



氮杂质缺陷碳助催化剂增效类芬顿反应过程机制

高位正^{1,2}, 钱征^{1,2}, 陈荣志^{1,2}, 田雨佳^{1,2}, 杨生炯^{1,✉}

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

摘要 本研究以 ZIF-8 为模板制备了一系列氮掺杂碳材料, 分析其对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的助催化性能与作用机制。使用 X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪、拉曼光谱仪、X 射线光电子能谱仪等手段, 对助催化剂物相、形貌特征以及化学组分进行了详细分析。结果表明, 所制备的助催化剂具有丰富的吡啶氮类杂质缺陷点位, 且缺陷丰度随助催化剂制备温度的升高而下降; 污染物降解实验表明, 助催化剂的投加可显著增强 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的还原, 从而强化芬顿氧化体系对共存有机物的降解性能; 顺磁共振分析、活性物种淬灭与电化学等实验表明, 反应体系中共存有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性物种, 其中, $\cdot\text{OH}$ 对共存污染物的降解起主导作用; 通过 X 射线光电子能谱分析与量子化学计算对助催化过程机制进行了详细分析, 结果表明, 芬顿反应过程中失活催化组分 (Fe^{3+}) 在助催化剂氮缺陷处的吸附伴随了由助催化剂向吸附态 Fe^{3+} 的电子传递过程, 是 Fe^{2+} 再生的主要原因。以上研究结果可为缓解芬顿反应中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环效率低的关键问题提供全新的思路, 对碳基环境功能材料与芬顿氧化技术的耦合与应用可提供数据支撑。

关键词 助催化剂; 芬顿氧化; 碳缺陷; 活性物种

在我国快速现代化进程的背景下, 伴生的各类环境问题引起了社会广泛关注。其中, 各类污、废水中的新污染物降解已成为目前相关领域的重点关注问题。由于新污染物具有产生来源广泛、暴露途径多样、环境风险持久等特点, 对人类健康和生态安全形成了巨大的威胁^[1-3]。芬顿高级氧化技术具有性能稳定、操作难度低、氧化能力强等特点, 成为应用最广泛的新污染物废水处理技术^[4-6]。然而, 在实际操作中, Fe^{3+} 易水解和 Fe^{2+} 再生效率低下的关键问题, 常导致芬顿高级氧化工艺出现投药成本高、含铁危废污泥产量大等复杂现实问题, 严重阻碍了技术的应用^[7]。

针对以上问题, 大量研究以不同的思路提升芬顿反应的氧化性能。比较典型的方法是向芬顿体系引入有机配体 (如乙二胺四乙酸)^[7], 通过有机配体与体系中 Fe^{3+} 配位, 避免 Fe^{3+} 的完全失活; 此外, 也有学者开发了盐酸羟胺助催化芬顿体系^[8], 利用羟胺的还原性直接强化 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环^[9]。上述研究显著提升了芬顿工艺的氧化性能, 但也存在外加试剂成本控制难度大的问题。值得注意的是, 碳组分由于其还原性, 在钢铁冶炼行业有极为广泛使用^[10]。碳材料通常具有较高的比表面积和复杂的孔结构, 相关研究^[11]表明, 高级氧化过程中引入碳基材料, 可通过吸附、限域效应等方式实现对体系性能的促进。然而, 常规反应条件下, 评估碳基材料对芬顿氧化体系中 Fe^{2+} 再生促进的性能和机制研究较少, 使用碳材料实现芬顿反应中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 过程的显著促进, 不仅对缓解芬顿氧化的关键问题具有重要的作用, 也对碳材料在环境工程领域的应用具有重大的现实意义。

本研究制备了一系列富含吡啶氮缺陷点位的碳基助催化剂 (nitrogen vacancies carbon promoter, NVC_x) 并详细分析了助催化剂的物化性质; 通过批实验分析了其助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解 BPA 过程的性能与复杂水质条件对降解过程的影响; 借助顺磁共振分析、淬灭实验、电化学分析等手段对过程中形成的活性物种进行了详细鉴定; 最后, 通过新生态 Fe^{2+} 分析、光电子能谱和量子化学计算等手段对助催化剂与 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系间的作用机制进行了详细分析, 相关结果对解决芬顿高级氧化工艺存在的现实问题和碳基材料的使用途径有全新的指导意义。

收稿日期: 2024-03-15; 录用日期: 2024-06-07

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目 (2024JC-YBMS-270)

第一作者: 高位正 (1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为污水物化处理, 1092522780@qq.com ✉通信作者: 杨生炯 (1984—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污水物化处理, yangshengjiiong@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、30% 过氧化氢水溶液 (H_2O_2 , 30%)、2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲醇 (CH_3OH)、乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、对苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、L-组氨酸 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$)、草酸钛钾 ($\text{C}_4\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_7$)、1,10-菲罗啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) 等化学试剂均为分析纯, 购于上海麦克林生化科技股份有限公司, 实验用水均出自 Milli-Q 超纯水系统。

1.2 实验方法

1) 助催化剂的制备。使用 ZIF-8 作为助催化剂制备所需的前驱体, 制备过程如下: 称取 4.13 g 六水合硝酸锌和 4.40 g 2-甲基咪唑分别分散于 100 mL 甲醇中, 将分散好的 2-甲基咪唑溶液迅速加入六水合硝酸锌溶液中, 充分搅拌反应 12 h, 静置反应 4 h 后离心。将所得白色沉淀物质用乙醇快速清洗 2 遍后置于 70 °C 烘箱中烘干, 得到白色粉末状 ZIF-8。将 ZIF-8 粉末置于刚玉瓷舟中, 在 N_2 气氛保护下置于管式炉中分别在 800、900、1 000 °C 等目标温度下热解 3 h (升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 将得到的黑色粉末置于 $1.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中热浴反应 4 h 后持续水洗, 直至上清液 pH 呈中性, 烘干即得碳基助催化剂 NVC_{800} 、 NVC_{900} 和 NVC_{1000} (下标代表制备过程的热解温度)。

