

钴掺杂氮化碳活化过单硫酸盐高效降解水中磺胺二甲基嘧啶的研究

张荣哲, 汪黎东*

(华北电力大学环境科学与工程系, 河北 保定 071000)

摘要:在花状球体氮化碳(FSCN)上掺杂钴金属制备出高效稳定的Co-FSCN催化剂。利用XRD、BET、SEM、XPS对催化剂进行表征,并探究不同条件对磺胺二甲基嘧啶(sulfamethazine, SMZ)降解效果的影响。结果表明,用Co-FSCN(0.1 g/L)活化过单硫酸盐(PMS)(0.163 mmol/L),在初始溶液pH 7的情况下2 min内对SMZ(20 mg/L)的降解率超过98%。自由基淬灭实验证明,Co-FSCN/PMS体系中自由基途径与非自由基途径共存,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)与单线态氧($^1\text{O}_2$)均是参与SMZ降解的主要活性物种。Co-FSCN循环使用3次后仍表现出良好的稳定性。

关键词:磺胺二甲基嘧啶(SMZ);过单硫酸盐(PMS);Co-FSCN;自由基途径;非自由基途径

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)01-0126-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.024

Cobalt-doped carbon nitride-activated peroxymonosulfate for efficient degradation of sulfamethazine

ZHANG Rong-zhe, WANG Li-dong*

(Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071000, China)

Abstract: A promising efficient and stable Co-FSCN catalyst is prepared by doping cobalt onto flower-shaped carbon nitride (FSCN), and characterized by means of XRD, BET, SEM, and XPS. The effects of different conditions on the degradation of sulfamethazine are investigated. It is indicated that the degradation efficiency of 20 mg·L⁻¹ sulfamethazine in the initial pH = 7 solution exceeds 98% within 2 minutes when 0.1 g·L⁻¹ Co-FSCN activated 0.163 mmol·L⁻¹ peroxymonosulfate (PMS) is served. The free radical quenching experiment proves that the radical pathway and non-radical pathway coexist in the Co-FSCN/PMS system. Hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), superoxide radicals ($\cdot\text{O}_2^-$), and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) are the main active species involved in the degradation of sulfamethazine. After three cycles of Co-FSCN, the catalyst exhibits good stability.

Key words: sulfamethazine; peroxymonosulfate; Co-FSCN; radical pathway; non-radical pathway

磺胺类药物(SAs)是一类抗菌药物,广泛应用于畜牧生产、水产养殖和人类医药,国内外的土壤、河流和地下水中检测到10多种高浓度SAs^[1-3]。SAs分子由苯胺基团和磺酸基团桥接组成,当S—N键断裂和苯环羟基化时被降解为小分子物质。环境中的SAs主要来源于动物粪便、废弃药物和污水排放等,对人体健康和生态环境造成严重危害,增加人体耐药性和患癌概率^[2-4]。目前污水处理厂使用的常规污水处理技术并不能对磺胺类化合物进行有效地去除。因此,有必要开发一种高效、环保的SAs降解方法。

基于活化过硫酸盐生成强自由基的高级氧化工艺(SR-AOPs)是降解SAs最有效方法之一^[5-7]。过硫酸盐分为过单硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)和

过二硫酸盐(persulfate, PDS), PMS比PDS更容易催化激活^[8]。可通过超声(US)^[9]、紫外线(UV)、热、阴离子^[10]、碳材料^[11]和过渡金属^[12]破坏PMS的O—O键产生自由基降解SAs。利用过渡金属进行PMS活化操作简单、能耗低,但存在金属离子浸出和低催化性能的问题^[13]。碳材料通过自由基和非自由基途径用于PMS活化取得了一些进展,但催化性能仍受到抑制^[11]。金属-碳复合材料之间的协同作用既可以避免金属离子溶出,又可以解决碳材料惰性^[14]。目前的研究大多忽视了污染物吸附在氧化过程中的作用,通过对吸附和SR-AOPs技术相关性的研究,污染物在催化剂上的吸附是有效催化氧化的关键步骤^[15]。笔者通过氮化碳负载、氩气气氛下煅烧的方法制备出Co-FSCN催化剂,研究

收稿日期:2023-03-31;修回日期:2023-11-07

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51878273)

作者简介:张荣哲(1998-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制,220192223044@ncepu.edu.cn;汪黎东(1978-),男,博士,教授,研究方向为大气污染控制,通讯联系人,wld@ncepu.edu.cn。

