

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.01.015

# LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的制备及其催化性能研究

李超<sup>1,2</sup>, 李再兴<sup>1,2</sup>, 陈晓飞<sup>3</sup>, 张琴琴<sup>1,2</sup>, 马伟涛<sup>1,2</sup>, 岳欣<sup>1,2</sup>,  
邢茜<sup>3</sup>, 田占伟<sup>4</sup>, 张晨阳<sup>1,2</sup>, 祁浩杰<sup>3</sup>

(1. 河北科技大学 环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北 石家庄 050018; 3. 天俱时工程科技集团有限公司, 河北 石家庄 050011; 4. 石家庄东华金龙化工有限公司, 河北 石家庄 052165)

**摘要:** 制备了钙钛矿型 LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> 催化剂用于非均相类芬顿反应降解罗丹明 B, 并通过 XRD、SEM 和 XPS 等对该催化剂进行表征。结果表明, LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> 呈现三维有序大孔结构。负载 3DOMCeO<sub>2</sub> 使 LaCuO<sub>3</sub> 的比表面积增大、Cu<sup>+</sup> 含量上升。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> 具有比均相芬顿催化剂更宽的 pH 适用范围和更高的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率。循环使用 10 次后, LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> 仍具有较高的催化活性。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> 表面存在 Cu<sup>2+</sup> ⇌ Cu<sup>+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> ⇌ Ce<sup>3+</sup> 循环, 二者协同引发高效类芬顿反应, 产生大量 ·OH 和 ·HO<sub>2</sub>, 实现了对罗丹明 B 的高效降解。

**关键词:** 钙钛矿; 3DOMCeO<sub>2</sub>; 非均相类芬顿催化剂; 罗丹明 B; 模板法

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)01-0097-07

## Preparation of LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> and Its Catalytic Property

LI Chao<sup>1,2</sup>, LI Zai-xing<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-fei<sup>3</sup>, ZHANG Qin-qin<sup>1,2</sup>, MA Wei-tao<sup>1,2</sup>,  
YUE Xin<sup>1,2</sup>, XING Qian<sup>3</sup>, TIAN Zhan-wei<sup>4</sup>, ZHANG Chen-yang<sup>1,2</sup>, QI Hao-jie<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China; 3. Tianjushi Engineering Technology Group Co. Ltd., Shijiazhuang 050011, China; 4. Shijiazhuang Donghua Jinlong Chemical Co. Ltd., Shijiazhuang 052165, China)

**Abstract:** The perovskite catalyst LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> was prepared for the heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine B and characterized by techniques such as XRD, SEM and XPS. The prepared LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> exhibited a three-dimensional ordered macroporous structure. The loading of 3DOMCeO<sub>2</sub> increased the specific surface area and Cu<sup>+</sup> content of LaCuO<sub>3</sub>. The prepared LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> had a wider pH adaptation range and a higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilization rate than those of homogeneous Fenton catalyst. The prepared LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> still showed high catalytic activity after cyclic use for 10 times. There were Cu<sup>2+</sup> ⇌ Cu<sup>+</sup> and Ce<sup>4+</sup> ⇌ Ce<sup>3+</sup> cycles on the surface of LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>. The synergistic effect of the two reactions induced a highly efficient Fenton-like reaction, which produced a large number of ·OH and ·HO<sub>2</sub>, and realized the efficient degradation of rhodamine B.

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(211240043A)

通信作者: 李再兴 E-mail: li\_zaixing@163.com

**Key words:** perovskite; 3DOMCeO<sub>2</sub>; heterogeneous Fenton-like catalyst; rhodamine B; template method

钙钛矿型复合氧化物是与钙钛矿具有相同晶体结构的一类化合物,分子通式为ABO<sub>3</sub><sup>[1]</sup>。因具有高催化活性和高稳定性等特性,钙钛矿型氧化物在催化领域具有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。Garcia-Muñoz等人<sup>[3]</sup>制备Ti掺杂的LaFeO<sub>3</sub>,并将其用于光催化降解4-氯苯酚,结果表明该催化剂具有高活性和高稳定性。

然而通过溶胶-凝胶法制备的产物多以纳米级颗粒存在,颗粒高度聚集形成表面光滑的块状结构,导致比表面积较小,不利于活性点位的暴露<sup>[4]</sup>。将钙钛矿负载在多孔载体上可以提高其比表面积。目前Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>等均已被应用于制备新型钙钛矿材料<sup>[5-6]</sup>。其中CeO<sub>2</sub>因其优异的离子交换能力和丰富的氧空位而备受关注<sup>[7]</sup>。三维有序大孔(3DOM)材料具有周期性和贯通性的孔结构,比表面积大,整体结构三维有序<sup>[8]</sup>。该材料丰富的大孔结构也利于对催化剂活性组分进行表面修饰<sup>[9]</sup>。

