

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文烨, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	《环境科学》征稿简则(5039)
信息(4782, 4979, 5056)	

氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明 B

张少朋^{1,2}, 陈瑀^{2,3}, 白淑琴^{1*}, 刘锐平^{2,3}

(1. 内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特 010021; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 传统芬顿(Fenton)法因反应 pH 值低、产生大量铁泥等限制其规模化应用. 采用化学气相转变法制备氯氧铁(FeOCl)纳米片, 选择罗丹明 B 为模型污染物, 研究 FeOCl 作为类芬顿催化剂催化过氧化氢(H₂O₂)降解罗丹明 B 性能. 通过扫描电镜(FE-SEM)和 X 射线衍射光谱(XRD)等表征结果显示, FeOCl 晶型结构完整、呈现纳米片状, 可充分暴露催化活性位点. 罗丹明 B 降解实验结果表明, H₂O₂ 投量为 1.67 mmol·L⁻¹ 时, 投加 200 mg·L⁻¹ FeOCl, 可使得罗丹明 B 去除率由 15.5% 提高至 100% (15 min). FeOCl 的催化性能随 pH 升高而降低, 初始 pH 为 3、5 和 7 时, 反应 15 min 后罗丹明 B 去除率分别为 100%、100% 和 84.0%, 初始 pH 提升至 9, 去除率则显著降低至 57.6%. 与传统 Fenton 法比较, FeOCl 催化 H₂O₂ 的 pH 值范围明显拓展, 在弱酸性和中性条件下表现出优良的催化性能. 自由基淬灭实验表明, FeOCl/H₂O₂ 体系催化降解罗丹明 B 起主要作用的是羟基自由基(·OH). 电子自旋共振波谱仪测定(EPR)结果表明, 单独 H₂O₂ 体系未检测出明显的自由基信号, 而投加 FeOCl 使得·OH 信号显著增强, ·OH 是降解罗丹明 B 的主要氧化活性物种.

关键词: 氯氧铁(FeOCl); 芬顿(Fenton); 羟基自由基(·OH); 非均相催化; 罗丹明 B

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-5009-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903182

Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide

ZHANG Shao-peng^{1,2}, CHEN Yu^{2,3}, BAI Shu-qin^{1*}, LIU Rui-ping^{2,3}

(1. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center of Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: The wide application of traditional Fenton reactions was firmly restricted by the requirement for harsh acid conditions, as well as the inevitable generation of iron slurry. The FeOCl nanosheets, prepared by the chemical vapor transformation method, were used to degrade RhB via activation of H₂O₂. The FeOCl was characterized by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-Ray Diffractometer (XRD), the results showed that FeOCl exhibited a fine crystal structure and nanosheet-like morphology, which was favorable for exposure of active sites. The results of degradation experiments showed that the RhB was totally removed within 15 min under the conditions of [H₂O₂] = 1.67 mmol·L⁻¹ and [FeOCl] = 200 mg·L⁻¹. The initial pH plays a negative role in RhB degradation, and the initial pH increased from 3 to 7 as the RhB removal efficiency decreased from 100% to 84%. Typically, when the initial pH was 9, the RhB degradation sharply decreased to 57.6%. Compared with traditional Fenton reactions, the FeOCl/H₂O₂ system widened the pH range, which resulted in superior organics removal even under a mild-acidic to medium pH condition. The quenching experiments demonstrated that the ·OH was the major reactive oxygen species. Additionally, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) results showed that intense DMPO-HO· signals were detected in the FeOCl/H₂O₂ system, which further demonstrated the important role of ·OH in RhB degradation.

Key words: FeOCl; Fenton; ·OH; heterogeneous catalytic; rhodamine B

难降解有机废水以其毒性强、可生化性差、处理难度大、处理成本高等特点而成为工业水处理领域的重要难题. 高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)可产生具有极强氧化能力的羟基自由基(·OH)^[1], 有效降解或矿化有毒难降解有机物. AOPs 在过去 20 多年来得到国内外广泛关注, 且在不少工程中得到应用^[2,3]. 芬顿(Fenton)法利用二价铁与三价铁的氧化还原循环激活 H₂O₂ 产生·OH^[4], 具有工艺简单、成本低等特点. 但是反应体系 pH 值过低、产生大量铁泥等因素限制 Fenton 法规模化工程应用^[5,6]. 非均相类芬顿可在较高 pH 值、较广 pH 范围下催化 H₂O₂ 产生·OH, 且反应

过程中不产生铁泥^[7,8], 具有较好的工程应用前景.

