies. However, existing studies have primarily focused on the mechanism of PAA activation, while lacking in-depth discussions on how to improve the practical applicability of catalytic materials. This research gap has restricted the engineering application of activated PAA technology. A new type of cobalt based heterogeneous catalyst $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was developed in this study. With an optimal impregnation time of 12 h, this catalyst enables efficient activation of PAA, achieving a removal rate of 99.6% for 10 mg/L methylene blue wastewater. Compared with the homogeneous cobalt ion(Co^{2+}) activation system, the $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activation system can reduce the dosage of PAA by approximately 25%. Meanwhile, this catalyst exhibits a wide pH adaptation range, strong tolerance to HCO_3^- , and an ultra-low metal leaching concentration of less than 10 $\mu\text{g/L}$. Its overall performance, stability, and service life are all superior to those of conventional PAA activated materials. Combined analyses of surface chemical characterization and theoretical calculations demonstrate that the catalytic activity of $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ originates from the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ cycle on the catalyst surface. The acetyl(per)oxy radicals [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$] generated during this process are identified as the primary reactive species responsible for degrading methylene blue. The activation of PAA mainly occurs at the Co active sites, which exhibit a high adsorption energy of 1.00 eV and a d -band center of 1.55 eV on the $\text{Co}_3\text{O}_4(311)$ plane. This characteristic enhances the adsorption of PAA on the reaction interface, facilitates charge transfer, and thereby strengthens the PAA activation capability of $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. In conclusion, the $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst provides a sustainable and highly efficient solution for the practical application of the activated PAA process in the treatment of methylene blue wastewater.

Keywords Peracetic acid activation (PAA); Cobalt based catalyst; Methylene blue (MB) wastewater; Organic radical; Density functional theory

随着人类活动影响的日益增大以及全球工业化进程的加速,由工业活动引起的水体污染问题愈发严峻.工业染料在造纸、纺织、塑料、皮革等诸多领域有广泛的应用,庞大的用量使其成为了最常见的有机污染物种类之一^[1].亚甲基蓝(MB)是应用最为广泛的工业染料,其产量约占所有工业染料总产量的50%,同时也是废水处理中最具挑战性的有机污染物之一^[2].作为一种结构复杂、色度高的有机染料,亚甲基蓝会降低水体的透光率^[3],同时具有毒性、致癌性、化学抗性强以及生物降解难等特点^[4].亚甲基蓝刺激眼睛,会导致呼吸困难、呕吐、意识模糊以及高铁血红蛋白血症^[1,5],因此亚甲基蓝的大量排放对动植物生长及人类健康造成严重影响.目前有多种处理技术,如吸附法、絮凝法和生物法,但它们均存在一定的局限性.对吸附法来说,吸附剂的饱和与再生问题是限制其大规模应用的主要原因^[6].絮凝法在运行过程中会产生大量含染料污泥,后续的处置会极大增加废水处理工艺的运行成本^[7].生物法虽被认为是环境友好且成本较低的处理方法,然而亚甲基蓝对微生物具有显著毒性,会抑制微生物的活性,同时也伴随着亚甲基蓝无法被完全矿化的隐患^[8].因此,开发高效、经济的亚甲基蓝废水处理技术对降低相关行业的生态风险至关重要.

基于过氧乙酸(CH_3COOOH , PAA)的高级氧化工艺(AOPs)作为一种新兴的水污染处理技术,在去除水中的有机污染物方面展现出了巨大潜力^[9].PAA是一种常见的绿色生态杀菌剂和漂白剂,具有较强的氧化还原电位(1.06~1.96 V)、优异的成本效益和环境友好性^[10].由于PAA对水体中的污染物具有极高的选择性,单独使用PAA降解有机污染物效果不佳^[11].此外,实际废水处理的应用过程中会面临复杂的水质,多数活性物质难以稳定存在,这也制约了PAA对目标污染物的降解能力^[12].值得注意的是,PAA的—O—O—键能(159 kJ/mol)低于过氧化氢(H_2O_2 , 213 kJ/mol)和过一硫酸盐(PMS, 317 kJ/mol),因此较易于被活化成具有更强氧化及适应能力的有机自由基($\text{R—O}\cdot$)^[13,14].与无机自由基(如, $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$ 等)相比, $\text{R—O}\cdot$ 具有相对较长的半衰期,并且对特定官能团(如,酚类、醛类、芳环)表现出了更高的选择性^[15],在复杂的水环境中优势显著^[16].在活化过程结束后,PAA几乎不会产生有毒残留物(产物为 CO_2 , O_2 以及 CH_3COOH),能够将形成有毒消毒副产物(DBPs)的风险降至最低.不仅如此,活化PAA工艺所需的设备非常简单,通过对现有污水处理厂的氧化和消毒设备进行简单的改造即可投入使用,极大的降低了工艺转换的成本^[17],因此越来越多地被应用于市政污水、工业废水以及压

污水处理当中^[18]。如能针对亚甲基蓝废水特点开发出高效的PAA活化方式,对缓解亚甲基蓝废水的污染现状具有较大的实践意义。在现有研究中,紫外线辐照、热活化以及催化剂(如碳材料和过渡金属)已被应用于PAA的活化过程^[13,19-21],其中过渡金属催化剂因其低能量输入、高催化效率和环境友好性等优势,被视为最有前途的活化方式之一。

在诸多的过渡金属元素中,钴(Co)能有效催化PAA分解,形成具有强氧化性的活性氧物种,能够高效降解废水中的有机污染物^[22]。在常温条件下,Co²⁺/PAA体系的反应速率常数通常在17~667 L·mol⁻¹·s⁻¹之间^[23,24]。然而,如采用常规均相催化剂的形式进行PAA活化,反应过程中钴离子会随着出水而流失,不可避免的会引发二次污染。一种合理替代方案是,通过在高机械强度载体材料表面负载钴氧化物的形式开发新型非均相催化剂。这种思路不仅能够避免催化剂活性组分的流失,还可利用Co氧化物独特的多价态循环机制构建催化活性位点以提高活化效率,具有高催化活性、选择性、可回收性和稳定性的优势。因此,钴基非均相催化剂活化PAA技术在染料或其它主流工业废水的催化降解中均取得了显著效果。如,氢化FeCo-MOF衍生物催化剂(HC-FeCo@C350)活化PAA在20 min内实现了99.33%的罗丹明B(RhB)去除率^[25]。Liu等^[26]使用掺钴的g-C₃N₄作为非均相催化剂来激活PAA以去除水体中的抗生素。Wu等^[27]合成了具有双层中空结构的Co₃O₄(Co₃O₄-DLHS)用于活化PAA,该材料具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积,在活化PAA系统内可实现92.2%的磺胺甲恶唑(SMZ)降解。上述研究验证了钴基非均相催化剂在PAA活化方面的优越性,但所制备的催化剂均为粉末状,可回收性较差。 γ -Al₂O₃是工业催化领域的常用原料,具有大比表面积、强耐腐蚀性、耐热性和高孔隙性。由于其优异的表面性能和较好的机械强度, γ -Al₂O₃已成为高级氧化研究领域中最常用的载体之一。同时,其表面还具有丰富的缺陷和酸性位点,氧缺陷、Lewis酸位点和Brønsted酸位点的量均要高于SiO₂、沸石等载体材料^[28]。如能将钴氧化物纳米颗粒负载于 γ -Al₂O₃表面,便可在保持催化材料高活化性能的同时有效解决活性组分的流失。

本文以 γ -Al₂O₃为载体、Co₃O₄纳米颗粒为活性组分,提出并优化了一种新型钴基非均相催化剂[Co(x)/ γ -Al₂O₃]的制备方法。该方法通过浸渍-煅烧的方式在 γ -Al₂O₃表面构建了Co₃O₄位点,旨在活化PAA以高效处理含亚甲基蓝废水。与Co²⁺/PAA体系相比,Co(x)/ γ -Al₂O₃活化体系显著减少了PAA的投加量并提高了亚甲基蓝的降解速率,同时有效的将连续运行过程中的金属溶出量控制在10 μ g/L以下避免了二次污染。密度泛函理论(DFT)计算结果表明,钴氧化物对PAA分子较强的吸附能力是Co(x)/ γ -Al₂O₃系列催化剂具备高活性的关键。此外,即便在高浓度碳酸氢根(HCO₃⁻)干扰、宽范围碱性pH环境及连续运行的严苛条件下,Co(x)/ γ -Al₂O₃系列催化剂依旧能保持对亚甲基蓝的高效去除能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

亚甲基蓝(C₁₆H₁₈N₃ClS)、硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、甲醇(MeOH)、过氧化氢水溶液(30% H₂O₂, 质量分数)、苯甲酸(BA)、硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)均为化学纯,购自天津市大茂化学试剂厂;2,4-己二烯(2,4-HD)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、5-二异丙氧基磷酰基-5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DIPPMPO)、甲基苯亚砷(PMSO)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、对苯醌(*p*-BQ)均为分析纯,购自上海阿拉丁实业有限公司;所有溶液均由去离子水制备,所有试剂均直接使用,未进一步纯化。

PAA储备液的配制:向18 mL冰乙酸中加入0.5 mL浓硫酸,随后在充分搅拌的条件下分6次滴加总量为12 mL的30% H₂O₂溶液,滴加完成后持续搅拌10 min,获得PAA溶液,该配制方法的反应方程为CH₃C(O)OH + H₂O₂ → CH₃C(O)OOH + H₂O^[29]。该PAA溶液的浓度约为0.31 mmol/L,可在避光冷藏的条件下保存30 d。

MERLIN Compact型扫描电子显微镜(SEM),德国Zeiss公司;Autosorb IQ型比表面积和孔隙率分

析仪(BET), 美国 Quantachrome 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; iCAP PRO 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; EMXplus-6/1 型顺磁共振波谱仪(EPR), 德国 Bruker 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 催化材料的制备 本研究所使用的 γ - Al_2O_3 载体为商品材料, 尺寸为 4~6 mm. 在 γ - Al_2O_3 载体被使用前, 用去离子水将其充分洗涤干净, 并在恒温箱中充分干燥. 随后配置浓度为 0.1 mmol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍溶液, 将三组质量为 200 g 的 γ - Al_2O_3 载体浸入 2 L 的混合溶液中, 分别浸渍 6, 12, 18 h, 完成后用去离子水清洗 3 次并转移至 105 °C 箱中干燥, 充分干燥后转移至马弗炉中, 在空气氛围下以 5 °C/min 的速率升温至 550 °C 煅烧 4 h, 获得 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂, 其中 x 代表材料的浸渍时间.

