

铁酸钴基复合催化剂的制备及其活化PMS降解刚果红性能

胡茂夫¹, 袁 扬¹, 姚 军¹, 冯秦艾², 李雨杰², 杨宝婕², 李建军^{2*}

¹淮南新东辰控股集团有限责任公司, 安徽 淮南

²安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2025年7月1日; 录用日期: 2025年8月13日; 发布日期: 2025年8月26日

摘 要

铁氧体作为活化过硫酸盐的催化剂能够表现优异的催化性能, 但由于其本身高表面能, 铁氧体粒子容易团聚, 使得催化性能下降。本研究采用铁酸钴与聚苯胺(PANI)复合, 制备了一种复合催化剂CoFe₂O₄@PANI (CFP)来活化过硫酸盐(PMS)降解刚果红(CR)。系统表征显示, CoFe₂O₄纳米颗粒均匀沉积在PANI长链纤维上; CFP具有43.52 emu·g⁻¹的强磁性, 可实现高效磁分离。催化降解实验表明, CFP/PMS系统对CR的去除率远高于CoFe₂O₄/PANI/PMS系统。在[CR] = 50 mg/L、[PMS] = 1 mM、0.2 g/L CFP、起始pH = 7和T = 25°C条件下, 最大降解效率达到99.2%。活性氧(ROS)淬灭实验表明, ¹O₂、O₂⁻和SO₄⁻主要参与了CR的消除。共存阴离子实验表明, SO₄²⁻、H₂PO₄⁻和Cl⁻对CR降解无明显影响, CO₃²⁻对催化过程有轻微影响, 说明该催化剂的环境适应能力较强。

关键词

磁性复合催化剂, 过一硫酸盐, 吸附, CoFe₂O₄@PANI, 高级氧化过程

Preparation of Cobalt Ferrate-Based Composite Catalysts and Their Performance in Activating PMS to Degrade Congo Red

Maofu Hu¹, Yang Yuan¹, Jun Yao¹, Qin'ai Feng², Yujie Li², Baojie Yang², Jianjun Li^{2*}

¹Huainan New Dongchen Holding Group Limited Liability Company, Huainan Anhui

²School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jul. 1st, 2025; accepted: Aug. 13th, 2025; published: Aug. 26th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 胡茂夫, 袁扬, 姚军, 冯秦艾, 李雨杰, 杨宝婕, 李建军. 铁酸钴基复合催化剂的制备及其活化PMS降解刚果红性能[J]. 纳米技术, 2025, 15(3): 76-87. DOI: 10.12677/nanotechnology.2025.153009

Abstract

Ferrite can exhibit excellent catalytic performance as a catalyst for activation of persulfate, but due to its own high surface energy, ferrite particles are prone to agglomeration, which makes the catalytic performance decrease. In this study, a composite catalyst $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ (CFP) was prepared to activate persulfate (PMS) for degradation of Congo red (CR) using cobalt ferrite complexed with polyaniline (PANI). Systematic characterisation showed that CoFe_2O_4 nanoparticles were uniformly deposited on the long-chain fibres of PANI; CFP possessed a strong magnetic property of $43.52 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, which enabled efficient magnetic separation. The catalytic degradation experiments showed that the removal of CR by the CFP/PMS system was much higher than that by the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PANI}/\text{PMS}$ system. The maximum degradation efficiency reached 99.2% under the conditions of $[\text{CR}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mM}$, 0.2 g/L CFP, starting $\text{pH} = 7$, and $T = 25^\circ\text{C}$. Reactive oxygen species (ROS) quenching experiments showed that $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ were mainly involved in the elimination of CR. Coexisting anion experiments showed that SO_4^{2-} , H_2PO_4^- and Cl^- had no significant effect on CR degradation, and CO_3^{2-} had a slight effect on the catalytic process, which indicated that the catalyst had a strong ability to adapt to the environment.

Keywords

Magnetic Composite Catalyst, Persulfate, Adsorption, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$, Advanced Oxidation Process

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,水环境污染问题引起了科研工作者的关注,染料废水作为一类突出、排放量大的污水类型,是水环境污染的主要来源之一[1]。为了保障人民的身体健康,维持良好的水环境,开发节能、高效、经济可行水处理技术尤为迫切。近年来,过硫酸盐开始在环境保护领域得到应用,科研人员通过多样化的技术手段激活过硫酸盐,引发其产生具有高反应活性的自由基,这些自由基能够有效氧化和分解染料分子[2]。尖晶石铁氧体的高吸附能力、高催化性能、优异的活性和理想的磁回收性能使其适用于过硫酸盐(PMS)活化[3]。Peng 等人的研究表明:铁氧体中 M 位点的元素是催化 PMS 的原因,不同金属离子铁氧体的催化剂的还原性顺序为: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [4]。由于纯 MFe_2O_4 催化剂具有磁性,会不可避免地倾向于聚集,从而导致表面积减小,使得活化 PMS 的能力变差,容易失活。为此,人们发展了催化剂负载技术。聚苯胺(PANI)具有良好的环境稳定性、易于合成、主链带正电荷、吸附系数高等优点[2]。如果选择 PANI 材料为载体,不仅能够有效减少铁氧体纳米颗粒的聚集,而且 PANI 的吸附作用还能够为铁氧体催化提供更多活性位点,从而高效地提高铁氧体对 PMS 活化的催化能力[5]。

本研究在 PANI 基体上负载 CoFe_2O_4 纳米粒子制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ 催化剂。在系统研究催化剂结构和磁性的基础上,以高浓度染料废水为研究对象,探究了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ 复合催化剂活化 PMS 降解 CR 的性能及其影响因素,探讨了高级氧化机理。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

实验试剂: 实验用到的无水乙醇, 过硫酸铵, 刚果红, 过硫酸氢钾, 六水合硝酸钴, 九水合硝酸铁, 氢氧化钠, 苯胺, 甲醇, 氯化钠, 硫酸钠, 碳酸钠, 磷酸二氢钠, 叔丁醇, 对苯醌, 糠醇等化学试剂均购自上海阿拉丁化学试剂有限公司, 且均为分析级试剂, 所有实验均使用去离子水。

实验仪器: X 射线衍射仪(XRD, Smartlab SE, 日本)、扫描电镜(SEM, 蔡司-G500, 德国)、振动样品磁强计(VSM, HH-20, 中国)、紫外可见分光光度计(UV-5100, 中国)、X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国)等。

