



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202201078

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

姚宏嘉, 陈星, 张玉, 等. 生物炭负载 γ - MnO_2 纳米复合材料活化过一硫酸盐降解对氯苯酚的性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1833-1844. [YAO Hongjia, CHEN Xing, ZHANG Yu, et al. Performance and mechanism of biochar doped γ - MnO_2 nanocomposite activated peroxymonosulfate on 4-Chlorophenol degradation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1833-1844.]

生物炭负载 γ - MnO_2 纳米复合材料活化过一硫酸盐降解对氯苯酚的性能及机理

姚宏嘉¹, 陈星^{1,2}, 张玉², 刘彤¹, 崔康平^{1,✉}, 陈长斌³, 徐正江³

1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 3. 安徽省安庆市曙光化工股份有限公司, 安庆 246003

摘 要 采用水热法合成了 4 种不同晶相结构 MnO_2 及生物炭负载 γ - MnO_2 复合纳米材料, 并对其活化过硫酸盐 (PMS) 降解 4-CP 的性能进行了研究。采用 XRD、SEM、EDS 以及 XRF 等手段对不同复合纳米材料进行了表征分析, 发现仅有 γ - MnO_2 成功负载到生物炭材料表面形成 γ - MnO_2 @BC 复合纳米材料。在优化条件下, γ - MnO_2 @BC 活化 PMS 体系能在 20 min 内将 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对氯苯酚完全降解。 γ - MnO_2 @BC 对 H_2PO_4^- 之外的阴离子均表现出较强的抗干扰性。采用自由基捕获及电子自旋共振波谱 (ESR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段研究了该复合纳米材料活化 PMS 降解污染物的机理。结果表明, γ - MnO_2 @BC 活化 PMS 产生的活性氧物种为单线态氧, 并发现 Mn(III) 与 Mn(IV) 的比值是影响不同晶相二氧化锰催化性能的主要因素。

关键词 MnO_2 ; 晶相; 生物炭; 过一硫酸盐; 对氯苯酚降解

氯酚类化合物是广泛应用的工业原料与中间体, 其化学稳定性与高生物毒性已引起研究者的关注^[1]。自然界中的氯酚类化合物一方面来自于富含氯酚类工业废水的排放废水, 另一方面源自地球化学作用的自然合成^[2-3]。目前污水处理厂难以完全去除工业废水中的氯酚类化合物, 导致该类化合物随尾水进入环境, 危及人类及生态环境的健康。

高级氧化技术是去除氯酚类污染物的主要方法, 包括臭氧氧化、芬顿氧化、光催化氧化与过硫酸盐氧化等^[4]。SUNG 等利用臭氧氧化土壤中的氯酚^[5]。KUAN 等将 FeO_x 负载到 TiO_2 和 CuFe_2O_4 上, 再与紫外联用可产生羟基自由基, 从而实现对 4-CP 的去除^[6]。BARAKAT 等使用 Co(III) 掺杂 TiCl_4 与紫外联用实现 2-氯酚的去除^[7]。但以上方法存在制备工艺复杂、能耗高和有毒金属离子浸出等问题。Mn 作为代表性的过渡金属元素之一, 其生物毒性低、在自然界中分布广泛, 是一种天然和高活性的氧化剂^[8]。最常见的锰氧化物为二氧化锰晶体。有研究表明, 影响二氧化锰催化降解性能的可能因素有锰的平均氧化态 (Mn AOS)、三价锰元素的丰度等^[8-9]。然而截至目前, 并没有直接证据证明他们与 MnO_2 反应活性之间的关系。因此, 探究 MnO_2 反应活性的影响因素十分必要。但二氧化锰晶体易团聚导致催化活性位点减少, 在一定程度上降低了其催化活性。BC 掺杂过渡金

收稿日期: 2022-01-12; 录用日期: 2022-04-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC0408500); 安徽省科技重大专项 (201903a07020009, 202003a07020004); 合肥市自主创新政策“借转补”项目 (J2020K07)

第一作者: 姚宏嘉 (1995—), 男, 硕士研究生, yhjhfut@163.com; ✉通信作者: 崔康平 (1969—), 男, 博士, 教授, cuikangping@163.com

属可有效抑制金属离子浸出,并且BC原材料丰富、制备工艺简单、不存在二次污染^[10-12]。

本研究利用水热法将 γ - MnO_2 负载到BC表面,合成了 γ - MnO_2 @BC,且考察了其活化PMS对4-CP的氧化降解性能,此外,分析了BC对不同晶相二氧化锰结晶的影响,探讨了 γ - MnO_2 @BC活化PMS的机理和不同晶相二氧化锰催化性能差异的主要原因。

1 材料与方法

1.1 试剂

KMnO_4 、 MnSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KHSO_5 (PMS)、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (4-CP)、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 、 NaCl 、腐殖酸(HA)、 CH_3OH 、 CH_2Cl_2 、 NaSO_4 、 CF_3COOH 、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMP)均为分析级试剂,购买自上海阿拉丁生物科技有限公司。

1.2 材料制备方法

α - MnO_2 制备:将1.94 g KMnO_4 与0.845 g MnSO_4 在100 mL去离子水中充分溶解后,转移至反应釜中,在160 °C下反应12 h。 MnCO_3 @BC制备:待 KMnO_4 与 MnSO_4 充分溶解后加入2.46 g BC并搅拌均匀,制备方法与 α - MnO_2 相同。

软锰矿 MnO_2 制备:1.325 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.826 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 充分溶于40 mL去离子水后,转移至反应釜中,140 °C反应12 h。 $n\text{MnO}_x$ -1@BC制备:待 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 充分溶解后加入3.28 g BC并搅拌均匀,制备方法与软锰矿 MnO_2 相同。 $n\text{MnO}_x$ 中 n 与 x 为变量,1指代未定型锰氧化物1。

γ - MnO_2 制备:3.375 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,4.575 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在80 mL去离子水中搅拌30 min,随后转移至反应釜中,在90 °C下反应24 h。 γ - MnO_2 @BC制备:待 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 充分溶解后,将5 g BC加入到混合溶液中搅拌均匀,制备方法与 γ - MnO_2 相同。

δ - MnO_2 制备:0.948 g KMnO_4 溶解在去离子水中,然后将0.169 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入该溶液,混合搅拌30 min,转移至反应釜中在160 °C下反应12 h。 $n\text{MnO}_x$ -2@BC制备:将 KMnO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 充分溶解后加入2.87 g BC搅拌均匀,制备方法与 δ - MnO_2 相同(2指代未定型锰氧化物2)。

以上材料均在烘箱中60 °C下干燥12 h,生物炭的制备是以稻壳为原料,稻壳在惰性气体保护下500 °C反应4 h,升温速率为5 °C·min⁻¹。得到的黑色固体用研钵研磨至粉末状,过100目筛。过筛后的粉末分别用去离子水与乙醇洗涤5次,在烘箱中60 °C干燥12 h,并将收集到的粉末命名为生物炭(BC)。BC初始掺杂量以制备各晶相二氧化锰的原料中锰元素的含量为依据,以1:5为质量比设置。