1.2.2 亚甲基蓝的降解 所有降解实验均在室温进行. 在烧杯中配制 100 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 接着将预定量的 PAA 储备液(忽略体积变化)与转子加入烧杯中, 并置于磁力搅拌器上. 随后, 将预先称量好的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂, 在 100 r/min 的速率下进行反应.

在预设的时间间隔下, 每次取出 5 mL 反应溶液, 通过 0.45 μm 的醋酸纤维素膜过滤以去除颗粒物. 随后, 将过滤后的澄清溶液迅速利用分光光度计在 611 nm 的条件下进行亚甲基蓝浓度测试. 在考察 pH 值影响的实验中, 使用 1 mol/L 的 H_2SO_4 或 NaOH 预先调节 pH 值. 除非另有说明, 本文所有实验均在 pH 值为 7.0 的条件下进行, 实验至少重复 3 次.

1.2.3 催化剂的负载量 通过 ICP 测定催化剂中的钴含量. 分析前, 将催化剂样品充分研磨后置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入适量硝酸后在通风橱内加热溶解. 将溶液充分冷却后, 利用 0.45 μm 的滤膜对溶液进行过滤.

1.2.4 活性氧物种(Reactive oxygen species, ROS)探索实验 EPR 测试: 在 5 min 的引发反应后, 分别快速引入 100 mmol/L DMPO 和 20 μL DIPPMPO, 收集混合溶液进行 EPR 分析.

1.2.5 淬灭试验 在反应过程中将不同的自由基清除剂加入反应溶液中以评估不同活性物质的作用. 本研究中, 叔丁醇(TBA)和甲醇(MeOH)被用作 $\cdot\text{OH}$ 和自由基清除剂、甲基苯亚砷(PMSO)可以作为高价钴物种(Co^{4+})的清除剂、2,4-己二烯(2,4-HD)用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和乙酰(过)氧基、糠醇(FFA)和对苯醌($p\text{-BQ}$)可分别用于淬灭体系中的 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$.

1.2.6 DFT 计算方法 DFT 计算均使用 Vienna Ab-initio 模拟包(VASP)^[30]进行. 应用项目增强波(PAW)方法描述核心价态相互作用^[31]. Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函使用广义梯度近似(GGA)来处理交换和相关势^[32]. 使用 450 eV 的截止能量、 1×10^{-5} eV 的能量收敛阈值和 0.03 eV/Au 的力收敛判据. 为了避免相邻层之间的相互作用, 在 z 方向上设置了一个 1.5 nm 的真空层. 采用 $4 \times 3 \times 1$ k-网格对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 Brillouin 区域进行采样, 采用 $2 \times 3 \times 1$ k-网格对钴氧化物进行采样.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的表征

图 1(A)~(D)分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和所制备的 $\text{Co}(6)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}(18)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 SEM 照片. 可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面由不规则的团块颗粒堆叠形成, 具有均匀的孔状结构. 经浸渍-煅烧的负载过程后, 许多层状结构出现在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面, 这是钴氧化物的典型形貌^[33]. 随着浸渍时间的延长, 材料表面钴氧化物颗粒逐渐增多, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的原有孔结构中被生成的层状结构所占据. 以 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 EDS 谱图为例(图 S1, 见本文支持信息), 可以看到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体有效锚定钴氧化物中的活性组分, 使钴氧化物能够分布得较为分散, 避免了钴氧化物纳米颗粒在高温反应条件下常见的堆积和团聚现象. 结合 BET 的结果可知(图 2), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的氮气吸附-脱附等温线在相对压力 p/p_0 为 0.4~1.0 的范围内均符合典型的 IV 型 H3 滞后环线, 说明负载后材料依然以

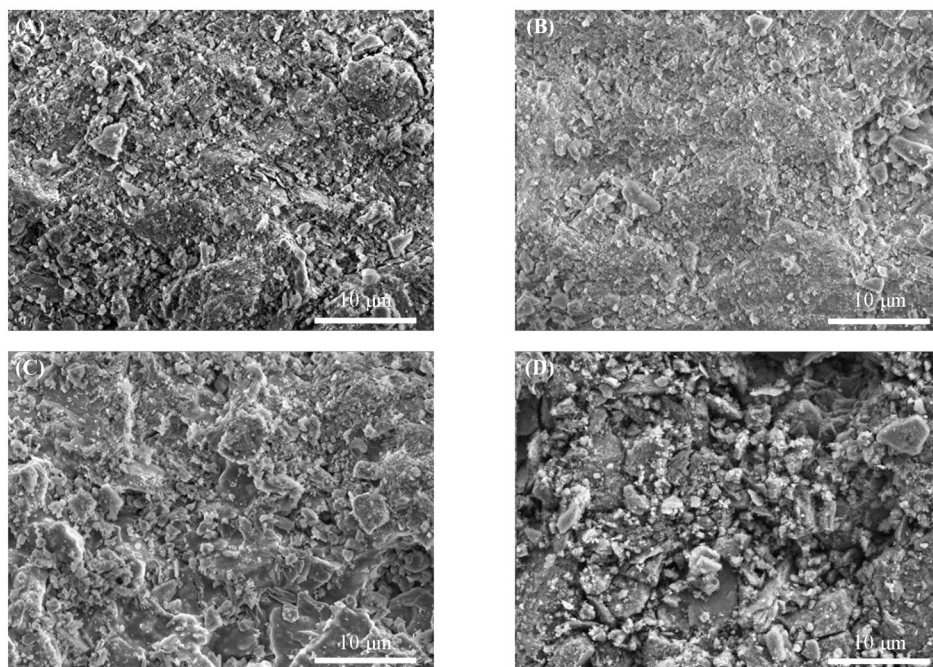


Fig. 1 SEM images of γ - Al_2O_3 support(A), $\text{Co}(6)/\gamma$ - Al_2O_3 (B), $\text{Co}(12)/\gamma$ - Al_2O_3 (C) and $\text{Co}(18)/\gamma$ - Al_2O_3 (D)

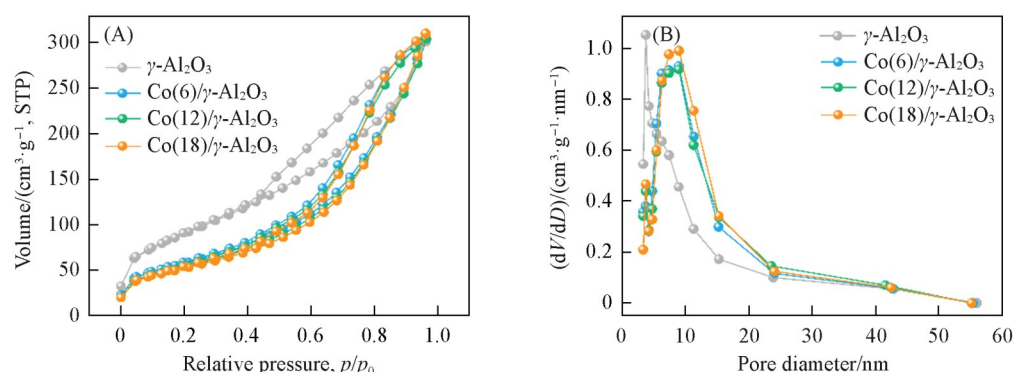


Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 series catalysts supported on γ - Al_2O_3

介孔分布为主. 用 Barrette-Joynere-Halenda (BJH) 法计算了材料的平均孔径(表 1), 发现随着浸渍时间的延长, 催化材料的平均孔径也继续出现小幅度上升. 当浸渍时间延长至 18 h 时, 平均孔径上升至 6.290 nm. 相应的, 负载后材料的孔容也出现小幅提高. 这是由于随着浸渍时间的延长, 负载在载体表面的钴氧化物含量增多(表 S1, 见本文支持信息), 钴氧化物纳米颗粒进入到 γ - Al_2O_3 载体的孔道结构中, 导致 γ - Al_2O_3 载体的孔径出现小幅变化. 此外, 负载过程提升了材料的比表面积, 使其稳定的维持在 250~260 m^2/g , 这使得 $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 催化剂具有较高的活化 PAA 潜力^[34]. 上述结果表明, 氧化钴颗粒被成功地负载在介孔结构的 γ - Al_2O_3 载体上, 提高了材料活化 PAA 的潜力.