2.2. CoFe₂O₄@PANI(CFP)的合成

将 1.164 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 3.232 g 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O, 加入到 50 mL 的去离子水中超声均匀, 得到溶液 A。向其中加入预先配制好的 2 mol/L 的 NaOH 溶液中。之后, 将 0.936 g 的聚苯胺粉末, 加入到 25 mL 的去离子水中磁力搅拌得到溶液 B。将 A、B 溶液混匀, 搅拌 30 min 后, 移到反应釜中, 在 180℃ 下结晶 10 h。反应结束后, 通过磁铁进行分离产物, 用去离子水洗涤 5 次后放于 60℃ 的真空干燥箱中干燥 10 h, 得到铁酸钴基复合催化剂 CoFe₂O₄@PANI。

2.3. 刚果红溶液标准曲线的测定

分别配制 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、35 mg/L、40 mg/L、45 mg/L、50 mg/L 的刚果红溶液, 并通过紫外 - 分光光度计在 $\lambda = 664 \text{ nm}$ 分别测量吸光度, 通过软件拟合得到 50 mg/L 的 CR 溶液浓度(C)与吸光度(A)关系的标准曲线, 见图 1, 线性相关系数为 $R^2 = 0.99903$, 表明 CR 溶液浓度与吸光度呈线性关系。故可以通过紫外 - 分光光度计来进行测定溶液浓度。

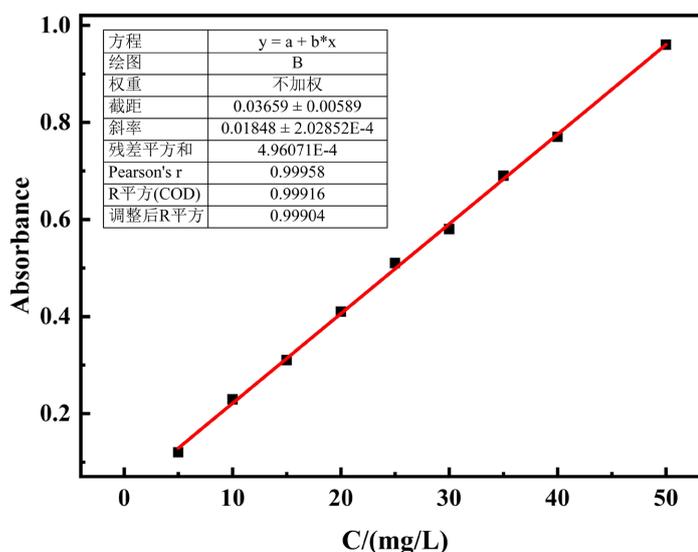


Figure 1. Absorption standard curve of Congo red solution at 50 mg/L
图 1. 浓度为 50 mg/L 刚果红溶液的吸收标准曲线

2.4. 催化降解实验

刚果红(CR)的降解实验均在 250 mL 烧杯中进行, 采用六联异步搅拌器进行搅拌, 转速设置为 320

r/min。CFP 的投加量为 0.20 g/L，PMS 为 0.5 mM，实验室温度 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\text{pH} = 7$ 。

操作步骤：取 200 mL 提前配置的 50 mg/L 的 CR 溶液加入到 250 mL 的烧杯中，添加催化剂及 PMS 进行反应，每隔几分钟取上清液于比色皿中，用磁铁在比色皿底部吸引 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ 以保证所取溶液澄清，通过紫外-分光光度计在 $\lambda = 664\text{ nm}$ 波长处测量吸光度并记录。为了确定溶液中 CR 的浓度，根据 50 mg/L 的 CR 溶液的标准曲线对浓度进行换算。CR 的去除率按公式(1)来进行计算：

$$R = (C_1 - C_0) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中， R 、 C_1 和 C_0 分别为有机污染物的去除率、当前浓度和初始浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征分析

3.1.1. XRD 分析

制得的 CFP 样品的 X 射线衍射图样见图 2，从图 2(a)可以看出，CFP 的衍射峰均能与 CoFe_2O_4 相对应，在 $2\theta = 18.3^{\circ}$ 、 30.1° 、 35.4° 、 43.1° 、 57.0° 、 62.6° 和 40.7° 处的所有衍射峰都能与 CoFe_2O_4 的 PDF 卡片 (PDF #22-1086) 的峰相对应，其结晶衍射峰分别位于 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (533)，结果表明 CoFe_2O_4 被成功合成。由于聚苯胺本身为半结晶聚合物，其结晶性较差，在进行 XRD 检测时，其衍射峰不明显，属于较宽的峰包，峰包所对位置与聚苯胺 XRD 峰包位置对应。

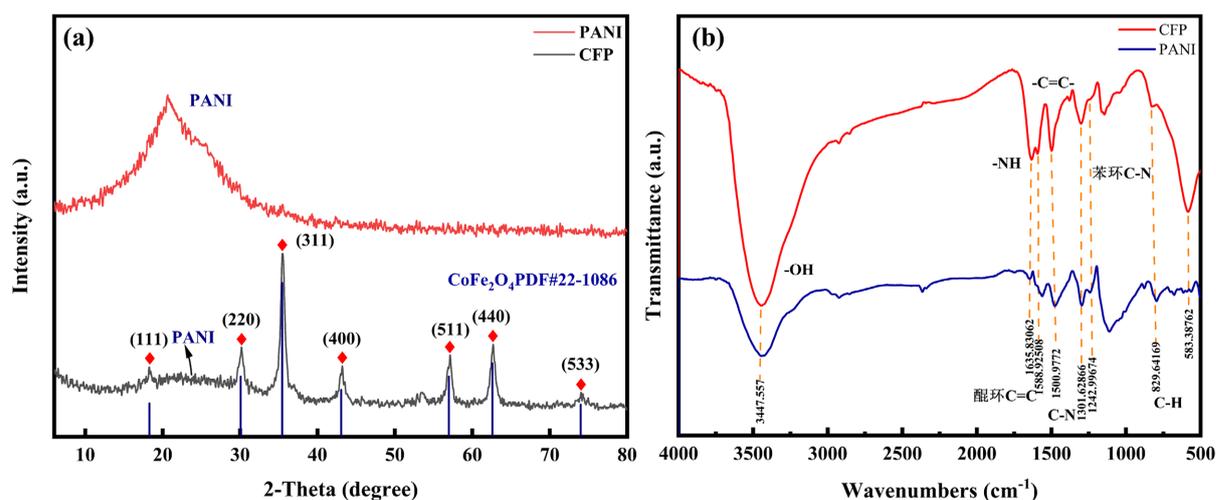


Figure 2. (a) XRD of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ and CoFe_2O_4 , (b) FTIR spectra of PANI and $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$

图 2. (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ 和 CoFe_2O_4 的 XRD，(b) PANI 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ 的傅立叶变换红外光谱

