

三聚氰胺辅助热解制备Fe-NC-C催化剂及其活化PMS降解磺胺醋酐

尹亚琦¹, 杨坤懿², 冯 丹^{1,2}

¹伊犁师范大学化学化工学院, 新疆生物质资源清洁转化与高值利用重点实验室, 新疆 伊宁

²伊犁师范大学资源与环境学院, 新疆污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆 伊宁

收稿日期: 2026年6月21日; 录用日期: 2026年7月21日; 发布日期: 2026年7月29日

摘 要

采用三聚氰胺辅助热解策略, 以Fe掺杂ZIF-8为前驱体制备了Fe单原子催化剂(Fe-NC-C), 用于过一硫酸盐(PMS)活化降解磺胺类抗生素。通过XRD、TEM/HAADF-STEM、XAFS等表征证实, 三聚氰胺的引入将Fe保留率从0.085 wt%提升至0.156 wt%, 并构建了微孔-介孔分级结构(孔容0.49 cm³/g)。Fe-NC-C/PMS体系10 min内对磺胺醋酐(SA)去除率达83.2%, 反应速率常数(0.30 min⁻¹)为直接热解样品(Fe-NC)的2.0倍。猝灭实验与电子自旋波谱分析表明体系以 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主要活性物种。该研究为ZIF-8衍生碳基单原子催化剂的制备提供了优化策略。

关键词

单原子催化剂, 过一硫酸盐, 高级氧化, ZIF-8, 磺胺类抗生素

Melamine-Assisted Pyrolysis Preparation of Fe-NC-C Catalyst for PMS Activation to Degrade Sulfacetamide

Yaqi Yin¹, Kunyi Yang², Dan Feng^{1,2}

¹Xinjiang Key Laboratory of Clean Conversion and High Value Utilization of Biomass Resources, School of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining Xinjiang

²Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, School of Resources and Environment, Yili Normal University, Yining Xinjiang

Received: June 21, 2026; accepted: July 21, 2026; published: July 29, 2026

文章引用: 尹亚琦, 杨坤懿, 冯丹. 三聚氰胺辅助热解制备 Fe-NC-C 催化剂及其活化 PMS 降解磺胺醋酐[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 192-203. DOI: 10.12677/ms.2026.167167

Abstract

A Fe single-atom catalyst (Fe-NC-C) was prepared via melamine-assisted pyrolysis of Fe-doped ZIF-8 for peroxymonosulfate (PMS) activation to degrade sulfonamide antibiotics. Characterizations by XRD, TEM/HAADF-STEM, XPS, and XAFS confirmed that melamine introduction increased Fe retention from 0.085 wt% to 0.156 wt% and constructed a hierarchical micro-mesoporous structure (pore volume 0.49 cm³/g). The Fe-NC-C/PMS system achieved 83.2% sulfacetamide (SA) removal within 10 min, with a reaction rate constant (0.30 min⁻¹) 2.0 times that of directly pyrolyzed Fe-NC. Quenching experiments and ESR analysis identified $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ as the dominant reactive species. This study provides an optimization strategy for preparing ZIF-8-derived carbon-based single-atom catalysts.

Keywords

Single-Atom Catalyst, Peroxymonosulfate, Advanced Oxidation, ZIF-8, Sulfonamide Antibiotics

Copyright © 2026 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

磺胺类抗生素作为一类广泛使用的抗菌药物,因其在水环境中持久残留且难以被传统生物处理工艺有效去除,已成为当前水污染治理的重点对象[1]-[3]。高级氧化工艺(Advanced Oxidation Processes, AOPs)通过产生活性氧物种(Reactive Oxygen Species, ROS)可实现有机污染物的快速矿化,其中 PMS 活化因具有氧化能力强、适用 pH 范围广等优势而受到广泛关注[4]-[6]。

单原子铁催化剂(Fe-SACs)凭借 100%的原子利用率和可调控的配位环境,在 PMS 活化领域展现出优异的应用潜力[7] [8]。ZIF-8 衍生的 Fe-N-C 材料因具有高比表面积和丰富的氮活性位点,被认为是构筑 Fe 单原子位点的理想载体[9]-[11]。然而,直接热解 ZIF-8 前驱体制备的催化剂存在以下固有缺陷: 1) 高温下 Fe 物种易挥发流失; 2) 产物以微孔为主,传质阻力大; 3) Fe-N_x 配位结构在高温下易坍塌[12]-[14]。

三聚氰胺(C₃H₆N₆)作为富氮化合物(氮含量 66.7%),在高温热解过程中可发挥双重功能:一方面作为二次氮源,通过“锁定氮”效应稳定 Fe-N_x 配位结构;另一方面作为造孔剂,通过分解释放 NH₃、CO₂ 等气体对碳骨架进行刻蚀,构建分级多孔结构。基于此,本研究系统考察了三聚氰胺辅助热解对 ZIF-8 衍生 Fe-N-C 催化剂结构及 PMS 活化性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂与材料

六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O, AR)、六水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O, AR)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂, AR)、三聚氰胺(C₃H₆N₆, AR)、过一硫酸氢钾复合盐(2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄, PMS, AR)、甲醇(CH₃OH, AR)、叔丁醇(TBA, AR)、L-组氨酸(L-His, AR)、对苯醌(p-BQ, AR); 实验用水为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ·cm)。

2.2. Fe 单原子催化剂的制备

1) Fe-ZIF-8 前驱体的合成

采用室温共沉淀法制备 Fe 掺杂 ZIF-8。将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.0229 g)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.0458 g) 溶解于 40 mL 甲醇中, 记为溶液 A。将 2-甲基咪唑(2.997 g)溶解于 70 mL 甲醇中, 记为溶液 B。在室温搅拌下将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中, 持续搅拌 24 h, 沉淀 5 个小时。所得沉淀经高速离心分离(8000 rpm, 5 min), 用甲醇洗涤 3 次, 在 60°C 的真空烘箱中干燥 12 h, 得到 Fe-ZIF-8 前驱体。

2) Fe-NC 催化剂的制备

将 Fe-ZIF-8 前驱体置于管式炉中, 在氩气(Ar)氛围下以 5°C/min 的升温速率加热至 550°C, 保温 1 h; 随后, 以每分钟 10°C 的坡度提升至 900°C, 保温 2.5 h, 自然冷却至室温后, 所得黑色粉末细磨并储存记为 Fe-NC。

3) Fe-NC-C 催化剂的制备

将 1.0 g Fe-ZIF-8 前驱体和 1.0 g 三聚氰胺放入玛瑙研钵中, 彻底研磨 15 min 以形成均匀混合物, 所得粉末被转移到管式炉中, 在 Ar 氛围下以 5°C/min 升温至 550°C, 保温 1 h; 随后, 温度以 10°C/min 的坡度提升至 900°C, 并维持了 2.5 h。经过自然冷却至室温后, 获得的黑色粉末被细磨并储存以备使用, 所得样品记为 Fe-NC-C。

