

氮氯共掺杂多孔碳活化过一硫酸盐降解苯酚的性能及机理研究

李小娟 叶梓瑜 谢书涵 王永净 王永好

吕源财 林春香*

(福州大学 环境与安全工程学院 福州 350108)

摘要 杂原子共掺杂碳材料在过硫酸盐活化领域具有广阔的应用前景。本工作通过两步煅烧法合成了氮氯共掺杂 ZIF-8 衍生多孔碳材料(NCIC), 并以苯酚为目标污染物, 考察其活化过一硫酸盐(PMS)的催化性能, 结果表明, 30 min 内, 0.04 g/L NCIC900 活化 0.3 g/L PMS 可去除水中 97.7%的苯酚(50 mg/L), 且总有机碳去除率可达 72.4%; NCIC900/PMS 体系具备优异的酸碱耐受性(pH=3~9)和抗干扰能力, 无机阴离子和腐植酸对其影响较小, 且该体系还可有效去除水中的染料、抗生素、酚类及农药等有机污染物; 循环实验结果表明, NCIC900 在重复使用 4 次后其苯酚去除率可达 72.1%; 猝灭实验、电子顺磁共振和电化学分析表明 $^1\text{O}_2$ 和表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是导致苯酚降解的主要活性物种, 而 NCIC900 中的石墨 N、C—Cl 是产生 $^1\text{O}_2$ 和表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的关键活性位点。

关键词 过一硫酸盐; 金属有机骨架材料; 共掺杂; 表面结合自由基; 单线态氧

Study on Performance and Mechanism of Phenol Degradation through Peroxymonosulfate Activation by Nitrogen/Chlorine Co-doped Porous Carbon Materials

Li, Xiaojuan Ye, Ziyu Xie, Shuhan Wang, Yongjing Wang, Yonghao
Lv, Yuancai Lin, Chunxiang*

(College of Environment & Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Heteroatomic co-doped carbon materials have broad application prospect in the field of persulfate-based advanced oxidation processes. In this paper, nitrogen and chlorine co-doped ZIF-8 derived porous carbon materials (NCIC) were synthesized by a two-step pyrolysis method, as follows: 1.5 g ZIF-8 was transferred to a quartz boat, calcined for 6 h at 800 °C with a heating rate of 5 °C/min in a N_2 atmosphere, and cool naturally to room temperature; the black carbon material obtained was further treated with 0.5 mol/L HCl for 24 h to remove the residual Zn and then dried in a 60 °C oven to acquire N-doped porous carbon (NC); subsequently, 1.2 g NH_4Cl was uniformly dissolved in 20 mL ultrapure water, and 0.15 g of the synthesized NC was added; after stirring and reaction for 5 h, the mixture was placed in a 60 °C oven to dry overnight; the dried sample was ground to a uniform powder and then calcined for 2 h at 700, 800, 900 or 1000 °C in a N_2 atmosphere to obtain NCICX, in which the “X” represents the secondary calcination temperature (°C). Additionally, NC900 was obtained by calcination of NC at 900 °C in the same way without any modification. The composition and structure of all carbon materials were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman, BET and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Phenol was employed as a targeted contaminant to explore the performance of NCICX on PMS activation, and the results showed NCIC900 exhibited excellent catalytic performance with 97.7% of phenol and 72.4% of total organic carbon (TOC) removal in 30 min. NCIC900/PMS system presented excellent acid-base tolerance and anti-interference ability, which can effectively remove phenol over a broad pH range (pH=3~9) or under the interference of various anions (NO_3^- , Cl^- , H_2PO_4^- , HCO_3^-) and humic acid (HA). Moreover, the NCIC900/PMS system performed outstanding feasibility in the removal of dyes, antibiotics, phenols, pesticide and purification of actual contaminated water samples. Cyclic experiments showed that NCIC900 had good stability and could remove 72.1% of phenol after repeated use for 4 times. Quenching experiments, electron paramagnetic resonance and electrochemical analysis indicated that $^1\text{O}_2$ and surface-bound $\text{SO}_4^{\cdot-}$ were the main active species for phenol degradation, and the graphite N, C—Cl of NCIC900 were the key active sites for generating of $^1\text{O}_2$ and surface-bound $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Keywords peroxymonosulfate; metal-organic frameworks; co-doped; surface-bound radical; singlet oxygen

* E-mail: lcx2010@fzu.edu.cn

Received May 16, 2022; published August 11, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51908132) and Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Nos. 2022J01108, 2020J01506, 2020Y0016).

项目受国家自然科学基金(No. 51908132)和福建省自然科学基金(Nos. 2022J01108, 2020J01506, 2020Y0016)资助。

1 引言

过硫酸盐氧化技术是一类新型高级氧化技术, 该技术通过活化过硫酸盐产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)或单线态氧($^1\text{O}_2$)等具有强氧化性的活性基团作用于污染物使其完全矿化或转化成低毒、易生物降解的小分子物质, 具有快速、选择性广和反应彻底等优势^[1], 目前已被广泛运用于各类印染、医疗、农药、造纸、垃圾渗滤液等有机废水的处理^[2]. 过硫酸盐包括过一硫酸盐(PMS, HSO_5^-)和过二硫酸盐(PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 然而过硫酸盐的直接氧化能力较弱, 为达到更高效的污染物去除效果, 有必要对其进行活化处理. 近年来, 无金属碳材料如活性炭、碳纳米管、石墨烯、金属有机骨架材料(Metal-organic frameworks, 简称 MOFs)衍生碳材料等因具有比表面积大、导电性强和环境友好等优势已被广泛研究用于活化过硫酸盐处理难降解有机污染物^[3]. 以碳材料作为新型过硫酸盐活化剂可避免传统的外部能量活化(如光、热、超声、碱活化等)和过渡金属活化面临的设备要求苛刻、能量需求大和金属离子浸出造成二次污染等重大缺陷, 故无金属碳材料活化在过硫酸盐氧化领域具有良好的应用前景.

研究表明, 在碳材料基体中引入杂原子如氮(N)、硼(B)、硫(S)、磷(P)等可以显著提高碳材料的催化性能^[4]. Luo 等^[5]通过一步煅烧含氮 ZIF-8 前驱体和 NaCl 的混合物得到 N 掺杂碳材料(ZCN), 结果发现, NaCl 的辅助热解显著提高了碳材料的表面缺陷度和 N 含量, 有效增强了 ZCN 的催化活性; 在 0.1 g/L 催化剂、0.2 g/L PS 条件下, 罗丹明 B (20 mg/L)的降解率可达到 96% (10 min). Xie 等^[6]以 ZIF-67 为含 N 前驱体、 H_3BO_3 为 B 掺杂源通过两步煅烧法合成了 B、N 共掺杂多孔碳材料(B-NC), 结果发现 B-NC 在 60 min 内可吸附 55% 的四环素, 在加入 PMS 后, 四环素的去除率可提高至 94%; B-NC 的高吸附和催化性能归因于 B 的掺杂增加了碳材料的微孔结构, 同时引入了路易斯酸性位点, 其与 N 之间的协同

作用促进了碳材料的表面电子传递的发生.

与常见的 N、B、S、P 等掺杂元素相比, 卤素元素(Cl、Br、I)掺杂碳材料的研究相对较少, 并且其应用多集中在电化学和光催化领域^[7-8], 在活化过硫酸盐降解污染物方面的研究鲜有报道. 卤素的电负性较强, 具有强大的吸电子能力. Wu 等^[9]研究发现将咪唑鎓盐功能化的钴基金属有机框架(Br^-)Etim-UiO-66 高温煅烧后得到的氮/卤素双掺杂多孔纳米碳材料(BrNC-800)具有优异的氧还原反应催化性能, 这归因于其高比表面积和分级多孔结构为反应提供了丰富的活性位点, 同时强电负性的 Br 的引入可以改善相邻碳的电子结构, 使其具有更高的正电荷密度, 从而增强了材料的电子传递性能. 故卤素掺杂 MOFs 衍生碳材料具备高比表面积、多孔结构以及良好的电子传递性能, 是极具有潜力的过硫酸盐催化材料. 本工作以氯化铵作为外加 Cl 源, 通过两步煅烧法, 对 ZIF-8 进行修饰得到氮氯共掺杂多孔碳材料(NCICX, 其中 X 代表第二次煅烧的温度值($^\circ\text{C}$), $X=700$ 、800、900、1000), 并以苯酚为目标污染物, 考察 NCICX 的催化活性、稳定性和适用性.

2 结果与讨论

2.1 NCICX 催化活性初步研究

利用高效液相色谱分析仪对 NCICX 活化 PMS 降解苯酚的性能做初步研究. 从图 1(a)可以看到, PMS 单独存在时对苯酚的作用基本可忽略. 当同时添加 NCIC900 和 PMS 时, 30 min 内苯酚的降解率迅速提升至 97.7%, 该值远高于 NC/PMS (19.3%)和 NC900/PMS (50.7%)体系, 表明 N 和 Cl 共掺杂可以较大程度地提升 NC 活化 PMS 降解苯酚的性能. 当体系中只存在 NCIC900 时仍然可以去除约 8.6% 的苯酚, 这归因于 NCIC900 的吸附作用.

