



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114950435 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(21) 申请号 202210706537.4

(22) 申请日 2022.06.21

(71) 申请人 阜阳师范大学

地址 236037 安徽省阜阳市清河西路100号

(72) 发明人 钱娜娜 盛良全 曹玉杰 盛天然

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11562

专利代理师 林佳纯

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006.01)

C01G 51/04 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

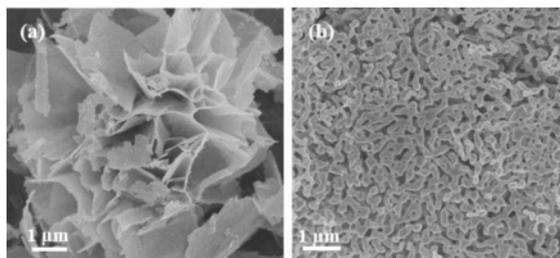
权利要求书1页 说明书8页 附图7页

### (54) 发明名称

一种钴氧催化剂的制备方法及其产品和应用

### (57) 摘要

本发明公开了一种钴氧催化剂的制备方法及其产品和应用,属于废水处理技术领域;所述制备方法包括以下步骤:将四氧化三钴在惰性气氛下进行煅烧,将煅烧得到的样品在 $N_2/H_2$ 的混合气氛中继续煅烧,即得所述钴氧催化剂。本发明通过依次在惰性气氛和氮氢混合气氛下热解四氧化三钴,成功制备了富氧缺陷的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,该催化剂能高效活化PMS,极大地提高了其对各种抗生素、酚类和染料去除能力,远远超过了迄今为止所有类芬顿反应体系的报道。本发明通过深度还原得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对PMS活化和污染物降解具有显著的催化活性,对高效的环境水处理具有重要意义。



1. 一种钴氧催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将四氧化三钴在惰性气氛下进行煅烧,将煅烧得到的样品在 $N_2/H_2$ 的混合气氛中继续煅烧,即得所述钴氧催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述四氧化三钴的制备方法包括以下步骤:将四水合乙酸钴溶于乙二醇和水组成的混合溶液中,之后加入聚乙烯吡咯烷酮,加热并保温,然后分离,对所得固体进行洗涤、干燥并煅烧,得到所述四氧化三钴。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述四水合乙酸钴与所述混合溶液的质量体积比为:1g:(60~70)mL;所述混合溶液中,乙二醇和水的体积比为(1~4):1;所述聚乙烯吡咯烷酮与所述四水合乙酸钴的质量比为1:(2~2.5);所述加热至180~200℃;所述保温时间为4~8h;所述干燥在真空条件下进行。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,四氧化三钴制备过程中所述煅烧温度为300~400℃,时间为2~4h。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述四氧化三钴在惰性气氛下进行煅烧时的温度为400~700℃,时间为1.5~3h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述 $N_2/H_2$ 的混合气氛中, $N_2$ 和 $H_2$ 的体积比为95:5;所述样品在 $N_2/H_2$ 的混合气氛中继续煅烧时的温度为300~500℃,时间为1.5~2.5h。

7. 一种根据权利要求1~6任一项所述的制备方法制备得到的钴氧催化剂。

8. 权利要求7所述的钴氧催化剂在活化过一硫酸盐降解有机废水中的应用。

## 一种钴氧催化剂的制备方法及其产品和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种钴氧催化剂的制备方法及其产品和应用。

### 背景技术

[0002] 新型有机污染物由于具有高度的稳定性而往往难以降解,并且很容易在环境中大量积累而难以有效去除,这对生态系统中包括人类在内的所有生物都具有潜在的危害。特别是药物和个人护理产品,如抗生素,被广泛用于人类治疗和牲畜的饲养。高级氧化法(AOP)被认为是一种通过诱导氧化/还原反应来降解有机污染物的有效方法。近年来,涉及过氧一硫酸盐(PMS)的硫酸基高级氧化工艺技术(SR-AOP)的研究逐渐兴起,由于过硫酸盐较好的化学稳定性和较低廉的价格,同时由PMS生成的自由基反应活性高,尤其是硫酸根自由基( $\text{SO}_4 \cdot^-$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),超氧自由基( $\text{O}_2 \cdot^-$ )和单线态氧( $^1\text{O}_2$ ),能高效降解环境中难降解有机污染物,甚至可使有毒的有机物矿化成无机盐,如 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2$ ,这使得其在高效降解难降解污染物方面得到了广泛的研究。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 被认为是一种很有前途的活化PMS催化剂,由于其优良的催化活性、优异的稳定性、成本效益和易于制造的特点而受到广泛关注。然而,氧化钴内部导电性差,导致其电子传递效率低,活性位点不足,表面化学活性有限,这严重制约了其在PMS活化中的大规模应用。因此,需要开发和设计新型的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 基催化剂,使其具有快速的电荷转移性能、丰富的活性位点和合适的电子态,以实现PMS的高效活化。

### 发明内容

[0003] 为解决现有技术中的上述问题,本发明提供了一种钴氧催化剂的制备方法及其产品和应用。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0005] 本发明提供了一种钴氧催化剂的制备方法,包括以下步骤:将四氧化三钴在惰性气氛下进行煅烧,将煅烧得到的样品在 $\text{N}_2/\text{H}_2$ 的混合气氛中继续煅烧,即得所述钴氧催化剂。

[0006] 进一步地,所述四氧化三钴的制备方法包括以下步骤:将四水合乙酸钴溶于乙二醇和水组成的混合溶液中,之后加入聚乙烯吡咯烷酮,加热并保温,然后分离,对所得固体进行洗涤、干燥并煅烧,得到所述四氧化三钴。

[0007] 进一步地,所述四水合乙酸钴与所述混合溶液的质量体积比为 $1\text{g}:(60\sim 70)\text{mL}$ ;所述混合溶液中,乙二醇和水的体积比为 $(1\sim 4):1$ ;所述聚乙烯吡咯烷酮与所述四水合乙酸钴的质量比为 $1:(2\sim 2.5)$ ;所述加热至 $180\sim 200^\circ\text{C}$ ;所述保温时间为 $4\sim 8\text{h}$ ;所述干燥在真空条件下进行。

[0008] 进一步地,四氧化三钴制备过程中所述煅烧温度为 $300\sim 400^\circ\text{C}$ ,时间为 $2\sim 4\text{h}$ 。

[0009] 进一步地,所述四氧化三钴在惰性气氛下进行煅烧时的温度为 $400\sim 700^\circ\text{C}$ ,时间为 $1.5\sim 3\text{h}$ 。

[0010] 进一步地,所述 $\text{N}_2/\text{H}_2$ 的混合气氛中, $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的体积比为 $95:5$ ;所述样品在 $\text{N}_2/\text{H}_2$ 的混

合气氛中继续煅烧时的温度为300~500℃,时间为1.5~2.5h。

[0011] 本发明同时提供了一种根据上述所述的制备方法制备得到的钴氧催化剂。

[0012] 本发明还提供了上述钴氧催化剂在活化过一硫酸盐降解有机废水中的应用。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0014] 本发明通过依次在惰性气氛和氮氢混合气氛下热解四氧化三钴,成功制备了富氧缺陷的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,该催化剂能高效活化PMS,极大地提高了对有机污染物的去除能力,远远超过了迄今为止所有类芬顿反应体系的报道。

