

# 碳点修饰 ZIF-67 活化过氧单硫酸盐 降解双酚 A 性能研究

陈江荣<sup>1</sup>, 刘露<sup>2</sup>, 邹沛君<sup>1</sup>, 田洁<sup>1</sup>, 刘利<sup>1</sup>, 刘蓉<sup>1</sup>, 梁建军<sup>3\*</sup>

(1.重庆市三峡水务有限责任公司水土污水处理厂, 重庆 400714;

2.重庆市三峡水务有限责任公司, 重庆 401123; 3.重庆大学环境与生态学院, 重庆 400030)

**摘要:**利用氮元素掺杂的碳点材料(NCDs)对 ZIF-67 进行修饰合成 NCDs/ZIF-67,并用于活化 PMS 降解污染物 BPA。对 NCDs 在 NCDs/ZIF-67 中的掺杂量进行优化,得到最优催化性能的材料 100NCDs/ZIF-67,反应 30 min 对 BPA 的去除率可达 94.87%,相比 ZIF-67 提升 52.61%。通过一系列表征获得了 100NCDs/ZIF-67 形貌、晶体结构、表面元素价态及官能团等信息,并证实 100NCDs/ZIF-67 的成功合成。探究了 100NCDs/ZIF-67 投加量、初始 BPA 浓度、PMS 投加量和 pH 对 BPA 降解的影响。重复降解实验和 100NCDs/ZIF-67 反应前后 XRD 分析结果表明,100NCDs/ZIF-67 具有良好的重复利用性能。NCDs 在 100NCDs/ZIF-67 中的掺杂可增加材料活化 PMS 的位点,提高催化反应中的电子转移效率,从而增强对 BPA 的去除。

**关键词:**高级氧化;碳点;过氧单硫酸盐;双酚 A;沸石咪唑酯骨架

**中图分类号:**X5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)06-0188-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.032

## Study on performance of carbon dots modified ZIF-67 activated peroxymonosulfate for degradation of bisphenol A

CHEN Jiang-rong<sup>1</sup>, LIU Lu<sup>2</sup>, ZOU Pei-jun<sup>1</sup>, TIAN Jie<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, LIU Rong<sup>1</sup>, LIANG Jian-jun<sup>3\*</sup>

(1.Water and Soil Wastewater Treatment Plant, Chongqing Three Gorges Water Co., Ltd.,

Chongqing 400714, China; 2.Chongqing Three Gorges Water Co., Ltd., Chongqing 401123, China;

3.College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:**NCDs/ZIF-67 catalyst is synthesized through simple modification of ZIF-67 by using nitrogen-doped carbon dots (NCDs), which is used to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade bisphenol A. The doping amount of NCDs in NCDs/ZIF-67 is optimized to obtain 100NCDs/ZIF-67 with the optimal catalytic performance. The removal of bisphenol A by 100NCDs/ZIF-67 activated PMS reaches 94.87% after 30 min of reaction, which is 52.61% higher than that by ZIF-67 activated PMS. A series of characterization are carried out to obtain the morphology, crystal structure, surface elemental valence and functional groups of 100NCDs/ZIF-67, and the successful synthesis of 100NCDs/ZIF-67 is confirmed. The influences of 100NCDs/ZIF-67 dosage, initial bisphenol A concentration, PMS dosage, and pH on bisphenol A degradation are explored. Repeated degradation experiments and XRD results for 100NCDs/ZIF-67 before and after the reaction show that 100NCDs/ZIF-67 has good reusability properties. Doping of NCDs can increase the site of 100NCDs/ZIF-67 to activate PMS, which can improve the efficiency of electron transfer in the catalytic reaction, thus enhancing the removal of bisphenol A.

**Key words:**advanced oxidation; carbon dots; peroxymonosulfate; bisphenol A; zeolitic imidazole ester frameworks

双酚 A (BPA) 聚合物的大量合成、广泛使用以及处置不当,使得 BPA 在水中频繁被检出<sup>[1]</sup>。BPA 具有干扰内分泌的特性,对环境和人类健康带来的危害不容忽视,去除水环境中的 BPA 十分重要。在去除 BPA 的工艺中,基于活化过氧单硫酸盐(PMS)的高级氧化技术具有高氧化能力和宽适用范围的优点。PMS 可通过紫外线、光、热、超声波、过渡金属离子及其金属氧化物和碳材料活化。由钴离子和 2-甲基咪唑组成的沸石咪唑酯骨架材料

ZIF-67 具有良好的催化性能和稳定性,作为催化剂活化 PMS 降解 BPA 很有潜力。但 ZIF-67 存在催化位点不足和进行催化反应时电子转移效率不佳等缺陷。因此,有必要对 ZIF-67 进行功能化改性提升其催化性能<sup>[2]</sup>。

碳点是尺寸小于 10 nm 的离散的准球形碳颗粒<sup>[3]</sup>,表面具有丰富的表面官能团,如羧基、羟基、胺等<sup>[4]</sup>,使其具有优异的水溶性和易于修饰的性能,CDs 的修饰可增加催化降解污染物的活性位点。