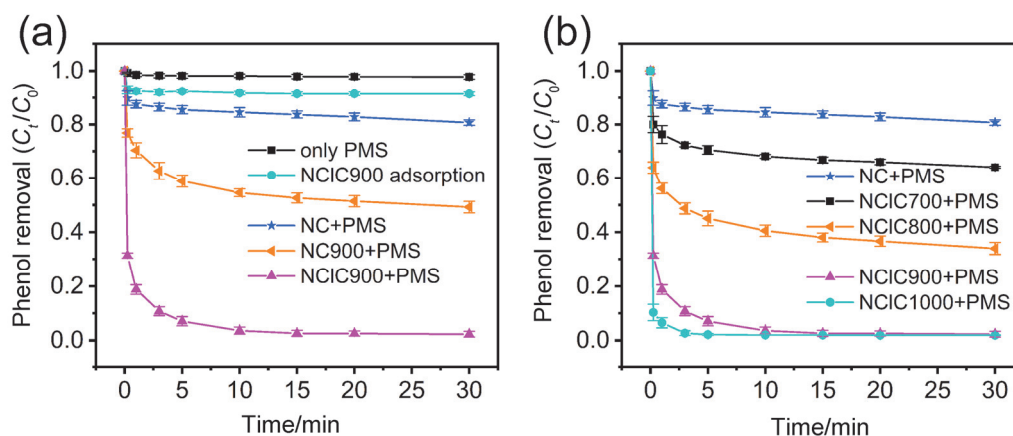


图1 NCICX/PMS 体系降解苯酚效果图

Figure 1 Degradation efficiency of phenol by NCICX/PMS system

Reaction conditions: [catalyst]=0.04 g/L; [PMS]=0.3 g/L; [phenol]=50 mg/L; pH=7.0

在掺杂过程中, 煅烧温度是影响催化剂结构和性能的重要因素之一. 不同煅烧温度下合成的 NCIC 活化 PMS 降解苯酚的性能见图 1(b). NCIC700、NCIC800、NCIC900 和 NCIC1000 活化 PMS 在 30 min 内对苯酚的去除率分别为 36.0%、66.0%、97.7%和 98.0%, 表明较高的煅烧温度能够显著地提高碳材料的催化性能, 这可能与温度升高导致材料的结构和组成发生一定的变化有关. 另外, NCIC900 和 NCIC1000 均展示出优异的污染物降解性能, 综合考虑能耗及成本因素, 接下来的研究主要针对 NCIC900 作深入的分析, 以探讨氮氯共掺杂 ZIF-8 衍生多孔碳材料活化过硫酸盐降解污染物的性能与机制.

2.2 NCICX 表征结果

采用场发射双束扫描电子显微镜(FESEM)对碳材料的形貌特征进行表征. 从 FESEM 图像可以看出 ZIF-8 前驱体表面较为光滑, 尺寸在 262 nm 左右(图 2(a)). ZIF-8 衍生碳材料(NC 及 NCICX)均较为完整地保持了 ZIF-8 的菱形十二面体构型, 但碳材料的表面也变得较为粗糙(图 2(b)~2(e)). 同时, 由于高温热解损失了部分含氧官能团以及绝大部分的金属锌物种, NC 的尺寸产生了一定收缩(约 194 nm), 并且经二次煅烧后得到的 NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 尺寸进一步减小, 分别为 188、166 和 146 nm 左右. 透射电子显微镜(TEM)图像再次证实 NCIC900 具有完整的菱形十二面体结构(图 2(f)), 且其元素映射图(2(g)~2(j))显示 NCIC900 表面的 C、N、O 和 Cl 元素分布较为均匀, 表明 N、Cl 元素已成功进入碳材料结构中. 总体而言, Cl 的掺杂对材料的形貌影响较小.

从图 3(a)的 X 射线衍射(XRD)谱图可以观察到所有碳材料在 $2\theta=26.60^\circ$ 处有一个较宽的衍射峰, 该峰对应石墨碳的(002)晶面^[10], 表明存在 sp^2 杂化碳结构. 并且随着 Cl 的掺杂以及二次煅烧温度的升高, 该衍射峰的峰宽逐渐增大, 根据谢乐公式 $D=K\lambda/B\cos\theta$ (D 为晶粒尺寸, θ 为衍射角, λ 为衍射波长, K 为谢乐常数, B 为衍射

峰的半高宽度)可推测材料的晶体尺寸有逐渐减小的趋势.

图 3(b)是材料的 Raman 光谱图, 可以看到 NC 和 NCICX 在 1325 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处各具有一个明显的特征峰, 分别对应碳材料的 D 峰和 G 峰. 其中, D 峰代表缺陷边缘、 sp^3 杂化碳或由于杂原子掺杂引起的结构缺陷, 而 G 峰则与 sp^2 石墨碳的平面振动有关^[11-12]. 通过 D 峰和 G 峰的强度比值(I_D/I_G)可以确定碳材料的表面缺陷或石墨化程度. 计算得到 NCIC700、NCIC800、NCIC900 的 I_D/I_G 值分别为 1.205、1.140 和 1.131, 表明碳化温度越高, 材料的缺陷程度/无序性越低, 即高温有利于提高碳材料的石墨化程度. 通常情况下, 石墨化程度越高意味着电子传递阻力越小, 越有利于材料表面电子转移的发生^[13].

通过测定 N_2 吸脱附曲线得到材料的比表面积(SSA)、总孔容(TPV)和平均孔径(APS)信息, 见图 3(c)和 3(d)和表 1. 所有碳材料的吸脱附曲线均接近于 I 型等温线模型, 表明煅烧产生的碳材料存在微孔结构, 另外孔径分布曲线显示碳材料还存在一定的介孔结构. NCIC900 的 SSA ($2259.60\text{ m}^2/\text{g}$)远大于 NC900 ($1418.02\text{ m}^2/\text{g}$)和 NC ($1060.82\text{ m}^2/\text{g}$), NCIC900 的 TPV、微孔和介孔容积也明显大于其他材料而 APS 有所降低, 表明 NH_4Cl 的掺杂和二次煅烧均有利于提高材料的比表面积、孔容积和孔隙分布. 有研究表明, NH_4Cl 用作掺杂源的同时在高温分解过程中会生成 NH_3 来作为气体模板从而为材料创造更多的多孔结构^[14], 这些多孔结构和 Cl 的掺杂均可作为反应提供丰富的活性位点. 同时, 由表 1 可知, 随着煅烧温度的提升, 材料的比表面积和孔容积也明显增加, NCIC900、NCIC800、NCIC700 的 SSA 大小分别为 2259.60、1530.69 和 $1101.09\text{ m}^2/\text{g}$, 且 TPV 分布为 NCIC900 ($0.84\text{ cm}^3/\text{g}$)>NCIC800 ($0.42\text{ cm}^3/\text{g}$)>NCIC700 ($0.24\text{ cm}^3/\text{g}$). 这可能是因为温度的升高导致材料在热解过程中生成了较多的挥发性气体, 从而导致更多微孔和介孔结构的生成.

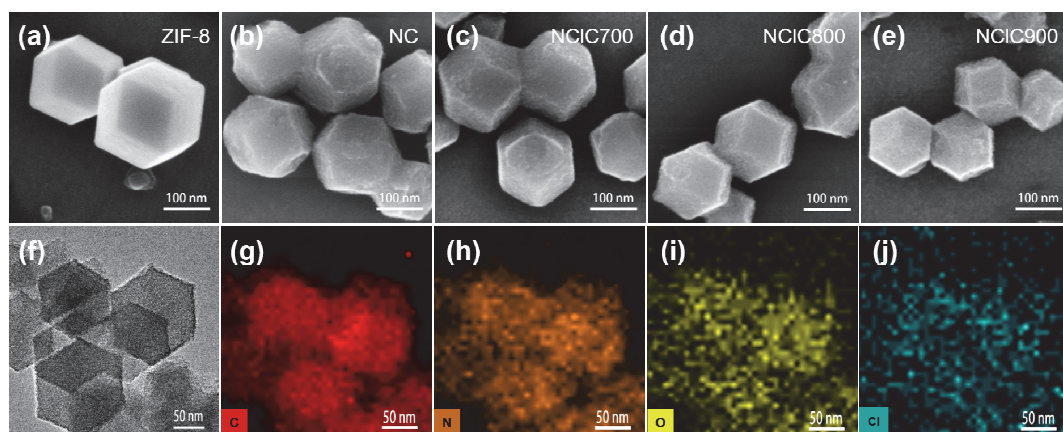


图 2 (a) ZIF-8、(b) NC 和(c~e) NCICX 的 FESEM 图; (f) NCIC900 的 TEM 图; (g~j) NCIC900 的元素映射图

Figure 2 FESEM images of (a) ZIF-8, (b) NC and (c~e) NCICX; (f) TEM image and (g~j) element mapping of NCIC900

