

单原子铁选择性电催化活化过硫酸盐实现苯酚的资源化转化

宋炎锴[†], 陈敏[†], 韦宇韬, 冯智渊, 赵红颖^{*}

同济大学化学科学与工程学院, 上海市化学品分析、风险评估与控制重点实验室, 上海 200092

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: hyzhao@tongji.edu.cn

2024-07-08 收稿, 2024-09-09 修回, 2024-11-19 接受, 2024-12-03 网络版发表

国家自然科学基金(22122606, 22076142)、上海市科学技术委员会(14DZ2261100)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 将苯酚选择性转化为高附加值的化学品对苯醌(p-BQ)是目前污染物资源化转化研究的焦点之一. 与具有强氧化性的羟基自由基和硫酸根自由基相比, 高价铁物种($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 和 $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$)与单线态氧($^1\text{O}_2$)氧化能力适中, 可以选择性将污染物定向转化为高附加值的下游中间体, 从而实现资源化利用. 因此, 本文报道了一种有效的电化学策略, 通过热聚合法制备单原子铁负载的氧掺杂石墨相氮化碳(Fe-OCN)阴极材料, 电催化活化过一硫酸盐(PMS)产生高价铁物种和单线氧, 选择性氧化苯酚为高附加值的醌类产物. 研究表明, 通过优化铁掺杂量、电流强度、苯酚浓度和反应时间等条件, 可以实现苯酚到对苯醌的高效转化: 苯酚的转化率在70 min内达到了91.93%, 苯醌的选择性和收率分别为69.21%和63.63%. Fe-OCN 阴极材料在较宽的pH的范围(3~7)和多种无机离子的干扰下依旧能保持较高的性能, 并且在处理含酚焦化废水的实际应用中也具有较好的效果, 为实现酚类废水高附加值资源化利用提供了一个新的思路.

关键词 单原子铁, PMS活化, 高价铁, 苯酚, 资源化转化

2024年世界水日发表的《2024年联合国世界水发展报告》所展示的数据表明, 至2022年末, 全球约有一半人口每年特定时段面临水资源短缺问题. 同时, 超过20亿人口无法获得安全饮用水, 部分人群全年遭受水资源短缺的困扰. 社会经济发展导致的水需求增长、淡水资源的有限性和水污染的严重性, 加剧了水资源短缺的状况. 此外, 大约80%污水未经适当处理即排放到水环境中, 给人类健康和生态环境造成了潜在威胁^[1]. 其中, 酚类化合物作为一种废水中常见的高浓度、高毒性有机污染物, 过量的苯酚浓度使得生物的生长发育受到抑制, 甚至会导致植物、动物胚胎的生存困难, 影响土壤和水资源的安全. 酚类污染的防治已成为全国乃至全球关注的重点, 2019~2020年, Web of

Science数据库中“苯酚去除”这一关键词的引用量显著增加, 表明对酚类污染物去除技术的关注和研究在不断上升^[2].

目前, 大多数去除污染物的研究集中在快速且彻底地将其降解并矿化为 CO_2 和 H_2O . 一般完全矿化污染物需大量能量且产生大量 CO_2 , 不利于节能减排^[3]. 在全球水资源短缺日益严重的背景下, 从废水中回收清洁水非常必要, 同时废水中还含有一些营养物质、金属和能源物质, 可通过特殊手段转化为可利用资源^[4]. 目前, 沉淀法、电化学吸附法和电化学沉积法等技术, 在回收无机物(金属、氨和磷等)方面已成熟, 但不适用于有机污染物的资源化转化^[5]. 将污染物转化为更高价值的物质, 可以减少能量消耗, 回收化学能, 并获取经

引用格式: 宋炎锴, 陈敏, 韦宇韬, 等. 单原子铁选择性电催化活化过硫酸盐实现苯酚的资源化转化. 科学通报, 2025, 70: 2085–2094

Song Y, Chen M, Wei Y, et al. Conversion of phenol into resourceful chemicals through selectively electrochemical activation of peroxymonosulfate with single-atom iron electrodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2085–2094, doi: [10.1360/TB-2024-0738](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0738)

济收益,这对经济和生态发展有积极促进作用。

高级氧化法(AOPs)具有高氧化效率、无二次污染等优势,被广泛应用于降解有机污染物^[6,7]。过硫酸盐的高级氧化技术在活化过程中,产生高活性物质分为自由基(如羟基自由基($\text{HO}^\bullet$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)和超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\bullet-}$))和非自由基(如高价金属物种、单线态氧($^1\text{O}_2$))以及电子转移过程(ETP))两大类。与自由基相比,非自由基活性物种具有更强的抗干扰性,在复杂水质及多种无机离子和有机质的干扰下仍能保持高效的氧化性能。非自由基介导的高级氧化技术具有抗干扰能力强、选择性高、适用范围广等优势^[8],对富含电子的有机物具有较好的选择性,已用于苯酚偶联或聚合的资源化转化研究,这为在复杂环境条件下处理氧化反应提供了更稳定和有效的途径。对苯醌被广泛应用于工业合成和有机药物合成等领域中,其经济价值是苯酚的十几倍(对苯醌约17.2美元/kg,苯酚约1.1美元/kg)^[9,10],因此开发高效选择性将苯酚转化为对苯醌的高级氧化技术具有重要意义。

有研究表明,利用氢键辅助热解法制备了一系列过渡金属单原子催化剂(TM SA/PN-g- C_3N_4),通过调节催化剂的d带中心与过硫酸盐的结合强度,进而调节所产生高价铁物种的氧化能力,实现苯酚的完全聚合去除^[11]。还可以利用石墨(GP)上的羧基($-\text{COOH}$)锚定Fe(III)离子,形成还原中间体GP-COOFe(III),促进过硫酸盐的吸附活化,通过电子转移(ETP)机制将双酚A(BPA)转化为偶联聚合物^[12]。此外,选择性电化学氧化技术也应用于苯酚的资源化转化。也有研究工作将钾离子插入层状 FeOCl 支架中,构建了高自旋Fe(II)的新稳定相(K- FeOCl),使 H_2O_2 从传统的类芬顿途径转为形成非自由基Fe(IV)=O物种。通过质子耦合电子转移(PCET)将酚类物质氧化为苯氧基自由基后进一步形成偶联多环产物^[13]。此外,利用电沉积法和水热法制备了碳布负载的钌纳米颗粒(Ru/C)阳极,将苯酚选择性氧化为对苯醌(p-BQ)。苯酚首先通过单电子转移路径形成高活性的苯氧自由基,随后夺取 H_2O 的羟基($\text{HO}^\bullet$)异构化成对苯二酚,进一步通过双电子转移原位快速氧化生成p-BQ^[9]。也有报道是利用电解质中的 CuSO_4 和 CoSO_4 催化剂串联氧化苯酚转化为p-BQ,收率可达47%^[14]。