2.3. 催化降解实验

所有催化降解实验均在 100 mL 玻璃烧杯中进行, 反应温度控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 磁力搅拌转速为 500 rpm。

1) 降解实验

将 40 mg 催化剂加入 100 mL 初始浓度为 20 mg/L 的 SA 水溶液中。避光搅拌 15 min 以达到吸附-解吸平衡, 记为 $t = 0$ 时刻。随后加入 25 mg PMS 引发反应, 于指定时间间隔(0、0.5、1、2、3、5、10 min)取样 1.5 mL, 立即经 0.45 μm 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤, 滤液收集于样品瓶中以终止反应。采用紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-2600, 日本)在 258 nm 处测定 SA 残留浓度。

2) 活性物种鉴定

通过自由基猝灭实验鉴定主要活性物种。分别向反应体系中加入甲醇(MeOH , $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 猝灭剂, 终浓度 50~500 mM)、叔丁醇(TBA, $\cdot\text{OH}$ 选择性猝灭剂, 浓度 50~500 mM)、对苯醌(p-BQ, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 猝灭剂, 浓度 0.05~0.15 mM)、L-组氨酸(L-His, $^1\text{O}_2$ 猝灭剂, 浓度 0.05~0.15 mM)和乙二胺四乙酸(EDTA, 络合溶解性 Fe 离子, 浓度 0.05~0.15 mM)。

采用电子自旋共振(ESR)波谱直接捕获活性物种。使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, 终浓度 100 mM)捕获 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$; 使用 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP, 终浓度 50 mM)捕获 $^1\text{O}_2$ 。ESR 测试参数: 中心磁场 3510 G, 扫宽 100 G, 微波功率 20 mW, 调制频率 100 kHz。

3) 数据处理

SA 降解效率(η)按公式(1)计算:

$$\eta(\%) = C_t/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别代表吸附平衡时间和反应时间为 t 时的 SA 浓度。

在 Cat/PMS 体系中, SA 的降解过程遵循准一级动力学模型拟合。由于降解速率较快(必要时), 反应速率常数(k , min^{-1})通过初始速率法(取前 3 个数据点的线性部分), 根据公式(2)确定:

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

为定量不同活性氧物种(ROS)的贡献(λ), 进行了猝灭实验。特定活性氧物种(ROS)的贡献通过公式(3)估算:

$$\lambda_{\text{ROS}}(\%) = (k_0 - k_{\text{quenched}})/k_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中, k_0 和 k_{quenched} 分别为未添加和添加特定捕获剂(TBA 捕获 $\cdot\text{OH}$ 、MeOH 捕获 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、L-His 捕获 $^1\text{O}_2$ 、p-BQ 捕获 $\text{O}_2^{\cdot-}$)时获得的速率常数。

净矿化效率(M , %)基于不可吹扫有机碳(NPOC)测定值进行评估, 以专门评价催化氧化能力:

$$M(\%) = (\text{NPOC}_0 - \text{NPOC}_t) / \text{NPOC}_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: NPOC_0 ——吸附-脱附平衡 15 min 后测得的有机碳浓度; NPOC_t ——降解时间 t 时的数值。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂结构表征

扫描电子显微镜(SEM)显示, Fe-ZIF-8 前驱体呈典型菱形十二面体结构; 热解后, Fe-NC-C 仍保持该形貌, 但表面变得粗糙多孔(图 1(a)、图 1(b)) [15]-[17]。高分辨透射电子显微镜 HR-TEM 图像显示, 碳结构中存在丰富的微孔(图 1(c)、图 1(d))。球差校正 HAADF-STEM 证实, Fe 以孤立亮点形式均匀分散, 无纳米颗粒或团簇(图 1(e))。EDS 元素分布显示, Fe、C、N 元素均匀分布(图 1(f)~(i))。

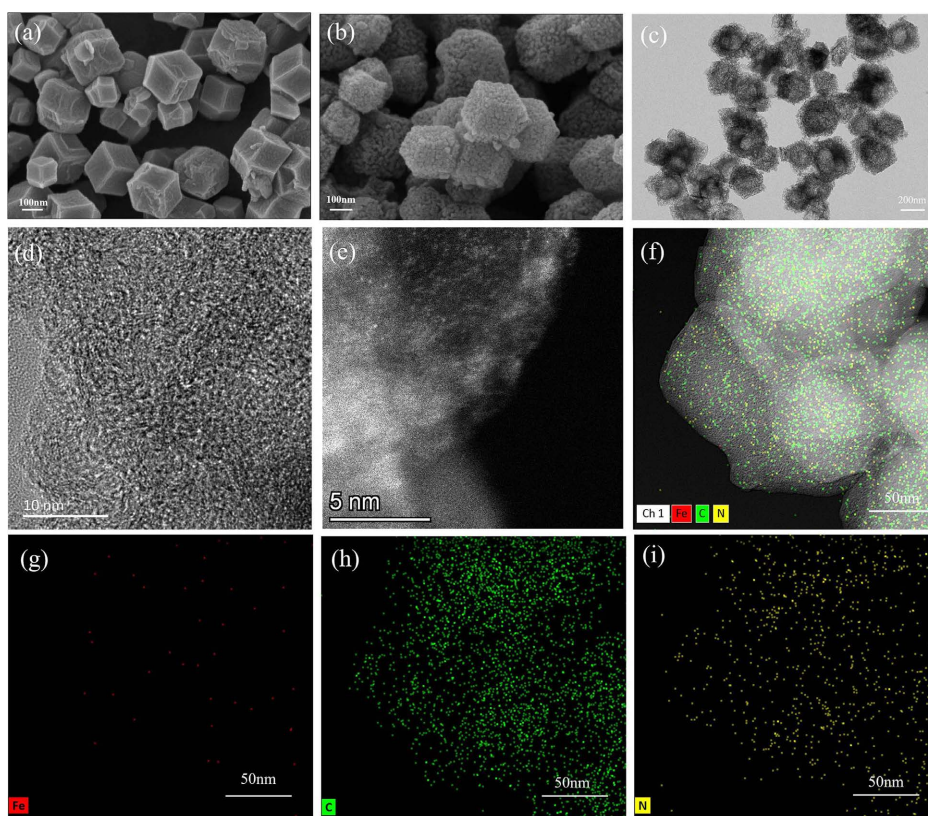


Figure 1. (a) SEM image of Fe-ZIF-8; (b) SEM image of Fe-NC-C; (c) TEM image of Fe-NC-C; (d) (e) HR-TEM and aberration-corrected HAADF-STEM images showing the catalyst morphology and atomically dispersed Fe sites; (f)~(i) EDS elemental mapping images demonstrating the uniform distribution of Fe, C, and N elements

