

半热解 NiFe-BDC 活化过一硫酸盐高选择性降解抗生素的研究

赵载文¹, 郑 莹^{1,2,*}, 莫文婷¹, 李慎瑰¹, 黄克亮¹, 余 鹏¹, 郝慧茹¹

(1. 武昌首义学院城市建设学院, 湖北 武汉 430064;

2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以自由基为主导的高级氧化过程常因选择性差和利用效率低而限制其在水处理中的实际应用。本研究通过对 NiFe-BDC 进行半热解(400 °C)调控, 实现了磺胺甲恶唑(SMX)降解路径由羟基自由基主导的自由基过程向单线态氧主导的非自由基过程转变。结果显示, NiFe-BDC-400/PMS 体系可实现 99.5% 的 SMX 去除率, 过一硫酸盐(PMS)利用效率达到 8.49%, 显著优于 NiFe-BDC/PMS(去除率 26.1%, 利用效率 3.27%)。机理研究表明, 半热解促进了 NiO 在碳骨架上的有效暴露, 生成了丰富的氧空位和 Ni^{III} 位点。氧空位可活化 O₂ 生成 O₂^{·-}, 贡献约 1/3 的 ¹O₂, 而 Ni^{III} 通过与 PMS 形成内球络合生成 SO₅²⁻, 贡献约 2/3 的 ¹O₂。这种“电子受体-供体”协同机制有效提升了 ¹O₂ 的生成效率, 从而显著增强 PMS 的选择性利用。高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)检测发现, 在 SMX 降解过程中生成了大量硝基-SMX 衍生物, ¹O₂ 主导的降解路径清晰可控。环境因子实验表明, 该体系对常见阴离子及腐殖酸具有良好抗干扰性, 且在 3 次循环后, Ni 浸出量低至 0.5 mg/L, 符合 V 类水排放标准。综上, 本研究提出了一种通过半热解调控活性位点及电子转移通道, 实现非自由基路径主导的高效、稳定、选择性污染物降解的新策略, 为含氧空位金属化合物的环境应用提供了新的思路与方法。

关键词: 过一硫酸盐; 磺胺甲恶唑; 氧空位; 非自由基路径; 单线态氧

中图分类号: X703

文献标识码: A

Quasi-Pyrolyzed NiFe-BDC for Peroxymonosulfate Activation: Highly Selective Degradation of Antibiotics

ZHAO Zaiwen¹, ZHENG Ying^{1,2,*}, MO Wenting¹, LI Shengui¹, HUANG Keliang¹, YU Peng¹, HAO Huiru¹

(1. College of Urban Construction, Wuchang Shouyi University, Wuhan 430064, China;

2. College of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Radical-dominated advanced oxidation processes often suffer from low selectivity and inefficient oxidant utilization in water treatment. In this work, the quasi-pyrolysis regulation of NiFe-BDC at 400 °C successfully transformed the sulfamethoxazole (SMX) degradation pathway during peroxyomonosulfate(PMS) activation from a radical-driven process to a nonradical-dominated one. This modulation strategy aims to improve PMS utilization and achieve selective oxidation under environmentally relevant conditions. Specifically, SMX degradation and PMS decomposition were quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC) and UV-vis spectrophotometry. The

收稿日期: 2025-10-15

修回日期: 2025-12-20

接受日期: 2025-12-22

DOI: 10.20078/j.eep.20260103

基金项目: 湖北省教育厅指导性项目(B2024335); 武昌首义学院校科研孵化资助项目(0832506)