单原子催化剂(SACs)是通过将金属原子均匀分散在基质上,最大化原子利用率,与纳米材料相比,每个金属原子独立反应,使材料形成活性位点,能增强电荷转移,形成PMS配合物,有利于高价金属的形成^[8]。单原

子金属负载在载体上后,比表面积增加,微观形态和活性位点改变,与载体强相互作用,诱导界面处的电荷转移,影响催化行为^[15]。金属掺杂碳材料在苯酚转化中已取得成效,铁负载石墨化氮化碳(g- C_3N_4)能高选择性活化过硫酸盐产生高价铁^[16],用氧取代氮配位提高金属位点吸附PMS能力的策略也被证实可行^[17]。正确选择单原子金属、载体及锚定策略,对于调控单原子材料活化PMS产生不同活性物种至关重要。

本工作提出了一种选择性活化PMS产生高价铁物种及其资源化转化苯酚污染物的电化学新方法,通过热聚合法构筑单原子铁负载的氧掺杂石墨相氮化碳电极(Fe-OCN),控制金属负载量和掺杂原子调控催化活性,通过调节电流控制高价铁的氧化还原电势,探究了其电催化活化PMS的活性及苯酚转化苯酚的效能。同时还研究电流强度、苯酚浓度、反应时间等反应条件对苯酚转化到p-BQ的影响效应。此外还探究了该体系在宽pH范围、实际水质背景及实际含酚焦化废水中转化苯酚的性能。本研究为废水中酚类去除及高附加值化学品回收提供了前景广阔的策略。

1 实验

1.1 单原子铁催化剂及电极材料制备

利用热聚合法制备单原子Fe负载氧掺杂的g- C_3N_4 催化剂:称取5 g双氰胺和2 g草酸溶于25 mL蒸馏水,70℃水浴加热且不断搅拌,再分别加入100、150、300和450 mg的 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$,搅拌12 h。随后将上述混合物在70~80℃水浴加热蒸干,将所得前驱体研磨均匀,倒入方形坩埚并用铝箔纸包裹严实,以5℃/min从室温加热到600℃,并在空气气氛下煅烧3 h。冷却后热解产物研磨成粉,在50 mL 1 mol/L的硫酸溶液中搅拌6 h以去除材料中的Fe颗粒,再用纯水过滤洗涤,在60℃真空干燥后研磨,所得催化剂按含铁量的高低依次命名为Fe-OCN-01、Fe-OCN-02、Fe-OCN-03和Fe-OCN-04。在不含草酸的情况下,用同样方法合成的催化剂称为Fe-CN-00(添加300 g乙酸铁),而不含乙酸铁合成的催化剂称为OCN-00,两者作为对比样。称取20 mg上述制备的催化剂溶解于1 mL乙醇(内含1/50 Nafion, v/v)中,超声半小时使其分散均匀,得到催化剂墨水。将碳纸(CP)裁剪成5.1 cm × 2.8 cm的小块,用电极夹架住放在电磁加热器上,随后将催化剂墨水均匀滴至碳纸两面,使其有效面积为3.0 cm × 2.8 cm,干燥后存放备用。

1.2 苯酚污染物的降解转化实验

以滴涂好催化剂墨水的碳纸作为阴极, 铂片(Pt)为阳极, 用定制的电极夹固定, 并正确连接到直流稳压电源. 向方形石英电解池中加入50 mL预配置的10 mg/L苯酚溶液. 加入0.3074 g PMS, 通过电磁搅拌器搅拌均匀(10 mmol/L). 同时, 用0.06 A电流在50 mmol/L的 Na_2SO_4 溶液中活化电极, 使其更亲水. 约5 min后, PMS溶解和电极活化完成, 调整电流至所需大小, 将电极转移到方形石英反应池中开始计时. 电极浸入面积为 $3.0\text{ cm} \times 2.8\text{ cm}$, 阴阳极间距为2 cm, 电流为0.003 A时, 平均电压为1.2 V.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表面物理化学性质

本研究中的催化剂是通过图1(a)所示的一步热聚合法合成. 从扫描电子显微镜(SEM)图(图1(b))可看出Fe-OCN-03样品无明显的金属纳米颗粒或团簇. 同时Fe-OCN-03与OCN-00的形貌结构无显著差异, 说明铁负载未破坏石墨氮化碳主体结构(图S1). 从FeOCN-03的透射电子显微镜(TEM)图像(图1(c), 图S2)中可清晰观察到层间交叠, 类似石墨的层状结构, 进一步证明铁负载不会破坏层状结构. 此外, Fe-OCN-03能量色散光谱映射(EDS)图(图1(d))显示Fe、C、N和O元素均匀

分布.

催化剂OCN-00、FeCN-00以及FeOCN-03的X射线衍射(XRD)图(图2(a))显示, 由g- C_3N_4 的大共轭芳香平面层与层的堆叠产生的 27.7° 处的(002)特征峰的峰高和峰位置均未因Fe与O的掺杂而发生显著改变, 表明三者具有类似g- C_3N_4 的层间堆叠结构, 且层间距相近. FeOCN-03的XRD谱线中没有观察到氧化铁或单质铁的典型特征峰. 进一步采用同步辐射对FeOCN-03单原子结构等进行表征. FeOCN-03、FeCN-00和参比样品的归一化的Fe K边X射线吸收近边光谱(XANES)(图2(b))显示FeOCN-03和FeCN-00的Fe的价态基本一致, 且均非零价^[18]. 进一步处理得到经FT变换后的Fe K边X射线吸收精细结构(EXAFS)谱图的径向分布函数图(图2(c)). 该图显示, 样品FeOCN-03和FeCN-00中不存在键长为 $2.4\text{ \AA}$ 的Fe-Fe键^[19], 说明两种材料中均不存在Fe颗粒^[20], Fe可能与O和N原子配位. 结合XRD与同步辐射表征能够说明单原子铁负载的氧掺杂石墨相氮化碳材料的成功制备. 此外, 通过比表面积测试(BET), 结合铁负载量与醋酸铁加入量可见氧掺杂和铁掺杂均提高了材料的比表面积(表S1).

