

# 类芬顿法制备Co掺杂碳材料催化PMS降解苯酚

周元, 柯军\*, 许德昇, 陈中楠

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年10月17日; 录用日期: 2022年11月12日; 发布日期: 2022年11月22日

## 摘要

用类芬顿法原位合成的聚苯胺作为碳前驱体, 通过还原气体焙烧制备Co掺杂碳材料, 进行扫描电镜和X射线衍射表征; 将其作为活化剂研究催化PMS降解苯酚的效果; 并探究影响降解苯酚效果的因素(如材料中Co的添加量, 加入PMS的量和活化剂的量, 以及体系初始pH值), 同时考察Co掺杂碳材料的循环使用性能; 研究表明, 当Co掺杂碳材料投加量为0.1 mmol, PMS与苯酚物质的量比值为30:1, 溶液pH = 7.0时, 30 min内能完全降解苯酚; 循环实验表明Co掺杂碳材料重复使用5次时苯酚的降解率依旧可以达到90%。

## 关键词

过渡金属掺杂, 碳材料, 过硫酸盐, 苯酚

# Degradation of Phenol by PMS Catalyzed by Co-Doped Carbon Materials Prepared by Fenton-Like Method

Yuan Zhou, Jun Ke\*, Desheng Xu, Zhongnan Chen

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Oct. 17<sup>th</sup>, 2022; accepted: Nov. 12<sup>th</sup>, 2022; published: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2022

## Abstract

Polyaniline (PANI) synthesized by Fenton-like method *in situ* was used as a carbon precursor. Co-doped carbon materials were prepared by reducing gas roasting and characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It was used as an activator to study the catalytic degra-

\*通讯作者。

ation of phenol by PMS. The factors affecting the degradation effect of phenol (such as the amount of Co in the material, the amount of PMS, the amount of activator, and the initial pH value of the system) were investigated, and the recycling performance of Co-doped carbon materials was also investigated. The results showed that phenol could be completely degraded within 30 min when the dosage of Co-doped carbon material was 0.1 mmol, the ratio of PMS to phenol was 30:1, and the pH of solution was 7.0. The cyclic experiments showed that the degradation rate of phenol could still reach 90% when Co-doped carbon materials were reused for 5 times.

## Keywords

Metal Doped, Carbon Material, Persulfate, Phenol

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

酚类化合物具有较大的毒性，并且广泛存在于工业废水中，不仅污染自然水体还会危害人体健康，生物和物理等方法难以高效处理。通过活化过硫酸盐产生硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的高级氧化技术(AOPs)是一种高效、快速的技术手段，在处理难降解废水领域受到广泛关注[1] [2] [3] [4] [5]。

过硫酸盐产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$  的方式主要包括紫外线、热活化和过渡金属活化等[6] [7] [8] [9]。紫外线和热活能耗耗较高，单独的活性炭活化效果不理想。因此，许多研究都集中在过渡金属掺杂碳材料上，不仅能克服金属催化剂产生的二次污染，还因碳质材料与金属组分偶联形成复合结构，获得新的物理化学性质，形成更多的催化位点以增强碳基材料催化性能[10]-[16]。

聚苯胺因其特殊的性质，可以成为良好的金属掺杂碳基体，常以过硫酸铵作为氧化剂氧化聚合苯胺，产生的无机副产物后处理过程复杂。 $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种绿色氧化剂，唯一副产物为  $\text{H}_2\text{O}$ ，可简化后处理工序。但单一  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂反应速率慢，因此利用类芬顿氧化法，通过在反应体系中加入适量钴源(如四氧化三钴)，促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生具有强氧化性的羟基自由基氧化聚合苯胺，同时体系中的钴离子可以和聚苯胺中的氮原子配位，得到负载钴的聚苯胺，经过碳化即可得到钴掺杂碳材料。利用其活化 PMS 氧化降解含苯酚模拟废水，探究材料合成中钴添加量，降解体系中 PMS 投加量、催化剂投加量以及体系初始 pH 对降解效果的影响。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

