

单原子 Co-C-N 催化过一硫酸盐降解金橙 II

徐 劫^{1,2}, 王柯晴¹, 田 丹¹, 吴 梅¹, 李思佳¹, 鲍秀敏¹, 许晓毅^{1*} (1.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215009; 2.中钢集团天澄环保科技股份有限公司,湖北 武汉 430080)

摘要: 采用模板蚀刻法合成单原子 Co-C-N 催化剂并催化过一硫酸盐(PMS)降解偶氮染料金橙 II(AO7).考察了催化剂投加量、PMS 浓度、pH 值和染料废水中常见的 Cl⁻对 Co-C-N/PMS 体系去除 AO7 的影响,探讨了体系的反应机理,分析了矿化能力和催化剂重复利用性能.结果表明,在 Co-C-N/PMS 体系中,反应随着催化剂投加量和 PMS 浓度的升高而加快,pH=3.0~9.0 的范围内均能有效去除 AO7.中性条件下,当 Co-C-N 投加量 50mg/L、PMS 浓度 1.0mmol/L、AO7 浓度 0.05mmol/L 时,AO7 可在 10min 内被完全去除.非均相体系活化产生的 SO₄^{·-}是降解 AO7 的主要活性物种,基于 C 基诱导 PMS 产生的 ¹O₂ 也通过非自由基体系参与了降解反应,反应主要发生在催化剂表面.Co-C-N/PMS 体系对 AO7 具有优良的去除能力和矿化效果.相较于单独 Co-C-N 吸附 AO7 过程,Co-C-N/PMS 体系在提高反应速率的同时极大提升了催化剂的重复利用性能.

关键词: 单原子; 硫酸根自由基(SO₄^{·-}); 氧化; 单线态氧(¹O₂)

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)01-0151-10

Degradation of AO7 with peroxymonosulfate catalyzed by Co-C-N single atom. XU Jie^{1,2}, WANG Ke-qing¹, TIAN Dan¹, WU Mei¹, LI Si-jia¹, BAO Xiu-min¹, XU Xiao-yi^{1*} (1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 2.Sinosteel Tiancheng Environmental Protection Science & Technology Co., Ltd, Wuhan 430080, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 151~160

Abstract: Monoatomic Co-C-N catalyst was synthesized by a template etching method and then was used to activate peroxymonosulfate (PMS) for degradation of decolorize azo dye orange 7 (AO7). The effects of catalyst dosage, PMS concentration, pH value of reaction medium and Cl⁻ commonly exists in dye wastewater on the removal of AO7 in Co-C-N/PMS system were systematically evaluated. The reaction mechanism was inferred, the mineralization ability and the reuse of catalyst were investigated. Experimental results showed that Co-C-N can effectively activate PMS to degrade AO7, and the reaction rate for AO7 removal can be accelerated with an increase in Co-C-N dosage and PMS concentration. AO7 can be removed effectively in the range of pH=3.0 to 9.0. When the concentration of Co-C-N dosage, the PMS and AO7 concentration were 50mg/L, 1.0mmol/L and 0.05mmol/L respectively, AO7 can be completely removed within 10min under a neutral condition. SO₄^{·-} produced by PMS activation of heterogeneous system was the main active species for the degradation of AO7, and ¹O₂ produced by C-induced PMS was also involved in the degradation reaction through non-free radical system. The oxidation reaction mainly occurs on the surface of the catalyst. Co-C-N/PMS system has excellent removal ability and strong mineralization effect for AO7. Compared with the single Co-C-N adsorption process of AO7, Co-C-N/PMS system not only can increase the reaction rate, but also greatly improves the recyclability of the catalyst.

Key words: monoatom; sulfate radical; oxidation; singlet oxygen

人工合成染料已经广泛应用于制造业等领域,其中绝大多数都为偶氮染料.偶氮染料具有生物毒性和致癌风险^[1],而常见的物理吸附、化学混凝沉淀和生物好氧厌氧等处理工艺并不能有效去除偶氮染料^[2-3].

基于活化过一硫酸盐(PMS)进行高级氧化的技术近年来引起了人们的广泛关注.在中性条件下,SO₄^{·-}的还原电位高于羟基自由基([·]OH),同时 SO₄^{·-}比[·]OH 的 pH 值适应范围更广^[4].UV^[5]、热^[5]、过渡族金属离子^[7]等活化 PMS 进行高级氧化的技术已被广泛报道.Co²⁺被认为是活化 PMS 的最佳金

属催化剂之一^[8],为了克服溶解态 Co²⁺有毒、均相体系 pH 值适用范围窄等缺点,研究人员开发出含有 Co 及其氧化物的材料来对 PMS 进行活化^[9-10].碳质材料是金属催化剂理想的载体,不含杂质金属,且比表面积较高^[11],近年来通过碳制材料诱导 PMS 以非自由基方式降解污染物的高级氧化体系已见诸报道^[12].但碳制材料负载非均相活化方式仍然存在反

收稿日期: 2020-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778391);水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001)

* 责任作者,教授, xuxiaoyiskd@usts.edu.cn

应速度较低的问题,如何提升催化反应速率仍值得深入探究.

本文通过化学键键合将 Co 分散在碳质材料上,在提高催化剂的稳定性减少金属离子浸出的同时,提高催化剂的催化效率.单原子催化剂(通常称为 M-C-N)因其能够最大限度地暴露具有催化活性的金属反应位点,碳氮骨架提供基于非自由反应催化途径,进而提高催化反应速度,成为催化领域的研究热点.

作为催化反应活性中心的金属以原子方式分散在碳氮骨架上使单原子催化剂在许多催化反应中表现出高活性,如 C-H 键的选择性氧化^[13]、氧还原反应^[14]和硝基芳烃的加氢偶联反应^[15].但单原子催化剂在高级氧化中的应用研究尚少,本文采用 Co 合成单原子催化剂 Co-C-N 并以偶氮染料 AO7 为目标污染物对 Co-C-N/PMS 体系在降解反应中的各种影响因素和反应机理进行了探讨.研究结果可为 Co-C-N/PMS 体系氧化降解有机污染物的过程特性研究提供参考.

1 材料和方法

1.1 实验材料与试剂

乙酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、1,10-菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;金橙 II (AO7)购于国药集团化学试剂有限公司;过一硫酸盐($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)购于西格玛奥德里奇中国有限公司;硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、亚硝酸钠(NaNO_2)、氯化钠(NaCl)、甲醇(CH_3OH)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、糠醇($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)和腐殖酸(HA)均为分析纯,硝酸(HNO_3)为优级纯.