2.2 FeOCN-03/PMS电催化氧化PMS体系活性物种分析

5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)捕获的电子顺磁共振(EPR)信号图(图3(a))显示, FeOCN-03存在

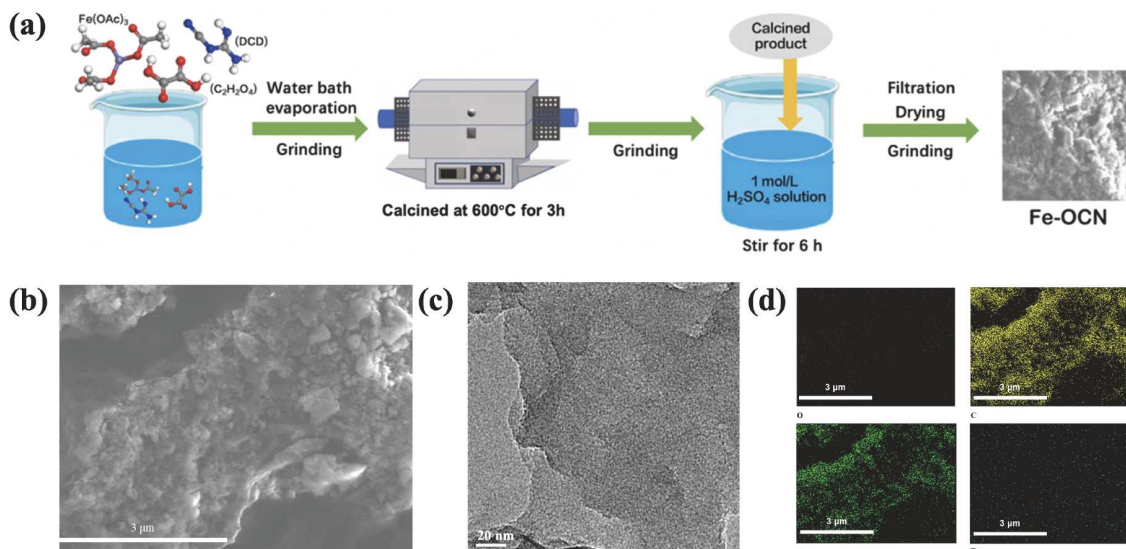


图1 (网络版彩色)催化剂合成路径图(a)以及Fe-OCN-03的SEM(b)、TEM(c)和EDS图(d)

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the preparation procedures of the samples (a), and SEM (b), TEM (c), and EDS mapping (d) images of FeOCN-03

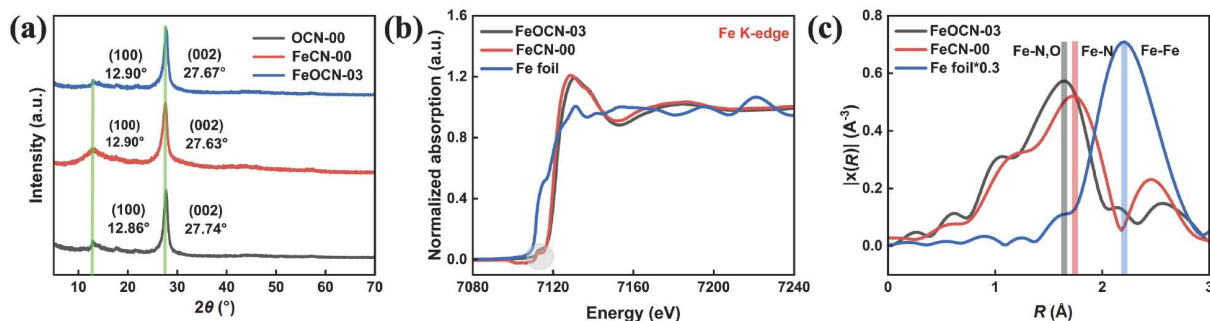


图2 (网络版彩色)不同催化剂的结构表征。(a)不同催化剂的XRD谱图;(b)FeOCN-03、FeCN-00和参比样品的归一化Fe K边XANES光谱;(c)FeOCN-03、FeCN-00和参比样品的Fe K边FT-EXAFS光谱

Figure 2 (Color online) Structural characterization of different catalysts. (a) XRD patterns of the different catalysts; (b) normalized Fe K-edge XANES spectra of FeOCN-03, FeCN-00, and reference samples; (c) Fe K-edge FT-EXAFS spectra for FeOCN-03, FeCN-00, and reference samples

由DMPO被强氧化物质氧化生成的5,5-二甲基-1-吡咯烷酮-2-氧基(DMPOX)的峰(七重峰),但未观察到HO[•]和SO₄^{•-}的特征峰。2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)捕获的EPR信号图(图3(b))显示OCN-00和FeOCN-03均产生¹O₂,表明其通过非自由基的途径活化PMS^[21]。PMSO可以被高价铁物种氧化成PMSO₂,因此,通过检测甲基苯基亚砷(PMSO)和甲基苯基砷(PMSO₂)的浓度变化,可以确定高价铁的生成情况^[22-26]。在图3(c)观察到FeOCN-03/碳纸电极相比Pt片能将更多的PMSO转化为PMSO₂,提高了PMSO降解率和PMSO₂收率,这表明反应过程中产生了高价铁并促使PMSO氧化为PMSO₂。此外,通过比较表S2中的数据发现,尽管FeOCN-03电极在PMSO降解率和PMSO₂生成量上相对于Pt电极的提升并不显著,但多次重复实验确认这种提升并非由PMS浓度差异或测量误差引起。这进一步证实了高价铁在FeOCN-03催化过程中确实存在并发挥作用。

