

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022031002

周军燕, 付翥云, 郑寿荣. SBA-15 限域的 CoO_x 催化过硫酸盐降解水中氯苯的机制研究[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2696-2705.

ZHOU Junyan, FU Heyun, ZHENG Shourong. CoO_x confined in SBA-15 as the highly effective catalyst to activate peroxymonosulfate for chlorobenzene degradation[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(8): 2696-2705.

SBA-15 限域的 CoO_x 催化过硫酸盐降解水中氯苯的机制研究*

周军燕 付翥云 郑寿荣**

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210046)

摘要 以中孔 SBA-15 为载体采用固相研磨法合成限域型催化剂 $\text{CoO}_x@SBA-15$, 采用传统浸渍法合成负载型催化剂 $\text{CoO}_x/SBA-15$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 作为对比. 利用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜测试 (TEM) 等表征技术对催化剂的结构和组成进行分析, 并对催化剂活化 PMS 降解氯苯的性能进行了研究. 结果表明, $\text{CoO}_x@SBA-15$ 具有更高的催化活性, 氯苯的降解反应受氯苯和 PMS 在催化剂表面吸附控制, $\text{CoO}_x@SBA-15/\text{PMS}/\text{CB}$ 催化体系中的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$.

关键词 $\text{CoO}_x@SBA-15$, 氯苯降解, PMS 活化, 限域催化剂.

CoO_x confined in SBA-15 as the highly effective catalyst to activate peroxymonosulfate for chlorobenzene degradation

ZHOU Junyan FU Heyun ZHENG Shourong**

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

Abstract Supported Co catalysts on SBA-15 were prepared using a solid-state reaction between $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and organic template-occluded SBA-15. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption, H_2 temperature-programmed reduction and Transmission Electron Microscope (TEM). Catalytic activities of the catalysts were investigated by activating PMS for chlorobenzene degradation. The results showed that $\text{CoO}_x@SBA-15$ had a higher activity than other catalysts. The degradation of chlorobenzene on catalyst followed the Langmuir-Hinshelwood model, reflecting that the activation of adsorbed PMS was the rate controlling step. EPR results showed that the main active species involved in the catalytic system $\text{CoO}_x@SBA-15/\text{PMS}/\text{CB}$ were $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$.

Keywords PMS activation, chlorobenzene degradation, $\text{CoO}_x@SBA-15$, confinement catalysts.

氯苯(chlorobenzene, CB)是最简单的氯芳烃,自 19 世纪合成以来,即大量用于生产 DDT,至今,氯苯依然是年产量超过 100 万磅的高产量化学品^[1].环境中的氯苯大多来源于人类的工业活动,据报道,美国氯苯类化合物的环境排放量可达到每年 980 吨^[2].氯苯在自然界中的降解速度较慢,具有很强的生物积累性和生物毒性,有研究显示氯苯除了对中枢神经系统和呼吸系统有影响之外,还可造成肾脏和

2022 年 3 月 10 日收稿(Received: March 10, 2022).

* 国家重点研发计划(2020YFC1807003),江苏省自然科学基金(BK20190059)和国家自然科学基金(21976086)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2020YFC1807003), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20190059) and National Natural Science Foundation of China (21976086).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: srzheng@nju.edu.cn

肝脏的损伤^[3].

目前已经有很多研究者关注到氯苯的无害化处理问题,传统的氯苯处理方法主要包括吸附法、生物降解法和化学氧化法.这些方法大多具有二次污染、效率低、选择性差等特点.基于单过硫酸盐化合物(PMS)的高级氧化技术因其高氧化效率在降解氯代有机污染物的过程中表现出了优异的性能.许多研究表明,钴氧化物(CoO 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ 、 Co_3O_4)具有活化 PMS 的良好能力,但单钴氧化物的比表面积非常低,以团聚,导致活性位有限,显著抑制其催化活性^[4].有研究表明通过将钴氧化物分散在多孔材料的孔道中,可以将活性金属限域在特定孔结构中,从而使活性金属实现高度分散,这种方法可以极大提高钴基材料的催化活性^[5].SBA-15 具有较高的比表面积、稳定的结构和有序的孔径,是一种良好的催化剂载体.由于金属盐与模板剂之间的强相互作用,通过固相研磨法将金属盐与未去除模板的 SBA-15 充分混合之后,经过焙烧可以得到高金属分散度的催化剂.因此,在本研究中,采用固相研磨法合成催化剂 $\text{CoO}_x@$ SBA-15,并对其活化 PMS 降解氯苯的性能进行测试,并进一步探究反应中的各种因素对反应活性的影响机制及反应体系的主要活性物种.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与药品

试剂: P123(Sigma-Aldrich, 99%), 正硅酸四乙酯(国药, AR), 六水合硝酸钴(阿拉丁, 99%), 氯苯(麦克林, AR), 单过硫酸盐化合物(Sigma-Aldrich, 99.9%), 2,2,6,6-四甲基哌啶(Sigma-Aldrich, AR), 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(百灵威, AR), 甲醇(TEDIA, HPLC), 盐酸(国药, AR), 实验中所用水均为去离子水.

1.2 催化剂的制备与表征

以 SBA-15 为载体利用固相研磨法制备限域型 $\text{CoO}_x@$ SBA-15^[6]: 按文献报道方法,以正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,三嵌段共聚化合物 P123 为模板剂合成介孔氧化硅 SBA-15^[7];在室温条件下将一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 1 g 未去除模板剂的 SBA-15 在研钵中混合并研磨 1 h 得到 $\text{CoO}_x@$ SBA-15;将所得的混合物置于马弗炉中,以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 500°C ,并保持 5 h,焙烧所得产物标记为 $\text{CoO}_x(X)@$ SBA-15,其中 X 是钴的负载量(以质量分数计).