1.2 实验方法

1.2.1 模板蚀刻法合成 Co-C-N 催化剂 采用改进的模板蚀刻法合成单原子 Co-C-N 催化剂^[15].在 100mL 无水乙醇中加入 0.6mmol Co($\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,完全溶解后加入 1.8mmol $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至完全溶解后进行超声.超声作用 15min 后继续加入 5.0g $\text{Mg}(\text{OH})_2$,再超声

20min.然后将烧杯转移至油浴锅中,杯中混合物在 50℃油温下磁力搅拌 10h.待乙醇完全蒸发后,将干燥的固体使用研钵研磨成粉并过 100 目筛.粉末加入样品舟转移至气氛炉中,以 2℃/min 的升温速度升温至 700℃后保持 2.0h.冷却至室温后将产物在 1.0mol/L 的 H_2SO_4 中搅拌 4.0h 并重复 2 次,以完全溶解作为模板的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和未稳定负载的 Co.酸洗后用乙醇和 DI 水洗涤催化剂 3 次,经抽滤后将固体在 60℃下真空干燥即得到 Co-C-N.使用相同方法合成无金属的 C-N.

1.2.2 AO7 去除实验 AO7 去除实验在 25℃室温下,于玻璃反应瓶中进行,反应液的总体积为 100mL.先加入一定量的 AO7 和 PMS,使用 50mmol/L 磷酸盐缓冲液、1%浓度的 H_2SO_4 和 NaOH 调节反应 pH 值到预设值后加入 Co-C-N 启动反应,并在反应过程中使用酸碱微调保持设定 pH 值不变.在预定时间取样并使用 0.20mol/L 的 NaNO_2 猝灭终止反应.迅速用 0.45 μm 水相针式过滤器过滤,采用紫外可见分光光度计(Mapuda UV 1600),于 AO7 最大吸收波长 484nm 处测定样品的吸光度,代入标准曲线计算对应浓度 C,去除率 $P=(C_0-C)/C_0 \times 100\%$,每组反应设置 2 个平行.

1.2.3 分析方法 采用 WTW inLab pH7110 型 pH 计测定 pH 值;采用 ThermoFischer-ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)、JEOL-2100 型透射电子扫描镜(TEM),Rigaku-TTRAX III 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)和 Micromeritics-ASAP 2460 比表面与孔隙度分析仪(BET)对材料进行表征;采用 JEOL-FA200 型电子自旋共振顺磁波谱仪(EPR)对反应过程中产生的自由基进行鉴定;采用岛津 TOC-L 总有机碳分析仪测定总有机碳的变化;采用 Tthermofisher iCAP Qc 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对反应过程中金属离子的渗出量进行检测.

2 结果与讨论

2.1 Co-C-N 表征分析

Co-C-N 的 SEM 图像见图 1,Co-C-N 颗粒呈破碎多孔的胶囊状,表面具有卷曲片状结构,卷曲片表面有许多蚀刻褶皱,有利于 Co-C-N 比表面积的提升和钴离子的分散.Co-C-N 的 HR-TEM 图

像见图 2, 显示出卷曲水波纹状的片状结构和空心破碎的胶囊轮廓, 这与 SEM 的形貌相同; 更高倍率下发现颗粒外壳由 4~6 层石墨烯组成, 这些结构特点使得 Co-C-N 的比表面积达到 $806.71\text{m}^2/\text{g}$, 有利于对污染物的吸附并为降解反应提供充足的反应位点。

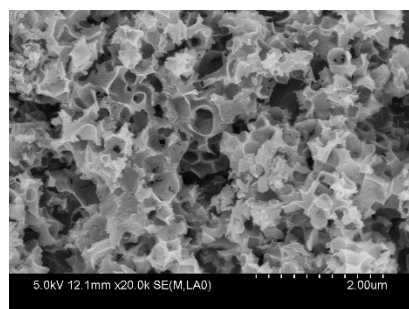
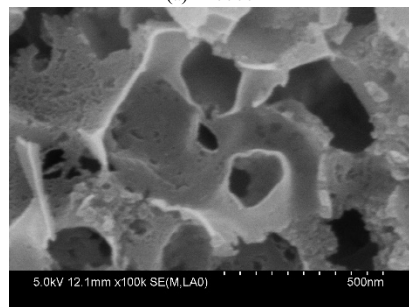
(a) $\times 20000$ (b) $\times 100000$

图 1 Co-C-N 的 SEM 图
Fig.1 SEM diagram of Co-C-N

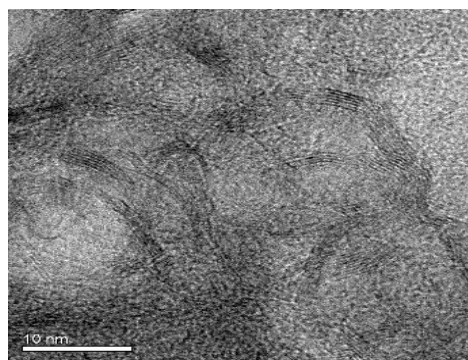
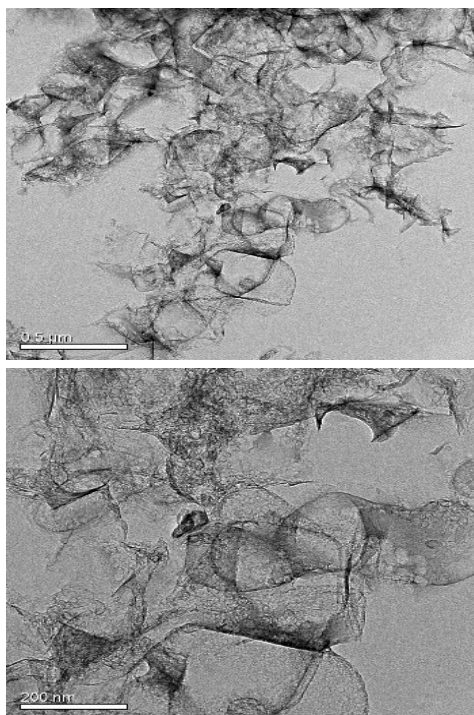