第一作者: 赵载文(2000—), 男, 河北唐山人, 助教, 主要研究方向为环境化学。E-mail: 15931588736@163.com

*通讯作者: 郑 莹(1982—), 女, 湖北襄阳人, 教授, 主要研究方向为废旧锂离子电池资源化利用。E-mail: hustwb_ying@126.com

temperature-dependent structural evolution of NiFe-BDC was characterized by SEM, TGA, XRD, FTIR, and Raman spectroscopy. Electron paramagnetic resonance(EPR) and quenching experiments were conducted to identify the dominant types of reactive oxygen species, while XPS combined with correlation analysis elucidated the electronic interactions between oxygen vacancies (O_V) and Ni active sites. HPLC-MS was employed to determine the degradation intermediates and pathways, while the environmental stability was evaluated through ion interference, recyclability, and inductively coupled plasma (ICP)-based leaching tests. The NiFe-BDC-400/PMS process achieved 99.5% SMX removal with a PMS utilization efficiency of 8.49%, far exceeding that of pristine NiFe-BDC/PMS(SMX removal: 26.1%, PMS efficiency: 3.27%). Structural characterizations demonstrated that quasi-pyrolysis at 400 °C partially preserved the carbon framework while exposing abundant Ni and Fe sites, leading to the in-situ formation of uniformly dispersed NiO/NiFe₂O₄ nanoparticles on the carbon matrix. This configuration enhanced both the accessibility of active sites and the efficiency of charge transfer. Mechanistic investigations revealed that both O_V and N^{III} species acted as the key active sites for singlet oxygen (1O_2) generation. O_V activated O_2 to produce O_2^- , contributing approximately one-third of the total 1O_2 , whereas inner-sphere complexation between Ni^{III} and PMS produced SO_5^- intermediates responsible for the remaining two-thirds. Moreover, O_V facilitated charge transfer and induced the $Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$ transformation, enriching high-valence Ni^{III} centers and establishing intrinsic electronic coupling between the two active sites. This synergistic interaction enhanced 1O_2 formation, which mediated the selective SMX degradation pathway. LC-MS identified nitro-substituted intermediates as the main degradation products, typically associated with 1O_2 -dominated pathways. The catalyst maintained high activity in the presence of common anions and humic acid, with Ni leaching below 0.5 mg/L after three cycles, meeting the Class V water discharge standard. Overall, this study demonstrates that quasi-pyrolysis effectively regulates active sites and electron-transfer channels in NiFe-BDC, enabling a stable and selective nonradical oxidation pathway with high PMS utilization efficiency. Furthermore, the formation of NiFe₂O₄ nanoparticles endowed the catalyst with magnetic properties that facilitated recovery and reuse. These results highlight the need for further investigation into how O_V density and electronic coupling quantitatively influence 1O_2 generation. Future work may explore controlled defect engineering and heteroatom modulation to optimize the balance between stability and selectivity. The present findings provide mechanistic insights and a methodological reference for developing recyclable, O_V -rich catalysts for sustainable pollutant removal and related environmental redox processes.

Keywords: Peroxymonosulfate; Sulfamethoxazole; Oxygen vacancies; Nonradical pathway; Singlet oxygen

0 引言

近年来,抗生素等新兴污染物在地下水环境中被频繁检出,其潜在的生态与健康风险已引发广泛关注^[1-3]。传统物理、生物处理方法难以实现对此类污染物的高效去除,因此,亟须发展高效、可持续的水体污染控制技术。高级氧化技术(AOPs)能够通过产生强氧化性活性物种降解有机污染物,已被视作控制水体中抗生素污染的有效方法之一^[4-6]。在过一硫酸盐(PMS)活化技术

中,其可产生羟基自由基($\cdot OH$)和硫酸根自由基(SO_4^-)等强氧化性活性物种,因而受到广泛研究关注^[7-8]。然而,基于自由基的氧化路径存在以下局限:反应选择性低、易受水中共存组分干扰、氧化剂利用效率不高以及活性位点再生困难等^[9]。相比之下,以单线态氧(1O_2)为主导的非自由基氧化过程对富电子有机物表现出高选择性,副产物少,氧化剂需求低,并具备良好的抵抗环境干扰能力^[10-11]。高效生成 1O_2 的关键在于构建具备特定活性位点的催化剂体系,并通过调控其电子转移

