



Mn₃O₄-MnOOH 复合材料催化过硫酸氢钾降解罗丹明 B

徐 啸¹, 刘 杰¹, YUN Jiayin², 彭 伟¹, 左梅梅¹, 丁昭霞¹, 胡家兴¹

(1. 中国人民解放军陆军勤务学院军事设施系, 重庆 401311;

2. Faculty of Engineering School, Queensland University of Technology, Brisbane 4000)

[摘要] 在碱性条件下, 使用 H₂O₂ 部分氧化 Mn(OH)₂ 制备了 Mn₃O₄-MnOOH 复合材料, 并将其作为过硫酸氢钾活化剂用于催化氧化降解水中难降解染料罗丹明 B。采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等多种手段表征了材料的物理化学性质, 确定了其为内部 Mn₃O₄、外部 MnOOH 的二元纳米片状核壳式结构。通过考察不同催化体系下罗丹明 B 的降解效果可得 Mn₃O₄-MnOOH 复合材料具有比单一锰氧化物更好的催化效能。在此基础上, 进一步考察溶液初始 pH、催化剂投加量、KHSO₅ 投加量、污染物浓度等因素对染料降解的影响, 确定了适宜的反应条件, 即 pH 为 4, 催化剂投加质量浓度为 0.1 g/L, KHSO₅ 投加浓度为 0.325 0 mmol/L, 污染物初始质量浓度为 50 mg/L, 该条件下, 反应 30 min 后, 罗丹明 B 去除率为 92.8%。自由基猝灭实验和 ESR 检测表明反应体系中的活性含氧基团有 ¹O₂、SO₄^{·-}、·OH, 其中 ¹O₂ 和 SO₄^{·-} 对罗丹明 B 的降解起主要作用。Mn₃O₄-MnOOH 复合材料具有良好的稳定性和可重复利用性, 在工业废水处理中有一定的应用前景。

[关键词] 二元复合材料; 催化; 过硫酸氢钾; 高级氧化

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0124-08

Degradation of Rhodamine B using potassium peroxydisulfate catalyzed by Mn₃O₄-MnOOH binary composites

XU Xiao¹, LIU Jie¹, YUN Jiayin², PENG Wei¹, ZUO Meimei¹, DING Zhaoxia¹, HU Jiaying¹

(1. Department of Military Facilities, Army Logistics Academy of PLA, Chongqing 401311, China;

2. Faculty of Engineering School, Queensland University of Technology, Brisbane 4000, Australia)

Abstract: Mn₃O₄-MnOOH binary composite material was prepared by means of partial oxidation of Mn(OH)₂ with H₂O₂ under alkaline condition and applied as an activator of peroxydisulfate(PMS) for catalytic oxidation degradation of refractory dye Rhodamine B. The physical and chemical properties of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and other means. It was determined that the material was a binary nanosheet with MnOOH-coated Mn₃O₄ core-shell structure. Through investigating the degradation efficiency of Rhodamine B in different catalytic systems, it could be concluded that Mn₃O₄-MnOOH composites had better catalytic efficiency than single manganese oxide. On this basis, the effects of initial pH of solution, dosage of catalyst, dosage of KHSO₅, pollutant concentration and other factors on dye degradation were further investigated, and the appropriate reaction conditions were determined as follows: pH 4, 0.1 g/L of mass concentration of catalyst, 0.325 0 mmol/L of concentration of KHSO₅, and 50 mg/L of initial mass concentration of pollutant. Under these conditions, after 30 min of reaction, the removal rate of Rhodamine B was 92.8%. The free radical quenching experiment and ESR detection showed that the active oxygen containing groups in the reaction system were ¹O₂, SO₄^{·-} and ·OH, of which ¹O₂ and SO₄^{·-} played a major role in the degradation of Rhodamine B. The material stability experiment showed that Mn₃O₄-MnOOH com-

[基金项目] 重庆市自然科学基金项目(cstc2019jcyj-msxmX0660); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202112901, KJZD-M201912902)

posite had good stability and reusability, and had certain application prospects in industrial wastewater treatment.

Key words: binary composite material; catalytic; potassium peroxymonosulfate; advanced oxidation process

染料是一类难降解有机物,水中的染料可以直接或通过环境间接对人体产生危害。近年来由于在各类地表或地下水中均有检出,染料对饮用水带来的污染受到了学界越来越多的关注^[1-2]。

