

陈 怡,何银宁,汪 达,等.碳氮掺杂 Mn_3O_4 催化臭氧氧化降解水中 2,3-二甲基吡嗪 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1251-1259.

Chen Y, He Y N, Wang D, et al. Catalytic ozonation of 2,3-dimethylpyrazine using CN-doped Mn_3O_4 [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1251-1259.

碳氮掺杂 Mn_3O_4 催化臭氧氧化降解水中 2,3-二甲基吡嗪

陈 怡¹,何银宁¹,汪 达^{1*},宋 爽¹,马 军² (1.浙江工业大学环境学院,浙江省工业污染微生物控制技术重点实验室,浙江 杭州 310032; 2.哈尔滨工业大学环境学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150006)

摘要: 合成了碳氮负载 $Mn_3O_4(Mn_3O_4-CN)$ 复合材料作为臭氧催化剂用于降解废水中的 2,3-二甲基吡嗪,考察了不同臭氧剂量催化剂剂量、pH 值与温度下催化臭氧氧化水中 2,3-二甲基吡嗪的效果.结果表明,在臭氧剂量为 3mg/L,催化剂剂量为 0.02g/L,pH =7,温度为 10°C 的条件下,20min 内污染物的降解率达到 100%.采用扫描电镜,X 射线光电子能谱,X 射线衍射等手段对材料进行表征分析,证实 Mn_3O_4-CN 中 Mn_3O_4 与 CN 发生键合,Mn 价态为+2 价与+3 价的混合,证明 Mn_3O_4-CN 表面羟基基团与氧空位是主要活性位点,-OH 是主要活性物种;循环实验表明 Mn_3O_4-CN 具有良好的稳定性与重复利用性.

关键词: 臭氧催化氧化; 吡嗪; 水处理; 锰氧化物

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1251-09

Catalytic ozonation of 2,3-dimethylpyrazine using CN-doped Mn_3O_4 . CHEN Yi¹, HE Yin-ning¹, WANG Da^{1*}, SONG Shuang¹, MA Jun² (1.Key Laboratory of Microbial Technology for Industrial Pollution Control of Zhejiang Province, College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3):

Abstract: A CN-supported Mn_3O_4 (Mn_3O_4-CN) composite was synthesized as a catalyst for the catalytic ozonation of 2,3-dimethylpyrazine degradation in wastewater. The catalytic efficiencies of 2, 3-dimethylpyrazine were investigated under various ozone dosages, catalyst dosages, pH and temperature conditions. The results showed that under the conditions of an ozone dosage of 3mg/L, a catalyst dosage of 0.02g/L, pH =7 and a temperature of 10°C, the degradation rate of pollutants reached 100% within 20 min. Scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and other characterization methods were used to analyze the properties of the prepared Mn_3O_4-CN . It was confirmed that Mn_3O_4 and CN were successfully bonded, and the valence states of Mn were mostly +2 and +3. The reactive oxygen species analysis demonstrated that the surface hydroxyl groups and oxygen vacancies were identified as the main active sites, and -OH was the main active oxygen species generated in the reaction system. The cyclic experiments showed that the Mn_3O_4-CN has good stability and reusability.

Key words: catalytic ozonation; pyrazines; water treatment; manganese oxide

吡嗪类物质作为一种被广泛运用在医药、农业、食品等领域的六元杂环化合物,可通过糖与氨基酸的反应生成^[1],该类物质存在于天然的各种动物、植物和微生物中,种类繁多.然而吡嗪类及其衍生物通常具有较为严重的臭味,即便废水中含有低浓度的吡嗪类物质也会产生较为强烈的臭味^[2].2,3-二甲基吡嗪(2,3-DMP)作为吡嗪类的代表,具有较大的皮肤刺激性和眼睛损伤性,且在水中频繁被检出.目前关于吡嗪类物质处理的研究较少,传统水处理工艺难以有效降解吡嗪^[2].因此,急需开发高效降解吡嗪类物质的技术方法.

臭氧氧化技术能够有效处理难降解污染物,已被应用于臭味物质的处理^[3].但由于单独臭氧氧化

对污染物具有选择性,不能有效降解难降解污染物.此外,低浓度的臭氧降解效率低,而较高浓度的臭氧虽然氧化效果好,但容易产生氧化副产物,对人体健康危害较大.与传统臭氧氧化技术相比,非均相催化臭氧氧化(HCO)具有更高的反应速率以及臭氧利用率,且适用范围广,氧化能力强,无二次污染^[4],因此可以选择合适的催化剂来有效提高在 HCO 体系中对难降解有机污染物的降解效率.目前金属氧化物有铁基催化剂(Fe_3O_4 ^[5], FeO ^[6])、锰基催化剂(MnO_2)^[7]

收稿日期: 2024-08-09

基金项目: 浙江省自然科学基金重点项目(LZ24B070002);浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划(2023R403016)

* 责任作者, 副教授, wangda@zjut.edu.cn

和钙基催化剂(CaO ^[8])已被广泛用作 HCO 催化剂。然而,金属氧化物依旧存在需要解决的问题,由于温度与制备方法的不同,催化剂容易团聚烧结;且催化剂活性位点暴露不均匀,导致活性位点容易失活; $\text{M}^{(n+m)+}$ 难以还原回 M^{n+} (M,金属物种)导致催化材料稳定性较弱,并容易出现金属组分浸出等问题^[9]。除金属氧化物外,非金属碳基材料表面因具有丰富的官能团与缺陷结构,如活性碳(AC)、氮掺杂石墨烯(N-rGO)和石墨氮化碳(g- C_3N_4)等,也被广泛用作 HCO 催化剂和催化载体材料^[10]。其中,CN 材料由于 N 的加入,其缺陷结构产生和电子传递性能都得到了显著的提高,且 CN 材料合成便利,环境友好,成本较低,因此被广泛作为催化材料进行研究^[11]。

但由于臭氧存在强氧化性,且碳基材料官能团不稳定、容易被消耗,表面容易被氧化,导致催化剂活性降低^[12]。因此,将金属/金属氧化物分散在催化载体上制得的负载型催化剂已逐渐成为商用催化材料的制备趋势^[13]。这些复合材料不仅克服了金属/金属氧化物催化剂普遍存在的团聚问题,同时还稳定了非金属材料的表面官能团和结构缺陷,产生协同效应。