在淬灭实验中,选用甲醇(MeOH)、异丙醇(IPA)、过氧化氢酶(SOD)、糠醇(FFA)以及二甲基亚砷(DMSO)分别淬灭HO[•]、SO₄^{•-}、O₂^{•-}、¹O₂和高价铁物种^[22]。图3(d)显示,加入FFA和DMSO后,材料对苯酚的降解能力显著减弱。在反应50 min苯酚的降解率从81.78%(未加淬灭剂)降至48.18%(加入FFA)和69.40%(加入DMSO),其对应的降解速率常数分别为 $k_0=0.03359\text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{DMSO}}=0.02285\text{ min}^{-1}$ 、 $k_{\text{FFA}}=0.01307\text{ min}^{-1}$ 。上述实验表明FeOCN-03/PMS体系通过形成单线氧和高价铁物种共同催化氧化苯酚到对苯醌,单原子Fe增加了额外的反应路径且单线态氧对降解的贡献高于高价铁物种。

2.3 FeOCN-03/PMS体系与OCN-03/PMS体系的对比分析

如图S4和S5所示,随着醋酸铁加入量的增加,对苯醌收率先上升后下降。其中FeOCN-03样品有着最优的对苯醌收率,这说明Fe-OCN-03具有更高的催化效率和选择性,因此我们选择了Fe-OCN-03作为研究对象进行更深入的研究。通过比较OCN-00与FeOCN-03的降解曲线和速率常数(图4(a), (b)),发现掺杂铁后催化剂对苯酚的降解能力有明显提升(70 min时OCN-00和FeOCN-03对应的苯酚降解率分别为81.14%和91.93%,降解速率常数分别为0.024和0.036 min⁻¹)。进一步比较两种材料在选择性转化苯酚为对苯醌方面的性能(图4(c), (d)),在反应70 min时,OCN-00和FeOCN-03的对苯醌收率分别为37.96%和63.63%,选择性分别为46.78%和69.21%。FeOCN-03对苯醌收率和选择性方面均优于OCN-00,说明掺杂铁有效提升了苯酚为转化对苯醌的选择性。由EPR数据可知,两者均生成单线态氧,且其信号强度相近。这表明FeOCN-03材料产生的高价铁是导致其在苯酚降解率、对苯醌收率及选择性方面提升的主要原因。此外,Fe-OCN-03在淬灭反应中加入10 mmol/L FFA淬灭单线氧后苯酚降解率从81.78%降至48.18%,用100 mmol/L的DMSO淬灭高价铁时,降解率从81.78%降至69.40%,这说明在苯酚降解过程中第一步反应主要由单线氧完成^[26]。进一步比较两种淬灭剂加入后苯醌的收率变化(图S6),在淬灭单线态氧与高价铁后,苯醌收率与选择性均大幅下降(加入FFA和DMSO后50 min时对苯醌的收率从58.67%分别下降至28.65%和28.40%,选择性从71.85%分别下降至59.46%和40.92%)。结合实验结果,可推测苯酚降解的第一步

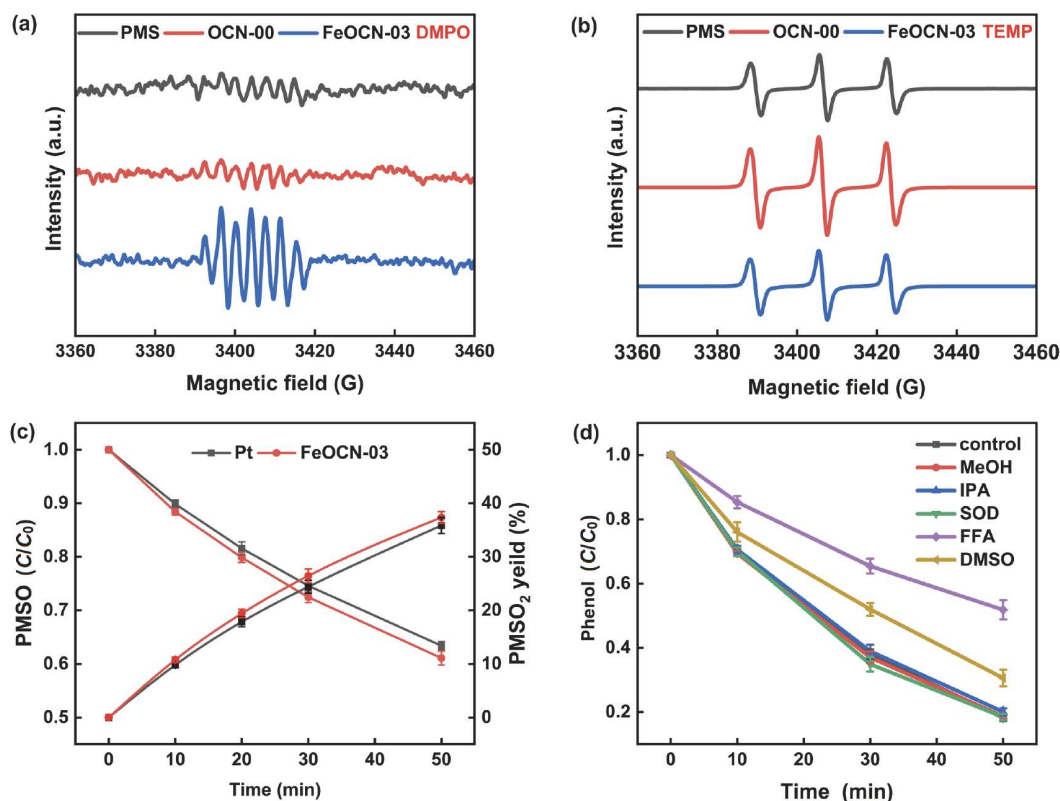


图3 (网络版彩色)氧化活性物种测试。(a) DMPO捕获的不同体系的EPR光谱;(b) TEMP捕获的不同体系的EPR光谱;(c) FeOCN-03/PMS电催化氧化体系中PMSO的氧化曲线;(d) FeOCN-03/PMS电催化氧化体系的淬灭实验。实验条件: 电流=10 mA, [PMS]=10 mmol/L, [苯酚]=10 mg/L, [MeOH]=50 mmol/L, [IPA]=50 mmol/L, [SOD] > 100 unit/mL, [FFA]=10 mmol/L, [DMPO]=100 mmol/L