高级氧化技术是处理水中难降解染料的最佳方法之一^[3-5]。锰氧化物由于在地壳中广泛分布易获取,且具有低毒性、多价态的物理化学性质而作为高级氧化技术非均相类 Fenton 反应催化剂被广泛应用,其中 MnOOH 和 Mn_3O_4 由于形态稳定、容易制备等优点受到广泛研究^[6-7]。然而,研究表明,采用单一的催化材料作为高级氧化技术中的催化剂往往效率不高,需要附加光照、加热、超声等多种手段加快反应速率,因而增加了额外成本与操作难度,而多种催化材料组成的复合材料可以充分发挥各组分特点和活性,取得更好的协同催化效果^[8-10]。此外,相对于不同元素混合制备的材料,同一种元素不同价态混合制备的材料可能具有更好的催化效果^[11-12]。基于此,本研究以 H_2O_2 部分氧化 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 制备二元复合催化剂 Mn_3O_4 - MnOOH ,之后将其用于催化过硫酸氢钾氧化降解水中染料罗丹明 B,考察了不同反应条件对复合材料催化性能的影响,并探究了其催化机理,以期染料降解新技术的开发和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

氯化锰,上海国药试剂公司;氢氧化钠,上海麦克林生化科技有限公司;过硫酸氢钾,上海阿拉丁生化科技有限公司;罗丹明 B,成都科龙化工试剂厂。以上药品均为分析纯。溶液的配制均采用超纯水。

1.2 实验仪器

DR6000 紫外分光光度计,美国哈希公司;Quanta 250FEG 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;JEM-2100F 透射电子显微镜,日本电子公司;XRD6100 X 射线衍射仪,日本岛津株式会社。

1.3 实验方法

1.3.1 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的制备

碱性条件下以 H_2O_2 为氧化剂通过部分氧化 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 制备复合材料,具体制备过程为:将 1.78 g 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

溶解于 70 mL 去离子水中,加热至 90 °C 后向溶液中加入 4.5 mL 浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液;继续搅拌 10 min 后,向溶液中加入 80 mmol 的 H_2O_2 ,继续搅拌 2 h。待反应结束后将反应溶液离心分离,使用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤所得固体以去除所附着的未反应离子,之后将所得固体烘干后得到最终产物 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料。

1.3.2 催化降解实验

在 25 °C 条件下,配制 100 mL 罗丹明 B 溶液置于烧杯中,再加入过硫酸氢钾和制备的 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料,搅拌下进行反应,每隔 5 min 取样 1 次,经 0.45 μm 滤膜过滤后检测溶液吸光度确定溶液中罗丹明 B 浓度。每组实验均进行 3 次以上,以确保数据准确。

1.3.3 分析方法

分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)对材料的晶型结构、表面元素价态、表观形貌进行分析;采用紫外分光光度法对溶液中罗丹明 B 的浓度进行测定;采用自由基猝灭实验和电子自旋共振(ESR)检测反应体系中的活性含氧基团。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 晶型分析

采用 X 射线衍射仪对材料的晶型结构进行表征,衍射角 2θ 的测试范围为 10°~80°,所得谱图见图 1。

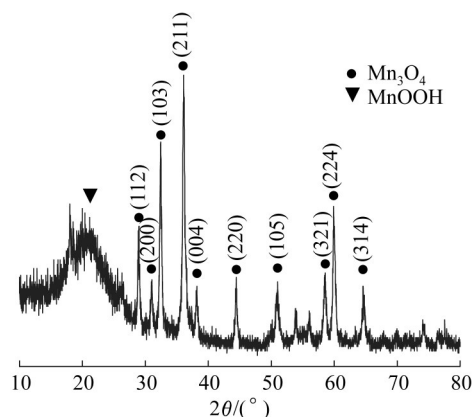


图 1 制备的 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of the prepared Mn_3O_4 - MnOOH composite

由图1可以看出,谱图在 $2\theta=28.9^\circ$ 、 31° 、 32.3° 、 36° 、 38° 、 44.54° 、 58.78° 、 59.66° 、 64.71° 处存在衍射峰,其分别对应于(112)、(200)、(103)、(211)、(004)、(220)、(321)、(224)、(314)晶面^[11,13],为四方晶系 Mn_3O_4 (JCPDS#24-0734)的特征峰。此外谱图在 $2\theta=21.1^\circ$ 左右有一无定形峰,表明所制备的材料为 Mn_3O_4 与另外一种锰氧化物的复合材料,且该锰氧化物为无定形结构。