Table 1 Comparison of BET specific surface area and pore structure between γ - Al_2O_3 and $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 series catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm
γ - Al_2O_3	226.531	0.416	3.753
$\text{Co}(6)$ - Al_2O_3	259.932	0.484	6.268
$\text{Co}(12)$ - Al_2O_3	253.194	0.482	6.281
$\text{Co}(18)$ - Al_2O_3	256.040	0.497	6.290

对 γ - Al_2O_3 载体与 $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 催化剂进行了XRD表征(图3). 在XRD谱图中, 均可观察到位于 37.2° , 46.4° 和 67.5° 处的 γ - Al_2O_3 (JCPDS No. 10-0425)特征峰. 对于3个 $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 催化剂的谱图, 19.0° , 31.3° , 36.8° , 38.5° , 44.8° , 55.6° , 59.3° 处的特征峰, 与 Co_3O_4 (JCPDS No. 43-1003)标准谱图中的(111), (220), (311), (222), (400), (422), (511)晶面对应. 这表明活性组分Co是以 Co_3O_4 的形式负载在 γ - Al_2O_3 载体的表面^[35].

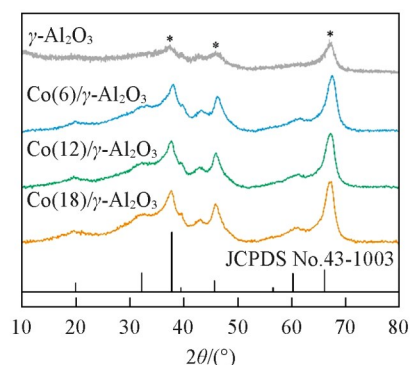


Fig. 3 XRD spectra of γ - Al_2O_3 support and $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 series catalysts

2.2 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$, $\text{Co}(x)/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中亚甲基蓝的降解效率和影响因素

2.2.1 亚甲基蓝的降解效率 催化剂与PAA的投加量是活化PAA降解亚甲基蓝体系中的主要影响因素, 对亚甲基蓝的降解效率影响极大. 通过1.1节反应式可知, 活化PAA体系中可能残留少量的 H_2O_2 (每100 mmol/L PAA约含有81 mmol/L的 H_2O_2)^[36], 同样可能对亚甲基蓝的降解效率产生影响. 因此, 本文首先对 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$, $\text{Co}(x)/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中各组分对亚甲基蓝降解的贡献程度进行了探究. 实验条件为: 亚甲基蓝浓度10 mg/L、 Co^{2+} 浓度2.5 mg/L、PAA投加浓度0.1 mol/L、 H_2O_2 浓度0.04 mol/L ($0.1 \times 81/181 \approx 0.045$)、初始pH=7、反应温度 25°C . 图4(A)中总结了体系内仅含有单独PAA、单独 Co^{2+} 以及共存浓度下的单独 H_2O_2 时对亚甲基蓝降解性能的对比. 实验发现, 单独 Co^{2+} 与单独 H_2O_2 体系内亚甲基蓝去除率均小于1%, 无法得到有效降解. 同时, 单独使用PAA进行氧化的情况下也无法有效去除亚甲基蓝, 最大去除率仅为7.1%. 上述结果表明, 三种体系由于缺乏氧化剂或活化剂的原因, 无法实现对亚甲基蓝的高效降解. 在无PAA投加的条件下, γ - Al_2O_3 载体与 $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 系列催化剂对亚甲基

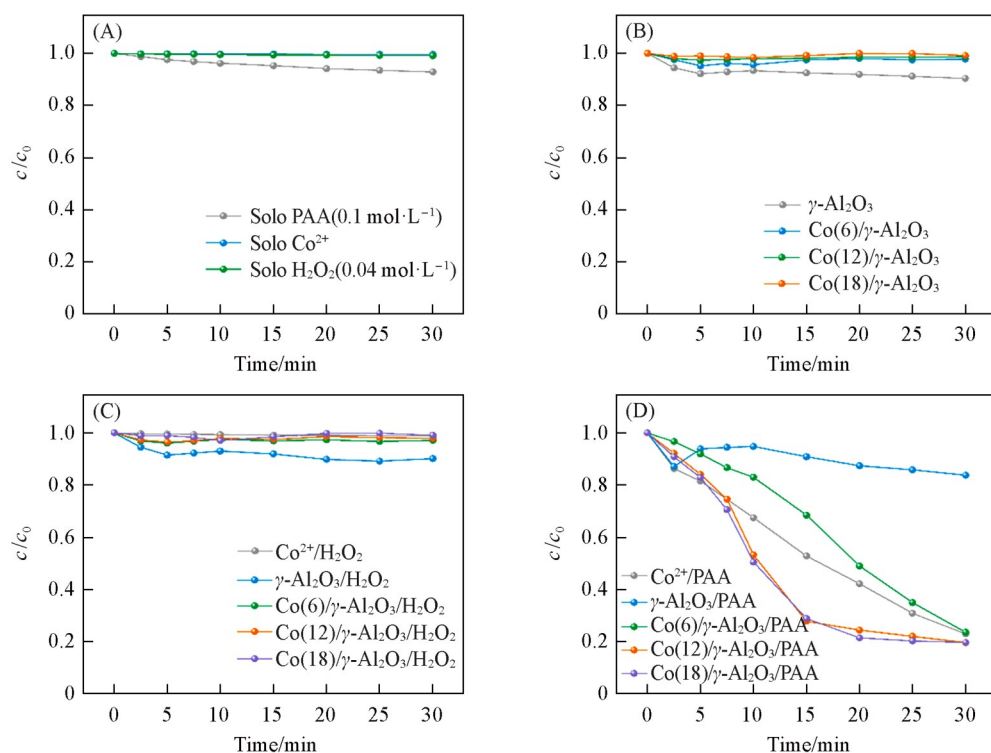


Fig. 4 Comparison of degradation efficiency of methylene blue in different systems

(A) PAA, Co^{2+} , H_2O_2 system alone; (B) separate γ - Al_2O_3 and $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 systems; (C) Co^{2+} , γ - Al_2O_3 , and $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 activated H_2O_2 system; (D) Co^{2+} , γ - Al_2O_3 and $\text{Co}(x)/\gamma$ - Al_2O_3 activated PAA system.

蓝的去除能力考察结果见图4(B), 可以看到, 所有材料对亚甲基蓝的去除曲线都是波动的, 这表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的吸附或氧化作用是可逆的. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的平均去除率为8.1%, 略高于 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂. 而 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂($x=6, 12, 18$)对亚甲基蓝的平均去除率分别为2.7%, 1.7%和0.8%, 推测是由于浸渍时间的延长, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面被 Co_3O_4 占据的吸附位点增多, 一定程度上影响了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的吸附能力.

对比图4(B)和(C)可以发现, 在 Co^{2+} , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂体系内加入共存浓度的 H_2O_2 后, 亚甲基蓝去除率并无明显提升. 说明上述催化体系活化PAA的过程中, 共存的 H_2O_2 不会对亚甲基蓝的去除效率造成较大的影响. 图4(D)为 Co^{2+} , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂投加量分别为2.5 mg/L, 40 g/L及40 g/L的条件下, 活化2.0 mmol/L的PAA溶液降解亚甲基蓝的性能. 可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系的亚甲基蓝去除率依旧在小范围内(平均去除率为10.2%)不断波动, 说明该体系中亚甲基蓝的去除主要源自 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 自身的吸附作用. 相较于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系, $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系对亚甲基蓝的降解能力有了显著提高, 经过30 min的反应后亚甲基蓝去除率可达到77.1%. 对于 $\text{Co}(6)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系来说, 虽然有着与 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系相近的最大去除率(76.5%), 但在0~15 min的反应时间段内其反应速率低于 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系. 说明 $\text{Co}(6)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 的钴基金属氧化物负载量依然较小, 无法实现对亚甲基蓝的快速降解. 在 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂活化PAA的体系中, 反应的前后半段亚甲基蓝降解效率差异较为明显, 当反应进行到5 min以后, 亚甲基蓝降解效率开始明显上升. 推测产生该现象的原因是非均相催化剂对PAA及亚甲基蓝的吸附过程是活化PAA降解亚甲基蓝的关键环节. $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 与 $\text{Co}(18)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系对亚甲基蓝的降解性能明显高于其它体系, 最大去除率均可达到80.3%以上. 更重要的是, 上述两种体系的反应速率也高于其它体系, 在反应进行到20 min时亚甲基蓝去除率已经分别可以达到77.6%和78.6%. 此外从图4(D)中还可以看出, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 与 $\text{Co}(18)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中, 亚甲基蓝去除率和变化趋势较为接近. 这说明, 该系列催化剂中 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的浸渍时间已达到或超过最佳值, 综合催化性能与制备效率, 在本研究中主要采用 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行后续实验.

