

郝熔江,顾翔宇,李松庚.基于生物质基碳纳米片的水污染物氧化脱除 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):144-157.

Hao R J, Gu X Y, Li S G. Oxidative removal of water pollutants based on biomass-derived carbon nanosheets [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):144-157.

基于生物质基碳纳米片的水污染物氧化脱除

郝熔江^{1,2,3},顾翔宇¹,李松庚^{1,2,4*} (1.中国科学院过程工程研究所,介科学与工程全国重点实验室,北京 100190; 2.中国科学院大学中丹学院,北京 100049; 3.中国丹麦科研教育中心,北京 100049; 4.中国科学院大学化学工程学院,北京 100049)

摘要: 通过在熔融盐辅助热解法中加入含氧酸盐(K_2CO_3 或 KNO_3),并以葡萄糖为碳源成功合成了高石墨化和多缺陷位点的多孔二维碳纳米片 M-C 和 M-N.含氧酸盐显著提高了纳米片的比表面积,特别是 KNO_3 还促进氮掺杂,使 M-N 对酸性橙 7(AO7)的最大吸附容量达到 480.77mg/g,远高于直接热解生物炭 BC 和无含氧酸盐的熔融盐热解炭 M-BC.碳材料对 AO7 去除的吸附和催化降解过程具有协同效应,M-N 活化过一硫酸盐(PMS)的活性分别为 M-BC 的 22.64 倍和 BC 的 33.48 倍.此外,通过密度泛函理论(DFT)初步计算了氮掺杂和不同缺陷对非自由基主导的催化过程的影响.本研究发现含氧酸盐可以明显降低碳纳米片制备过程中熔融盐添加量,也为开发有机污染物高效吸附和 PMS 高效活化的生物质基双功能碳材料提供了理论指导.

关键词: 碳纳米片; 热解; 吸附; 催化剂; 高级氧化

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0144-14

Oxidative removal of water pollutants based on biomass-derived carbon nanosheets. HAO Rong-jiang^{1,2,3}, GU Xiang-yu¹, LI Song-geng^{1,2,4*} (1.State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2.Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Sino-Danish Center for Education and Research, Beijing 100049, China; 4.School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 144-157

Abstract: The porous two-dimensional carbon nanosheets with high graphitization and defect sites, designated M-C and M-N, were successfully synthesized via molten salt-assisted pyrolysis of glucose, with oxysalts (K_2CO_3 or KNO_3) as additives, respectively. The oxysalts significantly enhanced the specific surface area of the carbon nanosheets. Particularly, KNO_3 promoted nitrogen doping in M-N, resulting in a maximum adsorption capacity for acid orange 7 (AO7) of 480.77mg/g, surpassing that of biochar (BC) from direct pyrolysis and M-BC from molten salt-assisted pyrolysis without oxysalts. The adsorption and catalytic degradation of AO7 removal over carbon materials exhibited a synergistic effect. The catalytic activity of M-N in peroxydisulfate (PMS) activation was 22.64times that of M-BC and 33.48times that of BC. Additionally, the impact of nitrogen doping and other structural defects on the non-radical pathway-dominated catalytic processes was preliminarily assessed using density functional theory (DFT) calculations. This study indicates that oxysalts can significantly reduce the amount of molten salt required in the preparation of carbon nanosheets, and also provides theoretical guidance for developing bifunctional biomass-based carbon materials for highly efficient organic pollutants adsorption and PMS activation.

Key words: carbon nanosheet; pyrolysis; adsorption; catalyst; advanced oxidation

染料废水作为典型的工业废水,已引起严重的环境问题,特别是对水生环境的污染.以-N=N-键为特征的不可生物降解偶氮染料占总染料产量 50% 以上^[1],这类染料在环境中的积累会对生物体产生严重的致癌、致畸和致突变风险.因此,开发高效且低成本的水处理技术受到广泛关注^[2].目前已报道多种从水中去除偶氮染料的方法,如吸附^[3]、微生物降解^[4]、光催化降解^[5]和化学氧化^[6]等,其中,吸附法操作最为简单,但仅能富集污染物,不能对其降解,需要进行后处理以减少二次污染.

目前,基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化过程(AOP)已成为一种有前景的降解废水中难降解有机污染物的方法^[7-9].PMS 的活化是处理过程中的关键步骤,可通过加热、紫外线照射、超声波和催化剂等实现^[10-11].其中,非金属碳基催化剂因其独特的电子性质、可调的结构特性、良好的生物相容性以及相对较低廉的成本成为研究热点.相较于热、紫外线和超

收稿日期: 2024-06-13

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFC1901300)

* 责任作者, 研究员, sgli@ipe.ac.cn

声波活化,非金属碳基催化剂可以避免大量能量输入,并减少因使用过渡金属催化剂引起的有毒金属浸出问题,降低二次污染风险^[2,12-13]。

有研究表明,有机污染物在碳材料上的吸附可缩短其与活性物质间的距离,从而促进降解^[14]。以石墨烯及其衍生物为代表的二维碳材料,凭借其高比表面积和独特的 sp^2 杂化碳构型,通过 $\pi-\pi$ 相互作用对具有苯环结构的有机污染物表现出强吸附性^[15]。此外,二维碳材料充分暴露的活性位点、高电荷载流子迁移率和高导电性有利于提升其催化活性^[16]。研究发现,在活化过硫酸盐降解亚甲基蓝和苯酚的过程中,二维还原氧化石墨烯(rGO)相比其它维度的碳材料表现出更高的效率^[17]。因此,开发兼具吸附和催化双功能的二维碳材料是降解水中有机污染物的关键。然而,目前用于过硫酸盐高级氧化的二维碳材料主要依赖于高成本的石墨烯作为碳前驱体进行改性以提高其催化性能^[14, 16],这限制了实际大规模应用的可行性。对常见的含碳有机物进行熔融盐辅助热解是合成二维石墨烯基碳材料的有效方法,但研究发现,为实现高比例的二维结构和高孔隙率,需使用高达 1:100 的葡萄糖与氯化钾/氯化锂熔融盐质量比^[18],增加了材料合成前处理和后处理的复杂性,提高了合成成本。有研究发现,在 sp^2 杂化碳的热解制备过程中,其倾向于堆叠形成热力学稳定的致密石墨结构,而引入氧化性的含氧酸盐可促进碳源分解,使其转化为高孔隙率的碳纳米结构^[19]。

基于此,本研究通过在葡萄糖熔融盐辅助热解体系中分别引入两种含氧酸盐,包括 KNO_3 和 K_2CO_3 ,探索在较低熔融盐用量下,高性能二维碳基催化剂的制备方案。以酸性橙 7(AO7)为目标污染物,深入探究了所制备碳材料的吸附和催化特性,揭示了二维结构和氮掺杂对性能的影响,从而为生物质基二维碳催化剂的简便合成及其在有机污染物吸附和 PMS 活化过程的应用提供指导。

1 材料和方法

1.1 主要实验试剂

无水葡萄糖、氯化钾(KCl)、氯化锂(LiCl)、碳酸钾(K_2CO_3)、硝酸钾(KNO_3)、过硫酸氢钾复合盐($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、甲醇、叔丁醇、二甲基亚砜、对苯醌、2,2,6,6-四甲基哌啶

(TEMP)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)购买自上海麦克林生化科技股份有限公司;酸性橙 7、糠醇购买自阿拉丁试剂有限公司。上述试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 碳材料的制备

采用热解法制备碳材料。将无水葡萄糖、含氧酸盐(K_2CO_3 或 KNO_3)和共晶熔融盐 KCl/LiCl (KCl:41mol.%)按照 1:1:10 的质量比充分混合。然后将混合物放入刚玉瓷舟中,并在管式炉(QSK 1200)中进行热解,处理时间为 3h,热解温度设定为 $800^\circ C$,气氛为氮气。完成热解后,待样品自然冷却至室温,再将热解产物研磨成粉末,并将其分散在去离子水中。通过过滤并在 $60^\circ C$ 下真空干燥 24h,以得到最终的热解碳材料。根据使用的含氧酸盐不同,所得碳材料分别命名为 M-C(使用 K_2CO_3)和 M-N(使用 KNO_3),其中“M”表示熔融盐辅助热解;在熔融盐环境中不添加任何含氧酸盐情况下得到的热解炭记为 M-BC;使用葡萄糖直接热解得到的热解炭记为 BC。

1.3 表征仪器与方法

使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F(Prime))和透射电子显微镜(TEM, JEM-F200)分析碳材料的形貌结构,使用和 SEM 配套的能谱仪(EDS)分析样品的表面元素组成及分布。采用 X 射线源为 Cu $K\alpha$ 的 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab 9kW)对材料的物相和晶体结构进行表征。利用 BET 比表面全自动物理吸附仪(Autosorb IQ)测定样品的孔结构。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi)分析样品表面元素组成和含量,以 C 1s 峰位为 $284.8eV$ 进行荷电校正。通过激光拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HP Evolution)分析碳材料的石墨化程度和结构缺陷程度等信息。使用电子顺磁共振波谱仪(EPR, EMXplus-9.5/12)鉴定催化反应体系内产生的活性氧化组分(ROSs)。

