

文章编号: 1001-3555(2021)06-0503-15

钙钛矿型 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 固相芬顿催化剂制备及其降解亚甲基蓝性能研究

李超^{1,2}, 陈晓飞³, 岳欣^{1,2}, 邢茜³, 牛建瑞^{1,2}, 李再兴^{1,2*}, 田占伟⁴, 白晓松⁴, 赫彦利⁴

(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: 采用共沉淀法制备系列钙钛矿型催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), 通过 XRD、FT-IR、SEM、BET 和 XPS 进行表征. 以亚甲基蓝 (Methylene Blue, MB) 为模型污染物, 将 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的催化性能与 LaFeO_3 和 LaCuO_3 进行比较, 确定最佳掺杂比例. 考察不同因素对催化反应的影响, 确定最佳反应条件, 并研究催化反应机理和催化剂的稳定性. 结果表明: $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 呈钙钛矿晶型结构, 颗粒空间分布松散, 孔道丰富, 比表面积和平均孔径较大, 从而有利于亚甲基蓝的催化降解. 当 $x=0.6$ 时, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 具有最高的比表面积, 同时催化活性最高. 最佳条件: 亚甲基蓝初始浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、初始 pH 值为 4、双氧水投加量 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 投加量 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在最佳条件下, 亚甲基蓝在 20 min 内催化降解完全脱色, 50 min 内 COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 94.25% 和 84.34%. ESR 测试表明亚甲基蓝降解是在羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{HO}_2$) 共同作用下完成的. 10 次循环后脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率仍能分别达到 90.27%、84.26% 和 80.29%, 证明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 是一种高效稳定的非均相催化剂.

关键词: 钙钛矿催化剂; $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$; 固相芬顿; 亚甲基蓝; 共沉淀法

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.06.002

印染废水具有水量大、有机毒物含量高、成分复杂及难降解等特点^[1]. 亚甲基蓝是一种极具代表性的偶氮染料, 由于其芳香结构不易被破坏, 生化法和化学氧化等传统方法很难将其降解^[2].

高级氧化技术通过外界能量(光能、电能等)和物质(O_3 、 H_2O_2 等)的持续输入, 经过一系列物理过程和化学反应, 产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 将废水中的有机污染物氧化成 CO_2 、 H_2O 和无机盐等^[3-4]. 由于羟基自由基氧化电位高达 2.8 V, 可以氧化废水中绝大多数有机物, 因此高级氧化技术具有广泛的应用前景^[5]. 芬顿技术是一种极具代表性的高级氧化技术, 具有处理效率高、成本相对较低等优势^[6]. 普通均相芬顿体系以可溶性金属盐为催化剂, 催化活性较高, 但存在 pH 适应范围窄、催化剂回收困难、产生大量金属污泥, 造成二次污染等问题^[7]. 为解决均相芬顿应

用的瓶颈问题, 将金属离子固定化成为固相催化剂, 构成固相芬顿体系, 拓宽 pH 适用范围, 实现催化剂的回收利用, 避免二次污染的产生成为研究热点^[8-9]. Wang 等^[10]通过在硫化氢中退火鲕状赤铁矿制备硫化鲕状赤铁矿, 并将其用作降解四环素的固相芬顿催化剂, 降解率在 5 次循环内维持在 90% 以上. Guo 等^[11]以双金属螯合磁性壳聚糖气凝胶 Cu-Fe@CTS 为催化剂, 采用固相芬顿法处理预混渗滤液纳滤浓缩液, 富里酸去除率在 pH 值为 7 时仍达到 94.30%.

钙钛矿型氧化物是一类具有天然钙钛矿 (CaTiO_3) 晶体结构的复合氧化物^[12]. 其化学通式为 ABO_3 , A 位为半径较大的碱金属、碱土金属或稀土金属, B 位为半径较小的过渡金属^[13]. 催化活性主要取决于 B 位, A 位控制 B 位价态及分散状态^[14]. A 位和 B 位可被相同或不同价态取代, 取代后的物

收稿日期: 2021-09-24; 修回日期: 2021-11-15.

基金项目: 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(211240043A, 191240263A) (Shijiazhuang Science and Technology Research and Development Program (211240043A, 191240263A)).

作者简介: 李超(1996-), 男, 硕士生. 研究方向: 水污染控制工程, E-mail: 441104442@qq.com (Li Chao (1996-), male, master. Research direction: Water pollution control engineering, E-mail: 441104442@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: li_zaixing@163.com.

质可用 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ 表示, 通过掺杂可以调控催化剂稳定性和氧化还原性能^[15]. 晏耀宗等^[16]制备 $La_{1-x}Ca_x MnO_{3+\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$), 考察 A 位调变对钙钛矿甲烷催化燃烧活性的影响, 结果表明, 当 $x=0.1$ 时取得最高活性. D ü kkanç^[17]制备了 $LaFeO_3$, 将其用于光芬顿催化降解双酚 A, 在煅烧温度为 500 °C 下取得最高催化活性. 钙钛矿型氧化物催化活性高, 晶形结构稳定, 活性组分不易流失, 在工业催化领域具有广阔的应用前景^[18].

我们以 La 为 A 位元素, 以 Fe 和 Cu 掺杂为 B 位元素, 采用共沉淀法制备钙钛矿型催化剂 $LaFe_x Cu_{(1-x)} O_3$, 以双氧水为氧化剂, 以亚甲基蓝为模型污染物, 建立固相芬顿体系, 研究其催化性能、催化机理和稳定性.

1 材料与方法

1.1 实验原料

六水硝酸镧、三水硝酸铜、九水硝酸铁、亚甲基蓝、异丙醇、对苯醌、七水硫酸亚铁和五水硫酸铜均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司. 双氧水(质量分数为 50%)购自天津市永大化学试剂有限公司.

1.2 实验装置

KJ-T1200-S1030-LK 1200 °C 管式炉、DHG-9140 鼓风干燥箱、DF-101T-5 集热式磁力搅拌器、UV-1780 紫外可见分光光度计、TD5A-WS 台式低速离心机.

1.3 催化剂制备

配置混合液: 将 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (摩尔比 1 : x : (1- x)) 溶于少量去离子水.

共沉淀: 用 5%NaOH 试剂调节溶液 pH 值至 12 左右, 45 °C, 500 r · min⁻¹ 磁力搅拌 5 h. 冷却至室温后, 抽滤得到滤饼, 分别用去离子水和无水乙醇冲洗.

烘干: 将滤饼在空气氛围下 120 °C 烘干 12 h.

煅烧: 将烘干的滤饼空气氛围下 800 °C 煅烧 6 h, 得到 $LaFe_x Cu_{(1-x)} O_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$).

相同方法制备 $LaFeO_3$ 和 $LaCuO_3$.

1.4 催化剂表征

采用日本理学 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, 其中 X 射线源为 Cu 靶 K α 射线, 扫描范围为 5° ~ 100° ;

采用 NICOLET Nexus-670 傅里叶红外光谱仪对催化剂进行物相组成和结构分析, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹.

采用日本电子株式会社 (JEOL) JSM-6360LV 型扫描电镜对催化剂进行表面形貌分析, 工作电压为 20 kV.

采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 Tristar II 3020 分析仪测定催化剂的比表面积, 以 N₂ 为吸附质, 比表面积采用 BET 模型分析, 平均孔径采用 BJH 模型分析, 孔径分布采用 DFT 模型分析;

用美国 Thermo 公司制造的 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行 XPS 分析, 所测定的样品结合能都用 C 1s 的结合能(284.6 eV)进行校正.

1.5 固相芬顿实验

实验于 1000 mL 反应器中进行. 配置 500 mL 一定浓度亚甲基蓝溶液, 用 5%HCl 及 5%NaOH 溶液调节体系的 pH. 将反应器置于集热式恒温加热磁力搅拌器中, 加热至反应温度, 并持续进行 800 r · min⁻¹ 磁力搅拌. 投加催化剂, 30 min 后投加双氧水引发反应, 在特定时间取样检测亚甲基蓝浓度、COD 和 TOC.

1.6 水样分析

采用紫外可见分光光度法测定亚甲基蓝浓度, 在最大吸收波长 665 nm 处, 亚甲基蓝浓度与吸光度之间的相关公式为:

$$y = 0.09560x - 0.01430 \quad (1)$$

式中: y 为吸光度; x 为亚甲基蓝浓度, mg · L⁻¹.

脱色率计算公式为:

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为脱色率; C_0 和 C_t 分别为原水及 t 时刻亚甲基蓝浓度, mg · L⁻¹.

采用重铬酸钾法测定 COD.

采用岛津 TOC-VCPH 测定仪测定 TOC.

采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定出水 Cu、Fe 和 La 浓度.

1.7 催化反应机理研究

通过对比实验验证固相芬顿氧化体系中加热、H₂O₂ 和催化剂三者的协同作用; 通过 ESR 技术测定反应体系中的自由基, 结合猝灭实验研究催化反应机制; 通过 XPS 考察反应过程中催化剂表面活性组分元素价态变化, 研究自由基产生机理; 通过最

小二乘法拟合实验数据, 进行催化反应动力学研究.