本文合成了 CN 掺杂 Mn_3O_4 复合材料(Mn_3O_4 -CN),选取 2,3-二甲基吡嗪(2,3-DMP)作为目标污染物,系统考察了臭氧催化氧化 2,3-DMP 的效果,并通过 X 射线光电子能谱(XPS)等一系列表征方法探究催化剂结构组成及其催化降解污染物的效能与机理。

1 材料与方法

1.1 试剂

高锰酸钾(KMnO_4),硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$),双氰胺,靛蓝二磺酸钠,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP),叔丁醇(TBA),糠醇(FFA),对苯醌(*p*-BQ),氢氧化钠(NaOH),高氯酸(HClO_4),2,3-DMP均购于上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 二氧化锰(MnO_2)的合成 MnO_2 由 KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应制得。具体制备过程如下:向 60°C 持续搅拌的 KMnO_4 溶液(0.2mol/L,500mL)缓慢滴加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(0.376mol/L,100mL)。直至 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴完后,陈化静置 2h。使用离心机分离沉淀物并用超

纯水洗涤,在 110°C 的烘箱中干燥过夜,最后将样品转移至管式炉中,以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 450°C ,于氩气条件下煅烧 3h,所得的产物即为 MnO_2 。

1.2.2 Mn_3O_4 -CN 的合成 将双氰胺作为氮源,与制备得到的 MnO_2 按照物质的量比 1:4 的比例用研钵充分混合,放置在石英舟中,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 550°C 煅烧 4h,冷却至常温,所得的产物即为 Mn_3O_4 -CN。

1.3 臭氧催化氧化实验方法

采用静态实验进行非均相催化臭氧氧化降解反应。臭氧由高纯度氧气(99.9%)通入臭氧发生器(北京同林公司)生成,通入水中后形成臭氧水溶液,在通入臭氧 30min 后,使用紫外分光光度计(T6,中国北京普析公司)在 260nm 的波长下测量臭氧浓度,制得高浓度臭氧水储备液。降解实验在自制 100mL 玻璃反应器里进行,先在反应器内加入 2,3-DMP 溶液与催化材料,随后加入一定体积的高浓度臭氧水后即开始反应。催化反应开始后,经一定时间间隔采集两份水样。一份采用靛蓝法在 610nm 下测量吸光度来测定残余臭氧浓度。另一份水样采用 $0.22\mu\text{m}$ PTFE 膜滤去催化剂,并迅速加入 $20\mu\text{L}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (12.5g/L)对猝灭臭氧,使用高效液相色谱法(2695,美国 Waters 公司)测定溶液中剩余的 2,3-DMP 污染物浓度,测量条件如下:流动相为甲醇与水的混合物(60:40,体积比),流速 $1\text{mL}/\text{min}$,柱温 25°C ,进样量 $20\mu\text{L}$,检测器波长设置为 276nm。

1.4 催化材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶型;扫描电子显微镜(SEM)测定样品的形貌;氮吸附法测定催化剂的比表面积(BET)和孔容,X 射线光电子能谱(XPS)测定样品的元素价态;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测定样品表面官能团;电子顺磁共振(EPR)测定反应体系中 ROS 的种类。

2 结果与讨论

2.1 催化剂材料表征

图 1 为 Mn_3O_4 -CN 催化剂的 XRD 谱图,样品 27.8° 的衍射峰对应 CN 结构,其余衍射峰与 JCPDS (24-0734)标准卡一一对应,均属于 Mn_3O_4 的特征峰,无其他杂峰出现,证明制备过程中, Mn_3O_4 -CN 材料中的 MnO_2 完全被还原为 Mn_3O_4 。 Mn_3O_4 -CN 材料的特

征衍射峰形状较为尖锐,说明催化剂的结晶性较好。

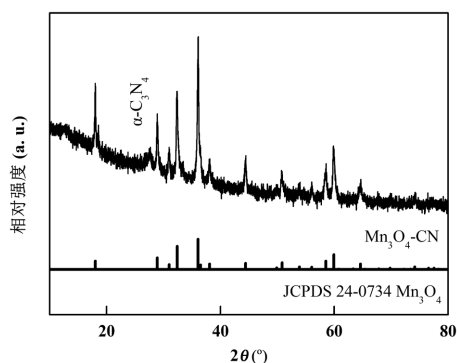


图1 Mn_3O_4 -CN 的 XRD 及 Mn_3O_4 标准卡片

Fig.1 XRD pattern of Mn_3O_4 -CN and Mn_3O_4 standard card

由图 2 可见, Mn_3O_4 -CN 主要呈珊瑚状,形状致密,放射状的分支结构能够提供更多的活性位点,长度在 100~250nm,纳米级粒径的复合材料通常具有较大的比表面积,有利于催化剂与体系中其他组分的充分接触,有效提升污染物的降解效率。

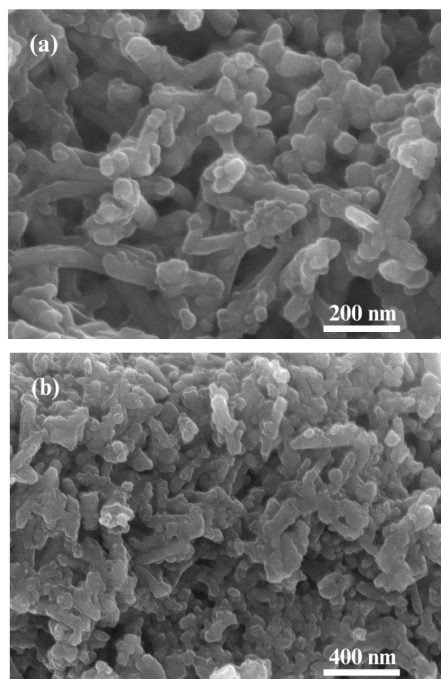


图2 Mn_3O_4 -CN 的 FE-SEM

Fig.2 FE-SEM of Mn_3O_4 -CN

材料的比表面积以及其孔隙体积采用 N_2 吸脱附法进行分析。如图 3 所示, Mn_3O_4 -CN 的吸附与脱附曲线形成了一个滞后环,属于典型的 H3 型滞后环,这意味着材料中存在着大量介孔结构,可显著提高催化活性位点的暴露量,更好的催化降解污染物^[14]。