笔者采用模板法、溶胶-凝胶法并联合浸渍法制备了钙钛矿型LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>用于非均相类芬顿反应降解罗丹明B,分析其催化性能、稳定性及催化反应机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

罗丹明B、硝酸铈铵、无水乙醇、冰醋酸、六水硝酸镧、三水硝酸铜、柠檬酸、五水硫酸铜、七水硫酸亚铁、异丙醇、对苯醌、碘化钾、L-组氨酸、亚硫酸钠、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球(直径为2 μm)和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(质量分数为50%)。

### 1.2 催化剂的制备

将5 g硝酸铈铵、1 mL冰醋酸和2 mL去离子水加入到20 mL无水乙醇中,磁力搅拌24 h。加入5.0 g PMMA微球,磁力搅拌30 min,在50 ℃下老化48 h。在60 ℃下蒸发水分至凝胶状,将凝胶烘干得到前驱体。将前驱体在空气氛围中以2 ℃/min的速率升温至500 ℃(煅烧5 h)、800 ℃(煅烧6 h),得到3DOMCeO<sub>2</sub>。将适量六水硝酸镧、三水硝酸铜和柠檬酸(按物质的量之比为1:1:2)溶于少量去离子水中,加入3DOMCeO<sub>2</sub>。在70 ℃和磁力搅拌条件下蒸

发水分至凝胶状,陈化48 h。抽滤去除凝胶,将滤饼烘干后得到前驱体。将前驱体在空气氛围中以4 ℃/min的速率升温至300 ℃(煅烧5 h)、700 ℃(煅烧2 h)、800 ℃(煅烧6 h),得到LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>。采用溶胶-凝胶法制备LaCuO<sub>3</sub><sup>[10]</sup>。

### 1.3 催化剂的表征与试验方法

催化剂的表征:采用热重分析仪在空气气氛下对催化剂进行热重分析;采用X射线衍射仪(XRD)分析晶体结构;采用扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌;采用X射线光电子能谱仪(XPS)分析表面元素状态;采用比表面分析仪分析比表面积。

试验方法:罗丹明B初始浓度为500 mg/L,催化剂投加量为500 mg/L,反应开始30 min后投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,120 min以后取样并立即加入过量Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>以清除H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。采用0.45 μm微滤膜分离催化剂,清洗并干燥后循环使用。在554 nm处测定吸光度,计算罗丹明B去除率,并测定COD和TOC。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-MS)测定La、Ce和Cu的浸出浓度。金属组分浸出比例按式(1)计算。

$$\eta_1 = \frac{c}{\eta_0 m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta_1$ 为金属组分浸出比例; $\eta_0$ 为电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得的金属组分质量分数; $m$ 为催化剂投加量,mg/L; $c$ 为出水活性组分浸出浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

#### 2.1.1 热重分析

图1为3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体的热重(TG)曲线。可知,3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体失重过程分为4个阶段:第1阶段为25~200 ℃,失重8.99%,主要是表面吸附水和乙醇的脱除;第2阶段为200~300 ℃,失重13.56%,主要是结晶水脱除和PMMA部分分解;第3阶段为300~400 ℃,失重41.25%,主要是PMMA微球分解;第4阶段为400~500 ℃,失重3.24%,主要是硝酸盐的分解。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体失重过程分为3个阶段:第1阶段为25~200 ℃,失重2.22%,主要是表面吸附水的脱

除;第2阶段为200~300℃,失重18.96%,主要是柠檬酸的分解脱除;第3阶段为300~700℃,失重5.69%,主要是硝酸盐的分解。综上所述,将3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体在500和800℃下煅烧得到3DOMCeO<sub>2</sub>,将LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体在300、700和800℃下煅烧得到LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>。