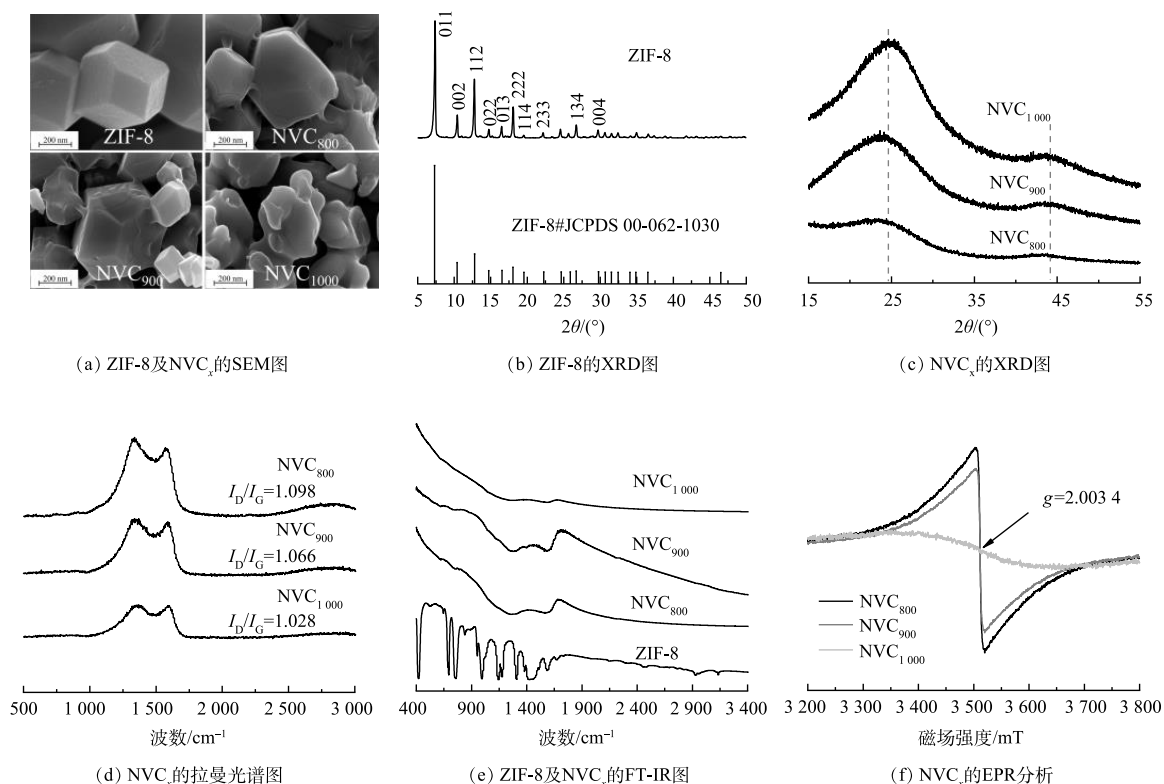
2) 实验仪器。使用 Gemini SEM 500 场发射扫描电镜 (SEM) 观察前驱体和助催化剂的微观形貌; 使用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定前驱体及助催化剂的物相; 使用 Thermo Fisher K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析反应组分的价态环境; 使用 DXR 2Xis 型拉曼光谱仪 (Raman) 分析助催化剂的缺陷度; 使用 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 分析助催化剂的碳结构振动模式; 使用 Bruker EMXmicro-6/1 电子顺磁共振波谱仪 (EPR) 分析助催化剂结构缺陷伴生的未成对电子与氧化反应过程中生成的活性物种类型; 使用电化学工作站 (CHI660E) 分析 H_2O_2 活化过程中助催化剂与 Fe 组分之间的电荷迁移行为, 测试过程使用三电极体系, 以银-氯化银电极作为参比电极, 以铂电极作为对电极, 以碳玻电极作为工作电极, 电解质采用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液。

3) 降解实验。使用 120 mL 烧杯开展污染物降解实验, 实验过程如下: 将 BPA 溶液置于烧杯中, 使用 HNO_3 ($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 NaOH ($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 将溶液 pH 调至低于 3.0, 随后加入一定量预配置的 Fe^{3+} 储备液, 将溶液定容至 100 mL 并同时调整溶液 pH 至 4.0 ± 0.1 。将一定质量助催化剂加入混合溶液中, 超声分散 10 s, 使用精密移液枪加入一定量 H_2O_2 以激活氧化反应。在不同的预设时间取样, 样品使用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 置于高效液相色谱样品瓶中并使用 0.5 mL 甲醇进行淬灭。如无特殊声明, 常规实验条件如下: 实验温度为 $(25 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, BPA 浓度为 $60\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 浓度为 $0.04\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $5.0\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加质量浓度为 $0.1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 4.0 ± 0.1 。所取样品在 2 h 内通过高效液相色谱仪 (岛津 LC-20A) 进行检测, 流动相采用纯水和乙腈的混合液 (乙腈体积比为 50%), 检测波长为 278 nm, 流动相流速为 $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积为 $10.0\text{ }\mu\text{L}$, 样品仓和柱温箱保持 35 °C 恒定。其他污染物的浓度测定的条件如下: 磺胺甲恶唑 (sulfamethoxazole, SMX) 的测定采用纯水和乙腈混合液作为流动相 (乙腈体积比为 40%), 检测波长为 270 nm; 对乙酰氨基酚 (acetaminophen, AAP) 和阿特拉津 (atrazine, ATZ) 均使用纯水和甲醇的混合液作为流动相 (甲醇体积比分别为 20% 和 70%), 检测波长分别为 248 nm 和 225 nm; 甲基橙 (Methyl Orange, MO) 和亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) 使用紫外分光光度计进行测量, 其检测波长分别为 664 nm 和 465 nm。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化性质分析

首先, 对 ZIF-8 前驱体及不同温度下制备的助催化剂的物化性质进行了初步分析。各样品的 SEM 分析结果如图 1(a) 所示, 可以发现, 前驱体 ZIF-8 呈边缘清晰的正十二面体晶体结构, 与现有研究^[12]所报道的 ZIF-8 形貌特征一致。通过 ZIF-8 的限氧热解制备助催化剂, 当热解温度由 800 °C 升高至 900 °C 时, ZIF-8 的物理结构由于 Zn 的熔融和碳基配体的碳化发生显著的变化, 但仍然保留了 ZIF-8 的形貌特征。当进一步将热解温度提升至 1 000 °C 时, 由于 Zn 的汽化和 N_2 的持续吹扫, 碳化产物基本失去了 ZIF-8 的形貌特征, 其颗粒尺寸约为 200~400 nm。

图1 ZIF-8及NVC_x的相关表征图Fig. 1 Characterization of ZIF-8 and NVC_x

进一步对各样品的物相进行了分析, 相关 XRD 分析结果见图 1(b) 与 (c)。可以看出, 前驱体 ZIF-8 的衍射结果较为复杂, 分别在 2θ 为 7.30° 、 10.35° 、 12.70° 、 14.80° 、 16.40° 和 18.00° 的位置出现了显著的衍射峰, 且晶化度较高。上述衍射峰分别对应 ZIF-8(JCPDS 00-062-1030) 晶体的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 晶面^[13]。对于 ZIF-8 热解后的 3 种产物 (NVC_x), 在扫描区间为 15.0° ~ 55.0° 内, NVC₈₀₀、NVC₉₀₀ 和 NVC₁₀₀₀ 仅在 24.7° 和 43.7° 出现 2 个半峰宽极大的峰, 分别对应石墨碳的 (002) 和 (100) 晶面^[14], 表明在热解阶段前驱体发生了碳化, 而较宽的半峰宽也表明所得碳化产物的晶化度较低, 属于短程有序的碳材料。同时, 金属相关衍射峰的缺失表明前驱体中 Zn 在热解和酸洗过程中被完全去除。

