



TMCo-O 催化剂结构调控及活化 PMS 降解双酚 A 的性能研究

全志鹏¹, 江明宇^{1,2}, 任蓝图¹, 朱永健¹, 梁萍¹, 陈叶青^{1*}

(1. 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020; 2. 暨南大学化学与材料学院, 广东 广州 511436)

摘要: 随着时代的发展, 人类对塑料的高度依赖导致了双酚 A (Bisphenol A, BPA) 在水资源中重度积累, 从而危及人类的身体健康。以过渡金属离子基催化剂活化过硫酸盐的高级氧化技术为处理双酚 A 的有效手段, 通过调控钴、镍元素的掺杂比例, 制备出具有金属有机框架结构的前驱体, 再通过 500 °C 高温煅烧, 合成了钴镍双金属氧化物催化剂。此外, 通过调控不同过渡金属掺杂, 还制备了 MnCo-Co-O 和 NiCo-Co-O 催化剂。通过分析氧化物催化剂对双酚 A 的降解速率, 研究不同钴、镍元素掺杂比例的催化剂及镍、锰元素掺杂的催化剂对过一硫酸盐 (PMS) 的活化能力, 主要研究了不同钴镍元素掺杂比例的复合金属氧化物催化剂 Co-Co-O、Zn-Co-O、ZnCo₂-Co-O 和 ZnCo-Co-O 的催化性能。其中, 钴镍掺杂比例为 1:2 的双金属氧化物 (ZnCo₂-Co-O) 催化效果最好, 催化效果的优化是基于钴镍离子之间产生的协同效应。同时, 还研究了催化剂降解双酚 A 时的反应机理。结果表明, 以羟基自由基 (·OH) 和单线态氧 (¹O₂) 为主要降解路径, 可实现水体中有机污染物的高效去除。最后, 研究了 ZnCo₂-Co-O 双金属氧化物催化剂在不同的阴离子环境下的催化性能, 其中 Cl⁻ 的存在加快了强氧化基团的生成, SO₄²⁻ 对催化剂不产生显著影响, 而 CO₃²⁻ 会与强氧化基团发生不可逆反应而降低体系催化速率。本研究提供了一种新型过硫酸盐催化剂的改性策略, 对于高效过硫酸盐催化剂的研发具有重要的意义。

关键词: 双酚 A; 高级氧化; 过一硫酸盐; 钴基催化剂; 钴镍双金属氧化物; 协同效应; 羟基自由基; 单线态氧
中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9981(2024)04-0585-11

引文格式: 全志鹏, 江明宇, 任蓝图, 等. TMCo-O 催化剂结构调控及活化 PMS 降解双酚 A 的性能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 585-595.

QUAN Zhipeng, JIANG Mingyu, REN Lantu, et al. Study on the Structure Regulation of TMCo-O Catalyst and the Performance of Activating PMS to Degrade Bisphenol A[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 585-595.

0 引言

2,2-双对酚丙烷, 即双酚 A (BPA), 是合成环氧树脂和聚酯树脂等常见高分子材料的重要原料之一^[1]。BPA 因性能优异和应用广范, 近年来基于 BPA 的塑料制品需求量飞速增长^[2]。但是, 塑料制品在短时间内难以通过无公害化处理或降解, 而且 BPA 会对人体功能产生不良的影响, 如干扰内分泌系统、生殖系统、神经系统等正常运转^[3-6]。此外, BPA 还会对水体和土壤造成污染, 影响水生和陆生生物的生存和繁殖, 从而影响生态环境。在全球性水资源污染日益严重的背景下, 降解 BPA 已经成为环境和健康领域的研究热点之一。因此, 开展高效、低成本的 BPA 降解研究具有重要意义。

目前, 主流的 BPA 降解方法是以过硫酸盐活化法为主的高级氧化法。该方法主要通过活化过一硫

酸盐 (PMS) 或过二硫酸盐 (PDS) 产生的大量活性氧化物 (ROS) 降解有机物。与 PDS 相比, PMS 的分子结构为非对称性, 更易于被催化剂活化。这是由于 PMS 中存在 O—O 键, 其中氧原子以 -1 价的形式存在, 处于不稳定状态的氧原子易于吸收/发射电子, 导致 O—O 键断裂, 从而产生具有强氧化效果的活性氧。虽然, 过硫酸根阴离子无需活化就可以与多种有机化合物反应, 但与活化的过硫酸盐相比, 其氧化能力较弱^[7-8]。因此, 需要特定的反应条件或者通过添加催化剂来活化 PMS。活化 PMS 的方法包括均相活化和非均相活化两种模式, 其中均相活化效果不明显且受外界能量限制, 容易造成二次污染, 而非均相活化具有多相之间的协同作用、回收效率高、对环境友好等优点, 并解决了均相活化中成本高、过渡金属易泄露等难点^[9]。过渡金属的单质、离

收稿日期: 2024-03-03

作者简介: 全志鹏, 硕士研究生, 研究方向为过渡金属掺杂碳材料、有机污染物处理。E-mail: zhipquanwyu@163.com。

通信作者: 陈叶青, 博士, 教授, 研究方向为微纳米发光材料的合成、生长机理及荧光性能, 主要集中在荧光碳纳米点的性质及其在 LED 方向的应用研究。E-mail: yeqchenwyu@126.com。

子和氧化物是非均相活化中常用的固体催化剂,过渡金属离子活化PMS的强弱顺序^[10]依次为 $\text{Co}^{2+} > \text{Ru}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{V}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ 。因此,钴基催化剂的高活化性能引起了人们广泛的关注。Cao^[11]等研究了Co(III)对Co(II)/PMS体系中微污染物降解的作用。Wang^[12]等构建Co/PMS体系,相比于芬顿体系,Co/PMS体系能够更快、更高、更强地分离微/纳米塑料与复杂基质。

相比于单金属非均相催化剂,双金属非均相催化剂可以通过调节电子结构、扩大比表面积增加表面活性位点^[13],以及通过不同金属在活化氧化剂过程中的协同作用对过氧化物表现出更高的活化效率^[14],因此对于双金属非均相催化剂的研究越来越得到重视。目前,双金属非均相催化剂的研究主要集中在Fe-Cu^[15]、Fe-Co^[16]、Fe-Mn^[17]和Cu-Co^[18]等催化剂的联合使用方面。Ding^[19]等比较了双金属与单金属非均相催化剂活化PMS降解BPA的效果。结果表明:在以CuO/Fe₃O₄纳米粒子与PMS为催化剂的体系中,BPA在10 min内几乎完全被降解;而在以Fe₃O₄-CuO、CuO/Fe₃O₄为催化剂的体系中,BPA的降解率分别为29%、45%和53%。同时,他们还设计了CuO/Fe₃O₄纳米复合材料,其中Cu²⁺、Fe³⁺分别被PMS氧化还原为Cu³⁺和Fe²⁺并产生大量自由基,随即Cu³⁺与Fe²⁺之间发生氧化还原反应生成Cu²⁺和Fe³⁺,促使自由基持续生成并迅速分解吸附在CuO/Fe₃O₄纳米复合材料表面的BPA。钴基复合金属氧化物具有多种金属离子间的协同效应特性,可以增加表面活性位点,同时也通过多种金属之间的电子转移增强了电子转移速率,提高了钴基催化剂催化活性的同时又有效地减少了团聚,抑制了钴离子析出。Li^[20]等通过吸附-煅烧法制备了Co₃O₄-Bi₂O₃复合材料,发现Co₃O₄-Bi₂O₃/PMS体系对各种偶氮染料(两端连接芳基的一类有机化合物)降解速率高,在较广的pH值范围内能保持良好的催化性能。Pang^[21]等通过双金属草酸盐衍生的Co₃O₄-SnO₂复合金属氧化物对PMS进行活化,以氯霉素(CAP)作为目标污染物进行催化降解研究。结果表明,SnO₂具有高导电性和稳定性,极大地提高了Co₃O₄-SnO₂复合金属氧化物中Co₃O₄的活性,且当Sn与Co的质量百分比为1:2时,Co₃O₄-SnO₂复合金属氧化物的催化活性最高。