图 2 Co-C-N 的 HR-TEM 图
Fig.2 HR-TEM diagram of Co-C-N

Co-C-N 的 XRD 图谱如图 3, 反应前仅在 25° 处有一个带宽较宽的峰, 这对应还原态石墨烯 (rGO) 002 面的衍射峰, 计算得层间距为 0.341nm , 这与 HR-TEM 中展现的石墨烯层间距相同, 而 43° 处峰高较小的衍射峰对应 101 峰面. Co-C-N 反应后在 11° 和 33° 处新增衍射峰, 可能是反应过程中催化剂表面吸附了污染物和降解中间产物, 反应后 Co-C-N 的比表面积下降到 $590.66\text{m}^2/\text{g}$ 印证了这一观点. 反应前后均未观察到钴金属及其氧化物的特征衍射峰, 表明钴在反复的酸洗后如果仍然存在于材料上, 那么这些钴是高度分散和无定形的状态^[15]. XPS 半定量分析表明 Co 的存在约为 $0.33\text{at}\%$, 这一负载与一些已报道的单原子催化剂类似^[13-14].

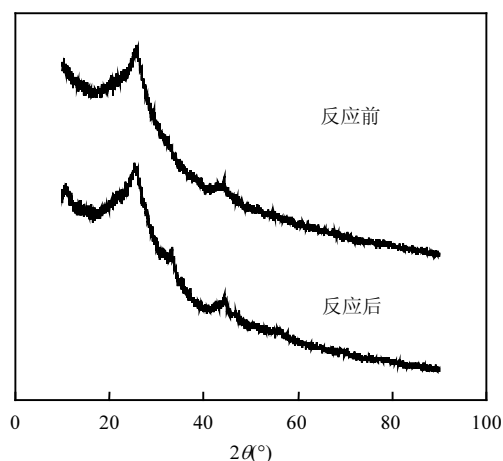


图 3 Co-C-N 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Co-C-N

$\rho(\text{Co-C-N})=50\text{mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05\text{mmol/L}$, $c(\text{PMS})=0.50\text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$,
 $T=25^\circ\text{C}$

2.2 AO7 在不同体系下的去除效果及机理

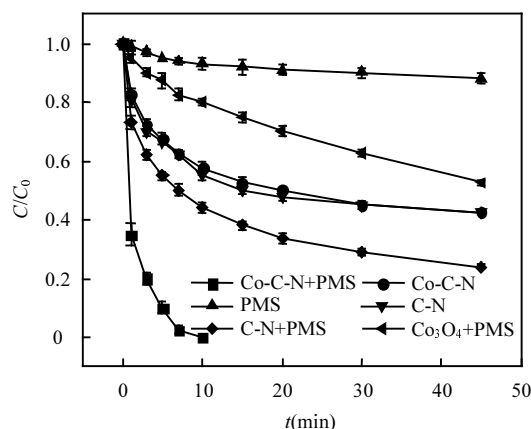


图4 不同体系去除 AO7 的效果

Fig.4 Removal effect of AO7 in different Systems

固定催化剂质量浓度为 50mg/L, PMS 浓度为 1.0mmol/L, AO7 浓度为 0.05mmol/L, pH=7.00 的条件下, 研究不同体系对 AO7 的去除效果, 实验结果如图 4. 由图可知, 单独的 PMS 对 AO7 没有降解效果, 常见的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系在 45min 反应时间内仅能去除 47.5% 的 AO7. 当单独投加 Co-C-N 时对 AO7 有明显的吸附作用, 相同时间内可吸附 57.5% 的 AO7, 这与 C-N 对 AO7 的吸附效果相似. 45min 内 C-N/PMS 体系对 AO7 的去除率为 76.4%, 而 Co-C-N/PMS 体系在 10min 内即可完全去除 AO7, 在所有的体系中效果最佳. C-N 和 Co-C-N 对 AO7 良好的吸附效果因为其比表面积大; C-N/PMS 体系中可能存在基于 C 基的非自由基氧化降解^[16], 从而提升了对 AO7 的去除效果, 这一猜想在后文进一步印证. 而 Co-C-N/PMS 体系良好的去除效果则得益于分散负载在石墨烯表面的 Co^{2+} 活化 PMS 产生强氧化性的自由基 [式(1)和式(2)]. 由图 5(a) 中 Co 2p 的 XPS 光谱扫描可知, 反应前后 Co-C-N 中 Co 元素化学价的变化情况. Co 2p 分别在 780.2 和 781.8eV 处分别对应 Co^{3+} 和 Co^{2+} , 在 Co-C-N 催化剂使用前分别占比 55.22% 和 44.78%, 而使用后变化为 48.96% 和 51.04%. 由图 5(b) 中 C 1s 光谱可知, 在 284.6, 285.8 和 288.35eV 处分别对应碳碳键、碳氧单键和碳氧双键. 反应前 3 种 C 的含量分别为 57.19%、25.68% 和 16.23%; 而反应后变为 62.68%、24.87% 和 12.45%, 即 C=O 减少而 C-C 增多. Co-C-N 体系中, 反应后具有催化活性的 Co^{2+} 含量较反应前上升了 6.26%, 可能是因为在 C-N 载体上 Co^{3+} 被 HSO_5^- 还原生成 Co^{2+} [式(3)和式(4)]^[17-18], 这一反应过程也是 C=O 减少的原因.

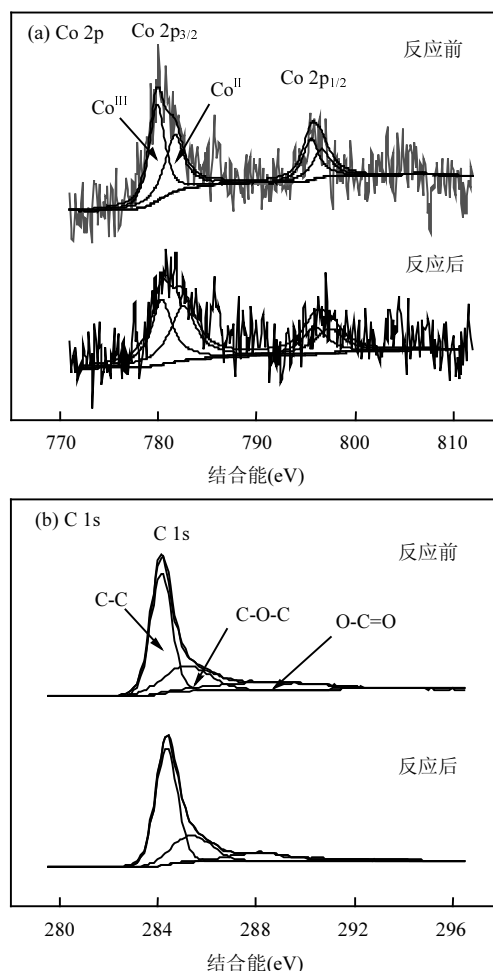
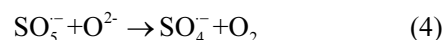
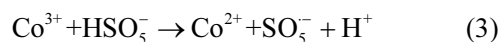
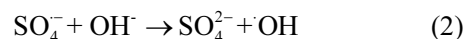
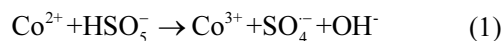