类芬顿催化剂通过特殊微观形貌和化学组成实现催化 H₂O₂ 和·OH 生成, 目前国内外报道的材料主要包括金属氧化物、零价金属和非金属催化剂等 3 大类. 其中, 金属氧化物投到水中后可能通过表面质子化或去质子化反应而形成表面羟基, 阻碍活性位点与 H₂O₂ 直接接触^[9~11]; 零价金属表面可能在

收稿日期: 2019-03-21; 修订日期: 2019-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21666025); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS02021); 内蒙古自治区科技计划项目(201802101)

作者简介: 张少朋(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水

污染控制技术, E-mail: zsp0921@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: baishuqin2000@163.com

芬顿反应过程中形成导电性差的惰性非晶层,影响电子传递过程^[12];非金属催化剂的反应活性主要源于其表面还原性官能团,这些官能团可能因不可逆消耗而导致催化剂失活^[13~15]。

层状金属卤氧化物具有独特的二维插层结构和优异的导电性能,近年来在光催化产能、电催化产氧和光催化水处理降解污染物等领域得到广泛关注^[16~18]。层状金属卤氧化物的上述性能在非均相催化 H_2O_2 产生高活性 $\cdot\text{OH}$ 中可能也具有优势,但国内外对此研究较少^[7,19]。Yang等^[7]首次合成并使用 FeOCl 催化 H_2O_2 降解工业废水中的双酚A,取得了较好地降解效果,他们认为 FeOCl 在(010)晶面内暴露大量不饱和Fe,即极性表面,该极性表面上的羟基充当活性位点,同时,该晶面内的铁原子构成了 $\text{O}-\text{Fe}-\text{Cl}$ 线性结构,与 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ 共同被认为是快速产生 $\cdot\text{OH}$ 的原因。但是发现其只有在酸性条件下才能有效激活 H_2O_2 。Sun等^[20]制备出了 FeOCl 纳米片,并对抗生素、双酚A等危害公共卫生安全的物质进行了降解实验, FeOCl 纳米片在中性条件下对其有较好地降解效果。本研究利用化学气相转变法制备具有高暴露活性位点的 FeOCl 纳米片,以罗丹明B为有色染料的代表,探讨 FeOCl 非均相催化 H_2O_2 降解罗丹明B性能与机制。本研究对于发展类芬顿水处理工艺方法具有较好的应用价值。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

紫外-可见分光光度计(U-3900 日本 Hitachi High-Technologies Co.);X射线衍射仪(D8 focus 德国 Bruker 公司);场发射扫描电子显微镜(SU-8020 日本日立公司);X射线光电能谱仪(ESCALAB250Xi 赛默飞世尔科技(中国)有限公司);电子自旋共振波谱仪(A300-10/12 德国布鲁克有限公司);pH计(FE20);马弗炉(SX-G07103 天津市中环实验电炉有限公司)。

1.2 实验材料与试剂

无水氯化铁、氧化铁、 H_2O_2 溶液(30%)、氢氧化钠、盐酸、罗丹明B、丙酮、叔丁醇和1,4-对苯醌等,以上试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.3 FeOCl 制备

将摩尔比为1.3:1的无水氯化铁与氧化铁粉末混合,充分搅拌均匀,置于马弗炉中灼烧48h(380°C ,升温速度 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),然后用丙酮清洗数次后在 80°C 烘箱中干燥,所得样品即为 FeOCl 。

1.4 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X

射线粉末衍射(XRD)对 FeOCl 样品的结构进行表征。利用X射线光电能谱(XPS)对反应前后 FeOCl 表面元素的价态进行表征,采用电子自旋共振波谱仪(EPR)捕获(捕获剂为DMPO)反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 与超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),并进行半定量分析。

1.5 FeOCl 催化降解罗丹明B实验

将20 mg FeOCl 催化剂投入100 mL、质量浓度为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明B溶液中,在黑暗条件下搅拌30 min直至达到吸附平衡。之后向溶液中投加 $170\text{ }\mu\text{L}$ H_2O_2 溶液,每隔5 min取样,并经高速离心($7000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)获得上清液,上清液在554 nm波长下测定吸光度,并用吸光度的变化来表示降解效果。改变初始pH值进行上述实验,考察对 FeOCl 在不同pH下催化降解罗丹明B效果。反应后 FeOCl 采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,经冷冻干燥后进行XPS表征。