综上所述,研究双金属催化剂活化PMS意义重大。因此,通过液相沉淀法结合煅烧合成了共掺杂的双金属催化剂,并研究了不同金属种类和掺杂量对钴基催化剂降解性能的影响。通过降解实验和电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)结果,发现锌掺杂量过多会使活性位点减少,而锌的

适量掺杂会产生协同效应,从而提高催化剂的降解效果。另外,还研究了不同过渡金属掺杂对钴基催化剂催化降解效果的影响。结果发现,锰的掺杂会改善催化剂降解效果,镍的掺杂会抑制催化剂活化PMS。本文以锌不同掺杂量及不同过渡金属种类如何影响催化剂降解性能为出发点,展开双金属催化剂结构设计和研究,为双金属催化剂降解领域做出有用贡献。

1 实验与表征

1.1 化学试剂

实验所用试剂包括:六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度99%)、双酚A(BPA, 纯度99.8%)、乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, AR级)、无水硫酸钠(Na_2SO_4 , AR级),均购买自上海沪试公司;六水硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度99%)、钴氰化钾($\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, 纯度98%)、过硫酸氢钾(PMS, 纯度98%)、四甲基哌啶醇(TMP, 纯度99%)和5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, 纯度 $\geq 98\%$),均购买自麦克林公司;聚乙烯吡咯烷酮($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 纯度98%)、甲醇(CH_3OH , AR级)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, AR级)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR级)、氯化钠(NaCl , 纯度99.5%)、无水碳酸氢钠(NaHCO_3 , AR级),均购买自阿拉丁公司。

1.2 催化剂的制备

采用液相沉淀法制备样品,将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)完全溶解于去离子水中,再将六水硝酸锌(乙酸镍、硝酸锰)和六水氯化钴同时加入混有PVP的溶液中进行充分溶解,得到溶液A。将钴氰化钾完全溶解于去离子水中,得到溶液B。将B溶液缓慢滴加到A溶液中搅拌后静置,分别用去离子水和乙醇洗涤沉淀,经离心、烘干后得到催化剂前驱体TM(Co)-Co PBA(TM = Zn, Mn, Ni)。将催化剂前驱体TM(Co)-Co PBA在500 °C下煅烧1 h,得到相对应的氧化物催化剂TM(Co)-Co-O。同理,采用相同的制备方法,分别得到氧化物催化剂Co-Co-O、Zn-Co-O、ZnCo-Co-O、ZnCo₂-Co-O、NiCo-Co-O和MnCo-Co-O。

1.3 实验方法

配置浓度为20 ppm的双酚A溶液。用量筒量取20 mL浓度为100 ppm的双酚A溶液置于烧杯中,随后加入80 mL的去离子水,配置成100 mL浓度为20 ppm的双酚A溶液。称取100 mg的PMS,用移液枪量取500 μL 的甲醇,再从双酚A溶液中抽取1 mL溶液,将他们置于液相瓶中作为空白对照组。将不同的催化剂与过硫酸氢钾加入到双酚A

溶液中,计时 0、1、5、10、20 和 30 min 后取 2 mL 样品溶液,过滤反应溶液,取 1 mL 过滤液,加入含有 500 μ L 甲醇的液相瓶中混合均匀。液相瓶按照不同时间顺序分别放置在样品盘上,用液相色谱仪进行检测。

选取催化效果最好的催化剂 ZnCo₂-Co-O 复合金属氧化物作为阴离子环境中的实验试剂。配置浓度为 20 ppm 的双酚 A 溶液、称取 100 mg 的 PMS 和 20 mg 的催化剂 ZnCo₂-Co-O。将称取 10 mg 的 NaHCO₃、NaCl 和 Na₂SO₄ 分别加入 3 个装有双酚 A 溶液的烧杯中并搅拌均匀。从混合均匀的双酚 A 溶液中分别取出 1 mL 的溶液,注入放有甲醇的液相瓶中作为空白对照组。按照时间间隔(0、1、5、10、20 和 30 min)取样,分析得出不同阴离子对催化剂的催化效果的影响程度。

EPR 是分析物质中未成对电子的一种技术。实验以 DMPO 作为自旋捕获剂,选用 10 μ L 的 DMPO 与 20 μ L 的反应溶液来检测羟基(\bullet OH)和硫酸根自由基(SO₄^{•-}),超氧自由基(O₂^{•-})的检测是在上述基础上多加 10 μ L 的甲醇溶液,选用 10 μ L 的 TMP 与 10 μ L 的反应溶液来检测单线态氧(¹O₂)。

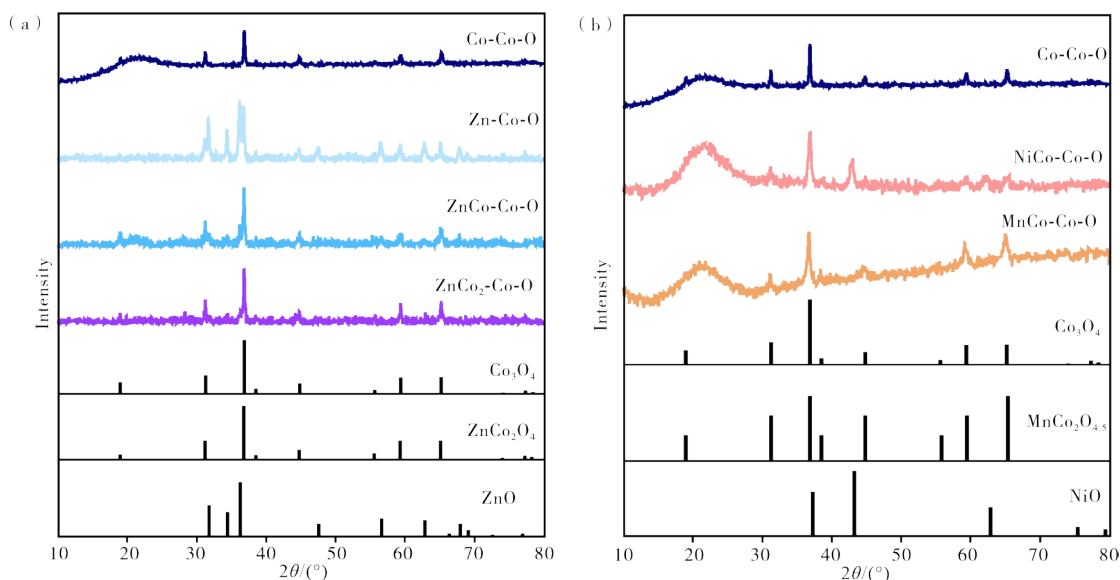
1.4 测试及表征

使用 X 射线衍射仪(PANalytical X'pert Pro MFD, Cu K α 射线,波长 0.154 18 nm)对合成的试样进行 X 射线衍射(XRD)测试,以获得其结构信息。使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 500),观察 TMC_o-O 材料的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 锌、锰、镍掺杂钴双金属氧化物催化剂的结构形貌