在探究BC掺杂量对 γ - MnO_2 @BC催化性能的影响时,仅改变BC掺杂量,制备方法与 γ - MnO_2 相同。

1.3 实验方法

将10 mg 4-CP在烧杯中充分溶解,转移至1 L容量瓶中定容后,加入0.1537 g PMS,超声溶解后准确量取40 mL溶液,倒入装有24 mg催化剂的锥形瓶中(设置3个平行样),迅速转移至恒温水浴锅中振荡,水浴锅转速为160 r·min⁻¹。相应时间取出对应锥形瓶,用注射器吸取1 mL样品,使用0.22 μm 滤膜过滤到装有1 mL 1 mol·L⁻¹ NaN_3 的离心管中,冷藏保存。使用高效液相色谱(HPLC, Shimadzu, LC-20AT)检测反应前后4-CP的浓度(流动相中甲醇:三氟乙酸=70%:30%,检测波长279 nm,流速0.5 mL·min⁻¹,三氟乙酸为2 mL·L⁻¹)。在不同实验中4-CP浓度均为10 mg·L⁻¹,催化剂投加量和PMS浓度见表1。

1.4 表征方法

使用转靶X-射线衍射仪(XRD,日本理学D/MAX2500VL/PC)鉴定 MnO_2 晶相;使用X射线荧光光谱仪(XRF,日本岛津)分析各样品中主要元素的含量;使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM,

日本 Hitachi 公司) 观察各晶型二氧化锰形态和生物炭表面二氧化锰的负载情况; 使用高分辨场发射扫描电子显微镜 (EDS, 日本 Hitachi 公司) 映射锰、氧、炭的元素分布; 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250Xi) 分析样品中 Mn(III) 与 Mn(IV) 的含量; 使用电子自旋共振 (ESR/EPR, JEOL JES-FA200 ESR) 鉴定活性氧物种。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

1) XRD 分析。如图 1 所示, α - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 和软锰矿 MnO_2 XRD 衍射峰的位置与 α - MnO_2 、 γ - MnO_2 和 δ - MnO_2 JCPDS 卡片中衍射峰的位置匹配。 α - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 和软锰矿 MnO_2 对应的 JCPDS 卡片号分别为 44-0141, 14-0644, 80-1098 和 72-1984^[13]。上述结果表明, 利用水热法能够合成这 4 种晶相二氧化锰。图 1(b) 为 4 种二氧化锰掺杂 BC 后合成的催化剂。如图 1(b) 所示, 掺杂 BC 后分别合成了 MnCO_3 @BC、 $n\text{MnO}_x$ -1@BC、 $n\text{MnO}_x$ -2@BC 与对应晶相二氧化锰的衍射峰发生改变, 但合成的 γ - MnO_2 @BC 与 γ - MnO_2 具有相同的衍射峰。这说明本实验已成功合成 γ - MnO_2 @BC。

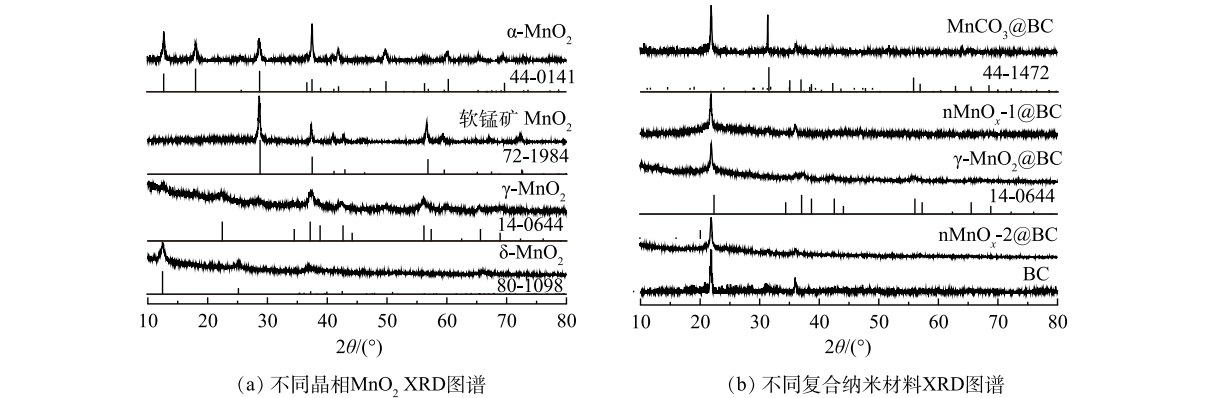
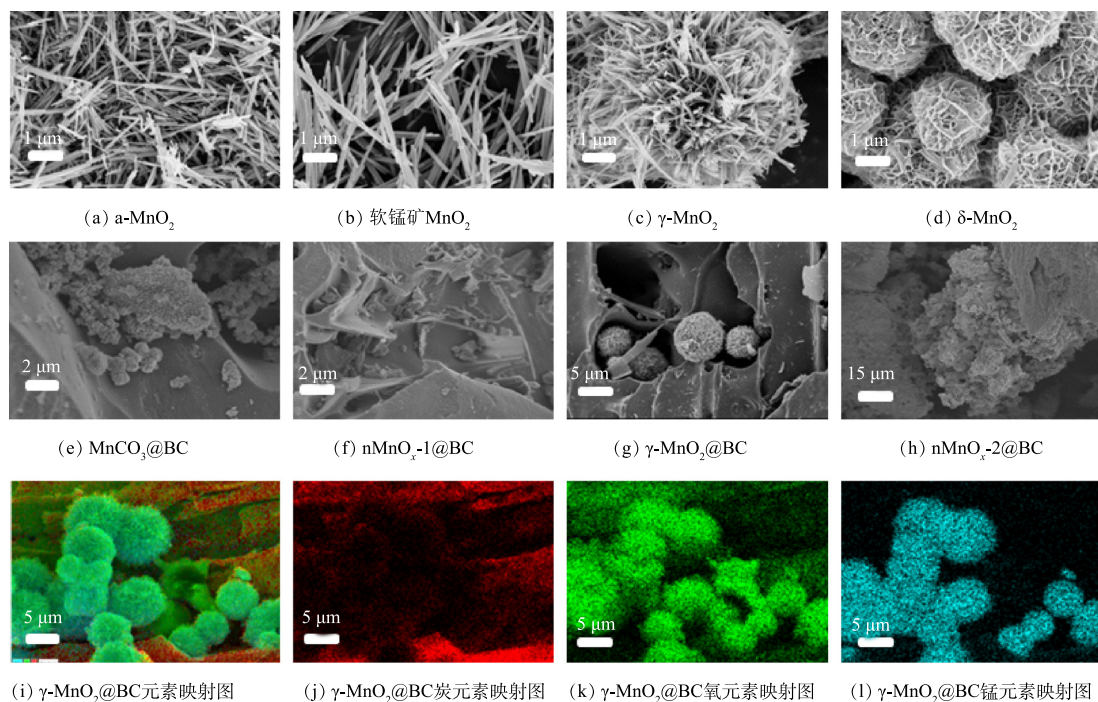
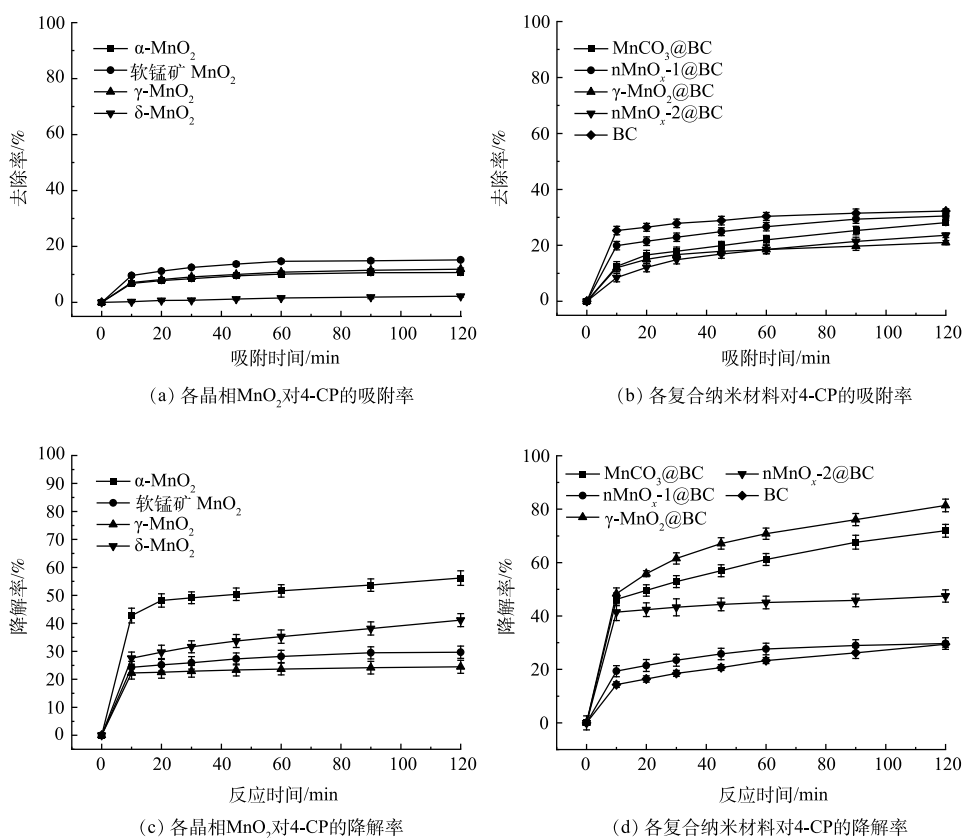


