

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2021.06.021

Vis/LaFeO₃/PDS 复合高级氧化体系降解 亚甲基蓝的机制

张连科,王 畅,李玉梅,樊 健,孙 鹏,韩剑宏

(内蒙古科技大学能源与环境学院,内蒙古 包头 014010)

摘要:采用超声辅助溶胶-凝胶法制备对可见光(Vis)有良好响应性的 LaFeO₃ 晶体,将其与过二硫酸盐(PDS)结合,构建 Vis/LaFeO₃/PDS 复合高级氧化体系,用以降解亚甲基蓝(MB)。结果表明:在 PDS 浓度为 0.5 mmol/L、LaFeO₃ 投加量为 0.5 g/L 时,Vis/LaFeO₃/PDS 体系 30 min 对质量浓度为 30 mg/L 的 MB 的去除率可达 92.4%;复合体系对 pH 值有较强的适应性,Vis、LaFeO₃、PDS 三者复合,通过提高光生电子-空穴对的分离效率,促进 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)的氧化还原循环和氧空位向活性氧自由基的转化,提高了空穴(h⁺)、SO₄⁻·、单线态氧(¹O₂)等活性物质的产生效率和氧化活性能力的发挥。Vis/LaFeO₃/PDS 体系是光催化和过硫酸盐高级氧化技术的高效结合,其协同效应在废水中难降解有机物的治理方面具有较好的应用前景。

关键词:Vis/LaFeO₃/PDS;亚甲基蓝;氧化体系;降解机理;光催化

中图分类号:O643.3;X703

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2021)06-0142-08

Mechanism of complex superior oxidation system Vis/LaFeO₃/PDS for methylene blue degradation // ZHANG Lianke, WANG Chang, LI Yumei, FAN Jian, SUN Peng, HAN Jianhong (School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Semiconductor LaFeO₃ perovskites fabricated via the sol-gel method were used as a peroxydisulfate (PDS) activator for methylene blue (MB) degradation under visible light, and the degradation efficiency and mechanism of organic matter were evaluated. Results indicated that the complex superior oxidation system Vis/LaFeO₃/PDS exhibited promising efficiency in the degradation of MB in a wide pH range. Specifically, 92.4% of MB with a concentration of 30 mg/L was degraded with the addition of 0.5 g/L LaFeO₃ and 0.5 mmol/L PDS within 30 min. The combination of the photocatalytic process with the activation performance of LaFeO₃ to PDS could restrain recombination of the photo-generated electron-hole pairs in the bulk of semiconductor, resulting in efficient redox cycles of Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ) and conversion from oxygen vacancy to active oxygen, which enhanced production efficiency and oxidative activity capacity of h⁺, SO₄⁻·, and ¹O₂. Therefore, Vis/LaFeO₃/PDS is an efficient combination of photocatalysis and sulfate radical-based advanced oxidation technology and makes it a promising method in the treatment of refractory organic pollutants due to its synergistic effect.

Key words: Vis/LaFeO₃/PDS; methylene blue; oxidation system; mechanism of degradation; photocatalysis

LaFeO₃是典型的钙钛矿型氧化物^[1],具有独特的光、电、磁学性能及耐酸碱、耐高温等特性,在催化剂、光分解水制氢、电化学器件、燃料电池等方面有着广泛的应用^[2]。作为磁性半导体材料,不同方法合成的 LaFeO₃ 的禁带宽度(E_g)基本在 2.01 ~ 2.24 eV 之间,是一种便于磁回收和重复利用的可

见光(Vis)响应型催化剂。然而 LaFeO₃ 价带电势(E_{VB})在 2.10 eV 左右,单独用于废水处理时除电子-空穴易于复合外,还因无法产生氧化能力较强的活性物质,使其在难降解有机污染物的处理领域中应用受限。

目前有机染料、含重金属离子等废水的任意排

基金项目:内蒙古自然科学基金(2019LH02006,2021LHMS04003)

作者简介:张连科(1980—),男,副教授,博士,主要从事水土环境污染控制与修复研究。E-mail: lkzhang@126.com

通信作者:李玉梅(1978—),女,副教授,博士研究生,主要从事土壤污染修复及水污染控制研究。E-mail: lymhu@163.com

放对水环境污染日益严重^[3],其中染料废水具有有机物含量高、色度高、可生化性差等缺点^[4],使得传统物理吸附和生化处理法难以彻底去除染料废水中的有机污染物,所以常用高级氧化法来处理印染废水。其中,基于活化过硫酸盐的高级氧化技术因其能耗低、反应条件温和、操作方便^[5],产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化能力接近甚至超过 $\cdot\text{OH}$,且具有选择性强、半衰期长^[6]、pH 值的适应范围广、受污水中其他无机离子的影响小等优点,成为高级氧化领域研究的新热点^[7]。目前活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法主要有紫外光活化、热活化、碱活化、过渡金属离子活化、过渡金属氧化物活化、碳基材料活化、超声活化等^[8-11]。采用过渡金属氧化物的非均相体系激发过硫酸盐可缓释过渡金属离子,减缓 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的释放速度,减少具有催化活性的低价态过渡金属离子与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭反应以及高价态过渡金属氢氧化物沉淀的生成;同时又无须光、热、电等能量的输入,是一种高效节能的过硫酸盐激发途径。

本研究以 LaFeO_3 为催化剂,利用其窄带隙半导体的可见光催化能力和作为过渡金属复合氧化物对过二硫酸盐(PDS)的激发能力,构建 $\text{Vis/LaFeO}_3/\text{PDS}$ 复合高级氧化体系,探究复合体系对亚甲基蓝(MB)的降解机制,为复合高级氧化体系协同作用机制的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