为了研究催化剂材料物相结构,对催化剂材料进行了 XRD 表征(见图 1)。图 1(a)为不同掺杂比例的锌元素对催化剂物相结构的影响。从图 1(a)可见,将 4 组氧化物与 Co₃O₄ 标准卡片(PDF# 42-1467)和 ZnO 标准卡片(PDF#36-1451)进行对比,发现 Co-Co-O 材料的特征峰与 Co₃O₄ 标准卡片吻合。这是由于 Co-Co PBA 经过高温煅烧后,有机配体已经完全去除,得到较为纯净的 Co₃O₄ 材料。相比 Co-Co-O 材料,掺杂锌元素的 ZnCo₂-Co-O 材料和 ZnCo-Co-O 材料的特征峰在 36.252° 处出现新的特征衍射峰,经比对后发现这个新的特征衍射峰与 ZnO 的标准卡片相符,特征衍射峰的强度随着锌元素含量的增加而增强。结果说明,锌和钴元素在材料中均是以氧化物形式存在。但是,全锌掺杂的样品(Zn-Co-O 材料)出现混合衍射峰,通过分析得出 Zn-Co-O 样品的特征衍射峰与 ZnCo₂O₄ 标准卡片(PDF#23-1390)和 ZnO 标准卡片基本一致,说明制备所得的 Zn-Co-O 材料中存在 ZnCo₂O₄ 和 ZnO。由此可见,锌元素掺杂会导致 ZnCo₂-Co-O 和 ZnCo-Co-O 材料的晶体结构发生变化。Co-Co-O 材料的晶胞结构属于 Cubic, Fd-3m(227)(面心立方结构)结构类型。当锌元素的掺杂比例小于钴元素时,锌原子以氧化态 ZnO 的形式与 Co₃O₄ 存在于 ZnCo₂-Co-O 样品材料中,属于两相共存状态,此时 ZnCo₂-



(a)—锌掺杂 Co-O 催化剂 XRD 谱图; (b)—锰、镍掺杂 Co-O 催化剂 XRD 谱图。

(a)—XRD pattern of zinc-doped Co-O catalyst; (b)—XRD spectra of manganese and nickel doped Co-O catalysts.

图 1 不同锌、锰、镍元素掺杂对催化剂物相结构的影响

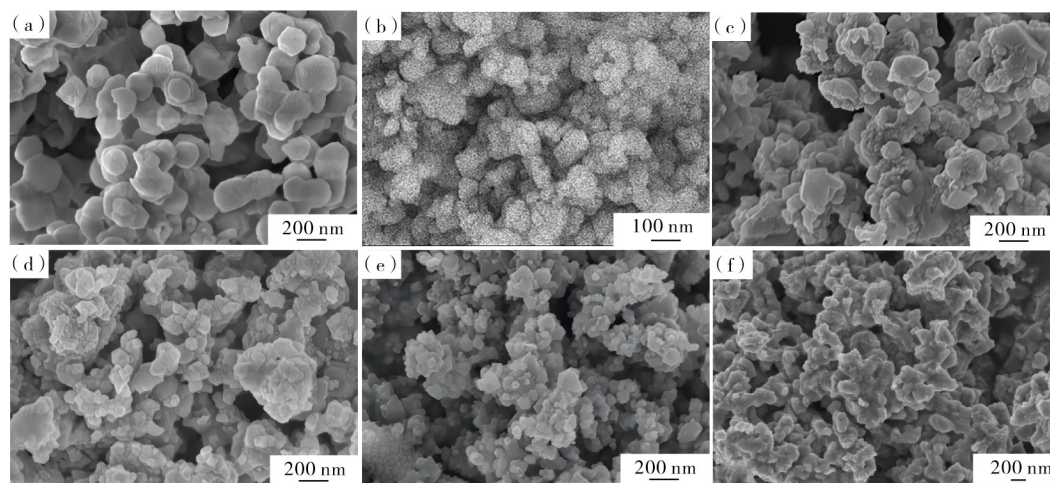
Figure 1 XRD patterns of different concentration of Zn and Mn, Ni doped Co-O catalyst

Co-O样品材料的晶胞结构分为两种,一种是属于 Co_3O_4 的Cubic, Fd-3m(227)结构类型,另一种是属于ZnO的Hexagonal, P63mc(186)(六方纤锌矿结构)。但是,当用锌元素全部取代钴元素时,ZnCo-Co-O材料中将会存在 ZnCo_2O_4 和ZnO相,属于两相共存状态,此时ZnCo-Co-O材料的晶胞结构将会分别以 ZnCo_2O_4 和ZnO的结构类型存在,即Cubic, Fd-3m(227)和Hexagonal, P63mc(186)。结果表明,锌原子的掺杂并没有导致 $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$ 和 ZnCo-Co-O 材料特征衍射峰的偏移。这是因为 Zn^{2+} 的半径与 Co^{2+} 的半径相近,当 Zn^{2+} 取代 Co^{2+} 在晶格中的位置时,能在保持 Co_3O_4 的晶格结构的前提下进行相互替换,不会引起晶胞膨胀。

为了进一步地研究,以锰和镍为掺杂元素,研究不同过渡金属元素掺杂对催化剂材料物相结构的影响(见图1(b))。从图1(b)可见,所制备MnCo-Co-O催化剂在 31.26° 、 36.82° 、 59.47° 和 65.33° 处均出现特征衍射峰,通过与标准卡片比对,发现基本与钴锰尖晶石氧化物 MnCo_2O_4 (PDF#32-0297)符合,同时未发现其他明显杂质峰,表明立方尖晶石催化剂

MnCo-Co-O成功合成。通过比对 Co_3O_4 (PDF#74-2120)和NiO(PDF#78-0429)的特征衍射峰,发现NiCo-Co-O催化剂中同时出现 Co_3O_4 和NiO的特征衍射峰。

通过SEM对催化剂材料进行结构和表面形貌的分析,结果如图2所示。从图2(a)~(d)可以看出,随着锌元素掺杂的比例不同,掺杂样品的颗粒结构也相应地发生变化。 Co-Co-O 材料的颗粒以类球状的大颗粒形式存在, Zn-Co-O 材料的颗粒以四方体的小颗粒存在, $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$ 材料的颗粒呈现不规则形状, ZnCo-Co-O 材料的颗粒呈现类立方体的不规则形状。由此可以看出,锌元素的掺杂可改变材料颗粒的结构,且随着掺杂比例增大颗粒的结构逐渐偏向立方体结构。同时发现,在材料颗粒表面有些许团聚现象发生,且材料颗粒大小不均一。同样,对锰、镍元素掺杂催化剂材料的形貌也进行了研究(见图2(e)~(f))。从图2(e)~(f)可见: MnCo-Co-O 颗粒呈现尖晶石状团聚,且大小不均一; NiCo-Co-O 颗粒呈现团聚状,粒径大约为133~135 nm。



(a)— Co-Co-O ; (b)— Zn-Co-O ; (c)— $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$; (d)— ZnCo-Co-O ; (e)— MnCo-Co-O ; (f)— NiCo-Co-O 。

图2 不同催化剂的SEM图

Figure 2 SEM images of Co-Co-O , Zn-Co-O , $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$, ZnCo-Co-O , MnCo-Co-O and NiCo-Co-O catalyst

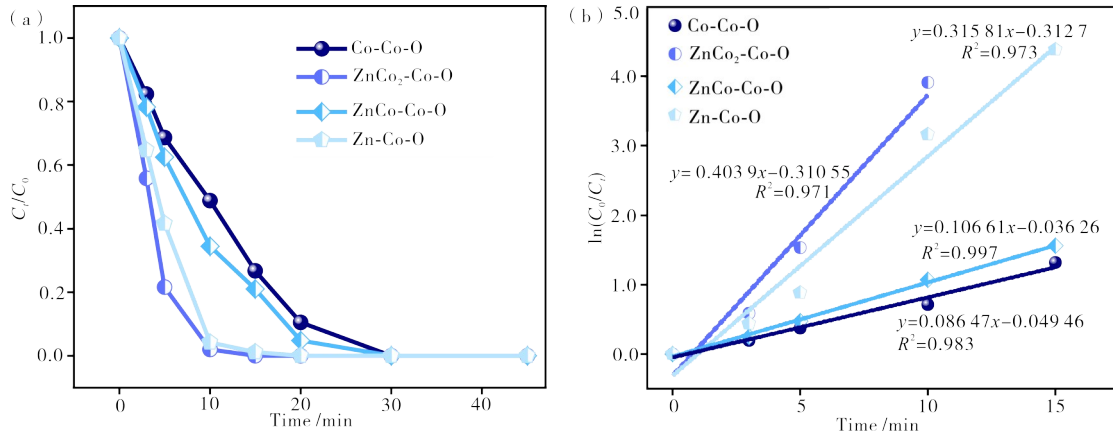
2.2 锌、锰、镍掺杂钴双金属氧化物活化PMS降解双酚A的性能

在降解对象的研究中,选择近年来具有代表性的类雌激素BPA作为目标有机污染物。研究^[22]发现,催化剂或PMS单独使用时,依靠催化剂的吸附性及氧化剂的本征氧化能力很难对BPA进行完全去除。因此,需要通过添加催化剂来活化PMS,从而更好地达到去除BPA的效果。图3为 Co-Co-O 、 Zn-Co-O 、 $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$ 和 ZnCo-Co-O 催化剂对双酚

