



硅藻土负载 α - MnO_2 纳米复合材料催化臭氧氧化溴氨酸钠的性能及机理

丁兆罡¹, 龚程¹, 刘升¹, 吕新新¹, 陈星^{1,2,*}

1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学工业与装备技术研究院, 合肥 230009

摘要 采用水热法成功合成了 4 种晶相结构的 MnO_2 及其负载在硅藻土上的纳米复合材料, 并对其催化臭氧氧化降解溴氨酸钠 (BAA) 性能进行了详细研究。采用 XRD、SEM、CV、EIS 等手段对材料进行表征, α - MnO_2 /DE 更低的极化电阻以及更快地电子转移效率是其性能优异的原因。单因素实验结果表明, α - MnO_2 /DE 催化臭氧氧化反应体系能在 30 min 内将 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BAA 完全降解。通过对反应前后 XPS 表征、自由基淬灭实验、ESR 分析研究该反应体系的催化机理。结果表明, Mn(III) 作为反应活性位点使 O_3 吸附并活化产生 ROS, 同时该体系的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 。此外, 离子干扰实验和循环实验证明该新型催化剂具有优异的稳定性和广阔的应用前景。

关键词 非均相臭氧催化氧化; MnO_2 ; 硅藻土; 溴氨酸钠; 机理。

我国是纺织印染大国, 染料生产总量和贸易量位居世界第一。2015 年全国工业废水的排放总量为 $199.5 \times 10^9 \text{ t}$, 其中染料行业排放废水 $18.4 \times 10^9 \text{ t}$, 约占全国工业排放废水的 10%。蒽醌染料是仅次于偶氮染料的第 2 大染料, 被广泛用作纤维素织物、羊毛和聚酰胺纤维的商业三色染色配方中的一次或二次染料, 以增强染色效果^[1]。溴氨酸钠 (1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸钠, Bromaminic acid sodium salt, BAA) 是合成蒽醌类染料的重要染料中间体。BAA 可溶于水, 是工业废水中常见的污染物, 属于不可生物降解、难降解的有机污染物^[2]。由于染料生产工艺效率低下, 部分染料在生产过程中未得到有效利用, 最后直接以工业废水方式排放。大量 BAA 被排放到水体中, 由于其具有生物毒性、结构稳定性和不可生物降解性等特点, 对环境和健康造成严重危害。因此, 寻找一种合适的处理 BAA 废水的方法迫在眉睫。

高级氧化法 (advanced oxidation processes, AOPs) 是一种有效降解水中难降解有机污染物的技术。在 AOPs 中, 非均相催化臭氧氧化 (Heterogeneous catalytic ozonation, HCO) 因其氧化能力强、适用范围广、催化剂可回收性且不产生二次污染等多项优点而备受关注^[3]。然而, 催化剂的性质决定 HCO 的效率。为了提高 HCO 的效率, 人们进行了大量的研究来开发新型催化剂。其中, MnO_2 因其价态多、结构多样、稳定性高、成本低等特点, 被广泛用于催化臭氧氧化。到目前为止, 为了实现高效的催化臭氧氧化, 研究人员设计了不同的 MnO_2 晶体形式, 如 α -、 β -、 γ -和 δ - MnO_2 ^[4-6]。但二氧化锰晶体易团聚导致催化活性位点减少, 且会出现金属浸出, 从而影响 HCO 的效率。硅藻土 (diatomite, DE) 具有高表面积、复杂的多孔结构、优异的耐热性等特点^[7], 同时, 硅藻土天然孔隙结构和表面的羟基官能团可固定并吸附金属离子, 降低金属溶解速度, 减少二次污染。因此, 将二氧化锰与硅藻土结合可以抑制金属浸出问题^[8], 防止超细金属氧化物纳米颗粒在溶液中团聚, 从而显著提高 HCO 的效率。此外, 硅藻土作为一种天然矿物, 储量丰富、成本低、不存在二次污染^[9]。

基于上述研究背景, 本研究利用水热法将 α - MnO_2 负载到 DE 表面, 合成了 α - MnO_2 /DE 材料, 利用列表征手段对 α - MnO_2 /DE 的表面形貌和物相结构等进行了研究分析, 且考察了 α - MnO_2 /DE 催化臭氧氧化降解 BAA 的性能, 此外, 分析了其活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 生成和 HCO 的可能机理。最后, 探究了 α - MnO_2 /DE 在实际应用中的降解效果。

收稿日期: 2024-03-18; 录用日期: 2024-05-30

基金项目: 安徽省科技重大专项项目 (202003a07020004); 国家重点研发计划项目 (2019YFC0408500)

第一作者: 丁兆罡 (1974—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为水处理技术, dzg@hfut.edu.cn 通信作者: 陈星 (1981—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为水与废水物化深度处理, xingchen@hfut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试剂

高锰酸钾、一水合硫酸锰、过硫酸铵、硅藻土、溴氨酸钠、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)、对-苯醌、叔丁醇、糠醇、乙醇、硫酸、氢氧化钠、氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、碳酸钠、磷酸钠、碳酸氢钠、铁氰化钾。实验用水为去离子水, 以上所有化学品和试剂均为分析级, 购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 1.26 g KMnO_4 和 0.51 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解于 80 mL 去离子水中, 搅拌 30 min。混合溶液转移反应釜中, 然后将反应釜加热至 160 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 保温 12 h。冷却至室温后, 分别用去离子水和乙醇洗涤固体沉淀物 5 次, 离心收集。粉末在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h。 α - MnO_2 /DE 制备: 待 KMnO_4 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分溶解后, 将 1.21 g DE 加入混合溶液, 搅拌 30 min, 剩余步骤与制备 α - MnO_2 相同。

β - MnO_2 制备: 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.71 g) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (3.65 g) 混合在 80 mL 去离子水中。然后将混合物转移到反应釜中, 在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 12 h。分别用去离子水和乙醇洗涤固体沉淀物 5 次。最后, 将固体在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中干燥 12 h。 β - MnO_2 /DE 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 1.21 g DE 加入混合溶液, 搅拌 30 min, 剩余步骤与制备 β - MnO_2 相同。

γ - MnO_2 制备: 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.38 g) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (4.58 g) 混合在 80 mL 去离子水中。将混合溶液在室温下搅拌 30 min, 然后将混合物转移到反应釜中, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 24 h。分别用去离子水和乙醇洗涤固体沉淀物 5 次, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 空气中干燥 12 h。 γ - MnO_2 /DE 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 1.21 g DE 加入混合溶液, 搅拌 30 min, 剩余步骤与制备 γ - MnO_2 相同。

δ - MnO_2 制备: 先将 3 g KMnO_4 溶解 50 mL 去离子水中, 然后加入 20 mL 1.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液。在室温下反应两小时后, 得到棕色凝胶。凝胶在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h。冷却至室温后, 离心后用去离子水洗涤 5 次, 收集固体沉淀物, 去除残盐。粉末在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h^[10]。 δ - MnO_2 /DE 制备: 凝胶在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h 后, 将 1.21 g DE 与干燥后的粉末混合均匀, 剩余步骤与制备 δ - MnO_2 相同。

硅藻土在进行实验之前分别用去离子水与乙醇各洗涤 5 次, 在烘箱中 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h, 并将收集到的粉末命名为硅藻土 (DE)。