3.1.2. FT-IR 分析

在傅里叶红外光谱的辅助下，对 CFP 所含有的基团进行检测，如图 2(b)为不同比例 PANI 的 CFP 样品的红外光谱图，检测到在 3448 cm^{-1} 的宽峰是材料吸附的水分子的 O-H 伸缩振动峰、 1636 cm^{-1} 处对应聚苯胺分子单元中的 N-H 弯曲振动， 1589 cm^{-1} 处是醌环 C=C 伸缩振动、 1501 cm^{-1} 处为苯环 C=C 伸缩振动、 1301 cm^{-1} 处是与苯环相连的仲胺芳香环 C-N 伸缩振动和 1242 cm^{-1} 处为苯环 C-N 伸缩振动，在 829 cm^{-1} 处看到的波段对应在平面内外发生的 C-H 键的变形[6]，均属聚苯胺的特征峰。对于不同掺杂比例的复合材料的红外光谱显示，基本与纯 PANI 的光谱一致，这表明了将 PANI 与 CoFe_2O_4 进行掺杂并不影响聚苯胺本身的键合；并在 800 cm^{-1} 以下的频带与聚合物基体中的 CoFe_2O_4 与掺杂剂有关[7]， 586 cm^{-1}

处的代表特征峰归因于 Fe-O 键, 说明了聚苯胺与 CoFe_2O_4 的结合方式为形成金属氧键[8]。CFP 的傅里叶红外光谱中各特征峰对应结构见表 1 所示。

Table 1. FTIR spectra of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI

表 1. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI 的傅里叶红外光谱

特征峰(cm^{-1})	对应结构
586	Fe-O 键
829	1, 4-二取代苯环 C-H 面外弯曲振动
1242	苯环 C-N 伸缩振动
1301	芳香环 C-N 伸缩振动(与苯环相连的仲胺)
1501	C=C 伸缩振动
1489	醌环 C=C 伸缩振动
1636	-NH 弯曲振动
3448	-OH 伸缩振动

3.1.3. TEM 分析

为了更深入地了解所制备的 CFP 纳米复合材料的形貌, 见图 3, 在四种不同倍率下进行了 TEM 和 HR-TEM 测试, 如图 3 可以发现不同尺寸分布的 CoFe_2O_4 很容易沉积在 PANI 基体上。在 CFP 的高分辨率 TEM 图像中, 沉积的 CoFe_2O_4 纳米颗粒的晶体结构由平面间 d 间距为 0.2538 nm 的清晰晶格条纹显示, 与体心立方 $\text{CoFe}_2\text{O}_4(311)$ 平面相对应见图 3(d)。

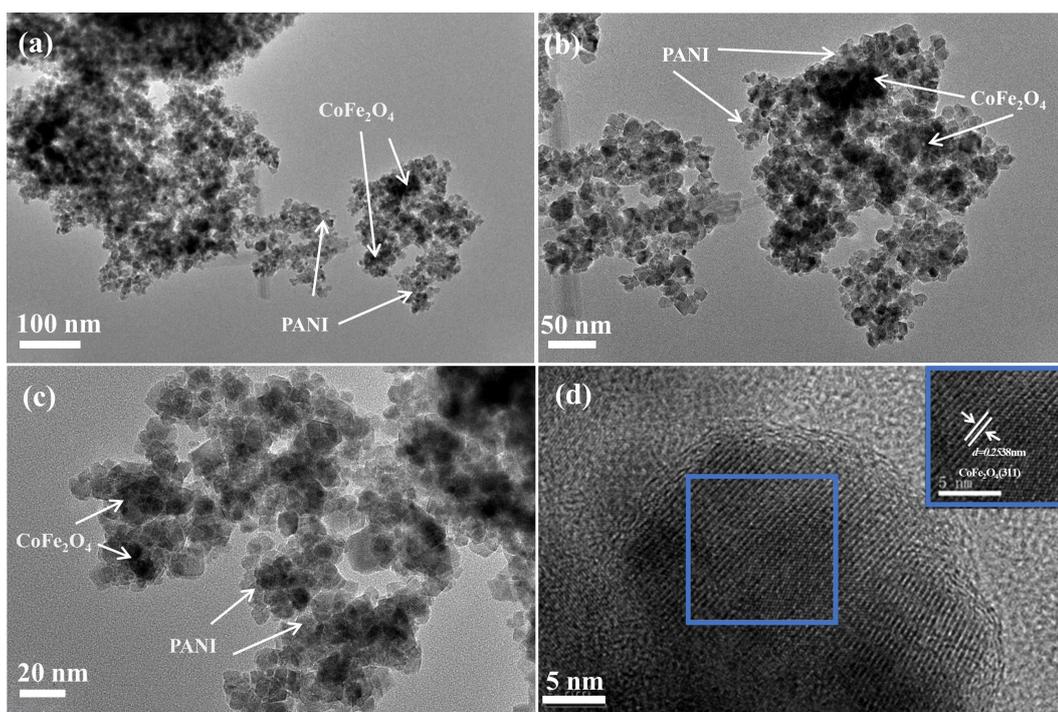


Figure 3. (a)~(c) TEM images of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI at three different magnifications, respectively, (d) HR-TEM image of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI

图 3. (a)~(c)分别为三种不同放大率下 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI 的 TEM 图像, (d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@$ PANI 的 HR-TEM 图像

3.1.4. VSM 分析

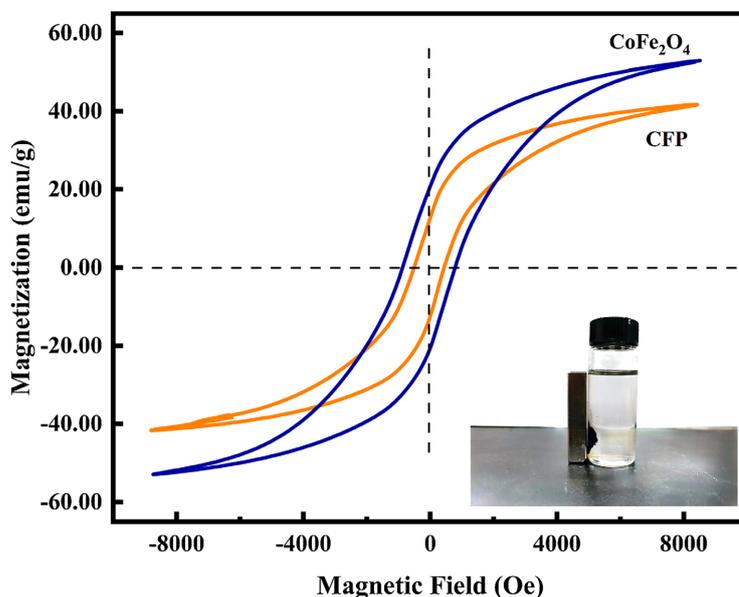


Figure 4. Magnetic hysteresis loops of CoFe₂O₄@PANI and CoFe₂O₄
图 4. CoFe₂O₄@PANI、CoFe₂O₄ 的磁滞回线