采用传统浸渍法制备 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂.首先将 SBA-15 置于马弗炉中焙烧,以 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 550°C ,并保持 6 h,目的是碳化并去除 SBA-15 中的模板剂;将购得的 SiO_2 置于马弗炉中焙烧,以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温到 300°C ,并保持 4 h,目的是去除其中可能存在的杂质;随后将一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 1 g 载体在室温条件下混合搅拌 2 h 以上,并在 90°C 水浴中蒸干,在 100°C 烘箱中干燥过夜,干燥后所得材料标记为 $\text{CoO}_x(X)/Y$,其中 X 是负载量(以质量分数计), Y 是载体.

催化剂透射电镜分析(TEM)在日本 JEOL 公司, JEM-200CX 型透射电子显微镜上检测;X 射线衍射分析(XRD): 采用日本 Rigaku 公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha_1$, $\lambda=0.154056$ nm, 扫描速度 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$), 操作条件: 40 kV、30 mA, 扫描范围: 10° — 80° ; 催化剂中 Co 含量采用原子吸收光谱(AAS, 美国 Thermo 公司)测定;催化剂比表面积、孔径孔容采用比表面积测定仪(ASAP 2020, 美国 Micromeritics 公司)分析;催化剂的在不同温度的还原状态采用泛泰公司生产的 Finesorb-3010 程序升温化学吸附仪进行测定.

1.3 氯苯的降解实验

氯苯的降解实验在 250 mL 三口烧瓶中进行,温度保持在 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$,具体操作方法如下:储备液用去离子水稀释至反应所需浓度,三口烧瓶中溶液总体积为 200 mL,随后将一定量的催化剂(5—40 mg)分散在溶液中,搅拌 1 h 以达到吸附平衡并保证催化剂充分分散.加入一定量的 PMS 储备液开始反应,在反应开始后的固定时间(1、3、5、10、20、30、50、70、90、120 min)取出反应溶液,并通过 $0.22\ \mu\text{m}$ PTFE 过滤器(Anpel)进行过滤.将过滤后的 1 mL 反应溶液转移到装有 0.5 mL 甲醇的 2 mL 棕色液相小瓶中以清除残留的自由基.

使用配备有 C-18 色谱柱 (ZORBAX Eclipse XDB-C18) 的高效液相色谱仪 (HPLC, 1220 Infinity II) 检测滤液中的氯苯。仪器条件: 流动相包括纯水和甲醇 (30/70, V/V), 流速为 $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。紫外检测波长为 223 nm, 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 反应活性物种的鉴定

催化剂活化 PMS 产生的自由基采用德国 Bruker BioSpin 有限公司生产的顺磁共振波谱仪 (Electron Paramagnetic Resonance Spectrometer, EMX PLUS (PPMS)) 检测。具体方法如下: 称取适量催化剂分散在去离子水中, 涡旋振荡 30 s 确保催化剂充分分散, 取一定量 PMS 溶液加入到催化剂的溶液中, 并使其充分混匀; 在 2.5 mL 尖头离心管中加入 1 mL 所得混合溶液和 $100 \mu\text{L}$ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的自由基捕获剂 (5,5-二甲基吡咯啉氧化物 (DMPO) 或 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶 (TEMP)) 储备液, 自由基捕获剂需溶解在 $\text{pH} = 7.4$ 的磷酸缓冲液中, 涡旋振荡 30 s; 将混合后的溶液转移至 EPR 样品管中, 进行 EPR 分析。EPR 操作参数: 中心场为 348.0 mT, 扫描宽度为 20 mT, 微波频率为 9.77 GHz, 调制频率为 100 GHz, 能量为 20 mW。

2 结果讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂的表征

图 1(a) 是焙烧去除模板后的 SBA-15、固相研磨法合成的催化剂 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 以及浸渍法合成的催化剂 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 的小角 XRD 图谱, 小角 XRD 图谱可以用于分析材料的孔结构的有序度。从图 1(a) 中可以看出, 去除模板后的 SBA-15 在 2θ 为 0.75° 到 2° 范围内有 3 个明显的特征衍射峰, 分别位于 0.88° 、 1.52° 和 1.76° , 对应于 SBA-15 的 (100)、(110) 和 (200) 衍射面, 该结果表明合成的 SBA-15 具有高度的二维六方介孔结构和 $p6mm$ 对称性^[7]。此外, 催化剂 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 的图谱中也呈现着 3 个明显的特征衍射峰, 这表明在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后载体 SBA-15 的介孔结构并没有被破坏。