苯胺、过硫酸氢钾(PMS)、过氧化氢、四氧化三钴、盐酸、乙醇、橙黄 G(OG)、苯酚等均购自国药集团化学试剂有限公司，所有药品规格均为分析纯级。

### 2.2. 样品的制备

称取一定量的四氧化三钴，溶于 5 mL 浓盐酸中，加入 30 mL 去离子水，搅拌均匀后加入 1 mL 苯胺，之后滴加 2 mL 双氧水(30%)，置于  $4^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$  条件下反应 24 h，离心分离沉淀，用乙醇和去离子水洗涤三次得到墨绿色固体。取出一定量此前驱体在  $\text{N}_2$  氛围下，以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $800^\circ\text{C}$  煅烧 1 h，得到 Co-NC 材料。

### 2.3. 样品的表征

催化剂物相结构采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定(Bruker 公司, 型号 D8)。样品形貌和粒径采用扫描电子显微镜(SEM) (日本电子株式会社, 型号 JSM5510LV)观察。

### 2.4. 催化性能测试

称取一定量催化剂到有 50 mL 25 mg/L 污染物(如 OG、苯酚)溶液的两口烧瓶中, 在 25°C 水浴、600 rpm 条件下预吸附 30 min, 然后加入一定量的 PMS, 于不同时刻取样通过 0.22 μm 滤膜过滤后, 所用紫外-可见分光光度计为 UV-6100 (上海美谱达仪器有限公司), OG 检测波长分别为 475 nm。

苯酚采用高效液相色谱检测(Thermo scientific 公司, 型号: UltiMate 3000), 苯酚检测条件[17]为: 流动相为 V (H<sub>2</sub>O): V (甲醇) = 40:60, 流速: 0.8 mL/min, 检测波长: 271 nm, 柱温: 30°C, 进样量: 20 μL, 色谱柱规格: C18, 5 μm Analytical 4.6 × 150 mm。

### 2.5. 钴掺杂碳材料催化降解苯酚的循环使用性能

对反应后的溶液离心分离收集固体(5000 rpm 离心 5 min), 对材料进行简单洗涤后烘干, 按照 1.4 催化性能测试进行循环使用性能测试。

### 2.6. 污染物脱除率测定方法

通过吸光度值得出剩余污染物溶液的浓度并计算污染物脱色率或脱除率, 按式(1)计算溶液的脱除率, 本文也用  $C/C_0$  表示污染物去除率。

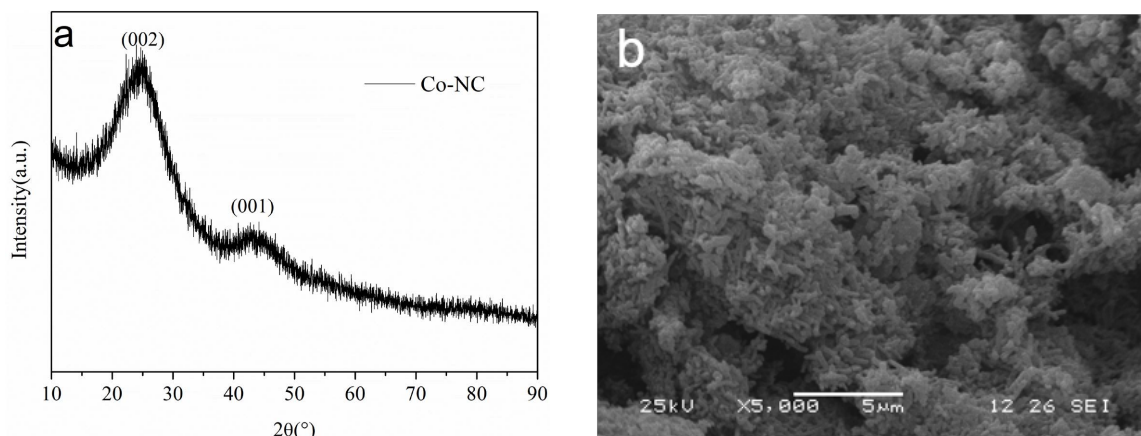
$$\text{脱除率}(\text{removal efficiency}) = (C_0 - C) / C_0 * 100\% \quad (1)$$