VSM 技术是获得材料磁化率及其磁滞回线的重要方法, 见图 4。从图 4 中可以看出, CoFe₂O₄ 和 CFP 的饱和磁化值分别为 51.8 emu/g 和 43.52 emu/g, 这可能因为 CoFe₂O₄ 中掺杂了 PANI, 使 CFP 饱和磁化值下降。不过, CFP 仍具有足够的磁响应性, 可以满足催化过程后磁分离的需要, 还对 CFP 纳米复合材料进行了磁分离测试, 如图 4 所示, 结果表明使用磁铁可在 30 s 内完成固液分离。

3.1.5. XPS 分析

为了更准确地确定 CFP 的化学成分, 使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析其表面化学性质, 见图 5。测量全谱如图 5(a)所示, CFP 中存在 Fe、Co、O、N 元素。根据 Fe 2p 光谱如图 4~8(b)所示, Fe 2p 光谱在 724.56 eV 和 711.11 eV 处的两个主峰, 分别归因于 CFP 中的 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2}, 相应的卫星峰位于 719.19 eV 处, 表明 CFP 表面无 Fe²⁺ 存在、有 Fe³⁺ 存在。如图 5(c), Co 2p 光谱具有位于 780.37 eV 和 796.20 eV 处的两个相互关联的主峰, 分别与 Co 2P_{3/2} 和 Co 2P_{1/2} 有关, 在 786.74 eV 和 802.3 eV 处有两个相应的卫星峰, 这是 CFP 表面有 Co²⁺ 存在、Co³⁺ 不存在的强有力证据[9]。如图 5(d), O 1s 峰位于 530.6 eV, 通过拟合, 可将其分为在 530.19 eV 处晶格氧的结合能以及在 531.83 eV 处的 H₂O 中 O 的结合能, 而 CoFe₂O₄ 作为 CFP 中晶格氧的来源[10], XPS 结果清楚地证实了 CoFe₂O₄ 在表面的形成, 这与 XRD、FT-IR 和 TEM 结果一致。

能谱中的碳和氮来源于 PANI 主链, PANI 结构的通式为[(-B-NH-B-NH-)Y(-B-N=Q=N-)1-Y]_x, 其中 B 代表苯型 C₆H₄ 环, Q 表示醌型的 C₆H₄ 环。通过亚胺固氮(=N-)的质子化, PANI 可以达到高导电状态, 也可以通过亚胺基固氮(-NH-)的氧化而达到高导电状态。X 射线光电子能谱作为定量评价聚苯胺各种本征氧化还原态的有用工具, 见图 6。如图 6(a), N 1s 光谱的主峰可以分解为四个峰线, -N=和-NH-所对应的峰分别位于 398.22 eV 和 399.20 eV, 在 400.33 eV、401.50 eV 位置, 氮的贡献可分别归因于带正电荷的氮化物——氧化胺和质子化亚胺的 N⁺使得催化剂表面带正电荷, 使得刚果红染料中的-SO₃ 基团和聚合物主链上带正电荷的氮之间存在静电相互作用[11]; C 1s 光谱具有在 284.80 eV 的 C-C/C-H 和 285.19

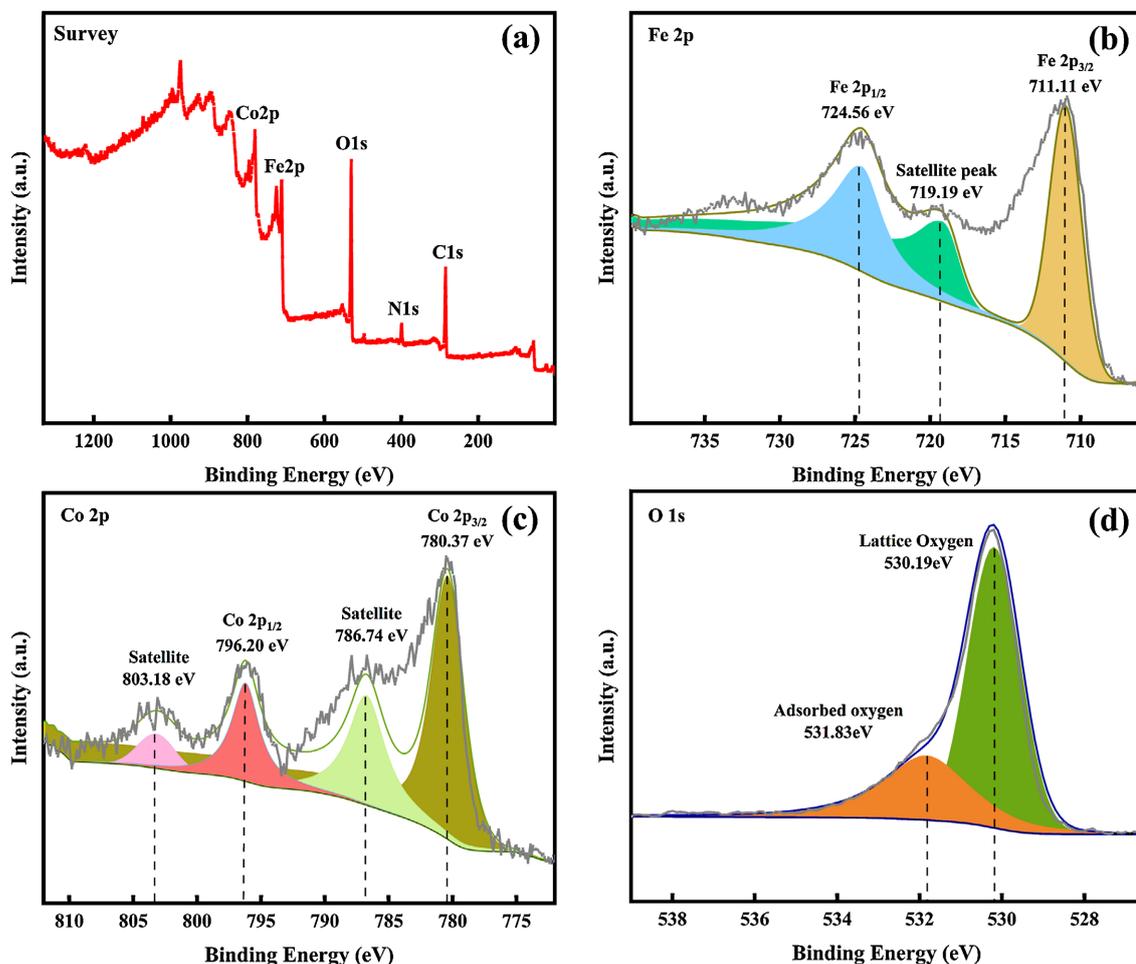


Figure 5. (a) XPS full spectrum of CoFe₂O₄@PANI, (b) XPS of Fe 2p in CoFe₂O₄@PANI, (c) XPS of Co 2p in CoFe₂O₄@PANI, (d) XPS of O 1s in CoFe₂O₄@PANI