试验所用试剂均为 AR 级,试验所用去离子水均为自制,电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 LaFeO_3 的制备

称取 0.01 mol 硝酸铁、 0.01 mol 硝酸镧分别溶于 20 mL 的去离子水,磁力搅拌使其完全溶解。将硝酸镧溶液倒入硝酸铁溶液中,充分混匀后,加入 0.03 mol 柠檬酸,磁力搅拌使其完全溶解。将混合溶液在 70°C 水浴下每隔 10 min 用超声波辅助处理 10 min ,反复操作4次后继续在 70°C 水浴中加热并机械搅拌至形成溶胶。将所得溶胶置于 105°C 的干燥箱中干燥 24 h 形成黄褐色干凝胶。将此干凝胶研磨成粉末状后置于管式炉中,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 600°C ,以氮气作保护气烧结 2 h ,得到目标材料 LaFeO_3 。

1.3 LaFeO_3 的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 德式 LEO 1530 VP 型, 德国 ZEISS 公司)对 LaFeO_3 进行表面形貌特征和元素分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 AA25 型, 德国 Bruker 公司)对 LaFeO_3 进行物相

分析;采用 X 射线光电能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250 XI 型, 英国 Thermo 公司)对 LaFeO_3 反应前后表面元素化学态进行分析;采用紫外-可见光谱仪(UV-550, 日本 JASCA 公司)测定 LaFeO_3 的光吸收性能。

1.4 试验方法

在有效容积为 250 mL 烧杯中配制 100 mL 一定质量浓度的 MB 溶液,加入一定量的 LaFeO_3 粉末,搅拌 30 min ,使其达到吸附脱附平衡。将烧杯移入光反应器内,加入 100 mL 一定浓度的过硫酸钾溶液并开始计时,每隔一定时间取样,用 $0.45 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜过滤后,在 625 nm 波长下测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 LaFeO_3 形貌分析

如图 1 所示,制得的样品整体呈现不规则的聚合片状形貌,平均厚度介于 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 。利用 EDS 图像分析 LaFeO_3 的组成成分,如图 2 所示,La 和 Fe 的质量分数分别为 31.69% 和 12.68% ,比率约为 $2.48:1$,与 LaFeO_3 化学式中 La、Fe 的理论配比相符。

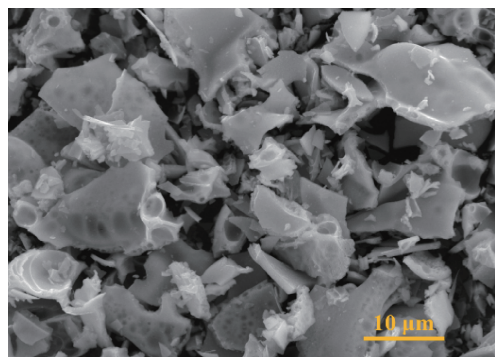


图 1 LaFeO_3 的 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM image of LaFeO_3

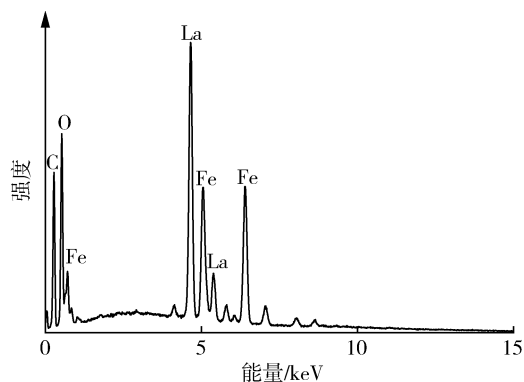


图 2 LaFeO_3 的 EDS 图像

Fig. 2 EDS image of LaFeO_3 samples

2.2 LaFeO_3 晶体结构表征和表面化学态分析

图 3 为 LaFeO_3 的 XRD 图谱。谱线中 2θ 依次位

于 22.61° 、 25.30° 、 32.19° 、 39.67° 、 46.14° 、 52.00° 、 57.40° 、 67.35° 、 71.87° 和 76.64° ，与 LaFeO_3 所具有的特征衍射峰相吻合，且分别对应于钙钛矿型正交晶格 LaFeO_3 的 (101)、(111)、(121)、(220)、(202)、(141)、(240)、(242)、(143) 和 (204) 衍射晶面，与 PDF#88-0614 标准卡片一致^[12]，说明本试验制备的 LaFeO_3 晶体有较高的结晶度和纯度。

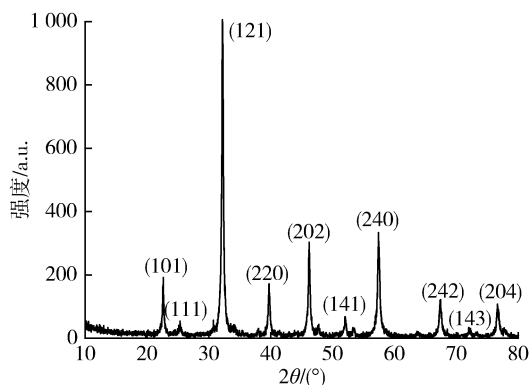
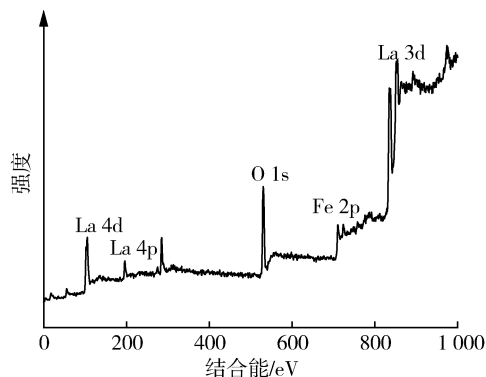