图 1 各材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of each material

2) SEM 表征。利用 SEM 观察各晶相结构二氧化锰和复合纳米材料的微观形貌。由图 2(a) 与图 2(b) 可以看出, α - MnO_2 和软锰矿 MnO_2 呈棒状或纤维状。 γ - MnO_2 为海胆状 (图 2(c)), δ - MnO_2 为层状 (图 2(d))。 MnCO_3 和 $n\text{MnO}_x$ -2 为絮状物附着在 BC 表面 (图 2(e), 图 2(h))。由图 2(f) 可见, $n\text{MnO}_x$ -1 表面较为光滑, 几乎没有可见的锰氧化物附着在 BC 的表面和破损部位。XRF 分析结果也表明该材料中 Mn 含量仅为 0.57%。而由图 2(g) 可见, BC 孔洞处形成了海胆状的 γ - MnO_2 。这说明 γ - MnO_2 能够附着在 BC 表面。EDS 实验结果表明, Mn、O、C 元素均匀分布在 γ - MnO_2 @BC 表面。

2.2 4-CP 的催化降解

1) 材料筛选实验。不同材料对 4-CP 的去除率如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 掺杂 BC 后各复合纳米材料对 4-CP 的去除率均得到提升, 其中 BC 对 4-CP 的去除率最高 (32.28%)。不同晶相二氧化锰和 4 种复合纳米材料活化 PMS 对 4-CP 的降解效果如图 3(c) 和图 3(d) 所示。由图 3(c) 可见, α - MnO_2 降解率最高 (58.86%)。这可能得益于 α - MnO_2 大孔径隧道, 为 PMS 的活化提供了较多的活性位点^[13]。

图2 各材料SEM图和 γ - MnO_2 @BC的EDS图Fig. 2 SEM images of each material and EDS of γ - MnO_2 @BC

注: 4-CP质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS浓度 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂掺杂量 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图3 各材料对4-CP的吸附率与各材料活化PMS对4-CP的降解率

Fig. 3 Adsorption rate of 4-CP on each material and degradation rate of 4-CP by each material activated PMS

由图 3(d) 可见, γ -MnO₂@BC 活化 PMS 对 4-CP 的降解率最高, 达到 81.48%。MnCO₃@BC、 n MnO_x-1@BC、 n MnO_x-2@BC 活化 PMS 对 4-CP 的降解率分别为 71.92%、29.4%、29.68%, BC 在相同条件下对 4-CP 的降解率仅为 32.72%。通过对上述 8 种材料吸附率与降解率的对比可以发现, 这些材料均能够在不同程度上活化 PMS 从而降解 4-CP。而 γ -MnO₂@BC 活化 PMS 对 4-CP 的降解率最高, 并且仅有 γ -MnO₂ 能够负载在 BC 表面, 因此, 选定 γ -MnO₂@BC 进行后续的实验研究。

2) BC 掺杂量对 γ -MnO₂@BC 降解 4-CP 效率的影响。如图 4 所示, 在 0.75~7.5 g 内, 随着 BC 掺杂量的减少, 4-CP 的降解率逐渐提高。当 BC 的掺杂量为 0.75 g 时, 4-CP 降解率最高; 但 BC 的掺杂量小于 0.75 g 时, 4-CP 的降解率逐渐下降。因此, 确定 0.75 g BC 为最佳掺杂量。在 γ -MnO₂@0.75BC 的用量为 0.6 g·L⁻¹、PMS 浓度为 0.5 mmol·L⁻¹ 时, 10 mg·L⁻¹ 4-CP 可在 20 min 内完全降解。以下实验中使用的催化剂均为 γ -MnO₂@0.75BC, 故将其简称为 γ -MnO₂@BC。

如表 2 所示, 在各晶相的 MnO₂ 中掺杂 BC 后, 其中的锰元素含量均有所下降。以 γ -MnO₂ 为例, 未掺杂 BC 时 Mn 元素含量高达 86.43%, 但 4-CP 降解率在 120 min 时仅为 24.48%。经过调整 BC 掺杂量后 γ -MnO₂@BC 中 Mn 元素含量虽然仅为 42.59%, 但在相同条件下能够在 20 min 时完全去除 4-CP。因此, BC 与 γ -MnO₂ 两者之间存在着良好的协同反应。