图 5. (a) CoFe₂O₄@PANI 的 XPS 全谱, (b) CoFe₂O₄@PANI 中 Fe 2p 的 XPS, (c) CoFe₂O₄@PANI 中 Co 2p 的 XPS, (d) CoFe₂O₄@PANI 中 O 1s 的 XPS

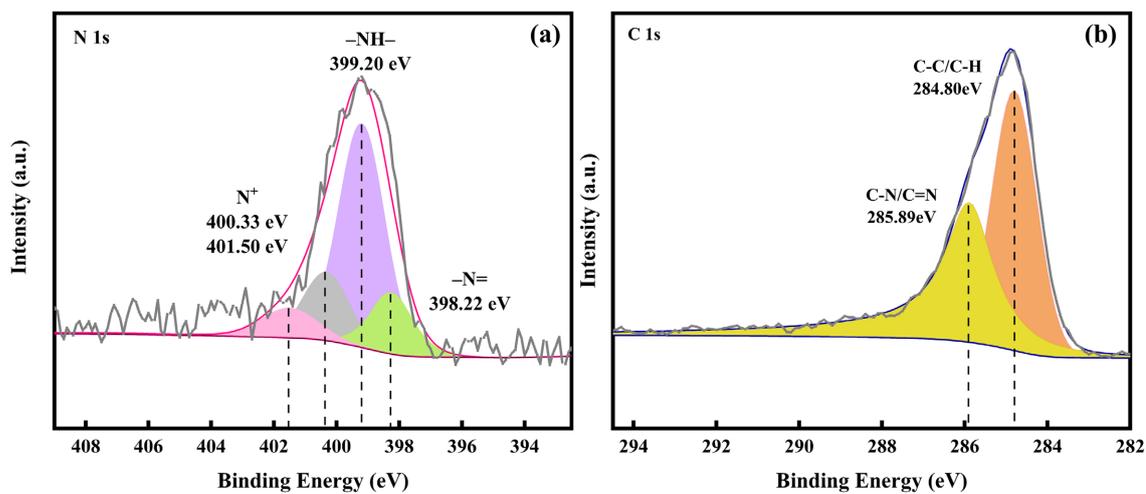


Figure 6. (a) XPS of N 1s in CoFe₂O₄@PANI, (b) XPS of C 1s in CoFe₂O₄@PANI

图 6. (a) CoFe₂O₄@PANI 中 N 1s 的 XPS, (b) CoFe₂O₄@PANI 中 C 1s 的 XPS

eV 的 C-N/C=N, 在 284.80 eV 处的第一组分被归因于聚合物的主链中的中性 C-C 和 C-H 键[12], 在 285.19 eV 处可以归因于与中性氮原子结合的 C-N 和 C=N, 这两个的强度相对较大[13]。XPS 光谱结果与 FTIR 一致, 表明 PANI 制备成功。

3.2. 铁酸钴基复合催化剂催化降解刚果红实验

3.2.1. 不同体系催化降解刚果红

为探究 CFP 的存在对于体系催化降解刚果红的影响, 分别进行了纯 PMS 降解 CR、纯 CFP 降解 CR 和 PMS/CFP 处理 CR 三体系, 如图 7(a)所示, 在 CR 浓度为 50 mg/L、溶液 pH=7、溶液用量为 200 mL、实验室温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 条件下, 三体系对于降解 CR 的效果有明显差异。在 15 min 时, 纯的 CFP 体系和纯 PMS 体系对于 CR 的去除率分别为 25.32%和 54.83%, 而 PMS/CFP 体系, 对于 CR 的去除率达到了 94.28%, 是纯 PMS 体系的 2 倍和纯 CFP 体系的 3 倍, 这表明 CFP 的存在能明显地促进 PMS 降解 CR。根据在不同体系中催化降解 CR 对比, 证明 CFP 催化 PMS 实现了对 CR 的高效率去除。催化机理上看, 可能通过三条路径实现: (1) 聚苯胺吸附作用; (2) CFP 催化 PMS 水解产生单线态氧、超氧自由基; (3) 吸附作用、自由基途径与非自由基途径的协同[14]。

3.2.2. 不同的 pH 环境下对 CFP 催化降解刚果红的影响

为了考察初始溶液 pH 对 CFP 催化活性的影响, 见图 7, 在催化剂用量为 0.20 g/L、氧化剂用量为 1 mM、CR 浓度为 50 mg/L、溶液用量为 200 mL、实验室温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 条件下进行催化降解, pH 设置的范围为 2~9, 如图 7(b)所示, pH=7 中性条件下时, 溶液中 CR 的去除率最高, 高达 99.82%。当溶液的 pH 趋于碱性, 即 pH 在 7~9 的范围时, 15 min 时 CR 的去除率也可达 96%。在 pH 进一步升高至 11 时, CR 的去除率仍有 86.54%。相比之下, 当溶液的 pH 趋于酸性时, 催化降解 CR 的效率明显下降, 且随着 pH 的降低, 催化降解效率逐渐降低, 但在 pH=2 时, 仍有 85.37%的去除率。因此, 在整个的酸碱环境中, CFP 催化剂仍能保持良好的催化活性, 对于酸碱的耐受能力较高, 在实际的工业污水处理中有着巨大的潜力。