Mn_3O_4 -CN 的吸附等温线类型属于 IV 型,该材料的总比表面积为 $13.1m^2/g$,孔隙率为 $0.1478cm^3/g$,平均孔径为 $19.2694nm$ 。催化剂的元素组成采用 XPS 进行分析,如图 4 所示,检测到 C 1s、O 1s、Mn 2p、Mn 3s、N 1s 的特征峰,意味着 Mn_3O_4 -CN 材料中主要存在 C,N,O,Mn4 种元素。

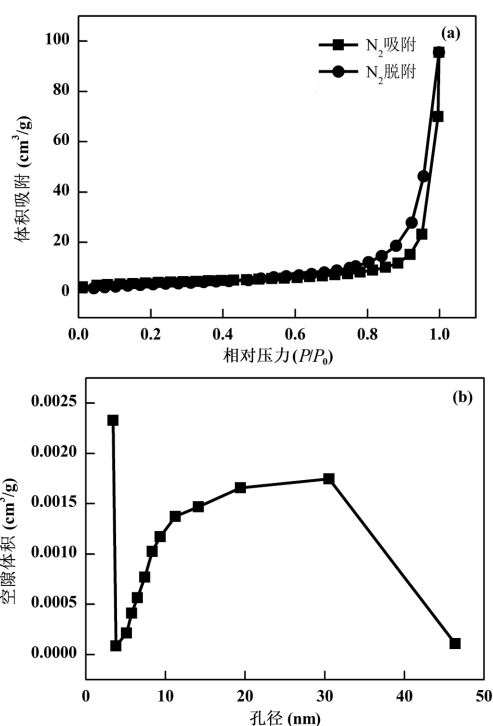
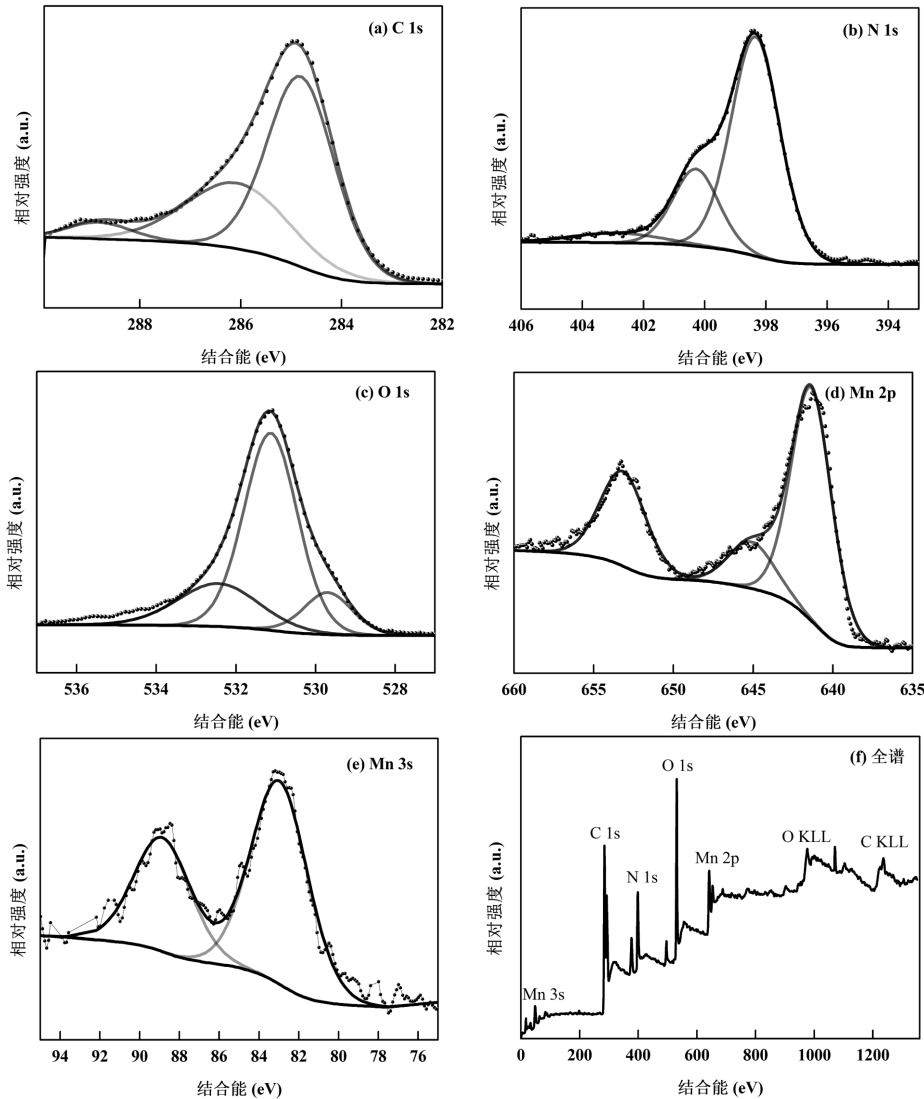


图3 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution

XPS 常被用于对催化剂表面组成分析、催化活性成分确定、催化机理研究以及催化剂失效分析及失效机理研究等^[15]。图 4(a)是 C 1s 的谱图,对其进行分峰拟合,拟合峰对应于 $C=C/C-C(284.8eV)$ 和 $C-O-C(286.1eV)$ 和 $C-O(288.8eV)$ ^[16]。图 4(b)中 N 1s 的 $398.2eV$ 特征峰对应于末端氨基官能团($C=N-H$),而结合能为 $400.3eV$ 的特征峰则对应 Mn-N 峰,证明 N 的成功掺杂^[17]。图 4(c)为 O 1s 谱图,3 个拟合峰分别对应晶格氧(O_L),表面吸附氧(O_S)与吸附的分子水(O_W),其结合能分别为 $529.9eV$, $531.2eV$ 与 $532.8eV$ ^[18],表面吸附氧吸附的 OH 基团可作为活性位点,进一步促使臭氧分解形成 $\cdot OH$ 降解污染物。从 Mn 2p 图中(图 4(d))可以看出,其特征峰分别为 $640.9eV$, $644.5eV$ 和 $652eV$,依次对应于 Mn $2p_{3/2}$,卫星峰以及 Mn $2p_{1/2}$ ^[19]。

图4 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的 XPS 高分辨谱Fig.4 XPS high resolution spectrum of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$