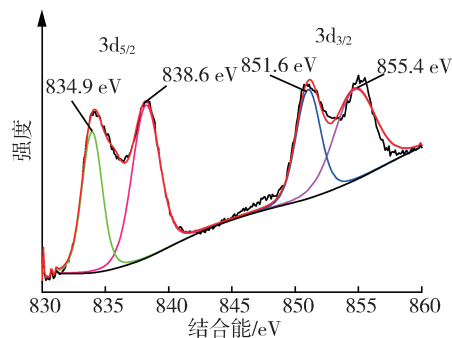
图3 LaFeO_3 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of LaFeO_3 samples

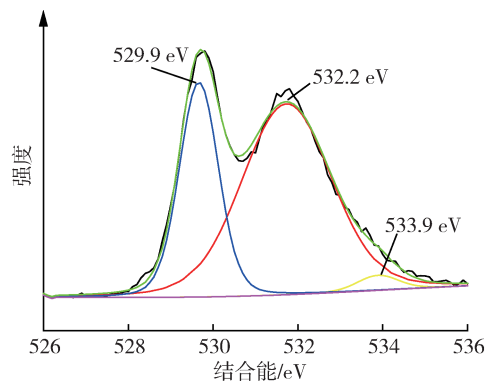
图4为 LaFeO_3 的 XPS 分析图谱。全谱图4(a)显示，结合能在 $0 \sim 900 \text{ eV}$ 范围内元素的能级轨道依次为： $\text{O } 1s$ 、 $\text{Fe } 2p$ 和 $\text{La } 3d$ 。图4(b)~(d)分别对应 LaFeO_3 中 La 、 O 、 Fe 3种元素的窄范围扫描。图4(b)中电子结合能 834.9 eV 与 851.6 eV 的两处峰分别对应未发生电荷转移的 $\text{La } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 自旋轨道， $\text{La } 3d$ 能级分峰是由于自旋轨道的相互作用和电子从氧配体 $2p$ 轨道向 $\text{La } 4f$ 轨道的转移； 838.6 eV 与 855.4 eV 处的峰是由电荷转移所得最终态的反键和成键^[13]，上述结果表明 La 在 LaFeO_3 中以 +3 价存在。图4(c)为 LaFeO_3 中 $\text{O } 1s$ 的 XPS 图谱， $\text{O } 1s$ 的峰位被分为 529.9 eV 、 532.2 eV 、 533.9 eV 处3个峰。低结合能 529.9 eV 处的峰对应于 LaFeO_3 中的晶格氧，高结合能 532.2 eV 处的峰对应于吸附氧^[14]，二者与氧空位密切相关且影响着 LaFeO_3 中 Fe(III) 与 Fe(II) 间的相互转换，从而影响 LaFeO_3 的磁性。 533.9 eV 处的峰结合能最强，对应于 LaFeO_3 表面吸附的水分子^[15]。图4(d)中 710.8 eV 和 724.8 eV 处的双重峰对应 Fe(II) 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道。 712.5 eV 处的峰对应 Fe(III) 的 $2p_{3/2}$ 轨道， 719.9 eV 处为 Fe(III) 的伴峰^[16]。合成 LaFeO_3 显示很强的铁磁性，可能是由于 LaFeO_3 纳米颗粒表面 Fe 磁矩的未补偿性自旋导致，而相邻颗粒表面间的吸附氧与 Fe(III) 、 Fe(II) 的相互交换作用可减弱 LaFeO_3 内核的反铁磁性，增强其外壳的铁磁性。因此，本试验制备的 LaFeO_3 便于通过外加磁场从处理水中快速回收和再利用。



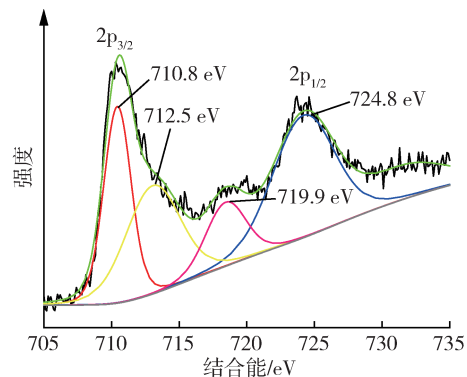
(a) LaFeO_3



(b) $\text{La } 3d$



(c) $\text{O } 1s$



(d) $\text{Fe } 2p$

图4 LaFeO_3 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of LaFeO_3 samples

2.3 LaFeO_3 的紫外-可见漫反射分析

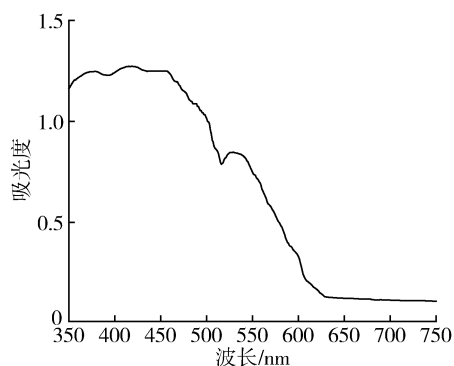
采用紫外-可见漫反射光谱法 (UV-Vis) 测定了制备的 LaFeO_3 的光吸收性能，结果如图5所示，其中 α 为吸光度， h 为普朗克常数， ν 为光的频率。

LaFeO₃的吸收边界约为 627 nm,对应的禁带宽度为 2.04 eV,具有很好的可见光吸收性。LaFeO₃的禁带宽度、价带电势、导带电势间的相互关系为^[17]