A的催化降解效果图。从图3(a)可见,在催化剂的活化下, Co-Co-O/PMS 、 Zn-Co-O/PMS 、 ZnCo-Co-O/PMS 和 $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ 体系均能在30 min内将BPA完全降解。其中, $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O}$ 复合金属氧化物催化剂的催化效果最佳,经其活化后的PMS仅需要10 min就能完全降解BPA,其次是 Zn-Co-O 金属氧化物催化剂,经其活化后的PMS完全降解BPA需要20 min, ZnCo-Co-O 复合金属氧化物和 Co-Co-O 金属氧化物催化剂的催化效果较差,经他

们活化后的 PMS 在 30 min 才能完全降解 BPA。从图 3(b) 催化剂催化降解效果一级动力学方程拟合图可见, 4 种体系在 5 min 内的反应速率均是各自体系里各时间段最快的降解速率, 而 PMS 的降解速率随着反应时间的增加逐渐降低。反应 5 min 时, 在

ZnCo₂-Co-O 复合金属氧化物催化剂的活化下, BPA 降解速率已达到 78.396%, 在 Co-Co-O、ZnCo-Co-O、Zn-Co-O 活化下, BPA 的降解速率分别接近于 35.886%、37.530% 和 58.441%。结果证明, 锌的掺杂量对钴复合金属氧化物的催化降解性能有影响。



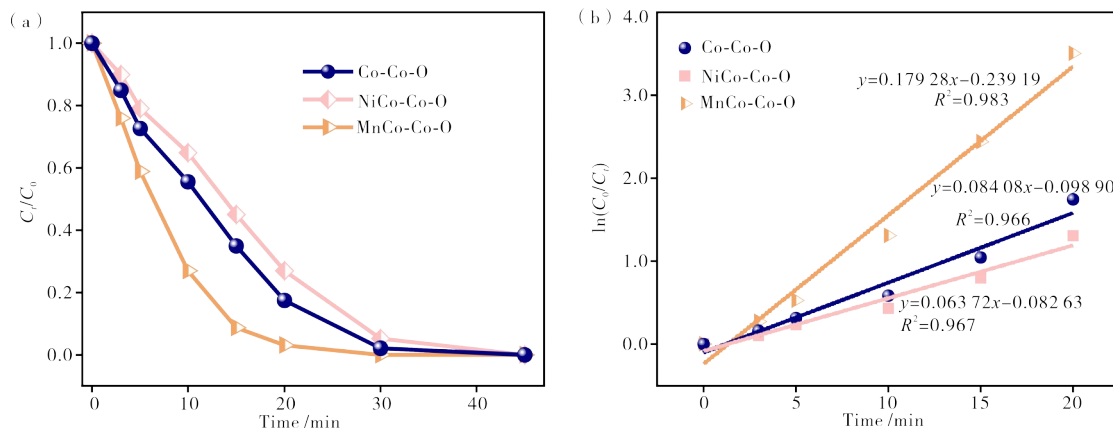
(a)—Co-Co-O、Zn-Co-O、ZnCo₂-Co-O 和 ZnCo-Co-O 催化剂对双酚 A 的催化降解效果图; (b)—Co-Co-O、Zn-Co-O、ZnCo₂-Co-O 和 ZnCo-Co-O 催化剂催化降解效果一级动力学方程拟合图。
(a)—catalytic degradation of bisphenol A by Co-Co-O, Zn-Co-O, ZnCo₂-Co-O and ZnCo-Co-O catalysts; (b)—first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of Co-Co-O, Zn-Co-O, ZnCo₂-Co-O and ZnCo-Co-O catalysts.

图 3 催化剂 Co-Co-O、Zn-Co-O、ZnCo₂-Co-O 和 ZnCo-Co-O 活化 PMS 降解双酚 A 的效果及催化效果一级动力学方程拟合图

Figure 3 Catalytic degradation effect of bisphenol A and first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of Co-Co-O, Zn-Co-O, ZnCo₂-Co-O and ZnCo-Co-O catalysts

同时, 还探究了 Ni(Mn)Co-Co-O 活化 PMS 降解有机污染物的性能 (见图 4)。从图 4 可见, Ni(Mn)Co-Co-O/PMS 体系在 30 min 时可以降解约 90% 的 BPA。结果说明, 所合成的 Ni(Mn)Co-Co-O 催化剂

也能够有效激活 PMS 降解 BPA。MnCo-Co-O/PMS 体系降解 BPA 时, 在 10 min 内降解速率达到 80% 以上, 20 min 内能完全降解 BPA; 而 NiCo-Co-O 催化剂降解 BPA 时, 在 45 min 内才完全降解 BPA。



(a)—Co-Co-O、NiCo-Co-O 和 MnCo-Co-O 催化剂对双酚 A 的催化降解效果图; (b)—Co-Co-O、NiCo-Co-O 和 MnCo-Co-O 催化剂催化降解效果一级动力学方程拟合图。

(a)—catalytic degradation of bisphenol A by Co-Co-O, NiCo-Co-O and MnCo-Co-O catalysts; (b)—first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of Co-Co-O, NiCo-Co-O and MnCo-Co-O catalysts.

图 4 NiCo-Co-O 和 MnCo-Co-O 催化剂活化 PMS 降解双酚 A 的效果及降解催化效果一级动力学方程拟合图

Figure 4 Catalytic degradation effect of bisphenol A and first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of Co-Co-O, NiCo-Co-O and MnCo-Co-O catalysts

为了更好的比较不同催化剂体系的催化效率,通过拟一级反应动力学和零级反应动力学模型^[23-24],通过公式 $C_0 - C_t = -kt$ 和 $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ 计算不同催化剂的降解速率常数 k 来进行探究。式中: t 为处理时间, min; C_0 为处理前 BPA 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为处理 t 时间后 BPA 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为拟合一级反应速率常数, min^{-1} 。

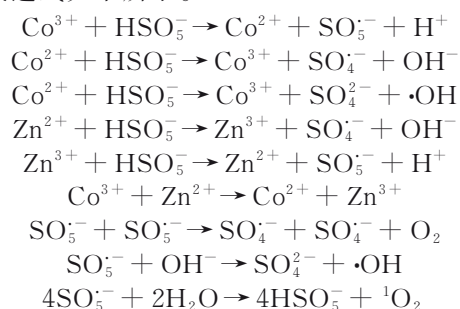
由于各催化剂降解效率不同,为确保拟合曲线的拟合程度,选取 BPA 被完全降解前的数据点。其中, MnCo-Co-O 催化剂选取前 10 min 的数据, Co-Co-O 和 NiCo-Co-O 催化剂选取 20 min 前数据点,即 0、5、10 和 20 min 的时间点进行拟合。经过计算得出拟合结果: ZnCo₂-Co-O/PMS 体系降解 BPA 的速率常数为 0.40390 min^{-1} , 是催化体系中催化降解速率最快的体系; 其次便是 Zn-Co-O/PMS 体系, 降解 BPA 的速率为常数为 0.31581 min^{-1} ; 紧接着为 MnCo-Co-O/PMS 体系, 其降解速率常数为 0.17928 min^{-1} ; ZnCo-Co-O/PMS 和 Co-Co-O/PMS 体系的降解 BPA 的速率常数相近, 分别是 0.10661 和 0.08647 min^{-1} ; 最差的是 NiCo-Co-O/PMS 体系, 其降解速率常数为 0.06372 min^{-1} 。