收稿日期:2024-08-02;修回日期:2025-04-07

基金项目:国家重点研发计划(2019YFD1100103)

作者简介:陈江荣(1981-),女,专科,工程师,主要从事污水处理及再生利用研究,43073791@qq.com;梁建军(1974-),男,博士,副教授,研究方向为饮用水安全控制理论与技术、水体重金属污染物去除技术,通讯联系人,liangjianjun98@126.com。

同时,CDs 具有优良电子转移特性<sup>[5]</sup>,可作为电子转移介质促进复合材料表面电子转移,从而增强催化性能。此外,通过元素掺杂可进一步改善 CDs 的性质,氮原子由于其大小与碳原子相似,且比碳原子更具电负性,经常掺杂到 CDs 中。

因此,笔者设计氮元素掺杂的碳点(NCDs)对 ZIF-67 进行修饰,并合成催化剂 NCDs/ZIF-67,用于活化 PMS 降解 BPA。对 NCDs/ZIF-67 的合成进行优化,以获得增强的 BPA 去除效果。并对优化后的 NCDs/ZIF-67 进行表征,获得其物理化学相关信息。此外,研究了 NCDs/ZIF-67 活化 PMS 降解 BPA 的性能以及 BPA 在此反应体系下的降解机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

甲醇,成都诺尔施科技有限公司生产;丙烯酰胺、2-甲基咪唑、六水硝酸钴、L-组氨酸、过硫酸氢钾,上海麦克林生化科技有限公司生产;柠檬酸、硫酸,重庆川东化工有限公司生产;甲酰胺,成都市科隆化学品有限公司生产;叔丁醇、对苯醌、氢氧化钠和双酚 A,上海阿拉丁生化科技有限公司生产。以上试剂除甲醇为色谱纯外,其余均为分析纯。

### 1.2 材料的制备

NCDs 的制备参照文献<sup>[6]</sup>并作稍微调整。首先,将 1.0 g 柠檬酸和 2.0 g 丙烯酰胺溶解在 10 mL 甲酰胺中。然后将混合溶液转移到 100 mL 特氟龙衬里的不锈钢高压釜中,在 180℃ 下加热 6 h。将获得的产物以 10 000 r/min 离心 5 min 得到碳点溶液。此后,溶液通过 0.22 μm 微孔膜过滤,将滤液在 4℃ 下保存备用。

NCDs/ZIF-67 的制备:将 1.313 6 g 2-甲基咪唑溶解于 30 mL 甲醇中,加入设计量的 NCDs,25 kHz 下超声搅拌 5 min 形成溶液 A。然后,将 1.164 1 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 30 mL 甲醇中形成溶液 B。将溶液 B 缓慢倒入溶液 A,室温条件下,用磁力搅拌器以 400 r/min 的转速搅拌 24 h。搅拌完成后静置 12 h。再利用高速离心机在 8 000 r/min 的转速下用甲醇洗涤 10 min,重复 3 次。最后,在真空干燥箱中 60℃ 干燥 24 h 获得 NCDs/ZIF-67。根据在 NCDs/ZIF-67 合成过程中加入的 NCDs 体积不同,将合成过程中加入 10、20、50、100、300 μL 和 500 μL NCDs 合成的复合材料分别命名为 10NCDs/ZIF-67、20NCDs/ZIF-67、50NCDs/ZIF-67、100NCDs/ZIF-67、300NCDs/ZIF-67 和 500NCDs/ZIF-67。相

同条件下,不加入 NCDs 合成 ZIF-67。

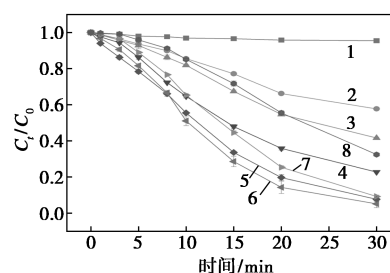
### 1.3 降解实验

BPA 降解实验步骤如下:在一定体积的 BPA 溶液中加入制备的催化剂,同时向污染物溶液中添加 PMS,打开磁力搅拌器,使转速保持在 500 r/min 将催化剂分散均匀。在反应过程中,按一定时间间隔取样,用移液枪吸取 1 mL 水样到预先吸取有 1 mL 甲醇的离心管中混合均匀,再用 1 mL 注射器吸取 1 mL 混合液经 0.22 μm PTFE 滤膜过滤,用高效液相色谱仪测定残留 BPA 浓度。BPA 检测条件为:流动相 V(甲醇):V(水)=70:30,流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μL,测定波长为 276 nm,柱温为 35℃。