1.8 催化剂稳定性研究

实验在最佳条件下进行, 检测出水亚甲基蓝浓度、COD、TOC 以及 Cu、Fe 和 La 的浸出浓度. 将催化剂离心分离, 去离子水清洗, 干燥后循环使用.

2 结果与讨论

2.1 LaFeO_3 、 LaCuO_3 和 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的表征及性能

2.1.1 物相及结构分析 利用 XRD 和 FT-IR 考察 LaCuO_3 、 LaFeO_3 和 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的物相及结构. 如

图 1(a) 所示, LaFeO_3 出现属于钙钛矿结构的特征衍射峰(PDF#88-0641), 样品检测未见明显杂峰, 可见制备的 LaFeO_3 为单一钙钛矿结构. $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 与 LaFeO_3 出峰位置几乎相同, 检测同样未出现 Fe_2O_3 、 La_2O_3 和 CuO 等物质的峰, 表明制备的 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 已经形成钙钛矿结构且纯度较高^[19].

如图 1 (b) 所示, 由于 Cu^{2+} 的半径(0.073 nm) 略大于 Fe^{3+} 的半径(0.065 nm), 随掺杂比例上升, 衍射峰向小角方向轻微偏移, 表明 Cu 离子成功掺杂到钙钛矿结构中^[20]. 与 LaFeO_3 和 LaCuO_3 相比,

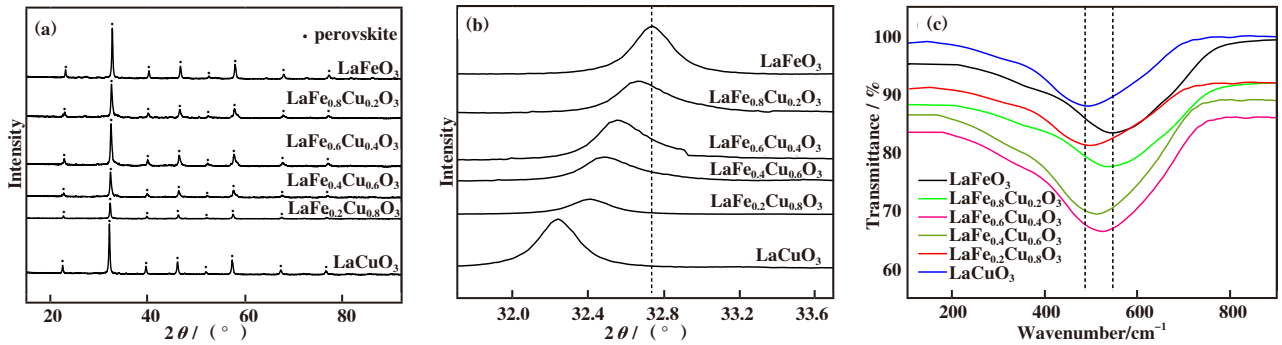


图 1 催化剂的 XRD 谱图和 FT-IR 谱图

Fig.1 (a) XRD patterns of catalysts; (b) XRD patterns of catalysts 2 theta value of around 33° ; (c) FT-IR spectra of catalysts

掺杂催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 衍射峰形变宽, 强度下降. 根据 Ye 等^[21] 的研究, 材料的 XRD 衍射峰强度和尖锐程度与结晶度正相关, 所以以上结果表明掺杂使钙材料的结晶度降低, 对钙钛矿结构有一定程度的破坏作用.

由谢乐公式计算 3 种催化剂的晶粒尺寸:

$$D = K\lambda / (\beta \cdot \sin \theta) \quad (3)$$

其中 D 为晶粒尺寸, nm; λ 为衍射波长, $\lambda_{(\text{Cu}, \text{K}\alpha)} = 0.1541 \text{ nm}$; β 为半峰宽, rad; θ 为晶格衍射角, rad; K 为常数 0.8900.

由表 1 可知, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 晶粒尺寸低于 LaFeO_3 和 LaCuO_3 , 根据 Kang 等^[22] 的研究, 晶

表 1 催化剂的晶粒尺寸

Table1 Grain size of catalysts

Catalysts	Grain size/nm
LaFeO_3	65.32
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	38.33
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	45.65
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_3$	28.32
$\text{LaFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_3$	20.25
LaCuO_3	72.43

粒尺寸与材料的结晶度正相关, 所以以上结果进一步表明掺杂对钙钛矿晶体结构具有一定程度的破坏作用.

如图 1 (c) 所示, LaFeO_3 的谱线在 540 cm^{-1} 附近出现 Fe — O 键的非对称伸缩振动的吸收峰, 代表钙钛矿结构中典型的 FeO_6 八面体簇, LaCuO_3 也在 490 cm^{-1} 附近出现代表钙钛矿结构中 Cu — O 键的特征吸收峰. 掺杂之后, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 的谱线发生一定偏移, 但并没有显著改变谱图中吸收峰伸缩振动的位置, 进一步证明 Cu 离子成功掺杂到钙钛矿结构中.

2.1.2 表面形貌分析 利用 SEM 考察 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 、 LaFeO_3 和 LaCuO_3 的表面形貌. 如图 2 所示, 在 SEM 图中直接测量可得 LaFeO_3 和 LaCuO_3 粒径均在 100 nm 左右, 掺杂之后, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 粒径在 50~70 nm. 催化剂颗粒都出现不同程度的团聚现象. LaFeO_3 和 LaCuO_3 颗粒排列致密, 团聚程度较低, 分散性差, 颗粒间孔隙较少; 掺杂之后, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 颗粒团聚程度上升, 表面更粗糙, 粒间孔更丰富. 以上结果表明: 与 LaFeO_3 和 LaCuO_3 相比, 掺杂催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 粒径较小, 颗粒分布较为分散, 存

在丰富的孔道结构, 以上表面形貌特征使催化剂比表面积显著增大, 暴露出更多的活性位点, 有利于 H_2O_2 与活性位点的接触以及自由基的产生, 提高催化降解效率^[23]. 其中, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂粒径

在 50 nm 左右, 表面粗糙度最高, 孔道结构最丰富, 表明当 $x=0.6$ 时, 钙钛矿催化剂最有利于亚甲基蓝催化降解.

2.1.3 比表面积分析 利用 BET 考察 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ -

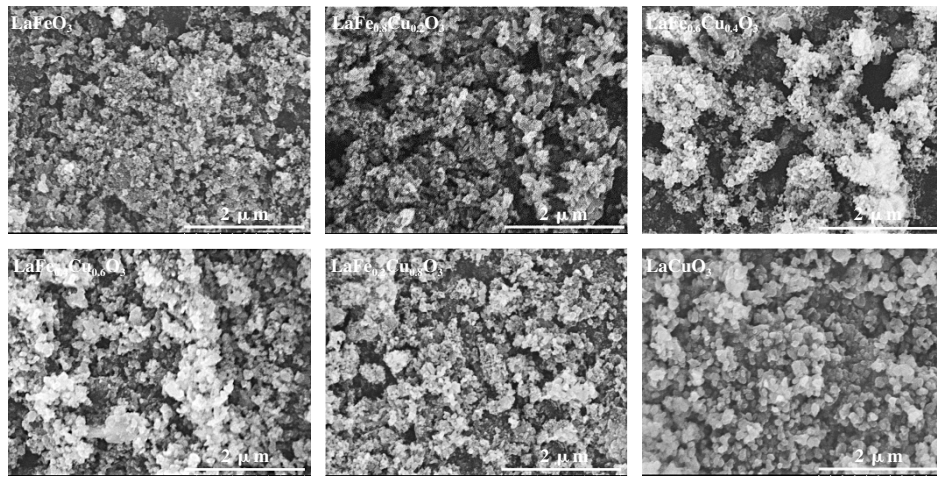


图2 LaFeO_3 (a)、 LaCuO_3 (b) 和 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ (c) 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of LaFeO_3 (a)、 LaCuO_3 (b) and $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ (c)

O_3 、 LaFeO_3 和 LaCuO_3 的结构性性质. 如图 3 所示, 催化剂的吸附-脱附等温线为 IV 型, 表明样品均是介孔材料. 由表 2 可知, 掺杂之后, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 比表面积和平均孔径均高于 LaFeO_3 和 LaCuO_3 , 这与 SEM 结果一致. 高比表面积和平均孔径有利于 H_2O_2 在催化剂表面活性位点上吸附和自由基的脱附, 进而更有助于催化反应的进行^[24]. 其中, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 具有最高的比表面积和平均孔径, 表明当 $x=0.6$ 时, 催化剂最有利于亚甲基蓝催化降解.