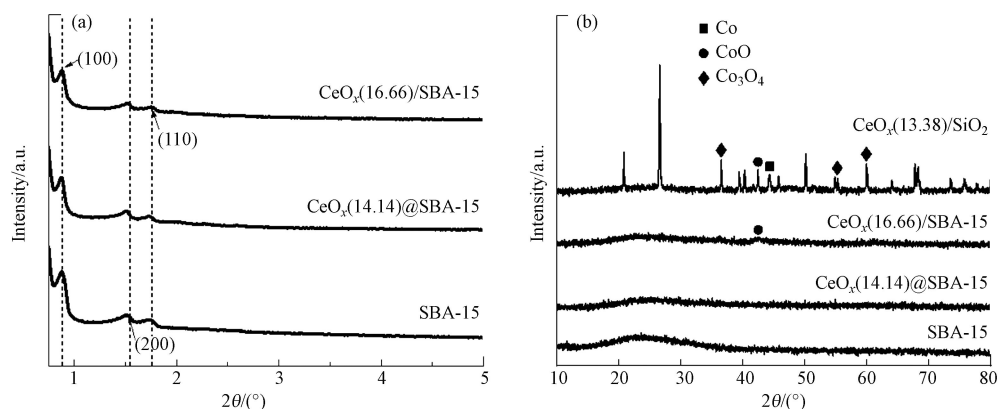


图 1 催化剂的 (a) SAXRD 谱图和 (b) WAXRD 谱图

Fig.1 (a) SAXRD patterns and (b) WAXRD patterns of catalysts

催化剂的广角 XRD 图谱如图 1(b) 所示。从图 1 可以看出, 浸渍法合成的 $\text{CoO}_x\text{/SiO}_2$ 催化剂在 2θ 为 36.56° 、 55.3° 、 59.96° 处均有明显的特征衍射峰, 此处衍射峰可归属于尖晶石 Co_3O_4 的 (311)、(422)、(511) 晶面, 这表明焙烧过程中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 在载体 SiO_2 形成了较大的 Co_3O_4 微晶, 这是因为金属和载体之间的相互作用较弱^[8]。此外在该材料的 XRD 图谱上还可以观察到 CoO ($2\theta = 42.9^\circ$) 和金属 Co ($2\theta = 44.2^\circ$) 的特征衍射峰, 这是因为在焙烧过程中产生的微量 C、N 会还原部分 Co_3O_4 。从 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 的广角 XRD 图谱中可以看出, 2 种材料与载体 SBA-15 一样均在 $2\theta = 22^\circ$ 附近有一处较宽的衍射峰, 可归属于无定型 SiO_2 的特征峰^[9]。其中催化剂 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 可以观察到一处微弱的 CoO ($2\theta = 42.9^\circ$) 特征衍射峰, 表明位于 SBA-15 上的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 焙烧时部分形成了 CoO 分散在 SBA-15 表面或孔道中, 而在 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 中未观察到明显的衍射峰, 这表明金属在 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 中高度分散。

去模板后的载体 SBA-15 以及催化剂 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x\text{/SBA-15}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔

径分布如图 2 所示,各材料的结构参数汇总在表 1.从图 2(a)中可以看出,SBA-15 的 N_2 吸附-脱附等温线在 P/P_0 0.64—0.85 之间出现了明显的 H1 型回滞环,且曲线为典型的 IV 型等温线,验证了实验中合成的 SBA-15 具有有序的介孔结构^[10]. CoO_x @SBA-15 和 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 的等温线形状与 SBA-15 类似,分别在 P/P_0 0.50—0.85 和 0.49—0.82 之间存在 H1 型回滞环,这说明经过焙烧后的催化剂依旧具有和 SBA-15 一样的有序介孔结构.但材料的氮气吸附量呈现出 CoO_x @SBA-15 < $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ < SBA-15 的趋势,这是由于固相研磨法合成的催化剂中金属会在焙烧过程中更多地被限域在 SBA-15 的孔道中,从而影响材料的吸附量.除此之外,如图 2(b)所示,催化剂 CoO_x @SBA-15 和 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 和载体 SBA-15 的孔径均集中分布在 4—10 nm 之间,最可几孔径分别为 6.38 nm、6.33 nm 和 6.49 nm,这表明金属的负载并不会影响 SBA-15 的中孔结构.除此之外,从表 1 中可以看出, CoO_x @SBA-15 和 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 的孔容分别为 $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,相较于 SBA-15 的孔容 $1.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 有很大降低,孔径和孔容结果也进一步验证了催化剂 CoO_x @SBA-15 上 SBA-15 对钴氧化物的限域作用.

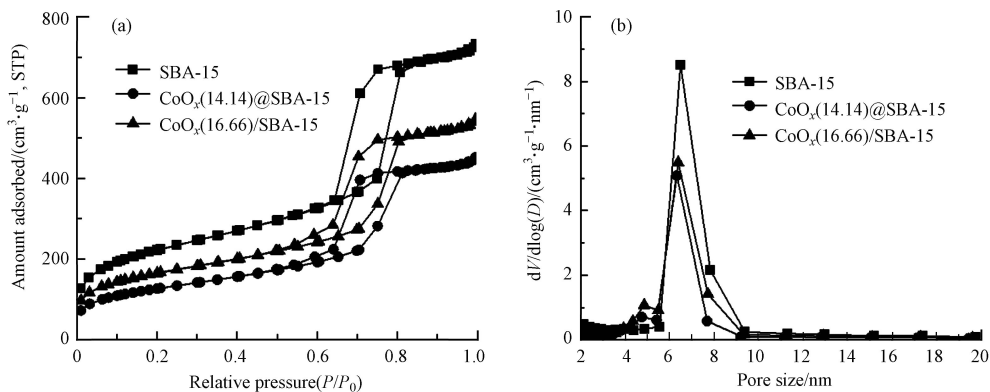


图 2 (a) 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及 (b) 孔径分布

Fig.2 (a) N_2 adsorption-desorption curves and (b) pore size distributions of samples

表 1 SBA-15 及钴基催化剂的结构参数

Table 1 Structural parameters of SBA-15 and Cobalt-based catalyst

样品 Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}^{\text{b}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{t}}^{\text{c}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{BJH}}^{\text{d}}/\text{nm}$
SBA-15	744	75	1.10	0.051	6.68
$\text{CoO}_x(14.14)@\text{SBA-15}$	430	38	0.68	0.024	6.70
$\text{CoO}_x(16.66)/\text{SBA-15}$	552	69	0.82	0.045	6.80

^a calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method; ^b calculated by t-plot method; ^c obtained at $P/P_0=0.995$; ^d from BJH method.

图 3 为催化剂 CoO_x @SBA-15、 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 的 TEM 图.从图 3(a)、(b)可以观察到清晰的孔道结构,这与 SBA-15 的典型孔道结构相一致^[7].此外 $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 的 TEM 图中可以观察到明显的金属颗粒,这是因为传统浸渍法合成的材料易在载体表面形成团聚而呈现出较大的金属颗粒.对比图 3(a)可以发现,利用固相研磨法合成的材料 CoO_x @SBA-15 中金属颗粒借由焙烧过程中和模板剂 P123 的相互作用高度分散在 SBA-15 的孔道之中,而未见明显的金属颗粒.