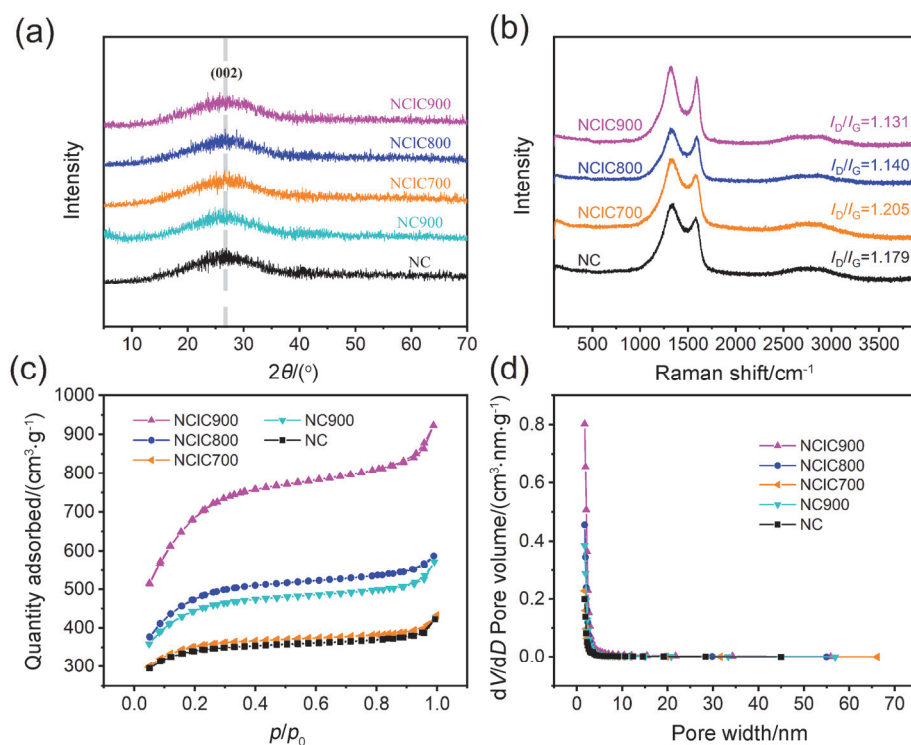


图3 NC、NC900 和 NCICX 的(a) XRD 谱图; (b) Raman 光谱图; (c) N₂ 吸脱附曲线; (d) 孔径分布图

Figure 3 (a) XRD patterns; (b) Raman spectra; (c) N₂ adsorption and desorption curves and (d) pore size distribution of NC, NC900 and NCICX

表1 NC、NC900 和 NCICX 的结构参数

Table 1 Structural parameters of NC, NC900 and NCICX

Sample	SSA ^a / (m ² ·g ⁻¹)	TPV ^b / (cm ³ ·g ⁻¹)	APS ^b / nm	V _{micro} ^c / (cm ³ ·g ⁻¹)	V _{meso} ^c / (cm ³ ·g ⁻¹)
NC	1060.82	0.23	3.76	0.06	0.17
NC900	1418.02	0.40	3.27	0.12	0.28
NCIC700	1101.09	0.24	3.49	0.07	0.13
NCIC800	1530.69	0.42	2.86	0.14	0.28
NCIC900	2259.60	0.84	2.96	0.25	0.59

^a 比表面积(SSA)采用 BET 法计算; ^b 总孔容积(TPV)和平均孔径(APS)采用脱附枝数据进行计算; ^c 根据 BJH 脱附累积孔容积计算不同孔径范围的孔容积。

X 射线光电子能谱(XPS)用于分析碳材料表面的元素组成、含量和化学状态分布。由图 4(a)的 XPS 总谱图可知所有碳材料结构中包含了 C、N、O 和一定水平的 Zn 元素,随着二次煅烧温度的提升,Zn 的含量逐渐降低,表明 Zn 物种在高温下进一步受热挥发,有利于碳材料内部孔隙结构以及表面缺陷的产生。对其进行 NH₄Cl 改性后,在结合能 199 eV 附近还出现了强度较小的 Cl 2p 特征峰,表明 Cl 的成功掺杂。表 2 为碳材料的元素分布情况。可以看出,在 NC、NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 中,C 的比例逐渐增加,而 N 的总含量则表现出相反的趋势;NC900 的 C、N 含量则介于 NCIC800 和 NCIC900 之间。与其它碳材料相比,NCIC900 所拥有的 O 含量最低,表明高温有利于材料表面含氧官能团的丧失。随着煅烧温度的提升,NCICX 的 C=O 含量先下

降后上升,Cl 的含量则先上升后下降,NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 中的 Cl 含量分别为 1.53 at%、2.31 at%和 1.10 at%。

图 4(b)和 4(c)分别是 NCIC900 的 C 1s 和 N 1s 高分辨谱图。经过分峰拟合之后,C 1s 的 XPS 谱图被分成 5 个峰,分别对应的 C 物种为 C—C (284.8 eV)、C—O/C—N/C=N/C—Cl (285.80 eV)、C=O (287.20 eV)、N=C—O (289.20 eV)和 π - π^* 共轭卫星峰(291.20 eV)^[15-16]。NCIC900 的 N 1s 高分辨谱图包含了 4 种 N 构型,分别为吡啶 N (398.3 eV)、吡咯 N (399.60 eV)、石墨 N (400.90 eV)和氧化 N (403.50 eV)^[17-18]。从表 2 可以看出,NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 中的吡啶 N 和吡咯 N 比例单调下降而石墨 N 比例逐渐升高。已有研究表明,温度的升高有利于其它形式的 N 物种向石墨 N 转化^[19],提高材料的电子传导性能。NCICX 中 Cl 2p 的拟合分布见图 4(d),Cl 2p 被分成两组特征峰,其中,位于 200.0 eV (2p_{3/2})和 201.6 eV (2p_{1/2})的两个特征峰对应 C—Cl 结构,而在 198.1 eV (2p_{3/2})和 199.7 eV (2p_{1/2})较低的结合能位置出现的双峰对应离子态 Cl (Cl⁻)^[20-21];拟合结果发现,NCICX 中 Cl⁻比例随着煅烧温度的升高而下降(NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 分别为 69.27 at%、62.85 at%和 47.81 at%)而 C—Cl 比例则随之升高,NCIC900 具有最高比例的 C—Cl 含量(52.19 at%)。该现象表明温度升高有利于 Cl 与 C 相结合。

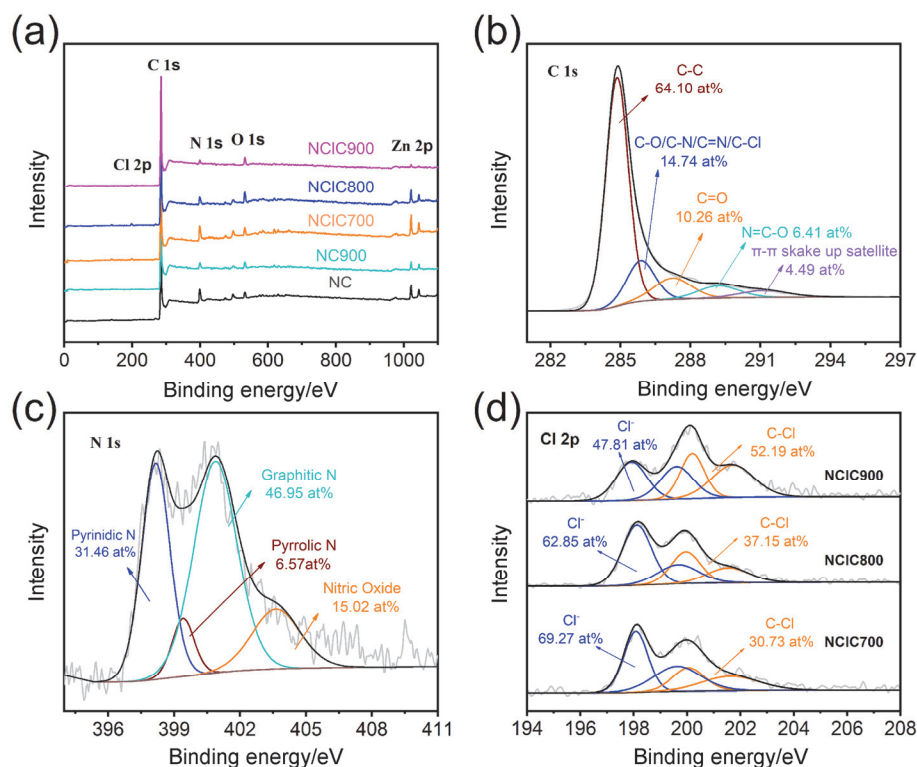


图4 (a) NC、NC900 和 NCICX 的 XPS 总谱图; NCIC900 的 (b) C1s 和 (c) N1s 高分辨率谱图; (d) NCICX 的 Cl2p 高分辨率谱图

Figure 4 (a) The XPS surveys of NC, NC900 and NCICX; the high-resolution (b) C1s and (c) N1s spectra of NCIC900; (d) the high-resolution Cl2p spectra of NCICX

表2 NC、NC900 和 NCICX 中 C、N、O、Cl、Zn 和 C=O 以及不同类型 N 物种的比例(at%)

Table 2 Proportion of C, O, N, Cl, Zn atoms, C=O and various N species in NC, NC900 and NCICX (at%)

Sample	C	N	O	Cl	Zn	C=O	吡啶 N	吡咯 N	石墨 N	氧化 N
NC	64.00	15.05	6.87	—	14.08	12.43	32.89	26.32	27.63	13.16
NC900	77.85	7.15	7.55	—	7.45	11.51	36.21	5.17	43.10	15.52
NCIC700	62.94	12.36	7.51	1.53	15.66	11.73	46.51	13.49	28.84	11.16
NCIC800	68.57	8.35	10.36	2.31	10.41	8.39	42.73	10.26	34.62	12.39
NCIC900	83.59	4.33	7.09	1.10	3.59	10.26	31.46	6.57	46.95	15.02

2.3 NCICX/PMS 体系性能研究

2.3.1 NCIC900/PMS 体系降解苯酚条件优化

本文 2.1 节已对 NCICX 活化 PMS 降解苯酚的性能做了初步研究. 鉴于 NCIC900 优异的结构特征和 PMS 活化性能, 选其为研究对象, 对影响 NCICX/PMS 体系降解污染物的因素包括催化剂浓度、PMS 投加量、初始溶液 pH 值(pH_0)进行分析, 结果如图 S1(见支持信息)所示.