[0015] 本发明提供了一种非常简单和节省成本的方法,以纯相氧化钴(P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)为前驱体,在深度还原条件下成功制备了富含氧空位的钴氧催化剂(DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),并对其形貌、晶体结构和Vo的存在进行了详细的表征。同时,系统研究了DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在PMS上的活化过程,包括对各种抗生素、酚类和染料的去除,PMS的分解和活性物质的生成。结果表明,深度还原驱动的富氧缺陷DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂对有机污染物的氧化降解表现出优异的催化性能,远优于相应的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。因此,本发明为DR催化剂的制备提供了新的思路。

[0016] 具有网格状形貌的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>大大提高了对PMS的活化能力,再加上丰富的氧空位和充分暴露的活性位点,导致电子转移速率迅速增加,从而加速了PMS的活化过程。正是由于DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系表面大量缺陷的存在,使得PMS氧化产生的O<sub>2</sub>·-和<sup>1</sup>O<sub>2</sub>对污染物的去除起到了重要作用。此外,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>能够巧妙地调整催化剂表面的电子态,从而大大增强了催化剂表面的快速电子转移,显著促进了PMS的活化。因此,深度还原得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对PMS活化和污染物降解具有显著的催化活性,对高效的环境水处理具有重要意义。本发明提出的深度还原驱动的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有丰富的氧空位,有望为开发更高性能的AOPs催化剂提供新的见解和灵感。

## 附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1为实施例1的钴氧催化剂的制备流程示意图;

[0019] 图2为不同乙二醇与水的体积比对钴氧催化剂的催化性能的影响,其中(a)为不同样品对SD的降解曲线,(b)为不同样品对SD的降解速率常数;

[0020] 图3为氩气氛围下不同煅烧温度对钴氧催化剂的催化性能的影响,其中(a)为不同样品对SD的降解曲线,(b)为不同样品对SD的降解速率常数;

[0021] 图4中,(a)和(b)分别为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的SEM图;

[0022] 图5中,(a)和(b)分别为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的TEM图;

[0023] 图6中,(a)和(b)分别为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的HRTEM图;

[0024] 图7中,(a)和(b)分别为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-

Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX元素映射图；

[0025] 图8为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、步骤(2)制备得到的M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的XRD图；

[0026] 图9为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、步骤(2)制备得到的M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂的XPS图,其中(a)为测量光谱图,(b)为Co 2p的XPS图,(c)为O1s的XPS图；

[0027] 图10为PMS剂量对降解体系的影响图,其中(a)为不同PMS剂量下各体系中SD的降解曲线,(b)为不同体系对SD的降解速率常数；

[0028] 图11为实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、步骤(2)制备得到的M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的催化性能评估结果,其中(a)为不同样品对SD的降解曲线,(b)为不同样品体系对SD的降解速率常数；

[0029] 图12为pH对降解体系的影响评估结果,其中(a)为不同pH的体系对SD的降解曲线,(b)为不同pH的体系对SD的降解速率常数；

[0030] 图13为不同阴离子及HA对降解体系的影响评估结果,其中(a)为不同体系对SD的降解曲线,(b)为不同体系对SD的降解速率常数；

[0031] 图14为实施例1制备得到的催化剂DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>稳定性评估结果；

[0032] 图15为实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS体系对不同有机污染物的降解性能评估结果；

[0033] 图16为实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS在实际废水中对SD降解性能评估结果。

## 具体实施方式

[0034] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。

[0035] 另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0036] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0037] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0038] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0039] 以下实施例中,所采用的PMS为过硫酸氢钾,购自上海麦克林生化科技有限公司,所采用的腐殖酸(HA)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。

#### [0040] 实施例1

[0041] 钴氧催化剂的制备,步骤如下:

[0042] (1) 将2.69g四水合乙酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )溶解于180mL乙二醇(EG)与水( $\text{H}_2\text{O}$ )按照体积比为4:1组成的溶液中,搅拌均匀后,加入1.125g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),剧烈搅拌,然后转移到聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,190℃保持6小时,冷却至室温,将样品其进行离心分离,弃去上清液,用蒸馏水和无水乙醇各洗涤3次,然后60℃真空干燥过夜。最后将样品在马弗炉中350℃保持3小时,得到黑色四氧化三钴粉末,标记为P- $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

[0043] (2) 将步骤(1)得到的P- $\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品倒入坩埚中,将其放于管式炉中,通氩气,使其在600℃的氩气气氛中煅烧2h,当温度将至室温时,取出样品,称重,此时样品标记为 $\text{M}_{\text{Ar}}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

[0044] (3) 将上述步骤(2)得到的黑色 $\text{M}_{\text{Ar}}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末样品倒入坩埚中,将其放于管式炉中,通入 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$ 按照体积比为95:5组成的混合气,使其在400℃的混合气氛中煅烧2h,当温度将至室温时,取出样品,称重,此时样品标记为DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 。

[0045] 本实施例的钴氧催化剂的制备流程示意图如图1所示。

#### [0046] 实施例2

[0047] 本实施例的钴氧催化剂的制备方法同实施例1,区别在于,将实施例1步骤(1)中乙二醇(EG)与水( $\text{H}_2\text{O}$ )的体积比分别设定为0:1、1:4、1:1和1:0,制备得到不同的钴氧催化剂,以研究不同乙二醇与水的体积比对最终所得产物的催化性能的影响。

[0048] 对实施例1及实施例2在不同乙二醇与水的体积比下制备得到的钴氧催化剂的催化性能进行研究,以磺胺嘧啶(SD)作为模型污染物,以SD的降解实验来评估所得DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品的催化性能,具体步骤为:称取实施例1及实施例2制备得到的DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品各1mg,置于40mL的SD废水中(SD浓度为20mg/L,记为 $C_0$ ),并加入PMS,使其浓度为0.25g/L,将体系pH调节为7.2,在25℃下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的SD的浓度,记为C,以时间为横坐标,C/ $C_0$ 为纵坐标,绘制各样品对SD的降解曲线,如图2(a)所示,相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值如图2(b)所示。图2清晰地展示了用不同体积比EG和 $\text{H}_2\text{O}$ 制备的催化剂活化PMS对SD降解性能的影响,当EG与 $\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为4:1时,合成的催化剂的性能达到了最大值,此DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 活化PMS降解SD的速率常数k为 $5.8\text{min}^{-1}$ ,这可能是因为加入适量的水有利于产物的晶形和分散。

#### [0049] 实施例3

[0050] 同实施例1,区别在于,将步骤(2)中的煅烧温度分别设置为400℃、500℃、700℃和800℃,制备得到不同的钴氧催化剂,以研究氩气氛围下不同的煅烧温度对最终所得产物的催化性能的影响。

[0051] 采用上述相同的方法评估实施例3所得DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品的催化性能,并与实施例1制备的DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 样品的催化性能一同进行比较,结果如图3所示,其中图3(a)为各样品对SD的降解曲线,图3(b)为相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值。