与氧空位行为, 协同促进反应路径由自由基路径向非自由基路径的转变。

金属有机框架(MOF)材料具有结构可调、比表面积大等特点, 是理想的催化剂载体, 但其实际应用受水稳定性差、金属位点暴露有限等问题制约。半热解处理可作为有效解决上述问题的有效策略: 通过控温部分去除有机配体, 在保留金属氧化物骨架的同时, 有效避免结构坍塌与金属团聚, 从而同步提升材料的结构稳定性和活性位点可及性。该策略还能引入丰富氧空位, 促进传质与电子迁移, 为非自由基途径创造有利条件^[12-13]。

本研究以 NiFe-BDC 为前驱体, 通过系统调控其热解温度, 揭示温度对 PMS 活化与磺胺甲恶唑(SMX)降解效能的影响, 探明材料结构稳定性与活性位点暴露的规律, 阐明自由基向非自由基路径转换的机制, 解析氧空位与 Ni^{III} 在电子转移与¹O₂生成中的协同作用, 评估体系在复杂水质中的降解性能与稳定性。本研究旨在为设计高效、稳定的非自由基 AOPs 催化剂提供新思路, 推动其在抗生素污染治理中的应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所用化学试剂包括乙酸镍、七水合硫酸亚铁、硫代硫酸钠、碘化钾(KI)、高氯酸钠、对苯二甲酸(PTA)、SMX、PMS、二甲基乙酰胺(DMAC)、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、腐殖酸(HA)、糠醇(FFA)、亚硝酸钠(NaNO₂)和对苯醌(p-BQ)等购自国药或阿拉丁, 均为分析纯, 未经进一步纯化。

1.2 催化剂制备

参照文献^[14], 将乙酸镍(595.2 mg)、七水合硫酸亚铁(199.2 mg)和 PTA(199.2 mg)分散在含有48 mL DMAC 和 48 mL H₂O 的混合溶液中。经水热反应(150 °C、3 h)制得 NiFe-BDC。产物经洗涤、干燥、研磨后, 在氮气氛围下以 5 °C/min 升温速率分别于 300、400、450、500 °C 热解 1 h, 得到催化剂 NiFe-BDC-300、NiFe-BDC-400、NiFe-BDC-450 和 NiFe-BDC-500。

1.3 批量实验及表征

在一定体积的反应液中, 依次加入 PMS 与 SMX, 随后投加催化剂启动反应。在预设时间取样, 立即用硫代硫酸钠淬灭反应, 样品经过滤后, 采用 HPLC 测定 SMX 浓度(C_0 、 C 分别为 SMX 初

始浓度、实时浓度, mg/L), 并以 KI 显色法分析 PMS 浓度变化。在淬灭实验中分别加入不同的活性物种捕获剂: TBA 用于捕获·OH, MeOH 用于同时捕获·OH 和 SO₄²⁻, NaNO₂ 用于捕获 SO₅²⁻, p-BQ 用于捕获 O₂⁻, 以此识别反应过程中的关键氧化物种。在开始环境因子影响实验前, 分别向体系中加入 5 mmol/L 的不同阴离子(CO₃²⁻、HCO₃⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₃⁻)、HA 和高氯酸钠, 以考察其对 SMX 降解效果的影响。催化剂循环稳定性通过反应结束后回收、清洗和干燥催化剂, 重复 3 次进行评估, 并采用 ICP 测定金属离子浸出浓度。所有实验都进行了至少 3 次独立平行实验, 图中结果为 3 组独立平行实验的平均值及标准偏差。

通过 X 射线衍射光谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱(Raman spectra)、傅里叶变换中近红外光谱(FTIR)和热重分析仪(TGA)分析催化剂的特征; 电子顺磁共振(EPR)用于检测活性物种。

HPLC 检测 SMX 浓度的流动相为 1% 甲酸和乙腈, 二者体积比为 6 : 4, 波长 280 nm, 流速 0.8 mL/min。PMS 利用效率(η)定义为每消耗 1 mol PMS 所能降解的 SMX 摩尔数, 计算见式(1)^[15]。