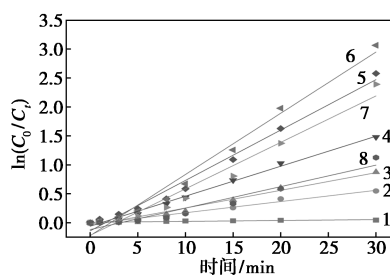
## 2 NCDs/ZIF-67 的优化及表征

### 2.1 NCDs/ZIF-67 的优化

对 NCDs 在 NCDs/ZIF-67 中的掺杂量进行优化,以获得最优催化性能的材料,实验结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当反应体系中仅有 PMS 时,反应 30 min, BPA 浓度仅降低 4.54%,说明 PMS 没有被有效活化用于 BPA 的降解。当加入 ZIF-67 后, BPA 去除率明显提高,为 42.27%,反应速率为 0.019 4 min<sup>-1</sup>。



(a) 降解过程 BPA 浓度变化



(b) 一级反应动力学拟合

1—无材料;2—ZIF-67;3—10NCDs/ZIF-67;4—20NCDs/ZIF-67;  
5—50NCDs/ZIF-67;6—100NCDs/ZIF-67;7—300NCDs/ZIF-67;  
8—500NCDs/ZIF-67

图 1 NCDs 掺杂量对 NCDs/ZIF-67 活化 PMS 降解 BPA 的影响

随着 NCDs 的掺杂量从 10 μL 增加到 100 μL,

NCDs/ZIF-67 对 BPA 的去除效果显著增强。反应 30 min 时, 10NCDs/ZIF-67、20NCDs/ZIF-67、50NCDs/ZIF-67、100NCDs/ZIF-67 对 BPA 的去除率分别为 58.39%、77.25%、92.33% 和 94.87%, 与 ZIF-67 相比, 去除率分别提高了 16.13%、34.99%、50.07% 和 52.61%, 反应速率分别提升了 0.58、1.68、3.50 倍和 4.47 倍。然而, NCDs 掺入量继续增加到 300  $\mu\text{L}$  和 500  $\mu\text{L}$  时, 复合材料对 BPA 的去除效果出现下降。反应 30 min, 300NCDs/ZIF-67 和 500NCDs/ZIF-67 对 BPA 的去除率分别为 90.83% 和 67.58%, 但仍优于原始 ZIF-67。

当 NCDs 在复合材料中掺杂量较少时, NCDs 可通过提供更多反应位点和促进催化反应中电子转移等方式提高催化性能。但掺杂过多 NCDs 会覆盖 ZIF-67 表面的主要催化位点, 导致催化性能降低, NCDs 的电子转移作用也会因此减弱。

## 2.2 材料表征

### 2.2.1 SEM 表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的形貌和结构特征, 如图 2 所示。

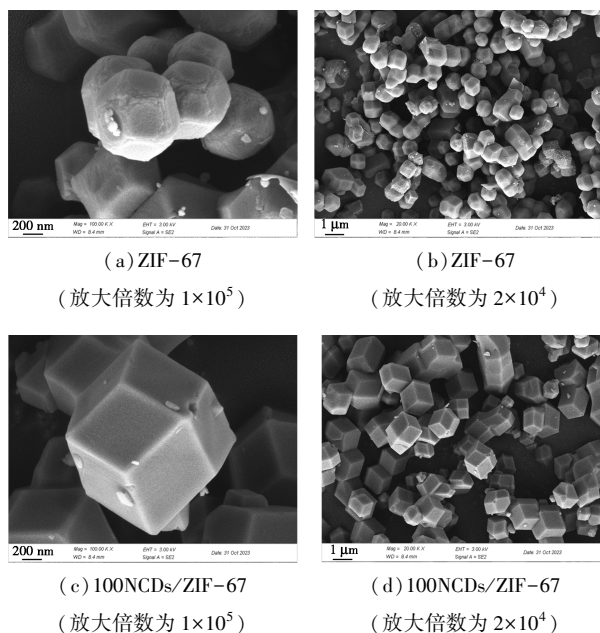


图 2 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 SEM 图

从图 2 中可以看出, ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 均显示出典型的菱形十二面体形貌, 颗粒之间排列无序, 材料堆积产生的孔隙不规则, 由此可初步说明 ZIF-67 的成功合成, 且 NCDs 的修饰未明显改变 ZIF-67 的形貌结构。100NCDs/ZIF-67 的晶体结构边缘锋利、棱角分明、表面光滑, 颗粒尺寸分布较为均匀, 约在 1.0~1.5  $\mu\text{m}$  之间。相比之下, ZIF-67

颗粒结构边缘圆滑、表面更为粗糙, 颗粒尺寸差异较大, 约在 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  之间。ZIF-67 掺杂 NCDs 后结晶更好, 晶粒尺寸增加, 且大小和形态结构也更加均匀和规则。因此, NCDs 的修饰有利于复合材料的结晶成核, 从而提升复合材料的催化性能。