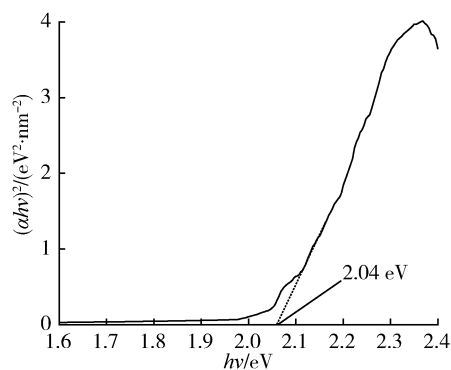
$$E_{VB} = X - E_H + 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

式中: E_{CB} 为导带电势; E_H 为相对于氢电极电位的自由电子能量, $E_H = 4.5$ eV; X 为半导体的绝对电负性, $X = 5.7$ eV。由此得到 LaFeO₃的导带电势 $E_{CB} = 0.18$ eV,价带电势 $E_{VB} = 2.22$ eV。



(a) LaFeO₃的 UV-Vis 图谱



(b) LaFeO₃的 Tauc 曲线

图 5 LaFeO₃的光吸收特征

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of LaFeO₃

2.4 不同体系对 MB 的降解效果

Vis/LaFeO₃、LaFeO₃/PDS、Vis/LaFeO₃/PDS 3 种反应体系对 MB 的降解结果如图 6 所示。在 MB 质量浓度为 30 mg/L、PDS 浓度为 0.5 mmol/L、LaFeO₃投加量为 0.5 g/L、不改变 pH 值的条件下,Vis/LaFeO₃/PDS 体系 30 min 对 MB 的去除率可达 92.4%,较不添加氧化剂 PDS 的 Vis/LaFeO₃体系提升了 75.2%,较 LaFeO₃/PDS 体系提升了 40.1%。

单独使用光催化技术的 Vis/LaFeO₃体系,由于 LaFeO₃的禁带宽度为 2.04 eV,可直接吸收可见光并在 LaFeO₃表面形成电子-空穴对。LaFeO₃价带电势为 2.22 eV,低于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 电对的电极电势 (2.42 eV)^[18],却远高于 MB 的氧化电位 (0.53 eV)^[19],故无法将 H₂O 氧化成 $\cdot\text{OH}$,而仅在空穴(h^+)的作用下使 MB 得以氧化降解。由于 LaFeO₃

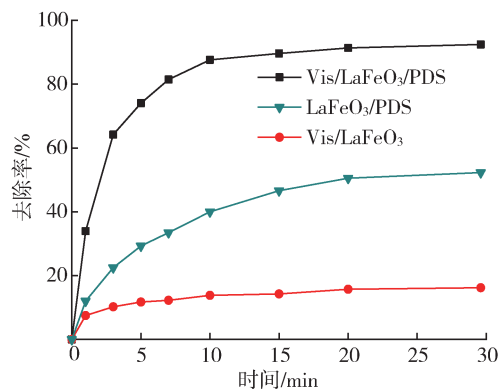


图 6 不同体系中 MB 的去除率

Fig. 6 Removal rates of MB for different systems

具有光催化技术的固有缺陷,即光生电子-空穴对产生后极易复合,致使能够迁移至 LaFeO₃表面发挥氧化作用的 h^+ 很少,因此 Vis/LaFeO₃体系对 MB 的去除率很低。

LaFeO₃/PDS 体系对 MB 的去除效果明显高于 Vis/LaFeO₃体系。这是因为 LaFeO₃作为复合过渡金属氧化物,可通过过渡金属机制激发 PDS,使其 $-\text{O}-\text{O}-$ 断裂生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 电对的电极电势为 2.06 eV^[15],低于 LaFeO₃价带电势 2.22 eV,故价带位置的 h^+ 可将 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的电极电势为 2.5 ~ 3.1 eV^[20],故 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可将 H₂O 及 OH⁻ 转化为 $\cdot\text{OH}$ 。在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种活性自由基及 h^+ 的共同作用下,MB 的去除率显著提高。

Vis/LaFeO₃/PDS 体系中,LaFeO₃吸收可见光产生 e^- 和 h^+ , h^+ 可以直接氧化吸附在 LaFeO₃表面的 MB,而体系中的 PDS 能捕获 e^- 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,提高了电子-空穴的分离效率;另一方面, e^- 可促进 LaFeO₃表面 Fe(Ⅲ)向 Fe(Ⅱ)的转化,使得反应体系中 Fe(Ⅱ)的浓度维持在适当的水平,进一步激发 PDS 的同时,又避免了因过量的 Fe(Ⅱ)与目标污染物相互竞争而消耗活性自由基。生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可与污染物发生加成、取代、电子转移等反应^[21],将 MB 降解为小分子有机物或者直接矿化为水和二氧化碳,达到较高的 MB 去除率。可见,Vis、LaFeO₃、PDS 三者协同,使得 Vis/LaFeO₃/PDS 复合体系在 30 min 内即可很好地去除溶液中的 MB。

为进一步了解 Vis/LaFeO₃/PDS 体系对 MB 的催化降解效能,同步测定了总有机碳(TOC)和 PDS 浓度变化,结果如图 7 所示,其中 ρ 为质量浓度的测量值, ρ_0 为质量浓度的起始值。Vis/LaFeO₃/PDS 体系 30 min 对 MB 的矿化率(TOC 去除率)为 48.6%,表明 MB 降解产生的中间产物较难催化降解,结合

PDS 浓度的变化过程推测,PDS 活化产生的活性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 MB 的彻底矿化发挥了重要作用。