2 结果与讨论

2.1 FeOCl 的表征

图1给出了所制备 FeOCl 的XRD谱图。对比XRD标准谱图可知,获得的 FeOCl 具有二维结构;XRD峰位于 10.8° 、 26.0° 、 35.5° 和 38.1° (图1),分别对应 $\{010\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{021\}$ 和 $\{111\}$ 等晶面,与纯片状 FeOCl 晶体一致(JCPDS No. 72-0619)。 $\{010\}$ 晶面是 FeOCl 层状结构的特征晶面, FeOCl 层间距约为0.79 nm。

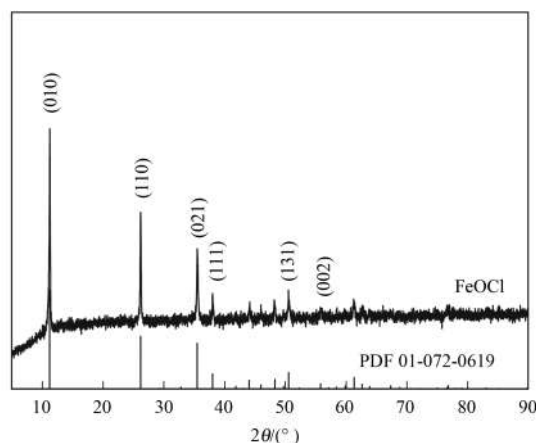


图1 FeOCl 的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of FeOCl

SEM分析结果显示,所制备的 FeOCl 由厚度约为60 nm左右的纳米薄片随机堆叠而成(图2), FeOCl 的层状结构主要由邻近Cl原子之间的范德华力作用紧密结合所致^[19]。图3(a)和3(b)进一步给出了 FeOCl 结构示意图,其中金属氧化物层和卤素层有序排列堆叠形成了 FeOCl 结构。 FeOCl 中存在

Fe—O、Fe—Cl 化学键, 采用 XPS 分析显示(图 4), 键合能为 199.2 eV 与 200.8 eV 处对应为 Fe—Cl 键, 键合能为 532.4 eV 处对应为 Fe—O 键^[21]. XPS 结果进一步证实了材料中各种原子成键方式与结合形式.

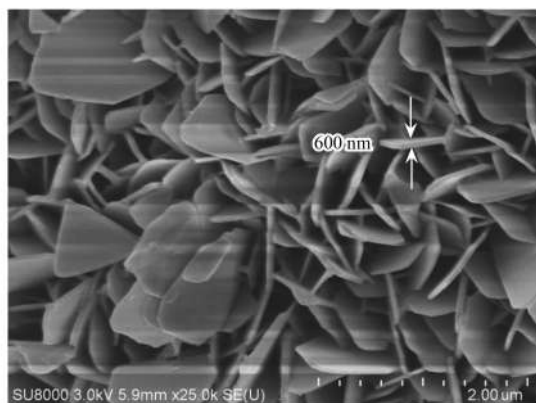
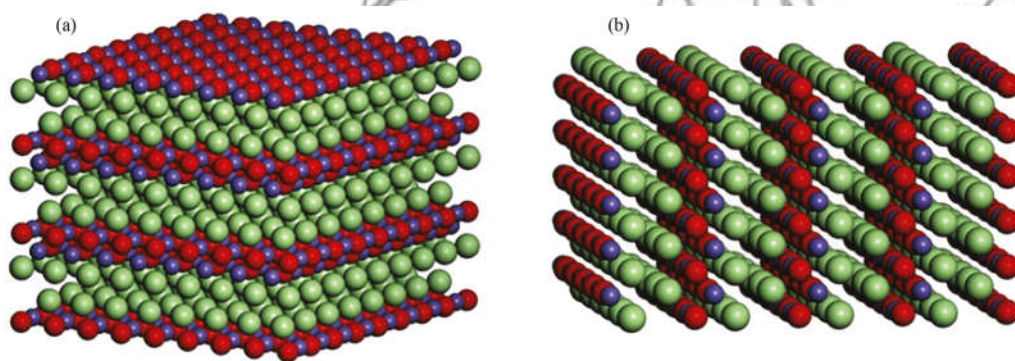