表 2 催化剂的结构性性质

Table 2 Textural properties of catalysts

Catalyst samples	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter $/\text{nm}$
LaFeO_3	12.05	13.56
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	16.34	15.45
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	28.73	29.04
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_3$	21.57	16.71
$\text{LaFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_3$	14.35	15.07
LaCuO_3	4.627	6.418

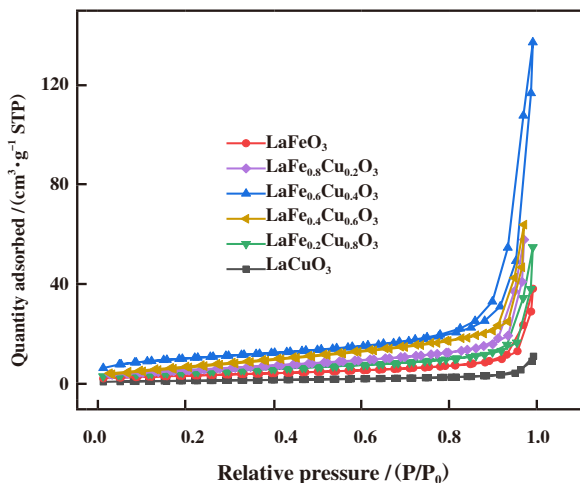


图3 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.3 N_2 adsorption desorption isotherms of catalysts

2.1.4 活性组分元素价态分析 利用 XPS 考察 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 、 LaFeO_3 和 LaCuO_3 表面 Fe 和 Cu 两种活性组分元素价态. 如图 4 所示, 对 Fe $2p_{3/2}$ 轨道和 Cu $2p_{3/2}$ 轨道进行分峰拟合, 结果见表 3. 由表 3 可知, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 表面 Fe^{2+} 和 Cu^+ 离子占比均高于 LaFeO_3 和 LaCuO_3 . 根据大量文献报道 Fe^{2+} 和 Cu^+ 是芬顿的主要活性物质^[25], 因此掺杂可以提高钙钛矿催化剂的活性. 与 LaFeO_3 和 LaCuO_3 相比, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 中 Fe 和 Cu 均向低价态转变, 而 La 以 La^{3+} 形式存在, 根据电中性原则, $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 中存在氧位缺陷, 这可能是因为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 得到 O 离子的电子转化为 Fe^{2+} 和 Cu^+ , 同时 O 离子失去电子形成氧空位^[26]. 其中, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 表面 Fe^{2+} 和 Cu^+ 离子占比均达到 100%, 表明当 $x=0.6$ 时, 催化剂最有

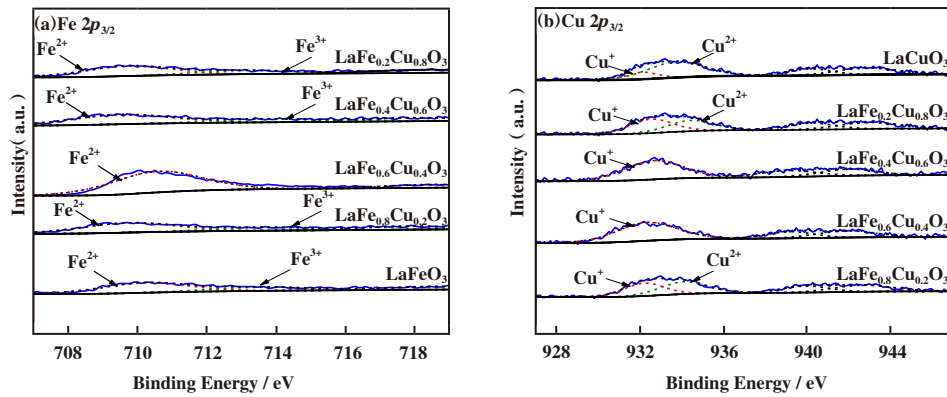


图 4 催化剂表面 Fe 和 Cu 元素 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectra of Fe and Cu in catalysts

利于亚甲基蓝催化降解。

表 3 催化剂表面活性组分价态分析

Table 3 Valence analysis of active components on catalyst surface

Catalysts	Percentage of $\text{Fe}^{2+}/\%$	Percentage of $\text{Fe}^{3+}/\%$	Percentage of $\text{Cu}^+/\%$	Percentage of $\text{Cu}^{2+}/\%$
LaFeO_3	70.21	29.85	—	—
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	75.33	24.74	49.37	50.74
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	100.0	0	100.0	0
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_3$	80.64	19.42	100.0	0
$\text{LaFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_3$	75.75	24.32	48.39	51.74
LaCuO_3	—	—	18.44	81.65

2.2 催化活性对比

控制温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ，初始 pH 值为 3，双氧水投加量为 $5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ，催化剂投加量为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，考察 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 、 LaFeO_3 和 LaCuO_3 催化体系脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况。

如图 5 所示，相同条件下，钙钛矿催化体系脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率均高于未加催

化剂的对照组，表明钙钛矿型氧化物具有一定催化活性。 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 催化体系脱色、COD 去除和 TOC 去除效率均高于 LaFeO_3 和 LaCuO_3 催化体系，表明掺杂提高钙钛矿催化剂活性。其中， $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化体系具有最高脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率，表明当 $x=0.6$ 时，催化剂活性最高。

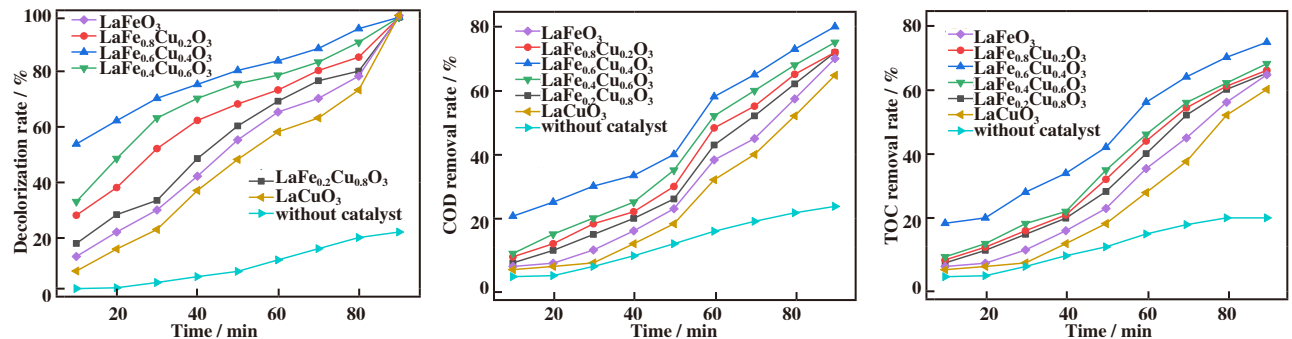


图 5 不同反应温度下催化体系脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率情况

Fig.5 Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate of catalytic systems under various reaction temperatures

综上所述，掺杂催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ 活性高于 LaFeO_3 和 LaCuO_3 ，同时，当 $x=0.6$ 时，即

LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 催化活性最高。

2.3 催化条件优化

对最佳掺杂比例的催化剂 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃, 考察亚甲基蓝初始浓度、反应温度、初始 pH、双氧水投加量和催化剂投加量的影响, 优化催化反应条件。

2.3.1 亚甲基蓝初始浓度的影响 控制温度 40 °C, 初始 pH 值为 3, 双氧水投加量为 5 mL·L⁻¹, 催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, 考察不同亚甲基蓝初始浓度下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况。如图 6 所示, 随亚甲基蓝初始浓度升高, 脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率均呈现

不同程度的下降趋势, 表明亚甲基蓝降解效率随初始浓度升高呈下降趋势, 这可能是由于在催化剂投加量一定的条件下, 体系中催化剂表面的活性位点数量一定, 初始浓度过高导致亚甲基蓝及其降解中间产物在催化剂表面占据活性位点, 不利于 H₂O₂ 与活性位点的接触, 使自由基产生量不足, 从而限制亚甲基蓝降解效率^[27]。当亚甲基蓝初始浓度超过 1000 mg·L⁻¹ 时, 90 min 无法实现完全脱色, 同时 COD 去除率和 TOC 去除率均出现较为明显的下降, 故选取初始浓度为 1000 mg·L⁻¹ 样品进行后续研究。

2.3.2 反应温度的影响 控制亚甲基蓝初始浓

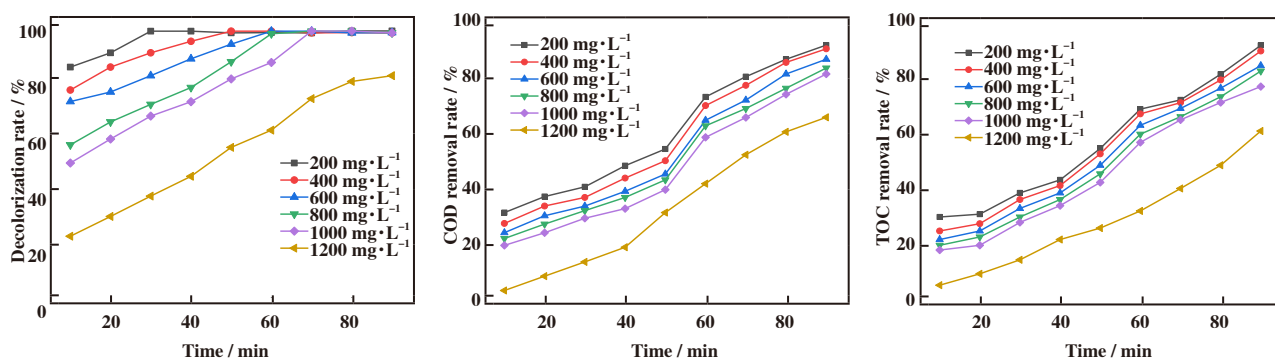


图6 不同亚甲基蓝初始浓度下脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况

Fig.6 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time at various initial methylene blue concentrations