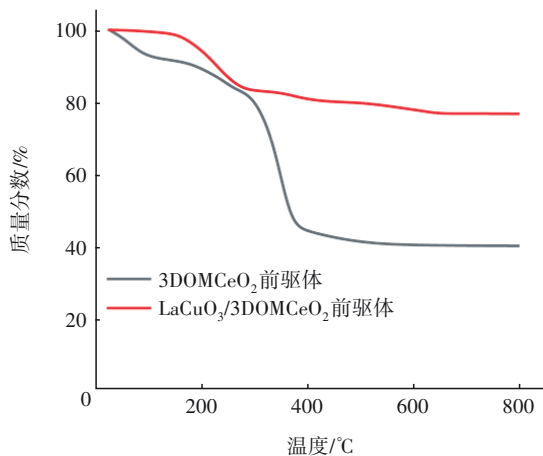


图1 3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>前驱体TG曲线

Fig.1 TG curves of 3DOMCeO<sub>2</sub> and LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> precursor

### 2.1.2 表面形貌分析

LaCuO<sub>3</sub>、3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的SEM照片如图2所示。

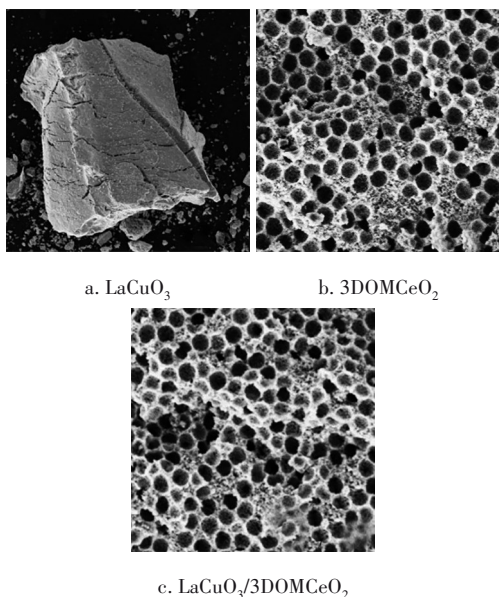


图2 LaCuO<sub>3</sub>、3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的SEM照片

Fig.2 SEM images of LaCuO<sub>3</sub>, 3DOMCeO<sub>2</sub> and LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>

从图2可以看出,LaCuO<sub>3</sub>晶体颗粒高度团聚,形成表面光滑的块状结构;3DOMCeO<sub>2</sub>表面有大量分

布有序的孔道结构,孔径与PMMA微球直径相当,表明成功制备了3DOM结构的载体;LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>与载体呈现相似结构,表明负载过程中载体的孔道并未被破坏。综上所述,3DOM结构显著提升了催化剂表面的粗糙程度,有利于活性点位与反应物分子吸附,进而提升其催化活性<sup>[11]</sup>。

### 2.1.3 结构分析

图3为LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XRD图谱。可以看出,LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>出现了属于钙钛矿结构的特征衍射峰(PDF81-2124),并且没有明显的杂峰,这表明制备的钙钛矿纯度较高。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>出现了较为尖锐的CeO<sub>2</sub>特征峰(PDF34-3094),表明存在CeO<sub>2</sub>且结晶度良好。

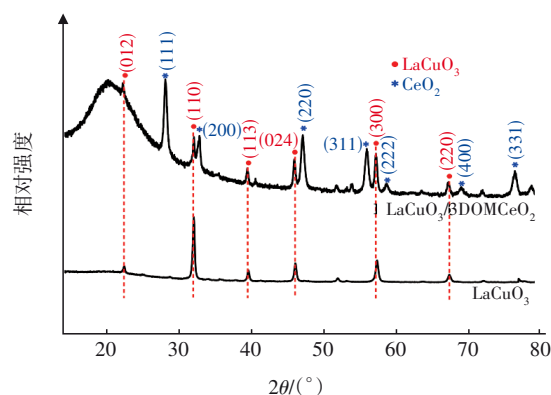


图3 LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of LaCuO<sub>3</sub> and LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>

### 2.1.4 比表面积分析

LaCuO<sub>3</sub>、3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线如图4所示。

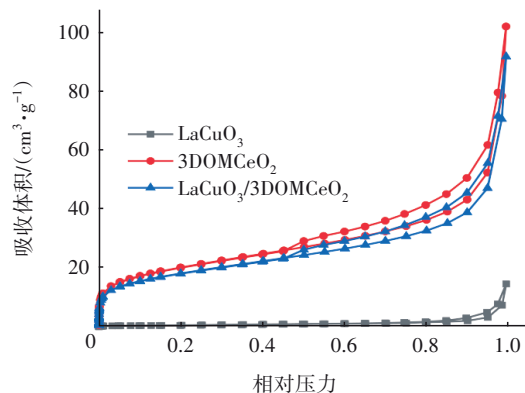


图4 LaCuO<sub>3</sub>、3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线

Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms determination of LaCuO<sub>3</sub>, 3DOMCeO<sub>2</sub> and LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>