其催化性能与反应机理。

1 材料和试剂

1.1 仪器及试剂

XMTD-8222 型真空干燥箱; OTF-1200X 型管式炉; KSL-1200X 型马弗炉; TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计; PHS-3C 型 pH 计; GM-0.5B 隔膜真空泵; UC-9000 型超声波清洗机; 皖仪 UV3100 型紫外-可见检测器; 安捷伦反相 C18 高效液相色谱柱 (4.6 nm×250 nm, 5 μm)。

磺胺二甲基嘧啶 (SMZ, C₁₂H₁₄N₄O₂S, 纯度 >99%)、过硫酸氢钾 (PMS, KHSO₅)、酞菁钴 (CoPc, C₃₂H₁₆CoN₈)、三聚氰胺 (C₃H₆N₆)、三聚氰酸 (C₃H₃N₃O₃)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄)、硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃)、L-组氨酸、对苯醌 (BQ), 上海麦克林生化科技有限公司生产; 无水乙醇 (EtOH)、二甲亚砜 (DMSO)、叔丁醇 (TBA), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 以上所有化学药品均为分析纯。甲醇 (MeOH, 色谱纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产, 所有实验均使用超纯水。

1.2 Co-FSCN 的制备方法

采用化学浴沉积-煅烧法制备 Co₃O₄^[16]。Co-FSCN 根据文献[17]中所述的方法进行制备并稍作修改。在典型的制备过程中, 将 0.5 g 三聚氰胺和 0.2 g 酞菁钴溶解在 40 mL 二甲亚砜 (DMSO) 中, 将 0.51 g 三聚氰酸溶解在 10 mL DMSO 溶液中。将 2 种溶液超声 20 min 后, 混合并搅拌 30 min。以真空抽滤的方式将蓝色沉淀分离出来, 用 150 mL 超纯水和 100 mL 乙醇洗涤, 然后在 60℃ 下真空干燥。研磨后收集得到淡蓝色固体前体钴掺杂三聚氰胺-三聚氰酸氢键聚集体 (Co-MCA)。钴掺杂花状球体氮化碳 (Co-FSCN) 催化剂通过在氩气气氛下以 1.2℃/min 的升温速率在 600℃ 下煅烧 Co-MCA 前体 8 h 获得。

1.3 样品的表征

利用日本理学 smartlab 9 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, 测试范围为 10~80°, 扫速为 5°/min, 光源为 Cu-Kα 射线, 靶材为 Cu 靶。利用北京精微高博的 JW-BK100 比表面及孔径分析仪测定催化剂的比表面积, 以 N₂ 为吸附质。利用美国 Thermo Fisher Scientific 的 Apreo 2 型扫描电镜对催化剂进行表面形貌分析。利用美国 Thermo Fisher Scientific 的 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂进行组分分析, 激发光源为 Al-Kα。

1.4 SMZ 降解实验

磺胺二甲基嘧啶 (SMZ) 降解实验在 250 mL 玻璃瓶中进行, 100 mL 溶液中含有 20 mg/L (0.163 mmol/L) SCP 和 0.1 g/L (0.165 mmol/L) PMS, 在磁力搅拌器上搅拌。用稀 NaOH 溶液 (0.1 mol/L) 和 H₂SO₄ 溶液 (0.1 mol/L) 调节所需溶液的 pH (3、5、7、9 和 10.5)。引入催化剂 (0.01 g) 以引发反应。在给定的时间间隔内抽取 1 mL 样品并通过 0.22 μm 滤膜过滤。滤液立即用 1 mL Na₂S₂O₃ 溶液 (0.1 mol/L) 淬灭, 停止反应, 进行残留 SMZ 浓度分析。

采用准一级反应动力学模型研究降解规律:

$$-\ln(c/c_0) = k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

式中: c_0 和 c 分别为初始时间和时间 t 的污染物浓度; k_{obs} 为准一级速率常数 (min⁻¹)。

1.5 SMZ 测定方法及条件

利用由 Agilent Venusil MP C18 色谱柱 (4.6 nm×250 nm, 5 μm) 和皖仪 UV3100 型检测器组成的 HPLC 系统进行 SMZ 浓度测定。流动相甲醇和超纯水的体积比为 60:40, 流速为 1 mL/min, 进样量为 10 μL, 柱温箱温度为 30℃, SMZ 检测波长为 268 nm。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 物相分析