2.1.2 表面元素价态分析

X射线光电子能谱能够确认所制备材料的元素价态,进而进一步确认所制备材料的组成。所制备复合材料的XPS见图2。

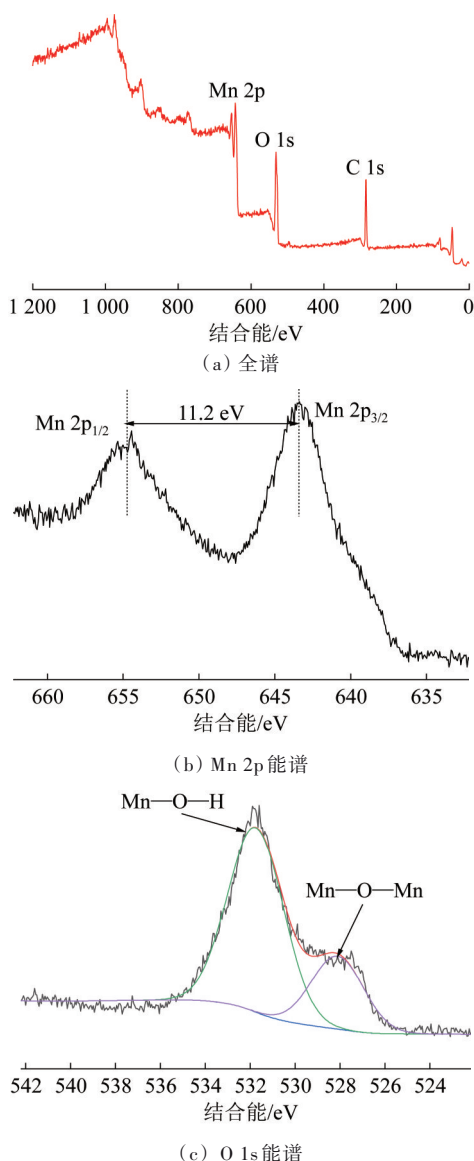


图2 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的XPS

Fig. 2 XPS spectra of Mn_3O_4 - MnOOH composite

图2(a)为所制备材料的全谱扫描图,可以看出,材料中包含Mn、O两种元素。图2(b)为Mn 2p高分辨谱,谱图上结合能在654.7、643.5 eV处的峰分别归属于Mn 2p_{1/2}和Mn 2p_{3/2},2个峰间距11.2 eV,小于NIST数据库及文献^[14]中标准 Mn_3O_4 间距,说明材料为 Mn_3O_4 和其他锰氧化物的复合材料。图2(c)为O 1s高分辨谱,结合能在531.9、528.1 eV处的峰分别归属于Mn—O—H、Mn—O—Mn键^[15],表明复合材料中包含 MnOOH 组分。

2.1.3 表观形貌分析

为进一步确认材料的表观特征,借助透射电镜观察了所制备 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的微观形貌,结果见图3。

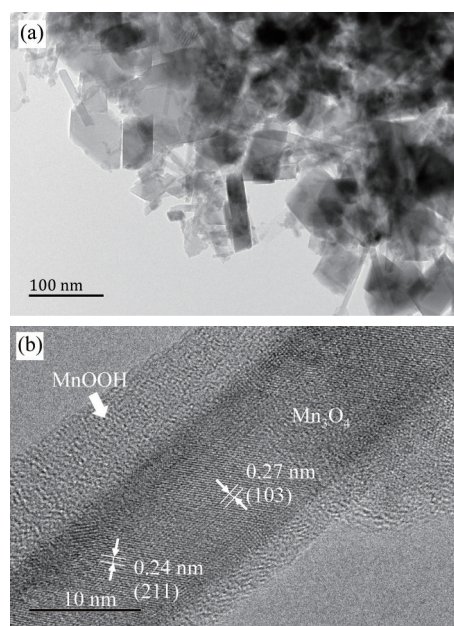


图3 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的TEM

Fig. 3 TEM image of Mn_3O_4 - MnOOH composite

由图3(a)可以看出,制备的复合材料为纳米片状结构,且视野内片状结构尺寸分布较为均匀,纳米片宽度约为70 nm左右。由图3(b)可以看出,制备的纳米片厚度约为12 nm左右,纳米片为核壳式结构,纳米片的中间存在着有序的晶体结构,其中晶格间距为0.24、0.27 nm的晶面分别对应于 Mn_3O_4 的(211)、(103)晶面^[16]。在纳米片外围包覆的无晶体结构的固体即为 MnOOH 。

透射电镜图表明制备的复合材料中明显存在 Mn_3O_4 晶体与无晶体结构的 MnOOH ,与XRD谱图的结果一致,且清晰地显示了 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材

料的核壳式结构。

2.2 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化效能研究

2.2.1 不同催化体系的催化效能评价

为验证复合材料的催化效能,考察初始 $\text{pH}=4.0$, KHSO_5 投加浓度 $0.325\ 0\ \text{mmol/L}$ 时,在不投加催化剂、仅投加 $0.1\ \text{g/L}\ \text{Mn}_3\text{O}_4$ 、仅投加 $0.1\ \text{g/L}\ \text{MnOOH}$ 、投加 $0.1\ \text{g/L}\ \text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料条件下各体系对溶液中 $50\ \text{mg/L}$ 的罗丹明 B 的降解效果,结果见图 4。