1.4 碳材料吸附和催化性能测试

首先对碳材料的吸附性能进行探究。实验流程如下:在锥形瓶中配制 200mL 初始浓度为 20mg/L 的 AO7 溶液,将 30mg/L 的 BC、M-BC、M-C 或 M-N 样品投加到溶液中,置于振荡频率为 240r/min 的气浴恒温摇床中开始吸附实验,溶液初始 pH 值为 5.0,实验温度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ C$ 。到达取样时间后,吸取 1mL 溶液并使用 $0.45\mu m$ 的水系针头过滤器除去残留的

碳材料,收集滤液测定其浓度。

在研究碳材料的催化性能时,先进行吸附实验等待吸附-解吸平衡后,再将 1.0mmol/L 的氧化剂 PMS 添加到溶液中以引发催化降解反应.到达预定的时间间隔后,取样 1mL 溶液,并快速与 2mL 的 NaNO_2 溶液(0.1mol/L)混合以淬灭反应,接着使用 $0.45\mu\text{m}$ 的水系过滤器除去碳催化剂,收集滤液对其浓度进行测定.此外,在新配制的 AO7 溶液中只添加 PMS 进行降解实验,以确定 PMS 自活化对 AO7 去除的贡献.吸附和催化实验均重复 3 次,结果取平均值,以减少实验误差。

AO7 的浓度使用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV5Bio)在 484nm 处进行测定,其去除率依据式(1)计算;碳材料对 AO7 的吸附容量按式(2)计算。

$$\text{去除率(\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 和 C_t 分别是污染物的初始浓度和 t 时刻的浓度,mg/L; V 为污染物溶液体积,L; m 为碳材料吸附剂的加入量,mg; q_t 为碳材料吸附剂在 t 时刻的吸附容量,mg/g。

1.5 EPR 测试

配制 100mmol/L 的 DMPO 水溶液,从催化剂/PMS 体系(AO7:20mg/L, 催化剂:30mg/L,PMS:1.0mmol/L, 体积:200mL)中提取 1mL 样品,使用 $0.45\mu\text{m}$ 的水系过滤器除去碳催化剂,将 $40\mu\text{L}$ 的过滤液与 $40\mu\text{L}$ 的 DMPO 溶液混合,通过 EPR 检测 DMPO 混合液中加合物 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4^-$ 的信号.类似地,使用 100mmol/L 的 DMPO 甲醇溶液捕获 O_2^- ,使用 100mmol/L 的 TEMP 水溶液捕获 $^1\text{O}_2$,然后通过 EPR 测试分别检测 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$ 信号。

2 结果与讨论

2.1 碳材料的表征

2.1.1 形貌和物相结构表征 采用 SEM 分析对各样品形貌进行表征,结果如图 1(a)~图 1(f)所示.直接热解的 BC 样品显示出大块碳颗粒的堆积形态.引入熔融盐后,M-BC 样品展现出不规则的碳颗粒与少量层状结构的混合形态.这表明熔融盐体系在热解

过程中对热解前驱体的“溶解-沉积”作用可有效抑制葡萄糖直接热解时的碳颗粒聚集现象,促进二维片层结构的生成.该作用依据热解温度的不同可分为两个阶段:温度低于熔融盐熔点(353°C)时,与热解前驱体均匀混合的固态熔融盐起到热解硬模板的作用,调控生物炭的形貌,使其形成被熔融盐阻隔、包覆的带有大孔的碳材料;温度高于熔融盐熔点后,高能离子熔体刻蚀并剥离原有结构,使硬模板作用下生成的薄壁碳转变为层状结构^[20-21].因此,生成以二维结构为主的碳材料需要高比例的熔融盐辅助热解过程,这不利于过程的经济性^[18].而在熔融盐热解体系内引入含氧酸盐后,碳材料的形貌发生了显著变化.具体而言,在碳酸盐(K_2CO_3)和熔融盐的作用下,M-C 样品主要形成了大量的微米级片层结构,而不规则碳颗粒的数量显著减少;在硝酸盐(KNO_3)和熔融盐体系中,M-N 样品则展现了较少的碳颗粒和更发达的片层结构,这些片层的径向尺寸明显大于 M-C 样品,表明片层结构得到了充分的发展.通过如图 1(g)(h)的 EDS 分析,确认 M-N 样品中成功掺杂了氮元素。

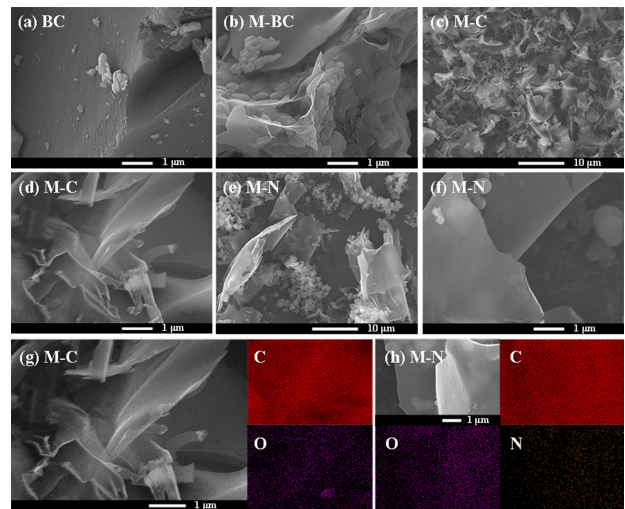


图 1 各碳材料的 SEM 图像及 M-C 和 M-N 的 EDS 结果
Fig.1 SEM characterization of carbon materials and EDS analysis results of M-C and M-N

(a) BC; (b) M-BC; (c)(d) M-C; (e)(f) M-N 的 SEM 图像; (g) M-C 的 EDS 结果; (h) M-N 的 EDS 结果

此外,M-C 和 M-N 样品的 TEM 和高分辨 TEM(HRTEM)图像如图 2 所示,两种样品均呈现出富含褶皱的类石墨烯片层结构,且无序的晶格结构说明片层结构缺陷丰富.因此,含氧酸盐 K_2CO_3 或

KNO_3 加入到熔融盐体系中起到了片层结构促进剂的作用,显著促进了较低熔融盐比例条件下高缺陷片层结构的形成.特别地, KNO_3 还具有对碳材料进行杂原子氮掺杂的功能,可增强材料的吸附和催化性能^[22].

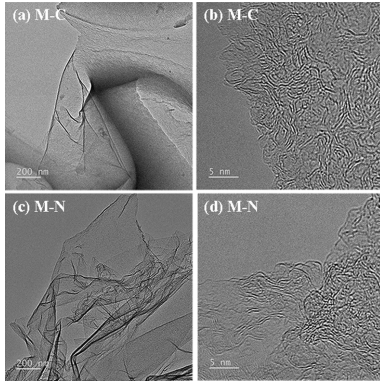


图2 M-C 和 M-N 样品的 TEM 和 HRTEM 图像

Fig.2 TEM and HRTEM images of M-C and M-N

(a) M-C 的 TEM 图像; (b) M-C 的 HRTEM 图像; (c) M-N 的 TEM 图像; (d) M-N 的 HRTEM 图像

XRD 分析结果如图 3 所示,所有样品均含有两个宽衍射峰,分别对应于石墨的(002)和(100)晶面,这说明碳材料具有堆叠的 sp^2 结构.M-BC、M-C 和 M-N 样品的 XRD 图谱中无其它衍射峰,进一步证明了经过简单水洗处理,碳材料中的无机盐即可被彻底除去.此外,加入含氧酸盐后,样品的(002)晶面峰向更大的衍射角度移动,表明 M-C 和 M-N 样品中石墨微晶的层间距(d_{002})有所减小^[23].这一现象说明含氧酸盐的引入促进碳材料向高石墨化度转变.

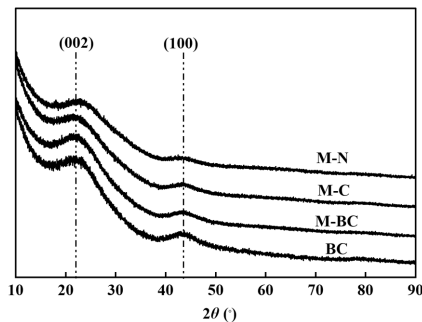


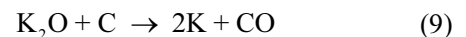
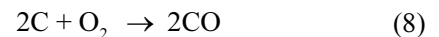
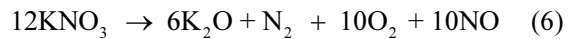
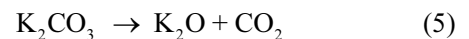
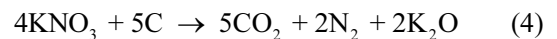
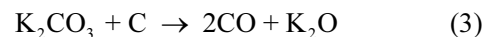
图3 各碳材料的 XRD 表征图谱

Fig.3 XRD characterization of carbon materials

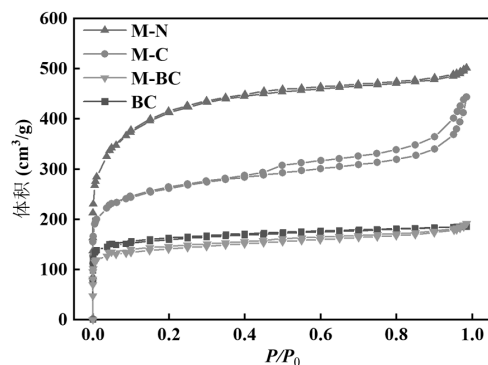
2.1.2 孔结构的表征 通过氮气吸附-脱附测试评估了碳材料的孔结构.图 4(a)展示了不同样品的吸

脱附等温线,它们均呈现 IV 型等温线的特征.通过图 4(b)的孔径分布曲线分析可知,各样品均在 2nm 以下有明显的峰,并且累积孔体积显示 BC、M-BC 和 M-N 样品的孔体积主要由微孔贡献,而 M-C 样品则显示出较大比例的介孔,这也可以从 M-C 样品在吸脱附等温线中更加明显的 H_4 型滞回环及较大的平均孔径(表 1)中得到印证.