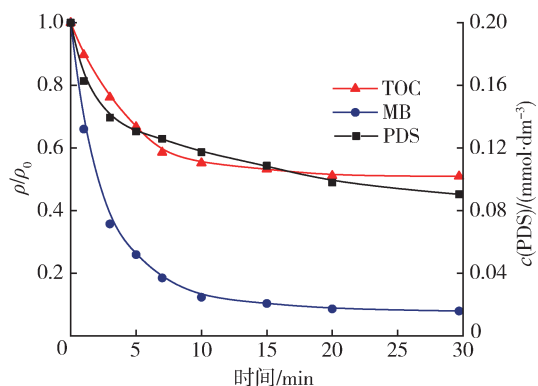


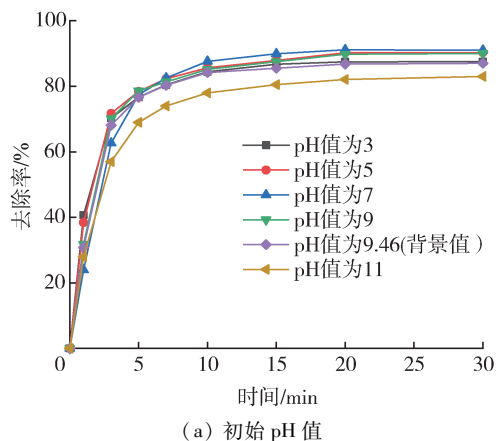
图7 MB、TOC 相对质量浓度和 PDS 浓度变化

Fig.7 Variations of relative concentrations of MB and TOC and concentration of PDS

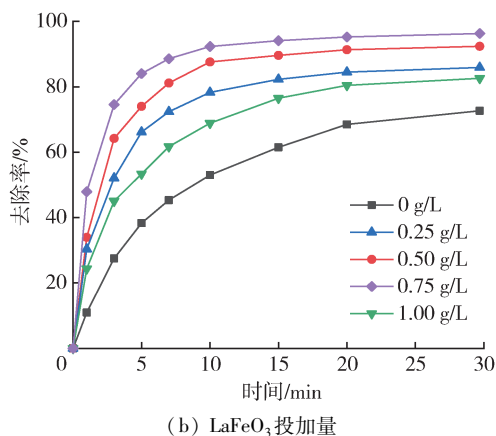
2.5 试验条件对 Vis/LaFeO₃/PDS 体系降解 MB 效果的影响

不同试验条件下 Vis/LaFeO₃/PDS 体系对 MB 的去除效果见图 8。由图 8(a)可见,当 MB 初始质量浓度为 30 mg/L、LaFeO₃ 投加量为 0.25 g/L、PDS 浓度为 0.2 mmol/L 时,在溶液酸碱度呈中性、近中性条件下,MB 的去除率相对较高;溶液偏酸或偏碱性时,MB 的去除率均有小幅度下降,且碱性条件对 MB 的降解更加不利。这是因为初始 pH 值通常会影响催化剂的表面电荷和目标污染物的存在形态,进而影响非均相体系的催化活性^[9]。PDS 在不同 pH 值的溶液中一般都较为稳定,而催化剂中的金属离子在酸性条件下的浸出会导致催化活性降低^[10]。当溶液碱性增强时(pH 值大于 5.7),LaFeO₃ 的表面带负电荷,而 MB 的电离常数为 4.52^[11],故碱性条件下 MB 主要以带负电荷的去质子化形式存在,静电斥力使其与 LaFeO₃ 接触难度加大,致使体系中 MB 的去除率下降。

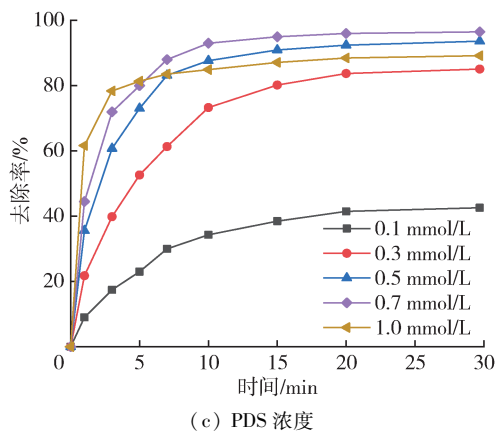
由图 8(b)可见,LaFeO₃ 的投加量从 0.25 g/L 增加到 0.75 g/L 时,MB 的去除率从 82.3% 升高至 93.6%,随后再增大 LaFeO₃ 的投加量,MB 的去除率反而减小。这是因为 LaFeO₃ 的适量投加可为 PDS 的活化提供更多的活性点位,进而提高 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的产出率。投加量为 0.75 g/L 时 MB 的去除率已达到 93.6%,在此基础上继续增大 LaFeO₃ 的投加量,可利用的催化剂活性点位增加很有限,而体系因浊度增加而产生的光屏蔽效应却显著增强^[22],可见光透射性下降,复合体系的协同作用效果下降,MB 的去除率反而降低。结合经济性,LaFeO₃ 的投加量宜取 0.5 g/L。