度为 1000 mg·L⁻¹, 初始 pH 值为 3, 双氧水投加量为 5 mL·L⁻¹, 催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, 考察不同反应温度下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况。如图 7 所示, 25 °C 下, 反应 90 min 完全脱色, 同时 COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 70.42% 和 65.35%, 表明 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 具有较高催化活性。随反应温度上升, 亚甲基蓝脱色效率,

COD 去除效率和 TOC 去除效率均呈现先上升后下降的趋势, 表明随反应温度上升亚甲基蓝降解效率先上升后下降, 这可能是由于随反应温度升高, 一方面更多亚甲基蓝分子处于活化状态, 有利于催化反应的进行, 另一方面促使 H₂O₂ 分解为 H₂O 和氧化性较弱的 O₂, 不利于自由基的产生^[28-29]。当反应温度为 55 °C 时取得最高脱色效率, COD 去除效率和

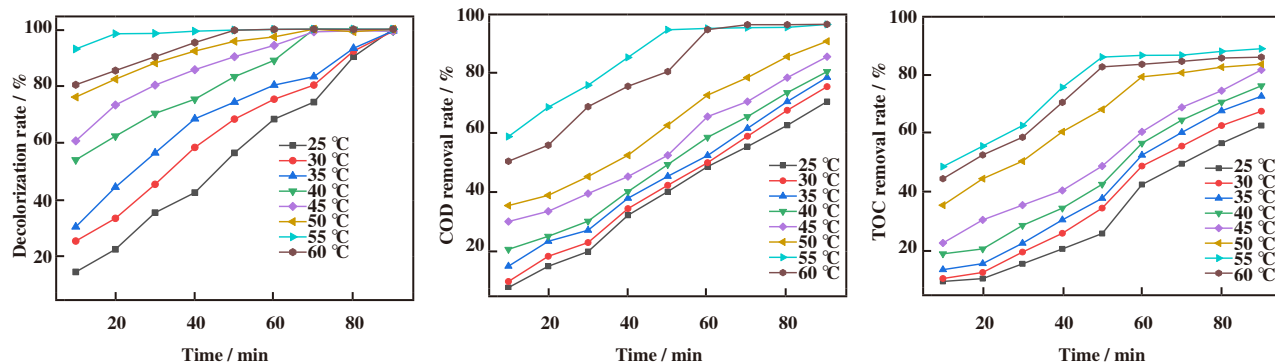


图7 不同反应温度下脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况

Fig.7 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time at various reaction temperatures

TOC 去除效率, 故选取最佳反应温度为 55 ℃.

2.3.3 初始 pH 的影响 控制亚甲基蓝初始浓度为 1000 mg·L⁻¹, 反应温度为 55 ℃, 双氧水投加量为 5 mL·L⁻¹, 催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, 考察不同初始 pH 值下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况. 如图 8 所示, 初始 pH 值在 2~9 范围内, 反应 90 min, 脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别维持在 98%、65% 和 58% 以上, 表明 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 具有较宽的 pH 值适应范围. 随初始 pH

值上升, 脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率均呈现下降趋势, 表明随初始 pH 值上升亚甲基蓝降解效率下降, 这可能是由于溶液 pH 值决定催化剂表面电荷和 ·OH 生成, 初始 pH 值上升, 溶液中的 OH⁻ 的浓度也随之增加, 使得 H₂O₂ 更容易被直接分解为 H₂O 和氧化性较弱的 O₂, 不利于亚甲基蓝的高效降解^[30].

初始 pH 值在 2~4 范围内, 脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率均维持在较高水平. 考察初始 pH

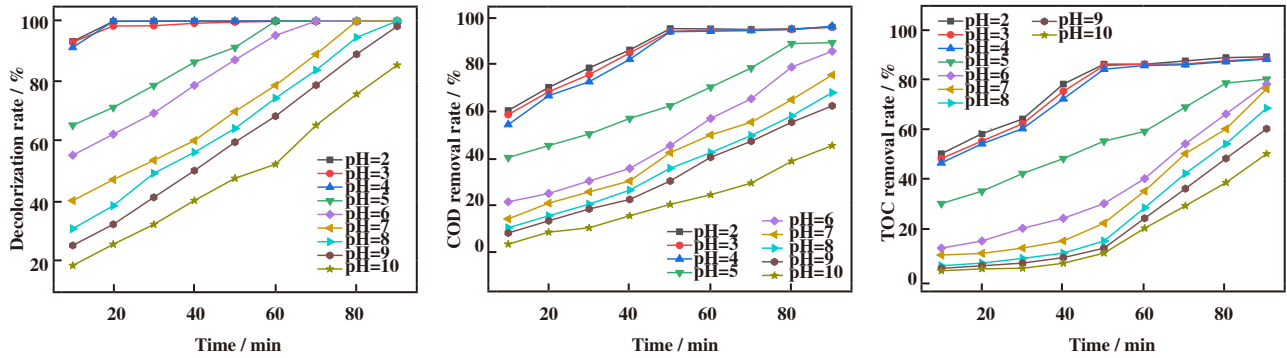


图 8 不同初始 pH 值下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况

Fig.8 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time under various initial pH

值为 2、3 和 4 条件下出水中 La、Fe 和 Cu 浸出比例, 结果如表 4 所示. 由表 4 可知, 随 pH 值下降催化剂的活性组分浸出明显加剧, 影响催化剂寿命. 从降

解效率和催化剂稳定性考虑, 选取最佳初始 pH 值为 4.

2.3.4 双氧水投加量的影响 控制亚甲基蓝初始

表 4 不同初始 pH 值下活性组分浸出情况

Table 4 Leaching of active components at various initial pH

Initial pH values	Leaching ratio of La /%	Leaching ratio of Fe /%	Leaching ratio of Cu /%
2	12.35	14.33	14.37
3	3.914	7.244	8.619
4	1.823	2.628	2.321

浓度为 1000 mg·L⁻¹, 温度 55 ℃, 初始 pH 值为 4, 催化剂投加量为 100 mg·L⁻¹, 考察不同双氧水投加量下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况.

如图 9 所示, 双氧水投加量在 1~2.5 mL·L⁻¹ 时, 脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率随双氧水投加量增加呈现上升趋势, 这可能是由于 H₂O₂ 是反应体系中自由基的重要来源, 双氧水投加量增加, 自由基产生量增加, 亚甲基蓝氧化降解效率提高^[31]. 当双氧水投加量超过 5 mL·L⁻¹ 时, 亚甲基蓝降解效率下降, 这可能是由于过量的 H₂O₂ 与溶

液中的 ·OH 结合, 消耗掉一部分 ·OH, 不利于亚甲基蓝的催化降解^[32]. 从降解效率和经济性考虑, 选取最佳双氧水投加量为 2.5 mL·L⁻¹.

2.3.5 催化剂投加量的影响 控制亚甲基蓝初始浓度为 1000 mg·L⁻¹, 温度 55 ℃, 初始 pH 值为 4, 双氧水投加量为 2.5 mL·L⁻¹, 考察不同催化剂投加量下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随反应时间变化情况. 如图 10 所示, 催化剂投加量在 20~60 mg·L⁻¹ 时, 脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率随催化剂投加量增加呈现上升趋势, 这可能是由于更多活性位点结合 H₂O₂ 产生更多自由基, 从而提高

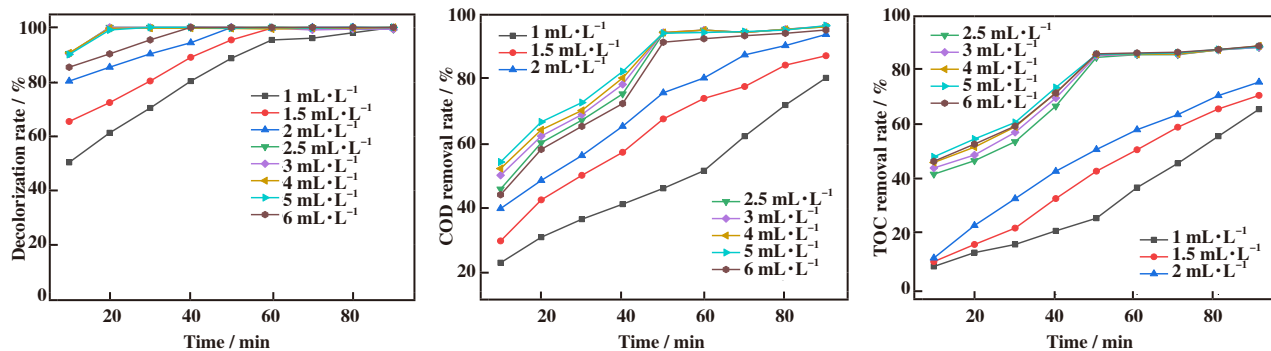


图9 不同双氧水投加量下脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况

Fig.9 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time under various hydrogen peroxide dosage