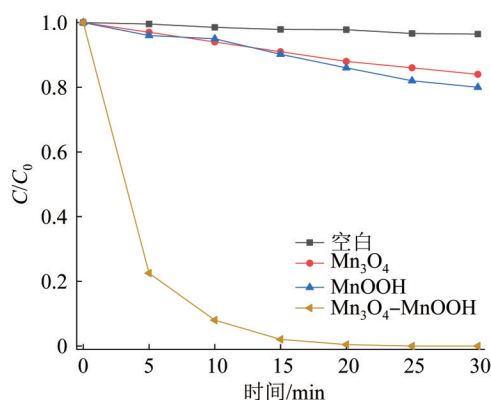


图 4 不同催化体系催化 KHSO_5 去除水中罗丹明 B 的效能

Fig. 4 Removal efficiency of Rhodamine B in water by KHSO_5 catalyzed by different catalytic systems

由图 4 可知,当溶液中未投加催化剂时,由于氧化剂 KHSO_5 未经活化,对罗丹明 B 的氧化效率低,反应 $30\ \text{min}$ 仅达到 3.6% 的罗丹明 B 去除率;仅投加 Mn_3O_4 或 MnOOH 时,体系在反应 $30\ \text{min}$ 时对罗丹明 B 的去除率分别为 16% 、 20.1% ,说明单组分催化材料对 KHSO_5 具有一定的活化能力,能够催化 KHSO_5 在水中产生自由基,但其催化效率仍然较低;投加所制备的 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料,反应 $30\ \text{min}$ 时,体系对罗丹明 B 的去除率为 99.9% 。相较于 Mn_3O_4 和 MnOOH , $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料的催化效能大幅度提升,说明在催化过程中复合材料中的 Mn_3O_4 和 MnOOH 之间存在协同催化效应,加速了自由基的生成,提升了材料的催化活性。

2.2.2 不同反应条件对染料降解的影响

在效能分析的基础上,为更好地发挥催化剂的催化活性,对反应过程中的溶液 pH 、催化剂投加量、氧化剂投加量、污染物初始浓度等影响因素进行分析,考察不同反应条件对 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化效能的影响,实验结果见图 5。

图 5(a)所示为在催化剂 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料投加质量浓度 $0.1\ \text{g/L}$ 、 KHSO_5 投加浓度 $0.325\ 0\ \text{mmol/L}$ 、罗丹明 B 的初始质量浓度 $50\ \text{mg/L}$ 条件下,溶液 pH 对 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化降解罗丹明 B 效能的影响。由图 5(a)可知,在溶液 $\text{pH}=4.0$ 和 $\text{pH}=7.0$ 时体系对罗丹明 B 具有较好的去除率,但在溶液 $\text{pH}=10.0$ 时罗丹明 B 去除率较低。这可能是因为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够在弱酸性及中性条件下将 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\cdot\text{OH}$ 从而对罗丹明 B 进行高效降解。实验中测定了不同初始 $\text{pH}(4.0、7.0、10.0)$ 条件下反应 $30\ \text{min}$ 后溶液的 pH ,其分别为 $3.98、4.25、8.84$,即随着反应的进行,溶液 pH 呈现下降的趋势,这主要是因为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与水反应生成了 H^+ 。综上, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料可在弱酸性及中性条件下有效催化降解罗丹明 B,实验条件下, $\text{pH}=4.0$ 时降解效果最好,因此,后续实验 pH 均设定为 4.0 。

图 5(b)所示为在溶液初始 $\text{pH}=4.0$ 、 KHSO_5 投加浓度 $0.325\ 0\ \text{mmol/L}$ 、污染物初始质量浓度 $50\ \text{mg/L}$ 条件下,催化剂 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料的投加量对其催化降解罗丹明 B 效能的影响。由图 5(b)可知,随着催化剂投加量的增加,罗丹明 B 的去除率呈先上升后下降的趋势。催化剂投加量增加使得溶液中活性含氧基团大量产生,从而推动了反应的快速进行。但过量投加可能导致催化剂团聚,不仅降低了活性位点数量,还导致其传质能力下降,与氧化剂的结合减少。同时,过量催化剂的投加导致体系在活化 KHSO_5 的反应初期即产生了大量活性含氧基团,其与 KHSO_5 之间发生了自猝灭反应而被消耗;此外,锰离子也可能消耗溶液中的活性含氧基团发生氧化反应,从而影响污染物的去除。由图 5(b)可以看出,当催化剂投加质量浓度超过 $0.1\ \text{g/L}$ 后,催化降解反应速率及罗丹明 B 去除率提升幅度较小。综合考虑污染物去除效果和反应经济性,后续实验选择催化剂投加质量浓度为 $0.1\ \text{g/L}$ 。