式中  $C_0$  和  $C$  分别为污染物的初始和残余浓度值(mg/L)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 材料的表征分析

Co 掺杂碳材料的表征如图 1 所示, 图 1(a)是材料的 XRD, 可以看到分别有两个宽峰, 可以归属为类石墨结构的(002)和(001)晶面衍射峰, 从 XRD 可以看出材料的石墨化程度不高, 主要是无定型碳。图 1(b)为材料的 SEM, 可以看出材料的整体形貌为无规则的棒状。



**Figure 1.** XRD (a) of Co-NC materials, SEM (b) of Co-NC materials  
**图 1.** Co-NC 材料的 XRD (a), Co-NC 材料的 SEM(b)

### 3.2. 不同钴添加量对 Co-NC 催化降解性能的影响

选择阴离子染料 OG 作为模拟有机废水, 考察不同钴添加量合成的 Co-NCn ( $n = 0.01 \text{ g}$ 、 $0.03 \text{ g}$ 、 $0.05 \text{ g}$ 、 $0.07 \text{ g}$ ) 材料活化 PMS 的催化降解活性, 实验结果如图 2 所示, 当钴添加量为  $0.01 \text{ g}$  和  $0.03 \text{ g}$  时, Co-NCn 材料的催化 PMS 的能力有限,  $20 \text{ min}$  只能降解  $50\% \sim 60\%$  的 OG ( $25 \text{ mg/L}$ ), 循环三次没有明显活性损失。但随着钴添加量的增加, Co-NCn 材料活化 PMS 降解 OG 的去除率不断增加, 在添加量为  $0.05 \text{ g}$  时, Co-NC  $0.05$  材料可以催化 PMS 在  $20 \text{ min}$  内完全降解  $25 \text{ mg/L}$  的 OG, 且循环使用三次没有明显活性损失。

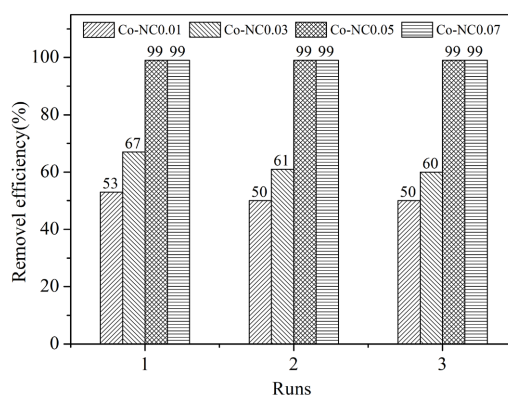


Figure 2. Effect of cobalt addition on degradation performance

图 2. 钴添加量对降解性能的影响

合成材料体系中的钴离子可以和聚苯胺中的氮原子配位, 得到负载钴的聚苯胺, 高温碳化后得到的 Co 掺杂碳材料, 碳材料原有的理化性质发生改变, 增加了新的活性位点, 从而提高了材料的催化性能。但是在添加量达到一定后, 持续添加不会进一步提高降解性能, 可能是因为碳材料掺杂金属已经达到饱和, 进一步添加也未能形成新的活性位点。

### 3.3. 催化性能测试

本节选择苯酚作为模型有机污染物, 考察 Co 掺杂碳材料催化 PMS 的催化降解活性。30 min 内, 单独 PMS 不能降解苯酚。只加入 Co 掺杂碳材料, 30 min 内达到吸附平衡, 吸附率为 6%。当同时加入 Co 掺杂碳材料和 PMS 时, 30 min 内苯酚降解率达到 99% 以上, 证明 Co 掺杂碳材料的加入, 促进 PMS 的活化分解, 产生大量的强氧化性自由基, 从而有效降解水中苯酚(图 3)。