随后, 对 NVC_x 的 Raman 光谱进行了分析, 结果见图 1(d) 所示。各 NVC_x 在 1360 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处均出现较强的特征峰, 分别对应碳材料缺陷振动 (D band) 与碳原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动 (G band)。两峰强度比 I_D/I_G 常用来量化碳材料的缺陷程度^[15], 相关计算结果表明 NVC_x 缺陷程度随热解温度升高逐渐降低, 表明高温条件可实现碳材料的结构重构。

进一步地对前驱体 ZIF-8 和 NVC_x 的 FT-IR 光谱进行了测试分析。如图 1(e) 所示, 前驱体 ZIF-8 的红外光谱较为复杂, 样品热解后, 随着有机配体分子的碳化, 其红外光谱得到了大幅度的简化, ZIF-8 样品中 421 cm^{-1} 处的 Zn—N 振动峰以及 $400\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 内关于 ZIF-8 的一系列特征振动谱带在热解过程中均完全消失^[16], 同时, 热解样品中的 C—C 振动强度逐渐增大^[17]。对于 NVC_x, 1580 cm^{-1} 处的峰对应碳共轭结构面内伸缩振动, 当热解温度达到 1000°C 后, 该峰的强度大幅度降低。

最后, 对 NVC_x 进行了电子顺磁共振分析, 结果如图 1(f) 所示。可以发现, NVC_x 的洛伦兹线中心均位于 $g=2.0034$ 处, 对应于氮杂质缺陷结构中的未成对 π 电子^[18], 表明助催化剂具有电子供出的潜力。同时, 可以发现随着热解温度的提升, 洛伦兹线宽度逐渐变宽, 且峰强度有所降低, 表明氮缺陷不断减少, 该结果与拉曼光谱和红外光谱分析结果一致, 同时也说明掺杂态的氮元素在高温条件下不稳定。

2.2 NVC_x 对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的助催化性能分析

选择双酚 A (bisphenol A, BPA) 作为特征污染物, 验证常规实验条件下 (具体见 1.2) NVC_x 的助催化性

能,结果如图2(a)所示。可以看出,在不同助催化剂共存的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应体系中, BPA 均可在 10 min 内实现完全降解。其中, NVC_{800} 、 NVC_{900} 和 NVC_{1000} 在助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BPA 过程中的反应动力学常数分别为 $0.362\ 0$ 、 $0.373\ 0$ 和 $0.273\ 9\ \text{min}^{-1}$; 作为对照, 仅 Fe^{3+} 与 H_2O_2 共存的条件下, BPA 降解反应动力学常数为 $0.163\ 2\ \text{min}^{-1}$, 表明助催化剂对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系有良好的促进效果。需要指出的是, NVC_{900} 在该过程中表现出了强于 NVC_{800} 和 NVC_{1000} 的助催化性能。同时, $\text{NVC}_{900}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}$ 体系对 BPA 的降解率均小于 5%, 表明 NVC_{900} 无法独自实现 H_2O_2 的活化, 且助催化剂对 BPA 的吸附作用并非导致 BPA 高效降解的主要原因。进一步考察了芬顿反应 ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 体系与 NVC_{900} 助催化芬顿反应体系 ($\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 中的 BPA 降解行为, 结果表明 BPA 在上述 2 个体系中的降解动力学常数分别达到了 $1.086\ 9\ \text{min}^{-1}$ 和 $1.805\ 2\ \text{min}^{-1}$ 。该结果表明 NVC_{900} 的共存亦可显著助催化芬顿反应, 实现 H_2O_2 的高效活化, 同时也表明助催化剂的投加可能对 Fe^{3+} 的水解有抑制效果或对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 价态循环有一定的促进。因此, 为独立评价其助催化特性、排除初次投加 Fe^{2+} 的原生催化活性, 后续研究使用芬顿反应中的失活催化组分 (Fe^{3+}) 开展实验。

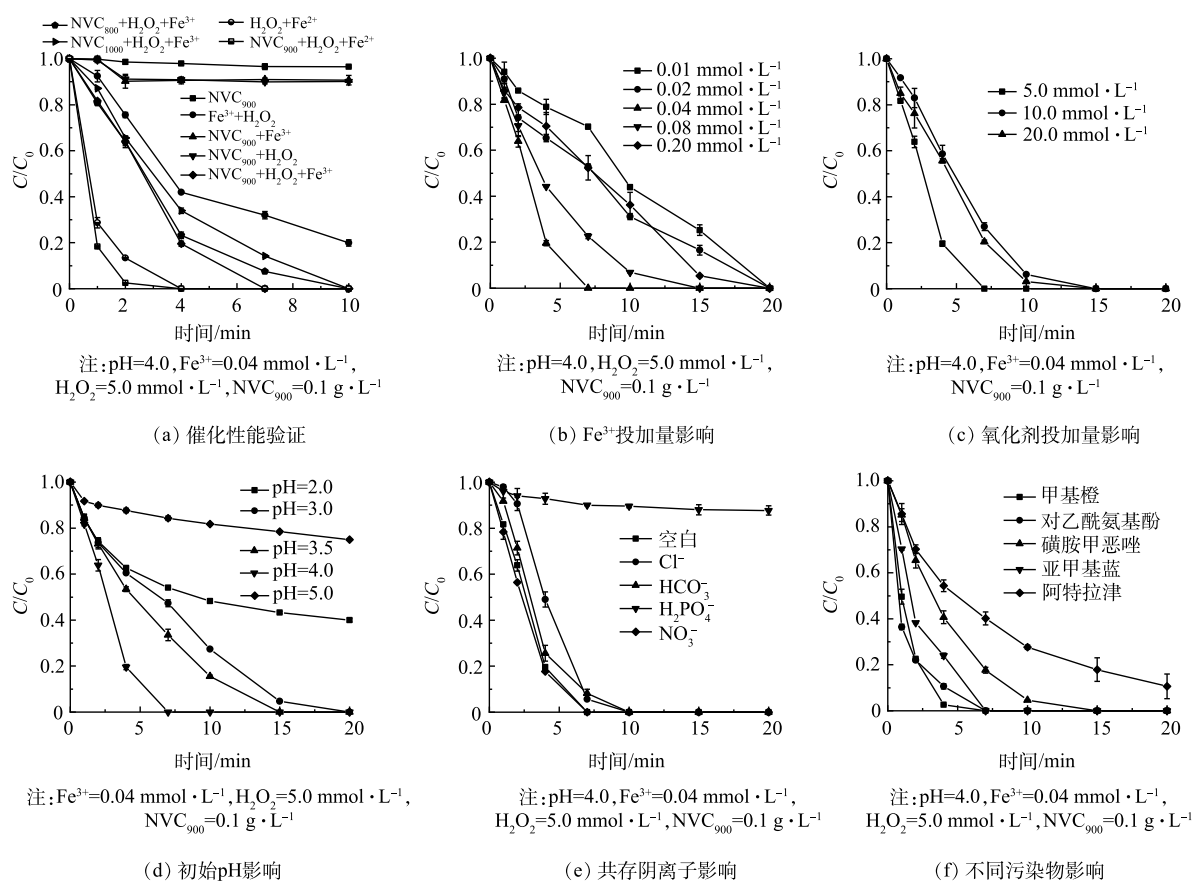


图2 NVC_x 的助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解 BPA 过程的性能与影响因素分析