1.3 实验与表征分析方法

以不同材料为催化剂, BAA 为模型污染物, 在有效容积为 500 mL 玻璃洗气瓶中模拟废水进行非均相臭氧催化氧化降解实验。反应器中加入 200 mL BAA, 然后加入适量的催化剂, 放置在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中, 持续搅拌。用 3S-T10 型实验室臭氧发生器 (同林科技, 中国) 将臭氧以 500 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过曝气头鼓泡到反应器底部, 臭氧浓度通过调节电压来控制, 用 3S-J5000 型台式臭氧浓度在线分析仪 (同林科技, 中国) 测定臭氧浓度, 随后, 以预定的时间间隔抽出 2 mL 反应溶液, 并通过 0.45 μm 尼龙过滤器过滤。所有实验重复 3 次, 用误差棒表示平均值的标准差。

采用岛津紫外可见分光光度计 (UV 2600, Shimadzu, Japan) 在 200~700 nm 内扫描光谱, 并在最大吸收峰 (485 nm) 处建立吸光度与 BAA 浓度的对应关系以检测 BAA 的浓度。采用 ICP-MS (Agilent 7500, USA) 测定金属离子浸出情况。

用电子透射电镜 (TEM; JEM-1400 flash, Japan) 和电子扫描电镜 (SEM; Quanta 200 FEG, FEI Company, USA) 观察样品的形貌和精细结构。采用 X 射线衍射 (XRD; PANalytical X'Pert Pro, Netherlands) 分析晶体结构。采用傅里叶变换红外光谱仪 (VERTEX70) 测量衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (FTIR)。采用比表面积测试法 (BET; Autosorb - IQ3, USA) 测定样品的 BET 比表面积。采用循环伏安法 (CV)、电化学阻抗法 (EIS) (三电极系统电化学工作站; CHI760e, 上海陈华仪器有限公司) 对催化剂电化学性能进行表征。利用 X 射线光电子能谱 (XPS; Thermo, USA) 测定元素组成。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

利用 XRD 对不同材料的晶体结构进行了研究, 结果如图 1(a) 所示。可见, α -、 β -、 γ -和 δ - MnO_2 的衍射峰分别与 JCPDS29-1020、JCPDS24-0735、JCPDS14-0644 和 JCPDS80-1098 的衍射峰匹配良好, 与姚宏嘉等的研究^[11] 结果一致, 验证了不同晶相 MnO_2 的成功制备。如图 1(b) 所示, 四种二氧化锰掺杂 DE 后合成的 α - MnO_2/DE 、 β - MnO_2/DE 、 γ - MnO_2/DE 和 δ - MnO_2/DE 与对应晶相的二氧化锰的衍射峰匹配良好^[12]。此外, 在 $2\theta=26.6^\circ$ 附近的衍射峰对应于硅藻土 SiO_2 的 (101) 晶面 (JCPDS: 46-1045)。4 种复合纳米材料的衍射图谱集合了 MnO_2 和硅藻土的特征衍射峰, 表明本研究已成功合成 α - MnO_2/DE 、 β - MnO_2/DE 、 γ - MnO_2/DE 和 δ - MnO_2/DE 。

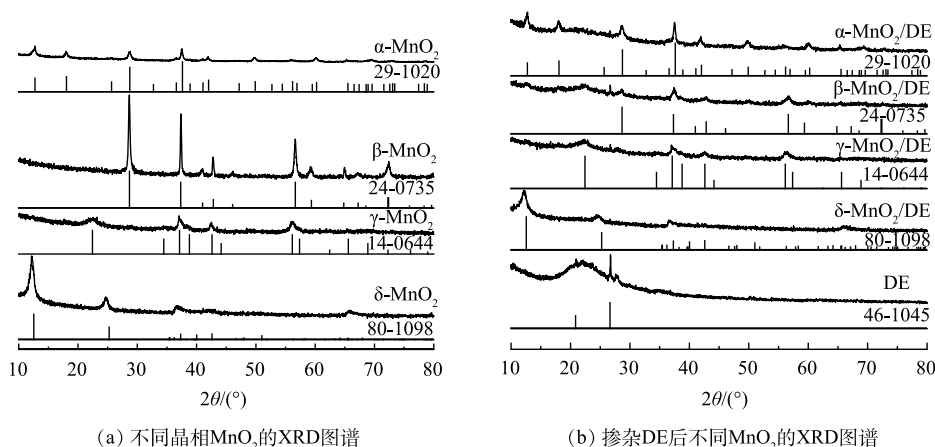


图1 不同材料的 XRD 的图谱

Fig. 1 XRD patterns of different materials

利用 SEM 观察各材料的微观形貌。由图 2(a)~(d) 所示, 4 种晶相的二氧化锰呈现出不同的形态, 包括针状 (α - MnO_2)、棒状 (β - MnO_2)、海胆状 (γ - MnO_2) 和球状 (δ - MnO_2) 形貌。由图 2(e) 可见, 呈圆盘状的硅藻土表面上分布着大量的孔洞结构。这些孔洞可为 MnO_2 的负载提供大量的位点, 有利于 MnO_2 的负载和分散。由图 2(f)~(i) 可见, α -、 β -、 γ -和 δ - MnO_2 均匀分布在硅藻土表面。此外, 负载在 DE 上的 MnO_2 分散性更好且粒径更小。因此, 硅藻土作为载体, 能有效改善 MnO_2 的分散程度, 使 MnO_2 暴露出更多的活性位点, 从而有利于提高材料的催化活性。

在 α - MnO_2/DE 的 HRTEM 图像 (图 3(a)) 中, 硅藻土保持了完整的多孔结构, 可以清楚地观察到线状的 α - MnO_2 均匀地分散在硅藻土的表面和孔径内, 硅藻土的天然多孔结构得到了有效利用。此外, 在 α - MnO_2/DE 中可以观察到晶格间距为 0.69 nm 的点阵条纹 (图 3(b)), 这与 XRD 中 α - MnO_2 (JCPDS29-1020) (110) 晶面的间距一致^[13]。 α - MnO_2/DE 的元素映射结果 (图 3(c)~(f)) 表明, Mn、O、Si 元素均匀地分布在硅藻土的表面和孔洞内, 再次证实了 α - MnO_2/DE 复合材料的成功制备。

图 4(a) 为 DE、 α - MnO_2 和 α - MnO_2/DE 复合材料的红外光谱图。 α - MnO_2/DE 中 665 cm^{-1} 的峰可被分配给 Mn—O 的弯曲振动^[14]。而 $1\,093.57\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由硅藻土中 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动造成的^[15]。此外, 约 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的波段被分配给表面羟基或水在拉伸模式下的特征峰^[16], 约 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值归因于表面羟基的弯曲振动^[17]。

不同材料的吸附曲线和孔径分布如图 4(b)~(c) 所示。DE、 α - MnO_2 和 α - MnO_2/DE 表现出典型的 IV 等温线和 H3 型滞后环, 显示出介孔结构^[18]。表 1 总结了 3 种材料的比表面积和孔径分布。DE、 α - MnO_2 和 α - MnO_2/DE 的平均孔径分别为 3.81、3.83、和 3.43 nm, 进一步证实了 2 种催化剂均为介孔材料。 α - MnO_2/DE 的比表面积为 $41.23\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于硅藻土 ($28.13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 与未负载催化剂的硅藻土相比, α - MnO_2/DE 拥有更大的比表面积, 这使得 α - MnO_2/DE 具有更好的吸附性和催化活性。