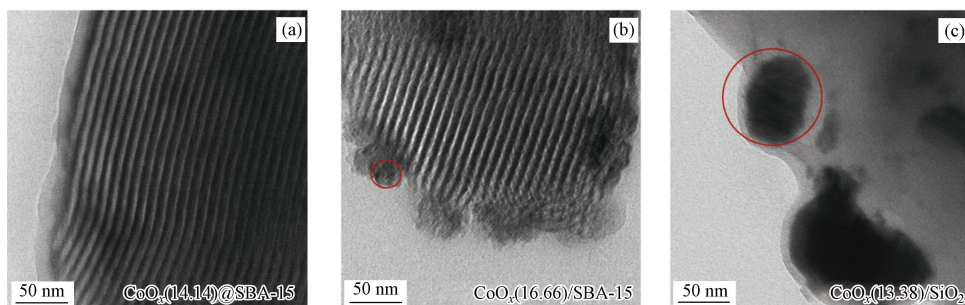


图 3 催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM images of catalysts

为了进一步探究催化剂中的 CoO_x 和载体之间的相互作用,对 3 种催化剂进行了氢气程序升温还原实验,所得结果如图 4 所示.从图 4 可以看出, $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 的 TPR 曲线中均可观察到 2 个明显的连续还原峰,其中 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ 的还原峰出现在 327°C 和 366°C 附近,分别对应于 Co_3O_4 还原为 CoO 和 CoO 还原为金属 Co 两个过程^[11],且第二个还原峰的强度较高,这是因为负载在 SiO_2 上的 Co_3O_4 的颗粒粒径较大,因而 CoO 的还原程度较高^[12]. $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 的 2 个还原峰出现在 304°C 和 338°C 附近,且 $300\text{—}500^\circ\text{C}$ 之间的还原峰强度较低、范围较广,这归因于 SBA-15 的介孔结构.虽然同为浸渍法合成,但相较于 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{CoO}_x/\text{SBA-15}$ 上的 CoO_x 分散度更高、颗粒更小.相对地, $\text{CoO}_x@\text{SBA-15}$ 的 TPR 曲线在 $100\text{—}600^\circ\text{C}$ 范围内未观察到明显的还原峰,仅在 700°C 后出现了强度较弱的还原峰,该还原峰归属于 Co^{2+} 与 SBA-15 强相互作用形成的高分散的硅酸钴类物质的还原峰^[12],表明 $\text{CoO}_x@\text{SBA-15}$ 中 CoO_x 为高分散,与 TEM 和 XRD 结果一致.

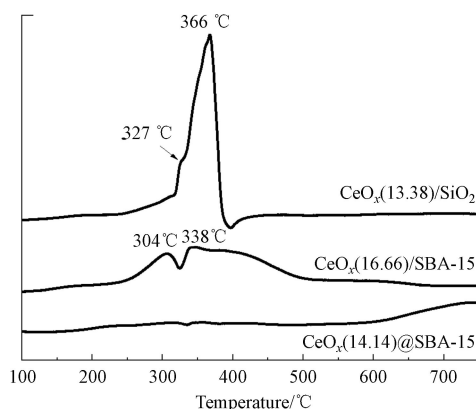


图 4 催化剂的程序升温 H_2 还原图

Fig.4 H_2 -TPR of catalysts

2.2 $\text{CoO}_x@\text{SBA-15}$ 催化活化 PMS 降解氯苯

2.2.1 不同催化剂催化氯苯降解实验

氯苯的初始浓度为 $0.18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,分别以 $\text{CoO}_x(14.14)@\text{SBA-15}$ 、 $\text{CoO}_x(16.66)/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x(13.38)/\text{SiO}_2$ 为催化剂在室温条件下进行氯苯的降解实验,所得结果如图 5 所示.结果显示,3 种催化剂均在活化 PMS 催化降解氯苯的反应中表现出较强的活性,反应 120 min 后,氯苯在 $\text{CoO}_x(14.14)@\text{SBA-15}$ 、 $\text{CoO}_x(16.66)/\text{SBA-15}$ 和 $\text{CoO}_x(13.38)/\text{SiO}_2$ 的 3 种催化剂上去除率分别为 100%、89.3% 和 84.7%.结合催化剂表征来看,SBA-15 的介孔结构使得的催化活性 $\text{CoO}_x(16.66)/\text{SBA-15}$ 高于 $\text{CoO}_x(13.38)/\text{SiO}_2$,具体来说,SBA-15 的均匀孔结构有利于活性位点的分散同时还可以促进污染物在催化剂上的扩散,提高氯苯的降解效率.而 $\text{CoO}_x(14.14)@\text{SBA-15}$ 的催化活性高于 $\text{CoO}_x(16.66)/\text{SBA-15}$ 是因为采用固相研磨法合成催化剂的过程中 Co^{2+} 与模板剂 P123 相互作用,使得 CoO_x 高度分散在 SBA-15 的孔道中,形成对活性位点的限域作用^[13].限域在孔道中的活性位点能够更高效地与 PMS 接触,提高 PMS 的活化效率,进而提高反应活性.