Fig. 2 Performance and influencing factors analysis of NVC_x -promoted catalytic degradation of BPA in $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

其次, 对 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的最佳投药量进行了单一影响因素的实验研究, 结果如图2(b)~(c)所示。在常规反应条件下, BPA 降解反应动力学常数随着 Fe^{3+} 浓度的提高而提高。当 Fe^{3+} 的浓度为 $0.01\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 的降解速率常数为 $0.114\ 7\ \text{min}^{-1}$ 。当 Fe^{3+} 浓度增加至 $0.04\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解速率常数达到 $0.373\ 0\ \text{min}^{-1}$ 。当进一步增加 Fe^{3+} 投加量至 $0.08\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 降解的动力学常数并未随之提高, 反而出现了轻微的降低, 表明 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在较高 Fe^{3+} 浓度时受到一定的抑制。造成该结果的原因可能是较高 Fe^{3+} 浓度消耗了部分 H_2O_2 以还原自身, 导致了污染物降解速率的降低 (式 (1)), 此外, 过量的 Fe^{3+} 难以与助催化剂接触是可能的另一原因。此外, BPA 降解速率受过量 H_2O_2 投加的影响。当 H_2O_2 投加量由 $5.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别增至 $10.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时和 $20.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 的降解速率并未随之上

升, 反而分别下降至 $0.230\ 6\ \text{min}^{-1}$ 和 $0.278\ 4\ \text{min}^{-1}$ 。造成该结果的原因可能来自多方面, 其中过量 H_2O_2 对羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的淬灭导致活性物种的无效消耗是目前公认的原因 (式 (2))^[19], 该结果也说明 $\cdot\text{OH}$ 可能是 NVC_{900} 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中主要的活性物种。



第三, 在常规反应条件下, 考察了不同初始 pH 时 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的氧化性能 (图 2(d))。结果表明, 当溶液 pH 分别为 3.0、3.5 和 4.0 时, NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系可在 20 min 内实现对 BPA 的完全降解, 并在溶液 pH 为 4.0 时达到最高的降解速率。上述结果表明, 弱酸条件下 NVC_{900} 助催化的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 BPA 有极强的氧化性能。值得注意的是, 在 pH 为 2.0 和 5.0 条件下, 20 min 内 BPA 在 $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解率分别为 60% 和 25%, 该降解效率的下降由 Fe^{3+} 与助催化剂的接触、 H_2O_2 一级解离等因素共同造成, 但相比于同条件下 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 27% 和 18% 的 BPA 降解率, NVC_{900} 的助催化效果在较宽 pH 范围内仍较为显著。

进一步地, 考察了常规反应条件下共存离子对 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系性能的影响, 结果如图 2(e) 所示。可以看出, 溶液中分别共存 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 和 HCO_3^- 时, NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解 BPA 的性能受到轻微抑制, 降解动力学常数分别下降至 $0.331\ 3\ \text{min}^{-1}$ 和 $0.339\ 5\ \text{min}^{-1}$ 。其中, Cl^- 的共存易消耗 $\cdot\text{OH}$, 产生氧化性较弱的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot^-$ (式 (3~5))^[20], 造成体系氧化性能下降, 而 HCO_3^- 易消耗体系酸度, 并竞争 $\cdot\text{OH}$ 生成碳酸根自由基是其抑制体系氧化性能的原因 (式 (6)); 此外当溶液中共存 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PO_4^- 时, 该体系的催化性能被明显抑制, 而 H_2PO_4^- 易使 Fe^{3+} 沉淀导致催化组分的彻底失活, 是其抑制体系氧化性能的直接原因 (式 (7))。而当基准反应条件下存在 $0.15\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NO}_3^-$ 时, BPA 的降解速率未发生明显变化。



为进一步考察 NVC_{900} 的助催化性能, 分析了 NVC_{900} 助催化的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对其他污染物的降解性能, 在常规反应条件下, 分别选择 SMX、ATZ、AAP、MB 和 MO 作为目标污染物进行降解。结果表明, 在 20 min 内 SMX、AAP、MB 和 MO 均可实现完全降解, ATZ 虽未被完全降解, 但其降解效率仍接近 90%, 表明 NVC_{900} 助催化的 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对多种类型的有机污染物均可保持良好的污染物降解效率。

最后, 为了考察 NVC_{900} 的助催化活性的稳定性, 在常规反应条件下进行了低浓度的 ($6.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) BPA 降解循环实验, 结果如图 3 所示。助催化反应后的 NVC_{900} 经甲醇清洗-硫酸清洗-纯水清洗-烘干的方法再生后进行了连续 5 轮的助催化实验, 待测体系 TOC 去除率由首轮的 68.76% 逐步下降至第五轮的 57.54%, 表明 NVC_{900} 拥有较强的循环使用性能。更重要的是, 作为新污染物的 BPA 在水体中常以极低浓度出现, 低浓度下较低的反应驱动力使其很难去除, 而本研究中的 NVC_{900} 催化

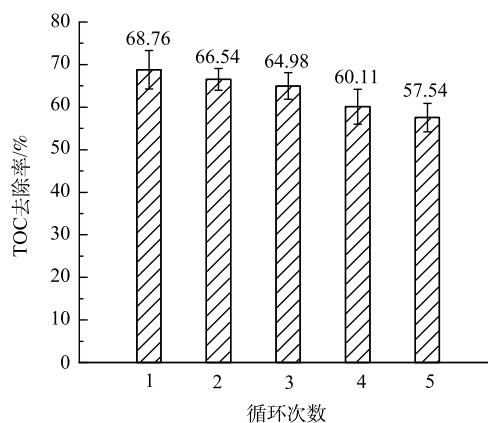


图 3 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的循环实验分析

Fig. 3 Cyclic experimental analysis of NVC_{900} catalytic $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系不仅可将 BPA 氧化为小分子有机物, 而且很大程度上实现了对其中间产物的矿化。

上述结果表明, NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在较宽 pH 范围和较多种离子共存时对 BPA 可实现很强的氧化及矿化能力, 并在使用过程中展现出较强的循环稳定性。此外, 该体系还可对多种新污染物表现出优良的降解能力, 其过程机制值得深入研究。