2.2.2 催化剂与PAA投加量对亚甲基蓝降解效率的影响 PAA是自由基 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot, \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot]$ 以及 $\text{HO}\cdot$ 的来源, 因此PAA投加量可以决定活化PAA体系中自由基的产生量. 本研究在反应初始pH值为7.0, 初始 Co^{2+} 和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂投加量分别为10 mg/L和40 g/L下考察了不同PAA投加量对 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系[图5(A)]和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系[图5(B)]降解亚甲基蓝效率的影响. 随着PAA投加量从0.5 mmol/L增加到3.0 mmol/L, 两种体系内亚甲基蓝的去除率均有明显提高. 反应30 min后, 亚甲基蓝去除率从84.3%增加到99.7%, 而 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中亚甲基蓝去除率从86.1%增加到99.6%, 这证实了2个体系中亚甲基蓝去除率会随着PAA投加量的增加而增加. 然而, 这2个体系中亚甲基蓝升高的趋势并不完全相同. 在 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系中, 当PAA投加量上升至2.0 mmol/L时最大亚甲基蓝去除率为97.2%, 已接近体系最大去除率. 而 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系在PAA投加量为1.5 mmol/L时便已经接近于体系最大去除率. 与 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系相比, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系节省了PAA投加量. 考虑到运行成本问题, 在后续实验中, $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 与 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系的PAA投加量分别被选为2.0 mmol/L与1.5 mmol/L. 综上所述, 上述条件下 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系比 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系节省25%的PAA投加量.

图5(C)和(D)对比了 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中催化剂投加量对降解亚甲基蓝效率的影响. 可见, Co^{2+} 和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 投加量的能够提高亚甲基蓝的降解效率. 随着两种催化剂的投加量分别提高到12.5 mg/L和60 g/L, 两种体系均可在反应10 min时便达到亚甲基蓝的最大去除率. 提高催化剂投加量能够提高单位时间内PAA的活化效率, 使PAA更快产生 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 降解亚甲基蓝. 此外, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中0~5 min内的亚甲基蓝去除率明显升高, 原因是增加催化剂的投加量可使反应前期对污染物的吸附速率加强, 这是非均相催化剂的优势之一^[37]. 在后续实验中, $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 与 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系的催化剂最佳投加量分别为12.5 mg/L和60 g/L.

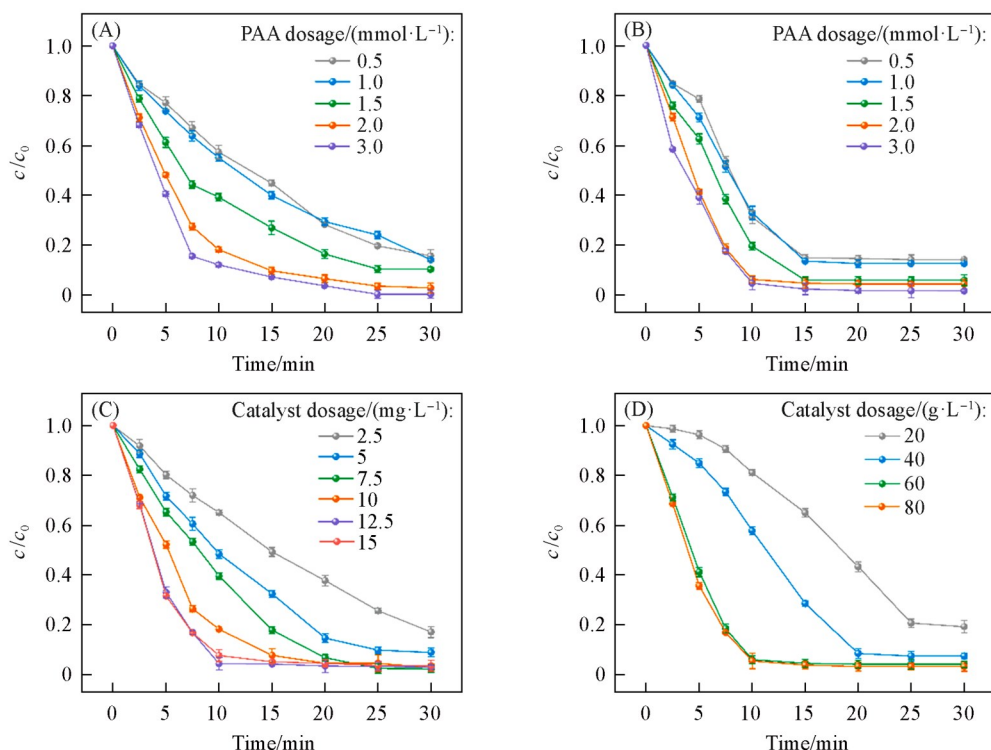


Fig. 5 Effect of PAA dosage on the degradation efficiency of methylene blue in Co^{2+} /PAA system(A) and $\text{Co(12)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PAA system(B), as well as the effect of catalyst dosage on the degradation efficiency of methylene blue in Co^{2+} /PAA system(C) and $\text{Co(12)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PAA system(D)

2.2.3 初始 pH 值对亚甲基蓝降解效率的影响 本文对比了 pH 值对 Co^{2+} /PAA[图 6(A)]和 $\text{Co(12)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PAA[图 6(B)]两种体系中亚甲基蓝去除率的影响。可以看出, pH 值从 3 提高到 11 的过程中, 两种体系中亚甲基蓝的去除率均经历了先升高后降低的过程。该结果表明, 两种体系降解亚甲基蓝的最佳初始 pH 为中性, 亚甲基蓝去除率最高。当 pH 值从 7 提高至 11 的过程中, Co^{2+} /PAA 亚甲基蓝的去除率会从 99.7% 下降至 82.1%。这是因为碱性条件下 ($\text{pH} > 7$) 溶液中 OH^- 离子的浓度会大幅度升高, OH^- 可以与 Co^{2+} 结合产生难溶的化合物 Co(OH)_2 [$\text{p}K_{\text{sp}}(\text{Co(OH)}_2) = 18.79$] 进而降低 PAA 的活化效率。相比之下, $\text{Co(12)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PAA 体系在 pH 值上升的过程中表现出了一定的耐受能力, 亚甲基蓝去除率仅从 97.0% 降低至 88.8%。这说明非均相催化剂的形式可有效解决 Co^{2+} 在碱性条件下的稳定性问题。当 pH 值从 7 降低至 3 时, Co^{2+} /PAA 体系内亚甲基蓝的去除率降低至 79.8%。表明酸性条件下 PAA 体系的降解能力下降是均相钴基催化剂活化 PAA 体系的共有现象: 一方面, 在低 pH 时钴离子的稳定性会大大降低^[24], 严重影响体系内催化剂的浓度; 另一方面, 酸性条件下体系内含有较高浓度的 H^+ , 使钴离

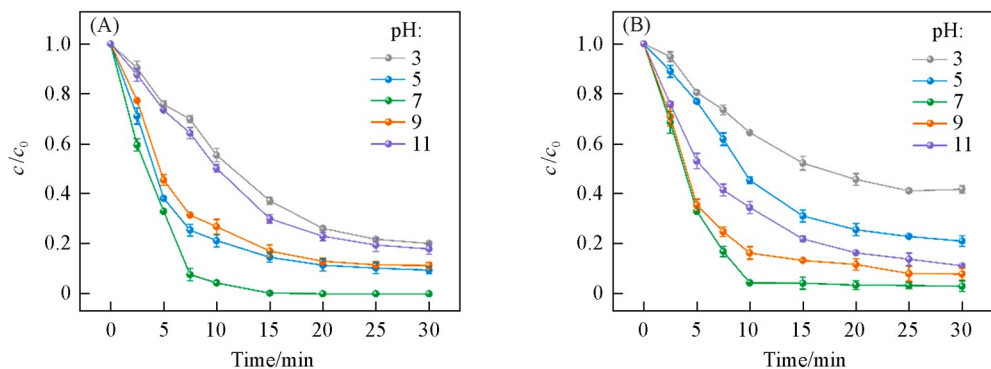


Fig. 6 Effect of initial pH on Co^{2+} /PAA(A) and $\text{Co(12)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /PAA systems(B)

子与PAA的反应向逆向移动,生成的 $R-O\cdot$ 浓度也随之减少^[38].此外,酸性条件对 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ 体系中亚甲基蓝降解造成了严重影响,在初始 $pH=3$ 的条件下,亚甲基蓝去除率降低至58.2%.这应该是酸性腐蚀了 $\gamma-Al_2O_3$ 载体表面,破坏了 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3$ 的表面结构,降低了催化性能.相较于 Co^{2+}/PAA 体系,在碱性条件下 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ 体系有着更宽的 pH 适应范围.