M-C 和 M-N 的孔结构形成可归因于含氧酸盐阴离子与葡萄糖热解过程中产生的含碳中间体进行的氧化反应,如式(3)和式(4)所示^[19].此外,含氧酸盐的分解通常需要较高温度,但将其与熔融盐混合,可促使其在低熔点的熔融盐介质内发生解离(式(5)和式(6)),从而降低含氧酸盐的分解温度^[19,24]. K_2CO_3 分解释放的 CO_2 , KNO_3 分解释放的 O_2 ,以及两者生成的 K_2O 分别与碳反应(式(7)-(9)),进一步促进了碳材料孔结构的发展^[24-25].因此,含氧酸盐与熔融盐的混合体系显著促进了碳材料向高孔隙率活性炭的转变.其中,由于硝酸盐具有更强的氧化能力和更低的分解温度,其孔结构活化作用比碳酸盐更为显著.



实际上, KNO_3 与葡萄糖的混合粉末在 N_2 气氛下的热解会引发剧烈的反应,有时甚至导致爆炸^[19].而将 KNO_3 稀释于熔融盐中,可以显著减缓其对碳材料的氧化反应速率,从而避免爆炸并促进可控的活化反应.这种方法有效促进了孔结构的发展,并确保其在安全可控的条件下进行.



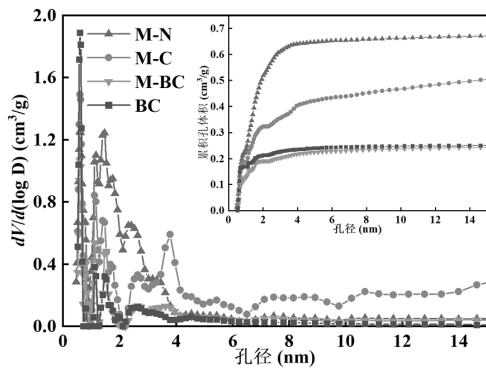


图 4 各碳材料的氮气吸脱附等温线和 DFT 孔径分布曲线

Fig.4 N_2 adsorption and desorption isotherms and the pore size distribution curves (DFT method) of carbon materials

(a) 氮气吸脱附等温线; (b) 孔径分布曲线

表 1 各碳材料的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of carbon materials

碳材料	比表面积 (m^2/g)	孔体积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)	XPS 分析元素组成 (at.%)			I_{D1}/I_G
				C	O	N	
BC	610.93	0.29	1.87	88.38	11.62	—	2.38
M-BC	533.00	0.30	2.22	95.08	4.92	—	2.42
M-C	962.57	0.69	2.85	94.63	5.37	—	2.48
M-N	1484.55	0.78	2.09	91.14	4.95	3.91	2.68

2.1.3 元素组成和分布 通过 XPS 技术分析了不同样品的表面元素组成及其含量.图 5(a)展示了样品的 XPS 总谱图,从中观察到,所有样品均表现出 C 1s 和 O 1s 的特征峰,分别位于 284.8 和 533.7eV,未检测到其它杂质峰,说明样品中的熔融盐已被完全去除.表 1 汇总了不同样品的表面元素组成和含量信息,显示 BC 样品中氧含量最高,引入熔融盐后,熔融盐的刻蚀作用导致 M-BC 中大量的氧被去除.

此外,M-N 样品在 399.8eV 处还出现了 N 1s 的特征峰,其表面元素组成与其它样品相比表现出显著差异.这一结果表明,在 KNO_3 与碳的反应过程中,氮元素通过碳热还原反应被嵌入到 sp^2 杂化的碳结构中,导致 M-N 样品表面出现了氮原子掺杂.因此,在熔融盐体系中引入的 KNO_3 不仅起到了活化剂的作用,还充当了 N 的来源.

M-N 样品中的 N 1s 高分辨率谱图如图 5(b)所示,区分出几种氮类型:吡啶氮(氮存在于六原子杂环中)、吡咯氮(氮存在于五原子杂环中)、石墨氮(与 3 个 sp^2 杂环碳相邻的 sp^2 杂化氮)和氧化型氮.这些氮构型结合能分别为 398.5,399.9,401.0 和 403.0eV^[20].

其中,吡咯氮(1.76at.%)和石墨氮(1.61at.%)为主要存在形式.氮原子掺杂可改善碳材料的电化学特性,从而有效提升对 PMS 的催化活性^[26].

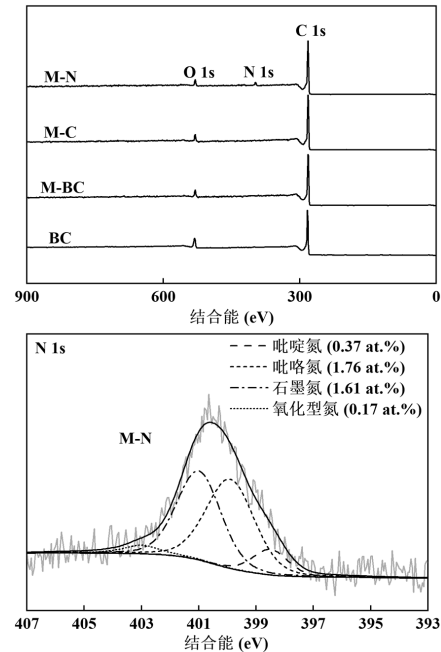


图 5 各碳材料的 XPS 总谱图和 M-N 的 N 1s 精细谱图

Fig.5 XPS survey spectra of carbon materials and high resolution N 1s spectra of M-N

(a) 碳材料的 XPS 总谱图; (b) M-N 的 N 1s 精细谱图

2.1.4 结构缺陷表征 碳材料的缺陷程度会影响其吸附和催化性能,因此使用拉曼光谱仪对样品的结构特性进行研究.以 M-N 样品为例,其拉曼光谱如图 6 所示,在 $800\sim 2000cm^{-1}$ 谱图范围内进行峰拟合,识别出 4 个主要特征峰:洛伦兹型的 D4 峰($1200cm^{-1}$)、D1 峰($1330cm^{-1}$)和 G 峰($1580cm^{-1}$)以及高斯型的 D3 峰($1500cm^{-1}$)^[27-29].通过分析峰值的拟合结果,可得到 D1 峰和 G 峰的面积比(I_{D1}/I_G),该比值可定量评估碳材料的缺陷程度,反映缺陷石墨晶格中被破坏对称性的碳原子,如锯齿型/扶手椅型边缘缺陷、空位和杂原子掺杂等,其值越大,代表碳材料的无序度和缺陷程度越高^[29].

各样品的 I_{D1}/I_G 值列于表 1,其中 M-BC 的 I_{D1}/I_G 值相比 BC 显著增加,这归因于熔融盐的引入对缺陷结构生成的促进作用.M-C 和 M-N 样品的 I_{D1}/I_G 值明显高于 M-BC 样品,表明含氧酸盐和熔融盐混合体系在促进碳材料石墨化转变的同时,在石墨微晶结构中引入了更多的缺陷,包括碳空位、边缘缺陷.

此外, M-N 样品中氮原子的引入进一步破坏了石墨晶格中碳原子的对称性, 从而显著增加了缺陷程度, 使 M-N 样品展现出最高的 I_{D1}/I_G 值^[26].

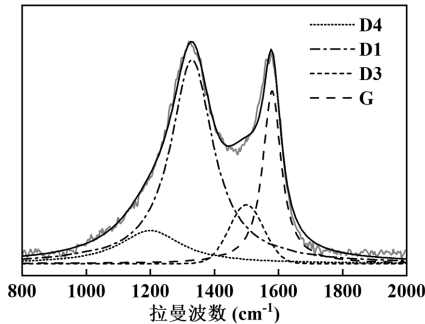


图 6 M-N 样品的拉曼光谱和拟合

Fig.6 Profiles of the Raman spectrum fitting for M-N

2.2 碳材料的吸附性能

2.2.1 碳材料的吸附性能评价 在进行催化性能研究前, 首先评估了不同性质的碳材料对 AO7 的吸附性能. 如图 7 所示吸附曲线表明, 所有碳材料对 AO7 的吸附均能在 30min 内迅速达到平衡, 且不同材料间的平衡吸附容量存在显著差异, 其中 M-N 的吸附能力最强, M-C 次之, 均明显优于 M-BC 和 BC. 有机物污染物在碳材料表面的吸附主要涉及两种机制: 物理吸附和化学吸附. 物理吸附主要与碳材料的孔隙结构密切相关, 依赖于孔隙的大小和分布. 化学吸附则基于有机物与碳材料表面之间的相互作用, 这包括: (1) 有机物上带负电的芳香环与碳材料缺陷位点之间形成电子供体-受体复合物; (2) 有机物芳香环与石墨化碳层之间的 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用^[30]. 这些相互作用共同决定了有机污染物在碳材料上的吸附能力. 因此 M-N 和 M-C 样品更强的吸附性能可归因于二者更发达的孔结构、更多的 sp^2 碳杂化结构以及更高的缺陷程度, 这些特性共同加强了它们对 AO7 的物理和化学吸附. 由于 M-N 对 AO7 的吸附性能优于其它样品, 因此选择该样品进行进一步的吸附实验研究.