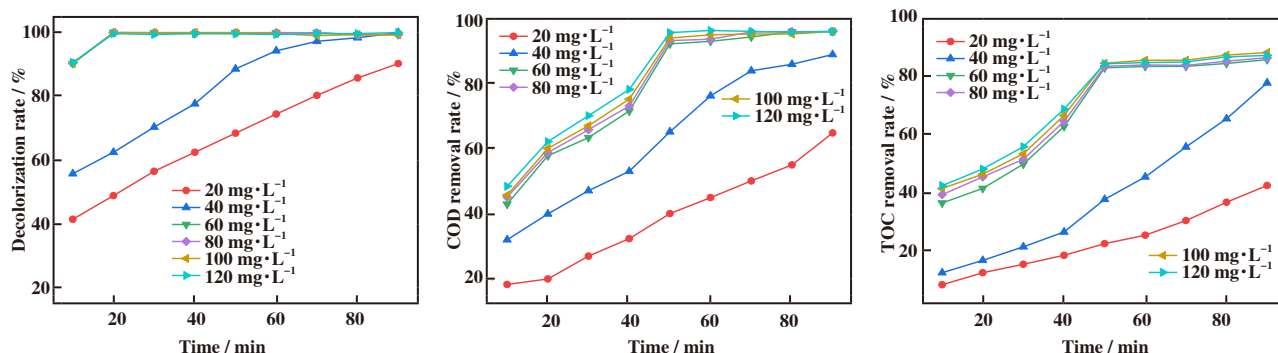


图10 不同催化剂投加量下脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况

Fig.10 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time under various catalyst dosage

亚甲基蓝的降解效率^[33]. 从降解效率和经济性考虑, 选取最佳催化剂投加量为 60 mg·L⁻¹.

综上所述, 最佳实验条件为: 亚甲基蓝初始浓度为 1000 mg·L⁻¹, 反应温度为 55℃、初始 pH 值为 4、双氧水投加量为 2.5 mL·L⁻¹、催化剂投加量为 60 mg·L⁻¹, 反应 20 min 亚甲基蓝完全脱色, 50 min COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 94.25% 和

84.34%.

2.4 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂体系与均相芬顿体系对比

在相同 Fe 和 Cu 投加量下, 在不同初始 pH 值下进行 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂体系与均相芬顿体系对比分析(如表 5 所示).

另外, 如图 11 所示, 当初始 pH 值在 2~3 范围内, 均相芬顿体系 COD 去除率和 TOC 去除率高于

表 5 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂体系与均相芬顿体系的反应条件

Table 5 Reaction conditions of LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂ system and homogeneous Fenton system

Reaction systems	Initial concentration of methylene blue / (mL·L ⁻¹)	Temperature / °C	Hydrogen peroxide dosage / (mL·L ⁻¹)	LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃ dosage / (mg·L ⁻¹)	FeSO ₄ ·7H ₂ O dosage / (mg·L ⁻¹)	CuSO ₄ ·5H ₂ O dosage / (mg·L ⁻¹)	Reaction time / min
LaFe _{0.6} Cu _{0.4} O ₃ /H ₂ O ₂	1000	55	2.5	60	0	0	90
Homogeneous Fenton	1000	55	2.5	0	33.82	30.21	90

LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂体系, 表明此时均相芬顿催化剂具有更高活性. 但当初始 pH 值超过 4 时, 脱色率

显著降低至 85% 以下. 当初始 pH=9 时, 脱色率低至 32.3%, COD 去除率和 TOC 去除率呈现相同下降

趋势, 表明均相芬顿体系适用 pH 值范围窄. 对于 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂ 体系, 当 pH 值在 2~9 范围内时, 脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别在 97%、

62% 和 57% 以上, 表明 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 具有更宽的 pH 值适用范围.

利用 ICP-MS 测定 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃+H₂O₂ 体系出

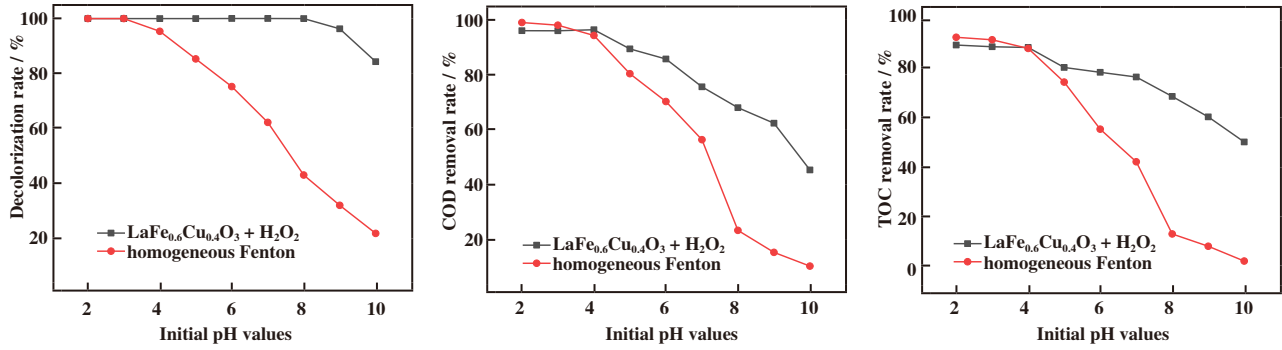


图 11 均相和非均相芬顿体系中脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随初始 pH 值变化情况

Fig.11 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with initial pH in homogeneous and heterogeneous Fenton system

水 Fe 和 Cu 浓度, 考察活性组分浸出情况.

由表 6 可知, 在测试范围内(pH=2~10), Fe 和 Cu 浸出浓度分别在 0.1021 和 0.1110 mg · L⁻¹ 以下, 均相芬顿体系 Fe 和 Cu 投加量分别为 6.810 和 7.730 mg · L⁻¹. 以上结果表明制备的 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 固相芬顿催化剂活性组分不易流失, 有利于催化剂的回收利用, 同时极大程度上减少了金属污泥的产生, 避免造成二次污染.

表 6 不同初始 pH 值下活性组分浸出情况

Table 6 Leaching of active components at different initial pH

Initial pH	Concentration of Fe / (mg · L ⁻¹)	Concentration of Cu / (mg · L ⁻¹)
2	0.102 1	0.111 0
3	0.026 12	0.038 36
4	0.014 51	0.017 55
5	0.011 21	0.013 53
6	0.009 192	0.006 147
7	0.006 341	0.007 274
8	0.004 184	0.003 290
9	0.003 336	0.003 447
10	0.003 318	0.003 329

2.5 催化剂稳定性研究

在最佳实验条件下进行重复性试验(见表 7), 考察脱色率、COD 去除率、TOC 去除率以及 La、Fe 和 Cu 浸出情况.

表 7 重复性实验的实验条件

Table 7 Experimental conditions of repetitive experiments

Initial concentration of methylene blue / (mg · L ⁻¹)	Temperature / °C	Initial pH values	Hydrogen peroxide dosage / (mg · L ⁻¹)	Catalyst dosage / (mg · L ⁻¹)
1000	55	4	2.5	60

如图 12 所示, 10 次循环后, 脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 90.27%、84.26% 和 80.29%, 表明 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 稳定性较强.

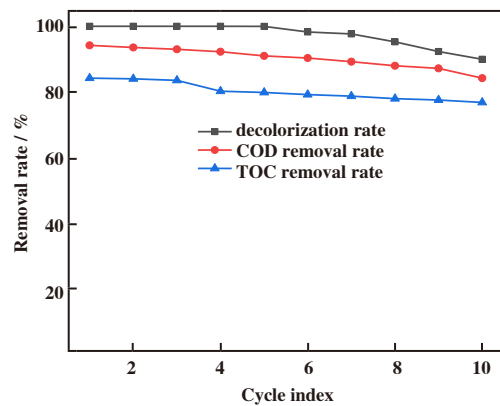


图 12 多次循环后脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率情况
Fig.12 Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate after multiple cycles

由表 8 可知, 10 次循环后 La、Fe 和 Cu 的浸出比例均在 2.3% 以下, 表明 LaFe_{0.6}Cu_{0.4}O₃ 晶体结构稳定性较强.