图 1. (a) Fe-ZIF-8 的 SEM 图像; (b) Fe-NC-C 的 SEM 图像; (c) Fe-NC-C 的 TEM 图像; (d) (e) HR-TEM 和球差校正 HAADF-STEM 图像展示了催化剂形貌及原子级分散的 Fe 位点; (f)~(i) EDS 元素分布图显示 Fe、C、N 元素的均匀分布

图 2 展示了 Fe-ZIF-8 前驱体及其衍生催化剂的 XRD 图谱[18]。Fe-ZIF-8 前驱体在 $2\theta = 7.3^\circ$ 、 10.4° 、 12.7° 、 14.7° 和 16.4° 处呈现典型的 ZIF-8 特征衍射峰, 对应(011)、(002)、(112)、(022)和(013)晶面, 表明

Fe^{3+} 的成功掺杂未破坏 ZIF-8 的晶体结构。图 2(b)中 NC、NC-C、Fe-NC 和 Fe-NC-C 的 XRD 图谱均表现出典型的无定形碳特征,仅在约 26° 和 44° 处出现两个宽化的衍射包,分别对应于石墨碳的(002)和(100)晶面,说明 ZIF-8 骨架已完全转化为氮掺杂碳材料。且未检测到金属铁或其氧化物的特征衍射峰,暗示铁物种可能以原子级分散的单原子形式存在。值得注意的是,Fe-NC-C 相较于 Fe-NC 表现出略高的衍射峰强度,表明三聚氰胺后处理有助于提升碳结构的结晶有序性。

不同热解温度样品的 XRD 分析显示(图 2(c)), Fe-NC-C-700 $^\circ\text{C}$ 样品中出现了明显的尖锐衍射峰,这些峰可归属于未完全分解的 ZnO 或残余的含锌物相;随着温度升高至 800 $^\circ\text{C}$ 及以上,这些杂质峰完全消失,同时(002)峰逐渐变得尖锐,表明碳结构的石墨化程度随温度升高而增强。

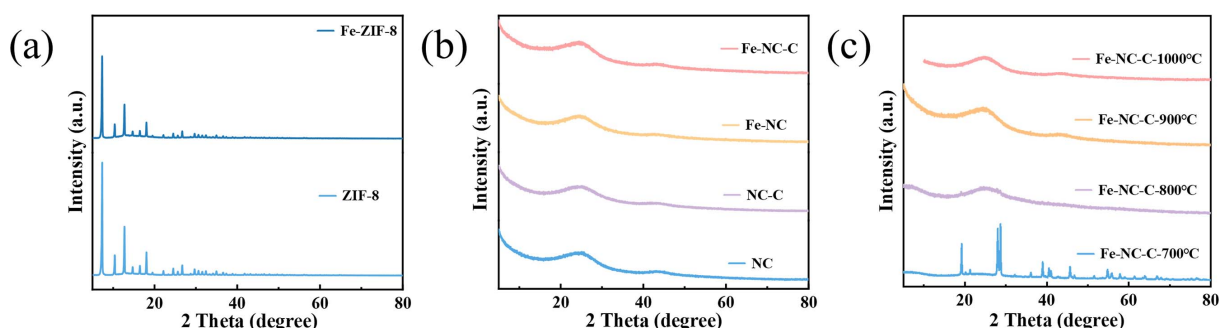


Figure 2. (a) XRD patterns of ZIF-8 and Fe-ZIF-8; (b) XRD patterns of NC, NC-C, Fe-NC, and Fe-NC-C; (c) XRD patterns of Fe-NC-C materials prepared at different calcination temperatures

图 2. (a) ZIF-8 和 Fe-ZIF-8 的 XRD 图谱; (b) NC、NC-C、Fe-NC 和 Fe-NC-C 的 XRD 图谱; (c) 不同煅烧温度下制备的 Fe-NC-C 材料的 XRD 图谱

氮气吸附-脱附分析表明, Fe-NC 呈现典型 I 型等温线,以微孔为主, BET 比表面积 859.75 m^2/g , 总孔容 0.10 cm^3/g 。Fe-NC-C 呈现 I/II 型复合等温线,在 $P/P_0 = 0.4 \sim 0.9$ 区间出现明显回滞环,总孔容增至 0.49 cm^3/g (为 Fe-NC 的 4.9 倍),平均孔径从 0.47 nm 扩大至 4.78 nm,表明成功构建了微孔-介孔分级结构(图 3(a)、图 3(b))。

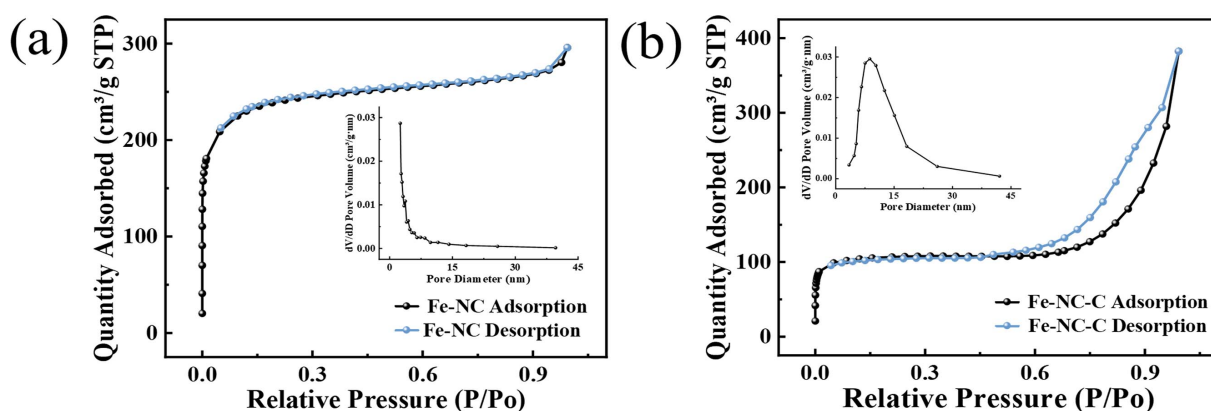


Figure 3. (a) (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of Fe-NC and Fe-NC-C

图 3. (a) (b) Fe-NC 和 Fe-NC-C 的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布图

同步辐射 X 射线吸收精细结构(XAFS)光谱深入探究了 Fe-NC-C 催化剂中铁物种的电子结构和局部配位环境[19]-[21]。

Fe K-edge XANES 光谱显示(图 4(a)), Fe-NC-C 的吸收边位置介于金属铁箔(Fe foil)和氧化铁(Fe_2O_3)参考样之间, 且更接近 FeO 或 FePc(酞菁铁), 暗示催化剂中铁的氧化态介于 0 和+3 之间, 主要以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的氧化形式存在。