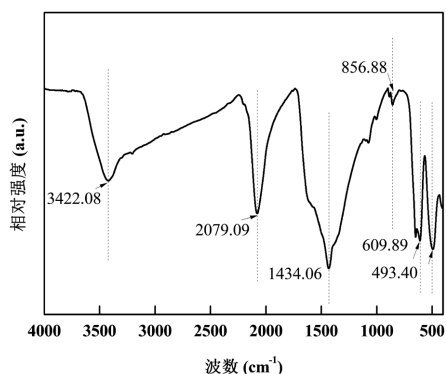
为了进一步确定 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 中锰的存在形态,对 Mn 3s(图 4 (e))图进行分析,Mn 3s 图中两个特征峰之间的结合能差值(ΔE_s)与 Mn 的平均氧化态(AOS)线性相关,当 Mn 的价态为+2 价时, ΔE_s 约为 6.1,而当 Mn 的价态为+4 价时, ΔE_s 则约为 4.4.因此,在多价态混合的锰氧化物中,可通过量取 Mn 3s 图中的 ΔE_s 值,通过式(1)计算 Mn 的 AOS^[20],计算得到该材料的 AOS 为 2.31,表明材料中 Mn^{2+} 存在较多,与 Mn 2p 所显示的结果相对应,低价态的 Mn 的形成意味着 Mn 与其周边空间结构上的氧原子呈现不饱和和配位状态,即 Mn 原子周边的 O 原子少于理论数,在材料结构上表现为氧空位的存在,因此认为 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中存在较多氧空位^[18].此外,由于 Mn 从高价态向低价态转变,Mn 金属外围的电子数也随

之增多,成为富电子的 Mn 位点. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中主要存在 Mn 的价态主要为+2 价与+3 价,这与 Mn_3O_4 的特征相吻合.

$$\text{AOS} = 8.956 - 1.126\Delta E_s \quad (1)$$

式中:AOS 代表 Mn 的平均氧化态; ΔE_s 代表 Mn 3s 图中两个特征峰之间的结合能差值.

$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的 FT-IR 结果如图 5 所示, 3422cm^{-1} 的峰为 O—H 基团,证明材料表面羟基化结构基团的存在,有利于提升催化剂的臭氧吸附能力与分解能力.而 $1434\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 的特征峰归结于 C=N 与 C=C 的拉伸振动与表面羟基的弯曲振动^[21]. 609.9cm^{-1} 的峰是由于 Mn—O 的变形振动.此外,还在 FTIR 光谱中观察到了 493.4cm^{-1} 的伸缩振动峰,这是由于 Mn—N 峰存在的结果,与 XPS 的结果相对应.

图 5 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的傅里叶红外光谱Fig.5 Fourier infrared spectrum of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$

以上表征结果表明, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中存在 Mn, C, O, N 等元素, 锰氧化物以 Mn_3O_4 为单一晶相存在, Mn 的主要价态为 +2 价与 +3 价, 且 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中存在 Mn—N 键, 证明 Mn_3O_4 与 CN 的紧密键合. Mn—N 键形成后, 电子更容易通过 N 传导给 Mn, 进一步佐证形成了富电子 Mn 位点, 有利于臭氧分解形成活性氧物种^[21].

2.2 催化臭氧氧化降解 2,3-DMP 的研究

2.2.1 催化剂优异的降解性能

本研究考察了催化剂在 HCO 体系与纯臭氧体系下对 2,3-DMP 的降解效率, 实验条件为: 臭氧初始浓度 3mg/L, 污染物初始浓度 5 $\mu\text{mol/L}$, 催化剂投加量 0.1g/L, 反应温度 10 $^\circ\text{C}$, 反应溶液 pH 值 7. 如图 6(a) 所示, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 对 2,3-DMP 几乎没有吸附(低于 5%), 与单独臭氧的 2,3-DMP 去除率之和也远远小于加入催化剂后 2,3-DMP 的去除率, 可见 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 作为催化剂对污染物降解起到的关键作用. 在单独臭氧氧化体系中, 30min 反应时间后对污染物的降解效率仅为 36.7%, 说明臭氧直接氧化对污染物的降解作用有限, 也确认了 2,3-DMP 为臭氧难降解污染物. 在 HCO 体系中, 由于 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的存在, 仅需 20min 便可将 2,3-DMP 完全降解, 证明了 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 高效的分解臭氧能力和 ROS 生成能力. 因此, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 对臭氧催化降解污染物有显著作用.

为了进一步探究催化剂引发的降解速率变化, 对图 6(a) 中的实验数据采用式(2)进行一级动力学方程拟合, 由图可知, 直接臭氧氧化和 HCO 反应动力学都遵循典型的二段式反应. 在直接臭氧氧化体系中, 第一段臭氧分解反应速率为 0.3568 min^{-1} ; 加入催化剂后臭氧催化氧化的速率明显提升, 反应速率为

1.0319 min^{-1} , 反应速率增加约 3 倍, 可能是因为反应初始溶液中存在微量其他可引发臭氧分解的物质. 当此类物质被消耗后, HCO 反应的第二段反应速率是直接臭氧氧化的 110 倍, 证明臭氧在 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 表面被快速分解并产生 ROS, 强化了 2,3-DMP 的降解^[22].

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (2)$$

式中: C_t 和 C_0 分别代表 2,3-DMP 在 0 和 t 时刻的浓度, $\mu\text{mol/L}$; k 代表污染物降解的反应速率常数, min^{-1} , t 代表反应的时刻, min.

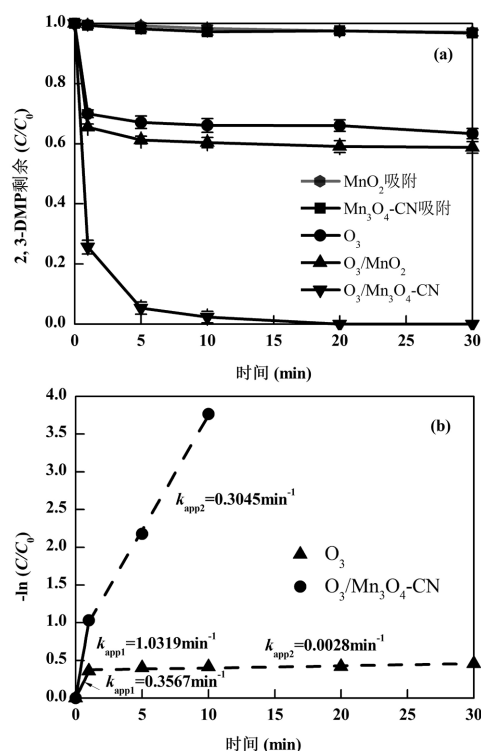
图 6 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化氧化与直接氧化对 2,3-DMP 的吸附、降解率与降解速率

Fig.6 Degradation efficiency, rate and adsorption of 2,3-DMP by catalytic ozonation and direct oxidation

2.2.2 不同条件影响下 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的催化效能

为了进一步探究催化剂使用的最佳条件, 分别对臭氧投量, 催化剂投量、pH 值、温度等条件下 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化臭氧降解 2,3-DMP 的效能开展了研究, 本实验的非变量条件如下: 臭氧投量为 3mg/L, 2,3-DMP 初始浓度为 5 $\mu\text{mol/L}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 投量为 0.02g/L, pH = 7, 温度为 10 $^\circ\text{C}$.