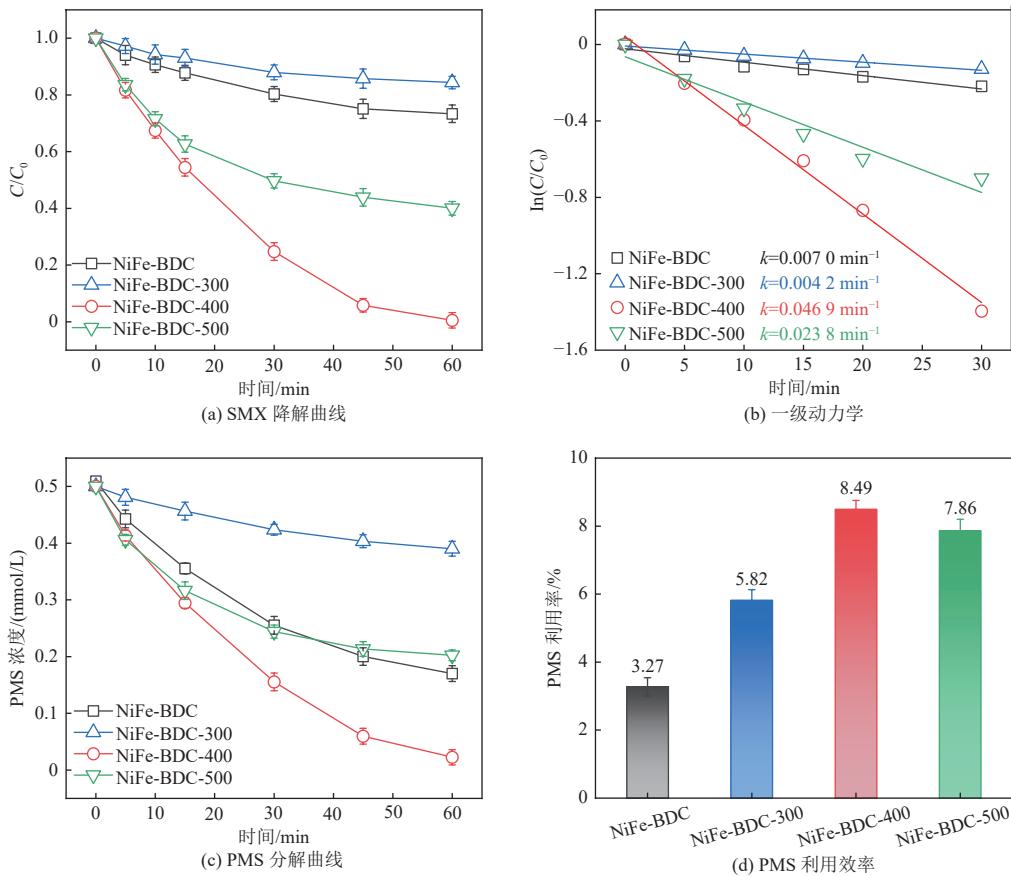
$$\eta = \left(\frac{\Delta SMX}{\Delta PMS} \right) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 降解效能探究

如图 1(a)所示, NiFe-BDC/PMS、NiFe-BDC-300/PMS 和 NiFe-BDC-500/PMS 反应体系在 60 min 内分别仅去除 26.7%、15.6% 和 59.8% 的 SMX, NiFe-BDC-400/PMS 体系对 SMX 的去除率高达 99.6%。图 1(b)伪一阶动力学拟合进一步显示, NiFe-BDC-400/PMS 体系的反应速率常数为 0.046 9 min⁻¹, 显著高于 NiFe-BDC-300/PMS(0.004 2 min⁻¹) 和 NiFe-BDC-500/PMS(0.023 8 min⁻¹), 说明 400 °C 为催化剂最优制备温度。