表 8 多次循环后活性组分浸出情况

Table 8 Leaching of active components after multiple cycles

Cycle index	Leaching ratio of La /%	Leaching ratio of Fe /%	Leaching ratio of Cu /%
1	1.912	2.128	2.316
5	1.201	1.972	2.030
10	1.455	2.264	2.377

对 10 次循环后的 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂进行 SEM、XRD 和 BET 表征，以考察使用后

$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 形貌、晶体结构及织构性质情况。

如图 13 (a) 和 13 (b) 所示，经过 10 次循环的催化剂粒径在 100 nm 左右，颗粒排列更为致密。催化剂比表面积减小，孔道结构受到一定程度破坏，暴露的活性位点减少，不利于 H_2O_2 与活性位点的接触以及自由基的产生，催化活性受到一定程度影响。如图 13 (c) 所示，10 次循环后，XRD 谱图衍射峰强度发生一定程度减弱，出峰位置基本不变，仍然显示钙钛矿型氧化物的特征峰，表明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 晶型并未发生明显改变，只是结晶度有一定降低。

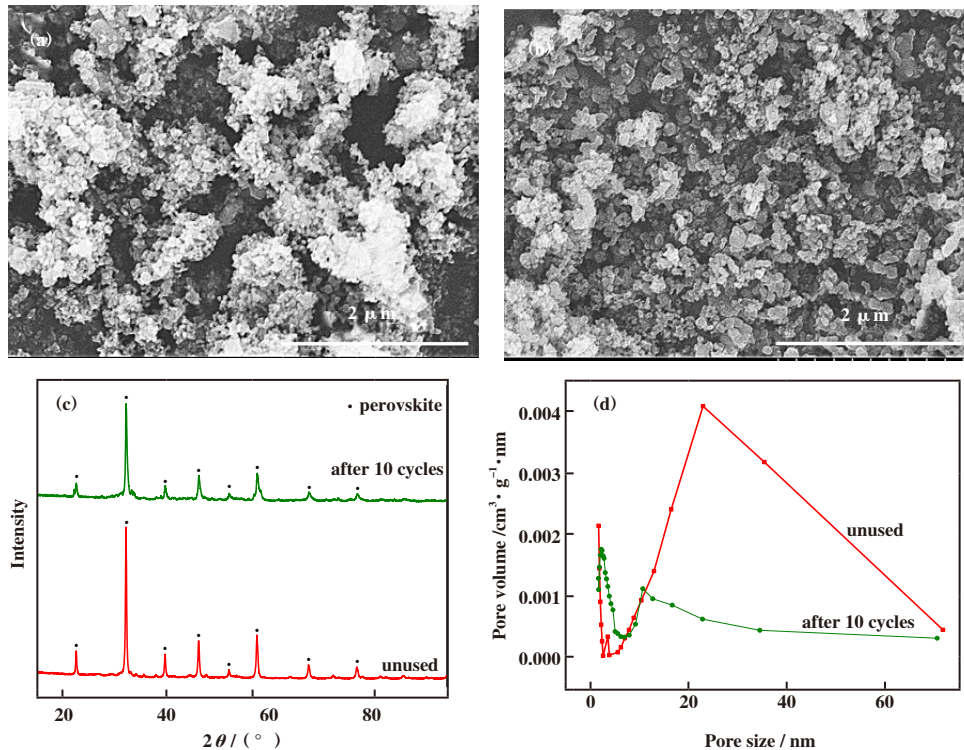


图 13 10 次循环前(a)后(b)催化剂 SEM 图，10 次循环前后 XRD 图(c)，10 次循环前后孔径分布图(d)

Fig.13 SEM image of before(a) and after(b) 10 cycles, XRD patterns(c) and pore size distribution(d) before and after 10 cycles

如图 13 (d) 所示，10 次循环前后，孔径分别集中分布在 25 和 12 nm 左右，表明催化反应使催化剂孔道结构受到一定程度破坏。由表 9 可知，10 次循环后， $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂比表面积和平均孔径减小，不利于 H_2O_2 与活性位点的接触以及自由基的产生，进而一定程度上不利于亚甲基蓝催化降解。

综上所述， $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 作为固相芬顿催化剂，在多次循环后，其催化活性维持在较高水平，同时晶体结构没有明显改变，活性组分浸出比例维持在较低水平，表明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂稳定性较强。

表 9 10 次循环前后催化剂的织构性质

Table 9 Textural properties of catalyst before and after 10 cycles

Catalyst samples	$S_{\text{BET}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Average pore diameter /nm
Unused	28.73	29.04
after 10 cycles	19.64	13.42

2.6 催化反应机理研究

2.6.1 不同体系对比分析 对不同体系进行对比实验，验证加热、 H_2O_2 和催化剂在固相芬顿体系

中的协同作用(见表 10).

表 10 不同体系的反应条件

Table 10 Reaction conditions of various systems

Reaction systems	Initial concentration of methylene blue / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Initial pH	Hydrogen peroxide dosage/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ dosage/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Heat+ H_2O_2 + $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	1000	55	4	2.5	60
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ + H_2O_2	1000	25	4	2.5	60
Heat+ H_2O_2	1000	55	4	2.5	0
Heat+ $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	1000	55	4	0	60

如图 14 所示,“加热 + H_2O_2 + 催化剂”体系脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率均明显高于其他 3 种体系,这可能是由于 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 在热量作用下产生更多活性基团, H_2O_2 结合活性基

团产生 $\cdot\text{OH}$, 二者的协同效应提高亚甲基蓝的降解效率^[34]. 结果表明加热、 H_2O_2 和催化剂 3 者在固相芬顿体系中均起到重要作用, 由此证实加热、 H_2O_2 和催化剂 3 者协同实现亚甲基蓝高效降解.

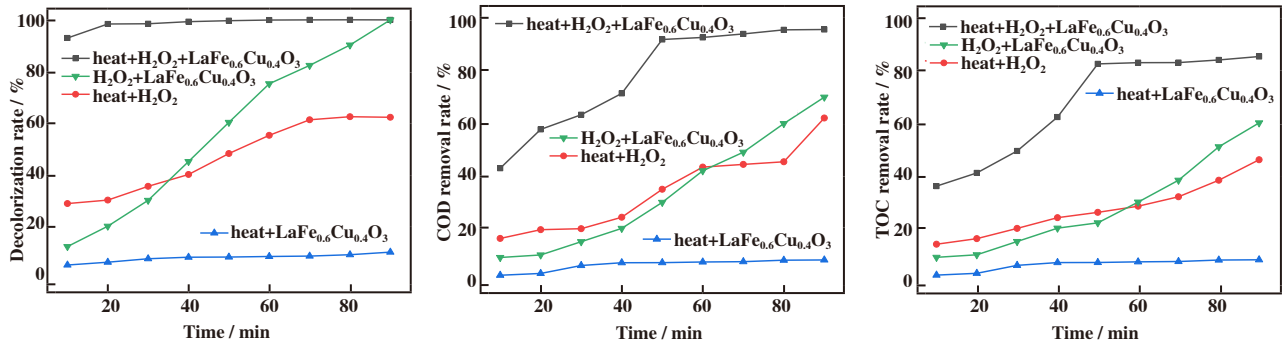


图 14 不同体系下脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率随时间变化情况

Fig.14 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time under different systems

2.6.2 ESR 测试和自由基淬灭实验分析 目前固相芬顿反应机理普遍观点是羟基自由基($\cdot\text{OH}$)理论, 即 H_2O_2 与催化剂表面的活性位点结合, 分解产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解有机污染物^[35]. 为进一步研究固相芬顿的反应机理, 试验利用 ESR 测试考察羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{HO}_2$)

在催化体系中的作用. 如图 15 所示, 无 H_2O_2 条件下, 几乎没有自由基特征信号峰的生成, 有 H_2O_2 条件下, 出现典型的 $\text{BMPO}\cdot\cdot\text{OH}$ 加合物信号 1 : 2 : 2 : 1 四重峰和 $\text{BMPO}\cdot\cdot\text{HO}_2$ 加合物特征峰. ESR 结果表明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 将 H_2O_2 分解成高活性的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$. 为进一步验证 ESR 结果, 在最佳条件下, 通

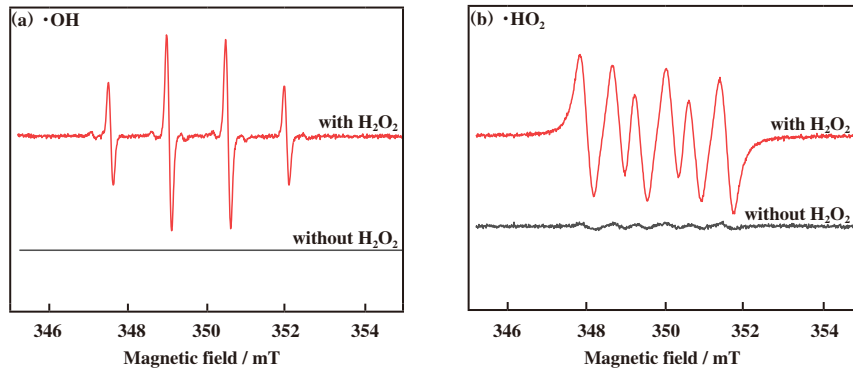


图 15 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ + H_2O_2 体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 产生情况