图 5(c)所示为在溶液初始 $\text{pH}=4.0$ 、催化剂 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料投加质量浓度 $0.1\ \text{g/L}$ 、污染物初始质量浓度 $50\ \text{mg/L}$ 条件下, KHSO_5 投加量对 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化降解罗丹明 B 效能的影响。由图 5(c)可知,当氧化剂 KHSO_5 投加浓度分别为 $0.162\ 5、0.325\ 0、0.650\ 0、0.975\ 0\ \text{mmol/L}$ 时,体系

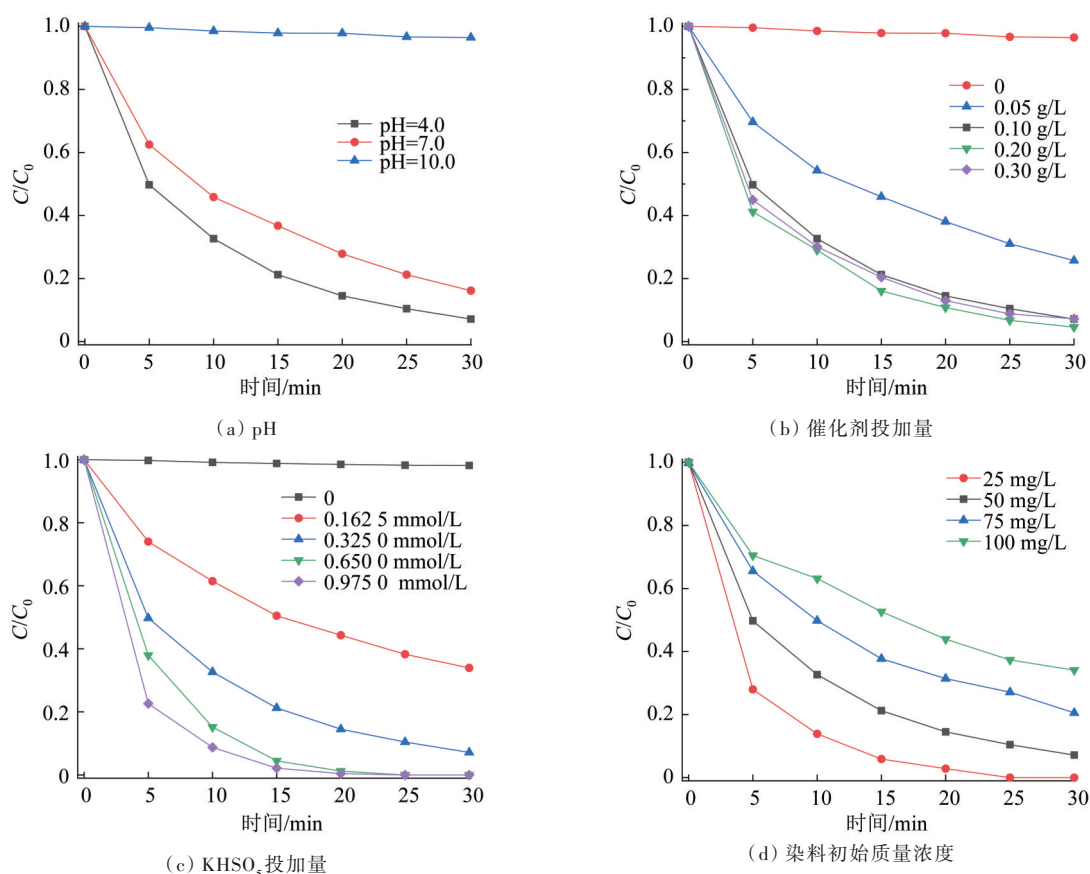


图5 不同反应条件对罗丹明B降解效果的影响

Fig. 5 Effect of different reaction conditions on degradation of Rhodamine B

对罗丹明B的去除率分别为66.0%、92.8%、99.9%、99.9%，即随着氧化剂投加量的增加，染料的去除率不断上升直至接近100%。但由图5(c)还可知，当 KHSO_5 投加浓度超过0.325 0 mmol/L后，其投加量继续增大1倍，染料在30 min内的去除率仅上升7.2%，结合相关文献分析表明，随着氧化剂投加量的增加，溶液中过量的氧化剂与催化剂表面产生的活性基团可能发生自猝灭作用^[16]。综合考虑降解效果及反应经济性，后续实验选择0.325 0 mmol/L为 KHSO_5 最佳投加浓度。

图5(d)所示为在溶液初始pH=4.0、催化剂 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料投加质量浓度0.1 g/L、 KHSO_5 投加浓度0.325 0 mmol/L条件下，罗丹明B初始质量浓度对 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料催化降解罗丹明B效能的影响。由图5(d)可知，罗丹明B的初始质量浓度为25、50、75、100 mg/L时，体系对其的去除率分别为99.9%、92.8%、79.3%、65.9%，即随着罗丹明B初始质量浓度