2.2.4 共存离子对亚甲基蓝降解效率的影响 碳酸氢根离子(HCO_3^-)是自然水体和废水中常见的阴离子,主要来源于石灰岩等岩体的溶解以及与大气中二氧化碳所进行的气体交换.在亚甲基蓝使用频率较高的纺织工业生产中,碱性化学品(如碳酸氢钠)的使用会导致废水中含有浓度较高的 HCO_3^- .对于 $\cdot OH$ 等常规自由基来说, HCO_3^- 具有一定的淬灭作用^[39].实验进一步考察了 HCO_3^- 对 Co^{2+}/PAA 和 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ 体系降解亚甲基蓝效率的影响. HCO_3^- 对 Co^{2+}/PAA 体系的影响如图7(A)所示,在 HCO_3^- 浓度从0增加到4 mmol/L的过程中, Co^{2+}/PAA 体系内对亚甲基蓝的去除率由98.5%降低到63.3%.而从图7(B)中可以看出,当 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ 体系中 HCO_3^- 浓度达到4 mmol/L后亚甲基蓝去除率从100%仅降低至91.5%, HCO_3^- 的抑制作用明显改善.上述结果说明, HCO_3^- 并不会直接淬灭体系内的 $RO\cdot$. HCO_3^- 对 Co^{2+}/PAA 体系造成抑制作用的原因可能是 HCO_3^- 在一定程度上抑制 Co^{2+} 催化分解PAA,从而减少自由基的产生,这主要与 HCO_3^- 对 Co^{2+} 的络合作用有关^[40].因此,非均相催化剂可有效降低 HCO_3^- 对活化PAA工艺的抑制作用.

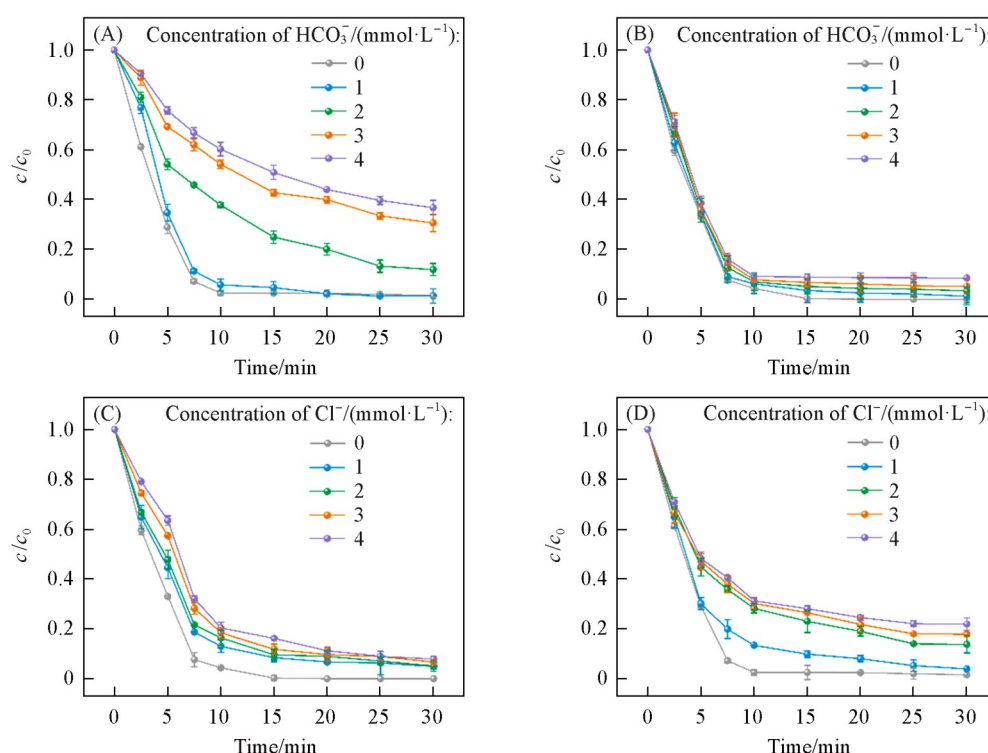


Fig. 7 Effect of HCO_3^- concentration on Co^{2+}/PAA (A) and $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ systems(B), as well as the effect of Cl^- concentration on Co^{2+}/PAA (C) and $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ systems(D)

氯离子(Cl^-)常被认为是水体中常见的自由基清除剂,其可与多种活性自由基反应形成新的化合物或直接发生淬灭作用^[41],从而对高级氧化工艺效率产生影响.从图7(C)中可以看出, Cl^- 的引入并未给 Co^{2+}/PAA 体系的亚甲基蓝去除率造成较大影响.当 Cl^- 的浓度升至4 mmol/L后,亚甲基蓝去除率依然达到91.7%.研究表明,在 $RO\cdot$ 存在下,高浓度的 Cl^- 能与 $RO\cdot$ 反应,生成活性氯自由基(如 $Cl\cdot$, $Cl_2\cdot^-$, $OCl\cdot^-$, $HOCl\cdot^-$ 等),其中 $HOCl\cdot^-$ 还可进一步分解生成 $\cdot OH$ ^[42].因为 $Cl\cdot$ 和 $\cdot OH$ 同样是具有较强氧化性的活性自由基,可以快速降解水体中的污染物^[43],因此, Co^{2+}/PAA 体系中污染物的降解效率往往受 Cl^- 的影响较小.相比之下, Cl^- 对 $Co(12)/\gamma-Al_2O_3/PAA$ 体系的抑制较为明显[图7(D)],随着 Cl^- 浓度的升高,

亚甲基蓝去除率明显下降. 当 Cl^- 的浓度升至4 mmol/L时, 甲基蓝去除率仅为78.1%. 催化剂的活性位点结构是决定其催化性能的核心, 氯离子的吸附可以诱导活性位点结构的重构或改变其电子环境, 产生“氯中毒”现象造成催化剂失活从而影响催化反应效率^[44]. 基于上述分析, 对在氯离子条件下实验后的催化剂进行了XPS分析, 结果总结见图S2(见本文支持信息). 可见, 在实验后未清洗的催化剂的XPS谱中出现了Cl元素的峰. 说明在含Cl较高的条件下, 催化剂表面容易吸附一定量的 Cl^- , 从而导致“氯中毒”现象. 随后, 用0.1 mol/L的NaOH溶液对催化剂进行了清洗. 从图S2中可以看出, 经过清洗后XPS谱图中属于Cl元素的峰消失了, 说明该催化剂的氯中毒现象是可逆的, 可通过碱洗的方式进行再生. 然而, NaOH溶液作为强碱, 其潜在风险不容忽视. 高浓度的NaOH溶液可能对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 造成腐蚀和溶解, 导致载体结构破坏, 进而影响催化剂的机械强度和稳定性.

2.3 催化剂的稳定性与应用

以 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 为代表评价了 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的可重复使用性和稳定性. 实验条件为: 亚甲基蓝浓度10 mg/L、PAA投加浓度1.5 mmol/L、催化剂投加量60 g/L、初始pH=7、反应温度25 °C. 在每个实验循环后, 收集使用过的催化剂用超纯水彻底洗涤, 并在60 °C烘箱中干燥.

如图8所示, 亚甲基蓝的去除率在5个循环中保持在96%以上. 与已有研究中同类型的粉末状催化剂相比, 在Wang等^[45]的研究中 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PAA}$ 体系在4次循环后对污染物的降解效率出现了明显下降. 将5次循环后的催化剂充分干燥后进行扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、比表面积和孔径(BET)表征(图S3~S5, 见本文支持信息), 与未反应的催化剂相比, 循环后催化剂的形貌、晶相结构及孔道均保持完好. 这表明 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂不仅对PAA具有优异的催化活性, 还具有良好的稳定性和可回收性. 此外, ICP分析(表2)显示在5次的重复性实验中, 溶液内钴离子溶出的浓度均小于10 $\mu\text{g/L}$, 这进一步证明了 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的稳定性. 可见, 以 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂为基础的非均相活化PAA过程, 仅需一次性投加催化剂, 便可实现对亚甲基蓝废水的连续处理. 不仅如此, 非均相体系还可减少25%的PAA投加量, 同时也避免了因 Co^{2+} 离子持续流失而引发的二次污染问题, 极大的减轻了亚甲基蓝废水的运行成本.

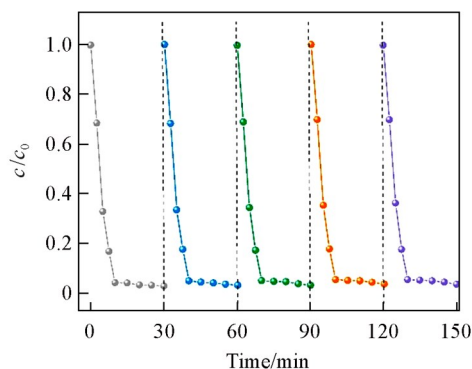


Fig. 8 Reusability of $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the degradation of methylene blue during activation process

以往用于活化PAA的非均相催化剂主要以粉末状为主, 本文中的颗粒状催化剂除了有较好的稳定性及较低的运行成本外, 还具有更多优势: 首先, 颗粒状催化剂通常具有更高的抗磨损和抗破碎能力, 能够减少催化剂在反应过程中产生的粉尘量, 降低反应器床层沟流风险并延长使用寿命^[46]; 其次, 颗粒状催化剂易于从反应混合物中分离, 不会对下游设备造成影响^[47]; 最后, 颗粒状催化剂具有更强的工业放大适应性, 与现有大型反应器工程设计兼容性高, 降低了工业化应用的门槛^[48].