由图 1(c)可知, NiFe-BDC-400 对 PMS 的活化效率达 93.3%, 远高于 NiFe-BDC(66.6%)、NiFe-BDC-300(22.9%) 和 NiFe-BDC-500(60.3%), 说明 NiFe-BDC-400 具有优越的催化性能。由式(1)计算得出, NiFe-BDC-400 的 PMS 利用效率为 8.49% ± 0.26%, 明显优于 NiFe-BDC(3.27% ± 0.23%)及其他热解催化剂。以上结果说明, NiFe-BDC-400 能



注: 反应条件为催化剂浓度为 0.25 g/L, SMX 浓度为 10 mg/L, PMS 浓度为 0.5 mmol/L, pH 未调, 25 °C, 搅拌速率 700 r/min。

图 1 SMX 降解与 PMS 活化

Fig. 1 SMX degradation and PMS activation

高效活化并利用 PMS, 可减少实际应用中氧化剂的投加量与处理成本。

2.2 催化剂的理化性质

不同热解温度下的 NiFe-BDC 展现出差异化的 PMS 活化性能。NiFe-BDC 呈多边形片状簇合物, 表面较光滑(图 2(a)(b)); 催化剂经 300 °C 热解后(NiFe-BDC-300), 基本保持片状簇合结构(图 2(c)), 表面逐渐粗糙(图 2(d))。当温度升至 400 °C 和 500 °C, NiFe-BDC-400、NiFe-BDC-500 的片状结构明显坍塌(图 2(e)(g)), 表面光滑度大幅降低(图 2(f)(h))。EDS 分析显示, 相较于 NiFe-BDC(图 2(i)), NiFe-BDC-400 表面暴露出更多 Fe 与 Ni 元素(图 2(j)), 进一步揭示了催化剂碳骨架坍塌的同时, 伴随金属位点的暴露, 从而导致催化剂表面粗糙。

通过 TGA 对 NiFe-BDC 在 N₂ 氛围下的热解行为进行了研究(图 3(a))。结果显示, 400 °C 前 NiFe-BDC 的失重主要来自包裹溶剂和配位水的释放, 并在 143.49 °C 出现临界点; 400~450 °C 范围内发生 36.27% 的失重, 对应有机配体脱羧作

用^[16~17], 并在 412.94 °C 出现失重临界点。因此, 为避免碳骨架完全破坏, 需将热解温度控制在 412.94 °C 以下。

XRD 结果(图 3(b))表明, NiFe-BDC 的特征峰对应三斜相基础镍对苯二甲酸盐(JCPDS No.35-1677)。热解后, NiFe-BDC-300 基本保留了金属框架, 说明 300 °C 热解主要为溶剂和水分子释放; 而 NiFe-BDC-400、NiFe-BDC-500 图谱中该物质的特征峰几乎消失, 表明 400~450 °C 区间碳骨架被破坏。此外, NiFe-BDC-400 图谱中存在 NiO 和 NiFe₂O₄ 纳米颗粒宽峰; NiFe-BDC-500 则出现高强度尖峰, 说明催化剂颗粒发生了团聚^[14]。

FTIR(图 3(c))进一步证实了官能团变化: 原始样品在 1 377.0 cm⁻¹ 和 1 583.7 cm⁻¹ 处存在羧酸基振动峰^[18], NiFe-BDC-300 变化不明显; 当温度升至 400 °C 时, 羧酸峰减弱并在 1 650 cm⁻¹ 出现苯环信号, 同时 600~620 cm⁻¹ 出现 NiFe₂O₄ 的 M—O 键特征峰^[16]; NiFe-BDC-500 中羧酸特征峰完全消失, 苯环与 M—O 键特征峰信号更强, 表明碳骨架进一步坍塌并伴随 NiFe₂O₄ 颗粒生成^[19~21]。