Co-FSCN 和载体 FSCN 的广角 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 在 2θ 为 26.4° 处出现的特征峰归因于石墨相氮化碳, 整体显示出扭曲的石墨相氮化碳晶体结构, 无法辨别出归因于 Co 物种的明显衍射峰^[18]。在 2θ 为 44.0° 处出现的弱峰归因于无序碳的 100 平面^[19]。载体为石墨相氮化碳材料, Co-FSCN 中没有明显的 Co 的特征衍射峰, 说明 Co 和载体之间存在化学配位, 以 Co-N 键的形式固定在载体上。

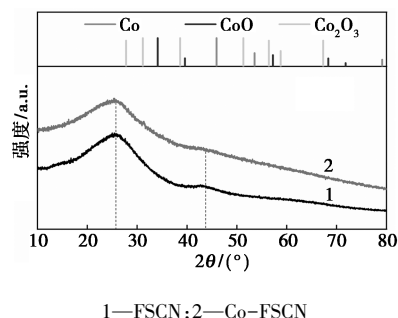


图 1 Co-FSCN 的 XRD 图

2.1.2 比表面积分析

Co-FSCN 的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线如图 2 所示,Co-FSCN 的 BET 分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,Co-FSCN 的 BET 比表面积为 $112.9 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.392 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径分布在 $3\sim 20 \text{ nm}$ 之间,平均孔径为 10.11 nm ,以介孔为主。从图 2 中可以看出,气体吸附等温线表现为 type III 型等温线,内凸向下,无拐点,符合介孔材料特征。其吸附过程中伴随有吸附-脱附滞后现象,本材料出现了 H_3 型滞后环,表明所测材料由聚合物片状颗粒形成的狭缝介孔,包括平板狭缝结构、裂缝和楔形结构等。Co-FSCN 具备大的比表面积和丰富的多孔结构,极大提高了其对有机物和过单硫酸盐的吸附能力。

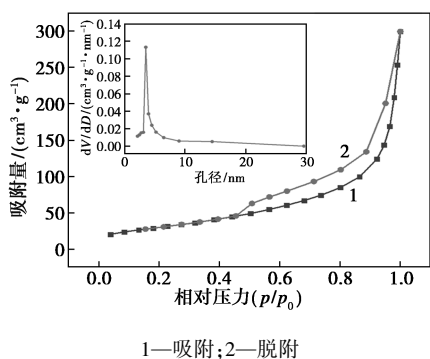


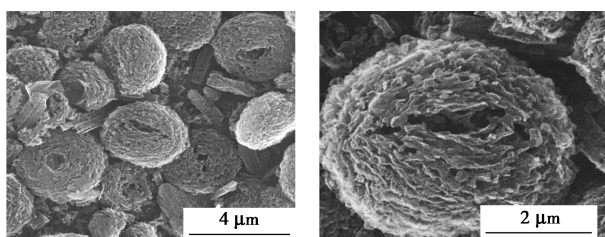
图 2 Co-FSCN 的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线

表 1 Co-FSCN 的 BET 结果分析

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
Co-FSCN	112.9	0.392	10.11

2.1.3 表面形貌分析

Co-FSCN 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Co-FSCN 形状类似花苞,呈球状片层结构。在 600°C 氩气气氛下通过以氢键连接和石墨方式堆积的含氧分子间结构(即 Co-MCA)的热缩聚,成功



(a) 整体形貌 (b) 细节形貌

图 3 Co-FSCN 的 SEM 图

将预制的 Co-MCA 类球形层状结构结合到 Co-FSCN 中。与 BET 结果一致,存在大量平板狭缝介孔,分层效果良好,有利于吸附 SMZ 和 PMS,有效提升 Co-FSCN 的降解性能。

2.1.4 成分组分分析

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 Co-FSCN 的元素组成和表面化学状态进行考察,结果如图 4、表 2 所示,Co-FSCN 由 C、N、O 和 Co 元素组成。