图 2 FeOCl 的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of FeOCl



红色球体代表元素氧, 蓝色球体代表元素铁, 绿色球体代表元素氯

图 3 FeOCl 结构示意图

Fig. 3 Structural scheme of FeOCl

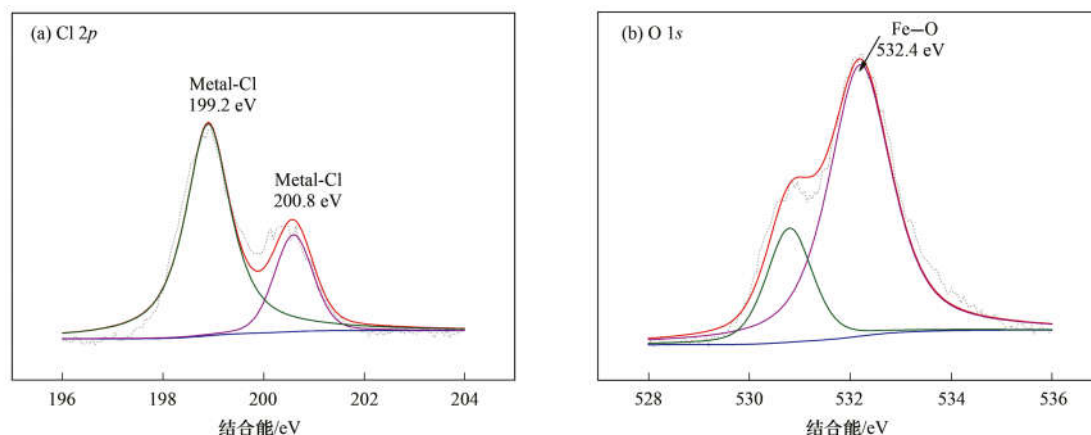


图 4 FeOCl 表面元素分析

Fig. 4 Elemental analysis of FeOCl

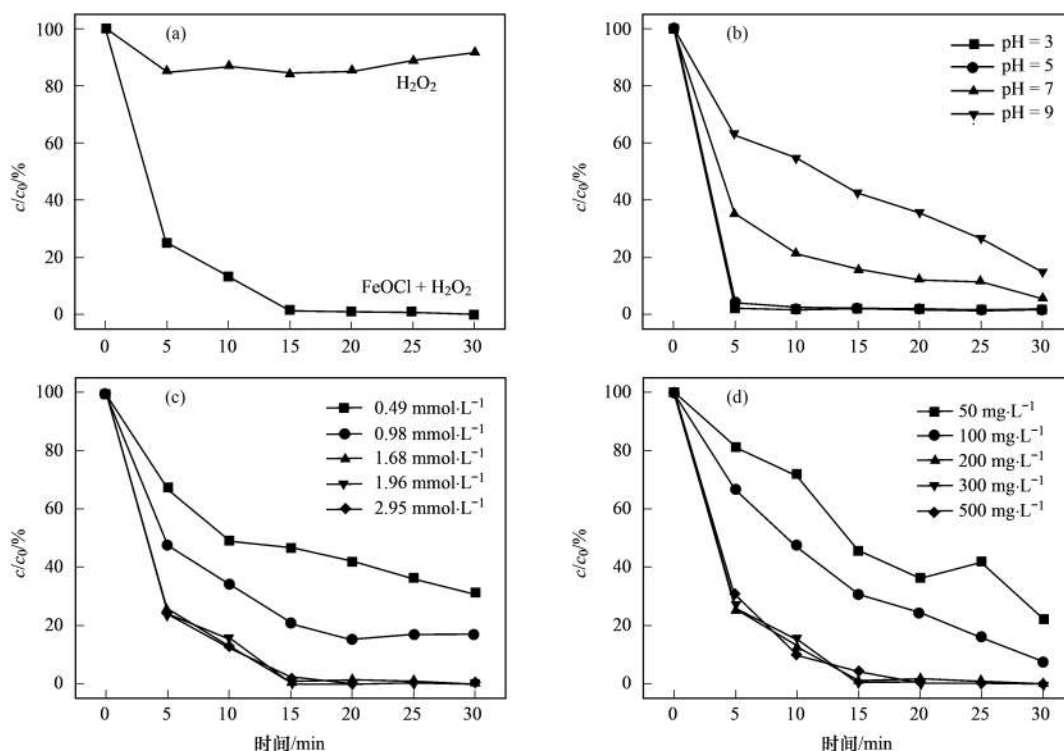
良好催化效果, 碱性条件下具有催化作用且未产生沉淀, 这相对于传统的 Fenton 法具有很好地优势.