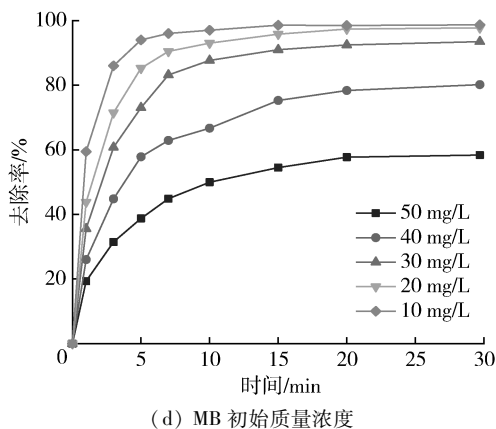
(a) 初始 pH 值



(b) LaFeO₃ 投加量



(c) PDS 浓度



(d) MB 初始质量浓度

图8 试验条件对 MB 去除率的影响

Fig.8 Effects of experimental conditions on removal rate of MB

由图 8(c) 可见, PDS 浓度从 0.1 mmol/L 提升到 0.7 mmol/L 时, 反应 30 min 内 MB 的去除率从 41.47% 增加到 92.9%, 再增大 PDS 浓度, MB 的去除率反而下降。这是因为当 PDS 的量较少时, 增大其投加量会产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ [23], 但过量投加 PDS, 溶液中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 较多, 会相互湮灭而生成无氧化能力的 SO_4^{2-} , 且 PDS 自身也会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 导致 MB 的去除率反而下降 [20]。需要特别说明的是, PDS 浓度从 0.5 mmol/L 增加至 0.7 mmol/L, 氧化剂用量增大了 40%, 而对应的 MB 去除率仅提升了 3.3%, 结合经济性, 确定本试验中 PDS 的最佳浓度为 0.5 mmol/L。

由图 8(d) 可见, MB 的去除率随 MB 初始质量浓度的增加而减小。MB 的初始质量浓度由 10 mg/L 增加至 50 mg/L, 反应 30 min 时, 对应的去除率由 98.5% 减少至 57.7%; MB 的初始质量浓度在 30 mg/L 以下时, MB 的去除率随初始浓度的增加下降缓慢, 且均维持在 92.7% 以上; MB 的初始质量浓度再增加, 去除率则急剧下降。这是因为随着 MB 质量浓度的提高, 体系内单位体积的 MB 与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应概率降低, 导致 MB 的去除率降低。其次, 反应过程中生成一些小分子有机物也会与 MB 竞争体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 造成较高质量浓度时 MB 的去除率降低。此外, MB 的质量浓度增大时, 体系的透光性下降, 尤其 MB 的质量浓度较大时, 可见光很难透过溶液, 大大削弱 Vis/LaFeO₃/PDS 体系的可见光协同作用, 致使高浓度下 MB 的去除率大大降低。

2.6 降解机理

2.6.1 反应自由基的鉴定

Vis/LaFeO₃/PDS 体系是光催化与 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 高级氧化技术相耦合的复合体系, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 h^+ 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 等均可能作为活性物质参与对 MB 的降解 [24-26]。以甲醇 (甲醇与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应速率常数分别为 $9.7 \times 10^8 (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^7 (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}$)、叔丁醇 (叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应速率常数分别为 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $(4.0 \sim 9.4) \times 10^5 (\text{mmol} \cdot \text{s})^{-1}$) 分别作为 Vis/LaFeO₃/PDS 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ + $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂 [27], 淬灭剂对 MB 降解的影响如图 9 所示。无淬灭剂时, 该体系反应 30 min 后, MB 的去除率为 91.7%, 而当体系中分别加入甲醇和叔丁醇后, MB 的去除率下降了 22.1% 和 3.2%, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 对 MB 的降解起到一定作用, 而 $\cdot\text{OH}$ 的作用很微弱。为探究 LaFeO₃ 本征激发后价带空穴对催化降解的贡献, 在体系中加入乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 作为

h^+ 的淬灭剂 [25], 反应 30 min 后, MB 的去除率下降了 13.1%, 表明 h^+ 对 MB 的降解也有一定贡献。向 Vis/LaFeO₃/PDS 体系中加入糠醇作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂时 [28], MB 降解受到了显著抑制, 反应 30 min 后, 去除率下降了 37.3%。表明 Vis/LaFeO₃/PDS 体系降解 MB 的过程中, $^1\text{O}_2$ 发挥着主要作用。

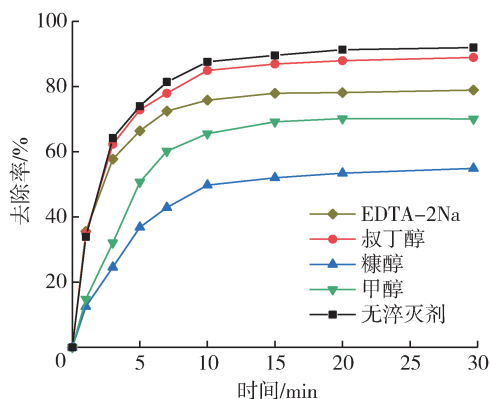


图 9 淬灭剂对 MB 去除率的影响

Fig. 9 Effects of quenching agents on removal rate of MB

2.6.2 Vis/LaFeO₃/PDS 体系降解 MB 的机制

Vis/LaFeO₃/PDS 体系降解 MB 的反应机理如图 10 所示。LaFeO₃ 在可见光照射下, 产生光生 e^- 和 h^+ 。 e^- 可被溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ 捕获分别产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$, 同时起到促进光生电子-空穴对分离、激发 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和促进 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 循环的作用; 形成的空穴同时具有氧化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和直接降解 MB 的作用。另一方面, LaFeO₃ 表面的 $\text{Fe}(\text{II})$ 作为活性点位以过渡金属机制吸附并激发 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 与此同时, 溶液中部分 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与水反应生成 HSO_5^- , 在内球机制的驱动下, 通过与络合在 $\text{Fe}(\text{II})$ 表面的一OH 形成双核活性络合物, 完成电子的转移, 随之分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 。在这一过程中, LaFeO₃ 表面的氧空位参与并