Fig.15 Production of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{HO}_2$ in $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ + H_2O_2 system

过加入过量异丙醇和对苯醌分别捕获清除体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$, 考察脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况。

如图16所示, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 被清除后, 脱色效率、COD去除效率和TOC去除效率显著下降, 表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 对亚甲基蓝的氧化降解起

到重要作用。同时清除系统中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$, 亚甲基蓝脱色效率和COD去除效率接近只加入催化剂的对照组, 表明亚甲基蓝的氧化降解是在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 共同作用下完成的。

2.6.3 自由基产生机理分析 利用XPS对反应过程中 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 表面Fe和Cu元素价态进行分析

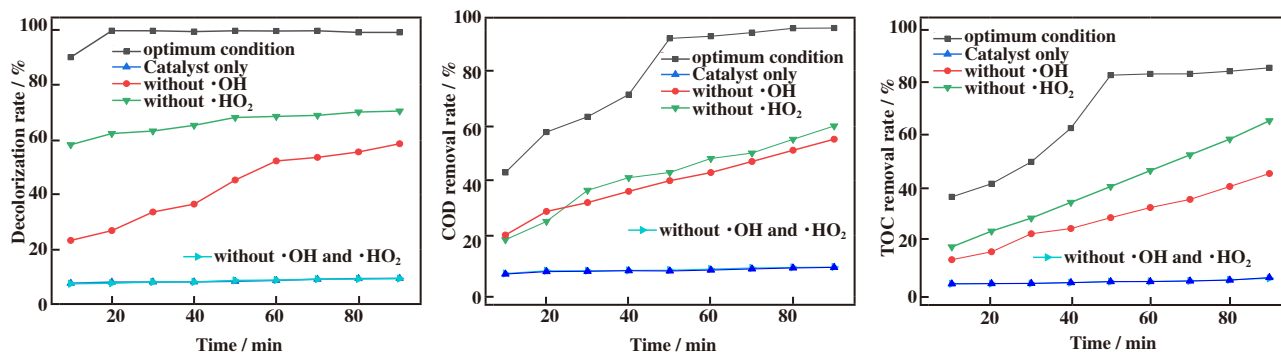


图16 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 被清除后脱色率、COD去除率和TOC去除率随反应时间变化情况

Fig.16 The variation of Decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate with time after $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{HO}_2$ were captured

以研究自由基产生机理。徐丹等^[36]研究 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 非均相芬顿催化机理, 发现催化剂中铜 Cu^{2+} 和 Cu^+ 能够快速地发生循环反应, 加速电子转移, 从而获得较高的芬顿催化效率, 我们在钙钛矿催化剂 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 固相芬顿过程中发现类似现象。

由图17(a)所示, 反应前Fe元素主要以 Fe^{2+} 形式存在, 反应进行到90和180 min, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子比分别为25:24和32:18; 由图17(b)所示, 反应前和反应进行到180 min时Cu元素均主

要以 Cu^+ 形式存在, 90 min时, Cu^+ 和 Cu^{2+} 离子比为10:28。结果表明: 反应过程中 Fe^{2+} 和 Cu^+ 发生氧化反应, 分别转化为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 最终 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 发生还原反应又重新转化为 Fe^{2+} 和 Cu^+ 。此外对出水Fe和Cu的浸出浓度分别低至0.014 12和0.017 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明催化剂在与 H_2O_2 相互作用的过程中, 非均相催化剂 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 在催化反应过程中存在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^+ 、 Cu^{2+} 循环反应, 加速电子转移, 从而高效催化 H_2O_2 分解产生自由基。

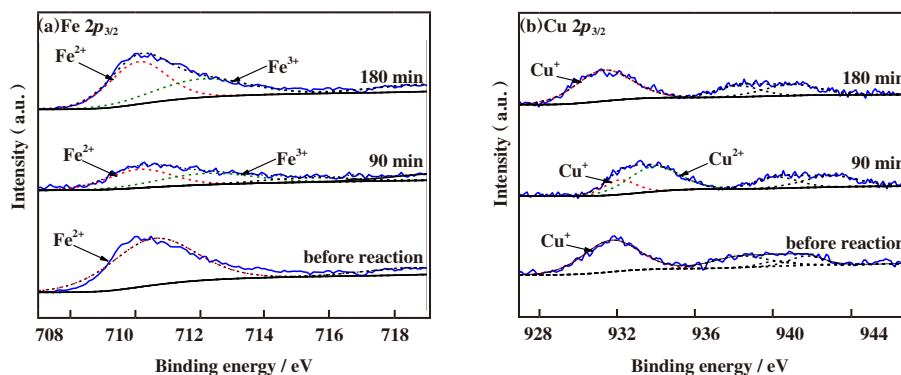


图17 反应过程中Fe和Cu元素XPS谱图

Fig.17 XPS Spectra of Fe and Cu during reaction

2.6.4 催化反应动力学分析 亚甲基蓝浓度随催化反应的进行降低, 在最佳实验条件下, 对亚甲基蓝完全脱色之前(反应时间小于20 min)的实验数据用最小二乘法进行线性拟合。

如图18所示, 催化反应动力学方程为:

$$\ln(C_0/C_t) = 0.5029t - 1.658 \quad (10)$$

其中 C_0 和 C_t 分别表示亚甲基蓝初始浓度和反应时间为 t 的亚甲基蓝浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为反应时间, min.

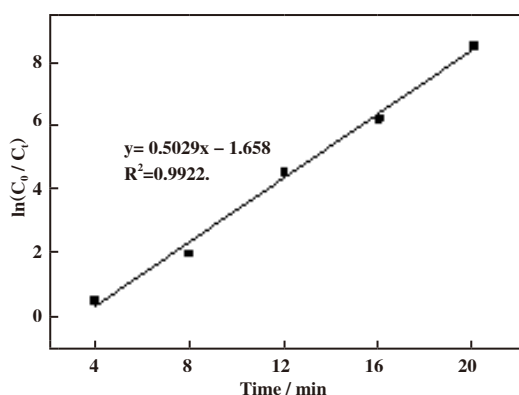


图18 催化反应动力学分析

Fig.18 Kinetic analysis of catalytic reaction

相关系数 $R^2=0.9922$ 。拟合结果表明亚甲基蓝的催化降解近似符合一级动力学反应。

3 结论

3.1 采用共沉淀法制备钙钛矿型催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)，研究表明掺杂使催化剂颗粒空间分布更为分散，孔道结构更丰富，比表面积更大，暴露出更多的活性位点，有利于亚甲基蓝催化降解；同时掺杂可以显著提升 Fe^{2+} 和 Cu^+ 含量，使催化剂活性得到提升。

3.2 对比系列催化剂 $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的性能， $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 具有最大的比表面积，同时 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化体系脱色效率、COD 去除效率和 TOC 去除效率最高，表明最佳掺杂比例为 $x=0.6$ 。

3.3 最佳实验条件为：亚甲基蓝初始浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、初始 pH 值为 4、双氧水投加量为 $2.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，20 min 完全脱色，50 min COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 94.25% 和 84.34%。

3.4 在最佳条件下，经过 10 次循环，脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别达到 90.27%、84.26% 和 80.29%，同时 $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ 晶体结构没有明显改变，活性组分浸出比例维持在较低水平，表明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂稳定性较强。

3.5 对比实验结果表明加热、 H_2O_2 和催化剂在固相芬顿体系中的协同作用；ESR 测试和猝灭实验结果表明亚甲基蓝的降解是在 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 共同作用下完成的；XPS 分析表明 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ 在催化反应过程中存在 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^+ 、 Cu^{2+} 循环反

应，加速电子转移，从而催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ ；通过最小二乘法对实验数据进行线性拟合，结果表明亚甲基蓝的催化降解近似符合一级动力学反应。

参考文献：

- [1] a. Yaseen D A, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review[J]. *Int J Environ Sci Technol*, 2019, **16**(2): 1193–1226.
- b. Zhang Nan(张楠), Li Jian-min(李建民), Liu Hai-jin(刘海洋), et al. Preparation of Ag-Pd / g-C₃N₄ and selective oxidation of benzyl alcohol in aqueous solution (Ag-Pd / g-C₃N₄ 的制备及在水溶液中选择性氧化苯甲醇)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 75–82.
- c. Ding Jing-ya(丁静亚), Xi Yang-chun(席阳春), Zhou Yi(周毅), et al. Efficient decomposition of ozone over Co-modified g-C₃N₄ catalysts(g-C₃N₄ 负载 Co 及其分解臭氧性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 19–27.
- [2] De Oliveira Guidolin T, Possolli N M, Polla M B, et al. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles[J]. *J Clean Prod*, 2021, **318**: 128556.
- [3] Zhang Shou, Sun Ming, Tayler Hedtke, et al. Mechanism of heterogeneous Fenton reaction kinetics enhancement under nanoscale spatial confinement[J]. *Environ Sci Technol*, 2020, **54**(17): 10868–10875.
- [4] Scaria J, Gopinath A, Nidheesh P V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process[J]. *J Clean Prod*, 2021, **278**: 124014.
- [5] Zhu Run-lan, Zhu Yan-ping, Xian Hai-yang, et al. CNTs/ferrhydrite as a highly efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of bisphenol A: The important role of CNTs in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling[J]. *Appl Catal B*, 2020, **270**: 118891.
- [6] Farhadian N, Liu S, Asadi A, et al. Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: A review[J]. *J Mol Liq*, 2020, **2020**: 114896.
- [7] Usman M, Cheema S A, Farooq M. Heterogeneous Fenton and persulfate oxidation for treatment of landfill leachate: A review supplement[J]. *J Clean Prod*, 2020,