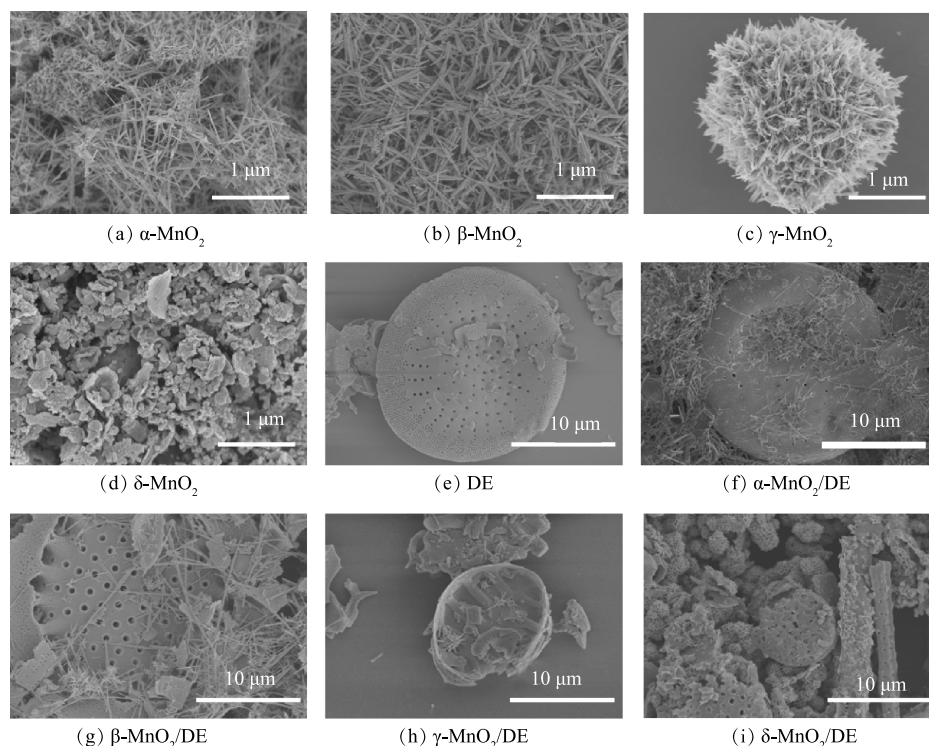
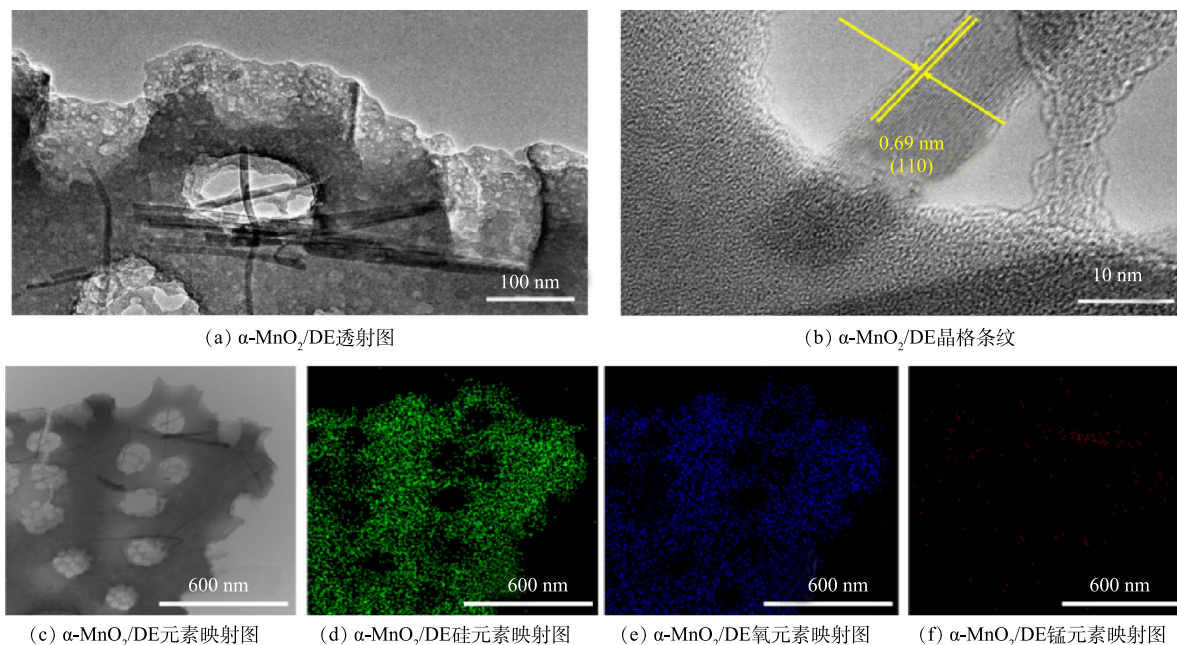


图 2 各材料的 SEM 的图

Fig. 2 SEM images of each material

图 3 α - MnO_2/DE 的 TEM 图和 EDS 图Fig. 3 TEM and EDS images of α - MnO_2/DE

循环伏安曲线 (CV) 可表达材料的电子可转移性。由图 5(a) 可见, α - MnO_2/DE 的氧化峰电流比硅藻土高 0.02 mA, 表明 α - MnO_2/DE 的电子转移效率更高, 具有比硅藻土更好的氧化还原性能。此外, 采用电化学阻抗谱 (EIS) 测试分析了 DE 和 α - MnO_2/DE 的电子传递速率。理论上, 半圆直径代表极化电阻的强度^[19], 电极电位的增大使得半圆直径增大, 这意味着电荷转移电阻增大^[20]。如图 5(b) 所示, α - MnO_2/DE 的

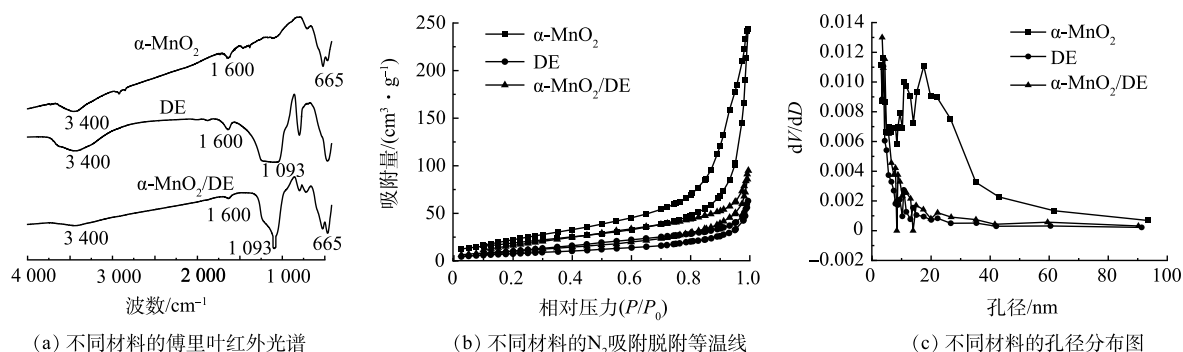


图 4 不同材料的 FT-IR 图和 BET 图

Fig. 4 FT-IR spectra and BET curves of the materials

奈奎斯特弧半径较小,表明 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的极化电阻较低,电荷转移速率较快。这些结果证实了 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 加速了界面电子转移,有利于催化反应过程中性能的提升。

2.2 实验条件对 BAA 降解的影响

考察了不同催化剂、催化剂投加量、溶液 pH、温度、臭氧浓度、初始 BAA 浓度等因素对臭

表 1 不同催化剂的结构特性

Table 1 Structural properties of the catalysts

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
DE	28.13	0.09	3.81
$\alpha\text{-MnO}_2$	88.61	0.37	3.83
$\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$	41.23	0.13	3.41