催化剂投加量对 NCIC900/PMS 体系降解苯酚性能的影响见图 S1(a)(见支持信息). 当 NCIC900 投加量从 0.03 g/L 增加到 0.04 g/L 时, 苯酚去除率从 78.2% 提升至 97.7%, 降解性能得到较大的改善, 这归功于增加的 NCIC900 为活化 PMS 降解苯酚提供了更多的活性位点; 将 NCIC900 继续增加至 0.05 g/L 或 0.06 g/L 时, 苯酚的降解速率在 10 min 进一步提升, 但最终的去除率与投加量为 0.04 g/L 时相当. PMS 投加量对苯酚去除率的影响呈现出与催化剂相似的趋势(图 S1(b), 见支持信息). 当

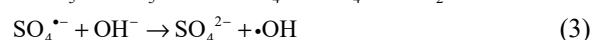
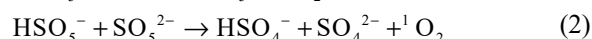
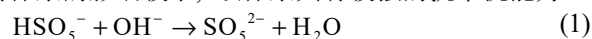
PMS 为 0.2 g/L 时, 只有 75.3% 的苯酚被降解, 较低的苯酚去除率可归因于低浓度的氧化剂不足以提供所需数量的活性组分. 当 PMS 投加浓度增加至 0.3 g/L 时, 苯酚去除率迅速提高至 97.9%, 进一步提升其浓度至 0.4 g/L 和 0.5 g/L 时, 苯酚的降解速率仅得到少量的提升. 考察了 pH_0 在 3~11 范围内 NCIC900/PMS 体系对苯酚的去除效果. 如图 S1(c)(见支持信息)所示, NCIC900/PMS 在中、酸性条件下具有较优异的苯酚去除效率, 当 pH_0 提高至 9 和 11 时, 苯酚去除率分别降低到 88.1% 和 70.1%, 表明碱性环境不利于 NCIC900/PMS 体系去除污染物. 为了研究 NCIC900/PMS 在碱性环境下活性降低的原因, 测量了 pH 在 3、5、7、9、11 以及未调控状态 ($pH=6.8$) 下 NCIC900 的 Zeta 电位, 得到 NCIC900 的零电位点为 6.9(图 S1(d), 见支持信息). 当 $pH>6.9$ 时, NCIC900 表面带负电荷. 已知 PMS 在 $pH<6$ 或 $pH=12$ 时保持稳定, 其解离常数 pK_a 为 9.4^[22], 故当 $pH>9.4$ 时, 一方面 PMS 以离子形式存在, 会与带负电荷的

NCIC900 发生静电排斥作用从而导致苯酚去除率下降; 另一方面, 在碱性环境下, 部分 HSO_5^- 将转化为 SO_5^{2-} (公式(1)), 并且 SO_5^{2-} 可消耗 HSO_5^- 生成 $^1\text{O}_2$ (公式(2)), 同时该体系中可能存在的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会进一步向 $\cdot\text{OH}$ 转化 (公式(3)). 由此可知, 碱性条件可显著改变 NCIC900/PMS 体系中活性氧的生成与分布, 进而影响有机污染物的去除. 总的来说, NCIC900/PMS 体系在 $\text{pH}=3\sim9$ 范围内具有较好的适用性. 在保证活性和考虑成本因素的基础上, 确定 NCIC900/PMS 体系的最佳反应条件为: 0.04 g/L NCIC900 和 0.3 g/L PMS, 且 pH 为自然状态(接近中性).

2.3.2 NCIC900/PMS 体系稳定性和适用性研究

天然水体中广泛分布了大量无机阴离子和由于动植物生长代谢、死亡腐解产生的天然有机物(Natural organic matters, NOMs), 此类物质会与自由基发生反应, 对基于自由基氧化的高级氧化处理工艺产生一定的干扰. 本工作考察了硝酸根离子(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、磷酸二氢根离子(H_2PO_4^-)、碳酸氢根离子(HCO_3^-)和腐植酸(HA)对 NCIC900/PMS/苯酚体系的影响. 如图 5(a)所示, 当体系中存在 20 mmol/L 的 NO_3^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^- 时, 30 min 内的苯酚去除率分别为 96.8%、95.2%和 96.9%, 表明 NCIC900/PMS/苯酚体系几乎不受 NO_3^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^- 的影响. 与之不同的是, 20 mmol/L 的 HCO_3^- 对苯酚的降解产生了较明显的消极作用, 使苯酚的去除率下降至 88.0%, 该现象与 HCO_3^- 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭作用有

关, 如公式(4)和(5)所示, HCO_3^- 可与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力较弱的 $\text{HCO}_3^{\cdot}$ 从而降低反应速率^[23]. HA 是一种典型的天然有机质, 其结构中包含了丰富的酚羟基和羧基, 容易吸附在催化剂表面使其活性位点被覆盖, 同时 HA 的富电子位点容易吸引 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 与目标污染物竞争活性组分^[24-25]. 图 5(b)为不同浓度 HA 作用下 NCIC900/PMS 体系中的苯酚去除效果图. 由图可知, 在 10、20 和 30 mg/L HA 作用下, 苯酚的去除率分别为 92.0%、91.4%和 90.4%, 表明不同浓度的 HA 对苯酚去除的影响差别不大, NCIC900/PMS/苯酚体系受 HA 影响程度较低. 总体而言, 阴离子和 HA 对 NCIC900/PMS/苯酚体系的影响较小, 该体系具有较强的抗干扰能力.



以不同天然水环境为背景、不同污染物为降解目标进一步对 NCIC900/PMS 体系的适用性进行评价. 如图 5(c)所示, 以自来水、河流水、湖泊水代替超纯水时, 苯酚去除效果变化不大, 去除率可分别达到 96.7%、96.6%和 92.6%. 表明 NCIC900/PMS 适用于各种天然水环境下的有机物去除. 同时, 图 5(d)显示 NCIC900 活化 PMS 降解 70 mg/L 罗丹明 B、50 mg/L 四环素和双酚 A 以及

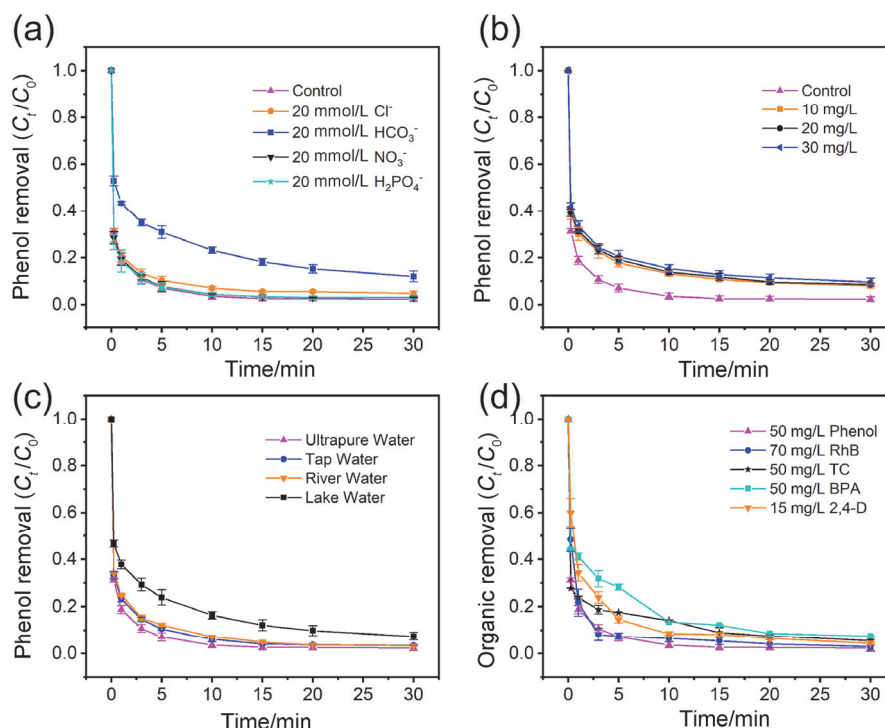


图 5 (a)不同阴离子和(b) HA 对苯酚降解的影响; NCIC900/PMS 体系对(c)不同水体中的苯酚和(d)不同有机污染物的去除

Figure 5 Effect of (a) various anions and (b) HA on the removal of phenol in the NCIC900/PMS system; (c) the removal of phenol in different water bodies and (d) various organic pollutants degradation in the NCIC900/PMS system

Reaction conditions: [catalyst]=0.04 g/L; [PMS]=0.3 g/L; [phenol]=50 mg/L; $\text{pH}=7.0$

15 mg/L 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)时, 30 min 内的去除率可分别达到 97.1%、94.6%、92.5%和 95.6%. 该结果表明 NCIC900/PMS 体系对染料、抗生素、酚类、农药等物质的去除均有较强的适用性.

2.4 三维荧光光谱和总有机碳(TOC)分析

通过三维荧光光谱测试(EEM)得到待测样品的荧光强度变化信息, 对 NCIC900/PMS 体系中苯酚的降解程度进行分析. 如图 6(a)所示, 初始溶液光谱图的荧光中心位于区域I ($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=270/300$ nm)和区域II ($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=270/325$ nm), 对应苯酚的共轭 π 电子结构. 随着氧化反应的进行, 两处的荧光强度迅速减弱, 并在以 $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=265/360$ nm 为中心的区域III出现了另一大面积的荧光分布(图 6(b)~6(d)). 荧光的位置变换和强度变化意味着苯酚在 NCIC900/PMS 体系的氧化作用下逐渐分解成小分子中间产物. 图 S2(见支持信息)显示, NCIC900 活化 PMS 在去除了 97.7%苯酚的同时, TOC 去除率可达到 72.4%, 该值高于大多数已有的研究体系(表 S1, 见支持信息), 表明 NCIC900/PMS 体系具有优异的催化活性和污染物矿化能力.