2.3 活性物种识别

高级氧化过程中, 难降解有机污染物的去除主要通过各类活性物种的行程而实现。为了解 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的活性物种类型及产生机制, 首先以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO) 与 2,2,6,6-四甲基哌啶 (2,2,6,6-tetramethylpiperidine, TEMP) 作为自旋捕获剂^[21], 通过 EPR 分析对体系反应过程中的活性物种进行了识别, 结果见图 4(a-c)。

可以发现, 在水溶液体系中, DMPO 可捕获到峰强比例 1:2:2:1 的信号, 为羟基加成物 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的特征峰。而在甲醇作为溶剂体系中, DMPO 可捕获到一组峰强相等的六线峰, 为典型的超氧加成物 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 特征峰。此外, 在水溶液体系中, TEMP 也可捕获到强度较弱的三线峰, 是典型的单重态氧存在的信号。值得注意的是, $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的信号强度随反应时间先增强后减弱, 表明 $\cdot\text{OH}$ 在 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中大量生成。 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^{\cdot-}$ 在反应开始后 5 min 内达到最大值, 并在后续反应中保持稳定强度, 表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在反应过程中同样有显著的生成, 其可能的产生路径如 (式 (8))^[22]。TEMP- $^1\text{O}_2$ 信号始终呈现较弱强度, 可能是由于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的歧化反应生成了极少量 $^1\text{O}_2$ (式 (9))^[23]。



进一步通过淬灭实验验证 EPR 分析结果的准确性, 通常来说, 目前相关研究倾向于选用甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂、对苯醌作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 淬灭剂以及 L-组氨酸作为 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂。由图 4(d) 结果可知, 各淬灭剂均对体系产生了明显的淬灭效应。但值得注意的是, 对苯醌和 L-组氨酸不仅可有效淬灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$, 其各自与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 与 $5.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 甚至高于甲醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 ($9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[24]。通过对比不同淬灭剂与各活性物种的反应速率, 可以推定 $\cdot\text{OH}$ 为体系主要活性物种。

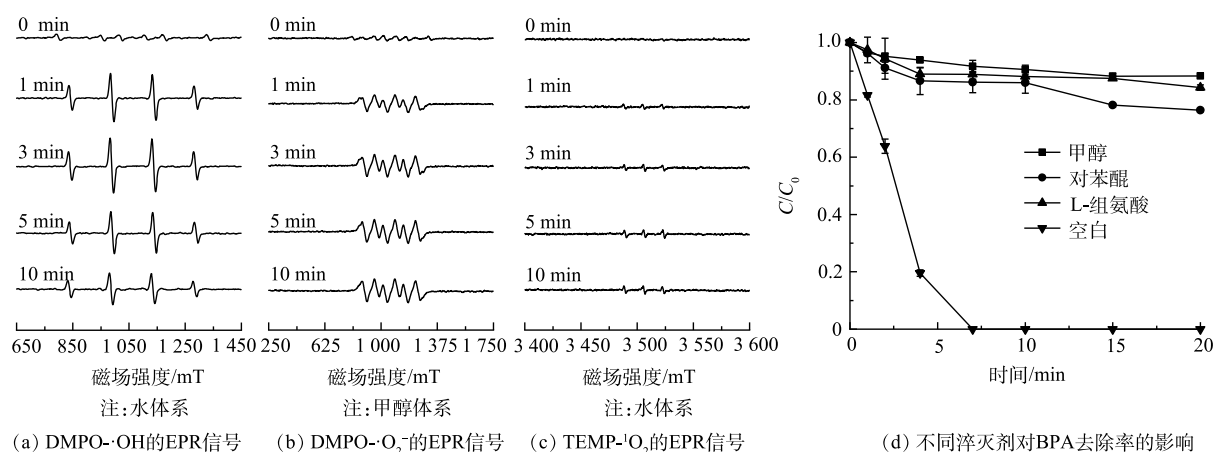


图4 $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系顺磁共振及淬灭实验

Fig. 4 EPR and quenching experiment of $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

最后, 铁组分参与的高级氧化过程中常出现的高价铁活性物种 ($[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$)^[25] (式 (10))。由于甲基苯基亚砷 (phenyl methyl sulfoxide, PMSO) 可被 $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ 选择性氧化为甲基苯基砷 (phenyl methyl sulfone, PMSO_2), 因此, 选择 PMSO 作为判断 $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ 是否生成的化学探针。本研究使用该方法对体系中可能的高价铁进行了分析, 结果见图 5(a)。在初始 PMSO 浓度为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 10 min 内 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 PMSO 降解率达 18%, 体系中未发现 PMSO_2 的生成, 表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中未生成 $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ 活性物种。

在相同条件下加入 NVC_{900} 后, 10 min 内 PMSO 降解率增至 30%, 表明 NVC_{900} 助催化下 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系产生了更多氧化活性物种, 该现象与顺磁共振结果 (图 4(a-c)) 一致。同时, PMSO_2 在相同时间内生成率不足 1%, 表明 $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ 并未在 NVC_{900} 助催化的作用下生成。



最后, 通过电化学测试考察了 NVC_{900} 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的电子转移途径, 结果见图 5(b)。向负载 NVC_{900} 的工作电极所构建的电解体系施加 0.29 V 的恒电位时 (由电化学开路电压确定), 测得电解体系恒电位电流为 -3.8×10^{-7} A。待电流稳定后首先向体系加入 0.1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} , 电流升高降至 -3.79×10^{-6} A, 表明 Fe^{3+} 在 NVC_{900} 表面发生了电化学吸附并得到电子, 与顺磁共振分析所得推论一致。进一步向体系中加入 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 , 电流进一步升高至 -4.8×10^{-6} A, 表明 H_2O_2 的共存消耗了电子。