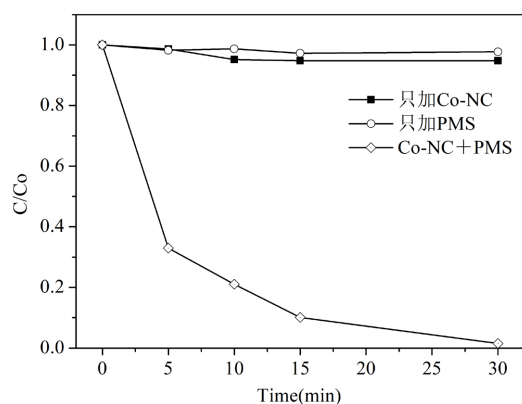


Figure 3. Co-NC catalyzed the degradation of phenol

图 3. Co-NC 催化降解苯酚

### 3.4. PMS 浓度对降解性能的影响

在室温, pH = 7.0 条件下, 控制苯酚初始浓度不变(25 mg/L), 改变 PMS 添加量, 探究对 PMS 和 Co 掺杂碳材料对降解效果的影响。结果如图 4 所示, 当 PMS 和苯酚的物质的量比值为 4:1 时, 30 min 苯酚降解率为 30%; 当 PMS 与苯酚物质的量比从 12:1 增加到 30:1 时, 苯酚的降解率有所提高, 降解率从 40% 增加到 99%, 当继续增大至 50:1 时, 苯酚降解率反而降低。这可能是因为 PMS 过量从而产生了过量的硫酸根自由基, 并发生淬灭反应, 使得硫酸根自由基有效浓度降低, 导致苯酚降解效果降低。

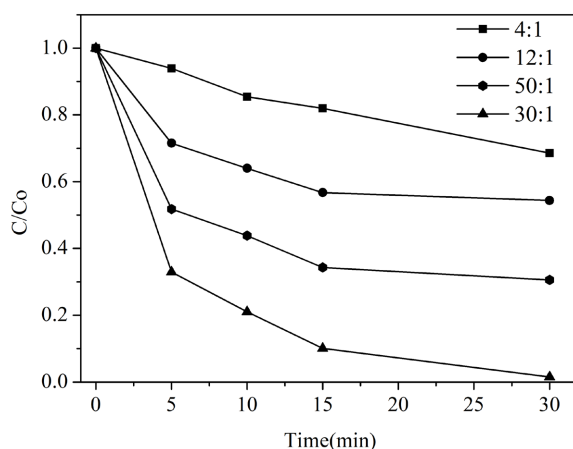


Figure 4. Effect of PMS concentration on degradation performance  
图 4. PMS 浓度对降解性能的影响

### 3.5. 催化剂添加量对降解性能的影响

在室温, pH = 7.0 条件下, 控制苯酚初始浓度不变(25 mg/L), 改变催化剂投加量对苯酚降解效果的影响如图 5 所示。在 Co 掺杂碳材料投加量为 10 mg 时, 30 min 内苯酚降解率为 60%, 当投加量增加到 25 mg 时, 苯酚降解率达到 99%; 当进一步提高改性碳材料投加量至 40 mg, 苯酚降解效果并没有进一步提高, 可能是因为低浓度下, Co 掺杂碳材料的增加, 能提供更多的活性位点, 使得 PMS 活化分解效果显著提升, 从而使得苯酚降解效果增加。当过量的 Co 掺杂碳材料被加入时, 短时间会产生大量自由基, 导致自由基之间相互淬灭, 导致苯酚降解效果不会进一步提升。

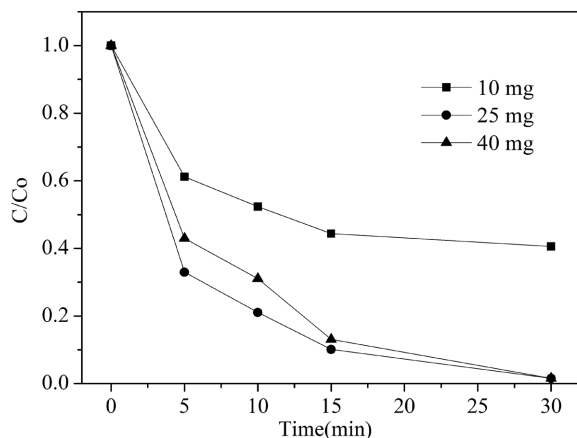


Figure 5. Effect of catalyst addition on degradation performance  
图 5. 催化剂添加量对降解性能的影响