2.5 中间产物分析及毒性评估

2.5.1 苯酚降解中间产物鉴定

采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对苯酚降解的中间产物进行鉴定. 图 S3(见支持信息)是 NCIC900/PMS/苯酚体系反应了 0、0.25、10 和 30 min 时水样的气相色谱图. 可以看到, 原始水样在出峰时间为 7.22 min 处出现了一个较高强度的色谱峰, 对应苯酚结构.

当降解反应开始后, 该色谱峰的强度逐渐降低, 并在反应 30 min 后消失, 表明此时的苯酚已被完全降解, 与活性研究结果一致(图 1). 同时, 随着反应的进行, 可以发现在 6.20 min 和 10.71 min 处出现了新的色谱峰, 说明苯酚降解后生成了新的物质.

通过质谱分析来进一步确定新物质的结构. 根据图 S4(见支持信息)的质谱分析结果, 苯酚(离子碎片: $m/z=94$ 、66、55)降解产生的中间产物主要包括对苯醌(离子碎片: $m/z=108$ 、82、54)、对苯二酚(离子碎片: $m/z=110$ 、81、55)和邻苯二酚(离子碎片: $m/z=110$ 、82、55), 详细化学结构见表 S2(见支持信息). 可以看到, 反应 0 min 时(图 S4(a), 见支持信息), 质谱图上只能看到苯酚的离子峰, 随着反应的进行该离子峰强度逐渐减弱(图 S4(b)~d), 见支持信息), 同时该过程中还伴随着中间产物离子峰的出现和强度变化. 对苯醌的离子峰强度随着苯酚的降解逐渐增强, 但相对苯酚及其他产物而言其含量较低. 对苯二酚和邻苯二酚的离子峰强度逐渐下降, 但其含量在苯酚完全降解后依然保持一定水平. 以上分析结果表明苯酚在 30 min 内接近全部分解, 但部分中间产物未矿化完全, 与 TOC 测试结果保持一致. 结合 GC-MS 分析和已有的研究报告^[26-27], 得出 NCIC900/PMS 体系中苯酚的降解路径, 如图 7(a)所示. 苯酚在活性氧的作用下首先被羟基化形成对苯二酚、邻苯二酚和对苯醌等中间产物, 接着苯环断裂生成富马酸和顺丁烯二酸并进一步被氧化产生甲酸、乙二酸等小分子羧酸结构, 最终这些小分子酸被矿化成二氧化碳和水.

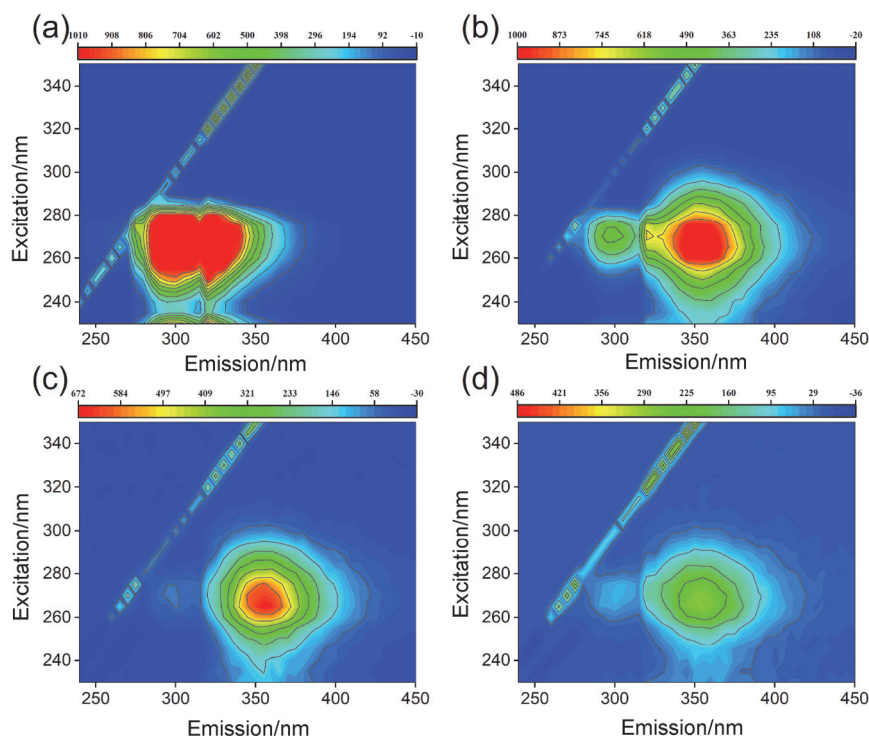


图 6 NCIC900/PMS/苯酚体系反应(a) 0 min、(b) 1 min、(c) 10 min 和(d) 30 min 时水样的 EEM 图

Figure 6 EEM diagrams of samples in NCIC900/PMS/Phenol system at (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 10 min and (d) 30 min

2.5.2 毒性评估

采用大肠杆菌毒性试验研究了 NCIC900/PMS/苯酚体系的实际毒性. 从图 7(b)中可以看出, 在原始的苯酚溶液中, 大肠杆菌的存活率仅为 17.0%, 而在 NCIC900/PMS 体系氧化处理苯酚 30 min 后, 大肠杆菌的存活率提高到了 56.5%, 说明降解开始后, 反应体系的生物毒性有所降低. 但由于部分中间产物的矿化不完全, 虽然苯酚已接近完全降解, 仍然有部分大肠杆菌的活性受到抑制.

2.6 NCIC900/PMS 体系的活性物种及机理分析

2.6.1 活性物种分析

自由基猝灭实验用于鉴定体系中存在的活性氧物种(ROS). 以甲醇(MeOH)作为溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的共

同猝灭剂, 叔丁醇(TBA)作为溶液中以及催化剂表面结合 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂来研究体系内自由基的作用. 如图 8(a)所示, 当向体系中加入 50 mmol/L 的甲醇和 TBA 时, 苯酚的去除率仅发生轻微的下降, 分别从 97.7% 下降至 95.1% 和 96.4%; 当二者的投加量提高至 2000 mmol/L 时, 甲醇对体系的影响基本不变, 高浓度的 TBA 则使苯酚的去除率继续下降至 92.0%, 该现象表明 NCIC900/PMS 体系中存在少量 $\cdot\text{OH}$ 的作用, 而溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对苯酚的降解基本不产生影响. 碘化钾(KI)被研究用作表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂^[28-29], 图 8(a)显示, 20 mmol/L KI 使苯酚的去除率下降至 36.5%, 该抑制效果远高于高浓度的 TBA, 表明催化剂表面结合的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是 NCIC900/PMS 体系中的重要活性物质.

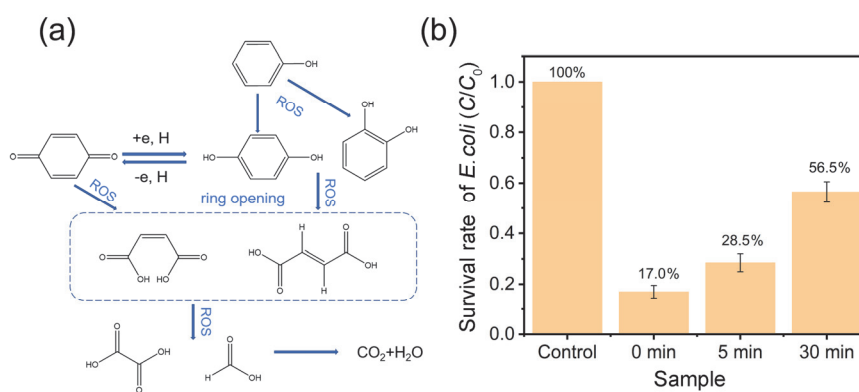


图 7 NCIC900/PMS 体系中(a)苯酚可能的降解路径和(b)不同水样培养下的大肠杆菌存活率

Figure 7 (a) Possible oxidation pathway of phenol; (b) survival rate of *E. coli* cultured in different samples of NCIC900/PMS system

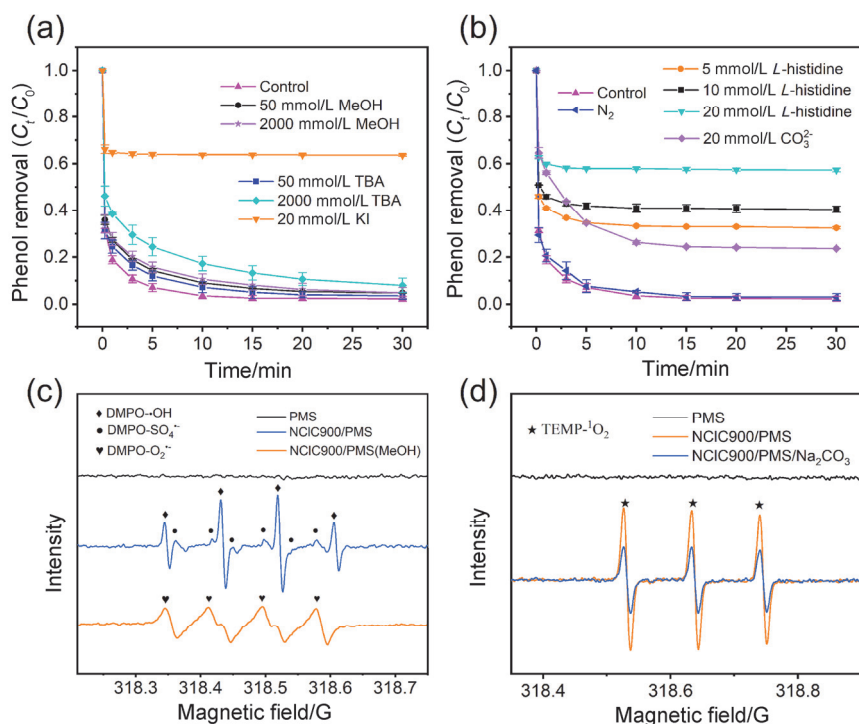


图 8 (a, b)不同猝灭剂对 NCIC900/PMS 体系去除苯酚的影响; (c, d)不同体系的 EPR 波谱图

Figure 8 (a, b) The effect of different quenchers on phenol removal in NCIC900/PMS system; (c, d) EPR spectra of different systems