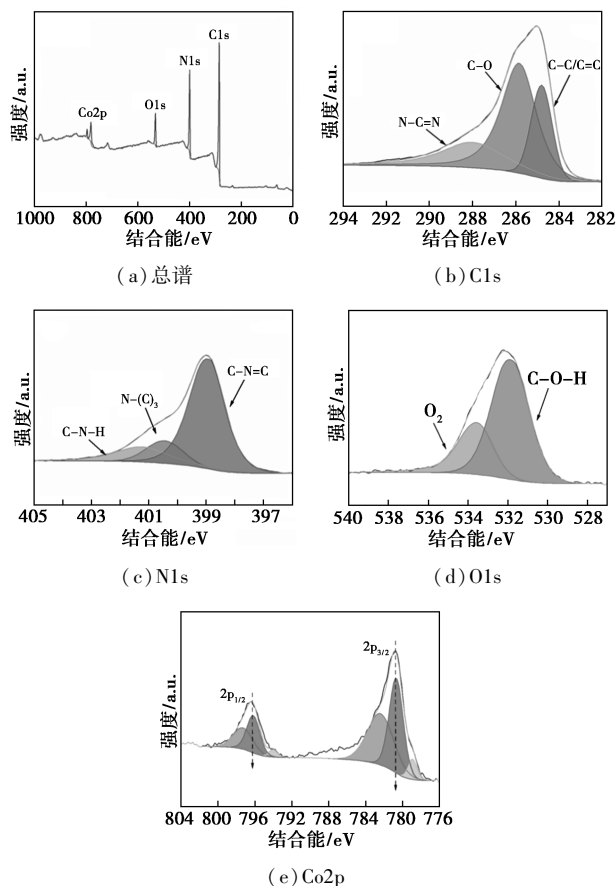


图 4 Co-FSCN 的 XPS 图

表 2 各组分含量

组分	C	N	O	Co
含量/%	69.22	22.83	6.47	2.38

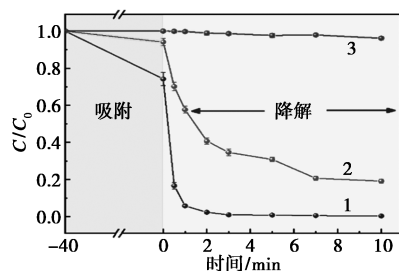
从图 4(a)中可以看出,Co 成功掺杂到氮化碳材料表面。从表 2 中可以看出,Co-FSCN 表面 Co 质量分数为 2.38%,结合 XRD 图谱,证明 Co 均匀地分散在材料表面,具有优异的反应活性。从图 4(b)中可以看出,C1s 的高分辨 XPS 可以被解析为 C—C/C=C (284.8 eV)、C—O (285.84 eV)、O—C=O (288.00 eV),主要由 C—O 键组成。从图 4(c)中可以看出,N1s 高分辨率 XPS 图谱可解析为吡啶-N (398.90 eV)、吡咯-N (400.30 eV) 和石墨-

N(401.31 eV), 占主导地位的吡啶-N 作为活性位在氧化过程中发挥重要作用, 主要组分吡咯-氮将作为吸附位点提前吸附污染物, 形成“供体-受体复合机制”^[20-22]。从图 4(d) 中可以看出, 样品位于 531.83 eV 处的特征峰对应催化剂表面羟基物种 ($-\text{OH}$)^[23], 位于 533.56 eV 的特征峰对应的是 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ^[24]。表面羟基物种有利于催化剂吸附有机污染物, 增强了 Co-FSCN 的吸附性能。从图 4(e) 中可以看出, Co2p 光谱位于 780.7 eV 处的特征峰 Co 2P_{2/3} 对应高价 N 配位的 Co-N_x, 其 XPS 结合能 (BE) 高于 Co²⁺ (779.2 eV), 低于 Co³⁺ (781.0 eV), 表明与 N 配位的 Co 原子具有 Co²⁺ 和 Co³⁺ 的杂价态^[25-26]。单个钴原子可以锚定并稳定在吡咯 N 物种上, 之后 Co 作为桥, 促进电子从载体通过吡咯 N 和 Co 转移到表面的 PMS 上^[27]。

2.2 催化剂活化 PMS 降解 SMZ 性能研究

2.2.1 不同材料降解 SMZ

不同材料活化 PMS 去除 SMZ 的影响如图 5、表 3 所示。从图 5、表 3 中可以看出, Co-FSCN 展现出优异的 SMZ 吸附性能, 通过静电相互作用和氢键吸引, 40 min 内对污染物吸附量达到 48 mg/g。SMZ 溶液 (20 mg/L) 初始 pH=7、催化剂和 PMS 投加质量浓度为 0.1 g/L 时, 2 min 内 SMZ 的去除率达到 98% 以上。相同反应条件下 Co₃O₄ 10 min 去除率仅为 80.9%, 只有 PMS 时 SMZ 几乎不能降解, 表明 PMS 单独对 SMZ 的降解有限。Co-FSCN 降解速率为 Co₃O₄ 的 4 倍, 证明吸附和降解协同可以有效提升 SMZ 的降解效率。