[0052] 如图3所示,当氩气煅烧温度从400℃升到600℃时,随着温度升高,DR- $\text{Vo}-\text{Co}_3\text{O}_4$ +PMS反应体系降解SD的速率常数k从 $0.98\text{min}^{-1}$ 提高至 $4.7\text{min}^{-1}$ ,在图3(a)中可以看出,温度

在400到700℃之间时,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS反应体系在4min内对SD的降解效率可达到几乎100%,当温度升高至800℃时,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS反应体系在4min内对SD的降解效率仅约为38%,此时的降解速率常数k也从最大值4.7min<sup>-1</sup>降至0.33min<sup>-1</sup>。在图3(b)中可以清晰地观察到,Ar煅烧温度在400到800℃之间,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS反应体系降解SD的速率常数k值呈现火山形状,其中600℃时获取的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂对SD的降解效果达到最佳值,所以选定Ar煅烧温度为600℃作为最佳煅烧条件。

[0053] 对实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂进行表征,所得SEM图如图4所示,其中(a)为P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的SEM图,(b)为DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的SEM图;TEM图如图5所示,其中(a)为P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的TEM图,(b)为DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的TEM图;高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图如图6所示,其中(a)为P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的HRTEM图,(b)为DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的HRTEM图;EDX元素映射图如图7所示,其中(a)为P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX元素映射图,(b)为DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX元素映射图。

[0054] 对实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、步骤(2)制备得到的M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂进行表征,三者的XRD图如图8所示;X射线光电子能谱分析(XPS)结果如图9所示,其中(a)为测量光谱图,(b)为Co 2p的XPS图,(c)为O1s的XPS图。

[0055] 由图4~6可以看出,P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>呈片状堆积,颗粒大小约为7-9um。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)的纳米片显示0.247nm的晶格条纹,对应于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(400)。从P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX元素映射图可以清楚地看出,Co、O元素在整个材料中相互联系紧密,分布均匀。从图8可以看出,P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的XRD特征衍射峰与之前报道的典型Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料一致(PDF card no.42-1467)。这些结果证明采用本发明的方法获得了高纯度的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。如图4(b)所示,合成的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>呈规则均匀的网状结构,整体表面光滑,图5(b)显示整体结构为条状交错连接。此外,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的HRTEM图,即图6(b),可以清楚地观察到Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(400)晶面的完整保留。同时,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EDX元素映射图揭示了Co和O元素在整个DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>多孔栅栏中的存在和分散。比较图7(a)和(b),可以清楚地观察到DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料表面氧元素的均匀分散程度要小于P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料表面氧元素的均匀分散性,这说明在深度还原下,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂表面的结晶氧大量流失,在该催化剂表面形成了大量的氧空位,我们推断这可能是DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂活化PMS降解SD的性能远远高于P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂活化PMS的性能的原因,降解速率常数k值相差约86倍。

[0056] 此外,深度还原得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的晶体结构也有明显的不同,这可以从XRD光谱中观察到。与P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和只经过氩气煅烧的四氧化钴(MAr-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)样品的图谱相比较,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的XRD衍射峰有所减少,其中(311)晶面消失,(411)晶面保留了下来,且峰强度较强,说明在深度还原条件下,催化剂发生了拓扑结构的转变。这种独特的拓扑变换可以解释为在氮氢混合气体热处理时样品不均匀收缩,导致生成大量的富氧空缺,从而大大提高了其催化活化PMS能力。

[0057] 效果验证

[0058] 1. PMS剂量对降解体系的影响评估

[0059] 以磺胺嘧啶(SD)作为模型污染物,以SD的降解实验来评估PMS剂量对降解体系的影响:具体步骤为:称取实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品1mg,置于40mL的SD废水中(SD浓度为20mg/L,记为C<sub>0</sub>),并加入PMS,使其浓度分别为0.15g/L、0.20g/L、0.25g/L、0.30g/L

和0.35g/L,同时设置空白对照组:不加入PMS,只含有1mg DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品的SD废水;将体系pH均调节为7.2,在25℃下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的SD的浓度,记为C,以时间为横坐标,C/C<sub>0</sub>为纵坐标,绘制各体系中SD的降解曲线,如图10(a)所示,相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值如图10(b)所示。从图10中可以看出,在没有PMS的情况下,在4.5min内,体系中SD的去除率仅为1.8%,说明DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂对SD的吸附作用可以忽略不计,也说明了PMS对SD的清除作用是不可或缺的。PMS用量对SD的消除有积极影响。当PMS用量为0.15g/L和0.25g/L时,SD的降解率从76%增加到100%,k值也从1.224min<sup>-1</sup>增加到6.082min<sup>-1</sup>。但是,如果PMS继续扩大到0.3g/L和0.35g/L,虽然SD几乎可以被完全去除,但是k值会略有下降,这可能是由于催化剂有限,不足以提供足够的活性位点来激活PMS产生更多的ROS。基于以上分析,确定PMS的最佳用量为0.25g/L。

#### [0060] 2. 不同样品的催化性能评估

[0061] 以磺胺嘧啶(SD)作为模型污染物,以SD的降解实验来评估不同样品的催化性能:具体步骤为:称取实施例1步骤(1)制备得到的P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、步骤(2)制备得到的M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及最终制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品各1mg,置于40mL的SD废水中(SD浓度为20mg/L,记为C<sub>0</sub>),并加入PMS,使其浓度为0.25g/L,同时设置空白对照组:不加入任何催化剂,只含有浓度为0.25g/L的PMS的SD废水;将体系pH均调节为7.2,在25℃下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的SD的浓度,记为C,以时间为横坐标,C/C<sub>0</sub>为纵坐标,绘制各样品对SD的降解曲线,如图11(a)所示,相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值如图11(b)所示。如图11(a)所示,PMS单独降解SD是无效的,说明在目前的测试条件下,不添加催化剂的PMS自分解产生的自由基是微不足道的。当P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>加入PMS体系时,可去除14.1%和25%的SD。而深度还原活化得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>加入PMS体系时对SD的氧化降解有非常显著的促进作用,去除率接近100%。值得注意的是,上述已经证明DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>表面吸附对SD的去除作用较弱(1.8%),证实了PMS活化对SD的催化降解作用起主导作用。此外,为了更好地表征深度还原得到的催化剂的优异活性,利用一级反应动力学模型计算了不同催化体系下SD的表观速率常数(k)。如图11(b)所示,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS体系具有最佳降解性能,去除SD的k值高达6.22min<sup>-1</sup>,分别为P-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS和M<sub>Ar</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS体系的88.6倍和37.9倍,这一结果表明,经过600℃的氩400℃5%氮气和氢气的混合气制得的富含氧空位的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,导致低钴价的形成,这大大促进了更多和更丰富的ROS的生成。此外,丰富的氧空位可以提高催化剂材料表面的电子传质速率,从而更好地加速PMS的活化。