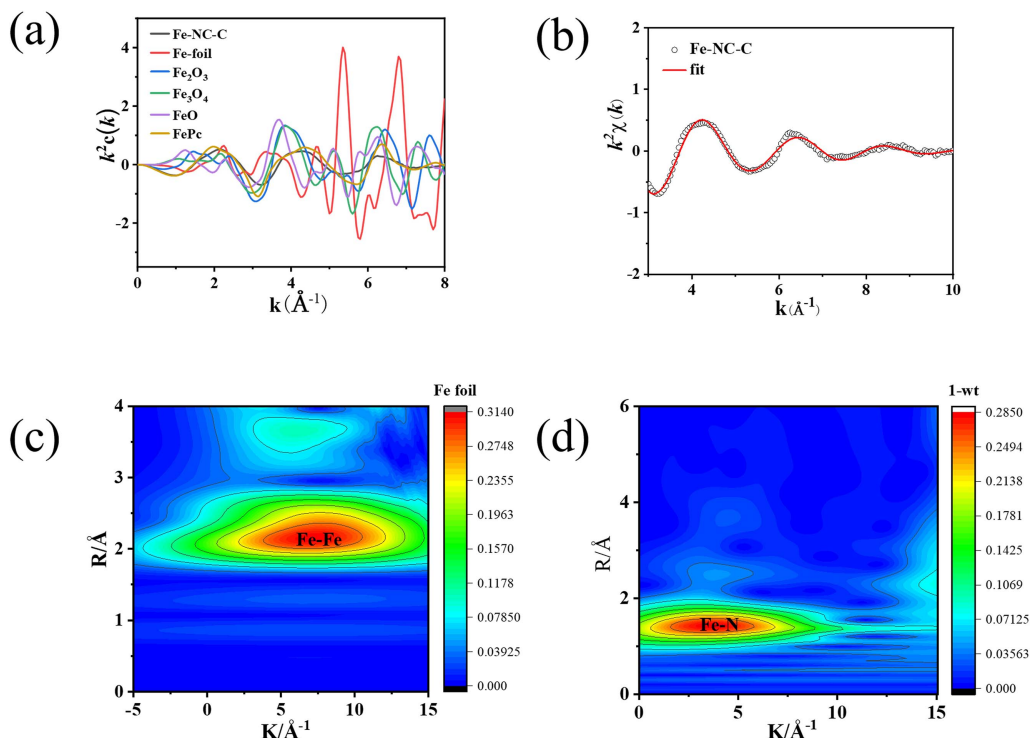


Figure 4. Synchrotron radiation XAFS characterization of Fe-NC-C catalyst and reference samples: (a) Fe K-edge XANES spectra; (b) EXAFS fitting curve for Fe-NC-C (open circles: experimental data; red solid line: fitted curve); (c) (d) Wavelet transform (WT-EXAFS) analysis: (c) Fe foil, (d) Fe-NC-C

图 4. Fe-NC-C 催化剂及参照样品的同步辐射 XAFS 分析: (a) Fe K-edge XANES 光谱; (b) Fe-NC-C 的 EXAFS 拟合曲线(实验数据: 空心圆; 拟合曲线: 红色实线); (c) (d) 小波变换(WT-EXAFS)分析: (c) Fe 箔, (d) Fe-NC-C

Fe-NC-C 在约 1.5 Å 处呈现一个明显的主峰, 经相位校正后对应于 Fe-N 配位键长, 且几乎观察不到位于 2.2 Å 附近的 Fe-Fe 金属键特征峰, 表明铁物种在碳基底上以原子级分散的单原子形式存在。定量拟合确定了 Fe-N 的配位数约为 4, 键长约 1.99 Å, 与 Fe-N_4 的配位构型相符(图 4(b))。

小波变换(WT-EXAFS)分析进一步从 k-R 二维空间证实了 Fe-NC-C 的配位特征: 其仅在低 k 值区域($k \approx 4 \sim 5 \text{ Å}^{-1}$)呈现单一强度最大点, 对应第一壳层 Fe-N 配位, 完全缺乏高 k 值区域的 Fe-Fe 散射信号, 与 FePc 的 WT 特征高度相似(图 4(c))。上述结果综合表明(图 4(d)), Fe-NC-C 催化剂中的铁以孤立的单原子形式均匀分散于氮掺杂碳基质中, 局部配位环境为 Fe-N_4 构型。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)定量测定了催化剂中的实际铁负载量。如图 5 所示, Fe-NC 的铁含量仅为 0.085 wt%, 而 Fe-NC-C 的铁含量显著增加至 0.1559 wt%。金属保留率提升 83.5%。这一结果表明, 三聚氰胺作为二次碳源。在热解过程中形成富氮氛围, 通过“锁定氮”有效抑制了高温热解过程中铁原子高温迁移挥发。

3.2. 催化性能评价

如图 6(a)和图 6(b)所示, 在单独存在 SA 或仅添加 PMS 的对照组中, 污染物浓度在 30 min 内几乎保

持不变;仅加入 Fe-NC-C 催化剂而不投加 PMS 的体系显示出一定的吸附去除效果(30 min 残留率约 60%),但吸附作用在 10 min 后即趋于饱和。相比之下,当 Fe-NC-C 与 PMS 共同存在时,体系展现出显著的协同催化活性,反应 10 min 内 SA 去除率即达到约 83.2%,准一级反应速率常数 $k = 0.30 \text{ min}^{-1}$ 。而直接热解的 Fe-NC k 值仅 0.15 min^{-1} ,无金属的 NC-C k 值仅 0.11 min^{-1} 。Fe-NC-C 的活性是 Fe-NC 的 2.0 倍,是 NC-C 的 2.7 倍。

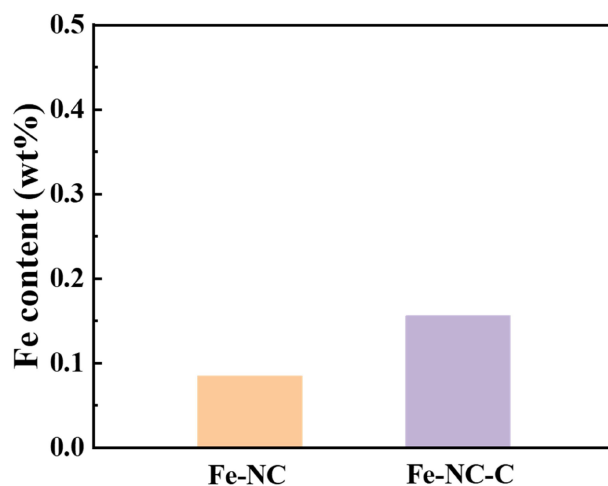


Figure 5. Actual iron loading in Fe-NC and Fe-NC-C catalysts

图 5. Fe-NC 和 Fe-NC-C 催化剂中的实际铁负载量

这一性能跃升源于三聚氰胺的三重协同作用: 1) 金属保留率提升 83%, 提供更多 Fe-N_4 活性中心; 2) 介孔结构(孔容 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$)强化传质, 降低内扩散阻力; 3) 石墨化程度提高优化电子传导, 加速 PMS 活化。