1—Co-FSCN/PMS; 2—Co₃O₄/PMS; 3—PMS

图 5 不同材料活化 PMS 去除 SMZ 的影响

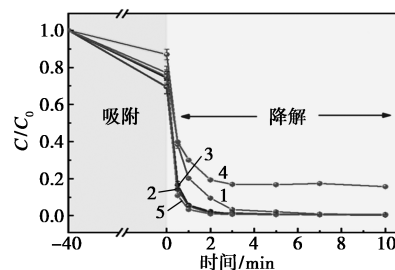
注: $\rho(\text{SMZ}) = 20.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Co-FSCN}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\rho(\text{PMS}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7.0$ 。

表 3 不同材料活化 PMS 去除 SMZ 的影响

体系	反应速率常数/ min^{-1}	SMZ 吸附去除率/%
Co-FSCN/PMS	1.67	26.2
Co ₃ O ₄ /PMS	0.41	7.6
PMS	0.01	0

2.2.2 Co-FSCN 和 PMS 投加浓度的影响

通过一系列平行实验, 研究了催化剂和 PMS 投加质量浓度对 SMZ 去除的影响, 结果如图 6、表 4 所示。从图 6、表 4 中可以看出, 在 PMS 质量浓度为 0.1 g/L 时, Co-FSCN 的投加质量浓度降低导致 SMZ 的降解性能略有下降, 不过 3 min 去除率仍在 95% 以上, 体现了 Co-FSCN 活化 PMS 的超高效率。当 Co-FSCN 投加质量浓度为 0.1 g/L 时, 当 PMS 浓度从 0.15 g/L 降至 0.05 g/L 后, SMZ 的降解速率从 2.10 min^{-1} 降至 0.65 min^{-1} , 且 PMS 质量浓度为 0.05 g/L 时, 去除率由 100% 降至 80%, 表明 SMZ 降解对 PMS 的依赖性。综合考虑降解速率和成本, 采用 0.1 g/L Co-FSCN 活化 0.1 g/L PMS 对 SMZ 进行降解。



1—0.05 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS; 2—0.15 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS; 3—0.1 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS; 4—0.1 g/L Co-FSCN, 0.05 g/L PMS; 5—0.1 g/L Co-FSCN, 0.15 g/L PMS

图 6 初始催化剂和 PMS 投加质量浓度对 SMZ 降解的影响

注: $\rho(\text{SMZ}) = 20.0 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7.0$ 。

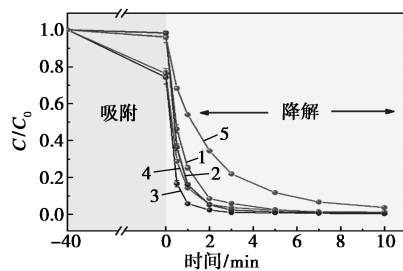
表 4 催化剂和 PMS 投加质量浓度对 SMZ 降解的影响

催化剂和 PMS 投加质量浓度	反应速率常数/ min^{-1}	SMZ 吸附去除率/%
0.05 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS	1.08	18.1
0.15 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS	1.84	30.7
0.1 g/L Co-FSCN, 0.1 g/L PMS	1.67	26.2
0.1 g/L Co-FSCN, 0.05 g/L PMS	0.65	24.4
0.1 g/L Co-FSCN, 0.15 g/L PMS	2.10	25.8

2.2.3 初始 pH 的影响

溶液 pH 可影响 PMS 物种 ($\text{p}K_{\text{a}1} < 0$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2} = 9.4$)、Co-FSCN 的表面电学性质、自由基类型的产生和 SMZ 的电荷正负性 ($\text{p}K_{\text{a}1} = 2.7$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.45$) 的变化^[28-29]。初始 pH 对 SMZ 降解的影响如图 7、表 5 所示。从图 7、表 5 中可以看出, 随着 pH 从 3 增加到 7 反应速率增加, pH 从 7 增加到 11 急剧下降, pH 在 3~9 的范围内效率最佳^[30]。初始溶液 pH=3 时, SMZ 分子以中性分子的形式存在, 更难被

自由基氧化,所以 SMZ 的去除率较低^[29]。随着 pH 的增长,SMZ 分子逐渐转化为 SMZ⁻ 离子,由于静电吸引作用,吸附量逐渐增加,在 pH=7 和 pH=9 时 SMZ 吸附效果最好,更有利于 SMZ 的去除^[31]。当 pH=10.5 时,PMS 主要存在形式为 SO₅²⁻,其催化能力弱于 HSO₅⁻。表面携带负电荷的 Co-FSCN 由于静电排斥对污染物吸附能力变弱,抑制催化剂和 PMS 的相互作用,造成降解速率急剧下滑。