Figure 3 (Color online) Synchrotron Radiation Characterization. (a) EPR spectra of the different systems captured by DMPO; (b) EPR spectra of the different systems captured by TEMP; (c) oxidation curves of PMSO in FeOCN-03/PMS electrocatalytic oxidation system; (d) quenching experiments of the FeOCN-03/PMS electrocatalytic oxidation system. Experimental conditions: Current=10 mA; 10 mmol/L PMS; [Phenol]=10 mg/L; [MeOH]=50 mmol/L; [IPA]=50 mmol/L; [SOD] > 100 unit/mL; [FFA]=10 mmol/L; [DMPO]=100 mmol/L

进攻反应主要由单线态氧完成, 且电催化PMS生成的高价铁能参与单线态氧降解苯酚的过程, 并促使苯酚选择性转化为对苯醌(图S7)。

2.4 实际废水中苯酚资源化转化应用

在图5(a)中验证了FeOCN-03/PMS体系在不同pH条件下对苯酚的降解率。结果显示, 在pH 3~9的范围内, 随着pH的增加, 苯酚的降解率也增加。具体而言, 当pH分别为3、5、7和9时, 50 min内的降解率分别为83.07%、89.95%、93.43%和95.54%。然而, 对苯醌的收率显示, 在pH小于等于7时, 尽管随pH增加, 对苯醌的收率有所减少, 但减少幅度较小。例如, 当pH为5时, 对苯醌的收率为57.51%, 而当pH为7时为56.60%。而在pH等于9时, 对苯醌的收率仅为23.76%, 远低于未调整pH时的58.76%, 表明该体系在酸性条件下表现更佳。图5(b)显示经过5次循环使用后, FeOCN-03对苯醌的收率

从63.63%下降到62.87%, 选择性从69.21%下降到66.77%, 表明FeOCN-03具有良好的稳定性。此外, 循环后的降解率从91.93%提升到94.16%, 这是因为循环利用后PMS活化的高价铁依旧存在。材料性能下降的主要原因是样品在水洗过程中的少量损失。在图5(c)中, 不同无机离子的影响实验显示, 除了碳酸根离子外, 其他不同阴阳离子的加入对苯酚的降解能力没有明显影响。碳酸根离子导致的降解率提升(50 min时为93.01%), 主要原因是pH的升高。在相同苯酚浓度下, 对比分析了FeOCN-03在苯酚溶液和焦化废水中苯酚选择性转化为对苯醌的降解率、选择性和收率(图5(d))。在焦化废水中, 该方法选择性氧化苯酚产生苯醌的收率略有下降, 可能是因为焦化废水一些杂质与催化剂中的Fe形成络合物, 从而抑制了其与PMS的反应, 减少了高价铁的生成。但整体差异并不显著(70 min时焦化废水和苯酚溶液的降解率分别为92.38%和91.93%, 对苯醌的收

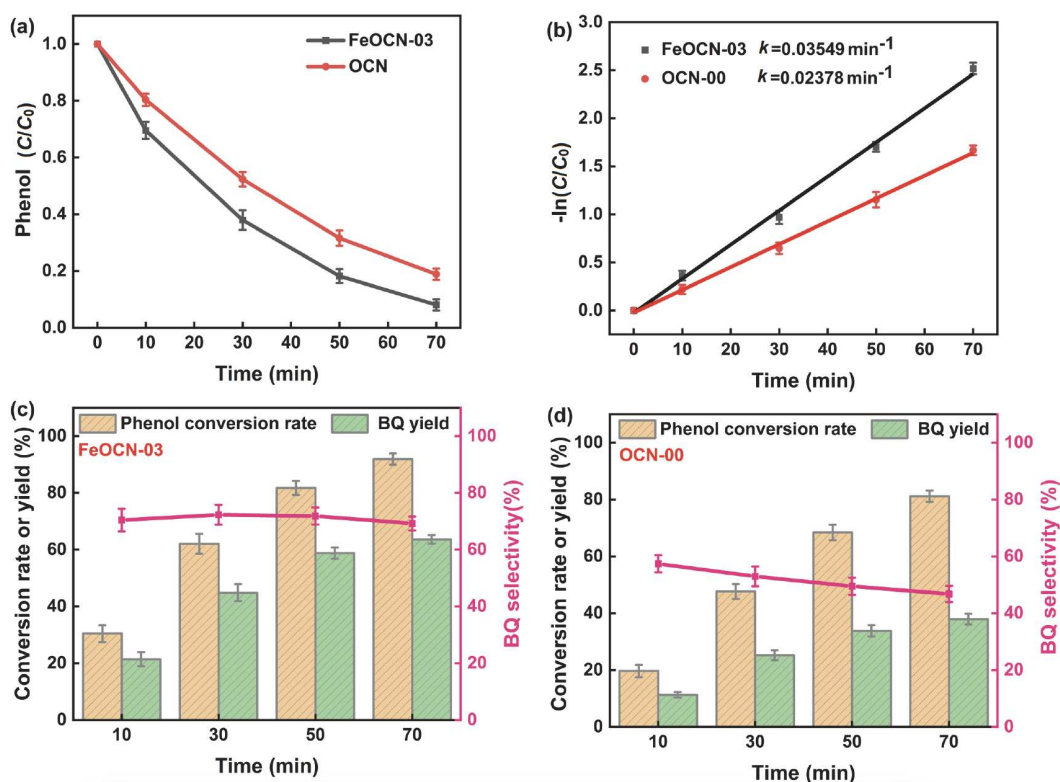


图4 (网络版彩色)OCN-00/PMS体系和FeOCN-03/PMS体系的对比实验。FeOCN-03/PMS体系和OCN-00/PMS体系的降解曲线(a)和速率常数图(b); FeOCN-03/PMS体系(c)和OCN-00/PMS体系(d)选择性氧化不同时间下的苯酚降解率、对苯醌收率和选择性。[苯酚]=10 mg/L, 电流=3 mA, [PMS]=10 mmol/L