### 2.2.2 XRD 表征

对 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 进行 XRD 表征, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 XRD 图谱相似, 均在 10.36°、12.70°、18.00° 和 26.63° 出现强衍射峰, 分别归属于 ZIF-67 材料的 (002)、(112)、(222) 和 (134) 晶面。此外, 还在 14.68°、16.43°、22.10°、24.46°、25.57°、29.61°、30.54° 和 32.30° 处出现强度相对较小的衍射峰, 分别对应 ZIF-67 材料的 (022)、(013)、(114)、(233)、(224)、(044)、(344) 和 (235) 晶面<sup>[7]</sup>。结合 SEM 图, 进一步表明 ZIF-67 成功合成, 且 NCDs 对 ZIF-67 的修饰未改变其晶体结构。ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 XRD 图的衍射峰峰形锐利, 说明材料结晶较好。使用 jade 软件计算材料的结晶度, ZIF-67 的结晶度约为 93.74%, 100NCDs/ZIF-67 的结晶度近似 100%, 表明在 ZIF-67 中掺入 NCDs 有利于材料的结晶, 这与 SEM 观察结果一致。100NCDs/ZIF-67 的 XRD 图谱与 ZIF-67 相比没有出现新的衍射峰, 说明 NCDs 在 100NCDs/ZIF-67 中以无定形的形式存在。

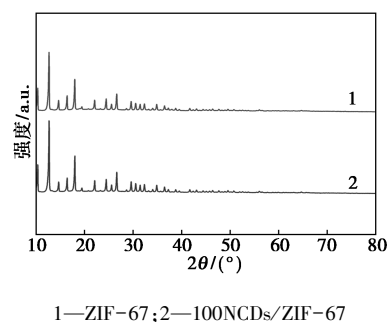
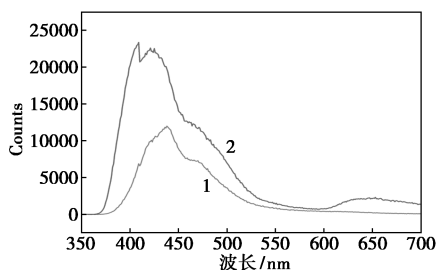


图 3 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 XRD 图谱

### 2.2.3 PL 表征

由于 NCDs 尺寸较小或掺杂形态等原因, 难以在 SEM 图和 XRD 图谱中确认 NCDs 的存在。为证实 NCDs 成功掺杂到 100NCDs/ZIF-67 中, 利用 NCDs 的光致发光特性, 比较 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的荧光发射图谱, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 在 325 nm 激发下, ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 均在 425 nm 左右展现出荧光峰, 这是 ZIF-67 作用产生。ZIF-67 的荧光强度随发射

波长增加至 700 nm 逐渐降低。而 100NCDs/ZIF-67 在 650 nm 附近又出现了强度较低的荧光峰,这是由 NCDs 的光致发光特性产生。因此,NCDs 成功掺杂到 100NCDs/ZIF-67 中。

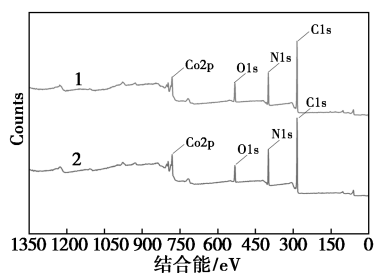


1—ZIF-67;2—100NCDs/ZIF-67

图4 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 在 325 nm 激发下的荧光发射图谱

#### 2.2.4 XPS 表征

利用 XPS 对催化剂表面的元素及价态进行表征,结果如图 5 所示。

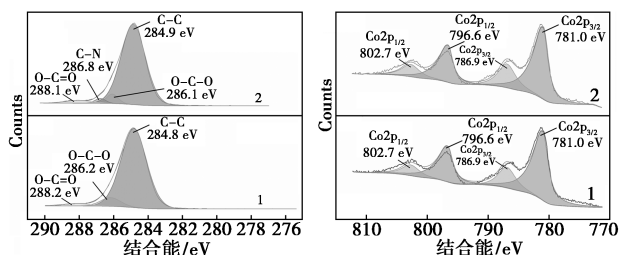


1—ZIF-67;2—100NCDs/ZIF-67

图5 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 XPS 全谱图

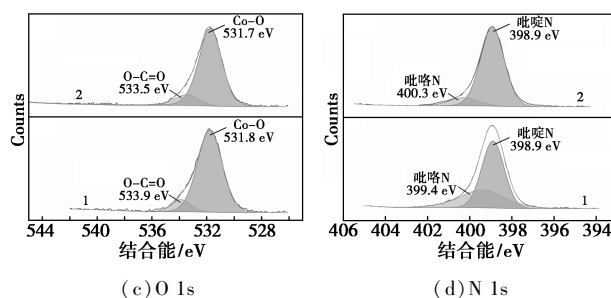
从图 5 中可以看出,ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 均在结合能 781.8、531.9、399.2 eV 和 284.9 eV 处显示出 4 个特征峰,分别归属于 Co 2p、O 1s、N 1s 和 C 1s。进一步测试以上元素的精细谱并进行分峰拟合,结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,ZIF-67 的 C 1s 精细谱在结合能 288.2、286.2 eV 和 284.8 eV 处显示出 3 个特征峰,分别对应 O—C=O、O—C—O 和 C—C 键<sup>[8]</sup>。相比之下,100NCDs/ZIF-67 在结合能 286.8 eV 处显示出额外的 C—N 特征峰,这是由于 NCDs 的掺杂