1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=10.5

图 7 初始 pH 对 SMZ 降解的影响

注: $\rho(\text{SMZ}) = 20.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Co-FSCN}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\rho(\text{PMS}) = 0.1 \text{ g/L}$ 。

表 5 初始 pH 对 SMZ 降解的影响

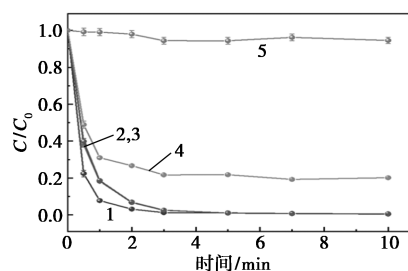
初始 pH	反应速率常数/ min^{-1}	SMZ 吸附去除率/%
3.0	1.20	5.3
5.0	1.45	3.1
7.0	1.67	26.2
9.0	1.30	23.5
10.5	0.50	4.6

2.2.4 自由基淬灭实验分析

通过 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等强氧化性自由基攻击磺胺类药物,通过 S—N 键断裂和苯环羟基化降解为小分子,最终分解为 CO_2 和 HO_2 。除了产生自由基来攻击污染物外,还有非自由基激活途径,包括单线态氧介导氧化和电子转移机制,已引起越来越多的关注^[32-34]。

为了鉴定 Co-FSCN/PMS 系统中 SMZ 降解的活性物质,在加入 PMS 之前将不同的清除剂引入反应系统中。含有 $\alpha\text{-H}$ 的无水乙醇 (EtOH) 分别以 $(1.6 \sim 7.8) \times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $(1.2 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 的反应速率常数淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 而不含 $\alpha\text{-H}$ 的叔丁醇 (TBA) 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $(4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 和 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ^[35-36]。自由基淬灭实验结果如图 8、表 6 所示。从图 8、表 6 中可以看出,将 TBA 或 EtOH(分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的自由基清除剂)加

入反应混合物中,SMZ 的降解效率略有下降,但 SMZ 在 5 min 内完全降解,表明反应过程中存在 $\cdot\text{OH}$,但并非为主要活性物种,在反应过程中存在其他活性物种。对苯醌 (p-benzoquinone, BQ) 作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 清除剂添加后,SMZ 去除率下降至 80%,证明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 作为主要活性物种参与反应^[37]。证明用于消除 $^1\text{O}_2$ 自由基的 L-组氨酸 (L-histidine) 添加后导致 SMZ 的去除率降低 94.6% (3 min 内仅约 5.6% 的 SMZ 降解),证明 SMZ 主要通过和 PMS 活化产生的 $^1\text{O}_2$ 反应而降解^[38]。



1—空白;2—[EtOH]=200 mmol/L;3—[TBA]=200 mmol/L;4—[BQ]=5 mmol/L;5—[L-histidine]=5 mmol/L

图 8 自由基淬灭实验

注: $\rho(\text{SMZ}) = 20.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Co-FSCN}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\rho(\text{PMS}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7.0$ 。

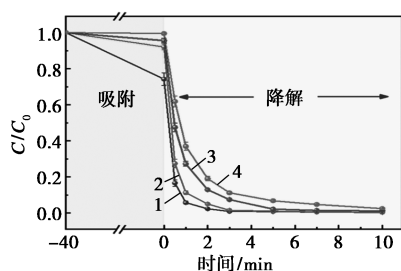
表 6 自由基淬灭剂对 SMZ 降解的影响

淬灭剂	反应速率常数/ min^{-1}
空白	1.67
[EtOH]=200 mmol/L	1.33
[TBA]=200 mmol/L	1.31
[BQ]=5 mmol/L	0.63
[L-histidine]=5 mmol/L	0.01

Co-FSCN 促进 PMS 的水解产生大量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 通过激活 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 间接参与 SMZ 的氧化。同时 SMZ 通过“供体-受体复合物”机制吸附到催化剂表面,大大减少活性 $^1\text{O}_2$ 的迁移距离,得以快速反应实现优异的氧化性能。