3) 单因素实验。如图 5(a) 所示, 虽然 γ -MnO₂@BC 掺杂量逐渐减少, 但 γ -MnO₂@BC 依然表现出良好的降解效果。当催化剂掺杂量为 0.2 g·L⁻¹ 时, 60 min 时 4-CP 的降解率依然达到 100%。因此, 在后续的实验中选择催化剂质量浓度为 0.2 g·L⁻¹。如图 5(b) 所示, 随着 PMS 浓度的增加, 反应速率也逐渐增加。这是因为 PMS 浓度的提高增加了活性反应物种的产生量, 加快了污染物的降解。从缩短反应时间的角度考虑, 最佳 PMS 浓度为 1 mmol·L⁻¹。

如图 6(a) 所示, 当反应温度为 45 ℃, 4-CP 的降解率在 30 min 时可接近 100%; 当温度降低到 15 ℃ 时, 降解率下降并不明显, 40 min 时降解率为 97.2%。可见, 污染物的去除速率会随着温度升高而增加, 但温度过高将会影响 PMS 的稳定性, 同时还会增加能耗。因此, 25 ℃ 为合适的反应温度。

有研究^[13-15]表明, 当 pH 在 5~9 时, 催化剂活化 PMS 降解污染物的效率随 pH 的增加而增加。在酸性条件下, 大量的氢离子与 O—O 键形成氢键, 从而抑制生物炭基催化剂对 PMS 的活化效率^[16]。但当 pH 大于 9 时, 产生大量 SO₅²⁻, 从而影响污染物的降解效率^[14]; 当 pH 在 8.5 左右时, 有利于 HSO₅⁻向 SO₅²⁻的转化, 促进产生更多的单线态氧^[17]。本研究考察了 pH 为 3~11 时反应体系对 4-CP

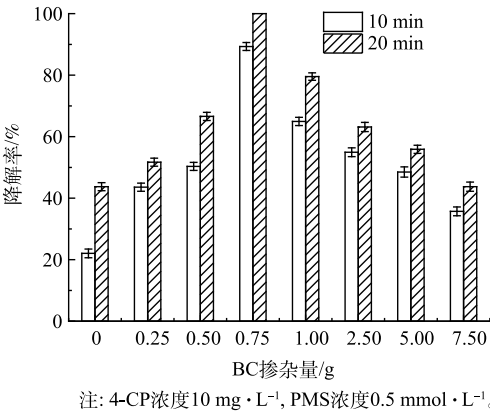


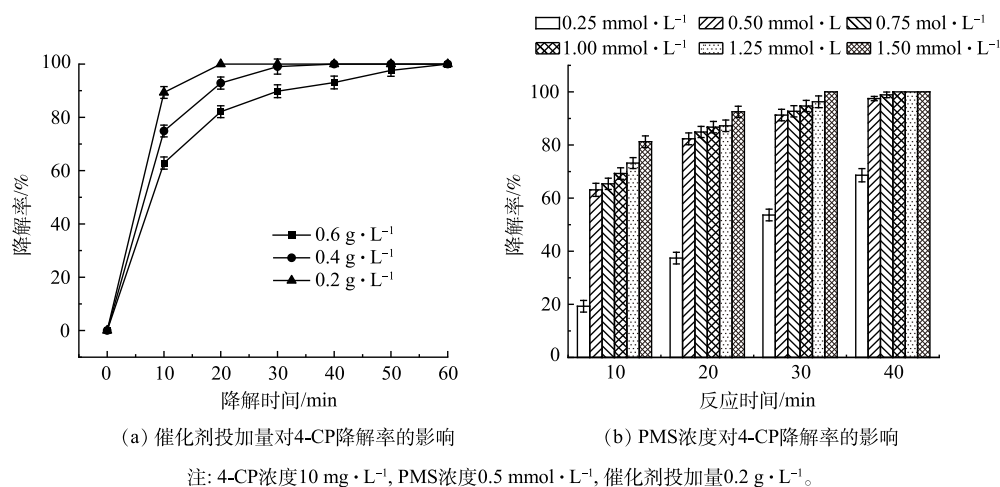
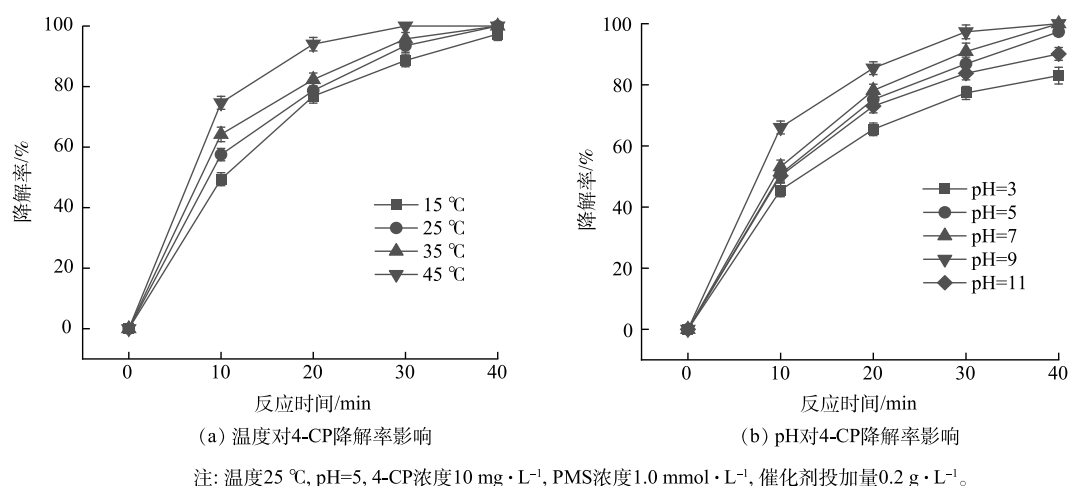
图 4 BC 掺杂量对 γ -MnO₂@BC 活化 PMS 降解 4-CP 的影响