#### [0062] 3. pH对降解体系的影响评估

[0063] 以磺胺嘧啶(SD)作为模型污染物,以SD的降解实验来评估不同样品的催化性能:具体步骤为:称取实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>样品1mg,置于40mL的SD废水中(SD浓度为20mg/L,记为C<sub>0</sub>),并加入PMS,使其浓度为0.25g/L,将体系pH分别调节为3.25、4.04、5.03、7.22、10.02及11.05,在25℃下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的SD的浓度,记为C,以时间为横坐标,C/C<sub>0</sub>为纵坐标,绘制各体系中SD的降解曲线,如图12(a)所示,相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值如图12(b)所示。

[0064] 如图12所示,在一定的pH范围(3.25~11.05)下,SD仍能在2分钟内几乎完全降解,且pH值越高,催化体系降解效率越高,降解速率常数k从1.148min<sup>-1</sup>增加到6.59min<sup>-1</sup>。这可能是由于PMS的加入增加了溶液的酸度,少量的氢氧根促进了PMS在高pH条件下的水解和电

离。此外,  $H^+$ 清除  $SO_4^{\cdot -}$  和  $\cdot OH$  的能力减弱也可能是其催化活性增强的原因。由此可见, 碱性条件更有利于 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS 体系对 SD 的去除, 对实际水体的净化具有潜在的应用价值。

#### [0065] 4. 共存离子对降解体系的影响评估

[0066] 多种无机阴离子在实际水中会以多种方式影响催化剂的性能, 包括调节 pH 值、捕获自由基或影响 PMS 分子的分解。水中的天然有机物 (NOMs) 是一种广泛存在的含有羧基和酚羟基的物质。NOM 可以通过猝灭溶液中的自由基来抑制底物的降解, 并阻断催化剂表面的活性中心。因此, 研究它们在降解过程中的干扰是非常必要的。在 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS 体系中, 研究不同阴离子 ( $Cl^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ ) 对 SD 的降解, 具体步骤为: 称取实施例 1 制备得到的 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 1mg, 置于 40mL 的 SD 废水中 (SD 浓度为 20mg/L, 记为  $C_0$ ), 并加入 PMS, 使其浓度为 0.25g/L, 分别向体系中加入 NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 和 HA, 使 NaCl、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 在体系中的浓度均为 5mM, HA 在体系中的浓度为 5mg/L, 并以不加入任何阴离子和 HA 的体系作为对照组 (记为 Control); 将体系 pH 均调节为 7.2, 在 25℃ 下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的 SD 的浓度, 记为 C, 以时间为横坐标, C/ $C_0$  为纵坐标, 绘制各体系中 SD 的降解曲线, 如图 13 (a) 所示, 相应的一阶动力学模型得到的速率常数 k 值如图 13 (b) 所示。

[0067] 由图 13 可以看出, 在无阴离子的情况下, 该体系对 SD 的去除率为  $4.1\text{min}^{-1}$ 。当体系中加入 5mM  $Cl^-$  时, 降解速率常数增加到  $5.76\text{min}^{-1}$ 。一般情况下,  $Cl^-$  会消耗  $SO_4^{\cdot -}$  和  $\cdot OH$  自由基, 生成  $Cl\cdot$  和  $Cl_2\cdot^-$ , 氧化还原电位较低, 从而降低了氧化效率。然而, 在本发明中, 高浓度的  $Cl^-$  也可能向 PMS 提供电子, 产生过量的活性氯离子和硫酸盐自由基, 这可能参与了 SD 降解过程。当系统中添加 5mM  $CO_3^{2-}$  时, SD 的降解受到极大抑制, 4.5min 内仅降解 10%, k 值降至  $0.068\text{min}^{-1}$ 。 $CO_3^{2-}$  可以消耗  $SO_4^{\cdot -}$  自由基, 导致降解受到抑制。当体系中加入 5mM  $NO_3^-$  时, 对 SD 的降解速率影响不大。当 HA (5mg/L) 加入反应体系时, SD 去除率由  $4.05\text{min}^{-1}$  略有下降至  $3.27\text{min}^{-1}$ 。综上所述, DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS 体系具有良好的抗阴离子和抗 NOM 能力。

#### [0068] 5. 催化剂 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 稳定性评估

[0069] 催化剂的稳定性和可重复使用性是衡量其在实际废水处理中的工业应用潜力的重要指标。为了考察催化剂的稳定性, 进行了四次连续循环试验, 具体步骤为: 称取实施例 1 制备得到的 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 1mg, 置于 40mL 的 SD 废水中 (SD 浓度为 20mg/L, 记为  $C_0$ ), 并加入 PMS, 使其浓度为 0.25g/L, 将体系 pH 分别调节为 7.02, 在 25℃ 下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的 SD 的浓度, 记为 C, 以时间为横坐标, C/ $C_0$  为纵坐标, 绘制各次试验中 SD 的降解曲线, 如图 14 所示。循环实验表明, 降解效率下降的主要原因是催化剂 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及其覆盖催化活性位点的降解中间体的损失和氧化。然而, 经过 4 次重复使用后, 降解效率仍可在 2min 内达到 99.7%。

#### [0070] 6. DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS 体系对其他有机污染物的降解性能评估

[0071] 为了评估 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS 系统在环境中的普遍适用性, 例如 MB、Mo 和 RhB 等染料类、TCL、CIP 和 SA 等抗生素类、BPA 苯酚类和 2,4-DCP 等氯酚类, 分别以这些为被催化降解大的模型污染物, 对其降解效果进行了验证, 具体步骤为: 分别以上述模型污染物配制 20mg/L (记为  $C_0$ ) 的模拟废水, 分别向其中加入实施例 1 制备得到的 DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 1mg, 并加入 PMS, 使其浓度为 0.25g/L, 将体系 pH 调节为 7.02, 在 25℃ 下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的模型污染物的浓度, 记为 C, 以时间为横坐标, C/ $C_0$  为纵坐标, 绘制各体系中模型污染物的降解曲线, 如图 15 (a) 所示, 相应的一阶动力学模型得到的速率常数 k 值如图 15 (b) 所

示。

[0072] 如图15所示,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS系统可以对所有这些有机污染物表现出出色的催化降解活性。具体而言,以DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为催化剂活化PMS,可在2分钟内去除98.2%的SA、99.8%的MB、95.8%的CIP、99.7%的DCP和99.9%的TCL、BPA、MO和RhB。相应地,深度还原得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的降解行为符合一级动力学模型,SA、TCL、MB、CIP和2,4-DCP的k值分别为2.26、2.95、4.56、4.586和5.338min<sup>-1</sup>。DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂对BPA、MO和RhB表现出惊人的去除效果,k值分别为11.77、20.34和22.08min<sup>-1</sup>,远远超过现有文献中报告的其它催化剂存在下的降解效果。

[0073] 7. DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS在实际废水中对SD降解性能评估

[0074] 此外,为了进一步验证合成催化剂的实际应用,在实际污水样品(来自阜阳师范大学清河校区旁的河水)中加入一定量的SD,使SD的浓度为20mg/L,并设置三组实验,分别为:只加入PMS(浓度为0.25g/L)、只加入实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂(浓度为0.025g/L),以及同时加入PMS和实施例1制备得到的DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂(浓度分别为0.25g/L和0.025g/L),将体系pH调节为7.02,在25℃下反应并检测不同反应时间后溶液中剩余的模型污染物的浓度,记为C,以时间为横坐标,C/C<sub>0</sub>为纵坐标,绘制各体系中模型污染物的降解曲线,如图16(a)所示,相应的一阶动力学模型得到的速率常数k值如图16(b)所示。