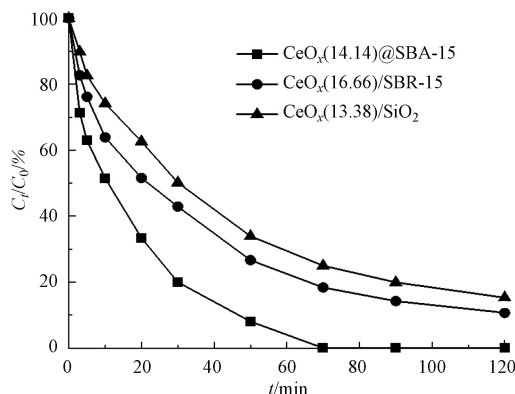


图 5 不同催化剂条件下氯苯的去除率对比

Fig.5 comparison of catalytic activities for CB degradation using different catalysts

2.2.2 催化剂投加量对氯苯降解的影响

氯苯的初始浓度为 $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 以 $\text{CoO}_x(14.14)\text{@SBA-15}$ 为催化剂探究催化剂投加量对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响, 所得结果如图 6 所示. 催化剂投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氯苯分别在 70 min 和 30 min 时实现完全降解, 而当催化剂投加量为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氯苯在 120 min 时的去除率仅为 93.2%. 这表明氯苯的降解速率随着催化剂投加量的增加而增大. 通过计算催化剂在最初 3 min 内的催化活性可以验证反应过程是否受降解中间体的竞争性吸附影响^[14], 催化活性计算结果如图 6(b) 所示. 从图 6 可以看出, 不同催化剂投加量时的氯苯降解反应的初活性基本相同, 因此该反应不受催化剂传质阻力影响.

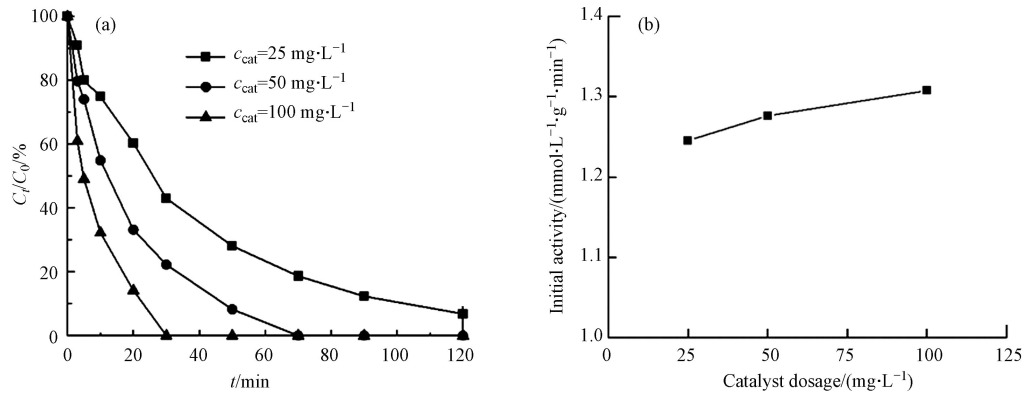


图 6 (a) 催化剂投加量对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响; (b) 在最初 3 min 内的相应初始活性

Fig.6 (a) Effect of catalyst dosage on CB degradation by PMS over $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ and (b) the corresponding initial activity within initial 3 min

2.2.3 负载量对氯苯降解的影响

氯苯的初始浓度为 $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 分别以不同负载量的 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 为催化剂在室温条件下进行氯苯的降解实验, 所得结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 当负载量为 14.14% 和 26.02% 时, $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 可以在 70 min 内实现氯苯的完全降解, 而当催化剂的负载量为 8.14% 时, 反应 120 min 后氯苯的去除率仅为 83%, 氯苯的降解速率随着催化剂负载量的增加而增大. 图 7(b) 中展示的是不同负载量的 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化剂的反应初活性, 随着催化剂负载量的增加, 催化反应在 3 min 内的初活性从 0.368 增长到 $2.297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{gCat}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 这是因为负载量的增加使得催化反应的主要活性位点 CoO_x 增多.

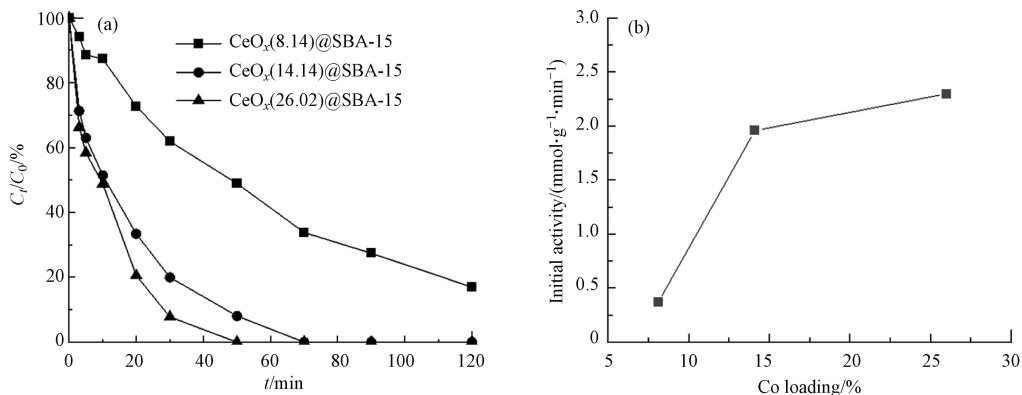


图 7 (a) 催化剂负载量对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响; (b) 在最初 3 min 内的相应初始活性

Fig.7 (a) Effect of loading amount on CB degradation by PMS over $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ and (b) the corresponding initial activity within initial 3 min

2.2.4 表面吸附对氯苯降解的影响

氯苯的初始浓度为 $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在其他条件不变的情况下, 改变每次降解实验中氯苯和 PMS 的初始浓度, 以进一步探究 PMS 在 $\text{CoO}_x(14.14)\text{@SBA-15}$ 上的活化机

制, 所得结果如图 8、9 所示. 从图 8 中可以看出, 当 PMS 的浓度固定为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 氯苯的初始浓度从 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氯苯的降解速率随之加快, 反应初活性也从 $1.512 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{gCat}^{-1}\text{min}^{-1}$ 增至 $3.185 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{gCat}^{-1}\text{min}^{-1}$, 这是因为随着氯苯初始浓度的增加, 氯苯在 $\text{CoO}_x(14.1)\text{@SBA-15}$ 表面的吸附量不断增加, 从而促进了氯苯的降解. 从图 9 中可以看出, 当氯苯的初始浓度固定为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着 PMS 浓度从 2.5 增加到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应初活性从 $1.429 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{gCat}^{-1}\text{min}^{-1}$ 增至 $2.460 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{gCat}^{-1}\text{min}^{-1}$, 这说明 PMS 在催化剂表面的吸附量也会影响氯苯的降解反应.