Fig. 4 Effect of BC doping on degradation of 4-CP by γ -MnO₂@BC activated PMS

表 2 不同材料的主要元素含量

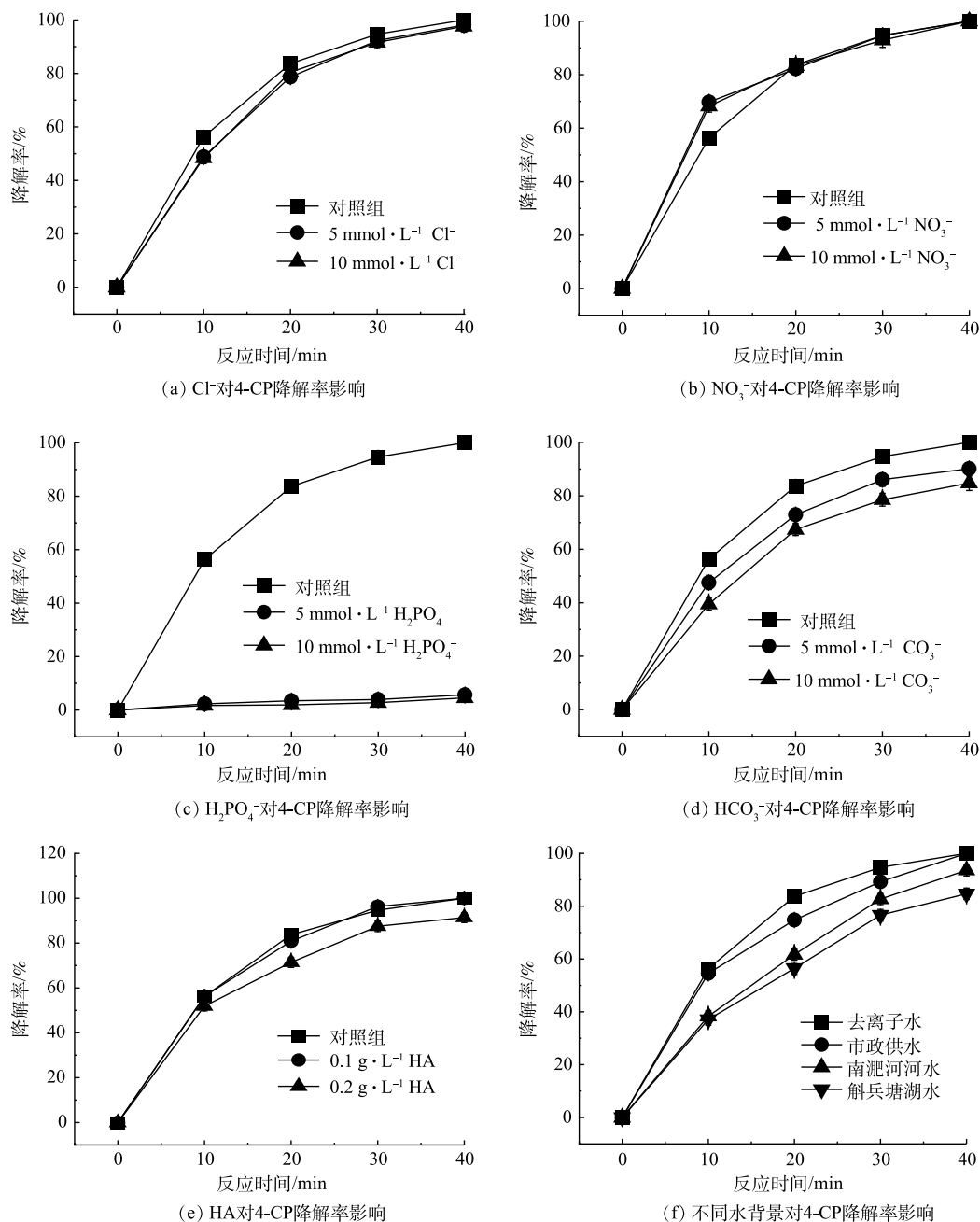
Table 2 Contents of main elements in different materials

材料	Mn	C	O	K	Si	其他
α -MnO ₂	77.14	0.86	10.08	9.41	0.49	2.02
软锰矿 MnO ₂	81.01	0.47	17.16	0	0.32	1.04
γ -MnO ₂	86.43	0.43	11.38	0	0.13	1.63
δ -MnO ₂	70.54	0.53	15.35	11.74	0.77	1.07
MnCO ₃ @BC	49.16	7.72	11.78	3.33	26.48	1.53
n MnO _x -1@BC	0.57	31.22	17.13	1.38	46.46	3.42
γ -MnO ₂ @BC	42.59	11.16	10.6	0.85	32.5	2.3
n MnO _x -2@BC	27.1	17.99	12.44	3.02	37.52	1.93

图5 催化剂投加量和PMS浓度对 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}$ 活化PMS降解4-CP的影响Fig. 5 Effects of catalyst dosage and PMS concentration on 4-CP degradation by $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}$ activated PMS图6 不同温度和pH对 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}$ 活化PMS降解4-CP的影响Fig. 6 Effects of different temperature and pH on 4-CP degradation by $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}$ activated PMS

的降解率(图6(b))。当pH为9时4-CP的降解率最高,其次是pH为7时。因此, $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}/\text{PMS}$ 体系的最佳pH为7~9。但 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}/\text{PMS}$ 体系在pH=3或pH=11时依然表现出较高的降解率,这说明该体系应用时pH范围较宽。

如图7所示,在 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@BC}/\text{PMS}$ 体系中加入 NaCl 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 KH_2PO_4 和腐殖酸(HA)。除 H_2PO_4^- 几乎淬灭了反应外,其他阴离子和HA对体系影响较小, NO_3^- 甚至在一定程度上促进了反应。氯离子是硫酸根自由基和羟基自由基的清除剂,可消耗硫酸根自由基和羟基自由基并产生 Cl^- 和 HOCl^- ,但当活性氧物种以非自由基为主时,氯离子对反应体系的影响可以忽略^[9,15,18]。如图7(a)~图7(b)所示,当反应体系中含有 Cl^- 时,前20 min降低了反应速率,而当反应体系中含有 NO_3^- 时前20 min则提升了反应速率。这在一定程度上表明该体系并不是羟基自由基主导的反应体系。 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 能淬灭硫酸自由基和羟基自由基,分别生成碳酸氢盐自由基和磷酸二氢自由基,但其氧化电位低于硫酸自由基和羟基自由基,从而抑制反应的进行^[3,19]。反应体系中 HCO_3^- 的加入量会影响体系的pH。但大多数情况下 HCO_3^- 和 H_2PO_4^- 仍对反应体系起到抑制作用^[16]。如图7(c)~



注: 4-CP质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 25°C , $\text{pH}=5$, 4-CP质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS浓度 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图7 共存离子、HA、不同水背景对 γ - MnO_2 @BC活化PMS降解4-CP的影响

Fig. 7 Effects of coexisting ions, HA and different water backgrounds on 4-CP degradation by γ - MnO_2 @BC activated PMS

图7(d), H_2PO_4^- 对反应体系影响较大, 几乎淬灭了降解反应, 随着 HCO_3^- 浓度的提升降解速率也随之降低, 当 HCO_3^- 为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时4-CP的降解率依然可达到84.75%。如图7(e)所示, HA的投加量分别为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, γ - MnO_2 @BC/PMS体系对4-CP的降解率分别为91%和91.4%。

采用去离子水、南淝河水、城市供水和斛兵塘水研究不同水质对催化剂降解4-CP的影响, 以模拟实际应用场景。斛兵塘水与南淝河河水水质指标见表3, 水背景对反应体系降解4-CP效率的影响见图7(f)。斛兵塘水对系统的影响较大, 这可能是因为底泥中释放的微量的磷溶解, 可抑制 γ -

MnO₂@BC/PMS体系对4-CP的降解,使4-CP降解率下降到84.66%。河水对降解有轻微的抑制作用,可能是生物炭吸附了溶解在河水中的大分子物质,覆盖了催化剂表面的活性反应位点,从而使4-CP的降解率下降至93.64%,也可能受微量的磷元素的影响导致4-CP的降解效率降低。

通过3次重复实验对 γ -MnO₂@BC/PMS降解4-CP的稳定性进行了研究。如图8,4-CP降解率分别为100%,86.1%,75.1%。降解效率随着反应次数的增加而逐渐降低,这可能是由于中间产物覆盖了反应的活性位点导致降解效率降低,但经3次重复利用后依然表现出了较高的降解效率。另一方面,MnO₂活化PMS降解4-CP的能力与Mn(III)/Mn(IV)的比例有关,反应后Mn(III)/Mn(IV)的比值增大也是导致 γ -MnO₂@BC催化降解效率的降低主要原因之一。