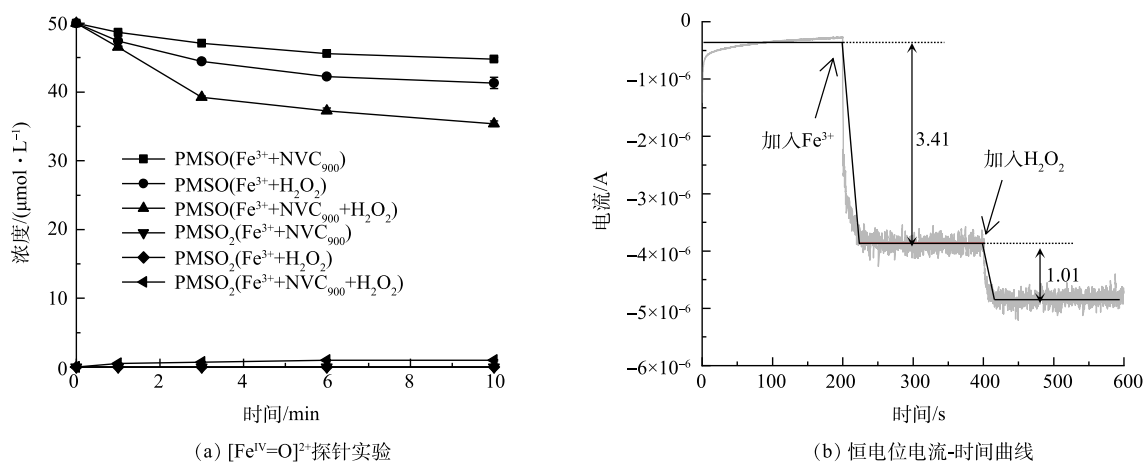


图5 高价铁探针实验和电化学分析

Fig. 5 High-valent iron probe experiment and electrochemical analysis

2.4 NVC_x 的助催化机制分析

为进一步探究 NVC_x 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程的机制, 利用 1-10 菲罗啉法对不同条件下 Fe 组分的价态变化进行了详细分析^[26]。首先, 在 pH 为 4.0, Fe^{3+} 浓度为 0.04 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, NVC_{900} 投加质量浓度为 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 5.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下分析了 Fe^{2+} 再生过程的特点, 结果见图 6(a)。可知, 60 min 的反应时间内, $\text{Fe}^{3+}/\text{NVC}_{900}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 Fe^{2+} 累积转化率分别达到了 31%、34% 和 73%。该结果表明, 在 NVC_{900} 助催化芬顿反应的过程中, 新生态 Fe^{2+} 的生成主要分为 2 个主要途径: 其一, 吸附于助催化剂表面的 Fe^{3+} 在助催化剂作用下被还原为 Fe^{2+} ; 其二, 共存的 H_2O_2 亦可还原 Fe^{3+} 从而产生新生态 Fe^{2+} 。

随后, 利用草酸钛钾分光光度法考察了 $\text{NVC}_{900}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在 60 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 条件下 H_2O_2 利用率^[27], 结果如图 6(a) 所示。在 8 h 的反应时间内, H_2O_2 利用率为 46%。以上结果表明, Fe^{3+} 被 NVC_{900} 吸附还原为 Fe^{2+} 后引发芬顿氧化中的链式反应, 在提高过氧化氢利用率的同时伴随着高效的活性物种释放, 从而对污染物降解产生显著的促进作用。 NVC_{800} 、 NVC_{900} 和 NVC_{1000} 的 XPS 氮元素 (N1s) 精细谱解卷积分析结果如图 6(c) 所示, 吡啶氮占比分别为 61.68%、62.54% 和 61.39%, 是导致 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环性能加强的潜在原因。

随后, 使用 XPS 进一步验证了 Fe^{3+} 吸附于 NVC_{900} 表面后铁元素的价态信息, 结果如图 6(c) 所示。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 作为 Fe^{3+} 的标准物, 仅于 725.6 eV 和 712.5 eV 结合能处出现特征双峰, 分别对应 Fe^{3+} 的 $2p_{1/2}$ 轨道和 $2p_{3/2}$ 轨道。助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系后的 NVC_{900} 同样出现了 Fe^{3+} 的特征双峰, 更重要的是, 710.5 eV 和 723 eV 出现了 Fe^{2+} 的特征双峰, 对应于 NVC_{900} 表面还原后未释放入溶液体相中的 Fe^{2+} , 该结果与图 6(a) 中 Fe^{2+} 再生实验结果一致, 再次验证了 NVC_{900} 加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环的相关结论。最后, 考察了 NVC_{900} -Fe 在活化 H_2O_2 前后表面氮元素的组分变化, 结果见图 6(d)。由图可见, 反应前后 NVC_{900} -Fe 中吡

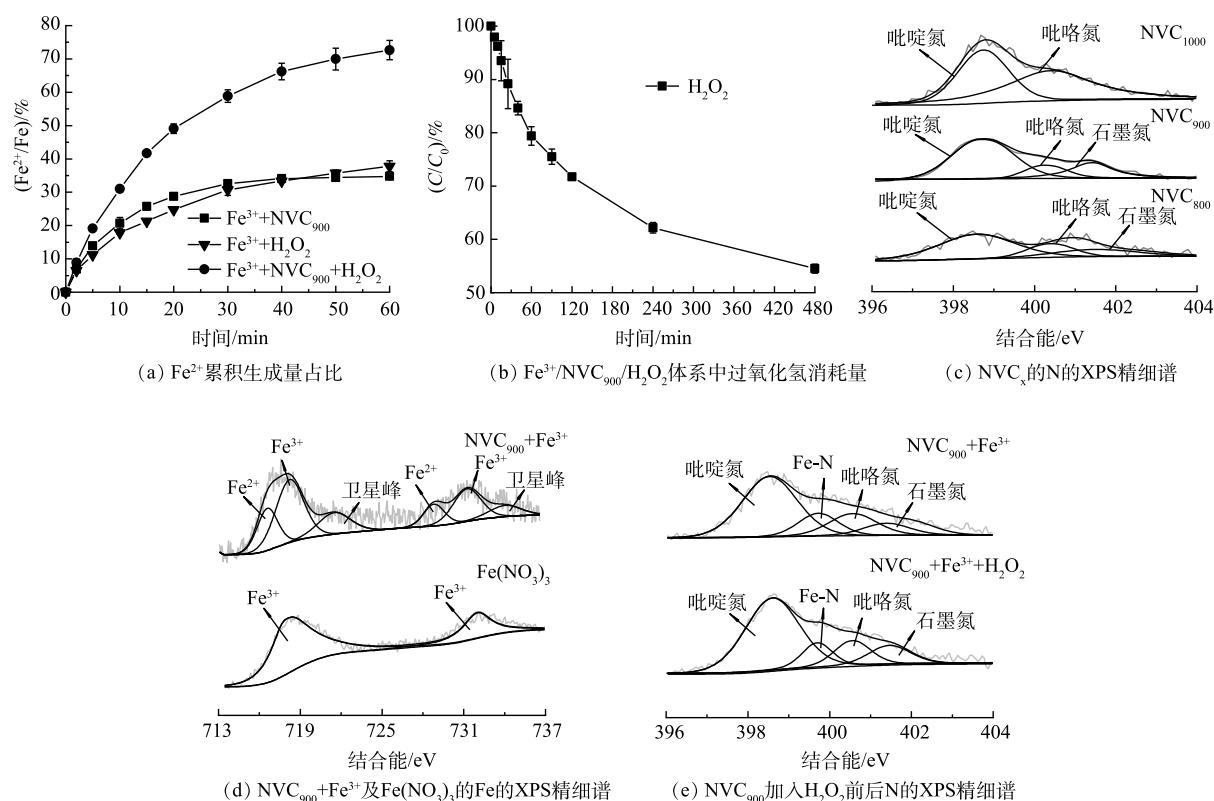


图6 新生态 Fe²⁺、Fe³⁺/NVC₉₀₀/H₂O₂ 体系中 H₂O₂ 消耗量和 NVC_x 的助催化机制分析

Fig. 6 Analysis of H₂O₂ consumption and NVC_x-promoted catalytic mechanism in new ecological Fe²⁺、Fe³⁺/NVC₉₀₀/H₂O₂ systems