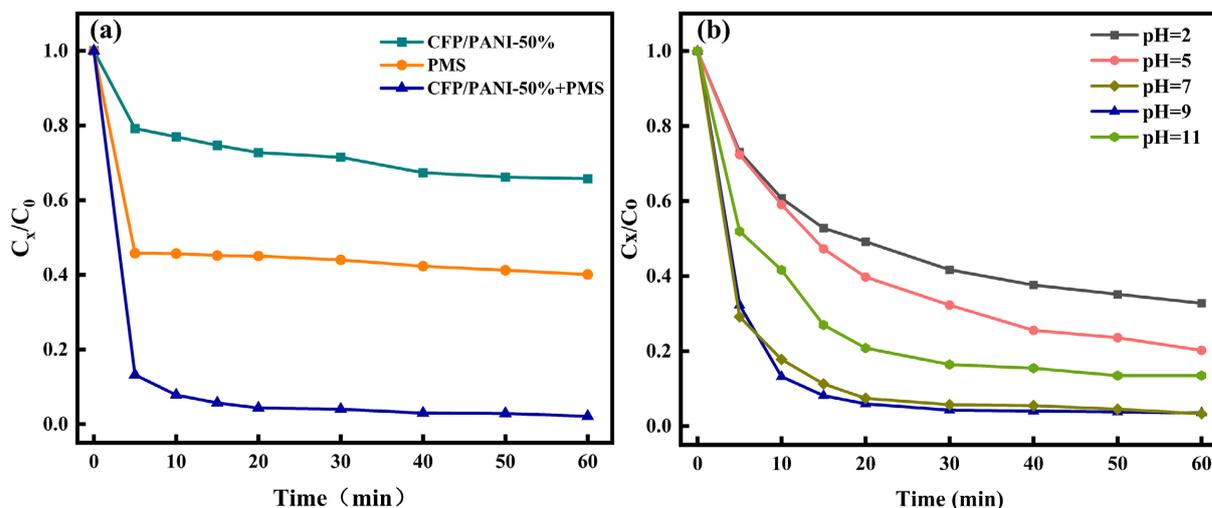


Figure 7. (a) Catalytic degradation of Congo red in different systems, (b) Catalytic degradation of Congo red by $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ within different pH solutions

图 7. (a) 不同体系下催化降解刚果红, (b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@PANI}$ 在不同 pH 溶液内催化降解刚果红

3.2.3. 不同的催化剂用量对催化降解刚果红的影响

探究了不同催化剂用量对催化降解 CR 效率的影响, 以寻求在保持高效降解的同时降低处理成本,

见图 8。CFP/PMS 体系中, 在氧化剂用量为 1 mM、CR 浓度为 50 mg/L、溶液用量为 200 mL、实验室温度 $T = 25^{\circ}\text{C}$ 条件下。研究了在 0.02~0.30 g/L 范围内 CFP 用量对催化降解 CR 的影响, 如图 8(a)所示, 随着 CFP 的投加量从 0.02 g/L 增加到 0.20 g/L, 溶液中 CR 的去除率从 78% 分别提高到 91.1%、95.3%、和 99.2%, 去除率随着催化剂的用量逐渐增加表明增加催化剂的投加量可以提高对 CR 的去除率, 这可能是因为催化剂用量的提高使得溶液中的催化活性中心增加, 加速了 PMS 产生 ROS 的效率, 产生更多的活性氧如 $^1\text{O}_2$ 、 O_2^- 等。而当催化剂在 0.20 g/L 的基础上继续提高投加量, CR 的去除率并没有持续增加, 这可能说明 0.20 g/L 的催化剂用量能够实现对溶液中 CR 的全部去除。故综合考虑 CFP 的性能表现及成本因素, 选择 0.20 g/L 的 CFP 为最佳投加量。

3.2.4. 氧化剂用量

由于 PMS 是 ROS 的主要氧化源, 因此 PMS 浓度在 CR 降解过程中起着重要作用。在 CFP/PMS 体系中, 催化剂用量 0.20 g/L、CR 浓度为 50 mg/L、溶液用量为 200 mL、实验室温度 $T = 25^{\circ}\text{C}$ 条件下。见图 8 探究了不同 PMS 浓度(如 0.0、0.125、0.25、0.5、1.0 和 2.5 mM)对降解的影响, 见图 8。如图 8(b)所示。随着 PMS 浓度从 0.0 mM 增加到 0.125、0.25、0.5 和 1.0 mM, 对 CR 的消除效率依次从 36.2% 提高到 89.8%、95.9%、98.2%、99.2%, 说明添加少量的 PMS 就能显著提高降解 CR 的效果。当 PMS 的浓度为 1.0 mM 时, CR 去除率最高。

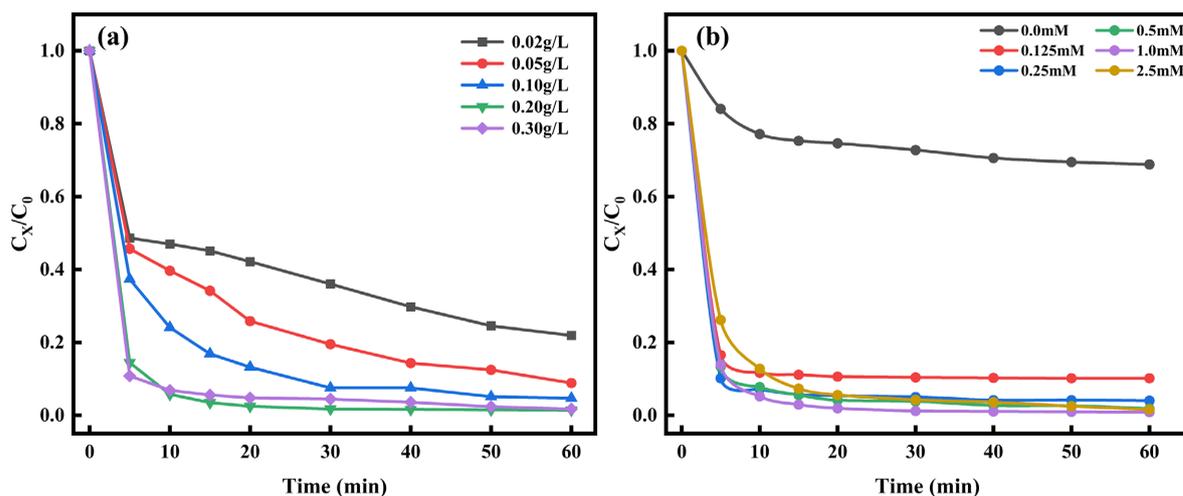


Figure 8. (a) Catalytic degradation of Congo red with different $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ dosages, (b) Catalytic degradation of Congo red with different PMS dosages

图 8. (a) 不同 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{PANI}$ 用量催化降解刚果红, (b) 不同 PMS 用量催化降解刚果