图 7(a) 为不同臭氧投量(1mg/L, 3mg/L, 5mg/L) 下 2,3-DMP 的降解效能. 在反应 30min 后, 投加 1mg/L, 3mg/L, 5mg/L 臭氧时 2,3-DMP 的降解效率

分别为 18.9%,39.8%,49.7%,而在加入 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的 HCO 体系中,1mg/L 臭氧投量下 2,3-DMP 的降解效率就达到了 85.7%,在投加 3mg/L 臭氧时,5min 后 2,3-DMP 降解率就达到了 94.7%,20min 后 2,3-DMP 便完全降解.在进一步投加 5mg/L 臭氧时,2,3-DMP 在 5min 后即被完全降解,这说明 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化剂的加入可显著提高臭氧对污染物的降解.随着臭氧浓度的逐渐提高,催化降解污染

物的降解率也随之提高.这不仅仅是因为臭氧可以直接与污染物发生反应,也是因为臭氧分解产生了更多的 ROS,进而与污染物间接发生反应导致降解效率的提高^[23].从观察加入催化剂的 HCO 体系可知,臭氧投量从 3mg/L 提高至 5mg/L 对于降解效率的提高不甚明显,综合其他条件考虑,选取 3mg/L 的臭氧投量作为 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 在本体系中催化降解污染物的最优值.

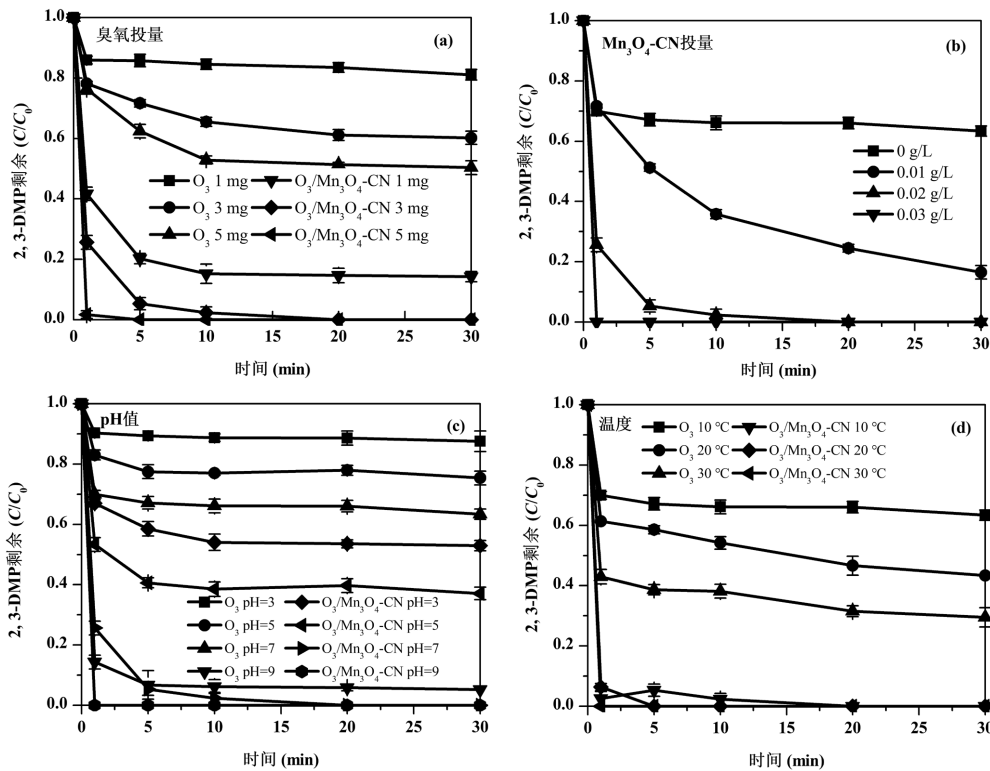


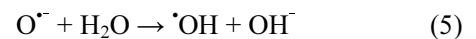
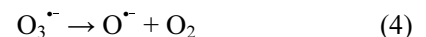
图 7 不同反应条件对直接氧化与 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化氧化的影响

Fig.7 Effects of different reaction conditions on direct oxidation and catalytic oxidation of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$

如图 7(b)所示,未添加催化剂与 0.01g/L 投量的 2,3-DMP 降解效率分别为 36.7%与 83.5%,而催化剂投量在增加至 0.02g/L 时,降解效率显著提高.进一步增加至 0.03g/L 时,污染物在 1min 时便完全分解.催化剂投量的增加可以增加反应体系内催化臭氧的活性位总量,增加活性位与臭氧接触产生 $\cdot\text{OH}$ 的概率,更能有效降解污染物.但过量的催化剂可能会导致体系内短时间形成过量 $\cdot\text{OH}$,发生自猝灭而被自消耗^[24].为了避免这种现象,选择 0.02g/L 的催化剂投量作为最优值.

pH 值对 2,3-DMP 降解的影响如图 7(c)所示.在 pH= 3 时,直接臭氧氧化和 HCO 的降解效率分别为

12.4%与 47.1%,在 pH= 5 时,降解效率达到了 24.6%与 62.9%,而当 pH 值增加到 9 时,纯臭氧体系效率显著提升至 94.8%,添加催化剂的 HCO 体系在 1min 时降解效率便达到了 100%.由此可见,pH 值低于 4 时,臭氧的自分解被抑制^[25],随着溶液 pH 值的升高,体系对 2,3-DMP 的降解效率也逐渐提高.这是由于 OH^- 作为 O_3 链式反应的引发剂,见式(3)~(5)^[26]:



O_2^- 作为 O_3 在生成 $\cdot\text{OH}$ 过程中的中间产物,能够引发产生更多的 $\cdot\text{OH}$.因此 pH 值越高, OH^- 浓度增

加,有利于上述反应的发生,能够高效地作用于污染物使其分解。

温度对 2,3-DMP 降解的影响如图 7(d)所示。在纯臭氧体系中,不同温度的初始条件($T=10^\circ\text{C}$ 、 20°C 、 30°C),降解效率分别为 36.7%、56.6%、70.5%。由此可见,温度越高,体系对 2,3-DMP 的降解效果越好。高温有利于臭氧分解产生大量 $\cdot\text{OH}$ 作用于污染物,促使反应高效进行^[27]。在有催化剂的 HCO 体系中,随着温度的升高,污染物分别在 20min,5min,1min 内降解完毕。总体而言,在加入催化剂后体系中温度因素对降解效率影响不大,说明当低温的条件时,加入催化剂能够获得更好的实验效果,也佐证了 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 可以适应各种温度条件,在实际应用中具有广泛的适用性,是极具应用前景的催化剂。

2.3 催化剂稳定性分析

$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的重复利用循环降解 2,3-DMP 的效能如图 8 所示。第 2,3,4 次循环实验相较前一次降解效率分别下降了 1.7%、2.6%和 1.6%,第三次效能降低略微明显,可能是在收集过程中造成了催化剂损失,但四次循环后 2,3-DMP 的降解率依旧稳定在 90%以上,说明 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的臭氧催化活性十分稳定,因此在实际应用中, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化剂具有潜在的稳定性优势。

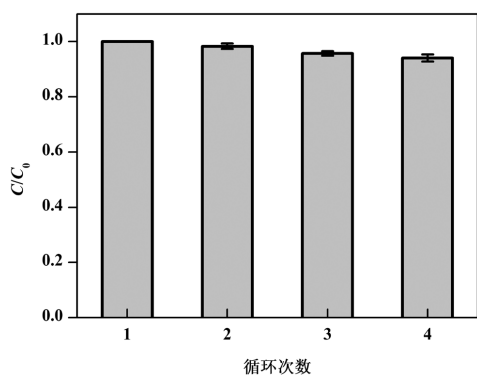


图 8 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化氧化 2,3-DMP 的循环降解($[\text{O}_3]_0 = 3\text{mg/L}$, $[\text{2,3-DMP}]_0 = 5\ \mu\text{mol/L}$, $[\text{Mn}_3\text{O}_4]_0 = 0.1\text{g/L}$, $T = 10^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$)

Fig.8 Cyclic degradation of 2,3-DMP by catalytic oxidation of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$

2.4 催化机理与 ROS 分析

由前文的物理化学表征分析可知, Mn-N 键将 Mn_3O_4 与 CN 紧密键合,且 Mn-N 键能够促进阳离子- π 反应进行电子转移^[28]。此外, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中

Mn 活性中心的周围存在大量氧空位,导致 Mn 周围电子密度增加,成为富电子中心,向臭氧直接提供电子,臭氧得到电子后进一步形成活性氧物种(ROS)对污染物进行降解^[21]。

在臭氧催化过程中,产生最主要的 ROS 为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[25],为了明确体系中所存在的活性氧物种,开展自由基淬灭实验。采用叔丁醇(TBA),对苯醌(p-BQ)与糠醇(FFA)作为自由基淬灭剂,实验结果如图 9 所示。TBA 是一种极强的自由基抑制剂,既不与臭氧发生反应且可以与自由基反应生成惰性物质,从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[29]。在加入 0.5mmol/L 的 5mL TBA 时,反应 30min 后 HCO 体系中 2,3-DMP 的降解效率从 100%降至 26.6%,证明体系中 2,3-DMP 的降解主要由 $\cdot\text{OH}$ 贡献。p-BQ 和 FFA 分别用来淬灭体系中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $^1\text{O}_2$,在加入两种淬灭剂后,2,3-DMP 降解效率几乎完全被抑制。考虑到 p-BQ 和 FFA 也能够直接与臭氧进行反应,消耗臭氧,因此很难通过 p-BQ 和 FFA 的淬灭实验来确定体系中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成^[30]。

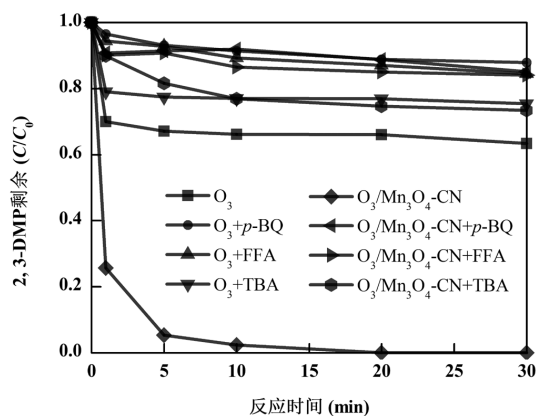


图 9 自由基淬灭对 2,3-DMP 的影响

Fig.9 Effect of radical quenching on 2,3-DMP

为了进一步验证体系中是否存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,采用 EPR 进行检测,结果如图 10 所示。在图 10(a) 中可以发现,加入催化剂后能够明显检测到 DMPO- OH 加成产物的信号,而 O_3 体系中未检测到相关信号,说明 HCO 体系中产生了大量的 $\cdot\text{OH}$ 。在图 10(b) 中,两种体系中产生的 EPR 信号基本相同,且没有观察到较为明显的峰型,说明并未产生超氧自由基。此外,在图 10(c)中的 $\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 体系中清晰显示峰强度为 1:1:1 的 EPR 信号,表明体系中还存在着

$^1\text{O}_2$ ^[31]. $^1\text{O}_2$ 对于体系中 2,3-DMP 污染物的降解确切贡献未知,但结合抑制实验可知,HCO 体系中主导 2,3-DMP 降解的 ROS 为 $\cdot\text{OH}$ ^[32].