的升高，体系对其的去除率呈现不断下降的趋势。这可能是因为投入的催化剂与氧化剂的量没有发生变化，高负荷的污染物浓度必然导致其去除率的下降。为更好反映催化剂催化效果，选择污染物质量浓度为50 mg/L作为后续反应条件。

综合上述影响因素分析可知， Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料催化降解罗丹明B适宜的反应条件为pH=4，催化剂投加质量浓度为0.1 g/L， KHSO_5 投加浓度为0.325 0 mmol/L，罗丹明B初始质量浓度为50 mg/L，该条件下，反应30 min后，罗丹明B去除率为92.8%。

2.3 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料催化机理研究

2.3.1 自由基猝灭剂对染料去除率的影响

本研究通过猝灭实验确认了该催化氧化体系中可能存在的活性含氧基团的种类及其发挥的作用^[17]。所采用猝灭剂为乙醇、叔丁醇、苯酚、糠醇^[18-20]。乙醇能够猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，反应速率常数分别为 $(1.6\sim 7.7)\times 10^7$ 、 9.7×10^8 L/(mol·s)；叔丁醇具有猝灭 $\cdot\text{OH}$ 的

能力,反应速率常数为 $(3.8\sim 7.6)\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$;糠醇能够与 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 发生反应,从而将其猝灭,反应速率常数分别为 1.5×10^{10} 、 $1.2\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。 $^1\text{O}_2$ 通常由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生,苯醌能够猝灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$,其反应速率常数为 $2.9\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。猝灭实验的反应条件为:初始 pH 4.0、 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 投加质量浓度 0.1 g/L、 KHSO_5 投加浓度 0.325 0 mmol/L、罗丹明 B 初始质量浓度 50 mg/L、反应时间 30 min,乙醇、叔丁醇、糠醇、苯醌与 KHSO_5 的物质的量比分别为 1 000:1、1 000:1、100:1、150:1。猝灭实验结果见图 6。

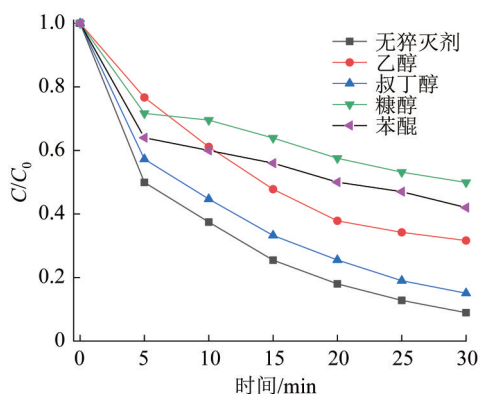


图6 不同猝灭剂作用下罗丹明B的去除效果

Fig. 6 Removal of Rhodamine B by different quenching agents

由图 6 可知,未投加猝灭剂时,体系对罗丹明 B 的去除率为 92.8%;当投加乙醇和叔丁醇后,罗丹明 B 的去除率分别下降至 68.4% 和 84.9%,结合 2 种醇猝灭的自由基种类分析可知, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化 KHSO_5 过程中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对罗丹明 B 的去除贡献较大;当向溶液中投加糠醇时,罗丹明 B 的去除率下降至 50%,结合向体系投加醇猝灭剂时的表现,可知 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}/\text{KHSO}_5$ 体系中存在 $^1\text{O}_2$,且 $^1\text{O}_2$ 是反应中的主要活性含氧基团;当向溶液中投加苯醌后,罗丹明 B 的去除率也受到抑制,说明 $^1\text{O}_2$ 是由 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应产生的。

综合上述实验结果,可以推断出 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化 KHSO_5 降解罗丹明 B 过程中主要存在的活性含氧基团为 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,此外还含有少量的 $\cdot\text{OH}$ 。