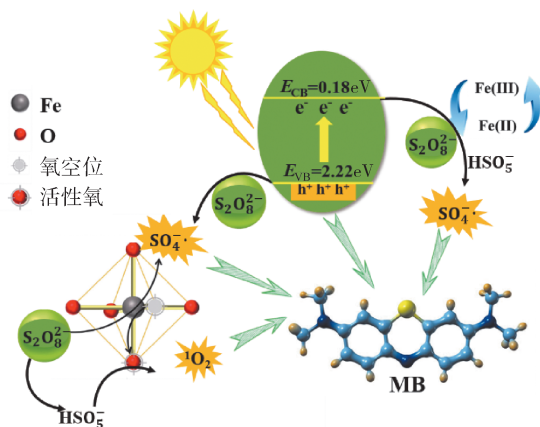


图 10 Vis/LaFeO₃/PDS 体系降解 MB 的机制

Fig. 10 Mechanism of MB degradation by Vis/LaFeO₃/PDS system

加快了 HSO_5^- 与活性金属之间的电荷转移,从而促进了 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 的氧化还原循环。 LaFeO_3 表面的氧空位在 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环中通过电子转移转变为活性氧自由基 (O_0^*), HSO_5^- 与 O_0^* 反应产生 $^1\text{O}_2$, 是 $^1\text{O}_2$ 产生的主要途径。另外, $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的自身反应也可能生成 $^1\text{O}_2$ 。

综上, Vis 、 LaFeO_3 、 PDS 三者复合,通过提高光生电子-空穴对的分离效率、促进 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 的循环和氧空位向活性氧自由基 (O_0^*) 的转化,提高了 h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性物质的产生和氧化能力的发挥, $\text{Vis}/\text{LaFeO}_3/\text{PDS}$ 体系具有良好的协同作用。

3 结 论

a. 采用超声辅助溶胶-凝胶法合成了结晶度和纯度较高的聚合片状 LaFeO_3 晶体,其平均粒径为 $100 \sim 200 \text{ nm}$,禁带宽度为 2.04 eV ,导带电势为 0.18 eV ,价带电势为 2.22 eV 。

b. 以 LaFeO_3 为催化剂,利用可见光催化能力和其对 PDS 的激发能力,构建 $\text{Vis}/\text{LaFeO}_3/\text{PDS}$ 复合高级氧化体系降解 MB。在 PDS 浓度为 0.5 mmol/L 、 LaFeO_3 投加量为 0.5 g/L 、MB 质量浓度为 30 mg/L 条件下, $\text{Vis}/\text{LaFeO}_3/\text{PDS}$ 体系反应 30 min 后,MB 的去除率可达 92.4% , Vis 、 LaFeO_3 、 PDS 三者具有明显的协同效果,复合体系有较强的 pH 值适应性,且便于磁性回收。

c. $\text{Vis}/\text{LaFeO}_3/\text{PDS}$ 体系的活性物质主要是 $^1\text{O}_2$,氧空位通过传递电子参与了 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 的氧化还原循环,转变为活性氧自由基,从而诱导产生 $^1\text{O}_2$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 h^+ 对 MB 的降解起到一定作用,而 $\cdot\text{OH}$ 的作用则很微弱。

d. Vis 、 LaFeO_3 、 PDS 三者复合,通过提高光生电子-空穴对的分离效率、促进 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环和氧空位向 O_0^* 的转化,提高了 h^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性物质的产生和氧化能力的发挥, $\text{Vis}/\text{LaFeO}_3/\text{PDS}$ 体系是光催化和过硫酸盐高级氧化技术的高效结合,其协同效应在降解水体中难降解有机物方面具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] JACOB K T, RANJANI R. Thermodynamic properties of $\text{LaFeO}_{3\delta}$ and $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [J]. Materials Science & Engineering B, 2011, 176(7): 559-566.

[2] 刘庆生,游拯,国辉,等. LaFeO_3 复合氧化物的制备与红外辐射性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 781-788. (LIU Qingsheng, YOU Zheng, GUO Hui, et al. Preparation and infrared radiation properties of LaFeO_3

composite oxides [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 781-788. (in Chinese))

- [3] 胡启玲,董增川,杨雁飞,等. 基于联系数的水资源承载力状态评价模型[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2019, 47(5): 425-432. (HU Qiling, DONG Zengchuan, YANG Yanfei, et al. State evaluation model of water resources carrying capacity based on connection number [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2019, 47(5): 425-432. (in Chinese))
- [4] 韩剑宏,郭金越,张连科,等. 生物炭/铁酸锰对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能试验[J]. 水资源保护, 2020, 36(2): 59-64. (HAN Jianhong, GUO Jinyue, ZHANG Lianke, et al. Adsorption test of biochar- MnFe_2O_4 to Zn^{2+} and Cu^{2+} [J]. Water Resources Protection, 2020, 36(2): 59-64. (in Chinese))
- [5] 郑垒,汪晓军,汪星志. 过硫酸盐-石灰苏打处理印染反渗透浓水研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 166-171. (ZHENG Lei, WANG Xiaojun, WANG Xingzhi. The treatment of reverse osmosis concentrate from textile and dyeing industry with persulfate sulfate oxidation and lime-soda softening [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(1): 166-171. (in Chinese))
- [6] OH Wenda, DONG Zhili, LIM Teikthye. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [7] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1433-1438. (YANG Shiyong, CHEN Youyuan, XU Huizhen, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(9): 1433-1438. (in Chinese))
- [8] FANG Changling, LOU Xiaoyi, HUANG Ying, et al. Monochlorophenols degradation by UV/persulfate is immune to the presence of chloride: illusion or reality? [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 124-133.
- [9] HAO Jin, KONG Deyang, JI Yuefei, et al. Degradation of tetrabromobisphenol A in heat activated persulfate oxidation process [J]. RSC Advances, 2016, 6(35): 29718-29726.
- [10] ZHOU Peng, ZHANG Jing, LIU Jilong, et al. Degradation of organic contaminants by activated persulfate using zero valent copper in acidic aqueous conditions [J]. RSC Advances, 2016, 6(101): 99532-99539.
- [11] 刘朝榕,张静,张古承,等. 超声协同双金属 Fe-CoOx 异相催化 PMS 的研究[J]. 环境工程, 2017, 35(1): 59-64. (LIU Chaorong, ZHANG Jing, ZHANG Gucheng, et al. Research on the activation of PMS by heterogeneous catalysts of Fe-CoOx