2.3 机理分析

1) XPS分析。为探究 γ -MnO₂@BC反应前后不同价态Mn含量的变化,利用XPS对不同晶相中Mn2p轨道进行了分析。因为Mn2p_{1/2}曲线受卫星区域的混合价效应影响较大^[20],所以仅对Mn2p_{3/2}曲线进行分峰拟合。如图9所示,各峰对应的结合能可匹配出相应锰元素的价态,其中Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)对应键能分别为640.7~641.7、641.7~642.4和642.4~643.4 eV,各峰对应的面积可计算该价态锰的含量^[20-21]。经计算,4种晶相二氧化锰中Mn(III)与Mn(IV)的比值分别为 α -MnO₂(1.2)< δ -MnO₂(1.21)<软锰矿MnO₂(1.22)< γ -MnO₂(1.31)。但由图3(a)可见,在120 min时4种晶相二氧化锰对4-CP降解率为 α -MnO₂> δ -MnO₂>软锰矿MnO₂> γ -MnO₂。这与Mn(III)与Mn(IV)比值变化趋势正好相反。而 γ -MnO₂@BC中Mn(III)与Mn(IV)比值为1.21比 γ -MnO₂(1.31)低,但对4-CP去除效率相较于 γ -MnO₂显著提高。并且 γ -MnO₂@BC反应后Mn(III)与Mn(IV)比值增加到了1.61,在重复使用中催化能呈现了下降趋势。因此,MnO₂催化降解效率与Mn(III)与Mn(IV)比值为反比。

如图9(e)和图9(f)所示,反应前Mn(III)和Mn(IV)含量分别为40.78%和33.72%;反应后含量分别为43.87%和27.29%,所以推测锰在反应中获得电子,起到了氧化剂的作用。BC提升了催化剂的电子转移能力,较好的提高了 γ -MnO₂@BC的催化性能。

为了探究不同晶相MnO₂中Mn AOS与二氧化锰催化活性直接的关系,还利用XPS检测了各材料中Mn3s轨道,因为Mn3s轨道对Mn AOS非常敏感。Mn AOS可依据 $AOS = 8.95 - 1.13\Delta E_s$ ^[25]计算(ΔE_s 为Mn3s轨道主峰与卫星峰的键能差)。如图10所示,计算得出: α -MnO₂(3.77 eV)、 β -MnO₂(4.18 eV)、 γ -MnO₂(4.12 eV)、 δ -MnO₂(3.57 eV)、 γ -MnO₂@BC反应前(3.92 eV)、 γ -MnO₂@BC反应后(3.71 eV)。如图3(a)所示, α -MnO₂(3.77 eV)> δ -MnO₂(3.57 eV)> β -MnO₂(4.18 eV)> γ -MnO₂(4.12 eV)。不难发现Mn AOS偏低,MnO₂的催化性能越好,但 γ -MnO₂@BC反应前Mn AOS(3.92 eV)大于 γ -MnO₂@BC反应后Mn AOS(3.71 eV),与之前结论似乎矛盾,所以Mn AOS与催化降解速率之间并无线性关系。但催化剂反应后Mn AOS的降低验证了该催化剂中 γ -MnO₂起到了吸收电子的作用。

2) 活性氧物种的确定及分析。为了确定本研究中 γ -MnO₂@BC/PMS体系对4-CP的降解机制,

表3 水质指标

Table 3 Water quality parameters

水样	TP/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	pH	氨氮/(mg·L ⁻¹)
斛兵塘湖水	0.110	78.3	7.55	0.066
南淝河河水	0.038	91.3	7.3	0.262