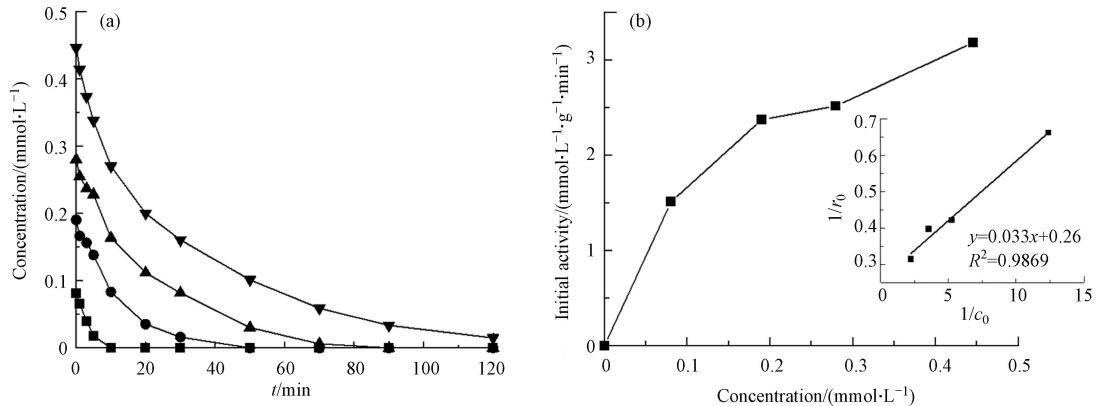


图 8 氯苯的初始浓度对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响

(a) 降解动力学; (b) 在最初 3 min 内的相应初始活性

(a) degradation kinetics and (b) the corresponding initial activity within initial 3 min

Fig.8 Effect of initial CB concentrations on CB degradation by PMS over $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$

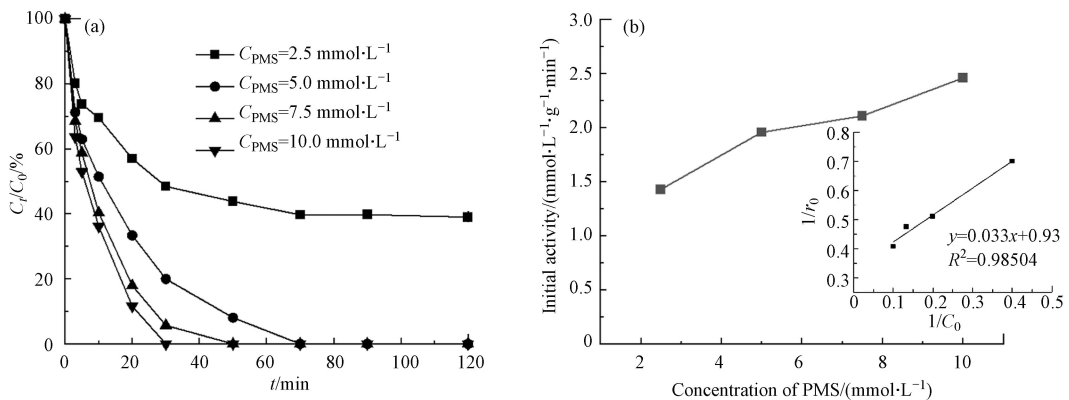


图 9 PMS 的初始浓度对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响

(a) 降解动力学; (b) 在最初 3 min 内的相应初始活性

(a) degradation kinetics and (b) the corresponding initial activity within initial 3 min

Fig.9 Effect of initial PMS concentrations on CB degradation by PMS over $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$

为了进一步探究反应物在催化剂表面的吸附对反应的影响, 使用 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 模型对实验数据进行拟合, Langmuir 吸附方程为:

$$\theta = \frac{bc}{1+bc} \quad (1)$$

其中, θ 、 b 、 c 分别代表吸附的反应物覆盖在催化剂表面的分数, 吸附常数和反应物的浓度. 而在该反应中, 可能吸附在催化剂表面的反应物有氯苯和 PMS, 因此假设氯苯和 PMS 的初始浓度分别为 c_1 和 c_2 , 当氯苯的初始浓度 c_1 固定时, θ 的计算公式为:

$$\theta = \frac{b_1c_1}{1+b_2c_2+b_1c_1} \quad (2)$$

$$r_1 = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k\frac{b_1c_1}{1+b_1c_1+b_2c_2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{k} + \frac{(1+b_2c_2)}{kb_1} \frac{1}{c_1} \quad (4)$$

式中, r_1 为氯苯的初始降解速率, k 为反应速率常数, b_1 和 b_2 分别为氯苯和 PMS 的吸附常数. 从式 4 可以看出, 当 c_2 固定时, $1/r_1$ 与 $1/c_1$ 成正比. 同理, 当 PMS 浓度 c_2 固定时, $1/r_2$ 与 $1/c_2$ 也呈正比.