图5 反应前后 Co-C-N 中 Co 2p 和 C 1s 的 XPS 光谱

Fig.5 XPS spectra of Co 2p and C 1s in Co-C-N before and after reaction

$\rho(\text{Co-C-N})=50\text{mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05\text{mmol/L}$, $c(\text{PMS})=0.50\text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$

2.3 催化剂投加量的影响

AO7 浓度为 0.05mmol/L, PMS 浓度为 0.50mmol/L, pH=7.00 时, 催化剂投加量对 AO7 去除速度的影响结果如图 6(a). 当不投加 PMS 时, AO7 的去除仅依靠催化剂的吸附作用. Co-C-N 投加量为 20, 50 和 100mg/L 时, 在 60min 反应时长内, AO7 的吸附去除率分别为 27.5%、55% 和 85%; 当投加 150mg/L 的 Co-C-N 时, 可以在 45min 内完全吸附 AO7.

同时投加 Co-C-N 和 PMS 时,随 Co-C-N 投加量的增大,AO7 的去除速度明显加快.当 Co-C-N 投加量为 20,50,100 和 150mg/L 时,去除 AO7 的一级反应速率常数 K_{abs} 分别为 0.1145,0.2231,0.4825 和 0.6785min^{-1} ,相比单纯吸附作用对 AO7 的去除速度明显加快,且反应速率的增长与催化剂投加量线性相关($R^2=0.996$).

2.4 PMS 投加量的影响

AO7 浓度为 0.05mmol/L ,Co-C-N 质量浓度为 50mg/L , $\text{pH}=7.00$ 时,PMS 投加量对 AO7 去除反应速度的影响结果如图 6(b).当 PMS 浓度为 AO7 的 5,10,20 和 40 倍时,一级反应速率常数 K_{abs} 分别为 0.078,0.2295,0.4735 和 0.963min^{-1} ,AO7 的去除速度随 PMS 浓度的增大明显加快,且反应速率的增长与 PMS 投加量线性相关($R^2=0.999$).相较不投加 PMS 的吸附体系,对 AO7 去除效能优势明显.

2.5 反应体系中 pH 值的影响

保持反应体系中 AO7(0.05mmol/L)、Co-C-N (50mg/L)和 PMS(0.50mmol/L)的浓度不变,分析不同 pH 值对 AO7 的吸附与降解效果的影响,结果如图 6(c).Co-C-N 对 AO7 的吸附作用受 pH 值的影响不大,30min 内吸附率为 45%~55%.

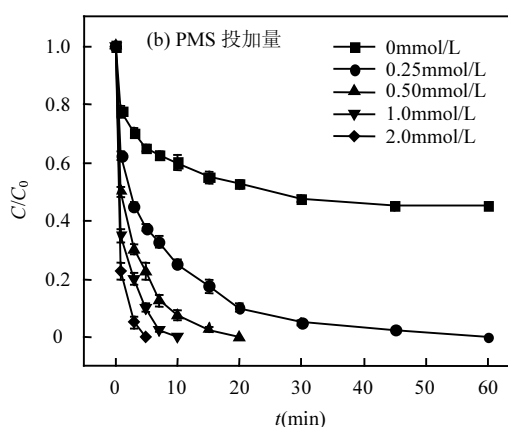
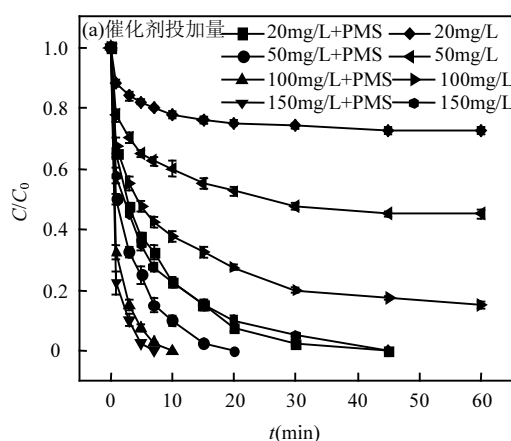
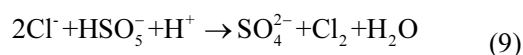
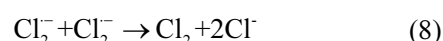
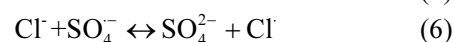
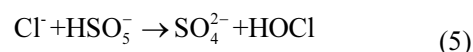
在 Co-C-N/PMS 体系中,酸性条件下反应速度受到轻微抑制,完全去除 AO7 的反应时长增加到 30min.为了解释这一现象,使用质量滴定法测得 Co-C-N 材料零电荷点(pH_{pzc})=8.21.在酸性条件下催化剂表面会携带正电荷,此时 HSO_5^- 基团中的 O-O 容易形成氢键从而携带正电,阻碍了 HSO_5^- 与催化剂表面的接触和反应^[19],从而抑制了反应进行.在 $\text{pH}=9.0$ 时,PMS 会被碱活化生成单线态氧($^1\text{O}_2$)去除 AO7^[20],提升了反应速度.在不同 pH 值下

Co-C-N/PMS 体系对 AO7 的去除速度均未受到明显影响,有效克服了均相高级氧化过程对 pH 值的依赖.