(a) C 1s

(b) Co 2p



(c) O 1s

(d) N 1s

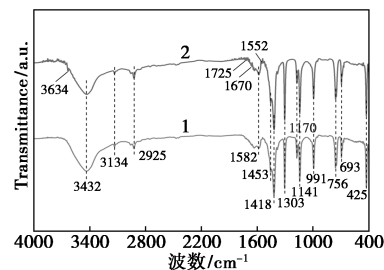
1—ZIF-67;2—100NCDs/ZIF-67

图6 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 XPS 元素精细谱

导致。O 1s 精细谱中,2 种材料在结合能 533.5 eV 和 531.7 eV 处均显示出 O—C=O 和 Co—O 的特征峰。Co 2p 精细谱中,结合能 796.6 eV 和 781.0 eV 处的峰分别归因于 Co 2p<sub>1/2</sub> 和 Co 2p<sub>3/2</sub>,而 802.7 eV 和 786.9 eV 结合能处的峰则分别为 Co 2p<sub>1/2</sub> 和 Co 2p<sub>3/2</sub> 的卫星峰<sup>[9]</sup>。此外,2 种材料的 N 1s 精细谱均在结合能 400 eV 附近和 398.9 eV 处出现吡咯氮和吡啶氮的特征峰<sup>[10]</sup>。其中,吡啶氮为 2 种材料的主要氮种类。吡啶氮被广泛认为是活性中心,在催化反应中起到重要作用<sup>[11]</sup>,100NCDs/ZIF-67 中吡啶氮占比比 ZIF-67 高,具有更多的催化位点。

#### 2.2.5 FT-IR 表征

利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的官能团进行分析,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,2 种材料在多处相同波数下同时出现了吸收峰。位于 3 432 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰归属于材料表面吸附水的 O—H 伸缩振动峰。3 134 cm<sup>-1</sup> 和 2 925 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则分别由 2-甲基咪唑脂肪烃链 C—H 的 sp<sup>2</sup> 键伸缩振动和芳香环 C—H 的 sp<sup>3</sup> 键伸缩振动引起<sup>[12]</sup>;1 582 cm<sup>-1</sup> 和 756 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别对应 2-甲基咪唑中 C=N 的伸缩振动峰<sup>[13]</sup> 和面外振动峰<sup>[14]</sup>。1 453 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰归因于—CH<sub>3</sub> 的反对称弯曲振动,1 418 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归因于芳香族结构—C=C 的伸缩振



1—ZIF-67;2—100NCDs/ZIF-67

图7 ZIF-67 和 100NCDs/ZIF-67 的 FT-IR 图谱

动<sup>[15]</sup>。1 303  $\text{cm}^{-1}$ 和 693  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 2-甲基咪唑环的弯曲振动<sup>[16]</sup>; 1 170  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 141  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 C—N 伸缩振动峰; 以及 991  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 C—N 弯曲振动峰<sup>[17]</sup>。而 425  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由 Co—N 的伸缩振动引起<sup>[18]</sup>。以上吸收峰主要来自于配体 2-甲基咪唑, 表明 Co 离子与 2-甲基咪唑成功配位形成 ZIF-67。

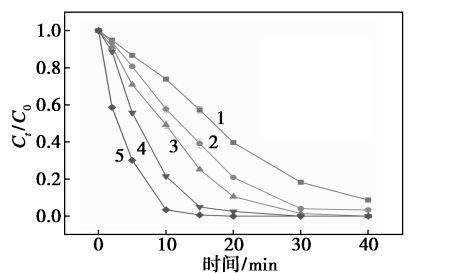
此外, 与 ZIF-67 相比, 100NCDs/ZIF-67 显示出来自 NCDs 的弱吸收峰。3 634  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 O—H 伸缩振动峰; 1 725  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 670  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动峰; 1 552  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于 N—H 的弯曲振动峰。NCDs 的掺杂使得 100NCDs/ZIF-67 表面含更多的含氧官能团, 在反应中提供更多的活性位点, 有利于材料催化性能的提升<sup>[19]</sup>。

### 3 100NCDs/ZIF-67 活化 PMS 降解 BPA 性能研究

#### 3.1 反应条件的影响

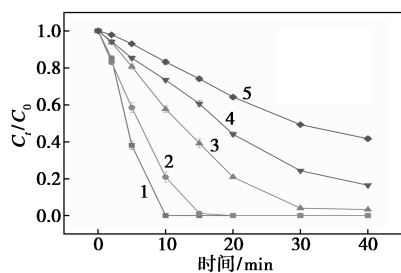
反应条件对 100NCDs/ZIF-67 活化 PMS 降解 BPA 的影响如图 8 所示。

从图 8(a) 中可以看出, 随着 100NCDs/ZIF-67 投加质量浓度从 30  $\text{mg/L}$  增加到 200  $\text{mg/L}$ , 反应体系对 BPA 的降解效率逐渐提升。当 100NCDs/ZIF-67 投加质量浓度为 30  $\text{mg/L}$  和 50  $\text{mg/L}$  时, 反应