从图4可知,LaCuO<sub>3</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线为

IV型,表明其为介孔材料;3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>为II型,表明其为大孔材料。LaCuO<sub>3</sub>的比表面积仅为5.33 m<sup>2</sup>/g,而3DOMCeO<sub>2</sub>的达到了71.25 m<sup>2</sup>/g,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的比表面积略低于3DOMCeO<sub>2</sub>,为65.33 m<sup>2</sup>/g,这是因为钙钛矿晶体的负载造成了部分孔道堵塞<sup>[12]</sup>。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的比表面积为LaCuO<sub>3</sub>的12.26倍,有利于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与活性点位接触,进而提高了自由基产生效率。

### 2.1.5 表面元素状态分析

LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XPS图谱如图5所示。

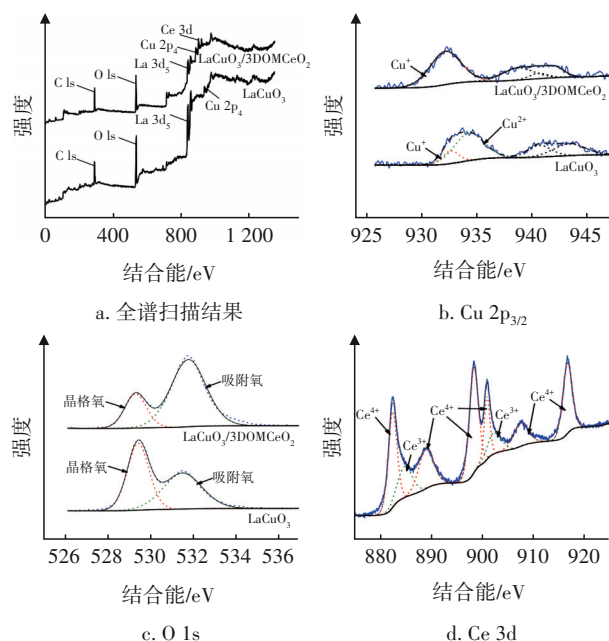


图5 LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XPS图谱

从图5(a)可以看出,La 3d<sub>5</sub>、Cu 2p<sub>4</sub>和O 1s同时存在于LaCuO<sub>3</sub>和LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XPS图谱中,且LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的XPS图谱中还有Ce 3d轨道的特征峰。从图5(b)可以看出,LaCuO<sub>3</sub>中Cu<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的占比分别为22.32%和77.68%;而LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>中Cu主要以Cu<sup>+</sup>形态存在,可见负载3DOMCeO<sub>2</sub>后显著提升了催化剂中Cu<sup>+</sup>的含量。在类芬顿反应中,Cu<sup>+</sup>具有比Cu<sup>2+</sup>更高的催化活性<sup>[13]</sup>。La以La<sup>3+</sup>形态存在,根据电荷平衡原则,Cu<sup>+</sup>占比高代表钙钛矿晶格中氧空位较多。从图5(c)可知,LaCuO<sub>3</sub>中晶格氧和吸附氧的占比分别为60.25%和39.75%,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>中的相应值分别为20.44%和79.56%,表明负载3DOMCeO<sub>2</sub>后显著提

升了吸附氧的含量。从图5(d)可以看出,Ce<sup>3+</sup>和Ce<sup>4+</sup>共同存在于催化剂表面,而二者之间的氧化还原过程可以提升电子传递效率。

## 2.2 催化性能分析

### 2.2.1 初始pH的影响

铜系类芬顿催化剂具有较宽的pH适用范围<sup>[14]</sup>。在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为5 mL/L、反应时间为120 min条件下,考察初始pH对罗丹明B降解效果的影响,结果如图6所示。