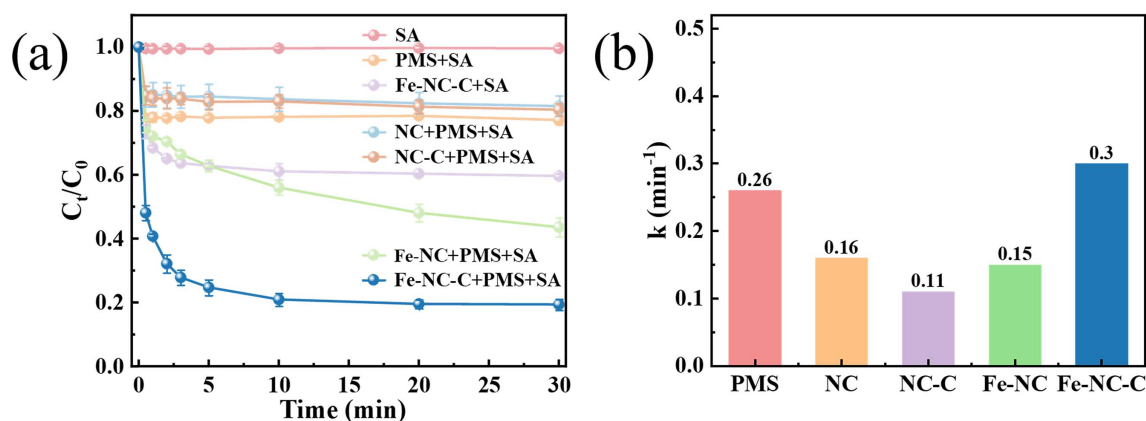


Figure 6. (a) Degradation of SA in various systems; (b) The calculated pseudo-first-order rate constants (k) (Reaction conditions: 20 mg/L SA, 40 mg/L catalyst, 25 mg/L PMS, and 25°C)

图 6. (a) 不同体系对磺胺醋酐的降解曲线; (b) 相应的伪一级反应速率常数(k) (反应条件: 磺胺醋酐浓度 20 mg/L, 催化剂投加量 40 mg/L, 过一硫酸盐浓度 25 mg/L, 反应温度 25°C)

此外,为进一步评估该催化性能,将 Fe-NC-C 与近期文献报道的先进 PMS 活化剂进行了对比(表 1)。尽管其体相金属负载量较低, FeNi-NC-C 仍展现出优异的速率常数(k) 0.300 min^{-1} 。该催化效率显著优于

多种参比催化剂, 如 $\text{Fe-N}_4\text{C}_{12}$ (0.226 min^{-1}) 和 FeCo-DAC (0.230 min^{-1}), 即使在更为保守的 PMS 投加量条件下亦然。

Table 1. Comparison of the catalytic performance of Fe-NC-C with recently reported activators for organic pollutants via PMS activation

表 1. FeNi-NC-C 与近期报道的 PMS 活化剂降解有机污染物的催化性能对比

Catalyst	Target	Cat. Dosage ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PMS (mM)	kobs (min^{-1})	Ref.
MnFe_2O_4	Phenol	0.40	0.50	0.224	[22]
$\text{Fe-N}_4\text{C}_{12}$	BPA	0.10	0.50	0.226	[23]
Co-C-600	SMX	0.10	0.40	0.071	[24]
FeCo-DAC	BPA	0.20	0.40	0.230	[25]
Fe-Mn DACs	2-CP	0.05	0.50	0.062	[26]
Fe-NC-C	SA	0.40	0.264	0.300	

3.3. 催化剂的循环稳定性与结构稳定性

通过循环稳定性测试及反应前后结构表征, 综合评估了 Fe-NC-C 催化剂的稳定性[27]。如图 7(a)所示, 催化剂在连续四次循环使用中均保持了一定的催化活性, 但降解效率呈现逐步下降趋势: 第一次循环中, 反应 10 min 后 SA 去除率可达 80%以上($C_t/C_0 \approx 0.17$), 至第四次循环时降解速率明显减缓, 最终残留率升高至约 45%。

XRD 和 FT-IR 对反应前后的催化剂进行了对比分析(图 7(b)、图 7(c)), 结果证实其碳骨架与表面化学组成保持稳定, 活性下降归因于中间体堵塞而非结构坍塌。ICP 检测显示, Fe 浸出量 $< 0.005 \text{ mg/L}$, 远低于排放标准。

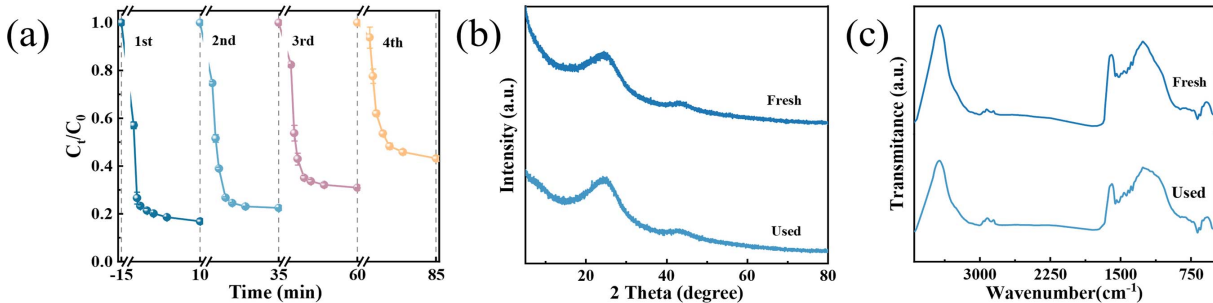


Figure 7. (a) Cycling performance; (b) XRD patterns; (c) FTIR spectra of the catalyst before (fresh) and after (used) catalytic reaction (Reaction conditions: 20 mg/L SA, 40 mg/L catalyst, 25 mg/L PMS, and 25°C)

图 7. (a) 催化剂循环稳定性测试; (b) 反应前后的 XRD 图谱; (c) 反应前后的 FTIR 光谱(反应条件: 磺胺醋酰浓度 20 mg/L, 催化剂投加量 40 mg/L, 过一硫酸盐浓度 25 mg/L, 反应温度 25°C)