2.3.2 催化反应体系中自由基的测定

为进一步确认催化反应中的活性含氧基团,采用 ESR 方法测定反应过程中存在的自由基,结果

见图 7。

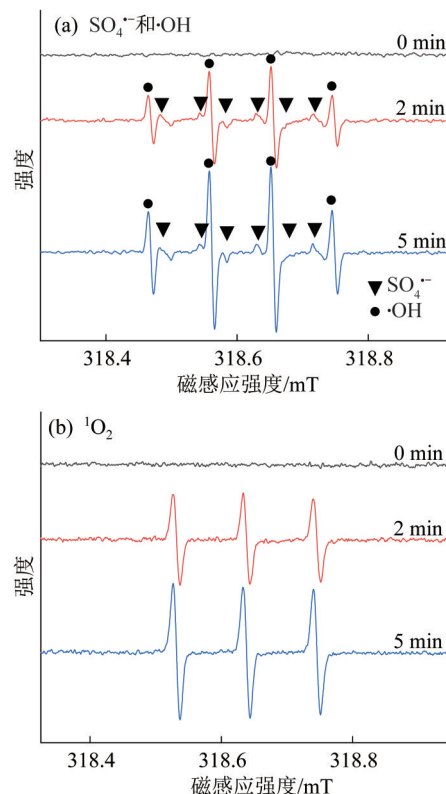


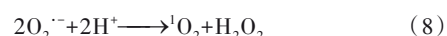
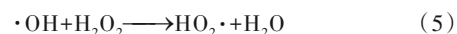
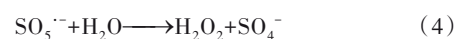
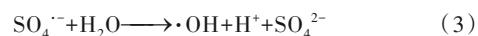
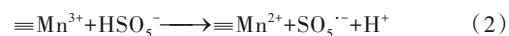
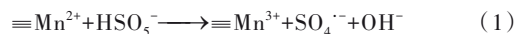
图7 ESR 测试谱图

Fig. 7 ESR spectra

图 7(a)为 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的典型谱图,图 7(b)为 $\text{TMO}\cdot^1\text{O}_2$ 的典型谱图,由图 7 可以看出,在 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化 KHSO_5 分解过程中产生了 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

2.3.3 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料活化 KHSO_5 分解机理

综合前面分析所得结论,结合相关文献^[21-22],提出 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料催化 KHSO_5 分解的路径,具体见式(1)~式(8)。



$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnOOH}$ 复合材料中的 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 在含有 KHSO_5 的溶液中,会与 HSO_5^- 反应,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和

$\text{SO}_5^{\cdot-}$ 。由文献[23]可知, Mn^{3+} 更容易发生歧化反应, 且低价态组合 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 相比高价态组合 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 具有更高的氧化还原电势, 因此电子转移速度更快, 对污染物的降解效率更高。由于复合材料中 Mn^{3+} 居多, 促进了反应(2)的进行, 产生的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的量较多, 从而进一步通过式(1)~式(8)产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 去降解罗丹明 B。

2.4 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的催化稳定性

为考察 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料的稳定性, 测定了催化反应后催化剂的 XRD 谱图, 并与反应前催化剂的 XRD 谱图进行对比, 结果见图 8。

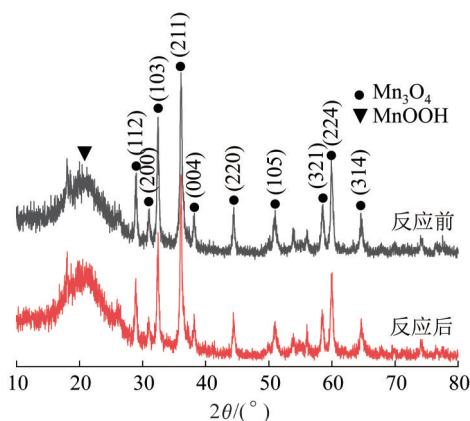


图 8 反应前后催化剂 XRD 图谱对比

Fig. 8 Comparison of XRD patterns of catalyst before and after reaction

由图 8 可知, 反应前后催化剂谱图各衍射峰的位置和区间基本没有变化, 表明催化剂具有良好的稳定性。

采用多次重复实验继续验证其稳定性和可重复利用性, 重复实验 5 次, 染料去除率分别为 92.8%、92.7%、92%、91.5%、91.4%, 连续实验后罗丹明 B 的去除率仅下降 1.4%。进一步开展 ICP 实验测定 Mn 的浸出率, 其仅为 0.11%。上述结果表明, Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料具备良好的稳定性和可重复利用性, 具有较好的应用前景。

3 结论

(1) Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料能够高效催化 KHSO_5 降解水中罗丹明 B, 具有比单一 Mn_3O_4 或 MnOOH 更好的催化效能, 证实了复合材料的 2 种组成物质具有协同催化作用。

(2) 考察了溶液初始 pH、催化剂投加量、氧化剂投加量、污染物初始浓度等不同影响因素对 Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料催化效能的影响, 结果表明, Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料可在弱酸及中性条件下有效催化降解罗丹明 B; 随催化剂投加量的增加, 罗丹明 B 的去除率呈先上升后下降的趋势, 适当的催化剂投加量下染料去除率最好, 过量投加后, 效能提升有限, 且可能发生催化剂团聚及自由基猝灭, 影响罗丹明 B 的去除效果; 随着 KHSO_5 投加量的增加, 染料的去除率不断上升直至接近 100%, 但适当的 KHSO_5 投加量可兼顾到技术的经济性; 污染物初始浓度对催化效能影响较大, 较高的初始浓度会降低其去除率。综合各因素的影响, 得到反应适宜的条件为 $\text{pH}=4$, Mn_3O_4 - MnOOH 投加质量浓度为 0.1 g/L, KHSO_5 投加浓度为 0.325 0 mmol/L, 罗丹明 B 初始质量浓度为 50 mg/L, 该条件下, 反应 30 min 后, 罗丹明 B 的去除率为 92.8%。