L-组氨酸作为 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂用于研究 NCIC900/PMS 体系中的非自由基效应. 如图 8(b)所示, 在 5、10、20 mmol/L *L*-组氨酸作用下, 苯酚去除率从原始的 97.7% 分别下降至 67.5%、59.5% 和 42.7%, 由此可推断出 $^1\text{O}_2$ 在 NCIC900 活化 PMS 降解苯酚的过程中起到了重要作用. 已有的研究报告表明 $^1\text{O}_2$ 可通过溶解氧或以 O_2^- 为前体, 通过 O_2^- 重组或者与 $\cdot\text{OH}$ 反应而生成^[30-31]. 此外, CO_3^{2-} 被广泛研究用作 O_2^- 的猝灭剂^[32-34]. 为了研究本体系中 $^1\text{O}_2$ 的生成途径, 以 CO_3^{2-} 为 O_2^- 猝灭剂考察其对苯酚降解的影响, 初步判断 O_2^- 是否参与 $^1\text{O}_2$ 的合成. 图 8(b) 显示当 NCIC900/PMS 体系中添加 20 mmol/L 碳酸钠 (Na_2CO_3), 苯酚去除率下降至 76.4%, 表明少量 O_2^- 可能作为中间体参与了部分 $^1\text{O}_2$ 的生成. 此外, 连续的 N_2 曝气作用下苯酚的降解几乎不受影响, 表明 NCIC900/PMS 体系中活性氧物质的生成不受溶解氧的影响, 即 $^1\text{O}_2$ 的产生与溶解氧无关.

根据 Gul 等^[35]报道的方法计算了 NCIC900/PMS 体系中不同 ROS 的贡献率, 如表 3 所示. 其中, 表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 贡献率分别为 40.6% 和 39.3%, 表明二者在苯酚降解过程中发挥了同等重要的作用; $\cdot\text{OH}$ 贡献率较小而溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用可忽略不计; O_2^- 参与了部分 $^1\text{O}_2$ 的生成, 其贡献率为 15.2%.

表 3 NCIC900/PMS 体系中不同活性氧的贡献率

Table 3 The contribution rate of different ROS in the system of NCIC900/PMS

猝灭剂	ROS	抑制率/ %	ROS 贡献值 (A)	ROS 贡献率 (A/T, %)
50/2000 mmol/L MeOH	$(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})_s$	2.6/2.6	$\text{SO}_4^{\cdot-}_s = 1.3$	$\text{SO}_4^{\cdot-}_s = 0.9$
50/2000 mmol/L TBA	$\cdot\text{OH}_{s+c}$	1.3/5.7	$\cdot\text{OH}_s = 1.3$ $\cdot\text{OH}_c = 4.4$	$\cdot\text{OH}_s = 0.9$ $\cdot\text{OH}_c = 3.1$
20 mmol/L KI	$(\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})_c$	61.2	$\text{SO}_4^{\cdot-}_c = 56.8$	$\text{SO}_4^{\cdot-}_c = 40.6$
20 mmol/L <i>L</i> -histidine	$^1\text{O}_2$	55.0	$^1\text{O}_2 = 55.0$	$^1\text{O}_2 = 39.3$
20 mmol/L Na_2CO_3	O_2^-	21.3	$\text{O}_2^- = 21.3$	$\text{O}_2^- = 15.2$

s 表示溶液; c 表示催化剂表面; “T” 代表贡献值总和: $T = (\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})_s + (\text{SO}_4^{\cdot-} + \cdot\text{OH})_c + ^1\text{O}_2 + \text{O}_2^- = 2.6 + 61.2 + 55.0 + 21.3 = 140.1$

电子顺磁共振(EPR)分析以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 的自旋捕获剂、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉(TEMP)为 $^1\text{O}_2$ 自旋捕获剂进一步确定体系中的活性氧种类. 由图 8(c)和 8(d)所示, 单独存在 PMS 时, DMPO 和 TEMP 均未捕获到任何活性氧的信号, 然而, 当 NCIC900 和 PMS 同时存在时, DMPO 可以捕获到明显的对应 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、DMPO- $\cdot\text{OH}$ 的 1:1:1:1:1:1 和 1:2:2:1 两种信号峰, 证明了 NCIC900/PMS 体系中存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$. O_2^- 在甲醇中的稳定性高于纯水^[36], 以甲醇为反应溶剂, 利用 DMPO 对体系中的 O_2^- 进行捕获得到了对应于 DMPO- O_2^- 的 1:1:1:1 四重峰, 表明体系中存在一定数量的 O_2^- . 当向 NCIC900/PMS 体系中加入 TEMP 自旋捕获剂时, 得到了峰型为 1:1:1 的三重信号峰,

对应 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加成物, 再次证明 NCIC900 活化 PMS 过程中产生了 $^1\text{O}_2$. 进一步向 NCIC900/PMS 体系中加入 CO_3^{2-} 研究其对 $^1\text{O}_2$ 的影响. 由图 8(d)可知, CO_3^{2-} 的存在导致 TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号减弱, 表明 NCIC900/PMS 体系中的 O_2^- 可作为中间体参与部分 $^1\text{O}_2$ 的生成, 与猝灭实验结果描述一致.

电化学分析包括电化学阻抗谱(EIS)和线性扫描伏安法(LSV)用于研究 NCIC900/PMS/苯酚体系中可能存在的电子传递作用. LSV 测试通过改变电极材料或电解液组分, 获取不同催化条件下的响应电流值大小来分析反应体系的电子转移效应. 如图 9(a)所示, 当以 NCIC900 为工作电极, 电解液中不存在氧化剂和污染物时, 仅检测出微弱的电流响应值; 当向体系中加入单独的 PMS 或苯酚时, 电流响应值有了少量的提高, 表明添加的氧化剂或污染物与催化剂之间发生了一定的反应, 导致了体系内电子传递的发生; 值得注意的是, 当同时添加 PMS 和苯酚时, 电流响应值得到了显著的提升, 表明 NCIC900、PMS 和苯酚三者的共存极大地促进了催化剂表面的电子迁移效率. 以上结果表明 NCIC900/PMS/苯酚体系中存在表面电子传递效应.

EIS 测试根据 Nyquist 图中的圆弧直径来判断催化剂表面电子迁移阻力的大小, 较大的圆弧直径代表了相对较高的迁移阻力和较低的电子的迁移效率^[37-38]. 图 9(b)显示碳材料的圆弧直径大小为: $\text{NC} > \text{NC900} > \text{NCIC700} > \text{NCIC800} > \text{NCIC900}$, 表明 NCIC900 的表面电子迁移阻力最小, 即电子转移效率最高. 图 9(c)的 LSV 曲线也表明 NCIC900/PMS/苯酚体系拥有最高的电流响应值, 这可能与碳材料表面的石墨化程度有关, 如 Raman 结果表明随着碳化温度的升高, 碳材料的石墨化程度提升, NCIC900 石墨化程度最高, 故其表面电子迁移阻力最小, 电子转移效率和催化活性较高.

综合活性氧猝灭实验、EPR 测试和电化学分析结果可知在 NCIC900/PMS/苯酚体系中同时存在了自由基、 $^1\text{O}_2$ 和表面电子传递的作用. 其中, 表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是导致苯酚降解的重要活性物种; 电化学分析测试结果表明电子从苯酚经 NCIC900 传递至 PMS 也可导致部分苯酚的降解.

2.6.2 降解机理

通过讨论催化剂的催化活性与其结构特征(SSA、TPV)及组成成分(石墨 N、不同氯物种和 $\text{C}=\text{O}$)之间的关系来确定诱导表面结合 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 产生的主要因素, 并进一步揭示 NCIC900 活化 PMS 体系中苯酚的降解机理.