图 5 (c) 和图 5 (d) 分别为改变 H_2O_2 投加量与 FeOCl 投加量后罗丹明 B 的降解效果. 如图 5 (c)

2.2 FeOCl 催化降解罗丹明 B 性能

本研究显示, 投加 FeOCl 可大幅度提高 H_2O_2 对罗丹明 B 降解效果[图 5(a)]. 反应 5 和 15 min 后, 单独 H_2O_2 对罗丹明 B 去除率分别为 17.5% 与 17.8%, FeOCl/ H_2O_2 体系对罗丹明 B 去除率分别为 78.3% 与 100%. 这主要是由于 FeOCl 催化 H_2O_2 产生了具有强氧化性、可快速降解罗丹明 B 的活性物种, 这将在后续进行深入讨论. FeOCl 催化降解 H_2O_2 活性与 pH 值有关[图 5(b)], 随着反应体系 pH 升高, FeOCl 催化性能逐渐减弱, 初始 pH 为 3、5、7 和 9 时, 反应 15 min 后罗丹明 B 去除率分别为 100%、100%、84.0% 和 57.6%. 这可能是由于碱性条件下, FeOCl 表面被迫形成了表面羟基, 阻断催化剂与 H_2O_2 的直接接触, FeOCl 催化活性发生钝化^[22]. 当 $pH < 7$ 时, 由于 FeOCl 活性位点充分暴露, 有利于 FeOCl 催化活性的发挥. 图 5(b) 结果显示, FeOCl 在广谱 pH 范围内对罗丹明 B 表现出

所示, 当 FeOCl 投加量固定时, 在一定范围内, 降解效果随 H_2O_2 浓度的增大而增大, 当 H_2O_2 浓度大于 $1.68 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 降解效果便不随 H_2O_2 投加量的变化而变化. 如图 5 (d) 所示, 当 H_2O_2 浓度固



(a) 不同添加剂对质量浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的降解效果; (b) 不同 pH 对质量浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的降解效果; (c) 不同 H_2O_2 投加量对质量浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的降解效果; (d) 不同 $FeOCl$ 投加量对质量浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 的降解效果

图 5 不同反应条件下罗丹明 B 的降解效果

Fig. 5 Degradation of Rhodamine B under various conditions

定时,在一定范围内,降解效果随 $FeOCl$ 投加量的增大而增大,当 $FeOCl$ 投加量超过 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,降解效果趋于稳定,不随 $FeOCl$ 投加量的增加而变化。

为了确认 $FeOCl$ 催化剂在 $FeOCl/H_2O_2$ 反应体系中的稳定性,对该催化剂进行重复光降解循环实验,并且每个实验在相同的条件下进行。在 3 次循环之后,罗丹明 B 的降解率略有降低,因此可以证明该催化剂有较好地循环使用性能(图 6)。每次反应后对溶液中的 Fe 离子溶出量进行测试,第一次铁离子溶出量为 $0.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第二次反应后铁离子溶出量为 $1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第三次反应后铁离子溶出量为 $1.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该结果证明 $FeOCl$ 有较好的稳定性。

2.3 $FeOCl$ 催化降解罗丹明 B 催化机制

进一步利用 EPR 对 $FeOCl$ 催化降解罗丹明 B 过程中产生的自由基进行定量和半定量分析。图 7 表明,向 $FeOCl$ 的悬浊液(pH 为 7)中加入 H_2O_2 后,EPR 图谱出现明显的 $\cdot OH$ 与 $O_2^{\cdot -}$ 信号;作为对比,单独 H_2O_2 体系几乎未检测出 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 信号。这些结果证实 $FeOCl$ 可催化 H_2O_2 产生大量 $\cdot OH$ 与 $O_2^{\cdot -}$ 。