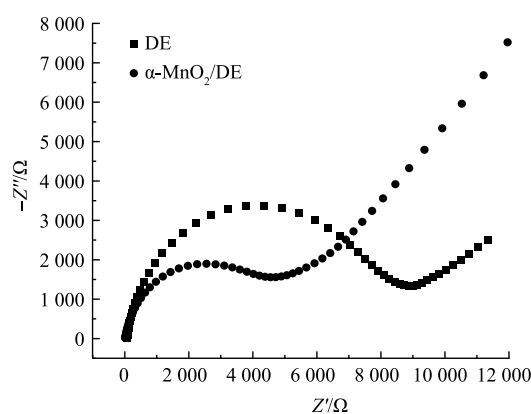
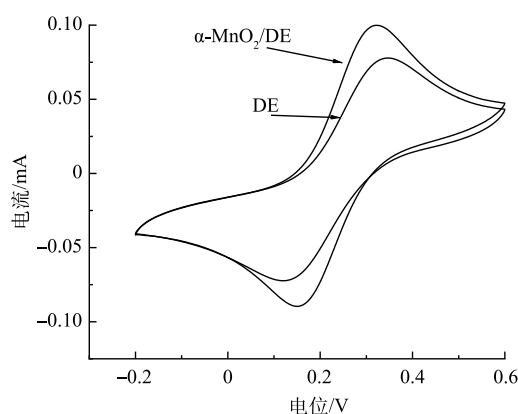


图 5 不同材料的 CV 图和 EIS 图

Fig. 5 CV and EIS diagram of the materials

氧催化氧化降解 BAA 效率的影响。实验条件为: $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BAA, $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 催化剂, O_3 质量浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 7, 温度 25°C 。

不同晶相的 MnO_2 对 BAA 吸附效果如图 6(a) 所示。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 对 BAA 的吸附率为 10.21%, 而其他 3 种 MnO_2 对 BAA 的吸附率均小于 10%。如图 6(b) 所示, 将 MnO_2 负载到硅藻土上后各复合材料对 BAA 的吸附率均得到提升, 其中 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 对 BAA 的吸附率最高, 达到 17.87%, 这得益于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 更高的比表面积和孔隙体积^[21]。如图 6(c) 所示, 单独 O_3 在 40 min 对 BAA 的去除率为 35.62%, 而在 O_3 和催化剂同时存在的情况下, BAA 的在 40 min 的去除率分别达到 52.72% ($\alpha\text{-MnO}_2/\text{O}_3$)、48.26% ($\beta\text{-MnO}_2/\text{O}_3$)、52.58% ($\gamma\text{-MnO}_2/\text{O}_3$) 和 41.64% ($\delta\text{-MnO}_2/\text{O}_3$), 不同晶相 MnO_2 对 BAA 的降解顺序为 $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2$, 这得益于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 隧道结构能提供更多的活性位点^[22]。将 MnO_2 负载到硅藻土上后各复合纳米材料对 BAA 的去除率均得到显著提升, 如图 6(d) 所示, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 、 $\beta\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 和 $\delta\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 对 BAA 的降解率分别为 76.27%、57.94%、65.77% 和 50.41%。通过对上述不同材料的对比可以发现, 这些材料均能够在不同程度催化臭氧氧化降解 BAA, 而不同晶相的二氧化锰中 $\alpha\text{-MnO}_2$ 对 BAA 的降

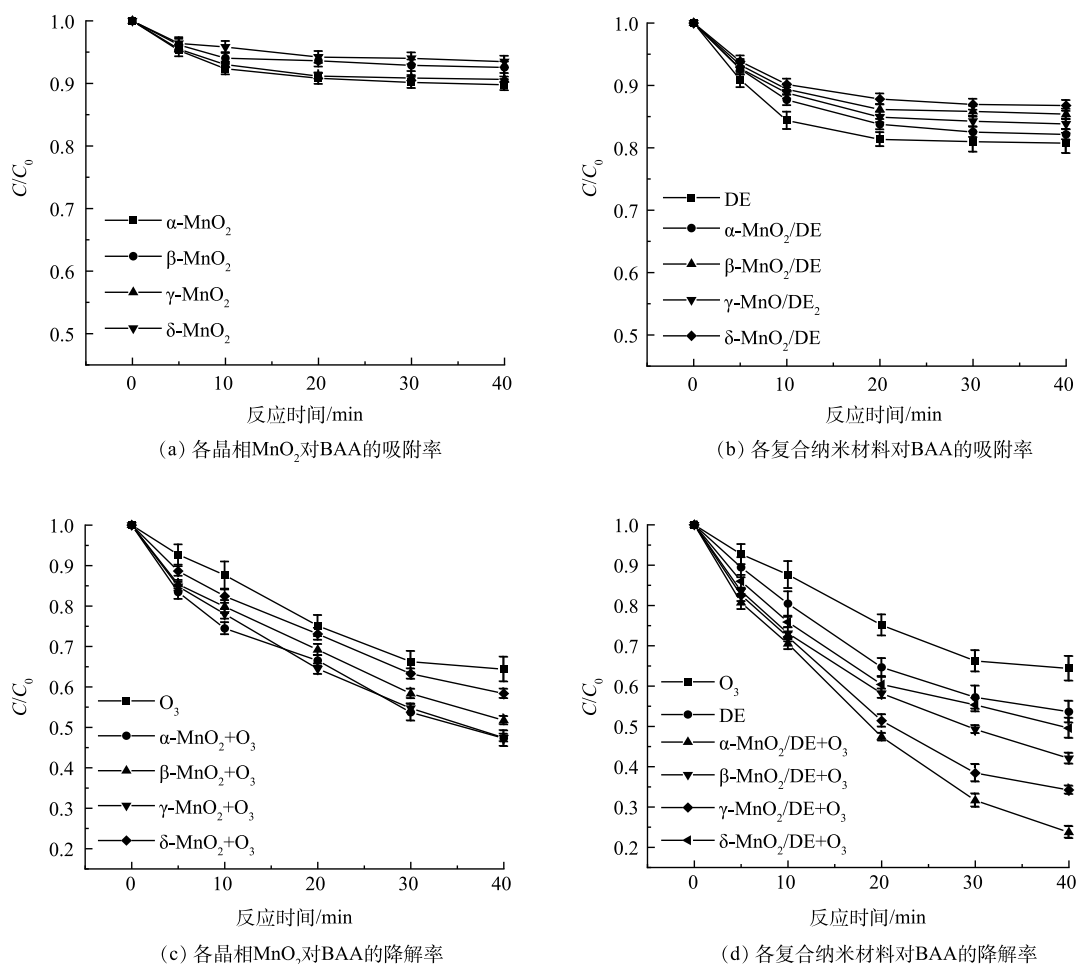


图6 各材料对BAA的吸附率和各材料对BAA的降解率

Fig. 6 Adsorption rate and degradation rate of BAA by each material

解率最高, 并且掺杂 DE 后对 BAA 的去除率提升效果最明显, 提升了 23.55%。将 α - MnO_2 负载到硅藻土改善了 α - MnO_2 的团聚程度, 增加了更多的活性位点, 因而使得催化剂的催化效率和催化活性均有一定的提高。因此, 本实验选定 α - MnO_2/DE 进行后续的实验研究。

α - MnO_2/DE 用量对 BAA 降解效果的影响情况如图 7(a) 所示。可见, 随着催化剂含量从 $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, BAA 的降解率在 40 min 内由 35.62% 稳步提高到 81.39%。然而, 进一步增加 α - MnO_2/DE 的投加量至 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ BAA 的降解率没有得到显著提高, 仅上升了 1.02%。这是由于溶液中 O_3 的浓度是固定的, 因此, 过量的催化剂会导致 ROS 瞬间过量形成。过量的 ROS 会与 O_3 、自身或 BAA 中间体发生反应, 可以较大程度上降低其与 BAA 发生反应的概率^[23]。因此, 在臭氧催化氧化过程中, $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 α - MnO_2/DE 被确定为最佳用量, 过量的催化剂用量不仅会增加运行成本, 还会影响降解效率。