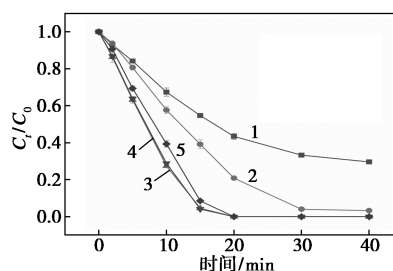
1—30  $\text{mg/L}$ ; 2—50  $\text{mg/L}$ ; 3—100  $\text{mg/L}$ ; 4—150  $\text{mg/L}$ ; 5—200  $\text{mg/L}$

(a) 100NCDs/ZIF-67 投加质量浓度



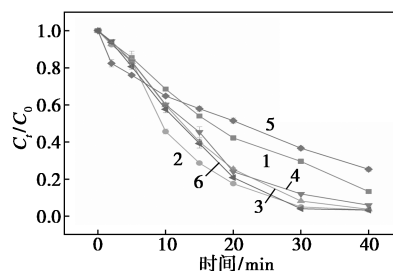
1—5  $\text{mg/L}$ ; 2—10  $\text{mg/L}$ ; 3—20  $\text{mg/L}$ ; 4—30  $\text{mg/L}$ ; 5—40  $\text{mg/L}$

(b) 初始 BPA 质量浓度



1—0.2  $\text{mmol/L}$ ; 2—0.4  $\text{mmol/L}$ ; 3—0.6  $\text{mmol/L}$ ; 4—0.8  $\text{mmol/L}$ ; 5—1.0  $\text{mmol/L}$

(c) PMS 浓度



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11;

6—pH 未调整

(d) pH

图 8 反应条件对 100NCDs/ZIF-67 活化 PMS 降解 BPA 的影响

40 min 时 BPA 的去除率分别为 91.38% 和 96.74%。100NCDs/ZIF-67 投加质量浓度继续增加到 100、150  $\text{mg/L}$  和 200  $\text{mg/L}$ , BPA 可分别在 40、30 min 和 20 min 内完全去除。在反应体系中, 催化材料表面的  $\text{Co}^{2+}$  可有效活化 PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  又可进一步与  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  能高效降解 BPA<sup>[20-21]</sup>。当催化剂的投加质量浓度逐渐增加, 活化 PMS 的位点增加, 从而可产生更多自由基用于 BPA 的降解<sup>[22]</sup>。

从图 8(b) 中可以看出, 随着 BPA 质量浓度的增加, BPA 的去除效率逐渐降低。当 BPA 质量浓度为 5  $\text{mg/L}$  和 10  $\text{mg/L}$  时, BPA 可分别在 10 min 和 20 min 内完全降解。而当 BPA 质量浓度增加至 20、30  $\text{mg/L}$  和 40  $\text{mg/L}$  时, 反应 40 min 时 BPA 的降解率分别为 96.74%、83.58% 和 58.35%, 反应速率分别为 0.095 8、0.046 9  $\text{min}^{-1}$  和 0.023 1  $\text{min}^{-1}$ 。这是因为当 100NCDs/ZIF-67 和 PMS 的投加质量浓度均固定时, 体系中产生自由基的量也几乎固定。随着 BPA 质量浓度的增加, 反应体系不能提供足够的自由基用于过量 BPA 的降解, 且降解过程中生成的中间体也会与 BPA 竞争自由基, 最终导致 BPA 去除效率下降<sup>[23]</sup>。

从图 8(c) 中可以看出,当 PMS 浓度为 0.2 mmol/L 和 0.4 mmol/L 时,反应 40 min 时 BPA 的去除率分别为 70.40% 和 96.74%,反应速率分别为  $0.0326 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0958 \text{ min}^{-1}$ ;当 PMS 浓度增加至 0.6 mmol/L 时,BPA 可在 20 min 内实现完全降解;而当 PMS 浓度继续增加至 0.8 mmol/L 时,BPA 去除效率的提高不再明显,与浓度为 0.6 mmol/L 时接近;在 PMS 浓度为 1.0 mmol/L 时,BPA 去除效率甚至出现了下降。当反应体系中 PMS 浓度较低时,增加的 PMS 与催化剂反应可产生更多自由基用于 BPA 的降解,BPA 去除效率显著提高。而当 PMS 浓度过量后,体系中生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  将会消耗 PMS 生成氧化能力更低的自由基,过量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  内部和相互之间也会发生淬灭反应,导致可用的  $\text{HSO}_5^-$  和自由基减少,从而 BPA 去除效率不再明显提高甚至出现下降。