Figure 4 (Color online) Comparative experiments of OCN-00/PMS system and FeOCN-03/PMS system. Degradation curves (a) and rate constant plots (b) for FeOCN-03/PMS system and OCN-00/PMS system; phenol degradation rate, p-benzoquinone yield and selectivity at different times of selective oxidation for FeOCN-03/PMS system (c) and OCN-00/PMS system (d) ([Phenol]=10 mg/L, Current=3 mA, [PMS]=10 mmol/L)

率分别为58.08%和63.63%，选择性分别为62.87%和69.21%，表明FeOCN-03在干扰物较多的实际焦化废水中仍能高效选择性地将苯酚转化为对苯醌，具备较好的实际应用潜力。实验结果表明，FeOCN-03电极材料通过PMS的电催化活化，能够高效地将苯酚选择性转化为对苯醌，在酸性条件下具有良好的抗干扰能力和循环稳定性，可适用pH范围广。研究了不同催化剂量、电流强度、降解时间和苯酚浓度对FeOCN-03/PMS体系中苯酚的降解率、对苯醌的收率和选择性的影响(图S3)。结果显示，在添加300 mg醋酸铁、设定电流为3 mA、维持70 min降解时间，并将苯酚的初始浓度控制在10 mg/L的条件下，该催化体系表现出了最佳的苯酚降解效率和对苯醌产率及选择性。此外，以阳极(铂片)为工作电极，探究该反应体系中阳极直接电氧化对苯酚降解性能的影响，如图S8所示，反应70 min后，苯酚降解率为18.89%且苯醌转化率为0.00%，而Fe-OCN-03材料苯酚降解率和苯醌转化率分别能达到91.93%和

63.63%，显著高于直接电氧化作用，进一步说明整个催化进程主要由阴极作用。

2.5 FeOCN-03/PMS体系与其他报道的结果比较

通过表1可以发现，本文构筑的单原子Fe负载氧掺杂g-C₃N₄电催化活化过硫酸盐的高级氧化体系在苯酚的资源化转化中，对苯醌选择性优势不明显，但对苯醌的收率和苯酚的去除率相对较高，且所需时间较少，具有应用潜力和改进空间。后续可对构筑材料进行电极放大，制备过滤式电极，进一步提高反应速率，处理更高浓度苯酚的实际废水，拓展应用场景和范围。

3 结论

本文通过热聚合法制备了铁负载的氧掺杂石墨氮化碳(Fe-OCN)单原子催化剂，并考察其在电催化活化过硫酸盐实现苯酚到对苯醌选择性氧化方面的性能。Fe-OCN中单原子Fe的引入，不仅增加了材料的比表面

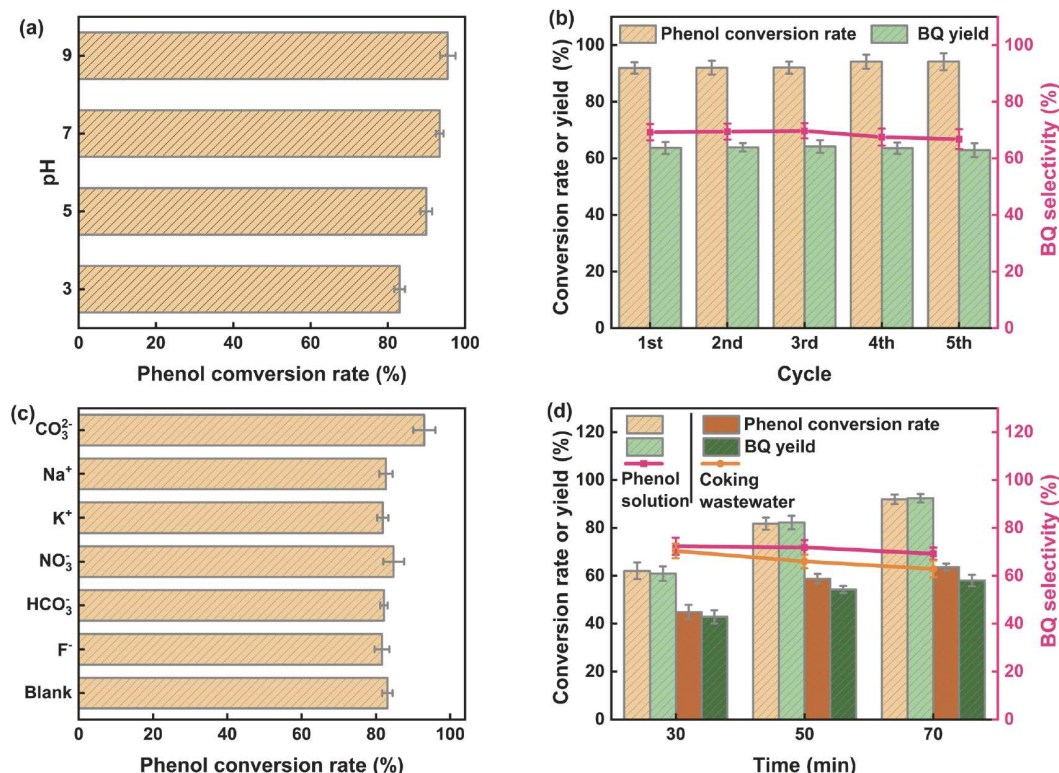


图5 (网络版彩色)不同条件下对FeOCN-03/PMS体系的影响。(a) FeOCN-03/PMS体系在不同pH下对苯酚的降解率; (b) FeOCN-03/PMS体系循环不同次数时的降解性能对比; (c) FeOCN-03/PMS体系在不同无机离子干扰下对苯酚的降解率([无机离子]=10 mmol/L); (d) FeOCN-03/PMS体系在实际焦化废水和苯酚溶液中的降解性能的对比

Figure 5 (Color online) Effects on FeOCN-03/PMS system under different conditions. (a) Degradation rate of FeOCN-03/PMS system for phenol at different pH; (b) comparison of degradation performance of FeOCN-03/PMS system at different times of cycling; (c) degradation rate of FeOCN-03/PMS system for phenol under different inorganic ion interferences ([inorganic ion]=10 mmol/L); (d) comparison of the degradation performance of FeOCN-03/PMS system for coking effluent and phenol solution in real coking effluent and phenol solution

表1 不同催化剂体系对醌类物质的转化率、收率和选择性的比较

Table 1 Comparison of conversion, yield and selectivity of quinones over different catalyst systems