溶液 pH 能够通过调节催化剂的表面电荷、目标污染物的质子化、臭氧的分解动力学等对催化臭氧氧化过程产生显著影响。如图 7(b) 所示, 当初始 pH 从 3 增加到 11 时, 催化臭氧氧化对 BAA 的降解均有所提高, 并在 pH=11 时达到了最高的降解率 (91.27%)。这是因为在碱性条件下, BAA 主要以去质子形式存在, 并与 O_3 快速反应^[24], 因而碱性条件能显著提升 α - $\text{MnO}_2/\text{DE}/\text{O}_3$ 体系对 BAA 的降解率。

图 7(c) 为不同反应温度下, α - MnO_2/DE 臭氧催化氧化 BAA 的降解情况。将温度从 5°C 提高到 25°C , BAA 的降解效率在 40 min 内从 72.15% 提高到 92.35%。这是由于过低的温度会降低 O_3 在溶液中的溶解度, 从而影响 BAA 的降解率^[25]。而 35°C 下 BAA 的降解效率略微下降到 84.9%。因此, α - MnO_2/DE 作为臭氧氧化催化剂具有较宽的反应温度适应范围。

O_3 剂量对 O_3/α - MnO_2/DE 降解 BAA 的影响如图 7(d) 所示。当 O_3 投加量为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 20 min

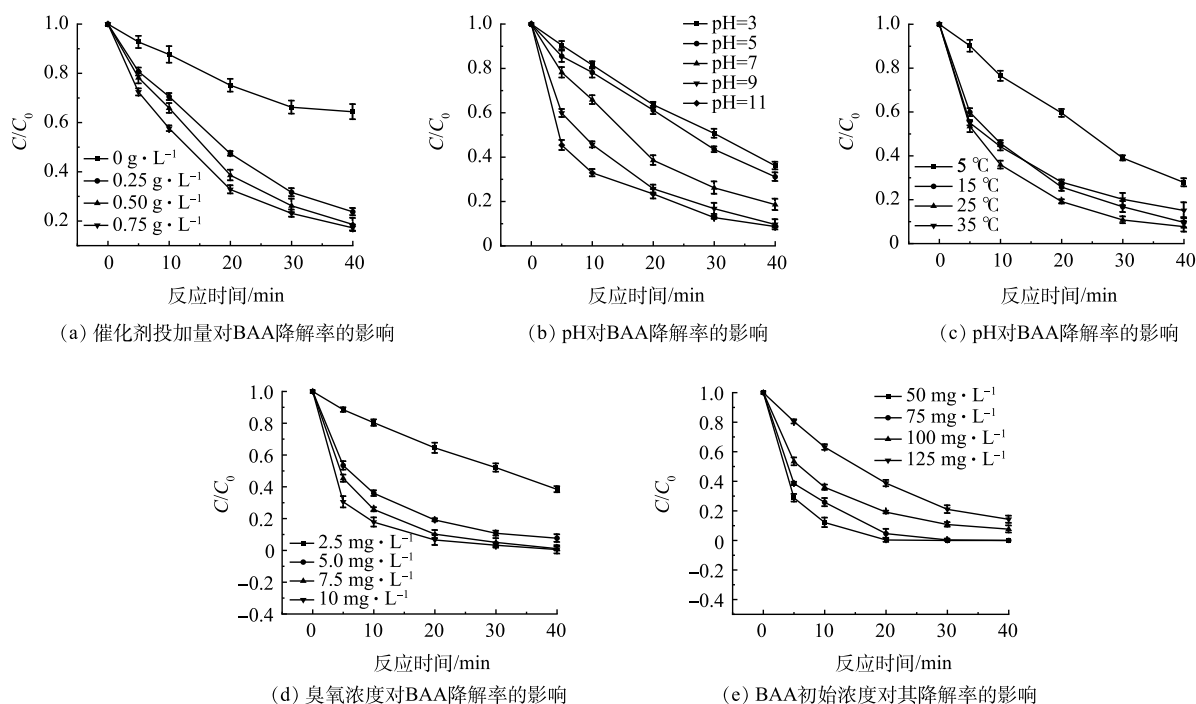


图7 不同实验条件对BAA降解率的影响

Fig. 7 Effect of different experimental conditions on the degradation rate of BAA

时 BAA 的降解率为 61.6%，增加臭氧剂量至 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，BAA 的降解效率明显提高 (92.35%)。进一步增加 O_3 剂量至 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，对 BAA 的降解效果的提升可以忽略不计。这是由于催化剂的量是一定的，其体系内的活性位点数量也是一定的，过量的 O_3 无法与催化剂上的活性位点充分接触产生自由基，进而对 BAA 的降解效率的提升也有限。考虑到运行成本，在我们的系统中， $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ O_3 对于 BAA 降解是足够的剂量。此外，考察了不同 BAA 浓度对 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 催化效率的影响，结果如图 7(e) 所示，在 BAA 质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，该体系在 30 min 内即可完全降解 BAA，随着 BAA 浓度的增加，产生的中间产物更多，这些中间产物可竞争自由基，占据了部分活性位点，消耗了更多的自由基，使降解效率降低^[26]。

通过以上实验，确定最佳实验条件为：BAA 质量浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，臭氧质量浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=11$ ，温度 25°C 时，30 min 内 BAA 降解率可达 100%。

2.3 机理分析

1) *i-t*/XPS 分析。在臭氧催化氧化过程中对 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 进行了计时电流法测试，结果如图 8(a) 所示。测量了先加入 BAA 再加入 O_3 时电流的变化。对于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ ，先加入 BAA 都没有引起电流的明显变化，说明 BAA 的吸附可以忽略不计^[27]。随后 O_3 的引入导致两种催化剂的电流波动明显，但 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的电流波动更明显。这些观察结果证明了 O_3 在 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 上的分解比在 $\alpha\text{-MnO}_2$ 上的分解更快。 O_3 可以吸附在催化剂表面，通过电子转移反应生成 ROS。考虑到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 也表现出明显的 O_3 吸附和活化能力，我们有理由认为催化剂表面的 Mn 位点起到了活性位点的作用，主导了 O_3 的分解和 ROS 的生成。

为了进一步证明 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 作为催化剂的反应活性位点，我们明确对比了新鲜和使用过的 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的 XPS 表征分析。如图 8(b)~(c) 所示， $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 反应后的 $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ 光谱可分为位于 640.6、641.6 和 642.9 eV 的 3 个峰，分别对应 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的结合能^[6]。相较于反应前， Mn^{3+} 的含量由 63.7% 下降到 40.6%， Mn^{4+} 含量由 36.3% 上升到 39.1%， Mn^{2+} 含量由 0 上升到 20.3%，表明活性位点是富电子的 Mn(III)，其可向臭氧提供电子并被氧化成 Mn(IV)。Mn(III) 转化为 Mn(IV) 可以有效地诱导 O_3 分解产生活性氧降解污染物，而降解污染物提供的电子也可以有效地促进 Mn(IV) 转化为 Mn(III)。