L-H 模型假设反应速率与吸附在催化剂表面的反应物浓度成正比, 进而证明反应物的吸附是催化反应的速率控制步骤. 因此将 $1/r_1$ 与 $1/c_1$ 、 $1/r_2$ 与 $1/c_2$ 分别进行拟合, 拟合结果如图 8(b) 和图 9(b) 的插图所示. 从图中可以看出, 当氯苯的初始浓度改变时, $1/r_1$ 与 $1/c_1$ 的线性关系良好 ($R^2 > 0.98$), 同样的, 当 PMS 的浓度改变时, $1/r_2$ 与 $1/c_2$ 也呈现了良好的线性关系 ($R^2 > 0.98$), 这表明氯苯和 PMS 在催化剂表面的吸附均在氯苯的降解过程中起着重要的作用, 是反应的速率控制步骤.

2.2.5 反应体系初始 pH 对氯苯降解的影响

氯苯的初始浓度为 $0.18 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂的投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 以 $\text{CoO}_x(14.14)\text{@SBA-15}$ 为催化剂探究反应体系初始 pH 氯苯降解的影响, 所得结果如图 10 所示. 从图 10 可看出, 当反应体系初始 pH 为 6.0 和 10.0 时, 氯苯在 70 min 时可以实现完全降解, 这表明 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化剂在中性和碱性条件下都具有较高的催化活性. 然后当反应体系初始 pH 为 3.0 时, 120 min 时氯苯的去除率仅为 54.3%, 这表明酸性条件会抑制催化剂活化 PMS 降解氯苯, 这是因为酸性条件下, H^+ 易于 HSO_5^- 结合形成氢键, 影响 PMS 的活化^[15].

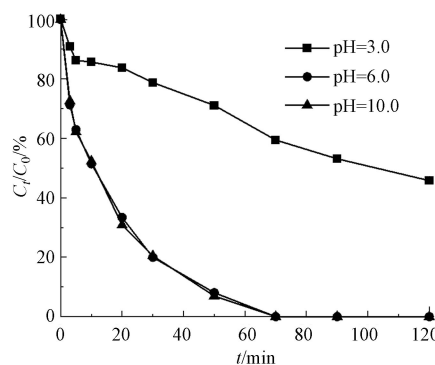


图 10 pH 对 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 催化 PMS 降解氯苯的影响

Fig.10 Effect of pH on CB degradation by PMS over $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$

2.3 催化体系中的活性物种

采用 EPR 技术检测反应体系中的活性自由基, 具体方法见 1.4, 所得结果如图 11 所示. 从图 11(a) 可以看出, $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}+\text{PMS}$ 的 EPR 光谱图中未见明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$ 特征峰, 这表明该体系中没有产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 但在该体系的光谱中出现了强度为 1:2:1:2:1:2:1 的 7 条分裂峰, 这类分裂峰可归属于 $\text{DMPO}\cdot\text{X}$, 形成原因为 DMPO 受单原子直接氧化, 类似的 EPR 信号曾出现在 $\text{Co}^{2+}\text{-PMS}$ 体系中^[16]. 除此之外, 在 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}+\text{PMS}+\text{CB}$ 、 $\text{PMS}+\text{CB}$ 、 DMPO 体系的 EPR 光谱图中还出现了 3 个等强度的分裂峰, 此处可归属于 DMPO 的分裂峰^[17]. $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}/\text{PMS}/\text{CB}$ 催化体系的 DMPO -EPR 结果表明, PMS 在催化剂 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 上的活化存在非自由基过程, PMS 会与 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}$ 表面的活性位点结合形成亚稳态复合物, 这种复合物具有强氧化活性, 从而促进氯苯的氧化降解. 这也再次验证了, 在氯苯的降解过程中, PMS 在催化剂表面的吸附是反应的关键步骤. 为了鉴定反应体系中可能存在的其他活性自由基, 使用 TEMP (2,2,6,6-四甲基-4 哌啉) 作为单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的捕获剂, 所得结果如图 11(b) 所示, TEMP-EPR 光谱图中出现了 3 个等强度的分裂峰, 归属于 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$, 这表明 $\text{CoO}_x\text{@SBA-15}/\text{PMS}/\text{CB}$ 催化体系中存在单线态氧 ($^1\text{O}_2$).

为了进一步验证反应体系中存在的自由基种类, 在反应体系中加入一定量自由基猝灭剂^[18], 其中甲醇 (Methanol) 用于猝灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 叔丁醇 (*tert*-butanol) 用于猝灭 $\cdot\text{OH}$, 叠氮化钠 (NaN_3) 则用于猝灭 $^1\text{O}_2$, 实验结果如图 12 所示. 与 Control 组相比, 当反应体系中存在甲醇和叠氮化钠时, 氯苯在 120 min 时的去除率从 100% 分别下降到 9.3% 和 10.2%. 而当反应体系中存在叔丁醇时, 氯苯的降解反应未被

明显抑制,虽然降解速率有所下降但在 90 min 时可以实现完全降解. 因此反应体系中的主要活性物种是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ 的作用较小.