2.6 Cl^- 离子和腐殖酸(HA)对反应体系的影响

在实际的印染废水中往往存在大量 Cl^- , Cl^- 对硫酸根自由基高级氧化的反应过程有一定影响^[21].当 $\rho(\text{Co-C-N})=50\text{mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05\text{mmol/L}$, $c(\text{PMS})=0.50\text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$ 时,图 6(d)为不同 Cl^- 浓度对去除 AO7 的影响.随着溶液中 Cl^- 浓度升高,AO7 的去除速度也显著提高.这是因为 HSO_5^- 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 Cl^- 反应生成具有强氧化性的 HOCl [式(5)~式(10)]^[22-24],而 HOCl 是一种优秀的偶氮染料漂白剂,对 AO7 具有良好的降解效果^[25],从而加快 AO7 的去除速度.

实际生产废水中含有天然有机质(NOM)也会对高级氧化过程产生影响,在反应体系中添加 HA 以模拟 NOM 对 Co-C-N/PMS 体系的影响.由图 6(e)可知,当 HA 投加量为 5mg/L 和 20mg/L 时,完全去除 AO7 所需反应时长提升到 30min 和 45min.这主要是因为 NOM 会阻碍污染物与催化剂反应位点的接触,影响其吸附与氧化的速度,并与 AO7 竞争反应体系中的自由基,从而延长反应时间.Co-C-N/PMS 体系在较高的 HA 浓度下依旧在 45min 内实现了对 AO7 的完全去除,具有较好的环境适应性.



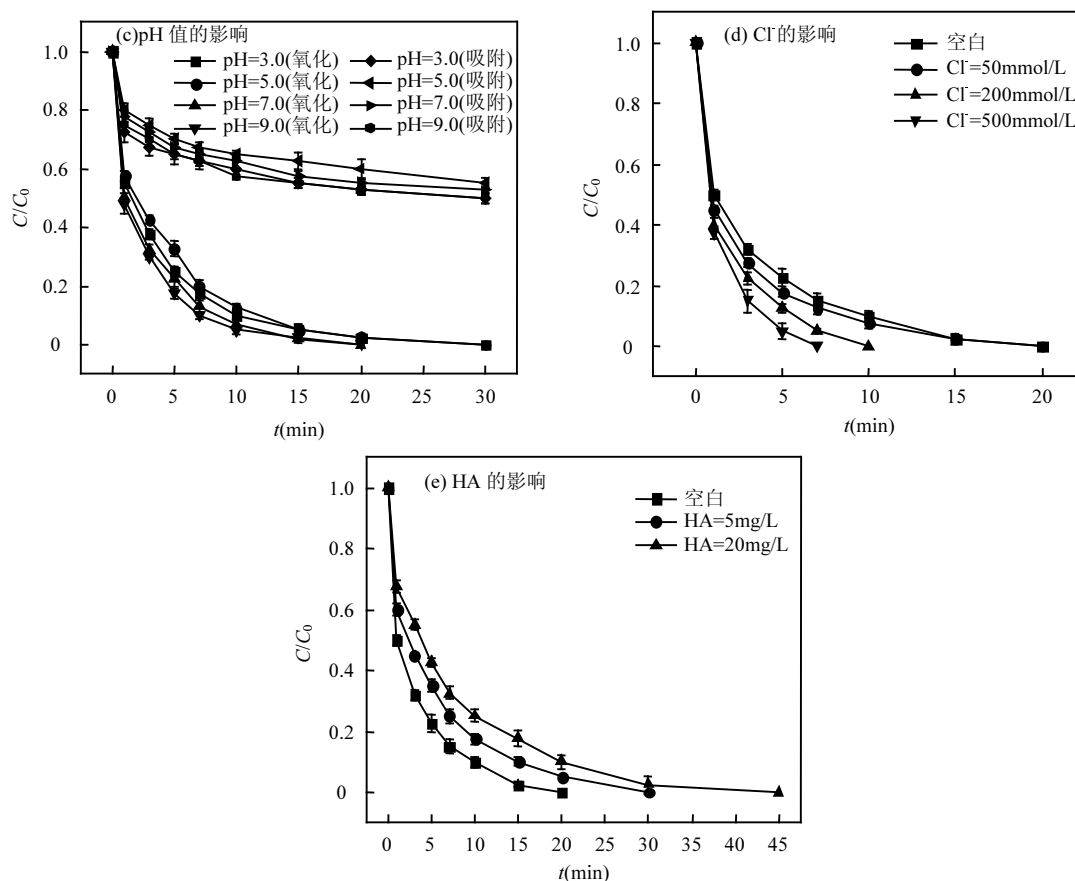


图6 (a) 催化剂投加量 (b) PMS 浓度 (c) pH 值 (d) Cl^- 浓度和 (e) HA 浓度对 AO7 去除效果的影响

Fig.6 Effect of (a) catalyst dosage (b) PMS concentration (c) initial pH and (d) Cl^- concentration and (d) HA concentration on the removal of AO7

2.7 Co-C-N/PMS 体系猝灭及 EPR 实验

为了研究 Co-C-N/PMS 氧化降解 AO7 的机理, 进行活性物种猝灭实验以鉴别体系中自由基与非自由基体系对 AO7 降解的贡献, 结果如图 7 所示。

甲醇(MeOH)与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 $(1.6\sim 7.7)\times 10^7$ 和 $(1.2\sim 2.8)\times 10^9 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 对 2 种自由基均能猝灭, 而叔丁醇(TBA)与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率仅为 $(4.0\sim 9.1)\times 10^5 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 远低于与 $\cdot\text{OH}$ 的 $(3.8\sim 7.6)\times 10^8 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 而这 2 种物质几乎不与 $^1\text{O}_2$ 反应, 故常用 MeOH 和 TBA 对活化 PMS 进行高级氧化反应抑制效果的高低来判断溶液中的自由基种类^[26]。糠醇(FFA)对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 均有较高的反应速率, 与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率也达到 $1.2\times 10^8 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 可以同时清除溶液中的自由基与 $^1\text{O}_2$ 。通过 FFA 与 MeOH 和 TBA 的猝灭效果对比可以鉴定反应体系中的 $^1\text{O}_2$ 的贡献^[27]。空白对照实验中去除了 AO7 的一级反应速率常数为 0.2286min^{-1} , 当投加 500 mmol/L 的 TBA 和 MeOH 时分别为 0.1992 和 0.1086min^{-1} , 2