2) 活性物种的确定及分析。为了确定反应过程中产生的 ROS 及其对 BAA 降解的贡献，使用 ROS 淬

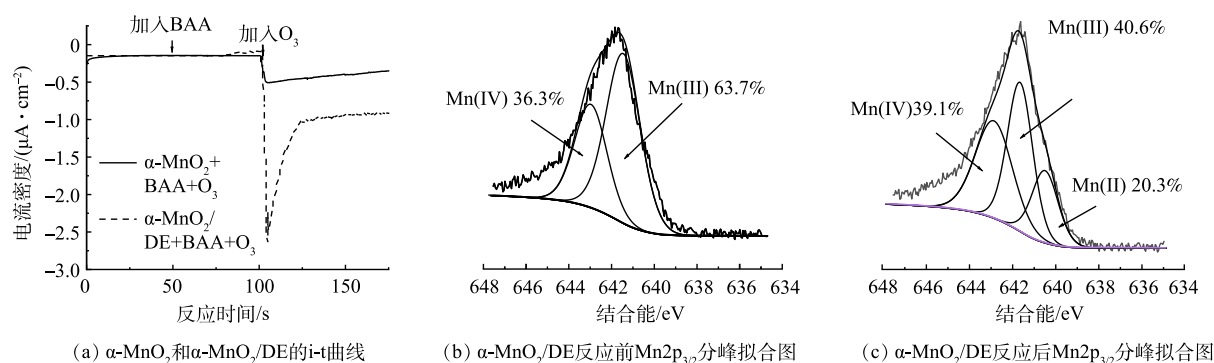


图 8 $\alpha\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的 $i-t$ 曲线与反应前后 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 曲线分析

Fig. 8 The $i-t$ curves of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ and $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS spectra of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ before and after the reaction

灭剂, 如叔丁醇 (消除 $\cdot\text{OH}$)^[28], 对-苯醌 (消除 $\cdot\text{O}_2^-$)^[29] 和糠醇 (消除 $^1\text{O}_2$)^[30] 对体系中可能产生的自由基进行了推测, 结果如图 9(a) 所示。随着对-苯醌和糠醇的加入, BAA 的降解效果受到轻微抑制, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 可能不是导致 BAA 降解的主要 ROS。与此相反, 在叔丁醇存在时, BAA 的降解效果受到了明显的抑制, 降解率下降到 37.76%, 表明 $\cdot\text{OH}$ 在 BAA 的降解过程中起到了主要作用。

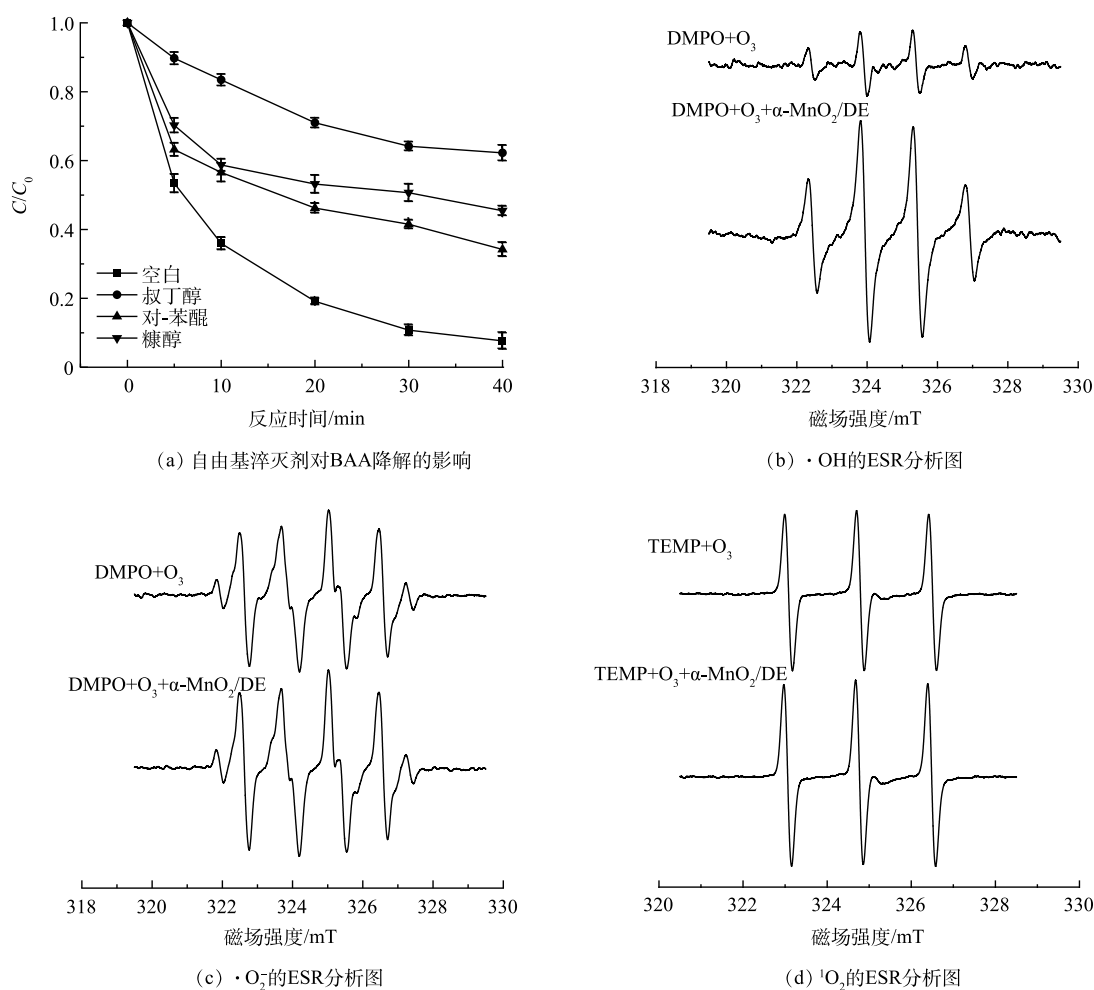
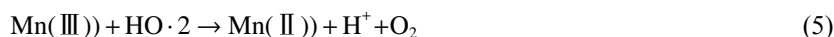
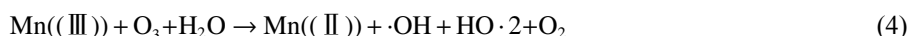
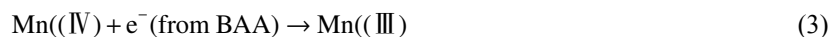
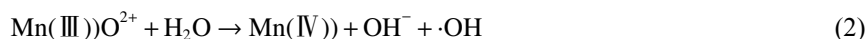


图 9 自由基淬灭剂对 BAA 降解的影响和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的 ESR 谱图

Fig. 9 Effect of radical scavengers on degradation of BAA and ESR spectra of $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$

利用电子顺磁共振 (ESR) 进一步验证了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 在催化臭氧氧化过程中的作用。由图 9(b) 可见, DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物在单独 O_3 和 $\text{O}_3/\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 体系中均观察到强度比为 1:2:2:1 的特征光谱^[31]。在单独 O_3 和 $\text{O}_3/\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 体系中也均观察到强度比 1:1:1:1 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 加合物 (图 9(c)) 的特征光谱与强度比为 1:1:1 的 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物 (图 9(d)) 的特征光谱^[32]。此外, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的加入显著提高了 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的强度, 使体系内产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ 。然而, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的加入并没有显著影响 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 和 TEMP- $^1\text{O}_2$ 的信号^[33]。上述结果再次表明, 在 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 催化臭氧氧化降解 BAA 的过程中, $\cdot\text{OH}$ 为主要的 ROS。