- in associated with ultrasonic[J]. Environmental Engineering, 2017,35(1):59-64. (in Chinese))
- [12] 沈宏芳,李清明,王燕民,等. 超声波辅助溶胶-凝胶法合成纳米铁酸镧及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018(3):402-412. (SHEN Hongfang, LI Qingming, WANG Yanmin, et al. Preparation of lanthanum ferrite via ultrasound-assisted sol-gel method and its photocatalytic activity[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018(3):402-412. (in Chinese))
- [13] SUNDING M F, HADIDI K, DIPLAS S, et al. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures[J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2011,184(7):399-409.
- [14] 李玉梅,王畅,张连科,等. 生物炭/铁酸镧磁性复合材料的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 环境污染与防治, 2020,42(7):826-832. (LI Yumei, WANG Chang, ZHANG Lianke, et al. Preparation of biochar/LaFeO₃ magnetic composite material and adsorption properties for methylene blue[J]. Environmental Pollution & Control, 2020,42(7):826-832. (in Chinese))
- [15] GAIKWAD V M, SHEIKH J R, ACHARYA S A, et al. Investigation of photocatalytic and dielectric behavior of LaFeO₃ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel combustion route[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015,76(1):27-35.
- [16] BAO Yueping, OH Wenda, LIM Teikthye, et al. Surface-nucleated heterogeneous growth of zeolitic imidazolate framework-A unique precursor towards catalytic ceramic membranes: synthesis, characterization and organics degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:69-79.
- [17] 王晓萌,杨绍贵,孙成,等. 复合材料 BiOI/BiOCl 的制备及可见光催化降解活性艳 X-3B[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9):2226-2232. (WANG Xiaomeng, YANG Shaogui, SUN Cheng, et al. Preparation of composite material BiOI/BiOCl and its visible-light photocatalytic degradation of reactive red X-3B [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014,34(9):2226-2232. (in Chinese))
- [18] FENG Yong, LEE Po Heng, WU Deli, et al. Surface-bound sulfate radical-dominated degradation of 1,4-dioxane by alumina-supported palladium (Pd/Al₂O₃) catalyzed peroxymonosulfate[J]. Water Research, 2017,120:12-21.
- [19] 王喜全,赵丹丹,于丽红. 石墨烯/二氧化钛降解亚甲基蓝的研究[J]. 环境工程, 2015,33(2):38-42. (WANG Xiquan, ZHAO Dandan, YU Lihong. Study on degradation of methylene blue by graphene TiO₂ [J]. Environmental Engineering, 2015,33(2):38-42. (in Chinese))
- [20] ZHOU Guanliang, SUN Hongqi, WANG Shaobin, et al. Titanate supported cobalt catalysts for photochemical oxidation of phenol under visible light irradiations [J]. Separation & Purification Technology, 2011, 80(3):626-634.
- [21] 吴丹,苏冰琴,宋秀兰,等. 紫外光激活过硫酸盐处理含吡啶有机废水的研究[J]. 工业水处理, 2018,38(12):31-34. (WU Dan, SU Bingqin, SONG Xiulan, et al. Research on the treatment of organic wastewater containing pyridine by ultraviolet light-activated persulfate process [J]. Industrial Water Treatment, 2018,38(12):31-34. (in Chinese))
- [22] 张一兵,冯永青,谢丽丽,等. Fe 掺杂 A-TiO₂ 在溴甲酚绿中的可见光催化活性及动力学[J]. 水资源保护, 2017,33(6):87-91. (ZHANG Yibing, FENG Yongqing, XIE Lili, et al. Visible light catalytic activity and kinetics of Fe-doped A-TiO₂ in bromocresol green [J]. Water Resources Protection, 2017,33(6):87-91. (in Chinese))
- [23] ZHANG Xiaoling, FENG Mingbao, QU Ruijuan, et al. Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,301:1-11.
- [24] 刘占孟,饶志为,李贤,等. 基于响应面法的 Fe⁰/S₂O₈²⁻ 体系氧化垃圾渗滤液去除 UV₂₅₄ 研究[J]. 水资源保护, 2019,35(2):49-53. (LIU Zhanmeng, RAO Zhiwei, LI Xian, et al. Study on Fe⁰/S₂O₈²⁻ oxidation progress for UV₂₅₄ removal from landfill leachate by response surface method[J]. Water Resources Protection, 2019,35(2):49-53. (in Chinese))
- [25] CHENG Xin, GUO Huangguang, WU Xiao, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes [J]. Water Research, 2017,113:80-88.
- [26] 戴菀萱,刘颖,丁珊珊,等. 光催化降解水环境中多环芳烃的研究进展[J]. 水资源保护, 2018,34(5):63-68. (DAI Yuxuan, LIU Ying, DING Shanshan, et al. Research progress on photocatalytic degradation of PAHs in water environment [J]. Water Resources Protection, 2018, 34(5):63-68. (in Chinese))
- [27] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, PHILLIP H W, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, hydroxyl radicals (·OH/·O⁻) in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988,17:513-886.
- [28] WANG Jinquan, GUO Hongguang, LIU Yang, et al. Peroxymonosulfate activation by porous BiFeO₃ for the degradation of bisphenol AF: non-radical and radical mechanism[J]. Applied Surface Science, 2020,507:145097.

(收稿日期:2020-02-28 编辑:施 业)