3.2.5. 共存阴离子

实际工业废水中不同无机离子的存在会对降解过程产生重大影响, 见图 9。为了研究它们对 CFP/PMS 系统中 CR 降解的影响, 选择了 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 Cl^- 作为共存阴离子。如图 9(a)所示, 在 CFP/PMS 体系中, 催化剂用量 0.20 g/L、氧化剂用量为 1 mM、CR 浓度为 50 mg/L、溶液用量为 200 mL、实验室温度 $T = 25^{\circ}\text{C}$ 条件下, 在溶液中添加 2.0 mM CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 Cl^- 后, 去除率分别从 99.2% 降至 95.5%、72.7%、96.4% 和 94.9%。结果显示, 不同的阴离子对降解过程产生不同程度的影响。其中, SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 Cl^- 对 CR 降解没有明显影响。 CO_3^{2-} 会阻碍催化过程, 阻碍催化过程的原因可能是 CO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 、 O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 生成氧化性较差的产物[15]。总之, 共存的无机阴离子对 CFP/PSM 系统的影响各不相同($\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$)。

3.2.6. 循环实验

为了证明 CFP 的持久催化活性，我们进行了五组连续的循环测试，见图 9。如图 9(b)所示，在催化剂使用了 5 个循环 300 min 后，CFP/PMS 系统对 CR 的去除率仍高达 73.8%，这表明 CFP 具有很高的可回收性。降解效率下降的主要原因是每次萃取和测量 CR 溶液的吸光度后，催化剂都会流失，此外，聚苯胺的吸附能力可能是有限的。

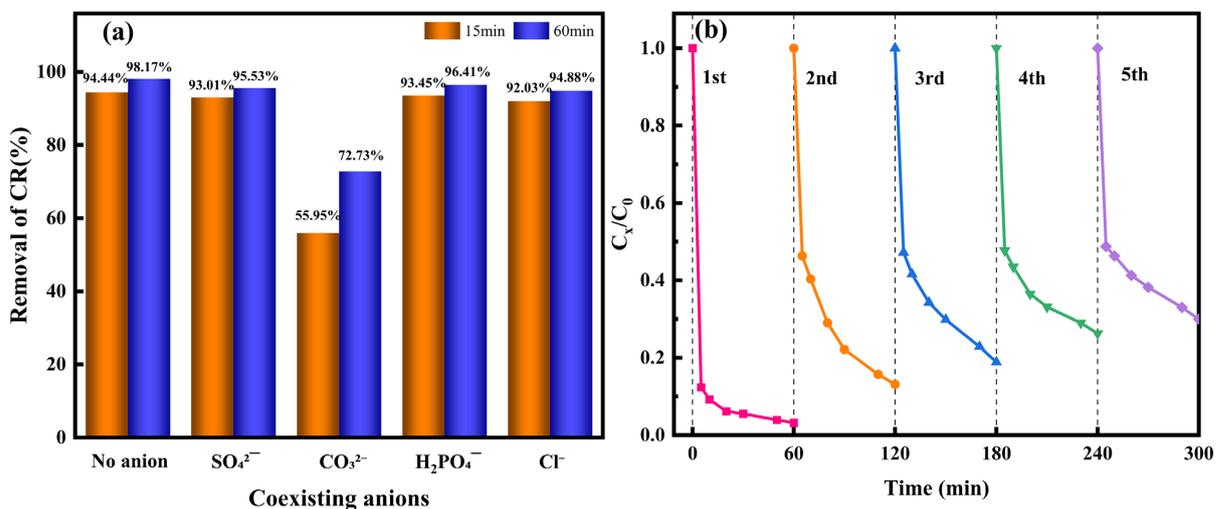


Figure 9. (a) Effect of different anions on the catalytic degradation of Congo red, (b) CoFe₂O₄@PANI cycling experiment
图 9. (a) 不同阴离子对催化降解刚果红的影响, (b) CoFe₂O₄@PANI 的循环实验

3.2.7. 自由基淬灭实验

ROS 包括 SO₄⁻、O₂⁻、¹O₂ 和 ·OH，在过硫酸盐活化过程中产生，主要负责对废水中的有机物进行降解。在 CFP/PMS 系统中，催化剂用量 0.20 g/L、氧化剂用量为 1 mM、CR 浓度为 50 mg/L、溶液用量为 200 mL、反应温度为 25°C 条件下，选择 MeOH、p-BQ、FFA 和 TBA 分别作为快速淬灭 SO₄⁻、O₂⁻、¹O₂ 和 ·OH 的清除剂，以确定它们对 CR 降解的相对贡献[16]，见图 10。如图 10 显示，分别添加 MeOH、

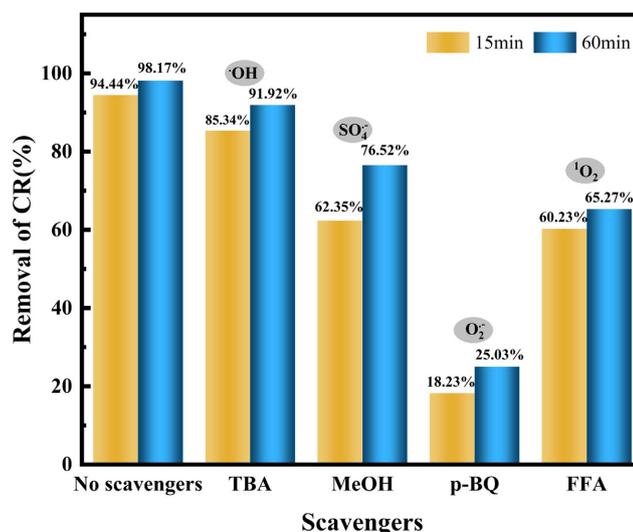


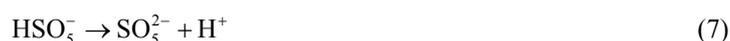
Figure 10. Radical trapping experiment of CoFe₂O₄@PANI
图 10. CoFe₂O₄@PANI 的自由基捕获实验

TBA、p-BQ 和 FFA 会导致去除率从 99.16% 下降到 91.9%、25.5%、65.3% 和 96.5%。结果表明， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 可能是催化氧化过程中的主要角色。

3.3. 机理分析

在 CFP/PMS 催化降解废水系统中， CoFe_2O_4 作为磁性介质及催化剂，PMS 作为自由基产生器，PANI 为 CoFe_2O_4 附近吸收高浓度的 CR 来促进 CR 的降解， CoFe_2O_4 作为催化剂催化 PMS 加速产生自由基的过程如公式(2-5) [17]，根据公式(2)和(3)， Co^{2+} 和 Fe^{3+} 活化 PMS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基，在公式(4)和(5)中， Co^{3+} 和 Fe^{2+} 活化 PMS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基。