为进一步探究 $FeOCl/H_2O_2$ 体系中何种氧化物种发挥氧化罗丹明 B 的作用,对比了引入不同自由

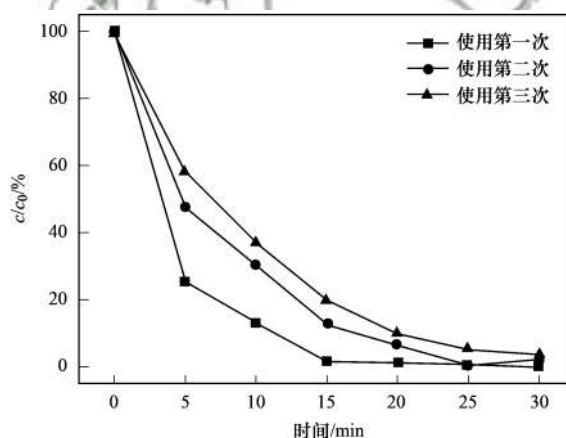
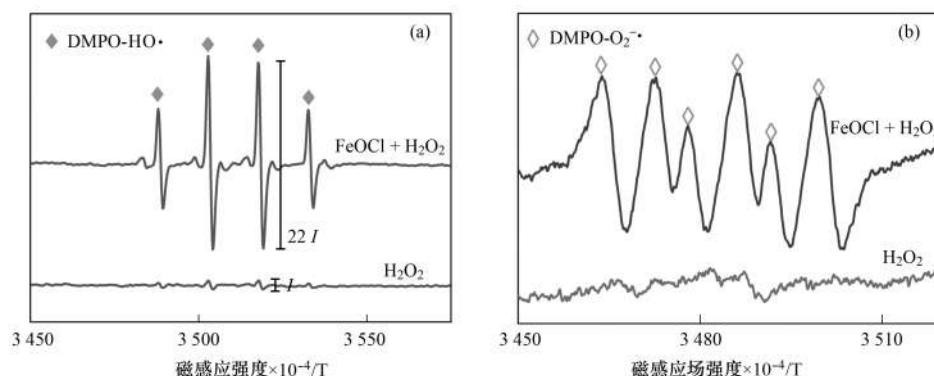


图 6 $FeOCl$ 催化 H_2O_2 降解罗丹明 B 的重复性

Fig. 6 Reusability of $FeOCl$ for the degradation of rhodamine B by catalyzing H_2O_2

基淬灭剂之后罗丹明 B 去除效果。其中,引入叔丁醇作为 $\cdot OH$ 淬灭剂 [$\cdot OH$ 淬灭速率 $k = 6.10 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$],引入 1,4-对苯醌作为超氧自由基 ($O_2^{\cdot -}$) 淬灭剂^[23-25]。图 8 显示,投加叔丁醇显著抑制了 $FeOCl/H_2O_2$ 降解罗丹明 B 效果,去除率由 100% 降低至 14.2%。对比而言,投加 1,4-对苯醌对 $FeOCl/H_2O_2$ 降解罗丹明 B 的效果几乎没有影响。因此,在 $FeOCl/H_2O_2$ 体系中 $\cdot OH$ 是降解罗丹明 B 的主要氧化活性物种。

图 9 进一步对比了催化剂反应前后通过 XPS



(a) FeOCl/H₂O₂ 体系中通过 DMPO 捕获 $\cdot\text{OH}$ 的 EPR 图; (b) FeOCl/H₂O₂ 体系中通过 DMPO 捕获 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的 EPR 图

图7 FeOCl/H₂O₂ 体系中自由基的 EPR 图

Fig. 7 EPR spectra of radicals of FeOCl/H₂O₂

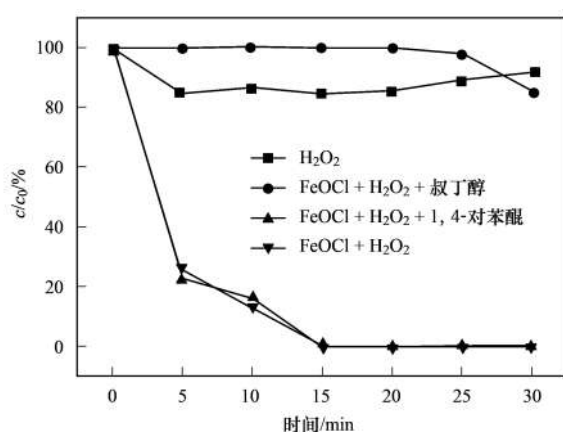


图8 不同自由基淬灭剂对质量浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 降解效果的影响

Fig. 8 Degradation of Rhodamine B ($2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) with various free radical scavengers

图谱的变化. FeOCl 样品在 711.9 eV 与 725.5 eV 处显示的主峰, 分别对应 Fe^{3+} 中 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 的结合能^[26]; 在 714.1 eV 处观察到 $2p_{3/2}$ 峰^[21], 说明有少量 Fe^{2+} 存在. FeOCl 催化 H_2O_2 反应后, 催化剂中 Fe^{3+} 比例从 72.3% 提高至 77.4% , 说明反应过程中 FeOCl 中的 Fe^{2+} 可向 H_2O_2 提供电子促使 H_2O_2 裂解为 $\cdot\text{OH}$, 与此同时 Fe^{2+} 失去电子被氧化为 Fe^{3+} ^[27].