[0075] 由图16可以看出,即使在复杂的实际污水中,DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>仍能在2分钟内有效激活PMS,在DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+PMS系统中实现快速降解SD,其k值为4.1min<sup>-1</sup>,分别比仅PMS和仅DR-Vo-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>体系高107.9倍和180.7倍。

[0076] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围内。

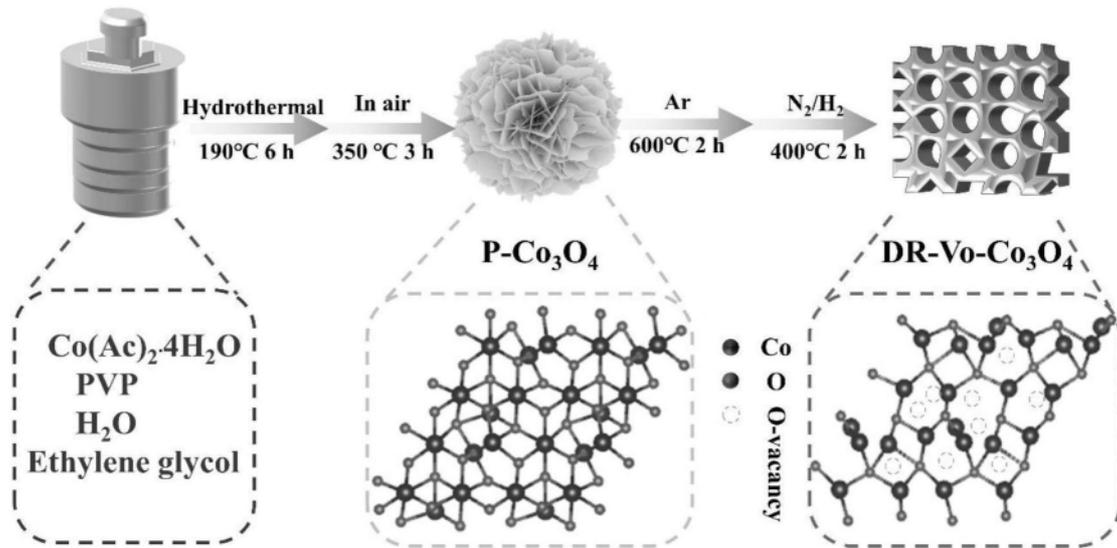


图1

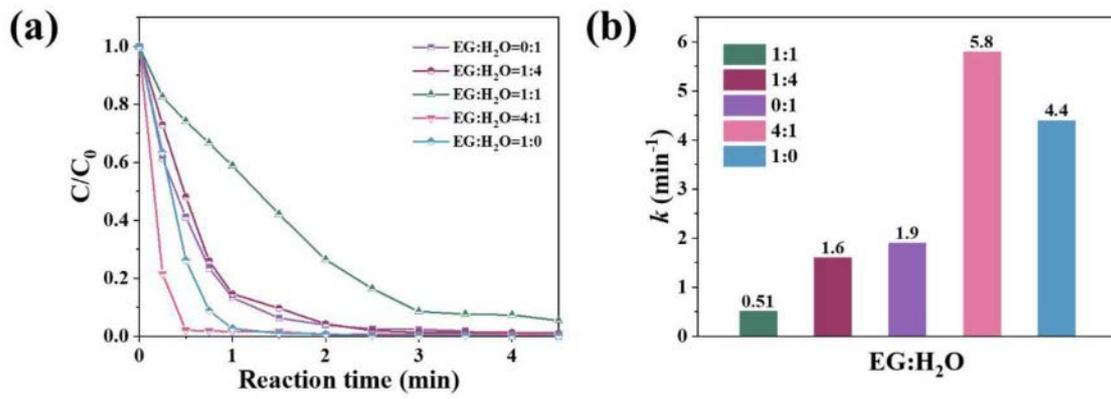


图2

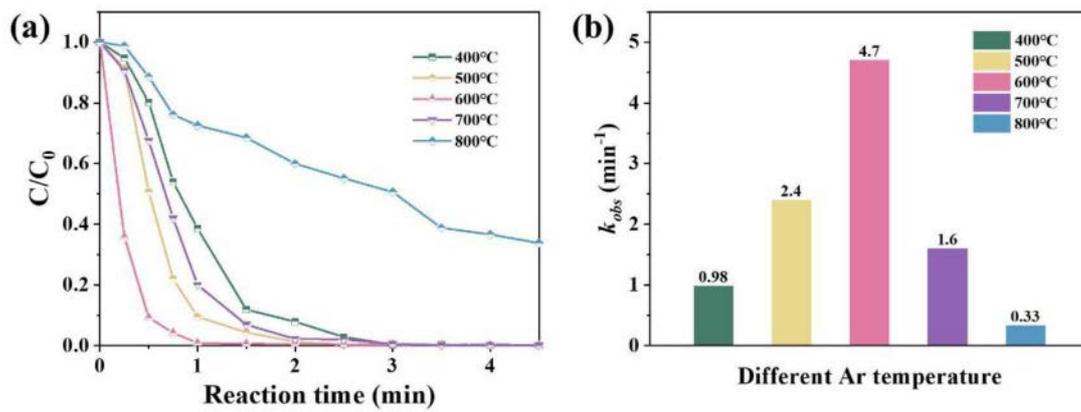


图3

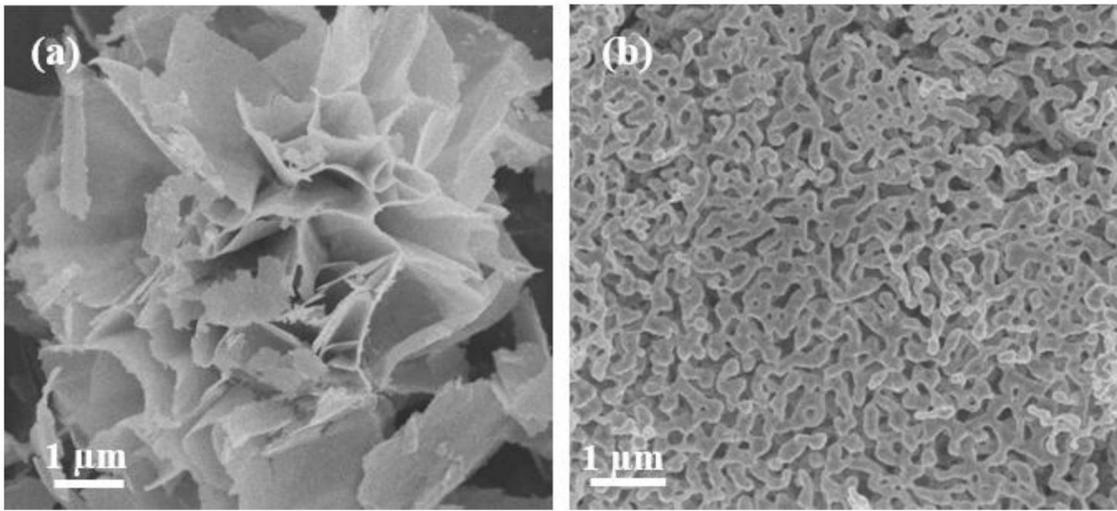


图4