4. Fe-NC-C 活化过一硫酸盐机理研究

4.1. 活性物种鉴定

通过自由基猝灭实验, 系统鉴别了 Fe-NC-C/PMS 体系降解 SA 过程中的主要活性物种及其相对贡献 [28]。

如图 8(a)所示, 当向反应体系中分别加入 500 mM 的甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)时, SA 的降解效率

受到显著抑制,反应 10 min 后残留率分别升高至约 65%和 70%,远高于未添加猝灭剂的对照组(约 20%)。由于 TBA 对 $\cdot\text{OH}$ 具有高度选择性,而对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的猝灭能力较弱,其显著的抑制效果主要证实了 $\cdot\text{OH}$ 的重要作用; MeOH 可同时有效猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 两者共同作用导致降解速率大幅下降(图 8(b)、图 8(c))。此外,对苯醌(p-BQ)的加入也观察到一定程度的抑制作用(残留率约 60%),且随着 p-BQ 浓度从 0.05 mM 增加至 0.15 mM,抑制效果逐渐增强(图 8(d)),表明超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)在该体系中也参与了污染物的氧化降解过程,但其贡献程度相对弱于 $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

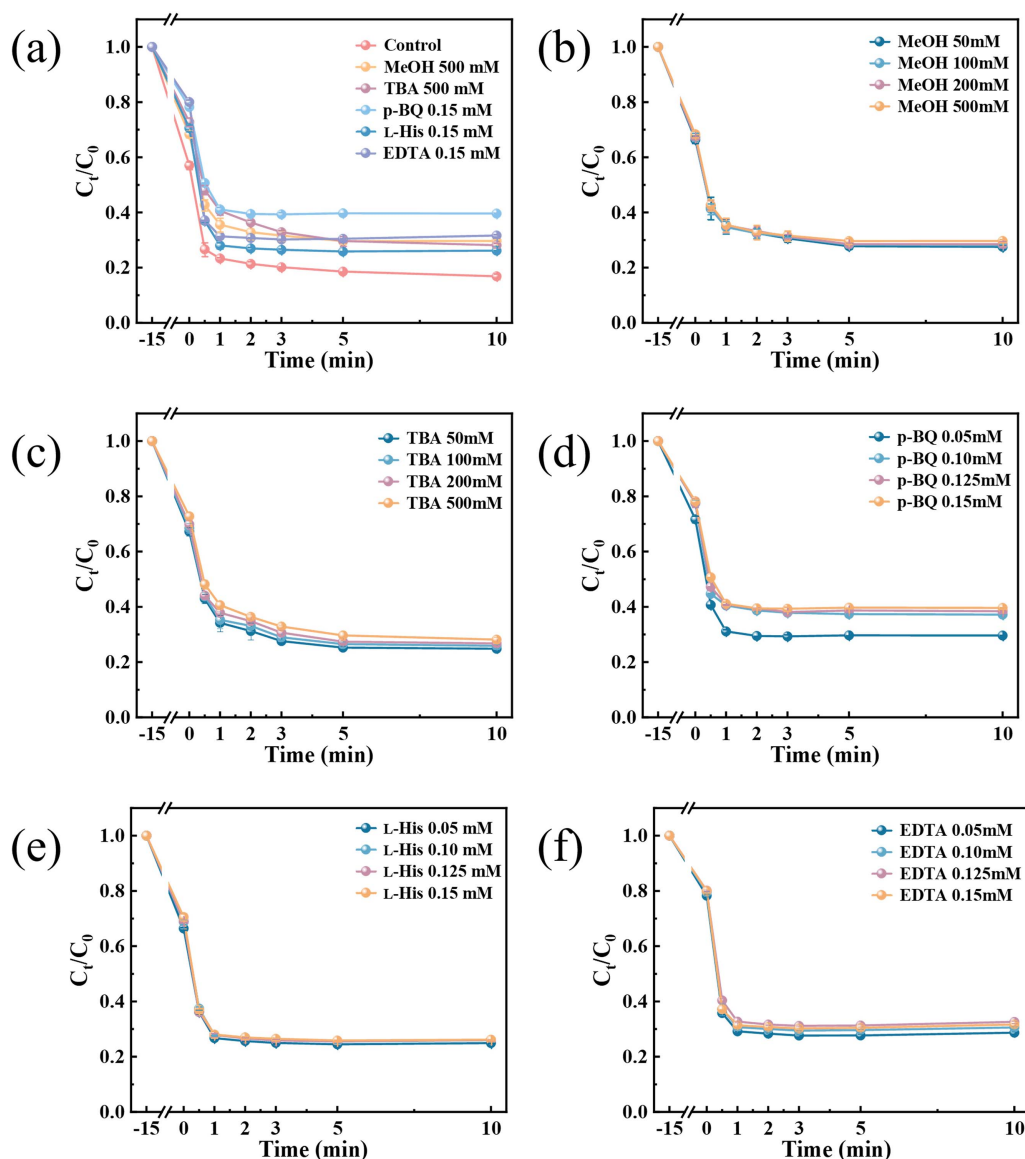


Figure 8. Reactive species quenching experiments: (a) Comparison of different scavengers, and effect of scavenger concentration on SA degradation: (b) MeOH, (c) TBA, (d) p-BQ, (e) L-His, (f) EDTA (Reaction conditions: 20 mg/L SA, 40 mg/L catalyst, 25 mg/L PMS, and 25°C)

图 8. 活性物种猝灭实验: (a) 不同猝灭剂对比: (b) MeOH 浓度, (c) TBA 浓度, (d) p-BQ 浓度, (e) L-His 浓度, (f) EDTA 浓度(反应条件: 磺胺醋酰浓度 20 mg/L, 催化剂投加量 40 mg/L, 过一硫酸盐浓度 25 mg/L, 反应温度 25°C)

相比之下, L-组氨酸和 EDTA 的猝灭实验结果揭示了其他机制的可忽略性。如图 8(e)所示, 在

0.05~0.15 mM 浓度范围内, L-His 对 SA 的降解曲线几乎无明显影响, 说明 $^1\text{O}_2$ 并非该体系中的主要活性氧化物种。类似地, 图 8(f) 中 EDTA 的浓度变化也未引起降解效率的显著改变, 这一现象排除了均相催化机制(即铁离子从催化剂表面溶出进入溶液并活化 PMS)的主导作用, 证实了 Fe-NC-C 催化剂主要通过非均相表面催化途径活化 PMS 产生活性自由基。