体系描述	降解率(%)	醌类物质选择性(%)	收率(%)	苯酚浓度与时间	参考文献
钉纳米颗粒(Ru/C)阳极电催化氧化	96.40	81.80	78.90	47.06 mg/L, 150 min	[9]
金属离子Co ³⁺ 和Cu ²⁺ 共催化氧化还原体系	81.18	58.02	47.10	498.836 mg/L, 120 min	[14]
Cu 负载在g-C ₃ N ₄ /MCM-41的光催化氧化	97.00	92.00	89.00	20 mg/L, 30 min	[27]
聚合物锚定配合物催化的H ₂ O ₂ 氧化苯酚到对苯醌	22.20	64.90	14.40	188200 mg/L, 240 min	[28]
α-PbO ₂ 薄膜阳极电催化氧化苯酚	98.00	62.20	61.00	1882.3 mg/L	[29]
有机硒在乙腈溶剂中催化苯酚与H ₂ O ₂ 氧化生成对苯醌	17.10	91.60	15.70	28200 mg/L, 360 min	[30]
氮掺杂分级多孔碳负载的NiPt和FeRu	99.90	>99.9	48.20	941.1 mg/L, 90 h	[31]
聚苯胺基导电聚合物	16.48	71.20	11.73	500 mg/L, 40 cycles of CV	[32]
单原子Fe负载氧掺杂g-C ₃ N ₄ 电催化活化过硫酸盐的高级氧化体系	91.93	69.21	63.60	10 mg/L, 70 min	本工作

积, 还使得g-C₃N₄活化过硫酸盐产生的活性物种从原来的单线态氧变为高价铁与单线态氧, 进一步拓宽了

反应路径。同时, 较比OCN, Fe-OCN活化PMS反应70 min后, 苯酚的降解率从81.14%提升到91.93%, 对苯

醌的收率和选择性分别从37.96%和46.78%提升到63.63和69.21%，这主要因为高价铁和单线态共同参与苯酚的降解反应，促使选择性氧化苯酚生成对苯醌。综

上，电催化活化过硫酸盐产生非自由基路径的高级氧化技术为高效资源化转化实际废水中的酚类污染物为高附加值化学品提供了一种新思路。

参考文献

- Lin L, Yang H, Xu X. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A review. *Front Environ Sci*, 2022, 10: 880246
- Mohamad Said K A, Ismail A F, Abdul Karim Z, et al. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Saf Environ Protection*, 2021, 151: 257–289
- Chen Y, Ren W, Ma T, et al. Transformative removal of aqueous micropollutants into polymeric products by advanced oxidation processes. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 4844–4851
- Yang H, Ye S, Zeng Z, et al. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review. *Chem Eng J*, 2020, 397: 125502
- Gu Z, Zhang Z, Ni N, et al. Simultaneous phenol removal and resource recovery from phenolic wastewater by electrocatalytic hydrogenation. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 4356–4366
- Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C, et al. Treatment of refractory organic pollutants using activated carbon adsorption combined with electrochemical advanced oxidation for regeneration (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2005, 50: 303–304 [周明华, 戴启洲, 雷乐成, 等. 活性炭吸附-电化学高级氧化再生法处理难降解有机污染物. *科学通报*, 2005, 50: 303–304]
- Gan G, Li X. Advances in photocatalytic and electrocatalytic removal of chlorinated volatile organic compounds (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 2804–2819 [甘国强, 李新勇. 氯代挥发性有机物的光、电催化去除研究进展. *科学通报*, 2020, 65: 2804–2822]
- Cheng C, Ren W, Miao F, et al. Generation of $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ and its contribution to Fenton-like reactions on a single-atom iron–N–C catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218510
- Liu F, Dong H, Zhong S, et al. Selective electrocatalytic transformation of highly toxic phenols in wastewater to para-benzoquinone at ambient conditions. *Water Res*, 2024, 251: 121106
- Silakari P, Priyanka P, Piplani P. *p*-Benzoquinone as a privileged scaffold of pharmacological significance: A review. *MRMC*, 2020, 20: 1586–1609
- Liu H Z, Shu X X, Huang M, et al. Tailoring d-band center of high-valent metal-oxo species for pollutant removal via complete polymerization. *Nat Commun*, 2024, 15: 2327
- Zhang Q, Peng Y, Peng Y, et al. Mineralization versus polymerization pathways in heterogeneous Fenton-like reactions. *Water Res*, 2024, 249: 120931
- Wang J, Hou K P, Wen Y, et al. Interlayer structure manipulation of iron oxychloride by potassium cation intercalation to steer H_2O_2 activation pathway. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 4294–4299
- Xu W, Sun Y, Li N, et al. Copper and cobalt Co-catalyzed selective electrooxidation of phenol to *p*-benzoquinone under mild conditions. *ChemElectroChem*, 2023, 10: e202300187
- Xu L, Liu W, Liu K. Single atom environmental catalysis: Influence of supports and coordination environments. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2304468
- Huang Z, Shen M, Liu J, et al. Facile synthesis of an effective $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based catalyst for advanced oxidation processes and degradation of organic compounds. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 14841–14850
- Wu Q Y, Yang Z W, Wang Z W, et al. Oxygen doping of cobalt-single-atom coordination enhances peroxymonosulfate activation and high-valent cobalt-oxo species formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2219923120
- Xiao F, Wang Z, Fan J, et al. Selective electrocatalytic reduction of oxygen to hydroxyl radicals via 3-electron pathway with FeCo alloy encapsulated carbon aerogel for fast and complete removing pollutants. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 10375–10383
- Shao H, Isobe H, Kitahara G, et al. XAFS and XRD study on Fe, Ni, and Ge in iron meteorite NWA 859. *Phys Chem Miner*, 2021, 48: 11
- Zhang X, Liu J, Zheng X, et al. Activation of oxalic acid via dual-pathway over single-atom Fe catalysts: Mechanism and membrane application. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 321: 122068
- Zhang Y, Ren X, Yang L, et al. Facile synthesis of Fe(III)-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and its application in peroxymonosulfate activation for degrading refractory contaminants via nonradical oxidation. *J Mater Sci*, 2021, 56: 17556–17567
- Yu D, He J, Bai L, et al. High-valent metal-oxo species heterogeneous activation making use of MoS_2 in a novel Electro-Fenton System: PH-independent catalytic environment and nonradical generation mechanism. *Chem Eng J*, 2024, 479: 147573
- Li H, Shan C, Pan B. Fe(III)-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mediated peroxymonosulfate activation for selective degradation of phenolic compounds via high-