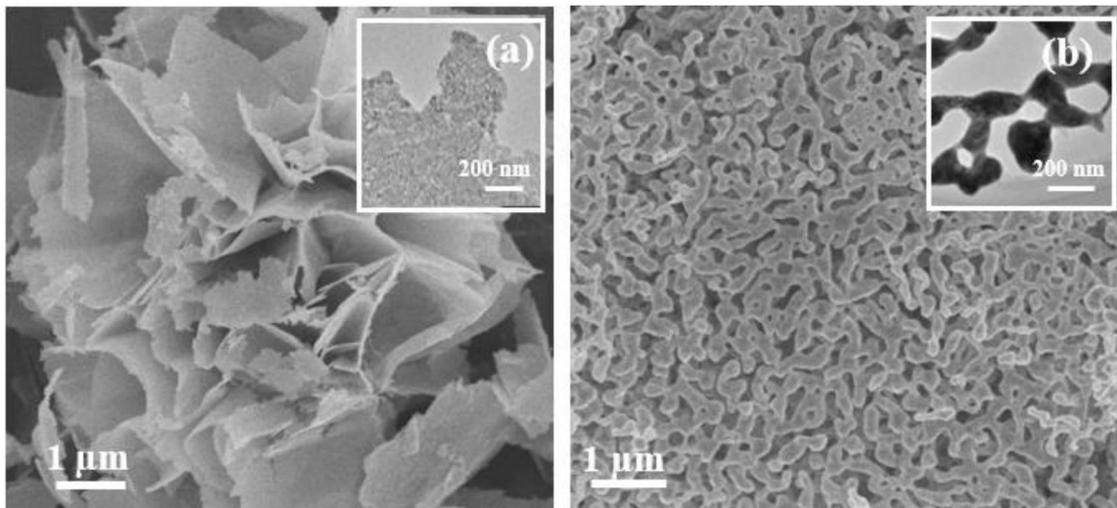


图5

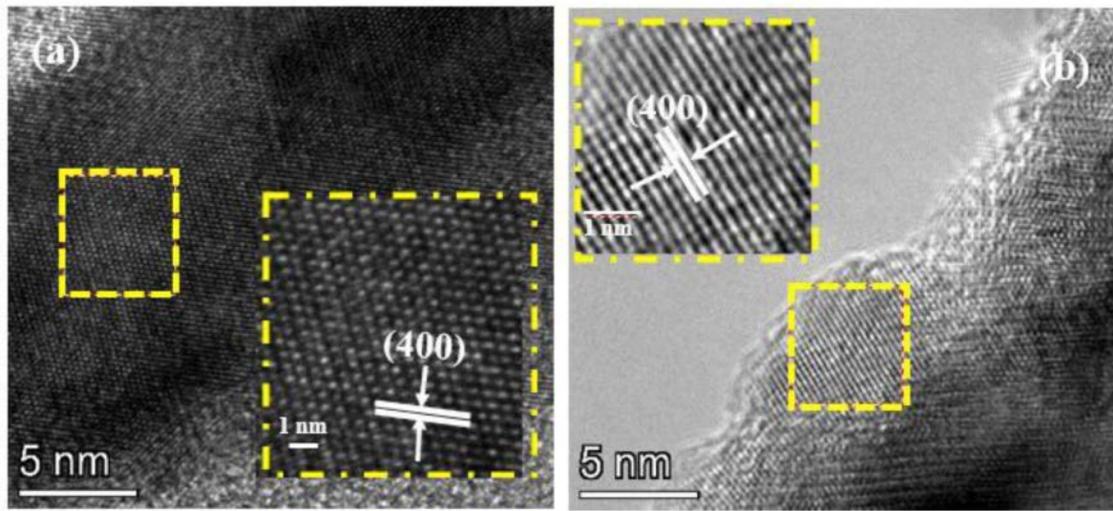


图6

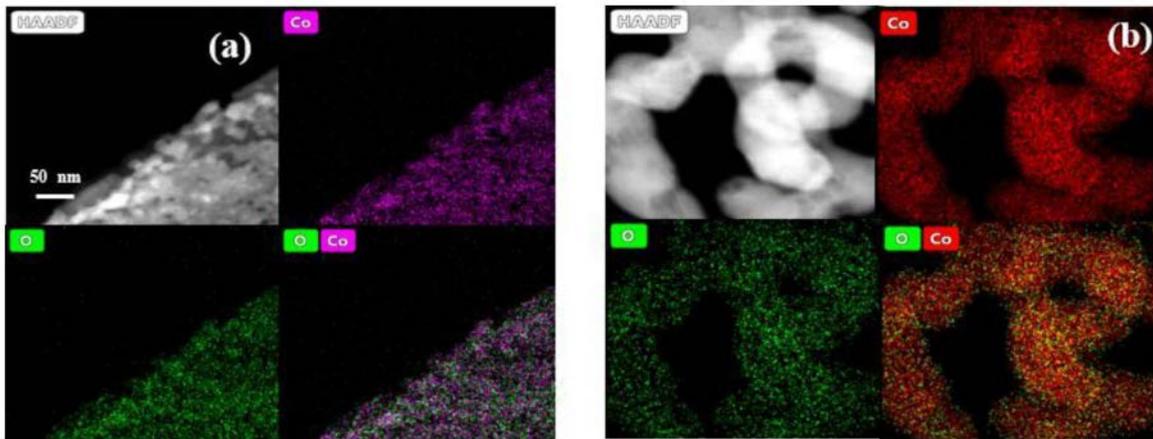


图7

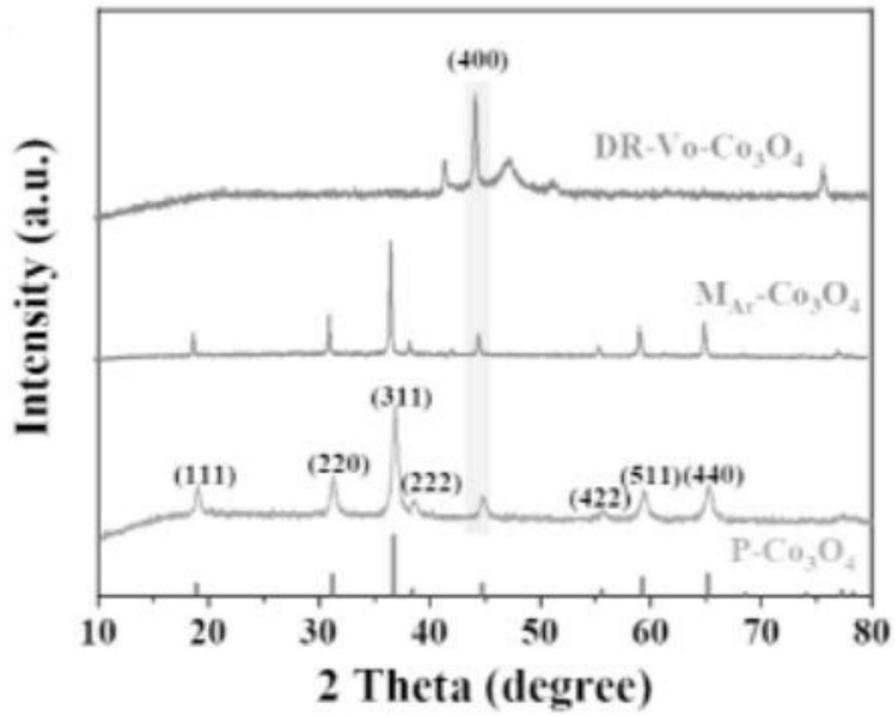


图8

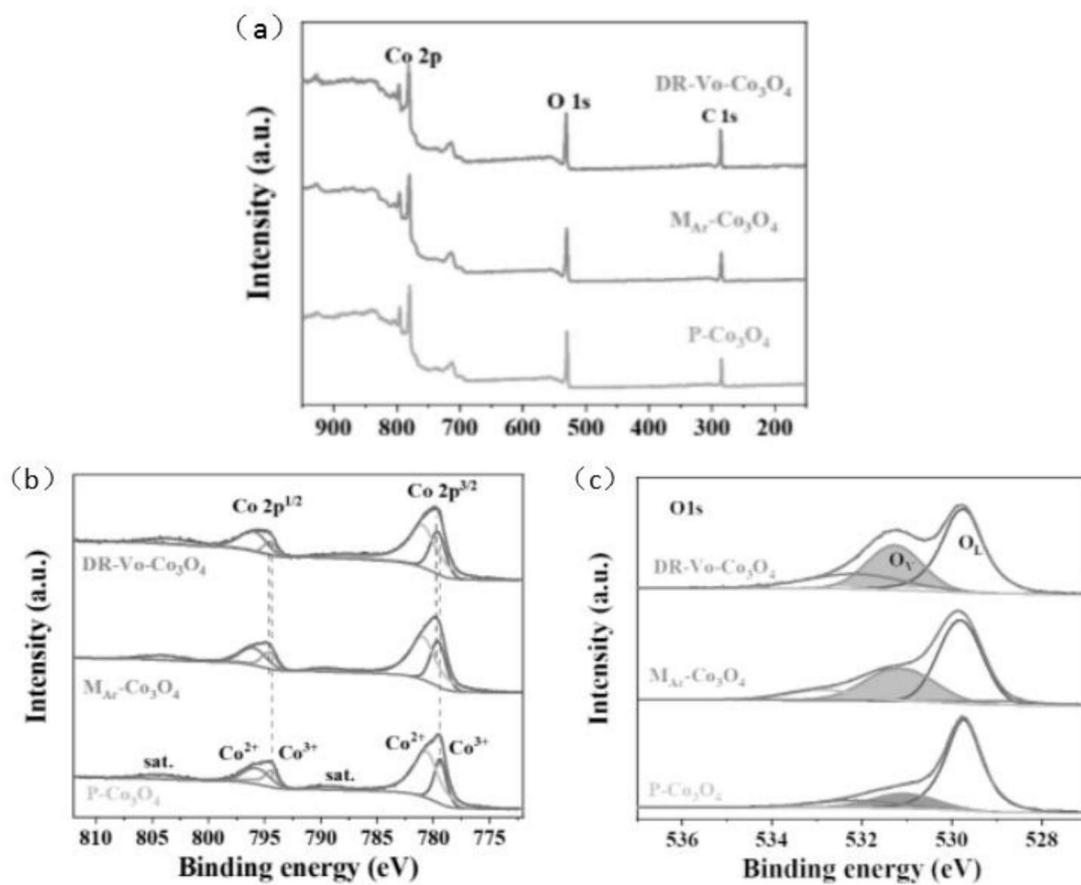


图9

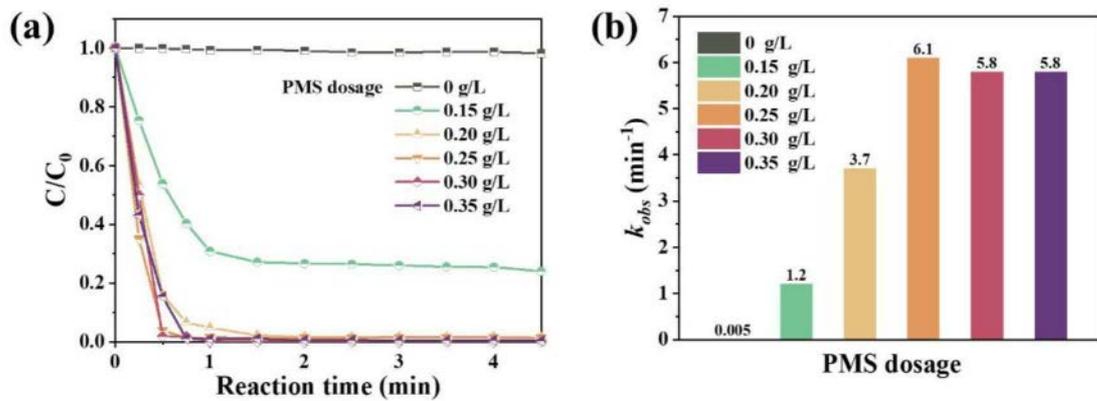


图10