2.3 Co-FSCN 催化剂稳定性研究

将催化降解后的催化剂通过真空抽滤从溶液中分离出来,并用 200 mL 去离子水洗涤。将得到的催化剂在 60℃ 下真空干燥以供循环使用,结果如图 9、表 7 所示。从图 9、表 7 中可以看出,重复使用的 Co-FSCN 在 PMS 活化中表现出优异的催化活性,第 4 次使用时 10 min 内的降解率超过 98%。由于催化剂表面的吸附位点被 SMZ 和其中间体堵塞,吸附效率在重复实验中显著下降^[39]。



1—第 1 次使用;2—第 2 次使用;3—第 3 次使用;4—第 4 次使用

图 9 Co-FSCN 活化 PMS 降解 SMZ 的循环回用实验

注: $\rho(\text{SMZ}) = 20.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Co-FSCN}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\rho(\text{PMS}) = 0.1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7.0$ 。

表 7 催化剂使用次数对 SMZ 降解的影响

催化剂使用次数	反应速率常数/ min^{-1}	SMZ 吸附去除率/%
第 1 次使用	1.67	26.2
第 2 次使用	1.43	7.6
第 3 次使用	0.98	4.8
第 4 次使用	0.82	0.3

3 结论

(1) Co-FSCN 独特的多孔结构可以加速吸附过程中的传质速率;吡咯-氮和表面羟基具有高效吸附 SMZ 的功能。

(2) 自由基淬灭实验表明,自由基途径和非自由基途径共存, $^1\text{O}_2$ 为主要活性物种。Co-FSCN 表面 Co-N_x 位点活化 PMS 产生单线态氧,丰富的羟基和吡咯氮作为吸附位点通过“供体-受体复合机制”捕获污染物,吸附的 SMZ 在表面附近通过自由基和非自由基途径快速降解,显著提高了过单硫酸盐的催化性能。

(3) 催化氧化过程具有较高的抗干扰性能,在 pH 为 3~9 的宽范围中 5 min 内完成对 SMZ 的完全降解,可以适应多种复杂工况。重复实验第 4 次时,10 min 内 SMZ 去除率达到 98% 以上,表现出良好的催化性能。因此,开发的 Co-FSCN 结合高级氧化技术应用到水体磺胺类药物降解领域具有良好应用前景。

参考文献

- [1] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417-434.
- [2] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part II [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 435-441.
- [3] Li Z, Li M, Zhang Z Y, et al. Antibiotics in aquatic environments of China: A review and meta-analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 199: 9.
- [4] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 15.
- [5] Fan Y, Ji Y, Kong D, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 39-47.
- [6] Feng Y, Liu J, Wu D, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 514-524.
- [7] Yao J, Zeng X, Wang Z. Enhanced degradation performance of sulfisoxazole using peroxymonosulfate activated by copper-cobalt oxides in aqueous solution; Kinetic study and products identification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 345-354.
- [8] Duan X, Su C, Miao J, et al. Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 626-634.
- [9] Su S, Guo W, Yi C, et al. Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(3): 469-474.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790-4797.
- [13] Zou J, Ma J, Chen L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11685-11691.
- [14] Zheng W, Xiao X, Chen B. A nonradical reaction-dominated phenol degradation with peroxydisulfate catalyzed by nitrogen-doped graphene [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 667: 287-296.
- [15] Wang X, Qin Y, Zhu L, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as a bifunctional material for removing bisphenols: Synergistic effect between adsorption and catalysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6855-6864.
- [16] 夏强, 廖小刚, 沈海丽, 等. 不同形貌 Co_3O_4 的制备及其活化过一硫酸盐降解亚甲基蓝的性能 [J]. *无机化学学报*, 2022, 38(11): 2191-2201.
- [17] Peng X, Liu H X, Zhang Y, et al. Highly efficient ammonia synthesis at low temperature over a Ru-Co catalyst with dual atomically dispersed active centers [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(20): 7125-7137.
- [18] Mo Z, Xu H, Chen Z, et al. Self-assembled synthesis of defect-engi-