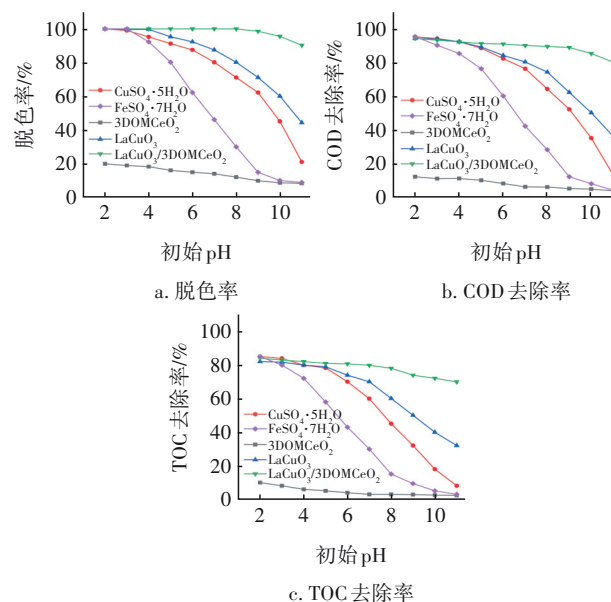


图6 初始pH对脱色率以及COD和TOC去除率的影响

Fig.6 Effect of initial pH on decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate

根据ICP-OES的结果,以相同Cu量投加LaCuO<sub>3</sub>和CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,以相同Ce量投加3DOMCeO<sub>2</sub>,以与Cu相同物质的量的Fe量投加FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O。结果表明,3DOMCeO<sub>2</sub>的催化活性较低。当初始pH为2~4时,FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O具有较高的催化活性,但当pH超过4后,罗丹明B的降解效果显著下降,表明其适用的pH范围较窄。对于CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,当初始pH超过4时,其对罗丹明B的催化效率明显高于FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,表明其具有更宽的pH适用范围。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>作为非均相类芬顿催化剂,当初始pH为2~7时,对罗丹明B的脱色率、COD去除率和TOC去除率分别在84%、80%和73%以上,表明铜基钙钛矿催化剂的催化活性较高,且pH的适用范围较广。相比于LaCuO<sub>3</sub>,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>对罗丹明B的催化效率更高,当初始pH为11时,脱色



率、COD去除率和TOC去除率分别达到92.56%、81.58%和75.39%,表明LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的催化活性高于LaCuO<sub>3</sub>。

### 2.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的影响

由于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等氧化活性物质的半衰期短,极易在芬顿体系中淬灭,故传统均相芬顿技术的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>利用率低<sup>[15]</sup>。在初始pH为3、反应时间为120 min的条件下,考察H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对罗丹明B降解效果的影响,结果见图7。随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的增加,所有催化剂对罗丹明B的催化效率均呈现上升趋势,这可能是由于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是自由基的主要来源,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量增加导致自由基的产生量增大。LaCuO<sub>3</sub>和3DOMCeO<sub>2</sub>在试验条件下均具有较高的催化活性。当不投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>和3DOMCeO<sub>2</sub>对罗丹明B仍具有去除能力,这表明3DOM结构对污染物有一定的吸附作用。根据这一结果推测,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>催化体系具有高H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>利用率的原因可能是其丰富的孔道结构可以吸附罗丹明B分子并富集到有约束的环境中,进而使罗丹明B的局部浓度升高,这有利于缩短自由基的扩散路径,同时提升自由基与罗丹明B分子的接触几率。

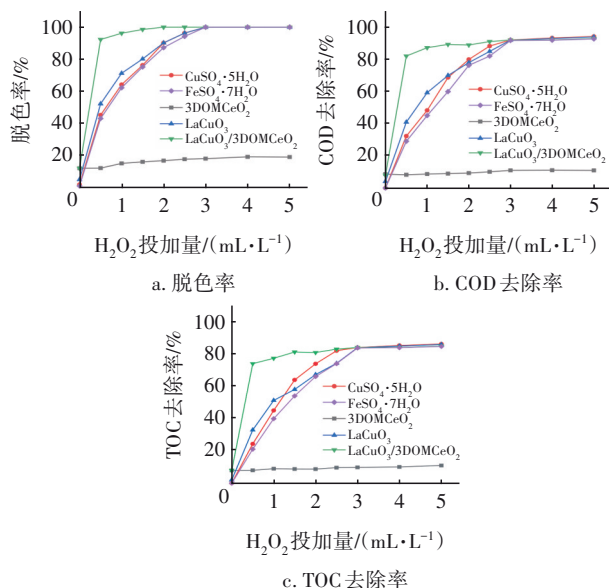


图7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对脱色率以及COD和TOC去除率的影响  
Fig.7 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages on decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate

### 2.2.3 催化剂稳定性分析

在初始pH为3、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为2 mL/L的条件下进行循环利用试验,结果如图8所示。可知,随着循环次数的增加,LaCuO<sub>3</sub>对罗丹明B的脱色率、COD