2.2.2 M-N 的吸附动力学 为探究 M-N 样品对 AO7 吸附行为的机理, 分别使用拟一级动力学模型(式(10))、拟二级动力学模型(式(11))以及颗粒内扩散模型(式(12))对 M-N 样品吸附不同浓度 AO7 废水的实验数据进行了拟合.

$$q_t = q_e - e^{(\ln q_e - k_1 t)} \quad (10)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (11)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (12)$$

式中: k_1 (min^{-1})、 k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)、 k_{id} ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$) 分别为拟一级、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型的吸附速率常数; q_e 为碳材料吸附剂的饱和吸附容量, mg/g .

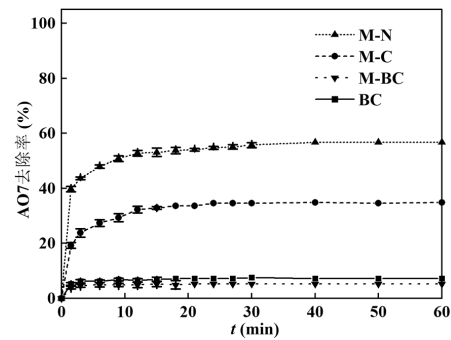


图 7 各碳材料对 AO7 的吸附曲线

Fig.7 Adsorption curves of carbon materials against AO7

拟合曲线及相应的动力学参数分别见图 8 和表 2. 分析结果显示, 拟二级动力学模型的 R^2 高于拟一级模型和颗粒内扩散模型, 且其计算得到的饱和吸附容量 ($q_{e, \text{cal}}$) 与实验值 ($q_{e, \text{exp}}$) 更为接近, 表明该模型更适合描述 M-N 对 AO7 的吸附过程. 这说明 AO7 在 M-N 上吸附的限速步骤为化学吸附过程, 主要受化学相互作用的显著影响^[31], 包括缺陷位点、吡咯氮和吡啶氮所提供的未成对电子与 AO7 之间的电子供体-受体相互作用, 以及石墨晶格与 AO7 分子间的 $\pi-\pi$ 堆积作用. 颗粒内扩散模型揭示的两个线性阶段指示吸附行为受到双阶段控制. 初始阶段为 AO7 从溶液主体向 M-N 外表面的扩散, 即膜扩散阶段; 第二阶段为 AO7 在 M-N 孔道结构内部向活性吸附位点的进一步扩散, 即颗粒内扩散阶段. 通过比较两阶段对应的动力学速率常数 $k_{id,1}$ 和 $k_{id,2}$, 进一步表明颗粒内扩散阶段为 M-N 吸附 AO7 过程中的主要限速步骤^[32].

2.2.3 M-N 的吸附等温线 随着 AO7 的初始浓度增加, 浓度梯度的作用导致 M-N 的吸附能力呈现逐步增长的趋势. 将吸附过程与 3 种经典的吸附等温线模型: Langmuir(式(13))、Freundlich(式(14))和 Temkin 等温线模型(式(15))进行拟合.

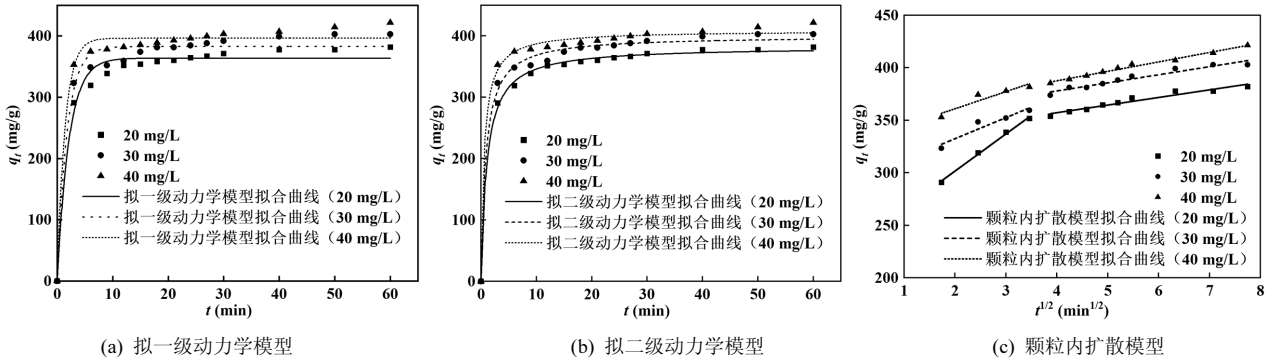


图 8 M-N 在不同 AO7 浓度下的吸附动力学拟合模型

Fig.8 Adsorption kinetic of AO7 with different concentrations on M-N fitted by different models

表 2 M-N 吸附 AO7 的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of AO7 adsorption on M-N

吸附动力学模型	参数	AO7 浓度		
		$C_0=20\text{mg/L}$	$C_0=30\text{mg/L}$	$C_0=40\text{mg/L}$
拟一级动力学	$q_{e,exp}(\text{mg/g})$	382.0680	402.7477	421.5474
	$q_{e,cal}(\text{mg/g})$	363.6693	382.6278	396.2608
	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.4722	0.5631	0.7026
	R^2	0.9808	0.9752	0.9844
拟二级动力学	$q_{e,exp}(\text{mg/g})$	382.0680	402.7477	421.5474
	$q_{e,cal}(\text{mg/g})$	382.4218	400.1595	408.8154
	$k_2(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	0.0025	0.0029	0.0044
	R^2	0.9980	0.9939	0.9944
颗粒内扩散	$k_{id,1}(\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}))$	35.3421	20.0589	16.3038
	阶段 1 $C_1(\text{mg/g})$	231.0666	292.4213	328.4456
	R^2	0.9930	0.8568	0.8128
	$k_{id,2}(\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}))$	7.2512	7.6988	8.9969
	阶段 2 $C_2(\text{mg/g})$	328.2782	347.2233	351.6653
	R^2	0.9369	0.9341	0.9859

$$q_e = k_f \ln f + k_l \ln C_e \quad (15)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_f C_0} \quad (16)$$

式中: $k_f(\text{L}/\text{mg})$ 和 $k_l(\text{mg}/\text{g}\cdot(\text{L}/\text{mg})^{1/n})$ 分别为 Langmuir 等温常数和 Freundlich 等温常数; k_f 和 f 为 Temkin 等温模型的常数; q_m 为碳材料吸附剂的最大吸附容量, mg/g .

拟合曲线及参数分别见图 9 和表 3.相较于 Freundlich 模型 ($R^2=0.9623$) 和 Temkin 模型 ($R^2=0.9513$),Langmuir 模型 ($R^2=0.9973$)更能准确描述 M-N 对 AO7 的吸附等温线,指示 AO7 在 M-N 表面均匀分布的吸附位点上发生单层吸附过程^[33]. Langmuir 模型计算的最大吸附容量为 $480.77\text{mg}/\text{g}$,与其它已报道的 AO7 吸附剂相比(表 4),M-N 展现了优异的 AO7 吸附性能.对于 AO7 浓度范围 ($20\sim 60\text{mg}/\text{L}$),Langmuir 模型计算出分离因子 R_L (式 (16))的值在 $0.0486\sim 0.1328$ 之间,均落在 $0\sim 1$ 的范围内.这一结果结合 Freundlich 模型中 $1/n$ 小于 1 的结果,均表明 AO7 易于在 M-N 上发生吸附^[34-36].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_f q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (13)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (14)$$

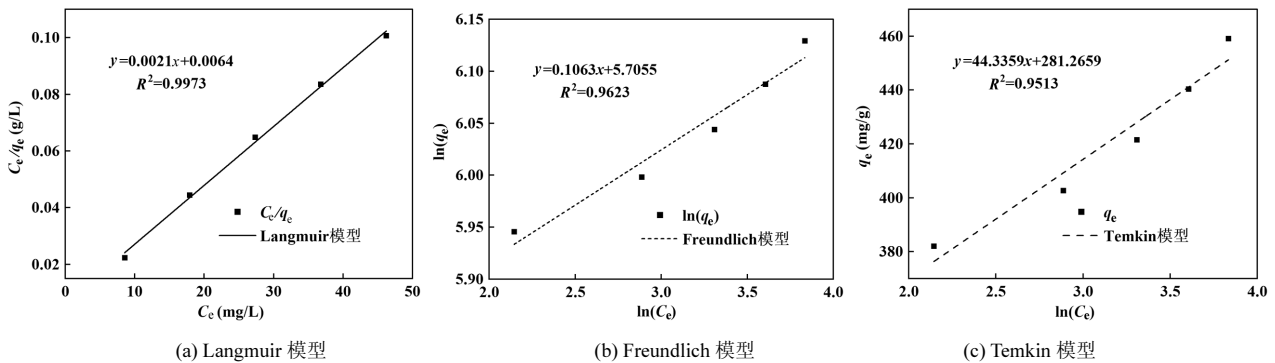


图 9 M-N 在不同 AO7 浓度下的吸附等温线拟合

Fig.9 Adsorption isotherms of AO7 with different concentrations on M-N fitted by different models