- valent iron-oxo species. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2197–2205
- 24 Yu D, Wu F, He J, et al. Tuned layered double hydroxide-based catalysts inducing singlet oxygen evolution: Reactive oxygen species evolution mechanism exploration, norfloxacin degradation and catalysts screen based on machine learning. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 320: 121880
- 25 Wang Z, Jiang J, Pang S, et al. Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(II) for environmental decontamination? *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 11276–11284
- 26 Zong Y, Shao Y, Zeng Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 7634–7642
- 27 Nanda B, Rath D. Surface-plasmon-resonance induced photocatalysis by Cu(0)/Cu(II)@g-C₃N₄/MCM-41 nanosphere towards phenol oxidation under solar light. *Mater Today-Proc*, 2020, 30: 294–298
- 28 Maurya M R, Sikarwar S. Oxidation of phenol and hydroquinone catalysed by copper(II) and oxovanadium(IV) complexes of N,N'-bis(salicyliden)diethylenetriamine (H₂saldien) covalently bonded to chloromethylated polystyrene. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 263: 175–185
- 29 Abaci S, Tamer U, Pekmez K, et al. Electrosynthesis of benzoquinone from phenol on α and β surfaces of PbO₂. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 3655–3659
- 30 Wang F, Xu L, Sun C, et al. Investigation on preparation of *p*-benzoquinone through the organoselenium-catalyzed selective oxidation of phenol (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2017, 37: 2115–2118 [王芳, 徐林, 孙诚, 等. 有机硒催化苯酚选择性氧化制对苯醌的研究. 有机化学, 2017, 37: 2115–2118]
- 31 Wu R, Meng Q, Yan J, et al. Electrochemical strategy for the simultaneous production of cyclohexanone and benzoquinone by the reaction of phenol and water. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 1556–1571
- 32 Han C, Ye Y, Wang G, et al. Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline electrodes. *Chem Eng J*, 2018, 347: 648–659

Summary for “单原子铁选择性电催化活化过硫酸盐实现苯酚的资源化转化”

Conversion of phenol into resourceful chemicals through selectively electrochemical activation of peroxydisulfate with single-atom iron electrodes

Yankai Song[†], Min Chen[†], Yutao Wei, Zhiyuan Feng & Hongying Zhao^{*}

School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

[†] Equally contributed to this work

^{*} Corresponding author, E-mail: hyzhao@tongji.edu.cn

Phenol pollutants, as a kind of high concentration and high toxicity organic pollutants commonly found in wastewater, have various degrees of harm to human health and the ecological environment. Compared with direct degradation, the selective conversion of phenol into p-benzoquinone, which is more than ten times more valuable than phenol, is more cost-effective and in line with the call for sustainable development and energy recycling. Electrocatalytic oxidation technology has been widely used for the deep treatment of phenolic organic pollutants in sewage wastewater. Still, the selective electrocatalytic conversion of phenols to high-value-added chemicals has rarely been reported, because in the conventional electrochemical oxidation technology, the oxidation process is mainly mediated by hydroxyl radicals. However, advanced oxidation techniques dominated by free radicals such as hydroxyl radicals are susceptible to the influence of water background (e.g., natural organic matter, inorganic salt ions, etc.) in practical applications, resulting in excessive consumption of chemicals and energy. The non-radical pathways of high-valent iron oxidation, singlet oxygen oxidation, and electron transfer processes are highly resistant to interference, highly selective for some pollutants, and widely applicable, and have been used in studies of phenol coupling or polymerization and the resourceful conversion of phenol to benzoquinone.

In this study, monatomic Fe-loaded oxygen-doped graphitic phase carbon nitride (Fe-OCN) cathode materials were prepared by thermal polymerization for the selective oxidation of phenol to benzoquinone via electrocatalytic activation of persulfate (PMS) to produce high-valent iron species and singlet oxygen. The optimal material Fe-OCN-03 obtained by optimizing the Fe loading achieved 91.93% conversion of phenol, and 69.21% and 63.63% selectivity and yield of benzoquinone, respectively. Analysis of the results of quenching and electron paramagnetic resonance (EPR) experiments indicated that the OCN-00 /PMS electrocatalytic system produced singlet oxygen as the main active species. In contrast, the FeOCN-03 /PMS system after introducing monatomic Fe generated singlet oxygen and high-valent iron as the two main oxidatively active species involved in the phenol resourcing process. The involvement of high-valent iron reactive species was instrumental in improving the selectivity of the conversion of phenol to p-benzoquinone. These active species offered a more controlled and targeted oxidation pathway, which minimized the formation of unwanted by-products and ensured preferential conversion of phenol molecules to the desired product p-benzoquinone. Notably, this system involved no generation of free radical oxidation reactive species, which was favorable for controlling the selectivity of the reaction.

In addition, the Fe-OCN-03/PMS electrocatalytic system exhibited excellent catalytic performance in the pH (3–7) range, indicating its adaptability under different environmental conditions. Also, the system exhibited strong resistance to a wide range of inorganic ions, which is an essential advantage for practical application in a complex wastewater matrix. This system also showed excellent stability, which maintained a relatively good performance over multiple catalytic cycles, thus highlighting its potential for long-term use. In real coking wastewater, the Fe-OCN-03/PMS electrocatalytic system achieved efficient and selective conversion of phenol to p-benzoquinone under realistic conditions. It enhanced its applicability as a robust electrocatalyst for resource-oriented pollutant transformation. Compared with other works, the Fe-OCN-03/PMS electrocatalytic system showed a relatively high removal rate of phenol with less time required, which has the potential for application and space for improvement. The results of this research provided a theoretical and experimental basis for the rational design and optimization of electrocatalytic materials for the resource-oriented conversion of phenol to benzoquinone.

single-atom iron, peroxydisulfate activation, high-valent iron, phenol, resource conversion

doi: [10.1360/TB-2024-0738](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0738)