(3) Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料催化 KHSO_5 分解所得的活性含氧基团有 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$, 其中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对罗丹明 B 的降解起主要作用。

(4) 通过反应前后催化剂 XRD 谱图的对比和重复实验可知, Mn_3O_4 - MnOOH 复合材料具备良好的稳定性和可重复利用性, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17.
XUE Gang. Technology progress of dyeing wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 10-17.
- [2] 马慧婕, 沈忱思, 章耀鹏, 等. 纺织工业产排污特征与水污染治理技术进展[J]. 环境科学研究, 2020, 33(11): 2529-2539.
MA Huijie, SHEN Chensi, ZHANG Yaopeng, et al. Production and pollution discharge characteristics and progress in the water pollution treatment technologies of the textile industry[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(11): 2529-2539.
- [3] ISMAIL G A, SAKAI H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132906.
- [4] BILIŃSKA L, GMUREK M. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions[J]. Water Resources and Industry, 2021, 26: 100160.

- [5] 姜金宏,何席伟,熊晓敏,等. 纺织印染废水毒性特征与控制技术研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 77-87.
- JIANG Jinhong, HE Xiwei, XIONG Xiaomin, et al. Research progress on toxicity characteristics and control technologies of textile dyeing wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 77-87.
- [6] RHADFI T, PIQUEMAL J Y, SICARD L, et al. Polyol-made Mn_3O_4 nanocrystals as efficient Fenton-like catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 386(1/2): 132-139.
- [7] KIM E J, OH D, LEE C S, et al. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior[J]. Catalysis Today, 2017, 282: 71-76.
- [8] YAO Yunjin, CAI Yunmu, LU Fang, et al. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 270: 61-70.
- [9] YAO Yunjin, XU Chuan, YU Shaoming, et al. Facile synthesis of Mn_3O_4 -reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(10): 3637-3645.
- [10] WAN Zhong, WANG Jianlong. Degradation of sulfamethazine using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 653-664.
- [11] ZHAO Zhiwei, ZHAO Jianhui, YANG Chun. Efficient removal of ciprofloxacin by peroxymonosulfate/ $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ catalytic oxidation system[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 481-489.
- [12] ZENG Fanyan, PAN Yang, YANG Yong, et al. Facile construction of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ hetero-nanorods/graphene nanocomposite for highly sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 587-596.
- [13] SHAIK D P, PITCHERI R, QIU Yejun, et al. Hydrothermally synthesized porous Mn_3O_4 nanoparticles with enhanced electrochemical performance for supercapacitors[J]. Ceramics International, 2019, 45(2): 2226-2233.
- [14] XU Guorong, MIN Xiangping, CHEN Qiulian, et al. Sonochemical synthesis of a $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{/MnOOH}$ nanocomposite for electrochemical energy storage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 1018-1023.
- [15] HAO Xinli, ZHAO Jingzhe, ZHAO Yan, et al. Mild aqueous synthesis of urchin-like MnO_x hollow nanostructures and their properties for RhB degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 134-143.
- [16] HU Longxing, DENG Guihua, LU Wencong, et al. Peroxymonosulfate activation by Mn_3O_4 /metal-organic framework for degradation of refractory aqueous organic pollutant rhodamine B[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(8): 1360-1372.
- [17] 白孟琦,李敏睿,丁欣欣,等. 不同猝灭剂对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 高级氧化体系的猝灭效果[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 75-80.
- BAI Mengqi, LI Minrui, DING Xinxin, et al. Quenching effect of different quenchers on $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ based advanced oxidation processes[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 75-80.
- [18] WANG Lingli, LAN Xu, PENG Wenya, et al. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124436.
- [19] QI Chengdu, LIU Xitao, MA Jun, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2016, 151: 280-288.
- [20] LUO Rui, LI Miaoqing, WANG Chaohai, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition[J]. Water Research, 2019, 148: 416-424.
- [21] LIU Qiaoran, DUAN Xiaoguang, SUN Hongqi, et al. Size-tailored porous spheres of manganese oxides for catalytic oxidation via peroxymonosulfate activation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(30): 16871-16878.
- [22] HUANG Jianzhi, ZHANG Huichun. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review[J]. Environment International, 2019, 133: 105141.
- [23] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN Hongqi, et al. A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 407: 467-473.

[作者简介] 徐啸(1986—), 博士, 讲师。E-mail: xuxiao_1222@hotmail.com。通讯作者: 刘杰, 博士, 副教授。E-mail: liujiely@hotmail.com。

[收稿日期] 2022-12-15(修改稿)