去除率和TOC去除率均呈现明显下降的趋势,表明在多次循环利用后LaCuO<sub>3</sub>的催化活性下降。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>对罗丹明B的脱色率、COD去除率和TOC去除率在10次循环内均维持在较高水平,表明LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>的稳定性较强。

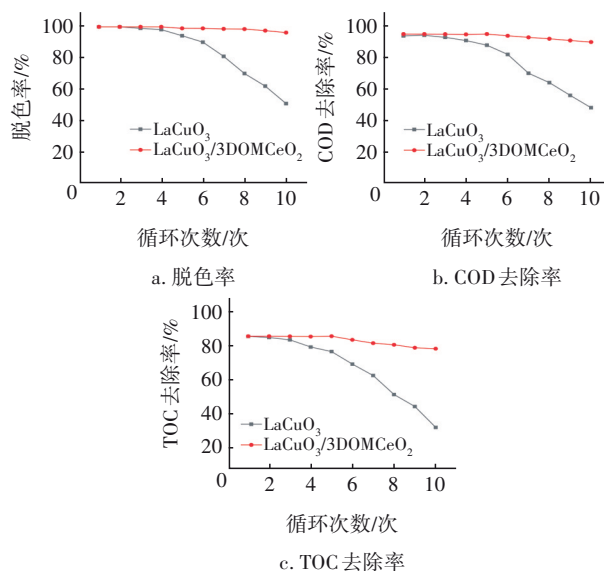


图8 LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>和LaCuO<sub>3</sub>的稳定性

Fig.8 Stability of LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub> and LaCuO<sub>3</sub>

采用ICP-MS检测出水La和Cu的浸出量,并计算浸出比例。结果表明,LaCuO<sub>3</sub>中Cu和La的浸出比例均在1%以上,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>中Cu和La的浸出比例均在0.22%以下。LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>中Cu的浸出浓度在0.028 38 mg/L以下,可见LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>作为非均相类芬顿催化剂可以显著减少金属污泥的产生。

## 2.3 反应机理分析

### 2.3.1 反应机制

目前关于非均相类芬顿反应机制的主流观点是羟基自由基理论,但超氧自由基和单态氧等氧化活性物质的作用也不容忽视<sup>[16]</sup>。在初始pH为3、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为2 mL/L的条件下进行淬灭试验。分别加入过量异丙醇、对苯醌、碘化钾和L-组氨酸清除反应过程中可能产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧自由基( $\cdot\text{HO}_2$ )、空穴( $h^+$ )和单态氧( $^1\text{O}_2$ ),分析罗丹明B的降解情况,结果如图9所示。 $h^+$ 和 $^1\text{O}_2$ 被清除后,罗丹明B仍能被高效降解,表明反应过程中 $h^+$ 和 $^1\text{O}_2$ 的贡献不明显。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 被清除后,罗丹明B降解效果明显下降,表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 对罗丹明B的降解具有重要作用。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 同时被清除

后,脱色率、COD去除率和TOC去除率与只加催化剂相当,表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 共同决定了罗丹明B的降解效果。

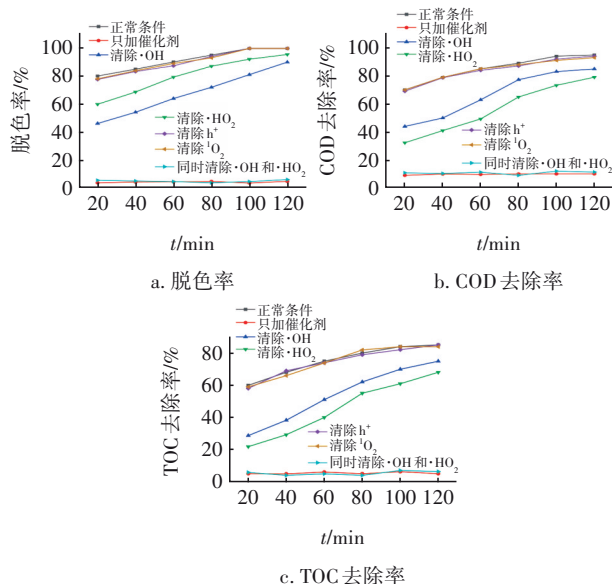


图9  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 、 $h^+$ 和 $^1\text{O}_2$ 在罗丹明B降解过程中的作用

Fig.9 Role of  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{HO}_2$ ,  $h^+$  and  $^1\text{O}_2$  in degradation of rhodamine B