啉氮的含量几乎未发生衰减,表明吡啶氮电子并非 Fe³⁺还原的直接电子来源。以上结果表明,当 NVC₉₀₀ 加入 Fe³⁺溶液后, NVC₉₀₀ 热解过程中产生的大量吡啶氮缺陷可迅速吸附溶液中的 Fe³⁺,并在一定反应时间后于 NVC₉₀₀ 表面有效吸附 Fe³⁺并实现新生态 Fe²⁺的再生^[28],再生机制值得进一步研究。

2.5 化学计算

最后,本研究使用 B3LYP 方法,在 6-31+G(d,p) 的全电子基组下进行密度泛函计算,对 NVC₉₀₀ 助催化 Fe³⁺活化 H₂O₂ 过程的详细机制进行了计算分析。计算过程使用 Gaussian 16 W C.01 量子化学软件^[29],借助 Gaussview 6.0 与 Multiwfn 软件进行可视化数据分析^[30]。

根据 XPS 分析结果,对助催化剂吸附 Fe³⁺过程进行计算,结果见图 7(a)。可以发现, NVC₉₀₀ 对 Fe³⁺的吸附能和 NVC₉₀₀-Fe 对 H₂O₂ 的吸附能分别为 -3.06 eV 和 -2.14 eV,表明 NVC₉₀₀-Fe 的形成与进一步的 H₂O₂ 吸附为自发过程。进一步探究了 H₂O₂ 在吸附前后 O—O 键长度变化。结果表明 H₂O₂ 吸附于 NVC₉₀₀-Fe 铁原子处后, O—O 键延长了 5.3%,表明 H₂O₂ 被吸附后,其分子结构发生变化,为后续活化产生羟基自由基提供了先决条件。此外, Fe—N 键键长为 0.199 2 nm,与相关研究的结果^[31] 极为接近。最后,分析了上述过程中的电荷转移方向,发现 Fe³⁺吸附于助催化剂的氮缺陷处以后,铁中心的电荷布居 (NBO 电荷) 由 +3 降低至 +1.1,该结果与 Fe²⁺再生实验、电化学实验及 XPS 表征结果完全一致,直接证明了助催化剂对 Fe³⁺/Fe²⁺循环过程的促进机制。在吸附 H₂O₂ 后,铁中心电荷布局电荷升高至 1.25 4,同时 H₂O₂ 的电荷由 0 降低至 -0.197 0,表明 NVC₉₀₀-Fe 活化 H₂O₂ 过程中向 H₂O₂ 供出了电子,从而实现其活化^[28]。同时,对 NVC₉₀₀ 吸附 Fe³⁺过程前后的 π 电子布居进行了详细分析,结果如图 7(b) 所示。可以发现,氮掺杂的碳助催化剂中存在丰富的 π 电子,当 Fe³⁺吸附于氮缺陷处后,助催化剂中的 π 电子丰度显著降低,而在中心铁离子处出现了显著的电荷,表明 Fe³⁺吸附于助催化剂的氮缺陷处发生 Fe²⁺再生现象的主要原因是助催化剂中的 π 电子传递,进而实现共存 H₂O₂ 的高效活化。基于此,可以合理推测的是,尽管助催化剂在 5 轮的连续评

估中展现出了良好的助催化活性, 但该助催化过程难以在较长的时间内持续生效, 其助催化活性容量与 π 电子消耗直接相关, 该推论与连续使用过程中 TOC 去除效率缓慢降低的趋势一致。

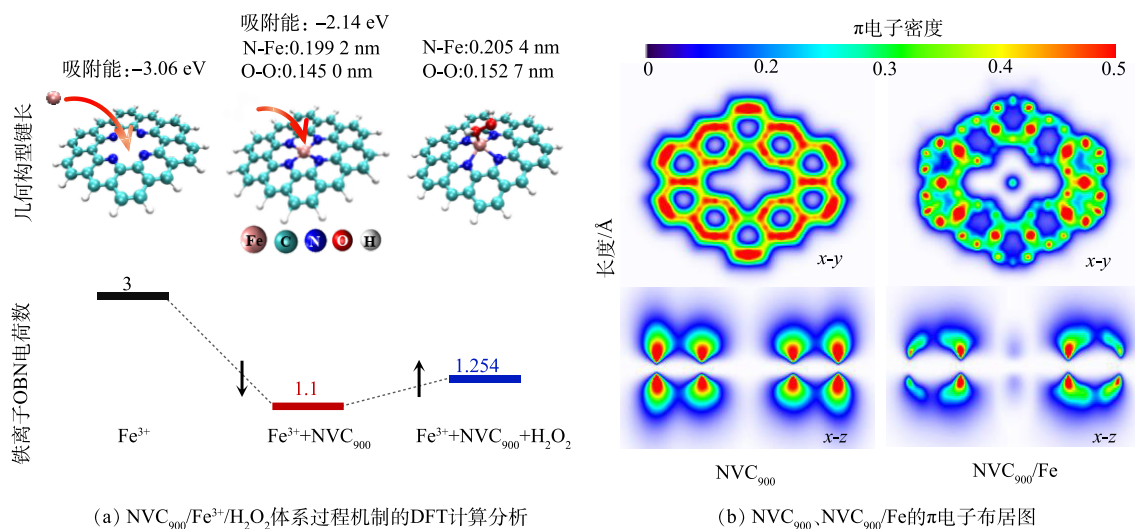


图7 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系过程机制的 DFT 计算分析

Fig. 7 DFT calculation and analysis of the process mechanism of NVC_{900} -promoted catalytic $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

3 结论

本研究以 ZIF-8 为模板, 通过限氧热解制备了一系列碳基助催化剂, 以 BPA 作为特征污染物探究了其助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的最佳反应条件及过程机制, 主要结论如下:

1) 在反应温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、 Fe^{3+} 浓度为 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 4.0、助催化剂投加质量浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 900°C 条件下制备的助催化剂 (NVC_{900}) 具有最强的助催化活性, 其助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 BPA 降解过程的反应速率达到了 0.373 min^{-1} 。

2) NVC_{900} 可对溶液中的 Fe^{3+} 产生吸附作用, 并实现表面吸附态 Fe^{3+} 的还原, 从而导致新生态 Fe^{2+} 的持续生成。该过程保证了体系中共存 H_2O_2 的持续活化和活性物种的释放, 体系在连续 5 轮的使用过程中均对共存 BPA 保持了良好的矿化效率。