### 3.6. 溶液初始 pH 对降解性能的影响

溶液初始 pH 对苯酚降解效果的影响如图 6 所示。当溶液 pH = 7.0 时, 30 min 苯酚降解率为 99%; 当 pH = 5.0 时, 苯酚降解率为 65%; 当 pH = 9.0 时, 苯酚降解率为 60%, 而 pH = 11.0 时, 苯酚降解率下降至 50%。实验结果表明, 在中性环境下降解效果最好, pH 值得增大或减小都会在一定程度上影响苯酚的降解效果。pH 在 3~6 时, 反应体系中是以  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和为主, 在酸性和中性环境中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的含量和反应速率都要高于碱性环境, 并且 pH 在 9~11 时共存  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  还会相互反应, 减少体系中自由基的有效浓度, 导致降解效果降低。

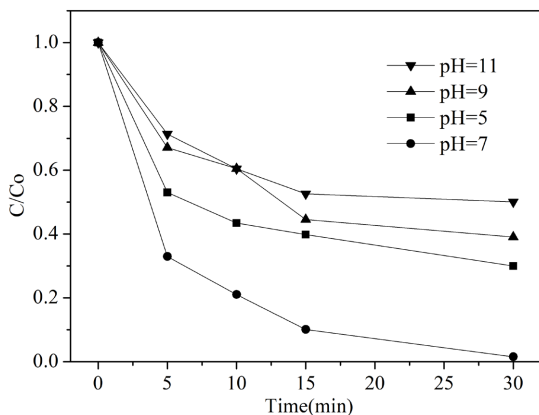


Figure 6. Effect of initial pH of solution on degradation performance  
图 6. 溶液初始 pH 对降解性能的影响

### 3.7. 材料的循环性能

由于 Co 掺杂碳材料对催化降解苯酚的优异性能, 以苯酚为目标污染物考察了 Co 掺杂碳材料的循环使用性能, 如图 7 所示, 经过 5 次循环使用, 钴改性碳材料催化降解性能基本保持不变, 在循环第四次和第五次时催化活性有所降低, 第四次循环降解率为 93%, 第五次循环降解率为 90%。

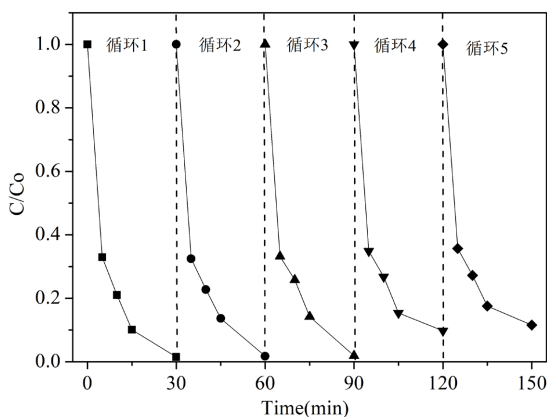


Figure 7. Cyclic performance of catalyst  
图 7. 催化剂的循环性能

## 4. 结论

利用类芬顿反应, 以苯胺为原料、 $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂原位合成 Co 掺杂碳基环境材料, 系统探究 Co 掺杂



材料活化 PMS 降解苯酚的性能。

Co 掺杂量为 0.1 mmol, 合成的 Co 掺杂材料活化 PMS 效果最好; 当 Co 掺杂碳材料投加量为 25 mg、PMS 与苯酚的物质的量比值为 30:1、pH = 7.0、30 min 内可以完全降解苯酚; 材料重复使用 5 次, 性能有所下降, 在循环使用第五次时, 30 min 内对苯酚的降解率为 90%。