表 3 M-N 吸附 AO7 的吸附等温线回归参数

Table 3 Regression parameters of adsorption isotherms of AO7 on M-N

吸附等温线模型	参数	数值
Langmuir 模型	$q_m(\text{mg/g})$	480.7692
	$k_1(\text{L/mg})$	0.3265
	R^2	0.9973
Freundlich 模型	$k_f((\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$	300.5097
	n	9.4065
	R^2	0.9623
Temkin 模型	k_t	44.3359
	f	556.3633
	R^2	0.9513

表 4 各种吸附剂对 AO7 的最大吸附容量

Table 4 The maximum adsorption capacities of various adsorbents for AO7 removal

吸附剂	$q_m(\text{mg/g})$
活性炭 ^[37]	82.56
磁铁矿/碳纳米复合材料 ^[38]	180.04
十六烷基三甲基溴化铵插层石墨 ^[39]	355.89
介孔活性炭 ^[40]	99.00
M-N	480.77

2.3 碳材料的催化性能

鉴于 M-N 样品对 AO7 优异的吸附性能,先进行了 30min 的吸附实验以达到吸附平衡,随后引入 PMS 启动催化降解过程.此步骤来排除吸附作用对催化过程中 AO7 浓度降低的贡献,确保测得的 AO7 去除率准确反映催化降解效果^[22].

表 5 AO7 吸附和降解反应的 pH 值

Table 5 The pH value of AO7 adsorption and degradation reaction

碳材料	pH 值			
	吸附初始	吸附平衡	加入 PMS	反应 24min 后
M-N	5.0	5.9	3.7	3.5
M-C	5.0	5.5	3.6	3.4
M-BC	5.0	5.2	3.5	3.4
BC	5.0	5.2	3.5	3.4

AO7 溶液的初始 pH 值为 5.0,吸附实验和 PMS 引入后的催化氧化过程中的 pH 值变化如表 5 所示.由于 AO7 的 pK_a 值为 1,在 pH 值变化范围内(3.0~6.0),AO7 主要以带负电荷的磺酸基团的阴离子形式存在,PMS 引入后引起的 pH 值变化不会影响其形态^[6].为评估 PMS 引入后 pH 值变化对碳材料吸附效

果的影响,测定了不同初始 pH 值条件下(3.0、3.5 和 4.0),各碳材料在吸附平衡时对 AO7 的去除率,如图 10 所示.实验结果表明,当 pH 值降低至 3.0~4.0 时,各碳材料对 AO7 的吸附效果变化不明显,说明 PMS 的加入对吸附过程的影响不显著.

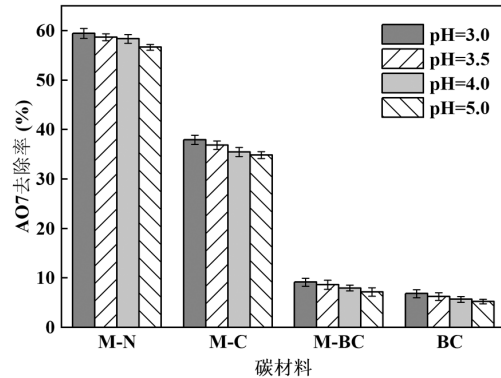


图 10 不同初始 pH 值条件下各碳材料对 AO7 的吸附去除
Fig.10 The adsorption removal of AO7 by different carbon materials under various initial pH

在加入 PMS 后,AO7 的去除率变化曲线如图 11(a)所示.单独使用 PMS 对 AO7 的降解效率低,表明 PMS 自活化能力弱,强调了催化剂在活化 PMS 以增强其氧化效率中的必要性.为定量评估不同催化剂的活性,本研究采用拟一级反应动力学方程(式(17))对实验数据进行拟合,如表 6 所示.各碳材料的饱和吸附容量(q_e)与反应速率常数的对数($\ln k_{app}$)呈正相关关系(图 11(b)),表明吸附和催化过程存在明显的协同效应.含氧酸盐在熔融盐体系中的引入不仅改善了碳材料的吸附性能,也显著提高了催化活性.具体而言,M-N 的 k_{app} 分别是 M-C 的 5.10 倍、M-BC 的 22.64 倍以及 BC 的 33.48 倍,凸显了其在催化活性方面的优势.相较其它样品,M-N 的优异催化活性可归因于其增加的二维片层结构比例、更发达的孔道结构、增强的石墨化转变,以及氮掺杂引入的显著结构缺陷.二维片层结构有助于充分暴露催化活性位点;发达的孔结构促进了有机污染物的物理吸附;增强的石墨化转变提高了 M-N 中 sp^2 杂化碳结构的比例,从而增强了其电子传导能力;结构缺陷促进了有机污染物和 PMS 的吸附.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{app} t \quad (17)$$

式中: k_{app} 为降解反应表观反应速率常数, min^{-1} .

表 6 各碳材料/PMS 体系中 AO7 降解的反应速率常数

Table 6 The k_{app} of AO7 degradation in the carbon material/PMS systems

催化氧化体系	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
PMS	0.0013 ± 0.0003	0.7307
BC/PMS	0.0119 ± 0.0027	0.9512
M-BC/PMS	0.0176 ± 0.0046	0.9351
M-C/PMS	0.0781 ± 0.0126	0.9745
M-N/PMS	0.3984 ± 0.0285	0.9849

除了上述特性外, M-N 最显著的差异在于杂原子氮的掺杂. 为了明确其对催化活性的贡献, 本研究

通过密度泛函理论(DFT)计算了不同含氮官能团以及碳空位、锯齿型/扶手椅型边缘缺陷等对 PMS 吸附的影响. 使用 Materials Studio 2019 软件中的 Dmol³ 模块进行无自旋限制的 DFT 计算, 其中交换相关函数采用了广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE), 基集选择双数值加极化(DNP). 能量收敛容差设定为 10^{-5} Hartree (1 Hartree = 27.21 eV), 最大允许力和位移阈值分别设为 0.002 Hartree/Å 和 0.005 Å. 模拟使用了 H 原子钝化处理悬空键的石墨烯簇模型.

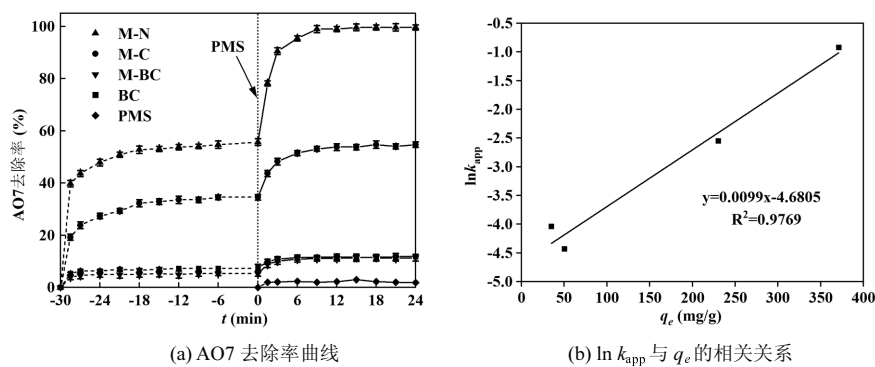
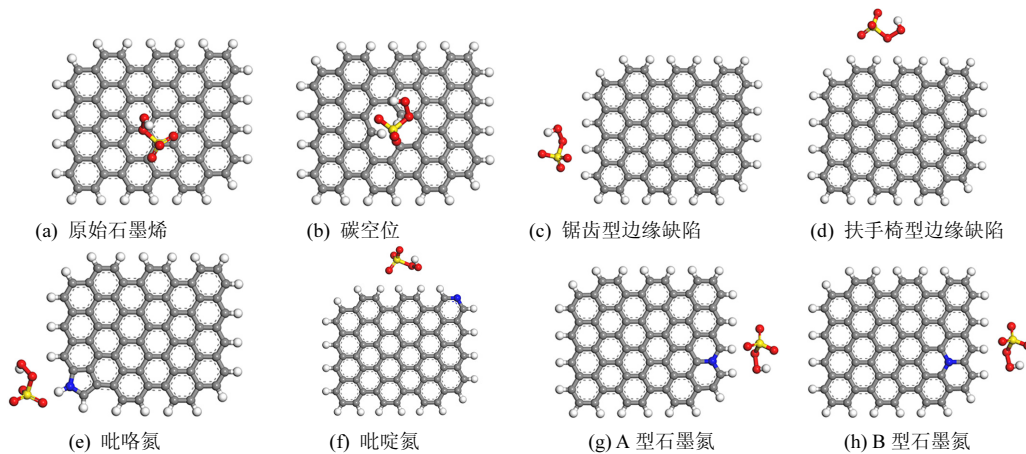
图 11 各碳材料/PMS 体系中的 AO7 去除率曲线和各样品的 $\ln k_{app}$ 与 q_e 的相关关系Fig. 11 AO7 removal curves in the carbon material/PMS systems; the correlation between $\ln k_{app}$ and q_e 

图 12 PMS 在不同石墨烯结构模型上的吸附(俯视图)

Fig. 12 Adsorption of PMS on different graphene structure models (top view)

图 12 展示了构建的原始石墨烯以及具有不同缺陷的石墨烯结构模型, 这些类型包括碳空位、锯齿型边缘缺陷、扶手椅型边缘缺陷、吡咯氮、吡啶氮、A 型石墨氮和 B 型石墨氮. 进一步, 本研究计算了 PMS 在这些不同模型上的吸附能(E_{ads})及 PMS 中 O-O 键的键长变化. 其中 E_{ads} 的计算依据式(18)进行:

$$E_{ads} = E_{\text{graphene} + \text{PMS}} - (E_{\text{graphene}} + E_{\text{PMS}}) \quad (18)$$

式中: $E_{\text{graphene} + \text{PMS}}$ 表示石墨烯模型上吸附了 PMS 后的总能量; E_{graphene} 是未吸附 PMS 的石墨烯模型的总能量; E_{PMS} 是游离状态下 PMS 的总能量.