3) 活性物种识别分析表明, 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 与单重态氧 ($^1\text{O}_2$) 均可在 NVC_{900} 助催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 过程中识别到, 其中, 羟基自由基对污染物降解起主要作用。 H_2O_2 与 $\text{NVC}_{900}\text{-Fe}$ 接触过程中的 $\text{O}-\text{O}$ 键延长与接受电子是 H_2O_2 活化的主要原因。 H_2O_2 的活化主要通过 $\text{O}-\text{O}$ 的均裂, 体系中并未检测到高价铁物种的生成。

参考文献

- [1] RAHMAN M S, ADEGOKE E O, PANG M-G. Drivers of owning more BPA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126076.
- [2] XIAO C, WANG L, ZHOU Q, et al. Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 384: 121488.
- [3] CIMMINO I, FIORY F, PERRUOLO G, et al. Potential mechanisms of bisphenol A (BPA) contributing to human disease[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(16): 5761.
- [4] 赵昌爽, 张建昆. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(5): 83-87.
- [5] 陆恬奕, 李宇, 徐端, 等. 高级氧化技术水处理研究进展[J]. *当代化工*, 2021, 50(5): 1257-1260.
- [6] 孟琪莉, 孙冲. 高级氧化技术在工业难降解有机废水处理中的应用研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2021, 52(3): 1-5.
- [7] 李春娟. 芬顿法和类芬顿法对水中污染物的去除研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [8] MEKMOUCHE Y, MÈNAGE S, TOIA-DUBOC C, et al. H_2O_2 - dependent Fe - catalyzed oxidations: Control of the active species[J]. *Angewandte Chemie*, 2001, 113(5): 975-978.
- [9] CHEN L, MA J, LI X, et al. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(9): 3925-3930.

- [10] 李喜坤, 修雅萌, 孙旭东, 等. 碳热还原法制备 Ti (C, N) 粉末[J]. *粉末冶金工业*, 2004, 14(1): 18-22.
- [11] SUN D, SHEN B, YANG S, et al. Nitrogen-doped CNTs enhance heterogeneous Fenton reaction for IOH removal by FeOCl: Role of NCNTs and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124763.
- [12] TROYANO J, CARNÉ-SÁNCHEZ A, AVCI C, et al. Colloidal metal-organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(23): 5534-5546.
- [13] DU P D, HIEU N T, THIEN T V. Ultrasound-assisted rapid ZIF-8 synthesis, porous ZnO preparation by heating ZIF-8, and their photocatalytic activity[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 2021: 9988998.
- [14] LONG X, LI Z, GAO G, et al. Graphitic phosphorus coordinated single Fe atoms for hydrogenative transformations[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4074.
- [15] JIANG H-L, LIU B, LAN Y-Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11854-11857.
- [16] HU Y, KAZEMIAN H, ROHANI S, et al. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy[J]. *Chemical communications*, 2011, 47(47): 12694-12696.
- [17] MA W, DU Y, WANG N, et al. ZIF-8 derived nitrogen-doped porous carbon as metal-free catalyst of peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 16276-16288.
- [18] LV C, QIAN Y, YAN C, et al. Defect engineering metal-free polymeric carbon nitride electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(32): 10246-10250.
- [19] RUSH J D, BIELSKI B H. Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide O_2^- with iron (II)/iron (III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(23): 5062-5066.
- [20] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D, GONZALEZ M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 1000-1007.
- [21] 许晟硕, 钱征, 王龄侦, 等. 氮掺杂碳催化剂活化过一硫酸盐的活性位点分析及其对双酚 A 的降解机制[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(2): 452-461.
- [22] DUAN X, SUN H, SHAO Z, et al. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 973-982.
- [23] YANG S, XU S, TONG J, et al. Overlooked role of nitrogen dopant in carbon catalysts for peroxymonosulfate activation: Intrinsic defects or extrinsic defects?[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120291.
- [24] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$) in Aqueous Solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [25] 张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 树脂负载 Fe^{III} 催化过氧化氢降解染料孔雀石绿[J]. *环境科学学报*, 2009(10): 2063-2069.
- [26] 中华人民共和国生态环境部. 水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法 (试行): 标准号: HJ/T 345-2007[S]. 北京: 国家环境环保总局, 2007.
- [27] 陆平. 草酸钛钾分光光度法测定 Fenton 高级氧化系统中的过氧化氢[J]. *建筑工程技术与设计*, 2014, 8: 582-517.
- [28] QIAN Z, WANG L, DZAKPASU M, et al. Spontaneous FeIII/FeII redox cycling in single-atom catalysts: Conjugation effect and electron delocalization[J]. *iScience*, 2023, 26(1): 105902.
- [29] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, Revision C. 01 [M]. Wallin, 2016.
- [30] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of computational chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [31] SONG X, SHI Y, WU Z, et al. Unraveling the discriminative mechanisms for peroxy activation via atomically dispersed Fe-N₅ sites for tunable water decontamination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123240.

(责任编辑: 曲娜)

Mechanism of nitrogen impurity defect carbon promoter enhanced fenton-like reaction process

GAO Weizheng^{1,2}, QIAN Zheng^{1,2}, CHEN Rongzhi^{1,2}, TIAN Yujia^{1,2}, YANG Shengjiong^{1,*}

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: yangshengjiong@163.com

Abstract This study prepared a series of nitrogen-doped carbon materials by using ZIF-8 as a template to investigate their promotion performance and catalytic mechanism toward $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. The physical phase, morphological characteristics, and chemical composition of the promoter were analyzed with X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the prepared promoter was abundant in pyridinic-nitrogen extrinsic defects, and the defect degree decreased with the increase of pyrolysis temperature during synthesis. Pollutant degradation experiments demonstrated that the addition of the promoter significantly facilitated the regeneration of Fe^{2+} from Fe^{3+} , and strengthened the performance of Fenton matrix on the degradation of coexisting organic compounds. Electron paramagnetic resonance analysis, reactive oxidation species (ROS) quenching, and electrochemical experiments indicated that ROS such as $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, and $^1\text{O}_2$ were involved in the reaction system, of which $\cdot\text{OH}$ played a major role. Detailed analysis of the promotion mechanism was conducted through X-ray photoelectron spectroscopy and quantum chemical calculations. The results indicated that the adsorption of Fe^{3+} onto nitrogen defects on the surface of the promoter was accompanied by an electron transfer process from the promoter to adsorbed Fe^{3+} , which was responsible for the regeneration of Fe^{2+} . These findings provided a novel approach to addressing the key issue of low $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycling efficiency in the Fenton reaction, and provide a theoretical and data support for the coupling and application of carbon-based environmental functional materials with Fenton oxidation technology.

Keywords promoter; Fenton oxidization; carbon defect; reactive oxidation species