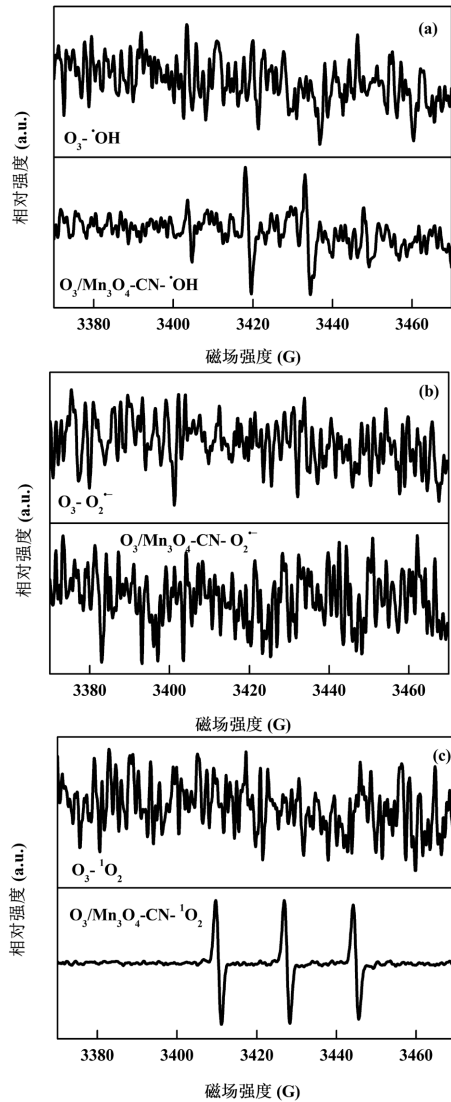


图 10 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 的 EPR 谱
Fig.10 EPR spectrum of $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$

综上所述, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中的Mn以+2价与+3价存在,且Mn位点的周围存在大量氧空位,进而导致Mn周围电子密度增加,成为富电子中心. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 材料中的Mn-N结构增强了电子在材料内部以及与臭氧间的传递能力,使得材料表面的臭氧可有效得到电子并被分解生成 $\cdot\text{OH}$,最终引发2,3-DMP的高效稳定降解^[21].

3 结论

3.1 将 MnO_2 与双氰胺一同煅烧生成 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$,

粒径在 100~250nm 之间,比表面积为 $13.1\text{m}^2/\text{g}$,Mn 价态为+2 价和+3 价,表面存在大量氧空位与富电子 Mn 位点.

3.2 加入 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化剂的 HCO 体系中 2,3-DMP 的降解效率显著提升,第二段反应速率增加了 110 倍.在臭氧浓度为 3mg/L ,温度为 10°C , $\text{pH}=7$ 的条件下,20min 便可将 2,3-DMP 完全降解.随着臭氧浓度、催化剂投量以及 pH 值的增加, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化臭氧降解 2,3-DMP 的效率也逐步增加.

3.3 通过自由基淬灭实验和 EPR 分析,发现 $\cdot\text{OH}$ 是 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 催化臭氧产生的主要 ROS. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 表面的氧空位和富电子 Mn 位点是引发臭氧分解的主要活性位点.

3.4 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-CN}$ 经过 4 次循环利用实验后,催化活性并没有发生明显下降,对 2,3-DMP 的降解效率稳定在 90%以上,具有潜在的应用优势.

参考文献:

- [1] 王怡捷,钮东方,张新胜.电解乙酰基吡嗪废水中的硫酸铵制备过硫酸铵的研究 [J]. 电化学, 2022,28(4):71-79.
Wang Y J, Niu D F, Zhang X S. Study on electrochemical conversion of ammonium sulfate to ammonium persulfate in acetylpyrazine wastewater [J]. Journal of Electrochemistry, 2022,28(4):71-79.
- [2] Wang C, Yu J, Gallagher D L, et al. Pyrazines: A diverse class of earthy-musty odorants impacting drinking water quality and consumer satisfaction [J]. Water Research, 2020,182:115971.
- [3] Tatibouët J M, Valange S, Touati H. Near-ambient temperature ozone decomposition kinetics on manganese oxide-based catalysts [J/OL]. Applied Catalysis A: General, 2019,569:126-133.
- [4] 朱明新,苑斯文,刘家扬,等.非均相臭氧催化氧化技术处理有机废水研究进展 [J]. 化学试剂, 2024,46(3):1-7.
Zhu M X, Yuan S W, Liu J Y, et al. Research progress on treatment of organic wastewater using heterogeneous ozone catalytic oxidation technology [J]. Chemical Reagents, 2024,46(3):1-7.
- [5] 张耀辉,涂勇,唐敏,等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧氧化催化剂的制备及表征 [J]. 中国环境科学, 2016,36(10):3003-3009.
Zhang Y H, Tu Y, Tang M, et al. Preparation and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. China Environmental Science, 2016,36(10):3003-3009.
- [6] 王美艳,朱天乐,樊星.低浓度苯系物在室温下的 $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 O_3 氧化 [J]. 中国环境科学, 2009,29(8):806-810.
Wang M Y, Zhu T L, Fan X. $\text{MnOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyzed ozonation for low-concentration BTX removal at room temperature [J]. China Environmental Science, 2009,29(8):806-810.
- [7] 张强. $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用于臭氧催化氧化处理难降解有机废水的研究 [J]. 皮革制作与环保科技, 2023,4(21):109-111.
Zhang Q. Study on $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ozone catalytic oxidation treatment of refractory organic wastewater [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023,4(21):109-111.
- [8] Wu J, Su T, Jiang Y, et al. Catalytic ozonation of cinnamaldehyde to