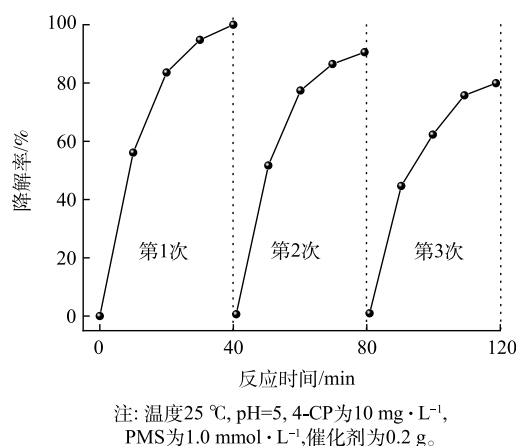


图8 γ -MnO₂@BC活化PMS体系的重复利用性

Fig. 8 Reusability of γ -MnO₂@BC activated PMS system

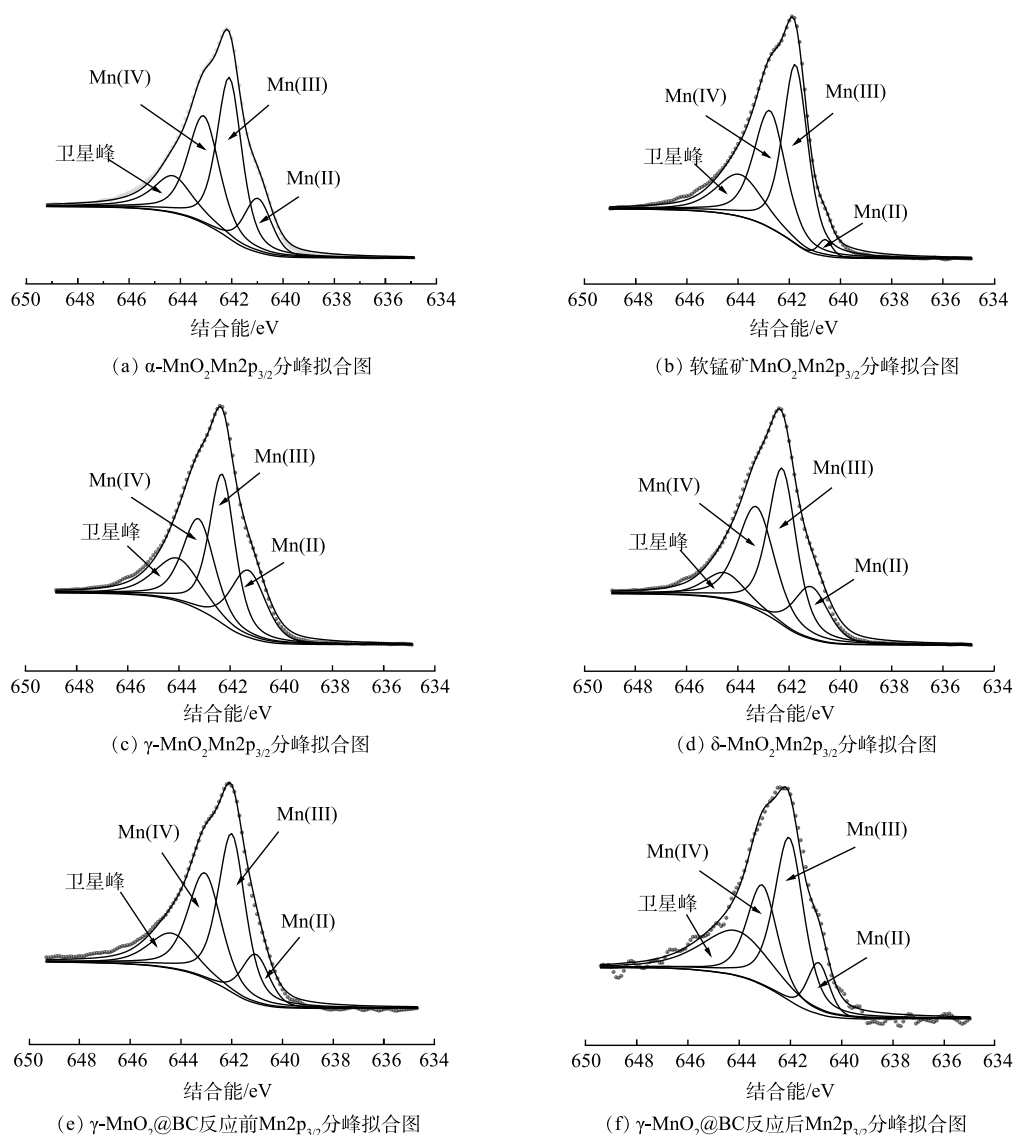


图 9 不同晶相二氧化锰和 γ - MnO_2 @BC 反应前后 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 曲线分析

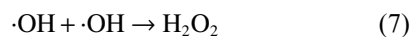
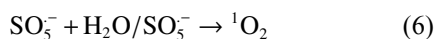
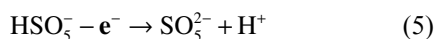
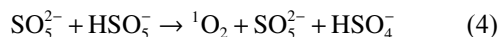
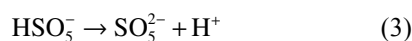
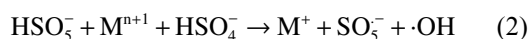
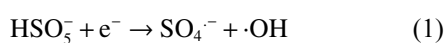
Fig. 9 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS curves of different crystalline phases manganese and γ - MnO_2 @BC before and after the reaction

使用 TEMP 和 DMPO 作为自由基捕获剂, 采用自旋捕获电子顺磁共振光谱 (ESR) 鉴定降解体系中的活性物种。如图 11(a) 所示, 当使用 TEMP 作为电子自旋捕获剂时, 产生了较强的 TEMP(O(1:1:1)) 信号, 而在未添加 γ - MnO_2 @BC 的情况下均未产生信号。如图 11(b) 所示, 以 DMPO 为自旋捕获剂时, DMPO+ γ - MnO_2 @BC 检测出 7 个峰, 其峰强比为 1:2:1:2:1:2:1。这归因于氧化的 DMPO (DMPO-X)。在 DMPO+BC 体系中也检测到相同的峰, 但 BC 活化 PMS 对 4-CP 的降解率仅为 32.72%, 比 BC 吸附 4-CP 的去除率仅提升了 0.44%。而在相同条件下 γ - MnO_2 @BC 在 20 min 时对 4-CP 降解率接近 100%。有研究表明, 氯离子是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[17-18], 而硝酸根离子会促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生^[22]。如图 7(b) 所示, 在氯离子共存时, 前 20 min 4-CP 降解率低于对照组; 如图 7(d) 所示, 在硝酸根离子共存时, 前 20 min 4-CP 降解率高于对照组, 而两者在 40 min 时对 4-CP 的降解率均达到 100%。

综上所述, 使用 TEMP 作为单线态氧捕获剂时, γ - MnO_2 @BC+PMS 体系产生了较强的信号;

而使用 DMPO 捕获羟基自由基时, γ - MnO_2 @BC+PMS 信号强度与 BC+PMS 类似。因此, 该体系是以单线态氧为主导的非自由基氧化体系。

3) 可能的降解机理。生物炭可作为电子传递的桥梁, 还可以吸附污染物缩短污染物与催化剂之间的反应距离。据报道, 当生物炭在反应时贡献电子, 可产生 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ (式 (1)~式 (2))。当生物炭在反应时吸收电子时会产生 $^1\text{O}_2$ (式 (3)~式 (6))^[17]。



如图 11(b) 所示, 以 DMPO 为电子自旋捕获剂捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 时 γ - MnO_2 @BC+PMS 与 BC+PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 信号的强度差异并不显著, 而以 TEMP 为电子自旋捕获剂捕获 γ - MnO_2 @BC/PMS 体系产生的单线态氧时, 出现了较为明显的三重峰, 如图 11(a) 所示。结合图 3(b) 中 BC 活化 PMS 对 4-CP 的降解率 (120 min 时为 32.72%) 来看, γ - MnO_2 @BC/PMS 是以单线态氧为主导的反应体系。基于 γ - MnO_2 @BC/PMS 体系反应前后 Mn2P 3/2 和活性组分分析结果, 得出以下 2 点结论: 1) 在该体系中, 生物炭不仅可作为电子受体, 而且可通过吸附污染物缩短催化剂与污染物之间的距离, 生物炭的破损位点为 γ - MnO_2 提供了负载位点, 同时抑制了金属锰离子的浸出; 2) 负载在 BC 上的 γ - MnO_2 中 Mn(III) 与 Mn(IV) 的比值由反应前的 1.21 升高至反应后的 1.61, γ - MnO_2 @BC 作为氧化剂可催化氧化 4-CP。综上所述, 推测 γ - MnO_2 @BC 活化 PMS 产生单线态氧降解 4-CP 的可能机理如式 (8)~式 (11) 所示。

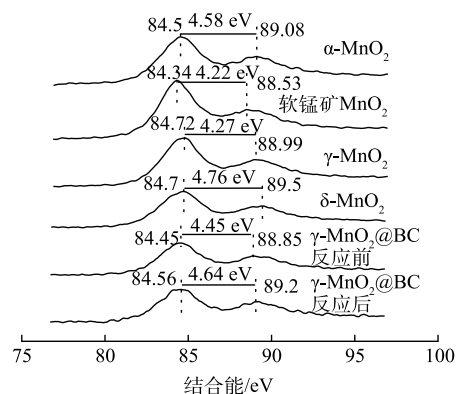
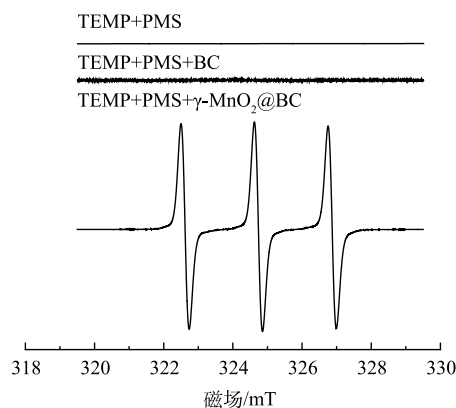
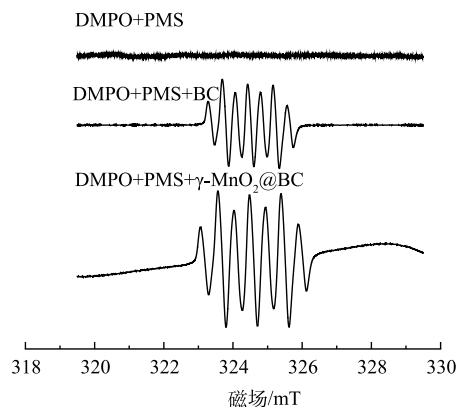