一般而言, 催化剂具备较大的比表面积和总孔容积可为催化反应提供大量的活性位点从而提高催化效率. 由 BET 结果分析可知, ZIF-8 衍生碳材料结构中包含了大量的微孔和介孔结构, NH_4Cl 的掺杂以及煅烧温度的升高进一步增大了碳材料的 SSA 和 TPV. NCIC900 拥有

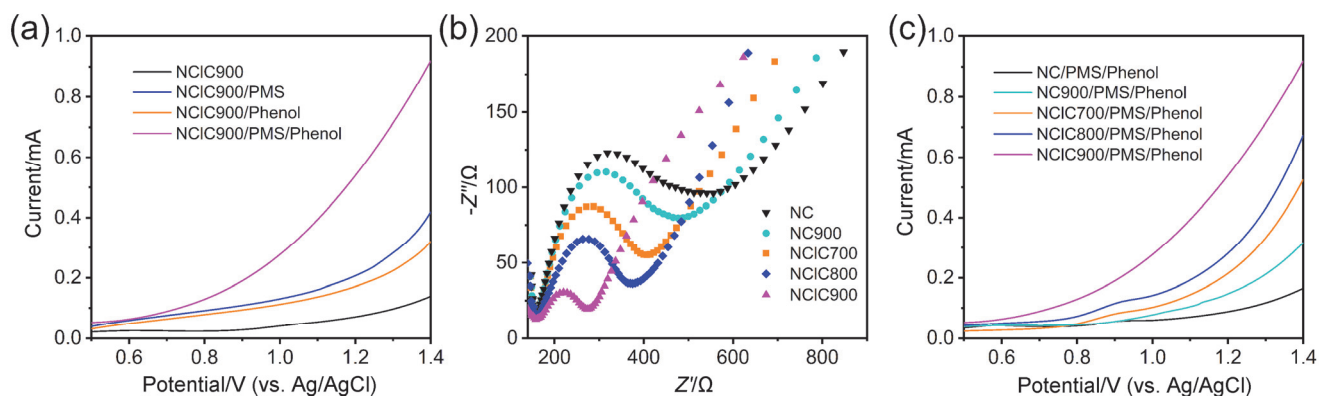


图9 (a) NCIC900 在不同溶液中的 LSV 曲线; (b) NC、NC900 和 NCICX 的 Nyquist 图; (c) 不同催化体系的 LSV 曲线

Figure 9 (a) LSV curves of NCIC900 in different solution; (b) Nyquist plots of NC, NC900 and NCICX; (c) LSV curves of different catalytic systems

最大的 SSA (2259.60 m²/g) 和 TPV (0.84 cm³/g), 其次依次是 NCIC800、NC900、NCIC700 和 NC, 该分布与各催化剂的催化性能大小顺序一致, 表明材料的 SSA 和 TPV 是影响催化剂活性的重要原因。

碳材料表面承载的官能团如石墨 N、C=O 等被广泛研究确定是活化 PMS 降解污染物的关键活性位点。由 XPS 分析可知, NCIC700、NCIC800 和 NCIC900 的 C=O 比例分别为 11.73 at%、8.39 at% 和 10.26 at%, 与其催化活性之间无明显联系, 故排除其作为主要活性位点的可能。另外, 随着掺杂温度的提升, 可以看到 NCICX 的石墨 N 比例逐渐升高, NCIC900 体现出最高的石墨 N 比例 (46.95 at%) 和最佳的苯酚去除性能, 推测石墨 N 是 NCIC900/PMS 体系中的重要活性位点。此外, 通过对比 NCIC900 使用前、后和经热处理后结构中不同 N 物种的变化情况, 可以看到使用后的 NCIC900 中的石墨 N 比例由 46.95 at% 下降至 30.35 at%, 而经热处理后恢复至 50.76 at% (图 S5, 见支持信息), 与活性变化规律保持一致, 进一步证明石墨 N 是 NCIC900 活化 PMS 的重要活性位点。值得注意的是, NC900 的石墨 N 比例 (43.10 at%) 明显大于 NCIC800 (34.62 at%), 却表现出比 NCIC800 略差的催化性能, 说明石墨 N 不是 PMS 降解苯酚的唯一活性位点, 除了上述所说的 SSA 和 TPV 差异以外, Cl 的引入对提高催化剂的活性也起到了关键的作用。从 Cl 2p 高分辨率谱图可知 NCICX 中的氯物种包括 Cl⁻ 和 C—Cl, 随着掺杂温度的升高, Cl⁻ 逐渐向 C—Cl 转化, NCIC900 拥有最高比例的 C—Cl 含量, 结合催化活性大小分布可确定 NCICX 中的 C—Cl 也是苯酚降解的重要活性位点。

综合以上分析可知, NH₄Cl 的引入显著改善了碳材料的比表面积和孔隙结构, 增加了催化剂表面的活性位点数量从而大大提升了催化剂活化 PMS 降解苯酚的性能。NCIC900 较高的比表面积、孔容积以及优异的多孔结构为催化反应提供了大量的接触位点, 其表面石墨 N 和 C—Cl 结构是活化 PMS 产生表面结合 SO₄^{•-}、¹O₂ 和少量 •OH、O₂^{•-} 的关键活性位点。NCIC900/PMS 体系中

苯酚的去除主要包含三种途径: (a) 以表面结合 SO₄^{•-} 为主的自由基途径, 还包含少量的 •OH、O₂^{•-} 作用; (b) ¹O₂ 途径; (c) 表面电子传递途径。其中, 表面结合 SO₄^{•-} 和 ¹O₂ 贡献率相当, 是主导苯酚降解的两种重要活性物种, 表面电子传递也起到一定的辅助作用。

2.7 NCIC900 重复利用性研究

可重复利用性是非均相催化剂稳定性的一个重要指标。为了评估 NCIC900 的稳定性特征, 对其进行了重复利用实验。如图 S6(a) (见支持信息) 所示, 使用过的 NCIC900 的催化活性大大降低, 其活化 PMS 在 30 min 内只能去除 29.7% 的苯酚。图 S6(b) (见支持信息) 显示热退火后的 NCIC900 重复使用第 2、3、4 次的苯酚去除率分别为 84.8%、78.0% 和 72.1%, 表明热处理可使 NCIC900 恢复部分活性, 但其降解性能在循环使用过程中发生一定下降。

通过 Raman、XPS 和 BET 表征对初始、使用过和经热退火的 NCIC900 进行分析。图 S7(a) (见支持信息) 的拉曼光谱图显示使用后的 NCIC900 的 I_D/I_G 值下降至 1.121, 推测与 NCIC900 在使用过程中其表面活性位点被苯酚降解的中间产物覆盖有关。此外, XPS 总谱图 (图 S7(b), 见支持信息) 显示 NCIC900 经使用后 N 比例由 4.33 at% 下降至 0.53 at%, Cl 接近消失而 O 元素比例则提升至 32.33 at%, 进一步表明催化剂的结构及表面活性位点被苯酚氧化产物所覆盖。热处理后的 I_D/I_G 值恢复至 1.136, 与使用前 (I_D/I_G = 1.131) 相比无明显变化, 表明热退火可使大部分的中间产物挥发。BET 表征进一步论证了该观点, 图 S7(c) (见支持信息) 对应材料的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布图, 材料的比表面积、孔容分布和平均孔径信息见表 S3 (见支持信息)。可以看出使用后的 NCIC900 的微孔分布大幅度降低, 比表面积由原来的 2259.60 m²/g 下降至 253.53 m²/g, 总孔容积从 0.84 cm³/g 降低至 0.17 cm³/g, 而热处理后比表面积和总孔容积分别提升至 1567.63 m²/g 和 0.56 cm³/g, 表明热处理去除了碳材料表面覆盖的大量中间产物从而使部分孔隙结构得以恢复。总体而言, NCIC900 具备一定的循环稳定

性能,其表面活性位点的覆盖是导致催化性能下降的重要原因,而热处理可使中间产物挥发并重新暴露活性位点,是恢复催化剂活性的有效手段。

3 结论

本研究通过两步煅烧法,合成了N、Cl共掺杂ZIF-8衍生碳材料,并考察了其活化PMS降解污染物的性能。结果表明,二次煅烧和N、Cl的引入可显著改善碳材料的比表面积和孔隙分布,同时为催化反应提供丰富的活性位点。NCIC900展示出优异的催化活性和良好的可重复利用性能,其活化PMS在30 min内可去除水中97.7%的苯酚,同时TOC去除率可达到72.4%;NCIC900经热再生后循环使用4次其苯酚去除率仍可达72.1%。NCIC900/PMS体系具备优异的酸碱耐受性(pH=3~9)且能有效抵抗水体中无机阴离子和有机质对其的干扰,该体系还广泛适用于酚类、染料、抗生素、农药等物质以及不同天然水环境中污染物的去除。机理分析表明表面结合 SO_4^{2-} 和 $^1\text{O}_2$ 是NCIC900/PMS体系中苯酚降解的主要活性物种,表面电子传递也发挥一定的作用,而碳材料的石墨N和C—Cl结构是产生表面结合 SO_4^{2-} 和 $^1\text{O}_2$ 的关键活性位点。

4 实验部分

4.1 氮氯共掺杂碳材料(NCICX)的制备

NCICX的合成示意图见图S8(见支持信息)。

4.1.1 ZIF-8前驱体的合成

采用与已有研究报告中类似的方法在室温下合成ZIF-8^[39-40]。以甲醇为溶剂,准确配置0.4 mol/L的二甲基咪唑溶液和0.1 mol/L的六水合硝酸锌溶液各400 mL,在持续的磁力搅拌下将二甲基咪唑溶液缓慢加入到六水合硝酸锌溶液中,所得到的乳白色混合液在室温下搅拌、老化24 h后离心收集沉淀物并用甲醇洗涤3次,最后置于60 °C烘箱中干燥24 h得到白色粉末状ZIF-8。

4.1.2 NCICX的制备

称取1.5 g ZIF-8于石英舟,将其在流速为120 mL/min的 N_2 气氛和800 °C(升温速率为5 °C/min)的温度下煅烧6 h,自然冷却至室温后将所得到的黑色碳材料用0.5 mol/L HCl酸处理24 h去除残余的Zn物种,进一步用超纯水洗涤3次并烘干得到ZIF-8衍生氮掺杂多孔碳材料(NC)。

取1.2 g固体 NH_4Cl 均匀溶解于20 mL超纯水后加入0.15 g上述合成的NC材料,持续搅拌、反应5 h后将所得的样品置于60 °C烘箱中干燥过夜。将已干燥的样品研磨至均匀的粉末状,在700、800、900或1000 °C下和 N_2 气氛中二次煅烧2 h得到最终的N、Cl共掺杂多孔碳材料(NCICX, X=700、800、900和1000)。为了研究 NH_4Cl 掺杂对材料的影响,通过同样的方式在