- benzaldehyde over CaO: Experiments and intrinsic kinetics [J]. *AIChE Journal*, 2017,63(10):4403-4417.
- [9] 张怡冰,吕治平,彭 刚,等.金属及其氧化物臭氧催化处理有机废水的研究进展 [J]. *山东化工*, 2022,51(21):226-228.
Zhang Y B, Lv Z P, Peng G, et al. Research progress in heterogeneous catalytic ozonation of metals and metallic oxides for organic wastewater treatment [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022,51(21): 226-228.
- [10] Messele S A, Chelme-ayala P, Gamal El-din M. Catalytic ozonation of naphthenic acids in the presence of carbon-based metal-free catalysts: Performance and kinetic study [J]. *Catalysis Today*, 2021, 361:102-108.
- [11] Rocha G F S R, Silva M A R da, Rogolino A, et al. Carbon nitride based materials: More than just a support for single-atom catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023,52,4878-4932.
- [12] 李月钊,常 玉,于占江.金属氧化物催化臭氧氧化机理研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2022,45(12):109-116.
Li Y Z, Chang Y, Yu Z J. A review of research on the mechanism of metal oxide catalytic ozonation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,45(12):109-116.
- [13] 宋健伟,张 晶,檀凯文,等.水处理中非均相臭氧氧化催化剂的研究进展 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2022,42(3):8-13.
Song J W, Zhang J, Tan K W, et al. Research progress of non-homogeneous ozone oxidation catalysts in water treatment [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2022,42(3):8-13.
- [14] 韩永辉,王艳魁,刘姿伶,等. Fe_2O_3/Al_2O_3 修饰的混合金属氧化物降解维生素 C 生化废水 [J]. *应用化工*, 2024,53(6):1347-1351.
Han Y H, Wang Y K, Liu Z L, et al. Degradation of vitamin C biochemical wastewater by Fe_2O_3/Al_2O_3 modified mixed metal oxides [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024,53(6):1347-1351.
- [15] 程 斌.X 射线光电子能谱技术及其在应用 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2024,51(2):1-18.
Cheng B, X-ray photoelectron spectroscopy and its applications [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)*, 2024,51(2):1-18.
- [16] Wu Y, Ma P, Shi K, et al. Preparation of low-cost carbon-supported Mn_3O_4 with a nano-mesoporous structure and its application in oxygen reduction reactions [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019,14(5):4443-4452.
- [17] Mo Z, Xu H, Chen Z, et al. Construction of MnO_2 /monolayer $g-C_3N_4$ with Mn vacancies for Z-scheme overall water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,241:452-460.
- [18] Wang S, Han P, Zhao Y, et al. Oxygen-vacancy-mediated $LaFe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ perovskite nanocatalysts for degradation of organic pollutants through enhanced surface ozone adsorption and metal doping effects [J]. *Nanoscale*, 2021,13(30):12874-12884.
- [19] Wang J C, Cui C X, Li Y, et al. Porous Mn doped $g-C_3N_4$ photocatalysts for enhanced synergetic degradation under visible-light illumination [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,339:43-53.
- [20] Wang M, Zhang Y, Yu Y, et al. Synergistic effects of multicomponents produce outstanding soot oxidation activity in a Cs/Co/MnO_x catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(1):240-248.
- [21] Wang D, He Y, Chen Y, et al. Electron transfer enhancing the Mn(II)/Mn(III) cycle in MnO/CN towards catalytic ozonation of atrazine via a synergistic effect between MnO and CN [J]. *Water Research*, 2023, 230:119574.
- [22] Yang B, Guan B. Synergistic catalysis of ozonation and photooxidation by sandwich structured $MnO_2-NH_2/GO/p-C_3N_4$ on cephalixin degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,439: 129540.
- [23] 马 军.高效催化氧化分解水中高稳定性有毒有害农药(莠去津) [J]. *中国给水排水*, 1998,(3):18-20,3.
Ma J. Degradation of atrazine by catalytic ozonation [J]. *China Water & Wastewater*, 1998,(3):18-20,3.
- [24] 黄先锋,姜成春,苑宝玲.羟基氧化铁催化臭氧氧化去除水中阿特拉津 [J]. *环境工程学报*, 2010,4(9):2042-2046.
Huang X F, Jiang C C, Yuan B L. Catalytic ozonation of trace atrazine in water by synthetic goethite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010,4(9):2042-2046.
- [25] 张 静,杨忆新,马 军,等. CoO_x-TiO_2 催化臭氧氧化草酸的研究 [J]. *中国环境科学*, 2014,34(6):1457-1462.
Zhang J, Yang Y X, Ma J, et al. Performance investigation of catalytic ozonation of oxalate by CoO_x-TiO_2 [J]. *China Environmental Science*, 2014,34(6):1457-1462.
- [26] 张 涛,陈忠林,马 军,等.水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯 [J]. *环境科学*, 2004,(4):43-47.
Zhang T, Chen Z L, Ma J, et al. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water by iron hydroxide [J]. *Environmental Science*, 2004,(4):43-47.
- [27] He Y, Li J, Tang J, et al. Constructed electron-dense Mn sites in nitrogen-doped Mn_3O_4 for efficient catalytic ozonation of pyrazines: Degradation and odor elimination [J]. *Water Research*, 2023,247: 120823.
- [28] Bhattacharyya M K, Dutta K K, Sharma P, et al. Structure guiding supramolecular assemblies in metal-organic multi-component compounds of Mn(II): Experimental and theoretical studies [J]. *Crystals*, 2023,13(5):837.
- [29] 郝慧茹,钟 敏,夏志轩,等.PBC@ δ - MnO_2 活化过硫酸盐降解孔雀石绿:非自由基机制 [J]. *水处理技术*, 2024,50(4):71-76.
Hao H R, Zhong M, Xia Z X, et al. Radical mechanism removal of malachite green by PBC@ δ - MnO_2 activated persulfate: non-radical mechanism [J]. *Technology of Water Treatment*, 2024,50(4):71-76.
- [30] 侯云英,吕诗峰,李 硕,等. Fe_3O_4/rGO 催化臭氧和过硫酸盐高级氧化降解磺胺嘧啶的研究 [J]. *齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*, 2022,38(1):62-68.
Hou Y Y, Lv S F, Li S, et al. Research of Fe_3O_4/rGO catalyzed advanced oxidative degradation of sulfadiazine by ozone and persulfate [J]. *Journal of Qiqihar University (Natural Science Edition)*, 2022,38(1):62-68.
- [31] 王鹏鸽,张 静,王震宇,等.光催化反应中活性氧物种产生及抗菌机制研究 [J]. *地球环境学报*, 2023,14(5):539-556.
Wang P G, Zhang J, Wang Z Y, et al. Generation and antimicrobial mechanisms of reactive oxygen species in photocatalysis [J]. *Journal of Earth Environment*, 2023,14(5):539-556.
- [32] 高雨飞,鲁金凤.非均相催化臭氧氧化作用机理研究进展 [J]. *化工进展*, 2023,42(S1):430-438.
Gao Y F, Lu J F. Mechanism of heterogeneous catalytic ozone oxidation: A review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023,42(S1):430-438.

作者简介: 陈 怡(2002-),女,浙江绍兴人,浙江工业大学硕士研究生,主要从事水污染控制研究.19858110385@163.com.