## 参考文献

- [1] Wang, C., Zhao, J., Chen, C., *et al.* (2021) Catalytic Activation of PS/PMS over Fe-Co Bimetallic Oxides for Phenol Oxidation under Alkaline Conditions. *Applied Surface Science*, **562**, 150134-150143. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150134>
- [2] Zhao, C., Zhong, S., Li, C., *et al.* (2020) Property and Mechanism of Phenol Degradation by Biochar Activated Persulfate. *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 601-609. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.089>
- [3] Li, X., Min, X., Hu, X., *et al.* (2021) *In-Situ* Synthesis of Highly Dispersed Cu-Cu<sub>x</sub>O Nanoparticles on Porous Carbon for the Enhanced Persulfate Activation for Phenol Degradation. *Separation and Purification Technology*, **276**, 276-289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119260>
- [4] Cui, Y., Zeng, Z., Zheng, J., *et al.* (2021) Efficient Photodegradation of Phenol Assisted by Persulfate under Visible Light Irradiation via a Nitrogen-Doped Titanium-Carbon Composite. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **15**, 1125-1133. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2012-z>
- [5] Zang, S.-Y., Wang, H.-B., Ma, X.-C., *et al.* (2019) One-Step Synthesis of Zerovalent-Iron-Biochar Composites to Activate Persulfate for Phenol Degradation. *Water Science and Technology*, **80**, 1851-1860. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.001>
- [6] Oh, W.-D., Dong, Z. and Lim, T.-T. (2016) Generation of Sulfate Radical through Heterogeneous Catalysis for Organic Contaminants Removal: Current Development, Challenges and Prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, **194**, 169-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- [7] Waclawek, S., Lutze, H.V., Grübel, K., *et al.* (2017) Chemistry of Persulfates in Water and Wastewater Treatment: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 44-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>
- [8] Lu, X., Shao, Y., Gao, N., *et al.* (2018) Investigation of Clofibric Acid Removal by UV/Persulfate and UV/Chlorine Processes: Kinetics and Formation of Disinfection Byproducts during Subsequent chlor(am) Ination. *Chemical Engineering Journal*, **331**, 364-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.117>
- [9] Bhat, A.P. and Gogate, P.R. (2021) Degradation of Nitrogen-Containing Hazardous Compounds Using Advanced Oxidation Processes: A Review on Aliphatic and Aromatic Amines, Dyes, and Pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, **403**, 123657-123756. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123657>
- [10] Hu, P. and Long, M. (2016) Cobalt-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation: A Review on Heterogeneous Catalysts and Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 103-117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>
- [11] Yao, J., Gao, M., Guo, X., *et al.* (2019) Enhanced Degradation Performance of Bisphenol M Using Peroxymonosulfate Activated by Zero-Valent Iron in Aqueous Solution: Kinetic Study and Product Identification. *Chemosphere*, **221**, 314-323. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.036>
- [12] Yuan, R., Hu, L., Yu, P., *et al.* (2018) Nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Grown on Nickel Foam: An Efficient and Readily Recyclable 3D Catalyst for Heterogeneous Peroxymonosulfate Activation. *Chemosphere*, **198**, 204-215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.135>
- [13] Lu, K., Min, Z., Qin, J., *et al.* (2021) Preparation of Nitrogen Self-Doped Hierarchical Porous Carbon with Rapid-Freezing Support for Cooperative Adsorption and Catalytic Oxidation of Persulfate. *Science of the Total Environment*, **752**, 142282-142292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142282>
- [14] Duan, X., Sun, H., Ao, Z., *et al.* (2016) Unveiling the Active Sites of Graphene-Catalyzed Peroxymonosulfate Activation. *Carbon*, **107**, 371-378. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.016>
- [15] Forouzesh, M., Ebadi, A. and Aghaeinejad-Meybodi, A. (2019) Degradation of Metronidazole Antibiotic in Aqueous Medium Using Activated Carbon as a Persulfate Activator. *Separation and Purification Technology*, **210**, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.066>
- [16] Liu, B., Guo, W., Wang, H., *et al.* (2020) B-Doped Graphitic Porous Biochar with Enhanced Surface Affinity and Electron Transfer for Efficient Peroxydisulfate Activation. *Chemical Engineering Journal*, **396**, 125119-125161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125119>
- [17] Huang, X., Su, M., Zhou, J., *et al.* (2017) Novel Activation of Persulfate by Its Intercalation into Mg/Al-Layered Double Hydroxide: Enhancement of Non-Radical Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **328**, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.067>