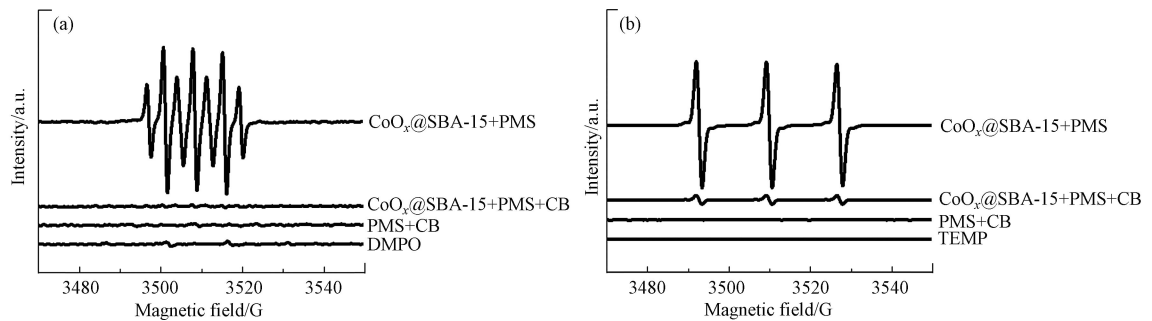


图 11 使用(a)DMPO 和(b)TEMP 作为自由基自旋捕获剂的 $\text{CoO}_x@SBA-15-PMS$ 系统中的 EPR 光谱

Fig.11 EPR spectra in $\text{CoO}_x@SBA-15-PMS$ system using (a) DMPO and (b) TEMP

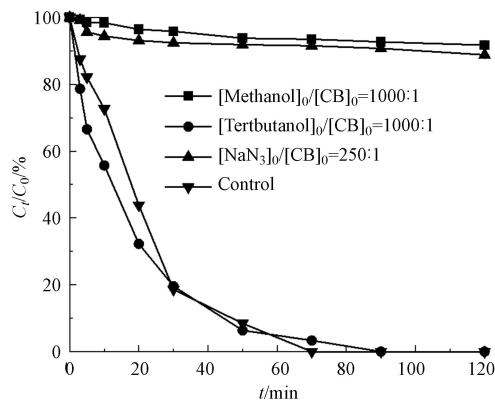


图 12 自由基猝灭剂对氯苯去除率的影响

Fig.12 Effect of different radical scavengers on CB removal

3 结论 (Conclusion)

(1) 相较于传统浸渍法合成的催化剂 $\text{CoO}_x/SBA-15$ 和 $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, 固相研磨法合成的催化剂 $\text{CoO}_x@SBA-15$ 的活性位点颗粒更小、分散度更高, 因而在氯苯的降解实验中具有更高的催化活性.

(2) $\text{CoO}_x@SBA-15$ 催化活化 PMS 降解氯苯的反应符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 表明 PMS 和氯苯在催化剂表面的吸附是该反应的关键步骤.

(3) 酸性条件下, H^+ 易于 HSO_5^- 结合形成氢键, 不利于 PMS 的活化, 进而影响氯苯的降解效率.

(4) 自由基抑制试验表明 $\text{CoO}_x@SBA-15/PMS/CB$ 催化体系中的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$.

参考文献 (References)

- [1] KOWALSKY E S, JENNINGS A A. Worldwide regulatory guidance values for chlorinated benzene surface soil contamination [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012, 138(11): 1085-1105.
- [2] MALCOLM H. Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: Environmental aspects [Z]. 2004
- [3] National Center for Biotechnology Information. Pubchem compound summary for CID 7964, Chlorobenzene [Z]. 2022.
- [4] LIU X H, YI R, ZHANG N, et al. Cobalt hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to cobalt oxide nanorings [J]. *Chemistry - an Asian Journal*, 2008, 3(4): 732-738.
- [5] WANG Y, WU Z, SHI L, et al. Rapid functionalization of mesoporous materials: Directly dispersing metal oxides into as-prepared SBA-15 occluded with template [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(3): 323-327.
- [6] NING X, LU Y Y, FU H Y, et al. Template-mediated Ni(II) dispersion in mesoporous SiO_2 for preparation of highly dispersed Ni catalysts: Influence of template type [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 19335-19344.
- [7] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J].

- [Science](#), 1998, 279(5350): 548-552.
- [8] PARK K S, SARAVANAN K, PARK S J, et al. Effects of CO_2 on the deactivation behaviors of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Co/SiO_2 in CO hydrogenation to hydrocarbons [J]. [Catalysis Science & Technology](#), 2017, 7(18): 4079-4091.
- [9] ZHAN H J, XIA Q H, LU X H, et al. Selective epoxidation of styrene with air catalyzed by CoO_x and $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ without any reductant [J]. [Catalysis Communications](#), 2007, 8(10): 1472-1478.
- [10] LIU H M, LI Y M, WU H, et al. Effects of β -cyclodextrin modification on properties of $\text{Ni}/\text{SBA-15}$ and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane [J]. [Catalysis Communications](#), 2012, 28: 168-173.
- [11] VISWANATHAN B, GOPALAKRISHNAN R. Effect of support and promoter in Fischer-Tropsch cobalt catalysts [J]. [Journal of Catalysis](#), 1986, 99(2): 342-348.
- [12] ZHANG X Y, GUAN Y Y, XIONG Y, et al. Nitrous oxide decomposition over $\text{Co}/\text{SBA-15}$ catalysts: The influence of metal loading, cobalt precursor, and solvent effect [J]. [Materials Research Innovations](#), 2016, 20(7): 487-494.
- [13] CHEN W, FAN Z L, PAN X L, et al. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2008, 130(29): 9414-9419.
- [14] ILINITCH O M, CUPERUS F P, NOSOVA L V, et al. Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates: Operational principles and catalytic performance [J]. [Catalysis Today](#), 2000, 56(1/2/3): 137-145.
- [15] TAN C Q, GAO N Y, DENG Y, et al. Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of peroxymonosulfate [J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2014, 276: 452-460.
- [16] HUANG Y F, HUANG Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ oxidation process [J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2009, 167(1/2/3): 418-426.
- [17] CANO M, QUINTANA J, JULIÁ L, et al. Trapping of cyclopropenyl radicals by 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide [J]. [The Journal of Organic Chemistry](#), 1999, 64(14): 5096-5099.
- [18] QIN X, FANG S W, ZHAO L, et al. Cobalt super-microparticles anchored on nitrogen-doped graphene for aniline oxidation based on sulfate radicals [J]. [Science of the Total Environment](#), 2017, 601/602: 99-108.