Table 2 Test results of cobalt ion concentration in repetitive experiments

Repeated experiment stage	Total cobalt ion concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Repeated experiment stage	Total cobalt ion concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	5	4	2
2	3	5	3
3	4		

2.4 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中亚甲基蓝的降解

2.4.1 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中亚甲基蓝的降解机理 利用X射线光电子能谱(XPS)对 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的表面化学组成和元素价态进行分析. 以284.80 eV的 C_{1s} 峰为参比, 对 $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 Co_{2p} , O_{1s} 的结合能进行校准(图9). 在图9(A)中, 782.78和798.78 eV处的2个主要特征峰分别对应

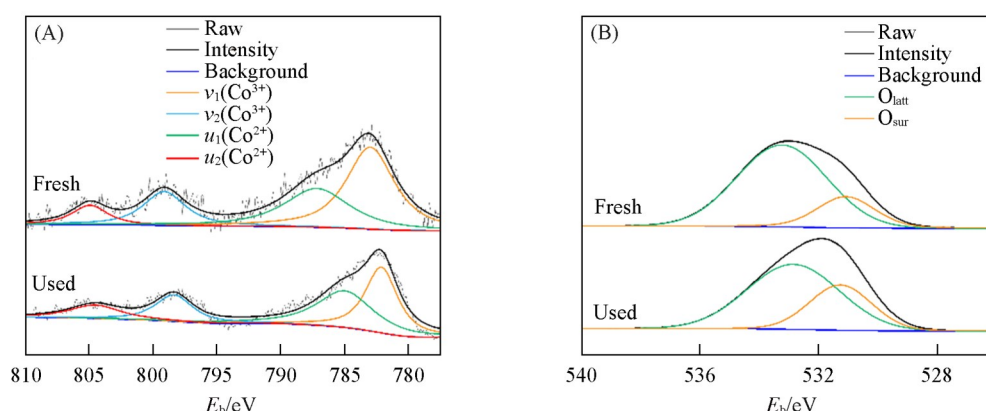
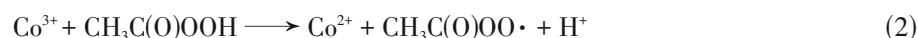


Fig. 9 XPS spectra of Co(12)/ γ -Al₂O₃ catalyst Co_{2p}(A) and O_{1s}(B)

Co_{2p_{3/2}}和Co_{2p_{1/2}}. 16 eV的自旋能分裂值进一步表明, Co(*x*)/ γ -Al₂O₃系列催化剂中同时存在Co²⁺和Co³⁺两种价态^[49,50]. 利用Peak41分峰软件对Co_{2p}谱图进行拟合, 可得到4个分别对应Co²⁺和Co³⁺的子峰: 其中784.99和804.22 eV处的拟合峰为Co²⁺的特征信号, 而782.11和797.97 eV处的子峰则对应Co³⁺. 由图9(B)可知, O_{1s}的高分辨XPS谱图可拟合为2个峰: 531.26 eV处的峰对应晶格氧(来源于Co—O键), 532.85 eV处的峰则对应吸附氧(来自化学吸附水分子而形成的表面羟基)^[51]. XPS分析结果证实, Co(*x*)/ γ -Al₂O₃系列催化剂中的Co, O元素分别以Co²⁺, Co³⁺和O²⁻的形式存在.

进一步分析了反应前后Co和O元素的价态和含量(表3), 可知反应30 min后, Co²⁺的比例从46.8%下降到37.6%, Co³⁺的比例从53.2%提高到62.4%. 这表明在催化反应期间Co²⁺被部分氧化成Co³⁺, Co²⁺/Co³⁺比值的轻微变化可以通过PAA活化期间Co²⁺-Co³⁺-Co²⁺的氧化还原循环来解释^[52]:



另一方面, 晶格氧的比例略微降低(78.8%降低至67.4%)而吸附氧含量增加(21.2%增加至32.6%). 晶格氧的降低可能是由于金属Co的浸出和通过Co³⁺还原为Co²⁺形成氧空位, 而表面羟基的增加可能源于催化反应过程中Co-OH⁺基团的形成^[53][见式(4)].

Table 3 XPS results of Co(12)/ γ -Al₂O₃ catalyst

Material	Percentage(%)			
	Co ²⁺	Co ³⁺	O _{lat}	O _{ads}
Co(12)/ γ -Al ₂ O ₃	46.8	53.2	78.8	21.2
Co(6)/ γ -Al ₂ O ₃	37.6	62.4	67.4	32.6

2.4.2 淬灭实验 TBA是·OH清除剂, 具有较高的反应速率常数[(3.8~7.6)×10⁸ L·mol⁻¹·s⁻¹], 但不会对R—O·产生影响^[54]. 2, 4-HD可与·OH快速反应(*k*≈1×10¹⁰ L·mol⁻¹·s⁻¹)^[55], 同时由于2, 4-HD分子中含有C=C键, 容易被乙酰基(过)氧基自由基攻击^[56], 因此, 其也可作为CH₃C(O)O·或CH₃C(O)OO·的清除剂(*k*>5×10⁸ L·mol⁻¹·s⁻¹). MeOH同样是一种常用的活性自由基淬灭剂, 可以淬灭PAA活化体系中的R—O·[CH₃C(O)O·或CH₃C(O)OO·]等自由基^[57]. 此外, 体系内的高价金属物质Co⁴⁺可以与PMSO比其它淬灭剂更高的反应速率常数(约10⁵~10⁶ L·mol⁻¹·s⁻¹)反应, 被广泛用作高价金属物质的清除剂^[26]. 因此, 在本研究的淬灭实验中使用TBA, 2, 4-HD, MeOH和PMSO来鉴定该系统中产生的ROS种类.

由图10(A)可知, 当TBA被引入到反应体系中时, 仅约6.4%的亚甲基蓝降解作用被抑制, 表明·OH在去除污染物中起次要作用. 反应体系中引入2, 4-HD后均使亚甲基蓝的降解效率明显降低, 说明该过程中·OH和R—O·均参与, 但R—O·起主导作用. 与TBA和2, 4-HD相比, MeOH可显著抑制亚甲基蓝的降解(亚甲基蓝的抑制率约为87.5%), 抑制效果明显高于TBA(6.4%), 略高于2, 4-HD

(86.3%). 这一现象证明, 不仅 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$, 其它自由基(如 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\text{HO}_2\cdot$)也可以被 MeOH 淬灭, 而其它自由基对亚甲基蓝降解的贡献可以忽略不计. 最后, 当体系内引入 PMSO 时, 约10.6%的亚甲基蓝降解过程被抑制. 这一结果表明, 高价金属物种(如 Co^{4+})在污染物的降解过程中起着次要作用. 此外, FFA 和 $p\text{-BQ}$ 可分别用于淬灭 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^{-}$ ^[58], 但引入二者后亚甲基蓝的降解过程几乎没有受到抑制, 表明 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 系统中几乎不产生 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^{-}$.

2.4.3 EPR 实验 EPR 分析作为有力的证据被用来进一步评估在该系统中产生的 ROS. 一般来说, $\text{R}-\text{O}\cdot$ 可以将 DMPO 氧化为具有特征性7线信号的 DMPOX (5,5-二甲基-2-吡咯烷酮- N -氧基)^[59,60]. 如图10(B)所示, 在 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系与 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 系统中检测到显著的 DMPOX 信号. 相反的, 在单独的 PAA 和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统中均未检测到该信号, 这可以排除 DMPOX 的产生是由 PAA 和 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单独诱导下的假设. 基于上述讨论, 可以推断单独的 PAA , $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 PAA 溶液中可能存在的少量 H_2O_2 几乎不引起 DMPOX 的形成. 如图10(C)所示, 当在反应过程中引入20 mmol/L的2,4-HD时, DMPOX 信号的强度急剧降低, 而加入20 mmol/L的 TBA 后, DMPOX 信号强度略有降低但变化趋势并不显著, 表明 DMPOX 信号的形成主要是由 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 引起的, $\cdot\text{OH}$ 仅有少量的贡献. 为了进一步证实 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系中 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 的存在, 将 DIPPMPO 作为捕集剂用于检测该 PAA 活化体系中的碳基自由基^[61,62], 这是可以证明 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 存在的直接证据. 如图10(D)所示, 当 DIPPMPO 加入时, 在 $\text{Co}^{2+}/\text{PAA}$ 体系与 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 系统中出现了 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 标志性的12线信号, 这证实了 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 的存在. 结合上述淬灭实验和EPR结果, 在这个涉及 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的 PAA 活化体系中, 以 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ 或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 为主的 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 对污染物的去除起了主导作用.