- neered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 154–161.
- [19] Cao L, Luo Q, Liu W, *et al.* Identification of single-atom active sites in carbon-based cobalt catalysts during electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(2): 134–141.
- [20] Sun G, Ma L, Ran J, *et al.* Templated synthesis and activation of highly nitrogen-doped worm-like carbon composites based on melamine-urea-formaldehyde resins for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 194: 168–178.
- [21] Zhang N, Zhou T, Chen M, *et al.* High-purity pyrrole-type FeN₄ sites as a superior oxygen reduction electrocatalyst [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 111–118.
- [22] Li X, Huang X, Xi S, *et al.* Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient Fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469–12475.
- [23] Manju M, Ajay K, D'souza N M, *et al.* Enhancement of ferromagnetic properties in composites of BaSnO₃ and CoFe₂O₄ [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 452: 23–29.
- [24] Zhang L, Zhao X, Niu C, *et al.* Enhanced activation of peroxymonosulfate by magnetic Co₃MnFeO₆ nanoparticles for removal of carbamazepine: Efficiency, synergetic mechanism and stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 851–864.
- [25] Hou C C, Zou L, Xu Q. A hydrangea-like superstructure of open carbon cages with hierarchical porosity and highly active metal sites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1904689.
- [26] Wang J, Liu W, Luo G, *et al.* Synergistic effect of well-defined dual sites boosting the oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(12): 3375–3379.
- [27] Wang X, Peng X, Chen W, *et al.* Insight into dynamic and steady-state active sites for nitrogen activation to ammonia by cobalt-based catalyst [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 653.
- [28] Wang Q, Shao Y, Gao N, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by Al₂O₃-based CoFe₂O₄ for the degradation of sulfachloropyridazine sodium; Kinetics and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 176–185.
- [29] Dodd M C, Buffle M O, Von Gunten U. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1969–1977.
- [30] 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.
- [31] Yang J, Zeng D, Li J, *et al.* A highly efficient Fenton-like catalyst based on isolated diatomic Fe-Co anchored on N-doped porous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126376.
- [32] Luo R, Li M, Wang C, *et al.* Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition [J]. *Water Research*, 2019, 148: 416–424.
- [33] Du X, Zhang Y, Si F, *et al.* Persulfate non-radical activation by nano-CuO for efficient removal of chlorinated organic compounds: Reduced graphene oxide-assisted and CuO (001) facet-dependent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 178–189.
- [34] Duan X, Ao Z, Sun H, *et al.* Insights into N-doping in single-walled carbon nanotubes for enhanced activation of superoxides; A mechanistic study [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(83): 15249–15252.
- [35] Wang Z, Zhang X, Zhang H, *et al.* Synthesis of magnetic nickel ferrite/carbon sphere composite for levofloxacin elimination by activation of persulfate [J]. *Separation And Purification Technology*, 2019, 215: 528–539.
- [36] Nie M, Yang Y, Zhang Z, *et al.* Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 373–382.
- [37] Wang Y, Liu M, Zhao X, *et al.* Insights into heterogeneous catalysis of peroxymonosulfate activation by boron-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Carbon*, 2018, 135: 238–247.
- [38] Yang L, Chen Y, Ouyang D, *et al.* Mechanistic insights into adsorptive and oxidative removal of monochlorobenzene in biochar-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 400: 125811.
- [39] Yang L, Yang H, Yin S, *et al.* Fe single-atom catalyst for efficient and rapid Fenton-like degradation of organics and disinfection against bacteria [J]. *Small*, 2022, 18(9): 2104941. ■
-
- (上接第 125 页)
- [16] Huang J, Yu Z Y, Yang J, *et al.* LaNiO₃ surface modified LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Chemistry Letters*, 2020, 49(2): 114–117.
- [17] Wang L, Hu Y H. Surface modification of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials with Li₂O-B₂O₃-LiBr for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(9): 4644–4651.
- [18] Chen H, Xiao L, Liu P C, *et al.* Rock salt-type LiTiO₂@LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as cathode materials with high capacity retention rate and stable structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(40): 18498–18507.
- [19] Li B Y, Li G S, Zhang D, *et al.* Unveiling the impact of the polypyrrole coating layer thickness on the electrochemical performances of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ in Li-ion battery [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(20): 6354–6360.
- [20] Chen Z Y, Zhao Q F, Xu M, *et al.* Electrochemical properties of self-assembled porous micro-spherical LiFePO₄/PAS composite prepared by spray-drying method [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 117–124.
- [21] Yu H, Zhu H, Yang Z, *et al.* Bulk Mg-doping and surface polypyrrole-coating enable high-rate and long-life for Ni-rich layered cathodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128625.
- [22] Feng L, Liu Y, Zhang D, *et al.* Al substituted Mn position on Li [Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O₂ for high rates performance of cathode material [J]. *Vacuum*, 2021, 188: 110168.
- [23] Do S J, Santhoshkumar P, Kang S H, *et al.* Al-Doped Li [Ni_{0.78}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.02}]O₂ for high performance of lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6972–6977.
- [24] Lu Y, Jin H F, Mo Y, *et al.* Synthesis and characterization of Cu-doped LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156180. ■