者对反应的抑制率为 12.9% 和 52.5%。因此在 AO7 的降解中 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为 12.9%, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献率为 39.6%。这说明在中性条件下溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为自由基体系中的主要活性物种。由于 FFA 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率远高于 MeOH, 为保持 2 者对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 清除效果相似, 选择投加 1 mmol/L 的 FFA 进行猝灭。反应速率常数为 0.0501min^{-1} , 对反应的抑制率达到 78.1%, 高于 500 mmol/L MeOH 对反应 52.5% 的抑制率。这说明在中性条件下溶液中存在 $^1\text{O}_2$, 对去除 AO7 的贡献率为 25.6%。 $^1\text{O}_2$ 氧化污染物的过程对 pH 值不敏感^[28], 这也是 Co-C-N/PMS 体系 pH 值适应性好的原因之一。

苯酚、TBA 和 MeOH 的介电常数分别为 9.78、12.47 和 33.0, 它们的极性逐渐减小, 且苯酚含有疏水性的苯基, 使得苯酚更易聚集在材料表面, 更适合作为非均相体系中催化剂表面自由基的清除剂^[29]。苯酚对活化 PMS 体系中常见的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率分别达到 8.8×10^9 和 $6.6\times 10^9 \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 而在中性条件

下对 $^1\text{O}_2$ 的反应速率为 $3.0 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})^{[30]}$. 投加 1 mmol/L 苯酚在单纯 Co-C-N 吸附 AO7 的体系中几乎不影响吸附, 但在 Co-C-N/PMS 体系中对反应的抑制尤为明显, 反应速率常数为 0.0444 min^{-1} , 抑制率为 82.5% . 这表明中性条件下反应主要在催化剂表面发生. 抗坏血酸(AA)对反应体系中各活性物种均能进行有效还原猝灭. 投加 100 mmol/L 的 AA, AO7 的去除与仅投加 Co-C-N 进行吸附时一致, 说明其完全抑制了体系中的氧化降解反应, 但不影响 Co-C-N 的吸附能力.

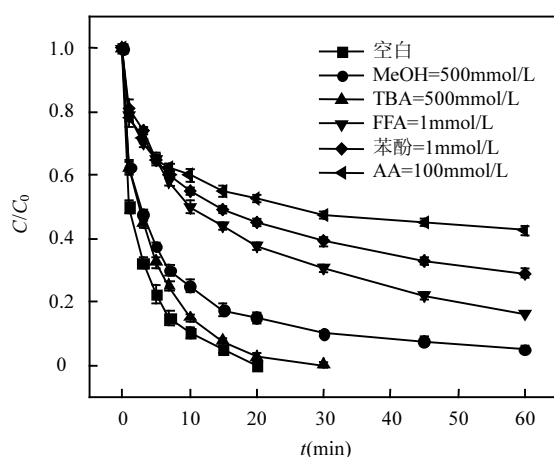


图 7 活性物种猝灭实验

Fig.7 Active species quenching experiment

$\rho(\text{Co-C-N})=50 \text{ mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05 \text{ mmol/L}$, $c(\text{PMS})=0.50 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$

为了验证猝灭实验的结果并探究催化剂表面自由基的种类, 对 Co-C-N/PMS 体系进行顺磁共振检测(EPR). 使用 DMPO 作为自由基捕获剂, 实验结果如图 8(a), 图中仅观察到了 DMPO-SO_4^- 加合物的特征信号^[31], 且 DMPO-SO_4^- 加合物强度随反应时间的延长而增大, 未观察到 DMPO-OH 可能是体系中 $\cdot\text{OH}$ 较少, 加合物信号被掩盖. 使用 TEMP 作为 $^1\text{O}_2$ 捕获剂, 实验结果如图 8(b), 图中加入 PMS 出现的特征峰是由于 PMS 与 TEMP 直接反应生成的 $\text{TEMPO}^{[32]}$. 在加入催化剂后会产生更加强烈的 $^1\text{O}_2$ 特征峰, 且使用 Co-C-N 时峰最高, 说明 Co-C-N/PMS 体系可以产生 $^1\text{O}_2$. 结合自由基猝灭实验结果, 在中性条件下 Co-C-N/PMS 体系降解 AO7 的主要活性物种是催化剂表面产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 对 AO7 去除贡献率为 39.6% ; $^1\text{O}_2$ 贡献率为 25.6% ; $\cdot\text{OH}$ 贡献率仅为 12.9% , 剩余 21.9% 则是吸附作用.

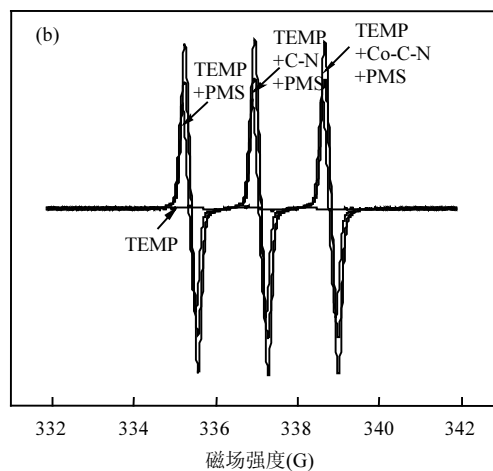
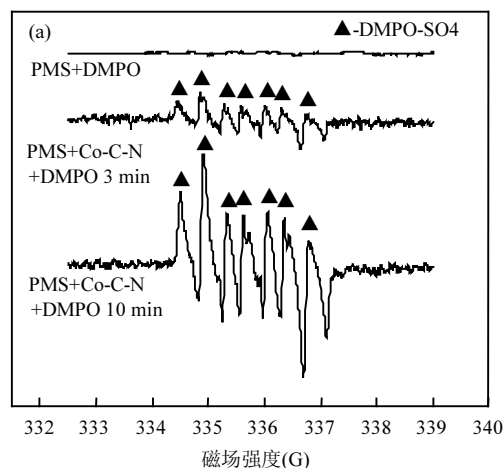


图 8 电子顺磁共振实验

Fig.8 Electron paramagnetic resonance experiment

$\rho(\text{Co-C-N})=\rho(\text{C-N})=50 \text{ mg/L}$, $c(\text{PMS})=0.50 \text{ mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$