计算结果见表 7, 在游离状态下, PMS 中过氧键(O-O)的初始键长为 1.357 Å. 接近不同石墨烯时, PMS 的 O-O 键长显著增加. 此外, PMS 在吡咯氮、吡啶氮、A 型石墨氮和 B 型石墨氮模型上的吸附能均超过了

PMS 与未掺杂石墨烯基面结合时的吸附能,也高于 PMS 在碳空位和边缘缺陷模型上的吸附能.这说明与碳空位和边缘缺陷相比,通过在石墨烯基材料中掺入杂原子氮,尤其是石墨氮,更能提高 PMS 的吸附效率,促进 O-O 键的断裂,从而有效活化 PMS.

表 7 在不同 DFT 模型中 PMS 在石墨烯上的吸附能和 PMS 的 O-O 键长

Table 7 The adsorption energies of PMS on graphene and the O-O bond length in PMS in different DFT models

结构模型	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$	$l_{\text{O-O}}(\text{\AA})$
PMS	—	1.357
原始石墨烯	-1.227	1.458
碳空位	-1.473	1.472
锯齿型边缘缺陷	-1.875	1.479
扶手椅型边缘缺陷	-1.839	1.475
吡咯氮	-1.949	1.477
吡啶氮	-1.896	1.479
A 型石墨氮	-2.474	1.479
B 型石墨氮	-2.200	1.480

2.4 催化机理研究

2.4.1 ROSs 的确定 本研究采用自由基淬灭实验和 EPR 测试,探究了不同含氧酸盐/熔融盐体系下制备的碳材料活化 PMS 的机理及其与材料结构间的

关系.采用高浓度甲醇作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的淬灭剂,高浓度叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂^[41].如图 13(a)和(c)所示,对 M-N/PMS 体系而言,甲醇的加入对 AO7 的降解几乎无影响,而叔丁醇的加入对 AO7 降解的抑制作用略强于甲醇.这一现象可能源于叔丁醇的介电常数(17.93)显著低于甲醇的介电常数(33.00),导致叔丁醇具有更高的疏水性^[42],从而通过淬灭 M-N 催化剂的表面结合自由基,抑制 AO7 的降解反应.基于以上发现,进一步采用二甲基亚砷来淬灭表面结合自由基^[43].实验结果显示,10mmol/L 的二甲基亚砷显著抑制了 AO7 的降解过程,这表明在 M-N/PMS 体系中,存在大量的表面结合自由基,而游离的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 几乎不产生.非自由基路径中单线态氧($^1\text{O}_2$)对 AO7 降解的贡献通过添加糠醇来体现,结果发现糠醇使 M-N/PMS 体系中 AO7 降解的 k_{app} 降低了 51.39%.由于糠醇还可有效淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[44],且这两种自由基对 AO7 降解的贡献已被排除,因此确认 $^1\text{O}_2$ 是促使 AO7 去除的重要活性组分.此外,加入对苯醌对超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)淬灭后得到的 k_{app} 与糠醇处理后的结果接近,考虑到对苯醌也可与 $^1\text{O}_2$ 快速反应^[45],因此仅通过淬灭实验不能确认 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在 M-N/PMS 体系内存在.

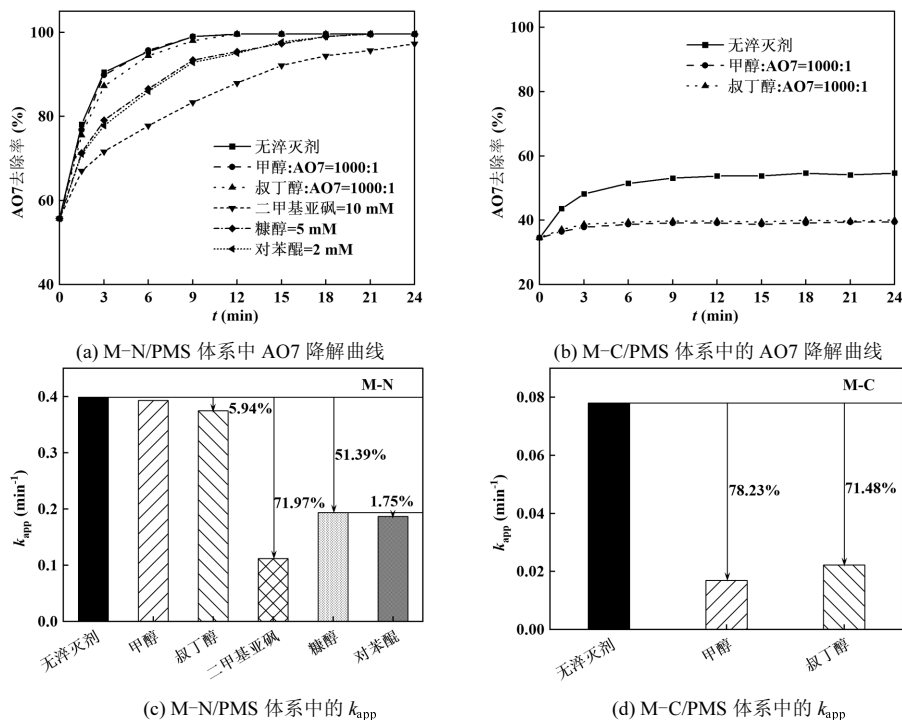


图 13 淬灭剂对 M-N/PMS 和 M-C/PMS 体系中 AO7 降解曲线的影响以及各 k_{app} 的比较

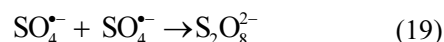
Fig. 13 The effect of quenching agents on AO7 degradation in the M-N/PMS and M-C/PMS systems; comparison of k_{app} in the quenching tests

如图 13(b)和(d)所示,与 M-N/PMS 体系不同,在 M-C/PMS 体系中加入高浓度甲醇和叔丁醇后,对 AO7 的降解反应产生了显著的抑制效果,其 k_{app} 分别降低了 78.23%和 71.48%。这表明在 M-C/PMS 体系中,主要是通过·OH,以及少量的 $SO_4^{\cdot-}$ 来实现 AO7 的降解。

由于淬灭剂可能会在催化剂表面与 PMS 或 AO7 之间发生竞争吸附,这种相互作用可能会对淬灭剂的抑制效果产生放大影响^[13]。此外,淬灭剂对多种 ROSs 均具有清除能力^[44]。因此,仅用自由基淬灭实验确定特定类型的 ROSs 的存在并不充分,需结合 EPR 测试以增强验证的严谨性。

首先采用 DMPO 作为自由基捕获剂,分别在 M-N/PMS 和 M-C/PMS 体系内进行·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$ 的捕获实验。如图 14(a)(b)所示,在 M-N/PMS 体系中,未检测到与 DMPO 相加和的任何自旋物质的特征信号峰。结合自由基淬灭实验的结果,可认为在该体系内几乎不产生自由基·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$ 。在 M-C/PMS 体系内,反应进行 5min 时检测到了 DMPO·OH 特征 1:2:2:1 四重峰和很弱的 DMPO· $SO_4^{\cdot-}$ 特征峰,在淬灭实验中通过甲醇和叔丁醇对 AO7 去除影响的对比中,已确认·OH 为主要的 ROSs,而 $SO_4^{\cdot-}$ 含量远低于·OH。此外, $SO_4^{\cdot-}$

在酸性环境下易发生自淬灭反应(式(19))^[46],这进一步解释了 DMPO· $SO_4^{\cdot-}$ 信号强度较低。



然而,当反应进行至 15min 时,体系内未再检测到 DMPO·OH 的特征信号,表明 M-C 催化剂此时几乎不再产生 ROSs。这一现象与图 10 所示 M-C/PMS 体系中 AO7 去除率的趋势相符。尽管 AO7 的浓度较高,其去除率随反应时间的增加不再提高,表明以自由基机制为主的 M-C 的催化活性迅速衰减。