图 10 不同晶相二氧化锰和 γ - MnO_2 @BC 反应前和反应后 Mn3s 轨道分析

Fig. 10 Mn3s orbital of different crystalline phases manganese and γ - MnO_2 @BC before and after the reaction



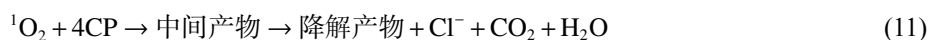
(a) 自旋共振信号TEMP- $^1\text{O}_2$



(b) 自旋共振信号DMPO- $\cdot\text{OH}$

图 11 γ - MnO_2 @BC 的电子自旋共振

Fig. 11 ESR spectra of γ - MnO_2 @BC



当 γ -MnO₂@BC得到电子, PMS失去电子时, 产生单线态氧与4-CP反应, 实现4-CP的去除, 该反应过程占主导地位。 γ -MnO₂@BC也会失去电子, 当PMS得到电子时会产生羟基自由基。

3 结论

1) γ -MnO₂@BC活化PMS体系对4-CP的降解效率最高, 当BC掺杂量为0.75 g时, γ -MnO₂@BC的降解率有较大提升。当pH为5~9、催化剂掺杂量为0.2 g·L⁻¹、PMS为1 mmol·L⁻¹、温度为25 °C时, 在反应40 min后4-CP降解率接近100%。

2) γ -MnO₂@BC/PMS体系是以单线态氧为主导的非自由基体系, 但也会产生少量羟基自由基。当体系中存在阴离子和HA以及在不同水样背景条件下, 除H₂PO₄⁻有较大影响外, 其他条件下对4-CP均能保持较高的降解率。

3) 随着Mn(III)与Mn(IV)的比值的减少, MnO₂氧化反应活性逐渐提高。并且 γ -MnO₂@BC在反应中BC与 γ -MnO₂在反应中均吸收电子, 形成了良好的协同反应。

参考文献

- [1] 钟少芬, 莫健文, 李阳苹, 等. 粉末活性炭对水中氯酚的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2927-2932.
- [2] GAO X, CHEN J, CHE H, et al. Rationally constructing of a novel composite photocatalyst with multi charge transfer channels for highly efficient sulfamethoxazole elimination: Mechanism, degradation pathway and DTF calculation[J]. *Chemical Engineering Journal* 2021, 273: 128506
- [3] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.
- [4] 王晓东, 张光辉, 顾平, 等. 水体中氯酚类污染物的生物降解性研究进展[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(16): 4.
- [5] SUNG M, HUANG C. In situ removal of 2-chlorophenol from unsaturated soils by ozonation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2911-2918.
- [6] KUAN C, CHANG S, SCHROEDER S. Fenton-Like oxidation of 4-chlorophenol: Homogeneous or heterogeneous[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8122-8129.
- [7] BARAKAT M, SCHAEFFER H, HAYES G, et al. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by co-doped TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 57(1): 23-30.
- [8] HUANG J, ZHONG S, DAI Y, et al. Effect of MnO₂ phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol A degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11309-11318.
- [9] MCKENDRY I, KONDAVEETI S, SHUMLAS S, et al. Decoration of the layered manganese oxide birnessite with Mn(II/III) gives a new water oxidation catalyst with fifty-fold turnover number enhancement[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(29): 12981-12994.
- [10] LEE H, KIM H I, WEON S, et al. Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10134-10142.
- [11] DUAN X, SU C, ZHOU L, et al. Surface controlled generation of reactive radicals from persulfate by carbocatalysis on nanodiamonds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 7-15.
- [12] FANG G, LIU C, GAO J, et al. Manipulation of persistent free radicals in biochar to activate persulfate for contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5645-5653.
- [13] MA J, ZHANG S, DUAN X, et al. Catalytic oxidation of sulfachloropyridazine by MnO₂: Effects of crystalline phase and peroxide oxidants[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129287.
- [14] WANG Z, YUAN R, GUO Y, et al. Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co²⁺/oxone reagent: Kinetic analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 1083-1087.
- [15] MA J, YANG Y, JIANG X, et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 296-306.
- [16] 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.
- [17] 王静, 邢梦林, 邵超, 等. 不同光谱区间日光照射下水体成分的光致羟基自由基生成研究[J]. *环境化学*, 2015, 34(12): 2162-2169.
- [18] YUAN R, RAMJAUN SN, WANG Z, et al. Effects of chloride ion on degradation 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.
- [19] FAHEEM, DU J, KIM S, et al. Application of biochar in advanced oxidation processes: supportive, adsorptive, and catalytic role[J]. *Environmental Science And Pollution Research International* 2020, 27(30): 37286-37312.
- [20] ILTON E, POST J, HEANEY P, et al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 475-485.
- [21] AI-NU'AIRAT J, OLUWOYE I, ZEINALI N, et al. Review of chemical reactivity of singlet oxygen with organic fuels and contaminants[J]. *Chemical Record*, 2021, 21(2): 315-342.
- [22] SUN C, SHI Z. Transition-metal-free coupling reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(18): 9219-9280.
- (责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of biochar doped γ -MnO₂ nanocomposite activated peroxymonosulfate on 4-Chlorophenol degradation

YAO Hongjia¹, CHEN Xing^{1,2}, ZHANG Yu², LIU Tong¹, CUI Kangping^{1,*}, CHEN Changbin³, XU Zhengjiang³

1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, PR China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Anqing Shuguang Chemical Co.Ltd., Anqing246003, China

*Corresponding author, E-mail: cuikangping@163.com

Abstract Four kinds of MnO₂ with different crystal phase structure and biochar supported γ -MnO₂ nanocomposites were synthesized by hydrothermal method, and their performance on activating peroxymonosulfate(PMS) and degrading 4-CP was studied. XRD, SEM, EDS and XRF were used to characterize different nano-composite materials. It was found that only γ -MnO₂ was successfully loaded on the surface of biochar to form γ -MnO₂@BC. Under the optimum conditions, 10 mg·L⁻¹ 4-chlorophenol could be completely degraded by γ -MnO₂@BC activated PMS in 20 min. γ -MnO₂@BC showed the strong anti-interference against anions except for H₂PO₄⁻. Finally, the mechanism of reactive oxygen species (ROS) generated by γ -MnO₂@BC activated PMS was studied by means of free radical capture, electron spin resonance spectroscopy (ESR) and X-ray energy spectroscopy (XPS). The results showed that the ROS produced by γ -MnO₂@BC activated PMS was singlet oxygen. It is found that the ratio of Mn(III) to Mn(IV) was the main factor affecting the catalytic performance of MnO₂ with different crystalline phases.

Keywords MnO₂; crystal phase; biochar; peroxymonosulfate; degradation of 4-chlorophenol