2.8 AO7 降解过程及矿化能力

使用 UV-vis 光谱扫描 Co-C-N/PMS 体系去除 AO7 的过程. 由图 9 可以发现, AO7 在 $310, 430$ 和 484 nm 处有 3 个特征峰分别对应 AO7 的萘环和偶氮键发色基团^[33]. 随着反应的进行 $310, 430$ 和 484 nm 处的特征峰均快速下降, 而 220 和 255 nm 处出现了 2 个新的吸收峰, 说明 Co-C-N/PMS 体系能将 AO7 的偶氮键发色基团快速氧化, 具有良好的脱色效果, 萘环结构被破坏说明体系具有一定的矿化能力, 而新出现的吸收峰为萘环结构被破坏后被继续氧化层生成的小分子中间产物. 在 20 min 反应完全去溶液中的 AO7 后, 至 30 min 时中间产物吸收峰快速增长, 这说明 2.7 中被吸附至催化剂上的 AO7 会被继续氧化降解, 这有利于催化剂的重复利用. 为了检测 Co-C-N/PMS 体系对 AO7 的矿化能力, 进行 TOC 测试. 为保证 AO7 及降解中间产物被完全矿化所需的电子数充足, 在矿化能力测试中增加 PMS 的投加量

为 2.0mmol/L,实验结果如表 1.随着反应的进行,60min 时 TOC 由初始的 8.92mg/L 下降到 3.97mg/L,矿化率达到 55.5%.结合光谱扫描推测 AO7 显色的偶氮键和萘环被氧化后生成以苯环为主体的芳香族化合物,部分中间产物能被继续降解为小分子有机物并最终矿化为 CO_2 和 H_2O .

表 1 TOC 降解趋势

Table 1 TOC degradation trend

项目	0min	15min	30min	60min
TOC(mg/L)	8.92	7.36	6.02	3.97

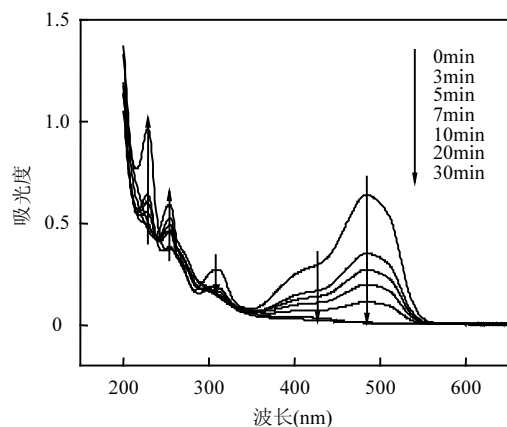


图 9 AO7 降解过程 UV-vis 光谱变化

Fig.9 UV-vis spectral changes for AO7degradation

$\rho(\text{Co-C-N})=50\text{mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05\text{mmol/L}$, $c(\text{PMS})=0.50\text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$

2.9 Co-C-N 的重复利用性能

为了考察 Co-C-N 催化材料的重复利用性能,反应结束后将催化剂使用真空抽滤分离并干燥后,再次用于催化 PMS 进行去除 AO7 的重复利用性实验,实验结果如图 10(a).由图可知,在 6 次重复利用周期实验中,Co-C-N/PMS 体系分别可以在 10,15,20,30,45 和 60min 内完全去除 AO7,表现了良好的重复利用性能.作为对比,在相同实验条件下不投加 PMS 进行 Co-C-N 的吸附重复利用性实验,结果如图 10(b).不进行有机溶剂洗脱,直接重复利用的 Co-C-N 对 AO7 的吸附能力迅速下降,第 4 个反应周期 60min 内仅能吸附 7.5%的 AO7.因此,投加 PMS 进行吸附氧化协同去除 AO7 的体系重复利用性明显优于单纯的吸附体系.催化剂重复利用性的提升对降低废水处理成本具有实际意义.Co-C-N/PMS 体系

在多次使用中去除效率降低的主要原因是催化剂使用后比表面积显著下降,在 1 次使用后由 $806.71\text{m}^2/\text{g}$ 下降至 $590.66\text{m}^2/\text{g}$.比表面积下降是因为降解中间产物在催化剂中的残留,减少了 AO7 与催化剂接触的反应位点,从而降低了反应速度^[34],从反应后 XRD 图谱新增的衍射峰也有所证实.同时,XPS 光谱半定量测得 1 次使用后 Co-C-N 中 Co 的负载量由 0.33at% 下降至 0.27at%,能够活化 PMS 产生自由基的 Co 含量下降也是降低 AO7 氧化降解反应速度的原因.

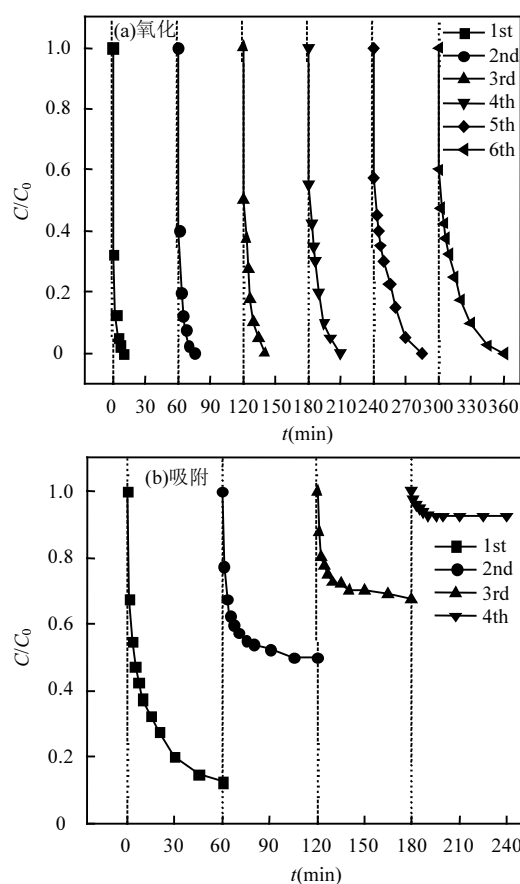


图 10 材料重复利用性实验

Fig.10 Catalyst reuse experiment

$\rho(\text{Co-C-N})=100\text{mg/L}$, $c(\text{AO7})=0.05\text{mmol/L}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$, (a) $c(\text{PMS})=0.50\text{mmol/L}$, (b) $c(\text{PMS})=0\text{mmol/L}$

由于检测到催化剂表面 Co 的流失,为了验证 AO7 降解反应体系中均相反应的贡献,对第 1 次反应后的溶液使用 ICP-MS 进行检测,结果显示反应后溶液中 Co 离子含量为 0.26mg/L.使用反应后滤液再次投加 AO7 和 PMS,在 Co-C-N/PMS 初次使用完全去除 AO7 的 10min 反应时间内,对 AO7 降解率仅