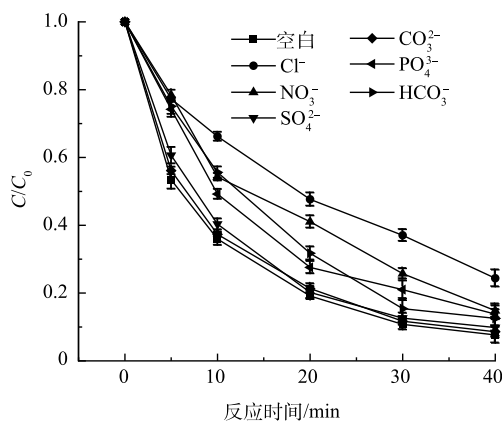
3) 降解机理分析。基于以上分析结果, 提出了 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 在臭氧催化氧化体系中可能的降解机理: 首先, O_3 吸附在 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 催化剂表面富电子的活性位点 Mn(III) 上且将其氧化成 Mn(IV)。同时, O_3 被激活生成了 ROS, 并通过链式反应迅速生成 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的反应活性, 能够攻击和破坏 BAA 的分子结构, 导致 BAA 最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机离子。此外, 降解污染物提供的电子也可以重新供应给富电子的 Mn 位点, 有效促进 Mn(IV) 通过自由基反应链还原成 Mn(III)。综上所述, 推测 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 催化臭氧氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 降解 BAA 的可能过程如式 (1)~式 (6) 所示。



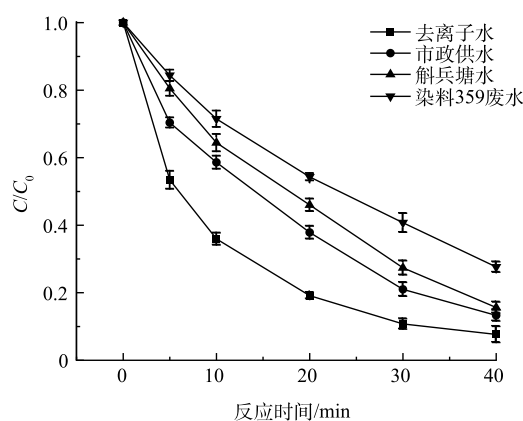
2.4 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的实际应用及稳定性

水和废水中存在多种类型的无机阴离子, 它们会竞争体系内的 $\cdot\text{OH}$ 从而抑制臭氧氧化过程中污染物的降解^[34,35]。将几种常见阴离子 (CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} , 各 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别加入到 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 催化臭氧氧化 BAA 反应中, 观察了 BAA 的降解情况 (图 10(a))。结果表明, 阴离子对 BAA 的催化降解仅有轻微的抑制作用, 其抑制作用顺序为 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。使降解率分别降低了 16.72%、7.18%、6.14%、4.88%、2.2% 和 0.95%。 Cl^- 是一种 $\cdot\text{OH}$ 清除剂, 加入 Cl^- 会淬灭反应体系中的 $\cdot\text{OH}$, 进而可能产生较强的降解抑制作用。 NO_3^- 等阴离子可能会吸附在催化剂表面造成催化剂中毒, 使催化活性下降。 CO_3^{2-} 对 BAA 的去除效果没有显著影响可能归因于其对反应过程中 pH 的变化较小^[36]。

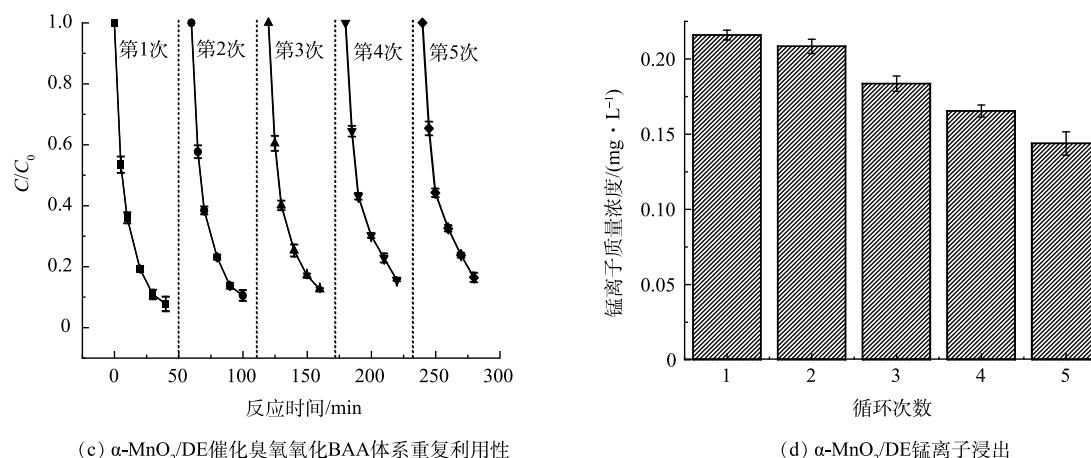
为了进一步检验 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{DE}$ 的实际应用性能, 考察了不同水基质: 去离子水、市政供水、斛兵塘水 (城市内湖) 和染料 359 废水对 BAA 去除效果的影响, 实验条件同 2.2 优化后的最佳实验条件。如图 10(b) 所示, 其中染料 359 废水与纯水相比, BAA 的去除率略有下降 (71.57%), 这可能归因于染料废水的复杂性,



(a) 不同阴离子对BAA降解的影响



(b) 不同水背景对BAA降解的影响

图10 α - MnO_2/DE 的抗干扰与稳定性Fig. 10 Anti-interference and stability of α - MnO_2/DE

各种污染物优先被氧化为其余物质导致水样中 BAA 的降解率降低。而市政供水、斛兵塘水中 BAA 的降解率分别为 86.72% 和 84.39%，与去离子水中 BAA 的降解率 (92.35%) 接近，对系统几乎无影响。这些结果表明， α - MnO_2/DE 系统用于实际废水处理是可行的。

此外，研究了 α - MnO_2/DE 的可重复使用性和稳定性。如图 10(c-d) 所示，在 5 次循环利用后， α - MnO_2/DE 仍能有效降解 83.65% 的 BAA。此外， α - MnO_2/DE 的锰离子浸出质量浓度较低，仅为 $0.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，这归因于硅藻土表面的羟基官能团可固定并吸附金属离子，从而使锰离子与配体之间形成良好的结合。以上实验结果表明 α - MnO_2/DE 具有优异的稳定性。

3 结论

1) 利用水热法成功制备出 α - MnO_2/DE 复合纳米材料， α - MnO_2/DE 改善了 α - MnO_2 的团聚程度，其更低的极化电阻以及更快地电子转移效率均有利于提高材料的催化性能。

2) 在最佳实验条件 (BAA 质量浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，臭氧质量浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，催化剂投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=11$ ，温度 25°C) 下， α - $\text{MnO}_2/\text{DE}/\text{O}_3$ 体系在 30 min 内对 BAA 降解率可达 100%。

3) Mn(III) 作为催化剂活性位点吸附 O_3 并活化产生 ROS。其中， $\cdot\text{OH}$ 作为 α - $\text{MnO}_2/\text{DE}/\text{O}_3$ 体系内主要的 ROS，能够有效降解 BAA。

4) α - MnO_2/DE 具有较强的抗干扰性和实际使用性。在多种阴离子、不同水基质以及较宽的 pH 和温度范围内都表现出高效的催化去除有机污染物的能力。此外，硅藻土能够限制催化剂中金属离子的浸出，提升催化剂的稳定性和重复使用性。