4.2. 过一硫酸盐活化机理

通过 ESR 光谱直接捕获活性自由基物种[29][30]。如图 9(a)所示, 当使用 DMPO 作为捕获剂时, Fe-NC-C/PMS 体系中观察到明显的六重峰信号(1:1:1:1:1:1)与 DMPO- O_2^- 加合物的标准谱图吻合, 证实了 O_2^- 的生成。图 9(b)中 DMPO 捕获实验显示, 存在强度较高的四重峰信号(峰强度比 1:2:2:1), 这是 DMPO- $\bullet\text{OH}$ 加合物的典型特征; 同时谱图中还观察到其他特征峰, 可归属为 DMPO- SO_4^- 加合物。

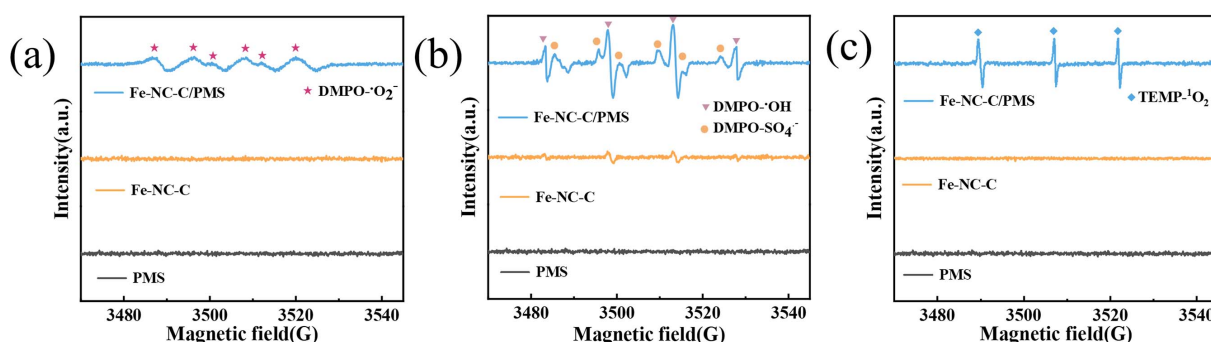


Figure 9. Electron spin resonance (ESR) spectra for detecting reactive species in the Fe-NC-C/PMS system: (a) DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) as spin trap for superoxide radicals (O_2^-); (b) DMPO for hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and sulfate radicals (SO_4^-); (c) TEMP (2,2,6,6-tetramethylpiperidine) for singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). Control groups include Fe-NC-C alone and PMS alone

图 9. Fe-NC-C/PMS 体系的电子自旋共振(ESR)光谱检测活性物种: (a) DMPO 捕获超氧自由基(O_2^-); (b) DMPO 捕获羟基自由基($\bullet\text{OH}$)和硫酸根自由基(SO_4^-); (c) TEMP 捕获单线态氧($^1\text{O}_2$)。对照组分别为单独催化剂(Fe-NC-C)和单独氧化剂(PMS)

此外, 图 9(c)中使用 TEMP 作为捕获剂检测 $^1\text{O}_2$, 结果显示 Fe-NC-C/PMS 体系中观察到 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物的特征三重峰信号(1:1:1), 说明 $^1\text{O}_2$ 在反应体系中也存在。

基于上述结构, Fe-NC-C 的 PMS 活化机理可归结为: 孤立的 Fe- N_4 位点通过 Fe(II)/Fe(III)氧化还原循环, 促进 PMS 的 O-O 键均裂, 生成高活性 $\bullet\text{OH}$ 和 SO_4^- 。三聚氰胺辅助热解通过优化孔结构和金属分散, 提升了活性位点密度, 从而提高了降解速率。

然而, 该体系仍遵循非选择性自由基路径, 在实际复杂水体中易受 HCO_3^- 等背景物质干扰, 且难以实现 PMS 分子 O-O 键的定向断裂。这揭示了单原子 Fe- N_4 位点的固有局限: 其相对简单的孤立电子结构难以支撑复杂的多电子转移过程, 无法精准调控 PMS 活化路径。

5. 结论

本研究以 Fe-ZIF-8 为前驱体, 利用三聚氰胺辅助热解策略成功制备了高分散 Fe-NC-C 单原子催化剂。该策略将 Fe 保留率提升 83.5%, 并构建了微孔-介孔分级结构(孔容 $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$)。Fe-NC-C/PMS 体系对磺胺醋酰表现出优异的降解活性(10 min 去除率 83.2%, $k = 0.30 \text{ min}^{-1}$), 是未添加三聚氰胺样品的 2.0 倍。体系以 $\bullet\text{OH}/\text{SO}_4^-$ 为主要活性物种, 遵循非均相表面催化机制, 且催化剂具有良好的结构稳定性。