有 8.3%。这说明 Co-C-N 渗漏的 Co^{2+} 造成的均相体系对 AO7 降解贡献有限, Co-C-N/PMS 由非均相体系起主导作用。

3 结论

3.1 采用模板蚀刻法制备的 Co-C-N 催化剂能有效催化 PMS 降解偶氮染料 AO7, Co-C-N/PMS 体系对 AO7 的去除速度显著优于吸附体系且 6 次使用后仍具有优异的催化性能。

3.2 在 Co-C-N/PMS 体系中, AO7 的去除速度随催化剂和 PMS 投加量的增大而升高; 染料废水中常见的 Cl^- 会加速反应的进行, 体系在 $\text{pH}=3.0\sim 9.0$ 的范围内均可有效去除 AO7。

3.3 中性条件下 Co-C-N/PMS 降解 AO7 反应主要发生在催化剂表面并由非均相体系主导。主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 贡献率为 39.6%。 $^1\text{O}_2$ 也参与反应且贡献率为 25.6%。体系矿化能力良好, 1h 内 AO7 矿化率可达 55.5%。

参考文献:

- [1] Meriç S, Kaptan D, Tünay O. Removal of color and cod from a mixture of four reactive azo dyes using fenton oxidation process [J]. *Environmental Letters*, 2003,38(10):2241-2250.
- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. *Bioresource Technology*, 2001,77(3):247-255.
- [3] Forgacs E, Cserháti T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review [J]. *Environment International*, 2004,30(7):953-971.
- [4] Yang Q, Choi H, Chen Y, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008,77(3):300-307.
- [5] 周 骏, 肖九花, 方长玲, 等. UV/PMS 体系硝基氯酚降解动力学及机理研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(1):68-75.
Zhou J, Xiao J H, Fang C L, et al. Degradation kinetics and mechanisms of chloronitrophenol in UV/PMS system [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(1):66-73.
- [6] Yang S, Wang P, Yang X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,179(1):552-558.
- [7] Chen X Y, Qiao X L, Wang D G, et al. Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co^{2+} catalyzed peroxymonosulfate system [J]. *Chemosphere*, 2007,67(4):802-808.
- [8] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004,38(13):3705-3712.
- [9] Wei C, Zhang J, Zhang Y, et al. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a Co-NiOx catalyst [J]. *Water Science & Technology A: Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2017,76(6):1436-1446.
- [10] Chen X, Chen J, Qiao X, et al. Performance of nano- Co_3O_4 / peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008,80(1):116-121.
- [11] Sun H Q, Tian H Y, Hardjono Y, et al. Preparation of cobalt/ carbon-xerogel for heterogeneous oxidation of phenol [J]. *Catalysis Today*, 2016,186(1):63-68.
- [12] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, et al. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(10):5911-5919.
- [13] Liu W G, Z L L, Liu X, et al. Discriminating Catalytically active FeNx species of atomically dispersed Fe-N-C catalyst for selective oxidation of the C-H bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017,139(31):10790-10798.
- [14] Xiao M L, Zhu J B, Ma L, et al. Microporous Framework-induced synthesis of single-atom dispersed Fe-N-C acidic orr catalyst and its in-situ reduced Fe-N-C active site identification revealed by X-ray absorption spectroscopy [J]. *ACS Catalysis*, 2018,8(4):2824-2832.
- [15] Liu W G, Z L L, Yan W S, et al. Single-atom dispersed Co-N-C catalyst: structure identification and performance for hydrogenative coupling of nitroarenes [J]. *Chemical Science*, 2016,7(9):5758-5964.
- [16] Chen X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2017,113(15):80-88.
- [17] Kim J, Edwards J O. A study of cobalt catalysis and copper modification in the coupled decompositions of hydrogen peroxide and peroxomonosulfate ion [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1995,235(1):9-13.
- [18] Lu S, G W, S C, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,353(2):401-409.
- [19] Zhang T, Zhu H, Croué J. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(6):2784-2791.
- [20] Qi C, Liu X, Ma J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016,151:280-288.
- [21] Liu J, Zhou J, Ding Z, et al. Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe_3O_4 for degradation of azo dye [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017,34:953-959.
- [22] Gong F, Wang L, Li D, et al. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,267:102-110.

- [23] Zhang W Q, Zhou S Q, Sun J L, et al. Impact of chloride ions on UV/H₂O₂ and UV/persulfate advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(13):7380–7389.
- [24] 张黎明,陈家斌,房 聪,等. Cl⁻对碳纳米管/过一硫酸盐体系降解金橙 G 的影响 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3591–3600.
- Zhang L M, Chen J B, Fang C, et al. Effect of chloride ions on degradation of Orange G with peroxymonosulfate activated by carbon nanotubes [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(12):3591–3600.
- [25] Wang Z, Yuan R, Guo Y, et al. Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co²⁺/oxone reagent: Kinetic analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,190(1):1083–1087.
- [26] Lindsey M E, Tarr M A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000,34(3):444–449.
- [27] Yang Z, Jin J, Yuan G, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(21):12941–12950.
- [28] Yun E T, Lee J H, Kim J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: singlet oxygenation versus mediated electron transfer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(12):7032–7042.
- [29] Zhang J, Shao X, Shi C, et al. Decolorization of acid orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,232(10):259–265.
- [30] Liang H Y, Zhang Y Q, Huang S B, et al. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxide activated persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,218(3):384–391.
- [31] Wang Y, Sun H, Ang M, et al. 3D-hierarchically structured MnO₂ for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: Structure dependence and mechanism [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015,164:159–167.
- [32] 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.
- [33] Wang K, Zhang J, Lou L, et al. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2004,165(30):201–207.
- [34] 王柯晴,徐 劫,沈芷璇,等. LaCoO₃ 钙钛矿活化过一硫酸盐降解萘普生 [J]. *化工学报*, 2020,71(3):1326–1334.
- Wang K Q, Xu J, Shen Z X, et al. Degradation of naproxen by peroxymonosulfate activated with LaCoO₃ [J]. *CIESC Journal*, 2020,71(3):1326–1334.

作者简介: 徐 劫(1995-),男,湖北武汉人,苏州科技大学硕士研究生,主要研究方向为污水处理与回用技术.发表论文 4 篇.

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5%的期刊.获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。

《中国环境科学》编辑部