结合 XRD 结果和降解测试结果分析得出, Co₃O₄ 相可以作为活性位点活化 PMS, Zn 的掺杂带来了 ZnCo₂O₄ 相的尖晶石结构, 其有较低的平带电位和较高的费米能级^[25], 因此可以有效活化 PMS, 从而提高了降解性能。但是, 随着 Zn 掺杂量的提高, ZnO 相信号峰出现, 相比于 ZnCo₂O₄ 相的尖晶石结构, ZnO 相活化 PMS 能力较弱, 从而使 ZnCo-Co-O 表现出弱于 ZnCo₂-Co-O 催化剂的降解性能。MnCo-Co-O 催化剂 XRD 信号峰也对应了尖晶石结构相, NiCo-Co-O 催化剂 XRD 中信号峰则对应 NiO 相, 因此 MnCo-Co-O 催化剂的催化性能有所提高, 而 NiCo-Co-O 催化剂的 NiO 相不利于活化 PMS, 从而抑制了降解性能。进一步通过 SEM 分析各催化剂形貌发现, 过渡金属的掺杂均导致催化剂颗粒尺寸减小, 使得催化剂拥有了更大的比表面积, 有利于催化降解。

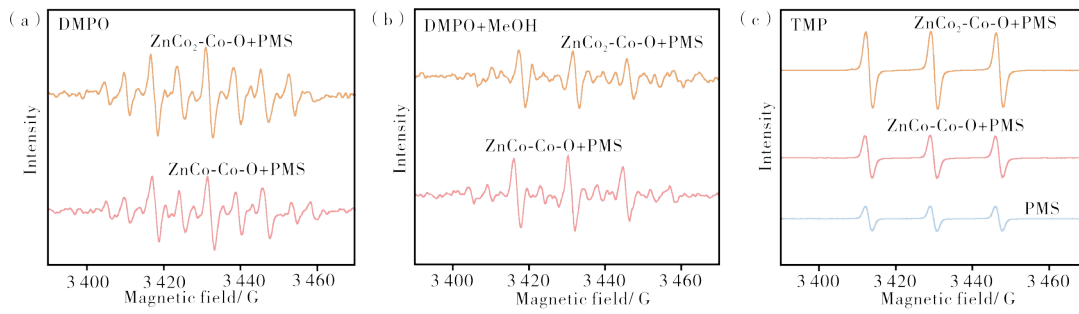
2.3 锌、锰、镍掺杂钴双金属氧化物活化 PMS 的催化机理

催化剂能够活化 PMS, 这是由于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原电势为 1.81 V 、 $\text{HSO}_5^-/\text{SO}_5^-$ 的氧化还原电势为 1.1 V 、 $\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电势为 $2.5\text{—}3.1 \text{ V}$ ^[26-28], 因此催化剂里的 Co^{3+} 可以与

HSO_5^- 反应被还原成 Co^{2+} 并生成 $\cdot\text{SO}_5^-$, Co^{2+} 可以与 HSO_5^- 反应被氧化成 Co^{3+} 并生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[29-31]。ZnCo₂-Co-O 中的 Zn 和 Co 位点存在协同作用, Zn 原子的掺杂促进了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原循环^[32-33], 所以提高了 PMS 的催化活性, 产生了比 ZnCo-Co-O 更多的活性氧。而 ZnO 相出现则阻碍了 Zn 和 Co 位点的协同作用, 因此对 PMS 的催化活性较弱而产生的活性氧也会减少。 Co^{3+} 与 Co^{2+} 间的循环反应、Zn 原子掺杂对 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原循环反应及活性氧的表达式如下所示。



利用原位 EPR 光谱识别反应过程中产生的 ROS, 实验中选取了 2 种自旋捕获剂, 其中 DMPO 用来捕获自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$), TMP 用来捕获反应中生成的单线态氧 (${}^1\text{O}_2$)。催化剂选择了降解效果最好的 ZnCo₂-Co-O 催化剂和降解效果最差的 ZnCo-Co-O 催化剂, 研究两种体系的自由基产生情况及对降解性能的影响 (见图 5)。从图 5(a) 可见, 两种体系均有明显 DMPO-OH 加合物 ($\alpha_{\text{H}}=14. \text{ G}$ 、 $\alpha_{\text{N}}=14.8 \text{ G}$, 四线强度比为 1:2:2:1) 信号出现。结果表明, 两种体系均产生了 $\cdot\text{OH}$, 且 ZnCo₂-Co-O/PMS 体系的 $\cdot\text{OH}$ 信号强度比 ZnCo-Co-O/PMS 体系的强。在 DMPO 测试的基础上加入甲醇 (MeOH) 溶液来灭活 $\cdot\text{OH}$ 等自由基, 由此来检测超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 信号。从图 5(b) 可见, 在 DMPO+MeOH 捕获剂中, 没有检测到 DMPO-OH 加合物的强信号, 但是存在 3 个明显的衍射峰, 其强度比为 1:1:1。由此可以证明, 超氧自由基没有参与反应, 而存在的峰信号为 DMPO-X, 是由催化剂本身产生的。随后, 进一步通过 TMP 捕获剂观察两种体系的自由基产生情况。从图 5(c) 可见, 在 TMP 捕获剂中, ZnCo₂-Co-O/PMS、ZnCo-Co-O/PMS 和 PMS 体系均有明显的三重信号特征峰出现, 其强度比为 1:1:1。结果表明, 3 种体系均生成了 ${}^1\text{O}_2$, 而且 ZnCo₂-Co-O/PMS 体系的 ${}^1\text{O}_2$ 信号强度比 ZnCo-Co-O/PMS 体系的强, 此结果与降解测试结果相对应。



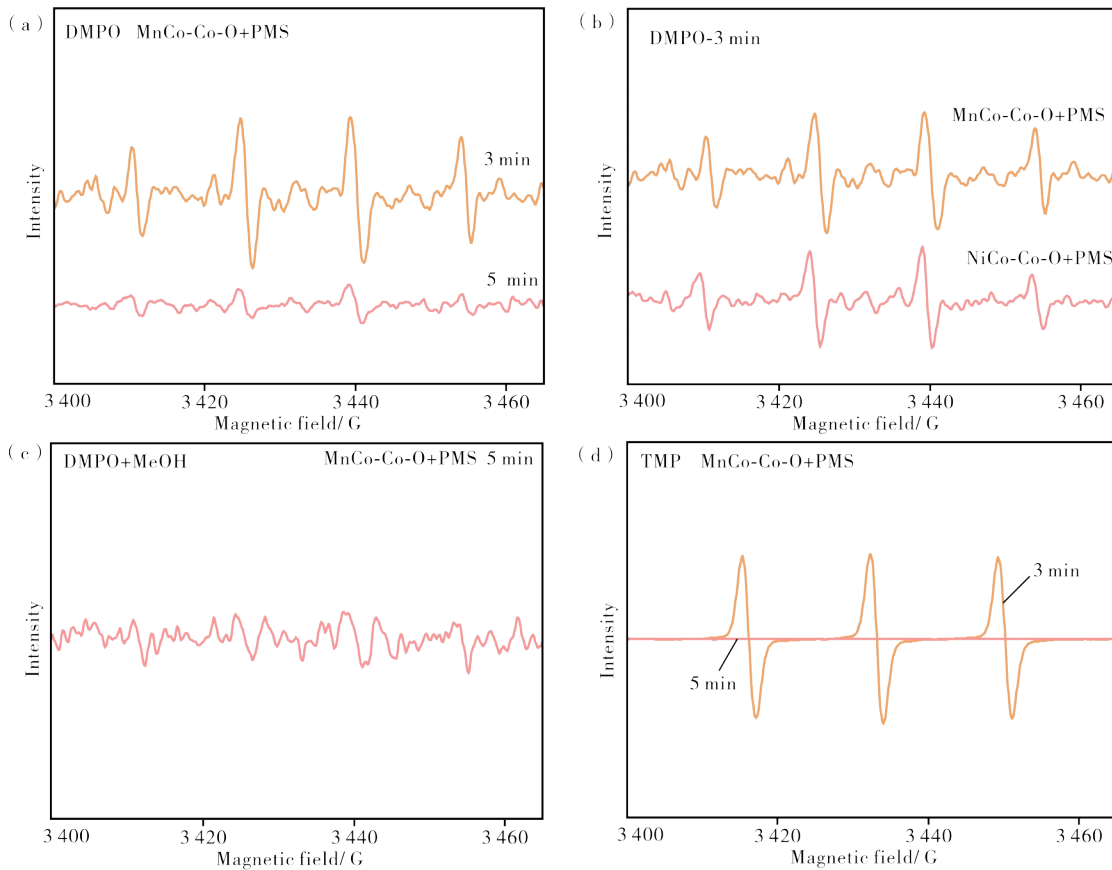
(a)— $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ 和 ZnCo-Co-O/PMS 在 DMPO 中的自由基信号图; (b)— $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ 、 ZnCo-Co-O/PMS 在 DMPO 和 MeOH 中的自由基信号图; (c)— $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ 、 ZnCo-Co-O/PMS 和 PMS 在 TMP 中的自由基信号图。