随后,利用 TEMP 来捕获 M-N/PMS 中的 1O_2 ,如图 14(c)所示。体系内的 TMPO· 1O_2 信号强度随着 M-N 的加入而显著增强,结合自由基淬灭实验,证实了 M-N 在活化 PMS 过程中产生了大量的 1O_2 。此外,在甲醇溶液中进行的 DMPO 捕获 $O_2^{\cdot-}$ 的实验中,观察到如图 14(d)所示的微弱的 DMPO· $O_2^{\cdot-}$ 加合物信号,表明体系内存在少量的 $O_2^{\cdot-}$ 。

因此,综合自由基淬灭实验和 EPR 测试的结果可知,M-N 催化剂活化 PMS 降解 AO7 的机制主要是通过表面结合自由基和 1O_2 的作用,辅以少量的 $O_2^{\cdot-}$;而 M-C/PMS 体系内则主要依靠·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$ 来降解 AO7。

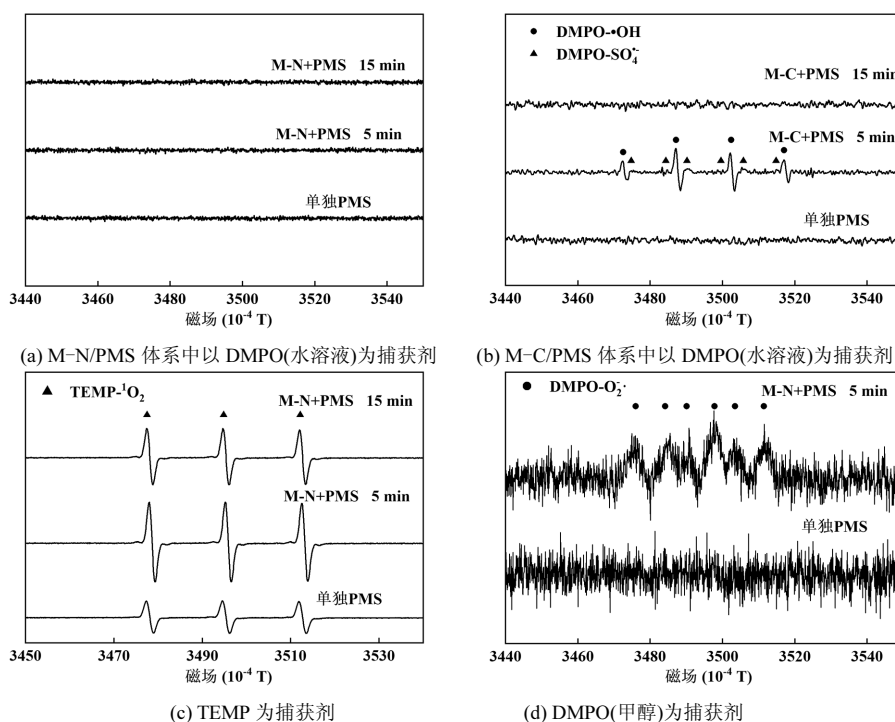
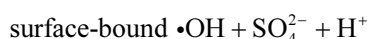
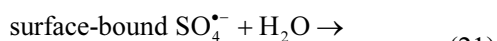
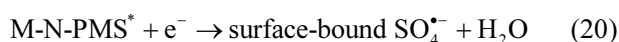


图 14 M-N/PMS 和 M-C/PMS 体系以 DMPO(水溶液)为捕获剂以及 M-N/PMS 体系以 TEMP 和 DMPO(甲醇)为捕获剂的 EPR 图谱

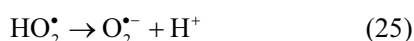
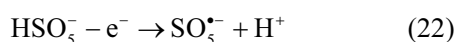
Fig.14 EPR spectra using DMPO (aqueous solution) as spin-trapping reagent for M-N/PMS and M-C/PMS systems, and using TEMP and DMPO (MeOH) as spin-trapping reagent for M-N/PMS system

2.4.2 PMS活化机理的提出 M-N/PMS体系的自由基淬灭实验表明,即使加入不同的淬灭剂,AO7的降解反应仍能维持一定的速率,体现其并不完全依赖于ROSSs.这表明M-N活化PMS还存在其它的非自由基机制.通过先前的自由基淬灭实验,已经确认M-N在活化PMS的过程中会产生大量的表面结合自由基,其实际上是通过PMS与M-N形成表面复合物M-N-PMS*后,碳催化剂介导了吸附的AO7的电子向该复合物迁移,随后复合物的分解产生了表面结合的SO₄⁻,然后进一步转化为表面结合的·OH(式(20)和式(21))^[20,47].



电化学测试揭示了AO7在M-N催化剂的介导下向M-N-PMS*复合物传递电子的过程.对M-N进行的计时电位测试结果如图15所示,PMS加入后,M-N的电位出现增加并最终趋于稳定,这一稳定电位反映了M-N与PMS相互作用后形成的亚稳态复合物.当向该体系中引入AO7污染物后,观察到复合物的电位有所下降,这表明AO7的电子被转移到了亚稳态复合物上,导致复合物的分解及污染物AO7的氧化降解.由此证实了在M-N/PMS体系中,电子传递是AO7降解过程中重要的非自由基途径.

DFT计算结果显示,氮掺杂显著降低了PMS在其邻近碳原子上的吸附能.因此可推断M-N中氮的掺杂为形成大量亚稳态中间体提供了潜在的活性位点.此外,M-N的二维掺氮结构可能促进了其电子传导性能的增强.因此,碳结构缺陷位点包括碳空位、锯齿型和扶手椅型边缘缺陷以及氮掺杂共同促进了PMS的吸附,PMS或向这些缺陷位点提供电子使其被活化产生¹O₂和O₂⁻(式(22)-(25))^[48],或与碳催化剂形成亚稳态复合中间体,与有机污染物AO7发生电子转移并形成表面结合自由基,从而进一步降解AO7.



本研究通过引入含氧酸盐,有效减少了制备高石墨化和多缺陷位点的多孔碳纳米片过程中所需

的熔融盐用量,从而降低了碳材料的生产成本,为大规模应用奠定了基础.所制备的M-N材料在吸附AO7和活化PMS降解AO7方面表现出优异性能,证明了其在高效去除有机污染物方面的应用潜力.未来研究可进一步探索该材料在不同有机污染物治理中的应用,并结合实际工艺条件进行验证,以提升其在废水处理中的应用价值.

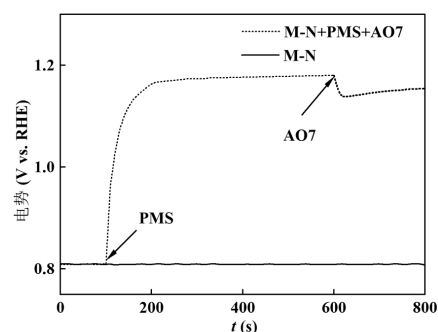


图15 M-N和玻碳电极在不同体系中的计时电位曲线
Fig.15 The chronopotentiometry curves on the M-N and glassy carbon electrodes in different systems

3 结论

3.1 含氧酸盐在熔融盐辅助葡萄糖热解体系中促进了片层结构和孔结构的形成,有助于在低熔融盐比例下合成具有高石墨化度和多缺陷位点的多孔二维碳纳米片.其中,KNO₃因其更强的氧化性和氮掺杂的引入,使M-N展现出更加明显的结构特征.

3.2 含氧酸盐/熔融盐体系显著提高了碳材料的吸附能力.M-N对AO7的吸附动力学符合拟二级动力学模型,其最大吸附容量为480.77mg/g.M-N发达的孔结构、丰富的缺陷位点和sp²碳杂化结构增强了其对AO7的物理和化学吸附能力.

3.3 吸附与催化过程呈现协同效应,M-N样品在高吸附性能的基础上表现出优异的PMS活化性能,AO7在M-N/PMS体系中的降解反应速率常数为0.3984min⁻¹,分别是M-C的5.10倍、M-BC的22.64倍以及BC的33.48倍.结合结构表征和DFT计算发现,M-N的高催化活性源于发达的孔结构、高石墨化度和多缺陷位点,尤其是氮掺杂,不仅增加了结构缺陷,也是最关键的活性增强因素.

3.4 M-N活化PMS以非自由基机理为主,包括形成M-N-PMS*亚稳态复合中间体,碳催化剂介导的

AO7 和 M-N-PMS^{*} 之间的电子转移,表面结合自由基和 ¹O₂.