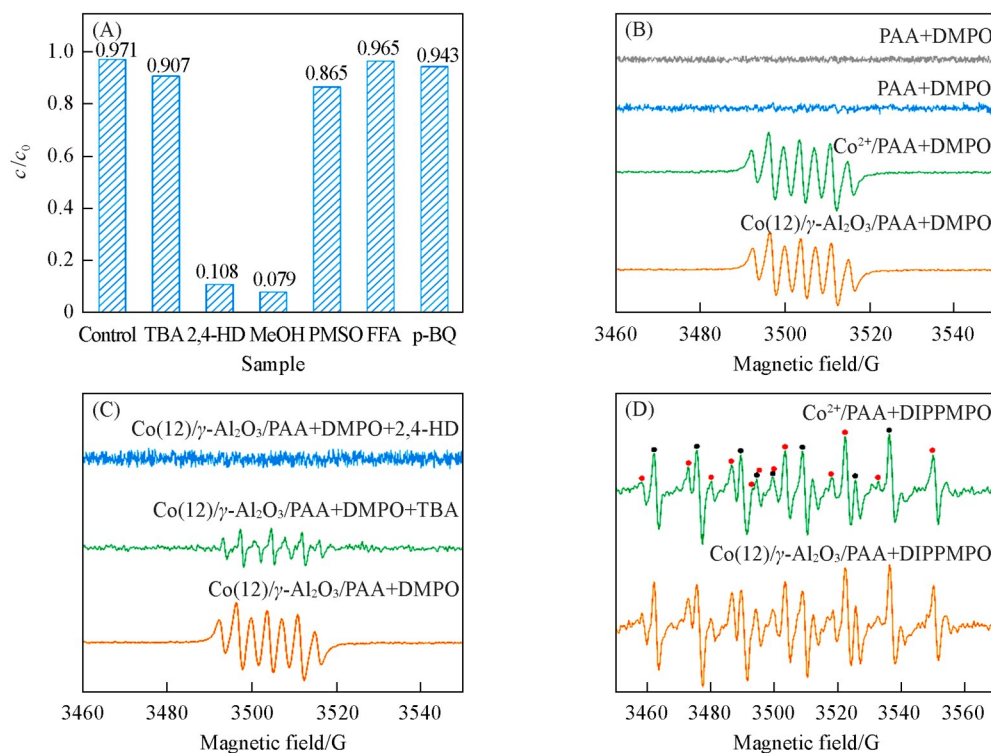


Fig. 10 Effect of different quenchers on the $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ system(A), ESR spectra of free radical DMPO adducts in different systems(B), free radical DMPO adducts in different systems under the influence of quenchers(C), and $\text{R}-\text{O}\cdot$ and DIPPMPO adducts in different systems(D)

2.4.4 DFT 计算 催化剂对 PAA 分子的吸附能力是其生成 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 过程中的核心环节. 首先, 催化剂对 PAA 的适度吸附对于促进其在催化剂表面的定向配位和 $\text{O}-\text{O}$ 键的弱化至关重要^[63]. 其次, 催化剂的吸附构型会直接影响 $\text{O}-\text{O}$ 键的断裂路径, 进而调控所生成的有机自由基种类及其反应活性^[64]. 同时催化剂吸附 PAA 后, 有助于电子转移过程的发生, 例如通过过渡金属催化剂的 $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ 氧化还原循

环,可以显著提升自由基的产率和选择性^[65].上述结论说明,Co(12)/ γ -Al₂O₃/PAA体系中活化PAA生成R—O·的能力很可能源自于催化剂表面的Co₃O₄.因此推测Co₃O₄中的Co位点可能对PAA有着较好的吸附能力.为了阐明Co(*x*)/ γ -Al₂O₃材料中的Co在PAA活化过程中的作用,根据先前报道以 γ -Al₂O₃的(111)和Co₃O₄的(311)晶面作为模拟晶面利用DFT技术探究二者对体系内PAA的吸附作用差异^[66].PAA分子在 γ -Al₂O₃和Co₃O₄上吸附的计算结果模型如图11(B)和(C)所示,同时PAA在催化剂平面上的吸附能(E_{ads}),PAA的O—O键长($l_{\text{O-O}}$)和态密度PAA见图11(D)~(F).图11(C)清楚地描绘了PAA分子在 γ -Al₂O₃的(111)面的吸附能为-0.47 eV,相反PAA分子在Co₃O₄(311)晶面上的 E_{ads} 值为-1.00 eV.该结果表明,相较于 γ -Al₂O₃载体,Co₃O₄晶格中的Co促进了PAA分子在Co(*x*)/ γ -Al₂O₃催化剂表面的吸附.如图11(E)和(F)所示,与游离PAA分子中的O—O键长(0.1443 nm)相比,吸附在 γ -Al₂O₃和Co₃O₄晶面上PAA分子的O—O键长分别为0.1449和0.1454 nm,均得到了一定程度的拉伸^[67].研究表明,PAA分子中的O—O键被拉伸后更容易发生断裂,有利于活性自由基的产生.从 γ -Al₂O₃和Co₃O₄的*d*-带中心分析中可以看出,由于 γ -Al₂O₃中的Al没有*d*电子,因此无*d*-带中心,而Co₃O₄的(311)晶面*d*-带中心的电子能量为-1.55 eV,较为接近费米能级,可以促进PAA活化过程中的电子传输^[68,69].从DFT的结果可以看出相较于 γ -Al₂O₃的(111)晶面,Co₃O₄的(311)晶面具有更高的 E_{ads} 能量、更大的*d*-带中心和更长的 $l_{\text{O-O}}$ 值,说明Co₃O₄中的Co可以通过增强PAA的吸附和表面电子转移能力来提高PAA的活化活性.

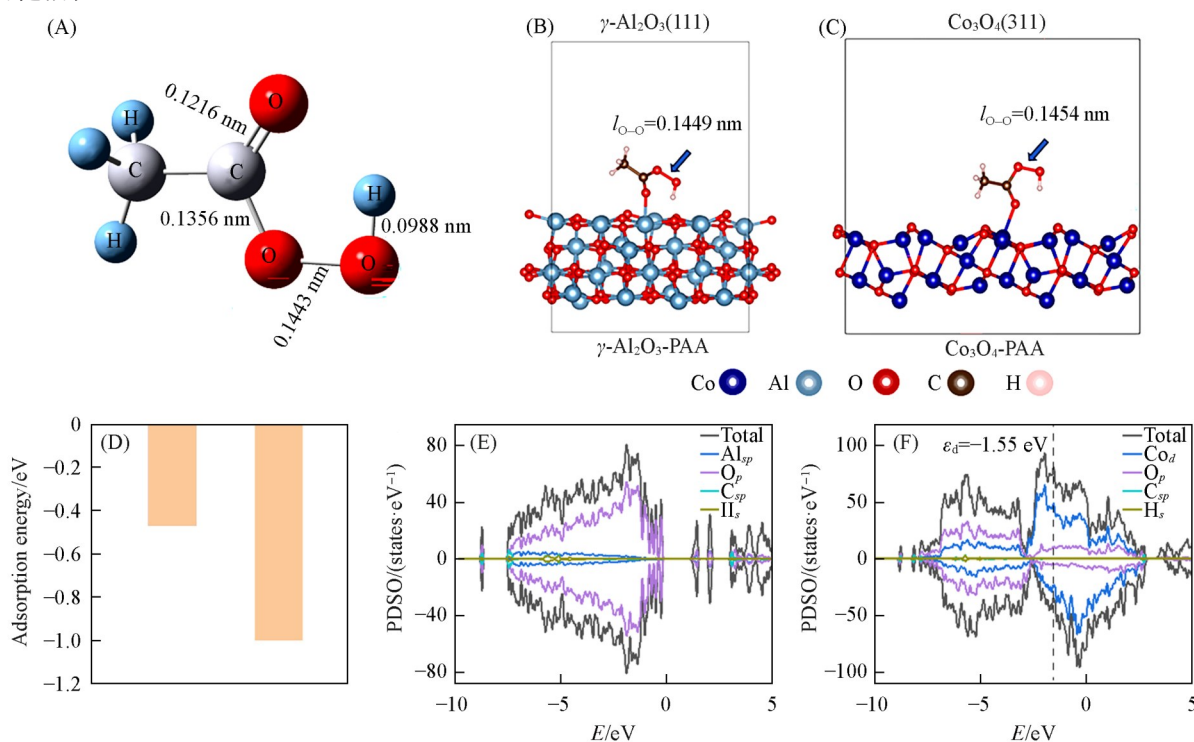


Fig. 11 PAA molecular structure(A), calculation result model of PAA molecule adsorption on γ -Al₂O₃(111)(B), calculation result model of PAA molecule adsorption on Co₃O₄(311)(C), adsorption energy of PAA molecules on γ -Al₂O₃(111) and Co₃O₄(311)(D), *d*-band center energy diagram of γ -Al₂O₃(111)(E) and Co₃O₄(F)

3 结 论

通过浸渍-煅烧法合成了一种新型的钴基非均相催化剂Co(*x*)/ γ -Al₂O₃,并将其用于活化PAA以降解亚甲基蓝废水的过程中.在最佳浸渍时间(12 h)下,制备的Co(12)/ γ -Al₂O₃催化剂在节省25%PAA投加量的条件下便可达到与Co²⁺/PAA体系相近的最大亚甲基蓝去除率(99.6%).淬灭实验和EPR分析发现,Co(*x*)/ γ -Al₂O₃/PAA体系主要产生CH₃C(O)O·或CH₃C(O)OO·,攻击亚甲基蓝并致使其降解.DFT

计算证实, $\text{Co}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的 Co 位点可以促进 PAA 的吸附, 从而加速反应界面上的电子转移, 增强 PAA 的活化. 此外, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系能够有效减缓由碱性溶液和高浓度 HCO_3^- 造成的抑制作用, 但自身会受到 Cl^- 的影响. 经过 5 次反应循环后, $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 体系仍有 96% 的亚甲基蓝被去除, 这表明 $\text{Co}(12)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PAA}$ 催化剂在 PAA 活化中具有良好的可重复使用性. 综上所述, 本研究开发的钴基非均相催化剂可以被认为是一种能够促进活化 PAA 工艺在废水处理中进行实际应用的新型催化剂.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250377>.