(a)— $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ and ZnCo-Co-O/PMS systems trapped by DMPO; (b)—DMPO in MeOH; (c)—EPR spectra in the $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$, ZnCo-Co-O/PMS and PMS systems trapped by TMP in H_2O .

图 5 $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ 、 ZnCo-Co-O/PMS 在捕获剂 DMPO、DMPO+MeOH 和 TMP 中的自由基信号图
Figure 5 EPR spectra in the $\text{ZnCo}_2\text{-Co-O/PMS}$ and ZnCo-Co-O/PMS trapped by DMPO, DMPO in methanol, and TMP in H_2O

此外,锰、镍掺杂的催化剂在降解效果方面也表现出明显的差异,因此有必要掌握这 2 种催化剂的

自由基产生情况(见图 6),了解降解效果出现差异的原因。从图 6(a)可见: MnCo-Co-O/PMS 体系在捕



(a)— MnCo-Co-O/PMS 在 DMPO 中的自由基信号图; (b)— MnCo-Co-O/PMS 和 NiCo-Co-O/PMS 在 DMPO 中的自由基信号图; (c)— MnCo-Co-O/PMS 在 DMPO 和甲醇中的自由基信号图; (d)— MnCo-Co-O/PMS 在 TMP 中的自由基信号图。

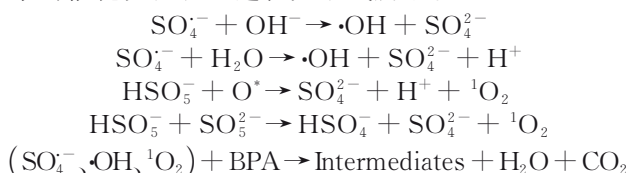
(a)—radical signals of the MnCo-Co-O/PMS system trapped by DMPO; (b)—radical signals of the MnCo-Co-O/PMS and NiCo-Co-O/PMS systems trapped by DMPO; (c)—radical signals of the MnCo-Co-O/PMS system trapped by DMPO in methanol; (d)—radical signals of the MnCo-Co-O/PMS system trapped by TMP.

图 6 催化剂 MnCo-Co-O/PMS 和 NiCo-Co-O/PMS 在捕获剂 DMPO、DMPO+MeOH 和 TMP 中的自由基信号图
Figure 6 EPR spectra in the MnCo-Co-O/PMS trapped by DMPO with different time compared with NiCo-Co-O/PMS systems trapped by DMPO, trapped by DMPO in methanol, and TMP in H_2O with different time

获剂 DMPO 中,可以明显看到 DMPO-OH 加合物 ($\alpha_H=14.8\text{ G}$ 、 $\alpha_N=14.8\text{ G}$,四线强度比为 1:2:2:1) 信号和 DMPO-SO₄ (六线强度比 1:1:1:1:1:1) 信号;同时,在 MnCo-Co-O/PMS 体系中,反应 3 min 时的 DMPO-OH 加合物信号强度远高于同样条件下 5 min 时的强度。结果证明,PMS 被 MnCo-Co-O 活化,且反应开始时会产生大量的·OH 和 SO₄^{·-},随着反应的进行·OH 和 SO₄^{·-}被大量消耗,因此仅有少量的被 DMPO-OH 加合物捕获。由于 DMPO-SO₄ 聚合物十分不稳定,其不仅会与氢氧根发生反应而生成羟基自由基,还会与水发生反应生成 DMPO-OH^[34]。所以,SO₄^{·-}的信号较弱。从图 6(b)可见,在相同降解时间条件 3 min 下,MnCo-Co-O 反应体系中的 DMPO-OH 的信号强度强于 NiCo-Co-O 反应体系中的 DMPO-OH。结果说明,MnCo-Co-O/PMS 体系中生成了更多的·OH 和 SO₄^{·-}以降解 BPA,因此表现出比 NiCo-Co-O 反应体系更加优异的降解性能。在捕获剂 DMPO 的测试基础上加入 MeOH 来灭活·OH 和 SO₄^{·-}等自由基,使羟基自由基强度减弱,以此来检测超氧自由基(O₂^{·-})信号。从图 6(c)可见,在 DMPO+MeOH 体系中既没有发现·OH 的信号,也没有明显发现 O₂^{·-}的信号。结果表明,O₂^{·-}没参与反应。在催化剂活化 PMS 的过程中,经常会检测到单线态氧¹O₂的产生^[35-36]。从图 6(d)可见:在催化剂 TMP 存在下,MnCo-Co-O/PMS/TMP 体系中存在 TMP-¹O₂三重信号特征峰(强度比为 1:1:1);在反应 3 min 时,Mn-Co-O 反应体系中¹O₂信号强度最高,随着反应时间延长信号强度逐渐减弱,到 5 min 时几乎无法看到¹O₂信号。结果表明,MnCo-Co-O 会促使 PMS 活化生成¹O₂。在锰钴双金属催

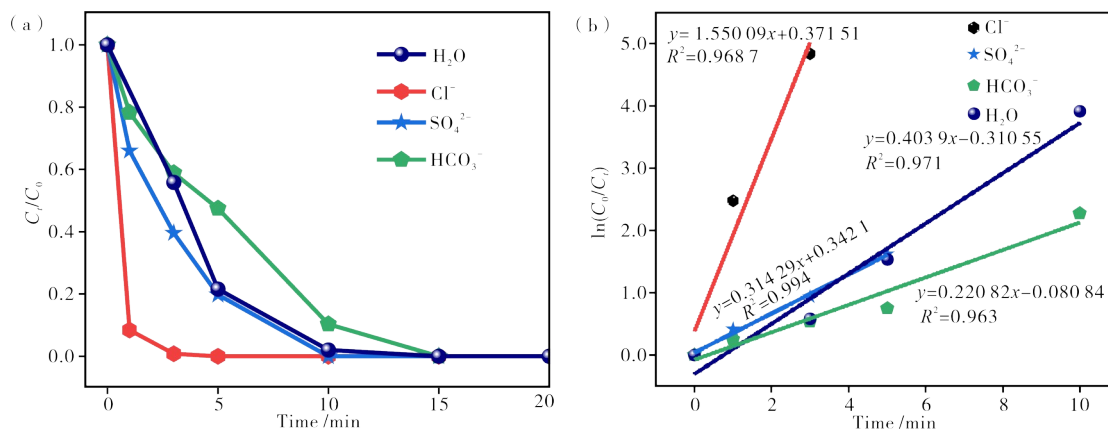
剂中氧空位是形成¹O₂的重要合成物之一,活性氧(O[·],O₂²⁻/O⁻)可以通过电子转移来生成单线态氧¹O₂^[29]。