参考文献

- [1] 邱沪生, 蔡天明, 陈立伟. 催化湿式过氧化法处理萘酚-2-磺酸钠废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1497-502.
- [2] ROUTOULA E, PATWARDHAN S V. Degradation of anthraquinone dyes from effluents: A review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(2): 647-664.
- [3] YUAN Y, XING G, GARG S, et al. Mechanistic insights into the catalytic ozonation process using iron oxide-impregnated activated carbon[J]. Water Research, 2020, 177: 115785.
- [4] HUANG K Z, ZHANG H. Direct electron-transfer-based peroxymonosulfate activation by iron-doped manganese oxide (δ - MnO_2) and the development of galvanic oxidation processes (GOPs)[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12610-12620.
- [5] NAWAZ F, CAO H, XIE Y, et al. Selection of active phase of MnO_2 for catalytic ozonation of 4-nitrophenol[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1457-1466.
- [6] WANG F, DAI H, DENG J, et al. Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: Highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [7] DEHESTANIATHAR S, KHAJELAKZAY M, RAMEZANI-FARANI M, et al. Modified diatomite-supported CuO-TiO_2 composite: Preparation, characterization and catalytic co oxidation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 252-258.
- [8] TAN Y, LI C, SUN Z, et al. Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124386.

- [9] 韩琳, 陈宋辉, 于鹏, 等. 磁性硅藻土的制备及其性能[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2987-2991.
- [10] XIAO X, ZHANG Z, WU Y, et al. Ultrahigh - loading manganese - based electrodes for aqueous batteries via polymorph tuning[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(33): 2211555.
- [11] 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.
- [12] SHEN S, ZHOU X, ZHAO Q, et al. Understanding the nonradical activation of peroxymonosulfate by different crystallographic MnO_2 : The pivotal role of MnIII content on the surface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129613.
- [13] HUANG J, DAI Y, SINGEWALD K, et al. Effects of MnO_2 of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol a degradation under acidic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 906-915.
- [14] WANG Y, ZHONG W, ZHANG S, et al. Pearl necklace-like comn-based nanostructures derived from metal-organic frames for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2022, 188: 254-264.
- [15] WU S, WANG C Z, JIN Y Q, et al. Green synthesis of reusable super-paramagnetic diatomite for aqueous nickel (II) removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 1179-1190.
- [16] QI X, XIE F. Promotion effects of potassium permanganate on removal of Pb(II), Ni(II) and Cd(II) from hydrous manganese dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 22-30.
- [17] HU P, SU H, CHEN Z, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11288-11296.
- [18] WANG Y, INDRAWIRAWAN S, DUAN X, et al. New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α - MnO_2 nanostructures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 12-20.
- [19] RUIZ-CAMACHO B, BALTAZAR VERA J C, MEDINA-RAMIREZ A, et al. Eis analysis of oxygen reduction reaction of pt supported on different substrates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(51): 30364-30373.
- [20] SINGH R K, DEVIVARAPRASAD R, KAR T, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of oxygen reduction reaction (ORR) in a rotating disk electrode configuration: Effect of ionomer content and carbon-support[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(6): F489-F498.
- [21] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO_2 nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5882-5887.
- [22] MA J, ZHANG S, DUAN X, et al. Catalytic oxidation of sulfachloropyridazine by MnO_2 : Effects of crystalline phase and peroxide oxidants[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 129287.
- [23] 何锦焱, 魏健, 张嘉雯, 等. 臭氧催化氧化-BAF 组合工艺深度处理抗生素制药废水[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2385-2392.
- [24] BENITEZ F J, ACERO J L, REAL F J, et al. Ozonation of benzotriazole and methylindole: Kinetic modeling, identification of intermediates and reaction mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 224-232.
- [25] 王业耀, 王占生. 影响臭氧氧化过程的水质指标[J]. *中国给水排水*, 1996(6): 29-31.
- [26] CHEN X, DENG F, LIU X, et al. Hydrothermal synthesis of $\text{MnO}_2/\text{Fe}(0)$ composites from li-ion battery cathodes for destructing sulfadiazine by photo-fenton process[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 145776.
- [27] WANG H, GUO W, LIU B, et al. Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: An electron transfer mechanism[J]. *Water Research*, 2019, 160: 405-414.
- [28] LUO M, ZHOU H, ZHOU P, et al. Insights into the role of in-situ and ex-situ hydrogen peroxide for enhanced ferrate(VI) towards oxidation of organic contaminants[J]. *Water Research*, 2021, 203: 117584.
- [29] ZHAO Z, ZHOU W, LIN D, et al. Construction of dual active sites on diatomic metal (FeCo-N/C-x) catalysts for enhanced fenton-like catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121256.
- [30] WANG Y, DUAN X, XIE Y, et al. Nanocarbon-based catalytic ozonation for aqueous oxidation: Engineering defects for active sites and tunable reaction pathways[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(22): 13383-13414.
- [31] ZHOU C, ZHOU P, SUN M, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes enhanced fenton chemistry: Role of near-free iron(III) for sustainable iron(III)/iron(II) cycles[J]. *Water Research*, 2022, 210: 117984.
- [32] XU L, FU B, SUN Y, et al. Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: Synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125870.
- [33] SONG Z, ZHANG Y, LIU C, et al. Insight into oh and O_2^- formation in heterogeneous catalytic ozonation by delocalized electrons and surface oxygen-containing functional groups in layered-structure nanocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 655-666.
- [34] ZHANG Y, JI H, LIU W, et al. Synchronous degradation of aqueous benzotriazole and bromate reduction in catalytic ozonation: Effect of matrix factor, degradation mechanism and application strategy in water treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138696.
- [35] OUYANG C, WEI K, HUANG X, et al. Bifunctional fe for induced graphitization and catalytic ozonation based on a Fe/N-Doped carbon- Al_2O_3 framework: Theoretical calculations guided catalyst design and optimization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(16): 11236-11244.
- [36] WANG D, HE Y, CHEN Y, et al. Electron transfer enhancing the Mn(II)/Mn(III) cycle in MnO/CN towards catalytic ozonation of atrazine via a synergistic effect between MnO and CN[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119574.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of diatomite-loaded α -MnO₂ nanocomposites for catalytic ozone oxidation of bromamine acid sodium salt

DING Zhaogang¹, GONG Cheng¹, LIU Sheng¹, LV Xinxin¹, CHEN Xing^{1,2,*}

1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

*Corresponding author, E-mail: xingchen@hfut.edu.cn; dzg@hfut.edu.cn

Abstract MnO₂ with four types of crystalline phase structure and the composite nanomaterials of these MnO₂ loaded on diatomite were successfully synthesized by a hydrothermal method, and a detailed research was conducted on their performance in catalytic ozonation and degradation of bromamine acid sodium salt (BAA). The materials were characterized by XRD, SEM, CV and EIS, of which α -MnO₂/DE presented the lower polarization resistance and the faster electron transfer efficiency, which contributed to its excellent performance. Single factor experiments showed that the α -MnO₂/DE-catalyzed ozone oxidation system could degrade 50 mg·L⁻¹ BAA by 100% within 30 min. XPS characterization before and after the reaction, free radical quenching experiment, and ESR analysis was used to identify the catalytic mechanism of the system. The results showed that Mn(III) acted as the reactive site to adsorb O₃ molecules and activate them to produce ROS, at the same time the main reactive oxygen species in the system was ·OH. In addition, ionic interference and cycling experiments demonstrated that the novel catalyst had an excellent stability and promising application for organic pollutant degradation.

Keywords heterogeneous catalytic ozonation; MnO₂; diatomite; bromamine acid sodium salt; mechanism.