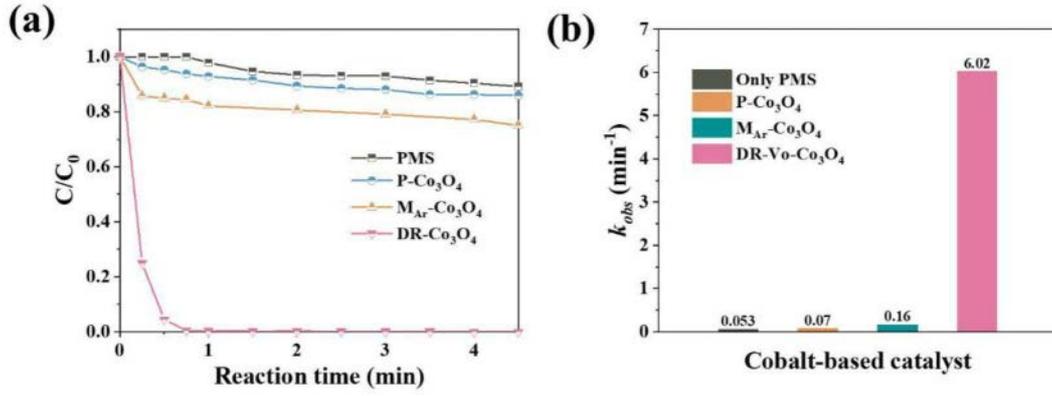


图11

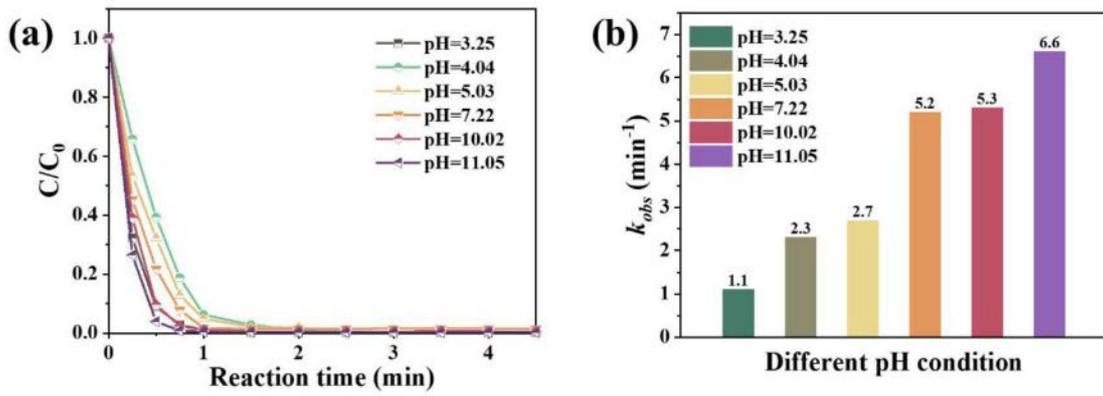


图12

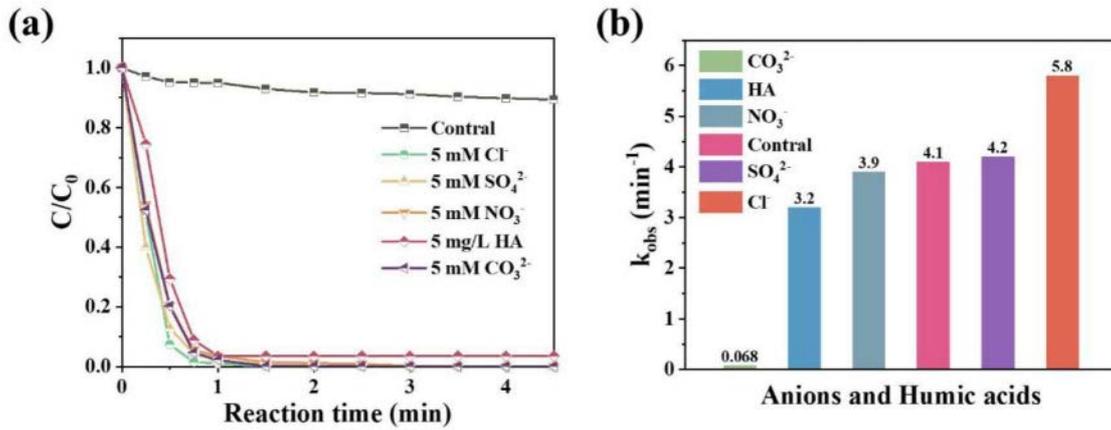


图13

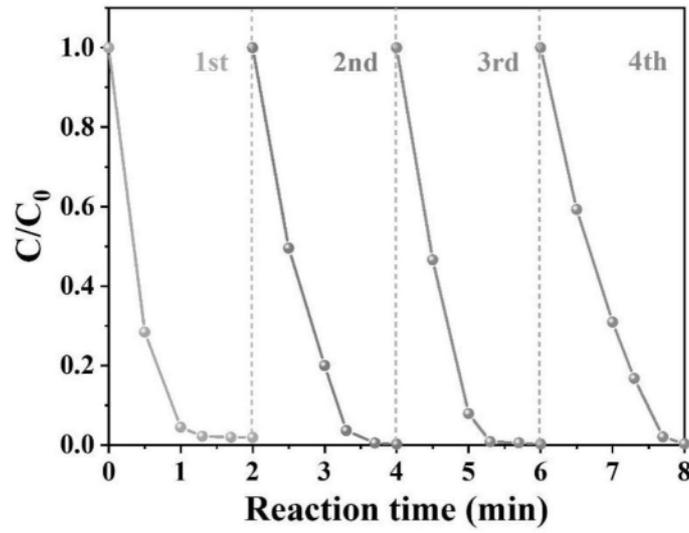


图14

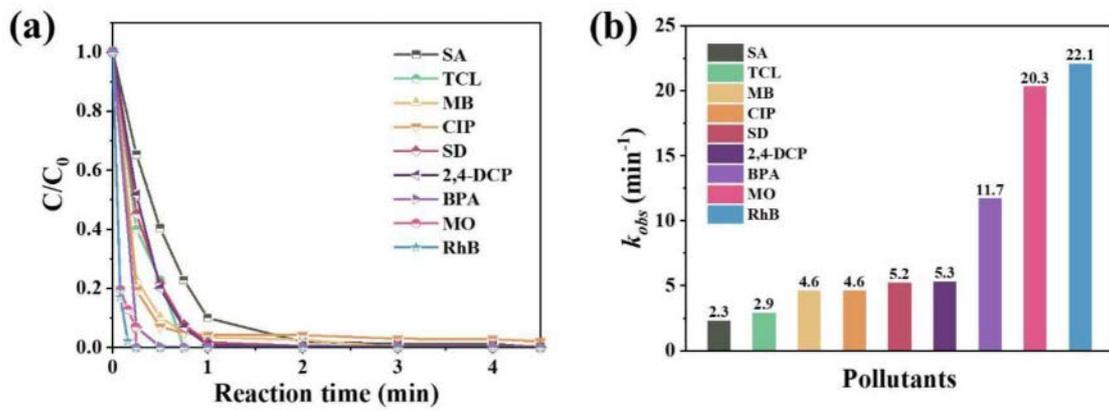


图15

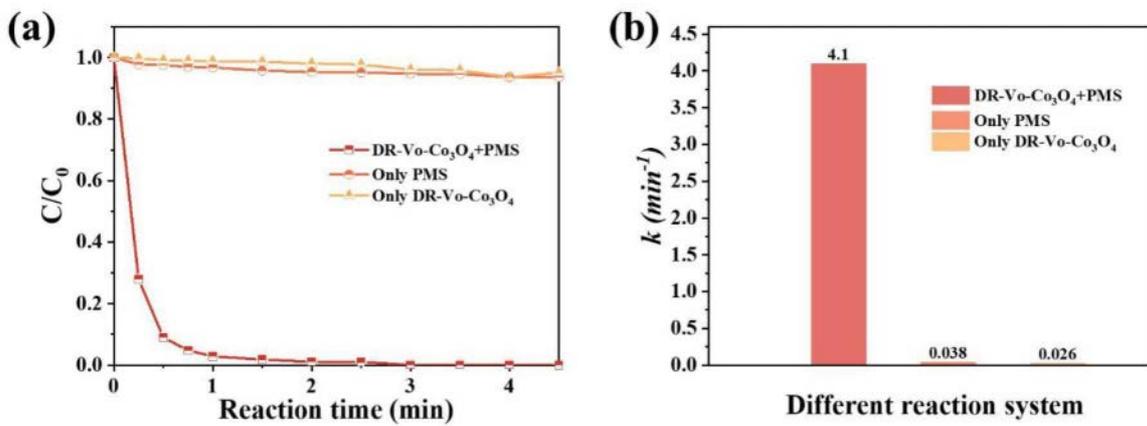


图16