在此基础上, 提出 FeOCl 催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的主要路径(图 10)如下: ①高效暴露的活性位点吸附水中 H_2O_2 分子; ②FeOCl 中 Fe^{2+} 自发地向 H_2O_2 提供电子, 催化 H_2O_2 分子裂解为 $\cdot\text{OH}$, 同时 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ; ③水中 H_2O_2 同时具有氧化性和还原性, 材料表面的 Fe^{3+} 被 H_2O_2 部分还原为 Fe^{2+} 并产

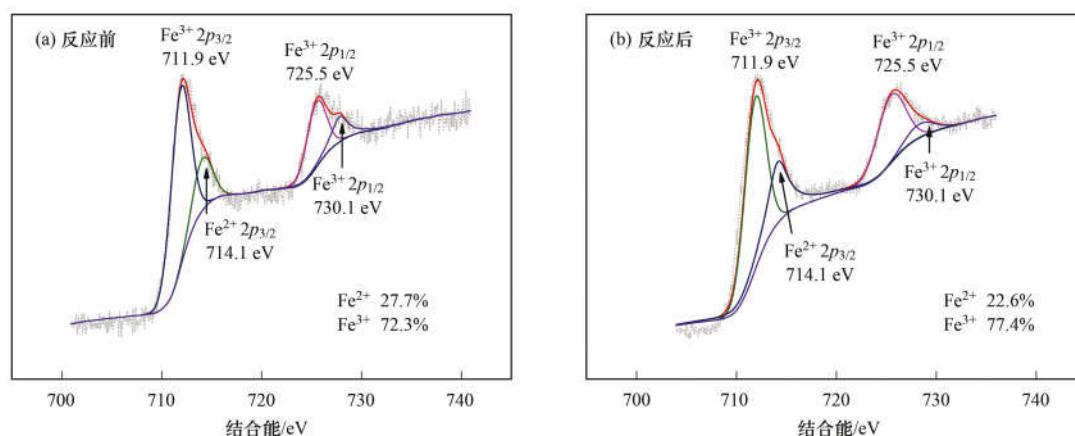


图9 反应前后 FeOCl 的 Fe 2p XPS 图

Fig. 9 XPS spectra of Fe 2p before and after activation of H_2O_2 using FeOCl

产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 并在一定程度上保持 FeOCl 的催化稳定性^[20].

3 结论

(1) 本研究采用化学气相转移法成功制备具有纳米片层结构的 FeOCl, 片层厚度约为 60 nm , 层间

距为 0.79 nm .

(2) FeOCl 可高效催化 H_2O_2 降解罗丹明 B, 当催化剂投量为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投量为 $1.67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, FeOCl/ H_2O_2 对罗丹明 B 去除率最高且较 H_2O_2 提高了 84.5% , 在广谱 pH 值范围内均表现出良好的催化效果. 重复 3 次后 FeOCl/ H_2O_2 对

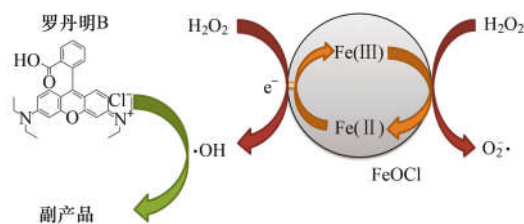


图 10 FeOCl 催化 H_2O_2 降解罗丹明 B 可能路径

Fig. 10 Illustration of FeOCl catalyzing the degradation of the Rhodamine B pathway by H_2O_2

罗丹明 B 的去除率至 96.4%，进一步采用 EPR 检测和自由基捕获实验，证实 FeOCl 可催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 等氧化活性物种，且 $\cdot\text{OH}$ 在罗丹明 B 降解过程中发挥主要作用。

参考文献:

- [1] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(1): 51-59.
- [2] Gligorovski S, Strekowski R, Barbati S, *et al.* Environmental implications of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) [J]. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(24): 13051-13092.
- [3] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, **36**(1): 1-84.
- [4] Barb W G, Baxendale J H, George P, *et al.* Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide [J]. *Nature*, 1949, **163**(4148): 692-694.
- [5] Navalon S, De Miguel M, Martin R, *et al.* Enhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles for the Fenton reaction by light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(7): 2218-2226.
- [6] Hug S J, Leupin O. Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(12): 2734-2742.
- [7] Yang X J, Xu X M, Xu J, *et al.* Iron oxychloride (FeOCl): an efficient fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(43): 16058-16061.
- [8] Inchaurredo N, Font J, Ramos C P, *et al.* Natural diatomites: efficient green catalyst for fenton-like oxidation of orange II [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**: 481-494.
- [9] Su C L, Tandiana R, Tian B B, *et al.* Visible-Light photocatalysis of aerobic oxidation reactions using carbazolic conjugated microporous polymers [J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(6): 3594-3599.
- [10] Li X N, Ao Z M, Liu J Y, *et al.* Topotactic transformation of metal-organic frameworks to graphene-encapsulated transition-metal nitrides as efficient Fenton-like catalysts [J]. *ACS Nano*, 2016, **10**(12): 11532-11540.
- [11] Ren Y M, Lin L Q, Ma J, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 572-578.
- [12] Hu S G, Hu J P, Liu B C, *et al.* *In situ* generation of zero valent iron for enhanced hydroxyl radical oxidation in an electrooxidation system for sewage sludge dewatering [J]. *Water Research*, 2018, **145**: 162-171.
- [13] Duan X G, Sun H Q, Wang S B. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, **51**(3): 678-687.
- [14] Duan X G, O'Donnell K, Sun H Q, *et al.* Sulfur and nitrogen Co-doped graphene for metal-free catalytic oxidation reactions [J]. *Small*, 2015, **11**(25): 3036-3044.
- [15] Hu P D, Su H R, Chen Z Y, *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.
- [16] Sun P P, Tian L A, Zuo Z, *et al.* Low-crystalline NiS hybridized with BiOCl nanosheet as highly efficient electrocatalyst for dye-sensitized solar cells [J]. *Chemistryselect*, 2018, **3**(42): 11716-11723.
- [17] Li W, He S A, Su Z Y, *et al.* A BiOCl-CuO photocatalyst based on p-n heterojunction and its photocatalytic performance under visible-light [J]. *Applied Surface Science*, 2019, **470**: 707-715.
- [18] Nam D H, Choi K S. Electrochemical desalination using Bi/BiOCl electrocatalysis cells [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**(11): 15455-15462.
- [19] ElShafei G M S, Al-Sabagh A M, Yehia F Z, *et al.* Metal oxychlorides as robust heterogeneous Fenton catalysts for the sonophotocatalytic degradation of 2-nitrophenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **224**: 681-691.
- [20] Sun M, Chu C H, Geng F L, *et al.* Reinventing Fenton chemistry: iron oxychloride nanosheet for pH-insensitive H_2O_2 activation [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, **5**(3): 186-191.
- [21] Zhu M H, Rocha T C R, Lunkenbein T, *et al.* Promotion mechanisms of iron oxide-based high temperature water-gas shift catalysts by chromium and copper [J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(7): 4455-4464.
- [22] Hwang S R, Li W H, Lee K C, *et al.* Spiral magnetic structure of Fe in Van der Waals gapped FeOCl and polyaniline-intercalated FeOCl [J]. *Physical Review B*, 2000, **62**(21): 14157-14163.
- [23] Walling C, Kato S. Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, **93**(17): 4275-4281.
- [24] 张文海, 吉庆华, 兰华春, 等. BiOCl-(NH_4)₃PW₁₂O₄₀ 复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1295-1301.
- [25] Zhang W H, Ji Q H, Lan H C, *et al.* Preparation of BiOCl-(NH_4)₃PW₁₂O₄₀ photocatalyst and a mechanism for photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1295-1301.
- [26] 于永波, 黄湾, 董正玉, 等. N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 3154-3161.
- [27] Yu Y B, Huang W, Dong Z Y, *et al.* Degradation of RBK5 with peroxymonosulfate efficiently activated by N-doped graphene [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 3154-3161.
- [28] Luo Y S, Luo J S, Jiang J, *et al.* Seed-assisted synthesis of highly ordered TiO_2 @ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell arrays on carbon textiles for lithium-ion battery applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6559-6566.
- [29] Kim B J, Lee D U, Wu J, *et al.* Iron- and nitrogen-functionalized graphene nanosheet and nanoshell composites as a highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(50): 26501-26508.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)