- 256: 120448.
- [8] Thomas N, Dionysiou D D, Pillai S C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances[J]. *J Hazard Mater*, 2021, **404**: 124082.
- [9] Hussain S, Aneggi E, Goi D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2021, **2021**: 1–20.
- [10] Wang Hai-lin, Chen Tian-hu, Chen Dong, *et al.* Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation[J]. *Appl Catal B*, 2020, **260**: 118203.
- [11] Guo Chen-rui, Qin Xia, Guo Rui, *et al.* Optimization of heterogeneous Fenton-like process with Cu-Fe@ CTS as catalyst for degradation of organic matter in leachate concentrate and degradation mechanism research[J]. *Waste Manag*, 2021, **134**: 220–230.
- [12] Fang Ling-yi, Zheng Ai-bin, Ren Ming, *et al.* Unraveling the structure-property relationship of molecular hole-transporting materials for perovskite solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(42): 39001–39009.
- [13] Kim J Y, Lee J W, Jung H S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(15): 7867–7918.
- [14] Zhao Bao-huai, Yan Bin-hang, Yao Si-yu, *et al.* LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane[J]. *J Catal*, 2018, **358**: 168–178.
- [15] Chai Ying-jie, Fu Yu, Feng He, *et al.* A nickel-based perovskite catalyst with a bimodal size distribution of nickel particles for dry reforming of methane[J]. *ChemPlusChem*, 2018, **10**(9): 2078–2086.
- [16] Yan yao Zong(晏耀宗), Guo Jin-wei(郭谨玮), Chen Ya-zhong(陈亚中), *et al.* La_(1-x)Ca_xMnO_(3+δ) perovskite catalysts preparation and their catalytic performance for methane combustion(La_(1-x)Ca_xMnO_(3+δ) 钙钛矿催化剂制备及其甲烷催化燃烧性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 82–89.
- [17] D ü kkanc1 M. Sono-photo-Fenton oxidation of bisphenol-A over a LaFeO₃ perovskite catalyst[J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, **40**: 110–116.
- [18] Hainan Sun, Gao Chen, Sunarso Jaka, *et al.* Molybdenum and niobium co-doped B-site-ordered double perovskite catalyst for efficient oxygen evolution reaction [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**(20): 16939–16942.
- [19] Gonzalez-Castano M, de Miguel J C N, Penkova A, *et al.* Ni/YMnO₃ perovskite catalyst for CO₂ methanation[J]. *Appl Mater Today*, 2021, **23**: 101055.
- [20] Jauhar S, Dhiman M, Bansal S, *et al.* Mn³⁺ ion in perovskite lattice: A potential Fenton's reagent exhibiting remarkably enhanced degradation of cationic and anionic dyes[J]. *J Solgel Sci Technol*, 2015, **75**(1): 124–133.
- [21] Ye Wei-ke, Chen Chi, Wang Zhen-bin, *et al.* Deep neural networks for accurate predictions of crystal stability[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**(1): 1–6.
- [22] Kang Fang-chao, Li Ying-chun. Grain size heterogeneity controls strengthening to weakening of granite over high-temperature treatment[J]. *Int J Rock Mech Min Sci*, 2021, **145**: 104848.
- [23] Torshizi H O, Nakhaei Pour A, Mohammadi A, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis by reduced graphene oxide nanosheets supported cobalt catalysts: Role of support and metal nanoparticle size on catalyst activity and products selectivity[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2021, **15**: 299–309.
- [24] Baldim V, Bedioui F, Mignet N, *et al.* The enzyme-like catalytic activity of cerium oxide nanoparticles and its dependency on Ce³⁺ surface area concentration[J]. *Nanoscale*, 2018, **10**(15): 6971–6980.
- [25] 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]. *Appl Catal B: Environmental*, 2018, **224**: 681–691.
- [26] Nuanqing Zhang, Eric Pokeung Tsangb, Junyi Chen, *et al.* Critical role of oxygen vacancies in heterogeneous Fenton oxidation over ceria-based catalysts[J]. *J Coll Inter Sci*, 2020, **558**: 163–172.
- [27] Xin Shuai, Liu Guo-cheng, Ma Xiao-han, *et al.* High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO₂ for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism[J]. *Appl Catal B*, 2021, **280**: 119386.
- [28] Zhang Sheng-en, Zhang Bo-lin, Liu Bo, *et al.* A review of Mn-containing oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Reaction mechanism and catalyst deactivation[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(42): 26226–26242.
- [29] Yu Yang, Huang Fei, He Yi-de, *et al.* Heterogeneous fenton-like degradation of ofloxacin over sludge derived carbon as catalysts: Mechanism and performance [J]. *Sci Total Environ*, 2019, **654**: 942–947.
- [30] Misgina Tilahun Tsehayeab, Wang Jing, Zhu Jun-yong, *et al.* Development and characterization of poly-

- thersulfone-based nanofiltration membrane with stability to hydrogen peroxide[J]. *J Memb Sci*, 2018, **550**: 462–469.
- [31] Prakash L V, Gopinath A, Gandhimathi R, *et al.* Ultrasound aided heterogeneous Fenton degradation of Acid Blue 15 over green synthesized magnetite nanoparticles [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, **266**: 118230.
- [32] Jain, Bhawana, Singh, *et al.* Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes[J]. *Environ Chem Lett*, 2018, **16** (3): 947–967.
- [33] Hanafi M F, Sapawe N. Remarkable degradation of methyl orange by tetragonal zirconia catalyst[J]. *Mater Today Proc*, 2018, **5**(10): 21849–21852.
- [34] Rubeena K K, Reddy P H P, Laiju A R, *et al.* Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye[J]. *J Environ Manage*, 2018, **226**: 320–328.
- [35] Oliveira W L, Ferreira M A, Mourão H A J L, *et al.* Heterogeneous Fenton-like surface properties of oxygenated graphitic carbon nitride[J]. *J Coll Inter Sci*, 2021, **587**: 479–488.
- [36] Xue Dan(徐丹), Zhang Li-li(张丽丽), Liu Li-fen(柳丽芬). Fenton-like catalytic removal of organic pollutants in water by framework Cu in $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物) [J]. *Environ Chem* (环境科学), 2017, **38**(3):1054–1060.

Preparation of Perovskite $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ Heterogeneous Fenton Catalyst and Its Degradation of Methylene Blue

LI Chao^{1,2}, CHEN Xiao-fei³, YUE Xin^{1,2}, XING Qian³, NIU Jian-rui^{1,2}, LI Zai-xing^{1,2,*},
TIAN Zhan-wei⁴, BAI Xiao-song⁴, HE Yan-li⁴

(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: A series of perovskite-type $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) catalysts were prepared by co-precipitation method. The catalysts were characterized by XRD, FT-IR, SEM, BET and XPS. The catalytic activity of $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$, LaFeO_3 and LaCuO_3 was compared by the degradation of Methylene Blue (MB), and the optimum doping ratio was determined. The influence of several factors on the reaction were studied to determine the optimum conditions, and the mechanism of reaction and the stability of catalyst were investigated. The results show that $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$ had a perovskite crystal structure, with loose particle spatial distribution, abundant pores, large specific surface area and average pore size, which was beneficial to the degradation of methylene blue. $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ had the highest surface area and catalytic activity at $x=0.6$. Optimum conditions: initial concentration of methylene blue was $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $55 \text{ }^\circ\text{C}$, initial pH value was 4, the dosage amount of hydrogen peroxide was $2.5 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ and the dosage amount of catalyst is $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Under the optimal conditions, the methylene blue was completely decolorized by catalytic degradation within 20 minutes, and the COD removal rate and TOC removal rate reached 94.25% and 84.34% within 50 minutes, respectively. ESR showed that MB was degraded under the combined action of $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{HO}_2$. After 10 cycles, the decolorization rate, COD removal rate and TOC removal rate can still reach 90.27%, 84.26% and 80.29%, respectively, which proved that $\text{LaFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ was an efficient and stable heterogeneous catalyst.

Key words: perovskite catalyst; $\text{LaFe}_x\text{Cu}_{(1-x)}\text{O}_3$; heterogeneous fenton; methylene Blue; Co-precipitation method