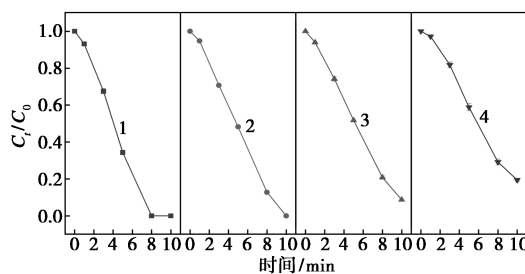
从图 8(d) 中可以看出,BPA 去除效率在不同 pH 下的大小顺序为:pH=5>pH 未调整>pH=7>pH=9>pH=3>pH=11。反应体系可在 pH 5~9 的范围内对 BPA 保持高效的去除,在 pH 为 5 时显示出最高的 BPA 去除效率,而在 pH 为 3 或 11 的条件下,BPA 的降解受到了明显的抑制<sup>[24]</sup>。这是因为在强酸性条件下,溶液中过量的  $\text{H}^+$  会与体系中产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  反应,从而用于降解 BPA 的自由基减少。而在强碱环境下,溶液中过量的  $\text{OH}^-$  会清除 PMS 和生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。此外,PMS 的  $pK_a$  为 9.4,在 pH 大于等于 9.4 时,PMS 在溶液中主要以  $\text{SO}_5^{2-}$  的形式存在。相比  $\text{HSO}_5^-$ , $\text{SO}_5^{2-}$  的氧化能力更弱,且被活化生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的能力不如  $\text{HSO}_5^-$ 。同时,在碱性条件下,100NCDs/ZIF-67 活化 PMS 的催化潜能会因为形成钴羟络合物而降低。

### 3.2 重复利用性能实验

#### 3.2.1 重复降解实验

向 250 mL 10 mg/L BPA 溶液中加入 25 mg 100NCDs/ZIF-67,同时添加 PMS 使其浓度为 0.4 mmol/L,在此反应条件下将 100NCDs/ZIF-67 重复 4 次用于活化 PMS 降解 BPA,以探究其重复利用性能,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,第 1 次使用时,100NCDs/ZIF-67 活化 PMS 在 8 min 内可将 BPA 完全去除。第 2 次使用时,100NCDs/ZIF-67 保持着较高的催化活性,BPA 在 10 min 内实现了完全去除。而在后续的重复利用实验中,100NCDs/ZIF-67 的催化性能出现了下降。在第 3

次和第 4 次使用中,反应 10 min 时 BPA 去除率分别为 91.24% 和 80.60%。100NCDs/ZIF-67 催化降解 BPA 性能的降低归因于材料在循环利用中收集的损耗以及在重复催化降解过程中活性组分的溶出。尽管如此,100NCDs/ZIF-67 在 4 次重复使用后仍对 BPA 保持高效的去除。

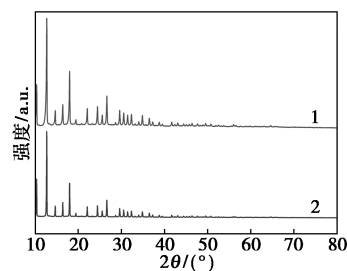


1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次

图 9 催化剂 100NCDs/ZIF-67 在循环利用实验中对 BPA 的去除效果

#### 3.2.2 反应前后 XRD 分析

对重复使用后的 100NCDs/ZIF-67 进行 XRD 表征,结果如图 10 所示。



1—反应前;2—反应后

图 10 催化剂 100NCDs/ZIF-67 反应前后的 XRD 图谱

从图 10 中可以看出,反应后的 100NCDs/ZIF-67 在  $10.36^\circ$ 、 $12.70^\circ$ 、 $18.00^\circ$  和  $26.63^\circ$  出现了强度较高的衍射峰,在  $14.68^\circ$ 、 $16.42^\circ$ 、 $22.10^\circ$ 、 $24.45^\circ$ 、 $25.57^\circ$ 、 $29.60^\circ$ 、 $30.54^\circ$  和  $32.32^\circ$  处出现强度较小的衍射峰,与反应前 XRD 图谱中出现衍射峰的位置基本一致。但反应后的 100NCDs/ZIF-67 衍射峰强度相比反应前整体上略有下降。此外,反应后的 100NCDs/ZIF-67 衍射峰仍显示出锐利的峰形,表明 100NCDs/ZIF-67 在重复利用过程中能保持良好的晶体结构,为其能保持良好的催化性能奠定了基础。

## 4 结论

本实验中设计了 NCDs 对 ZIF-67 修饰合成催化剂 NCDs/ZIF-67,用于活化 PMS 降解 BPA。

NCDs 在 NCDs/ZIF-67 中掺杂量为 100  $\mu\text{L}$  时复合材料催化性能达到最佳,反应 30 min,对 BPA 的去除率可达 94.87%,相比 ZIF-67 提高 52.61%。表征结果表明,100NCDs/ZIF-67 成功合成,NCDs 的修饰未明显改变材料原有的形貌和结构。相比之下,100NCDs/ZIF-67 结晶更好,含有更高占比的吡啶氮和更多的含氧官能团,有利于材料催化性能的提升。100NCDs/ZIF-67 具有良好的重复利用性能,重复 4 次使用后,反应 10 min 时对 BPA 去除率仍可达到 80.60%,且能保持良好的晶体结构。