综上所述,对 MnCo-Co-O/PMS 反应体系的催化反应机理进行分析后,得出 BPA 是被反应体系中生成的自由基所氧化而降解,而主要的 ROS 为·OH、SO₄^{·-}和¹O₂^[30]。MnCo-Co-O/PMS 反应体系的催化反应机理过程如下式所示。



2.4 共存阴离子对锌、锰、镍掺杂钴双金属氧化物催化降解性能的影响

为了解不同阴离子环境下催化剂活化 PMS 的效果,对催化剂 ZnCo₂-Co-O 双金属氧化物在阴离子环境下催化剂活化 PMS 的性能进行了研究,结果如图 7 所示。从图 7(a)可见,在 SO₄²⁻、Cl⁻和 HCO₃⁻不同种类的阴离子环境下,ZnCo₂-Co-O 复合金属氧化物催化剂的对 PMS 活化效果有所不同。在只有去离子水的环境下,即无阴离子的影响下,被 ZnCo₂-Co-O 复合金属氧化物催化剂活化后的 PMS 仅需要 10 min 就能把 BPA 完全降解;在 SO₄²⁻的环境下,ZnCo₂-Co-O 复合金属氧化物催化剂的活化效果没有发生太大变化,PMS 能在 10 min 内把 BPA 完全降解;而 Cl⁻的存在对降解 BPA 呈现一种促进的作用,在 Cl⁻环境下完全降解 BPA 仅需要 5 min;与之相反,HCO₃⁻的存在却是抑制 BPA 的降解,在 HCO₃⁻环境下需要 15 min 才能将 BPA 完全降解。

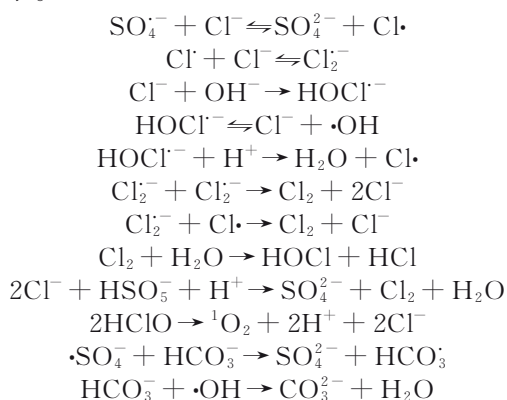


(a)—阴离子环境下 ZnCo₂-Co-O 催化剂对双酚 A 的催化降解效果图;(b)—降解催化效果一级动力学方程拟合图。
(a)—effect diagram of catalytic degradation of bisphenol A by ZnCo₂-Co-O catalyst under different anion;(b)—first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of ZnCo₂-Co-O catalyst in different anionic environment.

图 7 不同阴离子环境下 ZnCo₂-Co-O 催化剂对双酚 A 的催化降解效果图及降解催化效果一级动力学方程拟合图
Figure 7 Catalytic degradation effect of bisphenol A and first order kinetic equation fitting of catalytic degradation effect of ZnCo₂-Co-O catalyst in different anionic environment

从图7(b)一级动力学拟合图可见,在不同阴离子环境下,ZnCo₂-Co-O复合金属氧化物催化剂的活化效果各不相同。在H₂O和SO₄²⁻环境下,二者对ZnCo₂-Co-O复合金属氧化物催化剂的活化效果影响较小,BPA的降解速率分别为0.403 90和0.314 29 min⁻¹;在Cl⁻环境下,BPA的降解速率是空白对照组(H₂O环境下)的3.88倍,高达1.550 09 min⁻¹;在HCO₃⁻环境下,ZnCo₂-Co-O复合金属氧化物催化剂的活化能力受到抑制,BPA的降解速率为0.220 28 min⁻¹。

综上所述,Cl⁻之所以会促进BPA的降解,是因为Cl⁻可以与活化后PMS产生的部分SO₄⁻和•OH等强氧化自由基反应^[29-30,37-38],反应生成的Cl[•]、Cl₂⁻自由基和活性HClO、Cl₂直接降解BPA或直接与BPA反应^[39]。其中,HClO会分解生成非自由基(¹O₂),¹O₂可以选择性地氧化富含电子的化合物(如酚类物质)^[40],对酚类物质具有高降解活性。SO₄²⁻对BPA的降解速率影响不大,主要原因是SO₄²⁻对SO₄⁻和•OH清除作用不高。HCO₃⁻的抑制作用主要体现在BPA的降解过程中,因为溶液中的HCO₃⁻会优先与PMS氧化后产生的SO₄⁻和•OH强氧化基发生不可逆反应,直接消耗了大量能够降解BPA的ROS^[41-42]。不同阴离子环境下,ZnCo₂-Co-O复合金属氧化物催化剂反应体系的催化反应机理过程如下式所示。



3 结论

本文以钴基催化剂Co-Co-O为基础,通过掺杂不同量的锌制备出催化剂ZnCo₂-Co-O、ZnCo-Co-O和Zn-Co-O。研究发现,锌掺杂量的增加在一定程度上不利于PMS的活化,这可归因于钴活性位点的减少。其中,ZnCo₂-Co-O催化剂材料降解性能最好,原因是锌、钴元素协同作用,降解的路径为•OH和¹O₂降解。另外,还通过掺杂Mn/Ni金属元素改变钴基催化剂的结构,以此来研究不同过渡金属元素对催化降解性能的影响。相比NiCo-Co-O材料,

MnCo-Co-O材料作为降解效果较出色的催化剂可产出更多•OH,所以其具有更好的降解性能。对于ZnCo₂-Co-O材料而言,Cl⁻的存在对降解BPA起到促进作用,SO₄²⁻对BPA的降解速率影响不大,而HCO₃⁻则起到一定的抑制作用。

参考文献:

- [1] BHATNAGAR A, ANASTOPOULOS I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 885-902.
- [2] 许文. 双酚A行业发展现状及趋势分析[J]. *化学工业*, 2021, 39(4): 28-36.
- [3] 张贵元. 分子印迹介孔材料的制备及其在蛋白质磷酸化分析中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [4] BARBONETTI A, D'ANDREA S, BERNABÒ N, et al. Editorial: Bisphenols and male reproductive health [J]. *Frontiers in Endocrinology*, 2020, 11:1
- [5] DALLIO M, MASARONE M, ERRICO S, et al. Role of bisphenol A as environmental factor in the promotion of non-alcoholic fatty liver disease: In vitro and clinical study [J]. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, 2018, 47(6): 826-837.
- [6] MCDONOUGH C M, XU H S, GUO T L. Toxicity of bisphenol analogues on the reproductive, nervous, and immune systems, and their relationships to gut microbiome and metabolism: Insights from a multi-species comparison [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2021, 51(4): 283-300.
- [7] LE C, WU J H, LI P, et al. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron [J]. *Water Science and Technology*, 2011, 64(3): 754-759.
- [8] 王海鑫, 吕宗祥, 钟道旭, 等. 过硫酸盐高级氧化技术活化机理的研究进展 [J]. *西部皮革*, 2022, 44(13): 90-93.
- [9] 牛需要. 面向过一硫酸盐活化的纳米多孔金属基材料的结构设计及催化性能与机理研究 [D]. 江门: 五邑大学, 2023.
- [10] 李锋超. 纳米钴锌氧化物活化过一硫酸盐(PMS)降解有机污染物研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [11] CAO Y, WANG Z, HE S, et al. Reinvestigation on high-valent cobalt for the degradation of micropollutants in the Co (II)/peroxymonosulfate system: Roles of Co (III) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(7): 3564-3575.
- [12] WANG S, TAN X, WU Y, et al. Isolating micro/nanoplastics from organic-rich wastewater: Co/PMS outweighs Fenton system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 463: 132840.
- [13] ZHANG H, AN Q, SU Y, et al. Co₃O₄ with