900 °C煅烧NC得到不含Cl的NC900。

4.2 苯酚催化降解实验

选取水溶液中的苯酚为目标污染物,考察NCICX在室温条件下(25 ± 0.5 °C)活化氧化剂(PMS)降解污染物的性能。在100 mL固定浓度的苯酚溶液中加入4 mg催化剂并超声使其分散均匀,接着将其置于搅拌器上持续搅拌30 min达到吸附脱附平衡,并以此为起点,加入30 mg PMS开启催化降解实验。降解过程中,根据需要的数据在相应的时间间隔内取1 mL样品,加入甲醇和浓度为20 mg/L的L-组氨酸各0.5 mL进行猝灭,并用2 mL注射器吸取水样,经0.22 μm 滤头过滤之后注入液相瓶,通过高效液相色谱法测定苯酚浓度。反应结束后,过滤反应液进行催化剂回收,用超纯水洗涤数次后在60 °C下干燥过夜,干燥后的催化剂转移至瓷舟,在800 °C和 N_2 气氛下煅烧2 h,待其自然冷却至室温后取出,干燥保存以供循环实验使用。

4.3 毒性评估实验

选取大肠杆菌作为研究对象,通过观察其在不同水样中的生存情况对苯酚及其中间产物的毒性进行评估。在NCIC900/PMS/苯酚体系中取1 mL经0.22 μm 滤膜过滤的反应时间为0 min、5 min、30 min的反应水样,移至容量瓶并定容稀释至100 mL。接着,移取0.1 mL浓度为 2×10^9 CFU/mL的大肠杆菌原液与0.9 mL以上反应水样涡旋混合均匀后,置于37 °C恒温箱中培育24 h。另外,以生理盐水替换苯酚降解水样来设立对照组并进行相同操作。恒温反应24 h之后,将培养液依次稀释至 2×10^3 CFU/mL,并移取0.1 mL均匀涂覆在固体琼脂培养基上,每份水样进行3次平行实验,待恒温培育18 h之后取出并计算平板上存活的大肠杆菌数量。

根据计数结果得到对照组三次平行实验中的大肠杆菌存活数 A_1 、 A_2 和 A_3 ,并计算得到该组的大肠杆菌存活数的平均值 A ($A=(A_1+A_2+A_3)/3$)。通过同样的方式计算得到实验组的大肠杆菌存活数的平均值 B (t min),其中 $t=0$ 、5、30。以对照组为标准,根据其大肠杆菌存活数的平均值 A 对实验组的大肠杆菌的存活率进行计算,计算方法如公式(6)所示。

$$\text{Survival rate of } E. coli = B(t \text{ min})/A \times 100\% \quad (6)$$

References

- [1] Ganiyu, S. O.; Sable, S.; Gamal El-Din, M. *Chem. Eng. J.* **2022**, 429, 132492.
- [2] Liu, L.; Chen, Z.; Zhang, J.; Shan, D.; Wu, Y.; Bai, L.; Wang, B. *J. Water Process Eng.* **2021**, 42, 102122.
- [3] Luo, H.; Fu, H.; Yin, H.; Lin, Q. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 426, 128044.
- [4] Chen, X.; Oh, W.; Lim, T. *Chem. Eng. J.* **2018**, 354, 941.
- [5] Luo, R.; Wu, J.; Zhao, J.; Fang, D.; Liu, Z.; Hu, L. *Environ. Res.* **2022**, 204, 112060.
- [6] Xie, J.; Chen, L.; Luo, X.; Huang, L.; Li, S.; Gong, X. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 281, 119887.
- [7] Humphrey, N.; Rodriguez, R.; Arias, G.; Thai, E.; Muro, E.; Merinov, B. V.; Goddard, W. A.; Yu, T. H. *J. Catal.* **2020**, 381, 295.

- [8] Zhang, C.; Bai, J.; Ma, L.; Lv, Y.; Wang, F.; Zhang, X.; Yuan, X.; Hu, S. *Diam. Relat. Mater.* **2018**, *87*, 215.
- [9] Wu, Q.; Liang, J.; Yi, J.; Shi, P.; Huang, Y.; Cao, R. *Science China Materials* **2018**, *62*, 671.
- [10] Wang, N.; Ma, W.; Ren, Z.; Zhang, L.; Qiang, R.; Lin, K.-Y. A.; Xu, P.; Du, Y.; Han, X. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 1849.
- [11] Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- [12] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47.
- [13] Zhang, M.; Luo, R.; Wang, C.; Zhang, W.; Yan, X.; Sun, X.; Wang, L.; Li, J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 12547.
- [14] Yang, Y.; Jin, H.; Zhang, C.; Gan, H.; Yi, F.; Wang, H. *J. Alloys Compd.* **2020**, *821*, 153439.
- [15] Tang, L.; Liu, Y.; Wang, J.; Zeng, G.; Deng, Y.; Dong, H.; Feng, H.; Wang, J.; Peng, B. *Appl. Catal., B* **2018**, *231*, 1.
- [16] Huang, B.; Jiang, J.; Huang, G.; Yu, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8978.
- [17] Zhang, J.; Chen, P.; Gao, W.; Wang, W.; Tan, F.; Wang, X.; Qiao, X.; Wong, P. K. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *265*, 118474.
- [18] Chen, F.; Cheng, X.; Zhao, Z.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 941 (in Chinese). (陈峰, 程晓琴, 赵振新, 王晓敏, 化学学报, **2021**, *79*, 941.)
- [19] Wang, G.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H.; Zhang, Y. *Carbon* **2017**, *115*, 730.
- [20] Cheng, Z.; Zheng, K.; Lin, G.; Fang, S.; Li, L.; Bi, J.; Shen, J.; Wu, L. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2674.
- [21] Bianco, G. V.; Sacchetti, A.; Milella, A.; Grande, M.; D'orazio, A.; Capezzuto, P.; Bruno, G. *Carbon* **2020**, *170*, 75.
- [22] Ghanbari, F.; Moradi, M. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 41.
- [23] Abdul Nasir Khan, M.; Kwame Klu, P.; Wang, C.; Zhang, W.; Luo, R.; Zhang, M.; Qi, J.; Sun, X.; Wang, L.; Li, J. *Chem. Eng. J.* **2019**, *363*, 234.
- [24] Ma, W.; Wang, N.; Tong, T.; Zhang, L.; Lin, K. A.; Han, X.; Du, Y. *Carbon* **2018**, *137*, 291.
- [25] Guan, Y.; Ma, J.; Ren, Y.; Liu, Y.; Xiao, J.; Lin, L.; Zhang, C. *Water Res.* **2013**, *47*, 5431.
- [26] Deng, Z.; Yang, X.; Xu, W. *Journal of Tongji University (Natural Science)* **2009**, *37*, 354 (in Chinese). (邓子峰, 杨晓, 徐伟, 同济大学学报(自然科学版), **2009**, *37*, 354.)
- [27] Zhang, L.; Kanki, T.; Sano, N.; Toyoda, A. *Environ. Monit. Assess.* **2006**, *115*, 395.
- [28] Liang, J.; Xu, X.; Qamar Zaman, W.; Hu, X.; Zhao, L.; Qiu, H.; Cao, X. *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 121908.
- [29] Wang, Q.; Li, L.; Luo, L.; Yang, Y.; Yang, Z.; Li, H.; Zhou, Y. *Chem. Eng. J.* **2019**, *376*, 120891.
- [30] Wu, L.; Yu, Y.; Zhang, Q.; Hong, J.; Wang, J.; She, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *480*, 717.
- [31] Xi, T.; Li, X.; Zhang, Q.; Liu, N.; Niu, S.; Dong, Z.; Lyu, C. *Front. Env. Sci. Eng.* **2021**, *15*, 11.
- [32] Cheng, X.; Guo, H.; Zhang, Y.; Wu, X.; Liu, Y. *Water Res.* **2017**, *113*, 80.
- [33] Duan, W.; He, J.; Wei, Z.; Dai, Z.; Feng, C. *Environ. Sci.: Nano* **2020**, *7*, 2982.
- [34] Pang, K.; Sun, W.; Ye, F.; Yang, L.; Pu, M.; Yang, C.; Zhang, Q.; Niu, J. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *424*, 127270.
- [35] Gul, I.; Sayed, M.; Shah, N. S.; Rehman, F.; Khan, J. A.; Gul, S.; Bibi, N.; Iqbal, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 23368.
- [36] Lyu, L.; Yu, G.; Zhang, L.; Hu, C.; Sun, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 747.
- [37] Li, J.; He, L.; Jiang, J.; Xu, Z.; Liu, M.; Liu, X.; Tong, H.; Liu, Z.; Qian, D. *Electrochim. Acta* **2020**, *353*, 136579.
- [38] Ma, Y.; Liu, R.; Meng, S.; Niu, L.; Yang, Z.; Lei, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 153 (in Chinese). (马亚丽, 刘茹雪, 孟双艳, 牛力同, 杨志旺, 雷自强, 化学学报, **2019**, *77*, 153.)
- [39] Liu, Y.; Miao, W.; Fang, X.; Tang, Y.; Wu, D.; Mao, S. *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*, 122584.
- [40] Guo, W.; Yu, J.; Dai, Z.; Hou, W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1203 (in Chinese). (郭文娟, 于洁, 代昭, 侯伟钊, 化学学报, **2019**, *77*, 1203.)

(Cheng, B.)