反应过程中，CFP 接触到 PMS 分子， M^{2+} ($\text{M}=\text{Co}$ 和 Fe) 就会迅速与 PMS 反应生成 M^{3+} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(2、5))， M^{3+} 也会迅速活化 PMS，随后生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 M^{2+} (式(3、4))，原来 CFP 的金属表面羟基参与了 PMS 的活化。此外，PMS 可先分解为 SO_5^{2-} 和 H^+ (式(7))，然后生成的 SO_5^{2-} 可与 H_2O 反应生成 H_2O_2 (式(8))。同样，PMS 也可以直接与 H_2O 反应生成 H_2O_2 或一些 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式(9、10))，生成物也是生成 $^1\text{O}_2$ 的前体(式(11))。CR 最终被 CFP/PMS 体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 氧化。



4. 结论

通过水热法合成了具有高催化活性的磁性 CFP 催化剂，并探究了 CFP 活化 PMS 降解 CR 的性能，探讨了 CFP 活化 PMS 降解 CR 机理。主要结果如下：

与单独的 PMS 和单独的 CFP 相比，CFP/PMS 系统的催化性能明显提高。在最优的反应条件下，CR 降解效率达到 99.2%。

催化剂用量、氧化剂用量等均会影响 CFP 的催化效果，初始溶液的 pH 对降解 CR 的影响较小，这说明该催化剂具有较宽的适用范围。

CFP 的循环使用实验表明，反应 5 次后，降解效果仍保持 70% 以上。自由基淬灭实验表明， $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要参与了 CR 的降解。

基金项目

芜湖市科技计划项目(2023kx12)；国家自然科学基金(NO.52204082)。

参考文献

- [1] 孙金龙, 黄润秋. 全面推进美丽中国建设加快推进人与自然和谐共生的现代化[J]. 中国生态文明, 2024(1): 6-8.

- [2] Song, T., Kang, X., Guo, C., He, Z. and Ge, M. (2023) Recent Advances in Persulfate Activation by Magnetic Ferrite-Carbon Composites for Organic Contaminants Degradation: Role of Carbon Materials and Environmental Application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109087>
- [3] Peng, Y., Tang, H., Yao, B., Gao, X., Yang, X. and Zhou, Y. (2021) Activation of Peroxymonosulfate (PMS) by Spinel Ferrite and Their Composites in Degradation of Organic Pollutants: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **414**, Article ID: 128800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128800>
- [4] Das, M., Ray, P.G., Dhara, S. and Roy, S. (2022) Symbiotically Augmented Removal of Congo Red by Polyaniline/Cobalt Sulfide/Graphite Composites. *Materials Chemistry and Physics*, **278**, Article ID: 125487. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125487>
- [5] Doğan, D., Taş, R. and Can, M. (2020) Increasing Photocatalytic Stability and Photocatalytic Property of Polyaniline Conductive Polymer. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **44**, 1025-1037. <https://doi.org/10.1007/s40995-020-00922-3>
- [6] D. Bedre, M., Deshpande, R., Salimath, B. and Abbaraju, V. (2012) Preparation and Characterization of Polyaniline-Co₃O₄ Nanocomposites via Interfacial Polymerization. *American Journal of Materials Science*, **2**, 39-43. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120203.01>
- [7] Li, J., Li, S., Cao, Z., Zhao, Y., Wang, Q. and Cheng, H. (2023) Heterostructure CoFe₂O₄/Kaolinite Composite for Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride through Synergetic Photo-Fenton Reaction. *Applied Clay Science*, **244**, Article ID: 107102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107102>
- [8] Wang, L., Li, J., Ning, J., Hu, T., Wang, H., Zhang, Z., *et al.* (2023) Enhanced Degradation of Methyl Orange with CoFe₂O₄@Zeolite Catalyst as Peroxymonosulfate Activator: Performance and Mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, **38**, 469-476. <https://doi.org/10.15541/jim20220591>
- [9] Ma, N., Zhang, N., Gao, L., Yuan, R., Chen, H., Hou, X., *et al.* (2020) Removal of Diclofenac in Effluent of Sewage Treatment Plant by Photocatalytic Oxidation. *Water*, **12**, Article 2902. <https://doi.org/10.3390/w12102902>
- [10] Ma, J., Ding, N. and Liu, H. (2023) Research Progress in Photocatalytic Activated Persulfate Degradation of Antibiotics by Bismuth-Based Photocatalysts. *Separation and Purification Technology*, **324**, Article ID: 124628. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124628>
- [11] Li, H., Yang, Y., Li, X., Zhou, Z., Feng, J., Dai, Y., *et al.* (2022) Degradation of Sulfamethazine by Vacuum Ultraviolet-Activated Sulfate Radical-Advanced Oxidation: Efficacy, Mechanism and Influences of Water Constituents. *Separation and Purification Technology*, **282**, Article ID: 120058. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120058>
- [12] Majhi, D. and Patra, B.N. (2018) Preferential and Enhanced Adsorption of Dyes on Alum Doped Nanopolyaniline. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **63**, 3427-3437. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00312>
- [13] Bhaumik, M., McCrindle, R.I. and Maity, A. (2015) Enhanced Adsorptive Degradation of Congo Red in Aqueous Solutions Using Polyaniline/Fe⁰ Composite Nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, **260**, 716-729. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.014>
- [14] Golczak, S., Kancierzewska, A., Fahlman, M., Langer, K. and Langer, J. (2008) Comparative XPS Surface Study of Polyaniline Thin Films. *Solid State Ionics*, **179**, 2234-2239. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.08.004>
- [15] Xu, L., Ye, Z., Pan, Y., Zhang, Y., Gong, H., Mei, X., *et al.* (2023) Effect of Lignocellulosic Biomass Composition on the Performance of Biochar for the Activation of Peroxymonosulfate to Degrade Diclofenac. *Separation and Purification Technology*, **311**, Article ID: 123312. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123312>
- [16] He, Y., Qian, J., Wang, P., Wu, J., Lu, B., Tang, S., *et al.* (2022) Acceleration of Levofloxacin Degradation by Combination of Multiple Free Radicals via MoS₂ Anchored in Manganese Ferrite Doped Perovskite Activated PMS under Visible Light. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 133933. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133933>
- [17] Wang, L., Li, J., Jin, M., Wang, X., Xu, L., Oh, W., *et al.* (2024) Design of a Novel Magnetic Composite Catalyst with Highly Efficient Cobalt Circulation for Activating Peroxymonosulfate to Degrade Tetracycline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **134**, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.042>