- upshifted d-band center and enlarged specific surface area by single-atom Zr doping for enhanced PMS activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130987.
- [14] ZHANG J, XIE J-F, YANG J C E, et al. Ultra-fast degradation of ciprofloxacin by the peroxymonosulfate activation using a Co/Al-LDH decorated magnetic hydrochar: Structural design, catalytic performance and synergistic effects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146961.
- [15] SUN J, ZHANG D, XIA D, et al. Orange peels biochar doping with Fe-Cu bimetal for PMS activation on the degradation of bisphenol A: A synergy of SO_4^- , OH, $^1\text{O}_2$ and electron transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144832.
- [16] ZHU C, CUN F, FAN Z, et al. Heterogeneous Fe-Co dual-atom catalyst outdistances the homogeneous counterpart for peroxymonosulfate-assisted water decontamination: New surface collision oxidation path and diatomic synergy [J]. *Water Research*, 2023, 241: 120164.
- [17] DUAN P, QI Y, FENG S, et al. Enhanced degradation of clothianidin in peroxymonosulfate/catalyst system via core-shell FeMn@N-C and phosphate surrounding [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118717.
- [18] ZHOU L, LI P, YANG X, et al. Activated peroxymonosulfate with co-doped copper oxide nanomaterials for highly efficient degradation of organic pollutants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124671.
- [19] DING Y, PAN C, PENG X, et al. Deep mineralization of bisphenol A by catalytic peroxymonosulfate activation with nano CuO/Fe₃O₄ with strong Cu-Fe interaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123378.
- [20] LI Z, TANG X, HUANG G, et al. Bismuth MOFs based hierarchical Co₃O₄-Bi₂O₃ composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116825.
- [21] PANG Y, ZHOU J, YANG X, et al. Rationally designed Co₃O₄-SnO₂ activated peroxymonosulfate for the elimination of chloramphenicol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129401.
- [22] ZUO X, NIE J, JIANG B, et al. Direct degradation of methylene blue by unactivated peroxymonosulfate: reaction parameters, kinetics, and mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(50): 75597-75608.
- [23] ORDINOLA A, ÖZARSLAN E, BAI R, et al. Limitations and generalizations of the first order kinetics reaction expression for modeling diffusion-driven exchange: Implications on NMR exchange measurements [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 160(8): 084701.
- [24] REHBEIN M C, HUSMANN S, LECHNER C, et al. Fast and calibration free determination of first order reaction kinetics in API synthesis using in-situ ATR-FTIR [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2018, 126: 95-100.
- [25] LI H, HUANG J, GAO S, et al. Highly effective and recyclable ZnCo₂O₄@NF for peroxymonosulfate activation towards ciprofloxacin degradation: Dual reaction sites and enhanced electron transfer mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 325: 124677.
- [26] LI X L, BAO J, SHADIKE Z, et al. Stabilizing transition metal vacancy induced oxygen redox by Co²⁺/Co³⁺ redox and sodium-site doping for layered cathode materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 22026-22034.
- [27] HE D, LI Y, LYU C, et al. New insights into MnOOH/peroxymonosulfate system for catalytic oxidation of 2,4-dichlorophenol: Morphology dependence and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126961.
- [28] TSONA N T, LIU L, ZHANG X, et al. Competitive formation of HSO₄⁻ and HSO₅⁻ from ion-induced SO₂ oxidation: Implication in atmospheric aerosol formation [J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 253: 118362.
- [29] JING J, PERVEZ M N, SUN P, et al. Highly efficient removal of bisphenol A by a novel Co-doped LaFeO₃ perovskite/PMS system in salinity water [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 801: 149490.
- [30] DAN J, WANG Q, RAO P, et al. Bimetallic oxides with package structure for enhanced degradation of bisphenol a through peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132189.
- [31] LI J, ZHAO S, ZHANG L, et al. Cobalt single atoms embedded in nitrogen-doped graphene for selective oxidation of benzyl alcohol by activated peroxymonosulfate [J]. *Small*, 2021, 17 (16) : 2004579.
- [32] LI M, LI Y W, YU P F, et al. Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130930.
- [33] LIU C, MAO S, SHI M, et al. Peroxymonosulfate activation through 2D/2D Z-scheme CoAl-LDH/BiOBr photocatalyst under visible light for ciprofloxacin degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126613.

- [34] SHI P, SU R, WAN F, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123-124: 265-272.
- [35] LIANG P, ZHANG C, DUAN X, et al. An insight into metal organic framework derived N-doped graphene for the oxidative degradation of persistent contaminants: Formation mechanism and generation of singlet oxygen from peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(2): 315-324.
- [36] ZHOU X, XIE M Y, WANG C Y, et al. Tunable S doping from Co₃O₄ to Co₉S₈ for peroxymonosulfate activation: Distinguished radical/nonradical species and generation pathways [J]. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2021, 282(1), 119605.
- [37] YUAN R, HU L, YU P, et al. Co₃O₄ nanocrystals/3D nitrogen-doped graphene aerogel: A synergistic hybrid for peroxymonosulfate activation toward the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 877-888.
- [38] JING J, CAO C, MA S, et al. Enhanced defect oxygen of LaFeO₃/GO hybrids in promoting persulfate activation for selective and efficient elimination of bisphenol A in food wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126890.
- [39] YU X Y, BAO Z C, BARKER J R. Free radical reactions involving Cl[•], Cl₂^{•-}, and SO₄^{•-} in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing SO₄²⁻ and Cl [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(2): 295-308.
- [40] 李辰轩. 过硫酸盐高级氧化体系中活性物质生成的环境响应机制及污染物降解途径调控方法[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [41] SANCHEZ-POLO M, ABDEL DAIEM M M, OCAMPO-PEREZ R, et al. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO[•], SO₄^{•-} and CO₃^{•-}/HCO₃^{•-} radicals in aqueous phase [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463-464: 423-431.
- [42] DEVI P, DAS U, DALAI A K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 643-657.

Study on the Structure Regulation of TMCo-O Catalyst and the Performance of Activating PMS to Degrade Bisphenol A

QUAN Zhipeng¹, JIANG Mingyu^{1,2}, REN Lantu¹, ZHU Yongjian¹, LIANG Ping¹, CHEN Yeqing^{1*}
(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. School of Chemistry and Materials, Jinan University, Guangzhou 511436, China)

Abstract: With the time developing, the strong accumulation of bisphenol A (BPA) in water resources due to high reliance on plastics, while endangering human health. At present, the advanced oxidation technology of peroxymonosulfate (PMS) activated by transition metal-based catalyst has become an effective method to address BPA. The precursor with metal-organic framework structure was prepared by adjusting the doping ratio of zinc and cobalt elements, and further the zinc-cobalt bimetallic oxide catalyst was synthesized under 500 °C calcination. In addition, MnCo-Co-O and NiCo-Co-O materials were prepared by adjusting the doping of different transition metals. The activation ability of catalyst materials doped with zinc and cobalt, nickel and manganese to PMS was analyzed by the degradation rate of BPA. This work mainly studied the catalytic performance of four kinds of composite metal oxide catalysts with different zinc-cobalt doping ratio, among which the bimetallic oxide ZnCo₂-Co-O doped ratio of 1:2 shows the best catalytic effect, and the optimization of catalytic effect is based on the synergistic effect between zinc and cobalt. The mechanism of catalytic degradation of bisphenol A was studied. Hydroxyl radical (•OH) and singlet oxygen (¹O₂) were used as the main degradation paths to achieve efficient removal of organic pollutants in water. Finally, the catalytic performance of ZnCo₂-Co-O bimetallic oxide catalysts in different anionic environments was studied. The presence of Cl⁻ accelerates the formation of strong oxidizing groups, no significant effect to catalytic performance by adding SO₄²⁻, and CO₃²⁻ shows irreversible reaction with strong oxidizing groups to reduce the catalytic rate of the system. This work provides a new modification strategy, which is of great significance for the development of highly efficient PMS catalyst.

Keywords: bisphenol A; advanced oxidation; peroxymonosulfate; cobalt-based catalyst; ZnCo-based bimetallic oxide; synergistic effect; hydroxyl radical; singlet oxygen