基金项目

2025 人才发展基金科研创新平台人才团队计划(XJRCSWZTD2025-7)。

参考文献

- [1] 张薇薇, 姚锐, 陈璐, 等. 高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J]. 水污染及处理, 2018, 6(4): 159-164.
- [2] Zhang, C., Wang, Y., Tao, Y., Shi, Y., Wang, J., Ma, Z., *et al.* (2025) Ultrahigh Peroxymonosulfate Utilization over a Single-Atom Iron-N-C Catalyst for Efficient Fenton-Like Chemistry via Surface-Bound Reactive Complexes. *Small*, **21**, Article ID: 2501267. <https://doi.org/10.1002/sml.202501267>
- [3] Ma, J., Zhang, S., Shi, X., Dai, L., Liu, Z., Liu, X., *et al.* (2025) Highly Efficient Degradation of Bisphenol a by Peroxymonosulfate Activation Using Bamboo Kraft Lignin Single-Atom Catalyst. *Small*, **21**, Article ID: 2409803. <https://doi.org/10.1002/sml.202409803>
- [4] 苏晓渊, 成岳, 余宏伟, 等. 铁粉去除电镀废水中锌镉离子的反应动力学研究[J]. 水污染及处理, 2017, 5(4): 65-77.
- [5] Mazzucato, M. and Durante, C. (2021) How Determinant Is the Iron Precursor Ligand in Fe-N-C Single-Site Formation and Activity for Oxygen Reduction Reaction? *Electrochimica Acta*, **394**, Article ID: 139105. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139105>
- [6] Liu, Y., Zhang, C., Wang, X., Gao, Y., Zhang, X. and Wang, G. (2025) High-Efficiency and Sustainable Peroxymonosulfate Activation on Fe Single-Atom Catalyst through Incorporating Complementary S Species for Enhanced Water Decontamination. *Journal of Colloid and Interface Science*, **692**, Article ID: 137533. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137533>
- [7] 张运春. 生物炭在去除废水中重金属的应用现状[J]. 水污染及处理, 2017, 5(4): 78-85.
- [8] Song, W., Xiao, X., Wang, G., Dong, X. and Zhang, X. (2023) Highly Efficient Peroxymonosulfate Activation on Fe-N-C Catalyst via the Collaboration of Low-Coordinated Fe-N Structure and Fe Nanoparticles for Enhanced Organic Pollutant Degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **455**, Article ID: 131596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131596>
- [9] Wu, S., Yang, Z., Zhou, Z., Li, X., Lin, Y., Cheng, J.J., *et al.* (2023) Catalytic Activity and Reaction Mechanisms of Single-Atom Metals Anchored on Nitrogen-Doped Carbons for Peroxymonosulfate Activation. *Journal of Hazardous Materials*, **459**, Article ID: 132133. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132133>
- [10] Niu, L., Tang, Z., Lei, Q., Cai, Y., Wang, J., Hou, D., *et al.* (2024) Atomically Dispersed Fe-N₄ Sites in Activation of Peroxymonosulfate for Wastewater Purification: Mechanism of Non-Radical Pathways and Their Quantification. *Chemical Engineering Journal*, **499**, Article ID: 156163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156163>
- [11] 曹莹, 郭方峥. 高效厌氧反应器的优势及应用现状[J]. 水污染及处理, 2018, 6(4): 174-178.
- [12] 胡汪婷, 李雨芮. 曝气技术对城市黑臭水体的影响研究进展[J]. 水污染及处理, 2018, 6(4): 165-173.
- [13] 余端, 姜瑞, 蔡少武, 等. 一种含乙二醇废水的安全处置技术研究[J]. 水污染及处理, 2024, 12(4): 59-66.
- [14] Masnica, J.P., Sibte-e-Hassan, S., Potgieter-Vermaak, S., Regmi, Y.N., King, L.A. and Tosheva, L. (2023) ZIF-8-Derived Fe-C Catalysts: Relationship between Structure and Catalytic Activity toward the Oxygen Reduction Reaction. *Green Carbon*, **1**, 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.greenca.2023.11.001>
- [15] Fang, S., He, Y., Cao, X., Li, Y., Gu, L., Mao, W., *et al.* (2024) Noncovalent Hybridization of Fe Single-Atom with Biochar for Highly Efficient Peroxymonosulfate Activation: Built-In Electric Field-Driven Radical and Non-Radical Processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 112584. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112584>
- [16] Dai, J., Chu, A., Li, Z., Wan, J., Wang, Y., Cui, H., *et al.* (2026) Synergistic Fe-N₄ and Co-N₄ Sites in a Fe-Co Dual-Atom Catalyst Driving Efficient Peroxymonosulfate Activation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **388**, Article ID: 126528. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2026.126528>
- [17] Wang, Q., Wu, Y., Shan, Y. and Dong, W. (2025) Synergizing Surface-Bound Radicals with Singlet Oxygen to Expedite Emerging Organic Contaminant Degradation in Soil-Based Heterogeneous Surface Oxidation. *Environmental Science & Technology*, **59**, 22901-22913. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c04418>
- [18] Brillas, E. and Peralta-Hernández, J.M. (2024) Antibiotic Removal from Synthetic and Real Aqueous Matrices by Peroxymonosulfate-Based Advanced Oxidation Processes. A Review of Recent Development. *Chemosphere*, **351**, Article ID: 141153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141153>
- [19] Qin, J., Wang, Q., Han, B., Jin, C., Luo, C., Sun, Y., *et al.* (2025) Heterogeneous Fe-Ni Dual-Atom Catalysts Coupled N-Vacancy Engineering for Enhanced Activation of Peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*,

- 360**, Article ID: 124538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124538>
- [20] Liu, W., Zhang, L., Liu, X., Liu, X., Yang, X., Miao, S., *et al.* (2017) Discriminating Catalytically Active FeN_x Species of Atomically Dispersed Fe-N-C Catalyst for Selective Oxidation of the C-H Bond. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 10790-10798. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05130>
 - [21] Zhang, H., Hwang, S., Wang, M., Feng, Z., Karakalos, S., Luo, L., *et al.* (2017) Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 14143-14149. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06514>
 - [22] Yuan, C., Li, G., Ran, M., Yang, W., Shu, P., Long, X., *et al.* (2025) Fe(III) Alleviates Ph Dependence of Iron-Based Bimetallic/PMS System for Organic Pollutant Oxidation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **366**, Article ID: 125002. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.125002>
 - [23] Tian, Y., Qian, Z., Ding, D., Chen, R., Wang, G., Yang, S., *et al.* (2024) The Overlooked Role of Different Fe-N₄C_x Configuration in Single Atom Catalyst for Efficient Peroxymonosulfate Activation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **357**, Article ID: 124296. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124296>
 - [24] Wang, S. and Wang, J. (2023) Single Atom Cobalt Catalyst Derived from Co-Pyrolysis of Vitamin B₁₂ and Graphitic Carbon Nitride for PMS Activation to Degrade Emerging Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **321**, Article ID: 122051. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122051>
 - [25] Wang, F., Gao, Y., Fu, H., Liu, S., Wei, Y., Wang, P., *et al.* (2023) Almost 100% Electron Transfer Regime over Fe-Co Dual-Atom Catalyst toward Pollutants Removal: Regulation of Peroxymonosulfate Adsorption Mode. *Applied Catalysis B: Environmental*, **339**, Article ID: 123178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123178>
 - [26] Li, W., Kong, L., Wang, Z., Han, Z., Zhang, B., Shi, M., *et al.* (2025) Electronic Structure Reconstruction of Fe-Mn Diatomic Pair for Disentangling Activity-Stability Tradeoff in Fenton-Like Reactions. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **365**, Article ID: 124920. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124920>
 - [27] Chen, W., Qin, Y., Heng, C., Wang, S., Ge, M., Li, Y., *et al.* (2025) Degradation of FeNC Electrocatalysts for Acidic and Alkaline Oxygen Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 35730-35741. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c11985>
 - [28] Wu, Z., Hu, M., Zhuo, P., Wang, J. and Tong, S. (2024) Activating Peroxymonosulfate by a Novel Fe-MOF-C/N Catalyst to Effectively Degrade Sulfamethoxazole: Catalyst Performance and Its Mechanism. *Separations*, **11**, Article 356. <https://doi.org/10.3390/separations11120356>
 - [29] Bi, G., Ding, R., Song, J., Luo, M., Zhang, H., Liu, M., *et al.* (2024) Discriminating the Active Ru Species towards the Selective Generation of Singlet Oxygen from Peroxymonosulfate: Nanoparticles Surpass Single-Atom Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202401551. <https://doi.org/10.1002/anie.202401551>
 - [30] Dai, H., Hu, T., Zhu, S., Zhang, Y. and Zhou, W. (2025) Regulating the Fe-N_x Coordination Structure of Fe Single-Atom Catalysts for Efficient Catalytic Degradation of Methylparaben. *Chemical Engineering Journal*, **507**, Article ID: 160462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160462>