采用电子顺磁共振(EPR)技术分别测定体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 情况,结果如图10所示。在投加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 前10 min,几乎没有自由基特征信号峰的生成;投加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 后10 min,出现了典型的BMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物信号1:2:2:1四重峰和BMPO- $\cdot\text{HO}_2$ 加合物特征峰,分别代表 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 的存在。

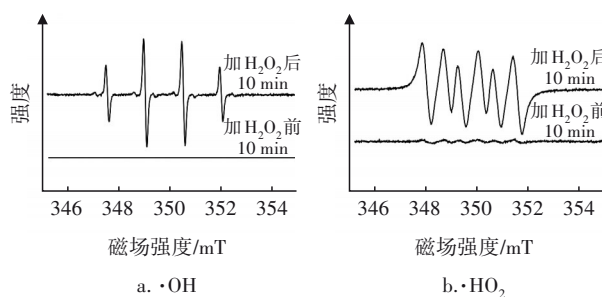


图10 非均相类芬顿体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 产生情况

Fig.10 Production of  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{HO}_2$  in heterogeneous Fenton-like systems

### 2.3.2 自由基产生及降解机理

目前的研究对于非均相类芬顿自由基的产生机理尚未完全阐明,有观点认为 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的催化分解主要发生在催化剂表面<sup>[17]</sup>。基于以上观点,并结合电子自旋共振谱仪(ESR)和XPS等分析结果提出自由基产生及罗丹明B降解机理的假设,如图11所示。

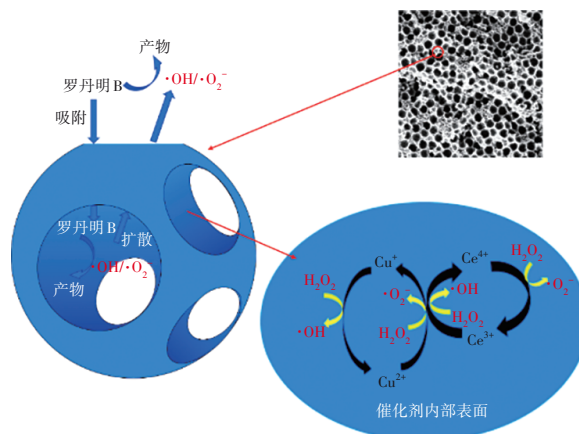
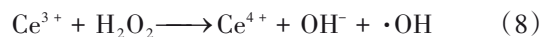
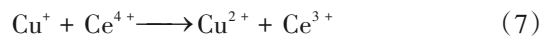
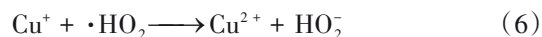
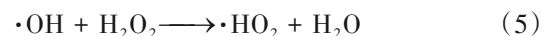
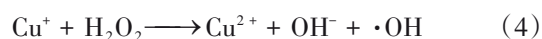
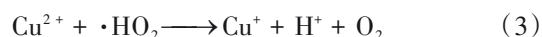
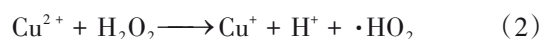


图11 催化反应机理

Fig.11 Mechanism of catalytic reaction

罗丹明B分子在吸附作用下富集于催化剂内部孔道结构中。在催化剂内表面, $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成 $\cdot\text{HO}_2$ ,见式(2); $\cdot\text{HO}_2$ 又与 $\text{Cu}^{2+}$ 反应生成 $\text{Cu}^+$ ,见式(3),并引发类芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ ,见式(4)~(6)。 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的标准还原电位为1.44 V,而 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的为0.34 V,所以电子可以从 $\text{Cu}^+$ 转移到 $\text{Ce}^{4+}$ ,使 $\text{Ce}^{4+}$ 转化为 $\text{Ce}^{3+}$ ,见式(7); $\text{Ce}^{4+}$ 又可以发生类芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ ,同时 $\text{Ce}^{3+}$ 又转变为 $\text{Ce}^{4+}$ ,从而实现 $\text{Ce}^{4+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 的循环,见式(8)。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 在催化剂内表面和孔道结构中高效降解罗丹明B,部分自由基扩散到孔道结构外,降解部分液相主体中的罗丹明B。