参考文献:

- [1] Zhu S, Xiao P, Wang X, et al. Efficient peroxymonosulfate (PMS) activation by visible-light-driven formation of polymorphic amorphous manganese oxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,427:127938.
- [2] Yu J, Feng H, Tang L, et al. Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring [J]. *Progress in Materials Science*, 2020,111:100654.
- [3] 宋永伟,罗浩伟,杨俊,等.Box-Behnken 设计优化制备高比表面积柚皮基生物炭及其亚甲基蓝吸附机理 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(12):6363-6373.
Song Y W, Luo H W, Yang J, et al. Optimized preparation of high specific surface area pomelo peel-based biochar by Box-Behnken design and its methylene blue adsorption mechanism [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(12):6363-6373.
- [4] Kapoor R T, Danish M, Singh R S, et al. Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021,43:102255.
- [5] Al-Sharabi M, Baiocco D, Lobel B T, et al. Magnetic zinc oxide/silica microbeads for the photocatalytic degradation of azo dyes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024,695: 134169.
- [6] Wang Y, Tong Y, Chen D, et al. Activation of peroxymonosulfate by g-C₃N₄/ε-MnO₂ microspheres for nonradical pathway degradation of organic pollutants in water: Catalytic mechanism and degradation path [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,459:141643.
- [7] 李文璇,张佩琴,孙建富,等.氮掺杂碳负载氧化钴纳米团簇活化过一硫酸盐 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(5):2341-2346.
Li W X, Zhang P Q, Sun J F, et al. Nitrogen-doped carbon supported cobalt oxide clusters for peroxymonosulfate activation [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(5):2341-2346.
- [8] 相里鹏,崔佳丽,张峰,等.磁性生物炭活化过硫酸盐去除水中罗丹明 B [J]. *中国环境科学*, 2023,43(4):1672-1687.
Xiangli P, Cui J L, Zhang F, et al. Removal of Rhodamine B from aqueous solutions by magnetic biochar activated persulfate [J]. *China Environmental Science*, 43(4):1672-1687.
- [9] 闫新龙,黄志刚,胡清勋,等.Cu/Co 掺杂多孔炭活化过硫酸盐降解水中硝基酚研究 [J]. *化工学报*, 2023,74(3):1102-1112.
Yan X L, Huang Z G, Hu Q X, et al. Catalytic nitrophenol degradation via peroxymonosulfate activation over Cu/Co doped porous carbon [J]. *CIESC Journal*, 2023,74(3):1102-1112.
- [10] 王渊源,闫鑫,艾涛,等.碳化泡沫负载 Co₃O₄ 活化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. *环境科学*, 2022,43(4):2039-2046.
Wang Y Y, Yan X, Ai T, et al. Carbonized foam supported Co₃O₄ activated peroxymonosulfate towards Rhodamine B degradation [J]. *Environmental Science*, 2022,43(4):2039-2046.
- [11] 雷倩,许路,艾伟,等.CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs [J]. *环境科学*, 2021,42(6):2885-2895.
Lei Q, Xu L, Ai W, et al. CDs-BOC nanophotocatalyst activating persulfate under visible light for the efficient degradation of typical PPCPs [J]. *Environmental Science*, 2021,42(6):2885-2895.
- [12] Hou X, Zhan G, Huang X, et al. Persulfate activation induced by ascorbic acid for efficient organic pollutants oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,382:122355.
- [13] Ye S, Zeng G, Tan X, et al. Nitrogen-doped biochar fiber with graphitization from *Boehmeria nivea* for promoted peroxymonosulfate activation and non-radical degradation pathways with enhancing electron transfer [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,269: 118850.
- [14] 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]. *Environ Sci Technol*, 2015,49 (11):6855-6864.
- [15] Xu J, Wang L, Zhu Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption [J]. *Langmuir*, 2012,28(22):8418-8425.
- [16] Chen X, Oh W D, Hu Z T, et al. Enhancing sulfacetamide degradation by peroxymonosulfate activation with N-doped graphene produced through delicately-controlled nitrogen functionalization via tweaking thermal annealing processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,225:243-257.
- [17] Duan X, Sun H, Kang J, et al. Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons [J]. *ACS Catal*, 2015,5(8):4629-4636.
- [18] Liu X, Giordano C, Antonietti M. A facile molten-salt route to graphene synthesis [J]. *Small*, 2014,10(1):193-200.
- [19] Liu X, Antonietti M. Molten salt activation for synthesis of porous carbon nanostructures and carbon sheets [J]. *Carbon*, 2014,69:460-466.
- [20] Hao R, Du L, Gu X, et al. Facile synthesis of N-rich carbon nanosheets derived from antibiotic mycelial dregs as efficient catalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,306:122571.
- [21] Diez N, Fuertes A B, Sevilla M. Molten salt strategies towards carbon materials for energy storage and conversion [J]. *Energy Storage Materials*, 2021,38:50-69.
- [22] Shen Y, Zhu K, He D, et al. Tetracycline removal via adsorption and metal-free catalysis with 3D macroscopic N-doped porous carbon nanosheets: Non-radical mechanism and degradation pathway [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022,111:351-366.
- [23] 张小蕊,邹冲,赵俊学,等.XRD 和 Raman 法评估热解气氛中 H₂ 和 CO 对半焦化学结构的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2019,47(11):1288-1297.
Zhang X R, Zou C, Zhao J X, et al. Effect of H₂ and CO as pyrolysis atmosphere on chemical structure of char by XRD and Raman methods [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019,47(11): 1288-1297.
- [24] Sun K, Wang C, Tebyetekerwa M, et al. Electrocapacitive desalination with nitrogen-doped hierarchically structured carbon prepared using a sustainable salt-template method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,446:137211.

- [25] Díez N, Ferrero G A, Sevilla M, et al. A sustainable approach to hierarchically porous carbons from tannic acid and their utilization in supercapacitive energy storage systems [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019,7(23):14280–14290.
- [26] Wan Z, Sun Y, Tsang D C W, et al. Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,401:126136.
- [27] Xue B, Wang Z, Zhu Y, et al. Sustainable and recyclable synthesis of porous carbon sheets from rice husks for energy storage: A strategy of comprehensive utilization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170:113724.
- [28] Hu Z, Zhang K, Gao H, et al. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as a high-capacity cathode material for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(40):12650–12656.
- [29] Chernyak S A, Ivanov A S, Stolbov D N, et al. N-doping and oxidation of carbon nanotubes and jellyfish-like graphene nanoflakes through the prism of Raman spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2019,488:51–60.
- [30] Indrawirawan S, Sun H, Duan X, et al. Nanocarbons in different structural dimensions (0–3D) for phenol adsorption and metal-free catalytic oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015,179: 352–362.
- [31] Huang Y, Wang L, Niu G, et al. Adsorptive removal of oxytetracycline in wastewater by Cu/Al doped carbon microspheres prepared from low-molecular-weight chitosan [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(2):109496.
- [32] Liu Q, Zhong L B, Zhao Q B, et al. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{polyacrylonitrile}$ composite electrospun nanofiber mat for effective adsorption of tetracycline [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(27):14573–14583.
- [33] 陈爱侠,关娟娟,卫 潇,等.同步活化氮掺杂海藻酸钠基多孔碳制备及对双酚 A 的高效吸附 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(1):160–171.
Chen A X, Guan J J, Wei X, et al. Efficient adsorption of BPA by alginate-based porous carbon with the preparation of synchronous activation and nitrogen doping [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(1):160–171.
- [34] Li Y, Li H, Jiang S, et al. Enhanced adsorption for fluoroquinolones by MnOx-modified palygorskite composites: Preparation, properties and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,299: 121468.
- [35] Pezoti Junior O, Cazetta A L, Gomes R C, et al. Synthesis of ZnCl_2 -activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014,105:166–176.
- [36] Zhu X, Liu Y, Qian F, et al. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal [J]. *Bioresource Technology*, 2014,154:209–214.
- [37] Bouzikri S, Ouasfi N, Khamliche L. *Bifurcaria bifurcata* activated carbon for the adsorption enhancement of Acid Orange 7 and Basic Red 5 dyes: Kinetics, equilibrium and thermodynamics investigations [J]. *Energy Nexus*, 2022,7:100138.
- [38] Nistor M-A, Halip L, Muntean S G, et al. Modeling and optimization of Acid Orange 7 adsorption process using magnetite/carbon nanocomposite [J]. *Sustain Chem Pharm*, 2022,29:100778.
- [39] Yusuf M, Khan M A, Otero M, et al. Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493:51–61.
- [40] Noorimotlagh Z, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee A R, et al. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014,45(4):1783–1791.
- [41] 周宇辉,林洋仔,王御豪,等.磁性复合材料活化过硫酸盐去除水中双酚 A [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):832–840.
Zhou Y H, Lin Y Q, Wang Y H, et al. Removing bisphenol A with magnetic sandwich composite activated peroxymonosulfate [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(2):832–840.
- [42] Speight J. *Lange's Handbook of Chemistry*, 70 th Anniversary Edition [M]. New York: McGraw-Hill Education, 2005.
- [43] Yao Y, Lian C, Wu G, et al. Synthesis of “sea urchin”-like carbon nanotubes/porous carbon superstructures derived from waste biomass for treatment of various contaminants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017,219:563–571.
- [44] Gao L, Guo Y, Zhan J, et al. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process [J]. *Water Research*, 2022,221:118730.
- [45] Wang Y, Yu G. Challenges and pitfalls in the investigation of the catalytic ozonation mechanism: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,436:129157.
- [46] Fang G-D, Dionysiou D D, Al-Abed S R, et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013,129:325–332.
- [47] Miao W, Liu Y, Wang D, et al. The role of Fe-N_x single-atom catalytic sites in peroxymonosulfate activation: Formation of surface-activated complex and non-radical pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,423:130250.
- [48] Liu D, Zhou W, Tan S, et al. Defect engineering of MOF-derived carbon for peroxymonosulfate activation to degrade sulfadiazine: Roles of carbon vacancies and edge defects [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023,3(11):2038–2050.

作者简介: 郝熔江(1996-),男,山西忻州人,中国科学院大学博士研究生,主要从事碳纳米材料催化高级氧化研究.发表论文4篇.haorongjiang@qq.com.