### 参考文献

- [1] Staples C, Van der Hoeven N, Clark K, *et al.* Distributions of concentrations of bisphenol A in North American and European surface waters and sediments determined from 19 years of monitoring data [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 448-458.
- [2] 汤振春,周新全,王佩佩,等. MOFs 基催化剂活化过硫酸盐在废水处理中的研究进展[J]. *应用化学*, 2023, 40(7): 938-950.
- [3] Li S Q, Zhang Z W. Recent advances in the construction and analytical applications of carbon dots-based optical nanoassembly [J]. *Talanta*, 2021, 223: 121691.
- [4] Xia C, Zhu S, Feng T, *et al.* Evolution and synthesis of carbon dots: From carbon dots to carbonized polymer dots [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(23): 1901316.
- [5] Dhenadhayalan N, Lin K C, Saleh T A. Recent advances in functionalized carbon dots toward the design of efficient materials for sensing and catalysis applications [J]. *Small*, 2020, 16(1): e1905767.
- [6] Chen Y Q, Sun X B, Wang X Y, *et al.* Carbon dots with red emission for bioimaging of fungal cells and detecting  $\text{Hg}^{2+}$  and ziram in aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 233: 118230.
- [7] Zhang Z H, Zhang J L, Liu J M, *et al.* Selective and competitive adsorption of azo dyes on the metal-organic framework ZIF-67 [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2016, 227(12): 471.
- [8] Jiang G J, Wang J J, Song Y Y, *et al.* Facile synthesis of ZIF-67@PVA/CA nanofibrous aerogel as efficient and recyclable catalyst for the degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(28): e54033.
- [9] Li Y B, Jin Z L, Zhao T S. Performance of ZIF-67-Derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123051.
- [10] Liu Y, Weerasooriya R, Chen X. The metal-organic framework supported gold nanoparticles as a highly sensitive platform for electrochemical detection of methyl mercury species in the aqueous environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128608.
- [11] Bibi S, Pervaiz E, Yang M, *et al.* MOF embedded and Cu doped  $\text{CeO}_2$  nanostructures as efficient catalyst for adipic acid production; Green catalysis [J]. *Catalysts*, 2021, 11(3): 304.
- [12] Khan A, Ali M, Ilyas A, *et al.* ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 206: 50-58.
- [13] Li X L, Xu M F, Geng Z L, *et al.* Novel pH-responsive  $\text{CaO}_2$ @ZIF-67-HA-ADH coating that efficiently enhances the antimicrobial, osteogenic, and angiogenic properties of titanium implants [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(36): 42965-42980.
- [14] Sharma U, Pandey R, Basu S, *et al.* ZIF-67 blended PVDF membrane for improved Congo red removal and antifouling properties: A correlation establishment between morphological features and ultrafiltration parameters [J]. *Chemosphere*, 2023, 320: 138075.
- [15] Leesing R, Siwina S, Fiala K. Yeast-based biodiesel production using sulfonated carbon-based solid acid catalyst by an integrated biorefinery of durian peel waste [J]. *Renewable Energy*, 2021, 171: 647-657.
- [16] Kevat S, Lad V N. Microfluidics-facilitated spontaneous synthesis of ZIF-67 metal-organic framework [J]. *Chemical Papers*, 2023, 77(10): 6351-6363.
- [17] Ratna E, Pramita E, Eko S, *et al.* Synthesis of MCM-41/ZIF-67 composite for enhanced adsorptive removal of methyl orange in aqueous solution [M]. *Manjunath K Mesoporous Materials Rijeka: IntechOpen*, 2019.
- [18] Foroutan R, Peighambaroust S J, Mohammadi R, *et al.* Generation of biodiesel from edible waste oil using ZIF-67-KOH modified *Luffa cylindrica* biomass catalyst [J]. *Fuel*, 2022, 322: 124181.
- [19] Mi X, Ma R, Pu X, *et al.* FeNi-layered double hydroxide (LDH)@biochar composite for activation of peroxymonosulfate (PMS) towards enhanced degradation of doxycycline (DOX): Characterizations of the catalysts, catalytic performances, degradation pathways and mechanisms [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134514.
- [20] Xu L, Fu B R, Sun Y, *et al.* Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: Synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125870.
- [21] Li Y Y, Feng J B, Zhang Y, *et al.* Covalent organic frameworks@ZIF-67 derived novel nanocomposite catalyst effectively activated peroxymonosulfate to degrade organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2023, 311: 137038.
- [22] Yang S P, Zhang X Q, Tang J, *et al.* Efficient degradation of bisphenol A by the UV-enhanced nano zero-valent iron-activated hydrogen peroxide advanced oxidation system [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108806.
- [23] Guo H, Jiang N, Li J, *et al.* Synergistic degradation of bisphenol A by pulsed discharge plasma with granular activated carbon: Effect of operating parameters, synergistic mechanism and possible degradation pathway [J]. *Vacuum*, 2018, 156: 402-410.
- [24] Roy D, Neogi S, De S. Mechanistic investigation of photocatalytic degradation of Bisphenol-A using MIL-88A(Fe)/ $\text{MoS}_2$  Z-scheme heterojunction composite assisted peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131028. ■