## 3 结论

与溶胶-凝胶法制备的 $\text{LaCuO}_3$ 相比, $\text{LaCuO}_3/3\text{DOMCeO}_2$ 具有更大的比表面积和更高的Cu含量,进而导致其催化活性显著高于 $\text{LaCuO}_3$ 。与传统均相芬顿催化剂相比, $\text{LaCuO}_3/3\text{DOMCeO}_2$ 具有更宽的pH适用范围和更高的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 利用率,同时Cu浸出浓度低于0.028 38 mg/L,显著降低了金属污泥的产生。10次循环利用内, $\text{LaCuO}_3/3\text{DOMCeO}_2$ 对罗丹明B的催化效果均较好,表明 $\text{LaCuO}_3/3\text{DOMCeO}_2$ 具有

很强的稳定性。淬灭试验、ESR测试以及XPS结果表明,LaCuO<sub>3</sub>/3DOMCeO<sub>2</sub>表面存在 $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ 和 $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ 循环,二者协同引发类芬顿反应,产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ ,进而实现罗丹明B的高效降解。

#### 参考文献:

- [1] WENG B C, SONG Z L, ZHU R L, *et al.* Simple descriptor derived from symbolic regression accelerating the discovery of new perovskite catalysts [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3513.
- [2] KARUPPIAH C, THIRUMALRAJ B, ALAGAR S, *et al.* Solid-state ball-milling of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano/microspheres and carbon black endorsed LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalyst for bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Catalysts*, 2021, 11(1): 76.
- [3] GARCIA-MUÑOZ P, FRESNO F, LEFEVRE C, *et al.* Synergy effect between photocatalysis and heterogeneous photo-Fenton catalysis on Ti-doped LaFeO<sub>3</sub> perovskite for high efficiency light-assisted water treatment [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(5): 1299–1310.
- [4] LINDENTHAL L, RAMESHAN R, SUMMERER H, *et al.* Modifying the surface structure of perovskite-based catalysts by nanoparticle exsolution [J]. *Catalysts*, 2020, 10(3): 268.
- [5] WANG Y, WANG R T, LIN N P, *et al.* Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation bisphenol A using iron oxide modified double perovskite intercalated montmorillonite composite nanomaterial as catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 446–459.
- [6] GAO Y F, WANG S, HAO F, *et al.* Zeolite-perovskite composites as effective redox catalysts for autothermal cracking of n-hexane[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(38): 14268–14273.
- [7] LE H V, NGUYEN V B, PHAM H H, *et al.* Combustion-synthesized porous CuO–CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> composites as solid catalysts for the alkenylation of C(sp<sup>3</sup>)–H bonds adjacent to a heteroatom via cross-dehydrogenative coupling [J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 1252.
- [8] WANG X M, LIU M, YU H C, *et al.* Oxygen-deficient 3D-ordered multistage porous interfacial catalysts with enhanced water oxidation performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(43): 22886–22892.
- [9] PEI W B, DAI L Y, LIU Y X, *et al.* PtRu nanoparticles partially embedded in the 3DOM Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> skeleton: active and stable catalysts for toluene combustion [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 385: 274–288.
- [10] YU L J, XU N A, ZHU T L, *et al.* La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite prepared by the sol-gel method with superior performance as a bifunctional oxygen electrocatalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30583–30591.
- [11] BERNARD P, STELMACHOWSKI P, BROS P, *et al.* Demonstration of the influence of specific surface area on reaction rate in heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Chemical Education*, 2021, 98(3): 935–940.
- [12] REN Y N, ZHENG D M, LIU L Y, *et al.* 3DOM-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an effective catalyst for turning CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into fuel (CH<sub>4</sub>) [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 88(3): 489–496.
- [13] REN Y, SHI M Q, ZHANG W M, *et al.* Enhancing the Fenton-like catalytic activity of nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MIL-53 (Cu) support: a mechanistic investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 5258–5267.
- [14] ZHAO W, LIANG C, WANG B B, *et al.* Enhanced photocatalytic and Fenton-like performance of CuO<sub>x</sub>-decorated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 41927–41936.
- [15] MOHAJERI S, HAMIDI A A, ISA M H, *et al.* Landfill leachate treatment through electro-Fenton oxidation [J]. *Pollution*, 2019, 5(1): 199–209.
- [16] PAN Y, SU H Y, ZHU Y T, *et al.* CaO<sub>2</sub> based Fenton-like reaction at neutral pH: accelerated reduction of ferric species and production of superoxide radicals [J]. *Water Research*, 2018, 145: 731–740.
- [17] CHENG M, LAI C, LIU Y, *et al.* Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 368: 80–92.

作者简介:李超(1996–),男,河北承德人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。

E-mail:441104442@qq.com

收稿日期:2022-02-06

修回日期:2022-05-06

(编辑:任莹莹)