参 考 文 献

- [1] Zhao L., Fan Y., Sun Y., Li L., *Inorg. Chem. Commun.*, **2024**, 170, 1134043
- [2] Solmaz A., *Processes*, **2024**, 12, 20449
- [3] Zhao K., Zhao G., Li P., Gao J., Lv B., Li D., *Chemosphere*, **2010**, 80(4), 410—415
- [4] Wu K., Shi M., Pan X., Zhang J., Zhang X., Shen T., Tian Y., *Enzyme. Microb. Technol.*, **2022**, 156, 109999
- [5] Oyarce E., Diaz H., Boulett A., Roa K., Sanchez J., Marambio O. G., Pizarro G. D. C., *Polymer*, **2024**, 315, 127761
- [6] Li Z., Chen G., Ma H., Huang F., Xu H., Zhang L., Yuan X., Zhang X., Chen S., Zhou P., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11, 1091201
- [7] Xia Y., Zhang S., Tang X., Yan B., Zheng H., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 278, 1349973
- [8] Bollinger J., Lima E. C., Mouni L., Salvestrini S., Tran H. N., *Environ. Chem. Lett.*, **2025**, 23(5), 1403—1424
- [9] Guo C., Li Y., Gu J., Yu C., Wan J., Pan J., Wang L., *Water Res.*, **2025**, 287, 124473B
- [10] Niu X., Wei J., Jiang Z., Cui X., Li Y., Cui N., Li J., Wang L., Huo J., Ji W., Zhang X., Li J., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 474, 134674
- [11] Kim J., Zhang T., Liu W., Du P., Dobson J. T., Huang C., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(22), 13312—13322
- [12] Zhou H., He Y., Peng J., Duan X., Lu X., Zhang H., Liu Y., He C., Xiong Z., Ma T., Wang S., Lai B., *Water Res.*, **2024**, 257, 121715
- [13] Dong J., Dong H., Xiao J., Li L., Huang D., Zhao M., *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 27(58), 12179—12188
- [14] Tong Y., Wang X., Zhang Y., Xu J., Sun C., *Water Res.*, **2025**, 272, 122917
- [15] An L., Kong X., Jiang M., Li W., Lv Q., Hou X., Liu C., Su P., Ma J., Yang T., *Water Res.*, **2024**, 257, 121699
- [16] Huang Y., Luo L., Zhu S., Yin K., Bu L., Zhou S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146254
- [17] Bonetta S., Pignata C., Lorenzi E., de Ceglia M., Meucci L., Bonetta S., Gilli G., Carraro E., *Water*, **2017**, 9, 4276
- [18] Lin Y., He Y., Sun Q., Ping Q., Huang M., Wang L., Li Y., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 463, 132868
- [19] Qian Y., Huang J., Chen J., Xue G., Zhou Z., Gao P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 1342173
- [20] Wang J., Wan Y., Ding J., Wang Z., Ma J., Xie P., Wiesner M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(22), 14635—14645
- [21] Zhu T., Liu B., *Water Res.*, **2022**, 220, 118705
- [22] Cai C., Wang W., Zhu Q., Fu Q., Liu Q., Wang Y., Shi J., Duan X., Liu Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2026**, 385, 126244
- [23] Wang L., Wei J., Huo J., Ji W., Zhang X., Li Y., Li J., Cui N., Yan W., Zhao Y., Li J., Wang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2025**, 371, 125284
- [24] Kim J., Du P., Liu W., Luo C., Zhao H., Huang C., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(8), 5268—5278
- [25] Tan S., Zhang L., Cheng Z., Peng Y., Tang J., Zhu H., Qiu F., *Npj Clean Water*, **2025**, 8, 391
- [26] Liu B., Guo W., Jia W., Wang H., Si Q., Zhao Q., Luo H., Jiang J., Ren N., *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(18), 12640—12651
- [27] Wu J., Zheng X., Wang Y., Liu H., Wu Y., Jin X., Chen P., Lv W., Liu G., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 431, 128579
- [28] Kamal M. S., Razzak S. A., Hossain M. M., *Atmos. Environ.*, **2016**, 140, 117—134
- [29] Zhang T., Huang C., *Chemosphere*, **2020**, 257, 127229
- [30] Kresse G., Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, 6(1), 15—50
- [31] Kresse G., Joubert D., *Phys. Review B*, **1999**, 59(3), 1758—1775
- [32] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865—3868
- [33] Jian Y., Wang X., Wang J., Xu H., Wang J., Chai S., He C., *Catal. Sci. Technol.*, **2025**, 15(24), 7441—7451
- [34] Lu P., Jiang J., Miao L., Guo Y., Chen H., Zhou S., An J., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13, 1183615
- [35] Zhang G., Wang S., Zhao S., Fu L., Chen G., Yang F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**, 106(3/4), 370—378
- [36] Wang J. W., *Efficiency and Mechanism of Sulfamethoxazole Degradation in Transition Metal-Activated Peracetic Acid System*, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, **2022** (王晶文. 过渡金属活化过氧乙酸降解水中磺胺甲恶唑效果及机理研究, 武汉: 华中科技大学, 2022)
- [37] Wang Z., Mi B., *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(15), 8229—8244
- [38] Koubek E., Edwards J. O., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, 25(11), 1401—1408



- [39] Dai C., Li S., Duan Y., Leong K. H., Liu S., Zhang Y., Zhou L., Tu Y., *Water Res.*, **2022**, 216, 118347
- [40] Xu A., Li X., Ye S., Yin G., Zeng Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**, 102(1—2), 37—43
- [41] Cao H., Yang S., Wu L., Sun J., Chen L., Qi C., Wei W., Xu C., Liu Y., Song H., Li S., He H., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 342, 126939
- [42] Chen S., Cai M., Liu Y., Zhang L., Feng L., *Water Res.*, **2019**, 150, 153—161
- [43] Zhang R., Sun P., Boyer T. H., Zhao L., Huang C., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(5), 3056—3066
- [44] Dan J., Xiong J., Zhong Y., Yu C., Huang B., Tu X., Zhao G., Wu J., Xu W., Liu Z., Lai F., Luo Y., Lu M., Li D., Fang H., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 369, 133026
- [45] Wang J., Xiong B., Miao L., Wang S., Xie P., Wang Z., Ma J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 280, 119422
- [46] Buelna G., Lin Y. S., Liu L. X., Litster J. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42(3), 442—447
- [47] Cherkasov N., Denissenko P., Deshmukh S., Rebrov E. V., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 379, 122292
- [48] Wang C., Wang Y., Ge J., Xie Z., *Chem.*, **2019**, 5(11), 2736—2737
- [49] Li S., Wang Y., Sun J., Xu C., Chen H., *ACS Appl. Energ. Mater.*, **2020**, 3(11), 11307—11317
- [50] Chen H., Wang J., Liao F., Han X., Xu C., Zhang Y., *Ceram. Int.*, **2019**, 45(6), 8008—8016
- [51] Lalwani S., Munjal M., Singh G., Sharma R. K., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 476, 1025—1034
- [52] Meng L., Dong J., Chen J., Li L., Huang Q., Lu J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 456, 141084
- [53] Sun Z., Liu X., Dong X., Zhang X., Tan Y., Yuan F., Zheng S., Li C., *Chemosphere*, **2021**, 263, 127965
- [54] Wang J., Wang S., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126158
- [55] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17(2), 513—886
- [56] Kim J., Du P., Liu W., Luo C., Zhao H., Huang C., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(8), 5268—5278
- [57] Ao X., Eloranta J., Huang C., Santoro D., Sun W., Lu Z., Li C., *Water Res.*, **2021**, 188, 116479
- [58] Li S., Yang Y., Zheng H., Zheng Y., He C., Lai B., Ma J., Nan J., *Water Res.*, **2022**, 225, 119176
- [59] Wang L., Lan X., Peng W., Wang Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 408, 124436
- [60] Wang J., Wang S., *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126158
- [61] Kim J., Zhang T., Liu W., Du P., Dobson J. T., Huang C., *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(22), 13312—13322
- [62] Yang S., He C., Xie Z., Li L., Xiong Z., Zhang H., Zhou P., Jiang F., Mu Y., Lai B., *Water Res.*, **2022**, 217, 118402
- [63] Wang J., Wang B., Li Y., Yang Y., Gao C., Wu X., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 480, 136442
- [64] Chen C., Zhang L., Li H., Xu X., Shang Y., Xu Y., Cao X., Liu H., Zhang J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2025**, 371, 125252
- [65] Yu S., Shi Y., He C., Dong Y., Sun S., Ning R., Xiong Z., Zhou P., Zhang H., Lai B., *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 462, 132760
- [66] Liu J., Fung V., Wang Y., Du K., Zhang S., Luan N., Tang Y., Fan J., Jiang D., Tao F. F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 237, 957—969
- [67] Da Silva W. P., Carlos T. D., Cavallini G. S., Pereira D. H., *Water Res.*, **2020**, 168, 115143
- [68] Cai P., Zhao J., Zhang X., Zhang T., Yin G., Chen S., Dong C., Huang Y., Sun Y., Yang D., Xing B., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 306, 121091
- [69] Zhong Q., Xu C., Liu Y., Ji Q., Xu Z., Sun D., Zhou S., Yang B., Dai Y., Qi C., Yang S., He H., Li S., Sun C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 309, 121259

(Ed.: F, K, V)