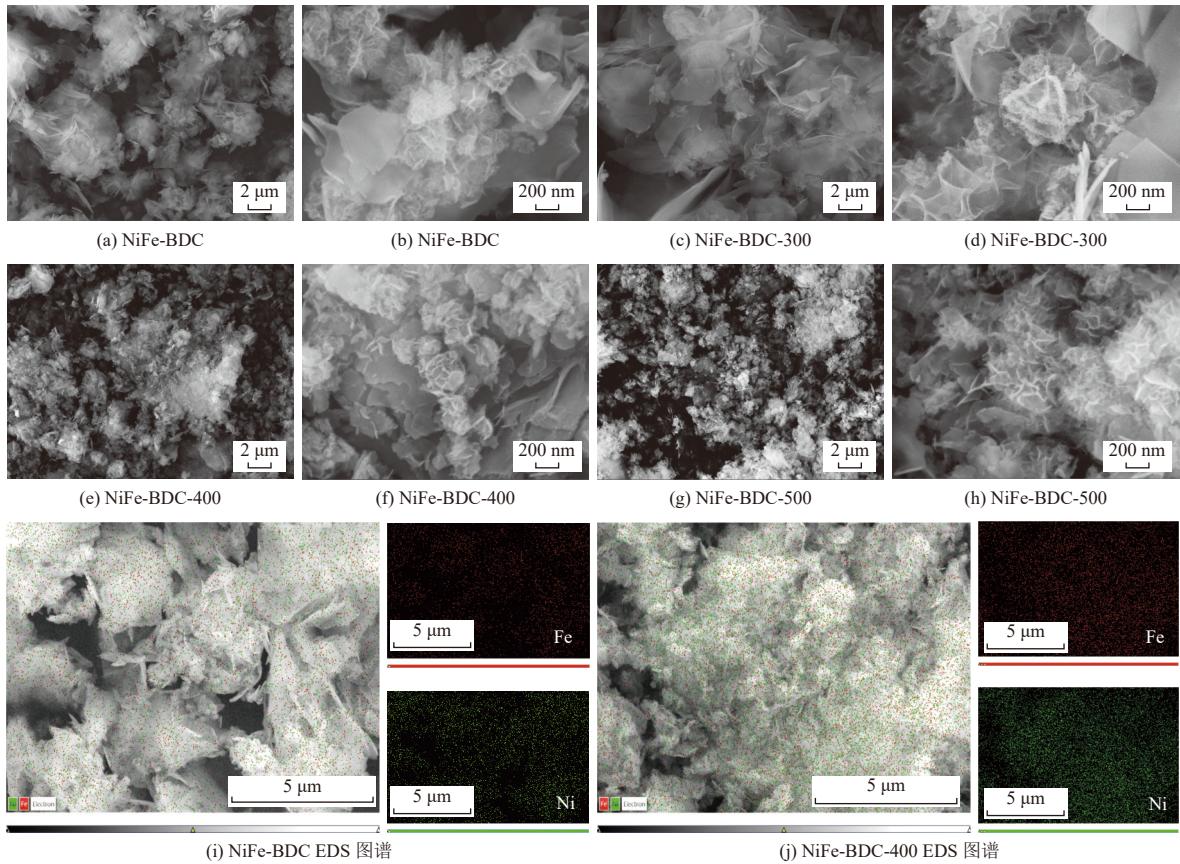


图 2 SEM 和 EDS 图谱

Fig. 2 SEM images and EDS spectra

Raman 图谱(图 3(d))显示,热解产物均在 584 cm^{-1} 和 672 cm^{-1} 处出现 Ni—O 和 Fe—O 振动^[20],这与 XRD 分析结果一致。值得注意的是, NiFe-BDC-300 以 Fe—O 特征峰为主, N—O 特征峰较弱,说明 Fe 位点优先暴露;而 NiFe-BDC-400 和 NiFe-BDC-500 中 Ni—O 特征峰增强,证明 NiO/NiFe₂O₄ 颗粒进一步暴露。综上,不同热解温度对材料结构与催化性能具有显著影响。NiFe-BDC-300 虽基本保持碳骨架完整,但材料的稳定性下降,且未能有效暴露金属纳米颗粒,导致催化活性减弱; NiFe-BDC-500 因碳骨架完全坍塌,致使 NiO/NiFe₂O₄ 严重团聚,活性位点分散性降低,催化性能受限;而 NiFe-BDC-400 处于半坍塌状态,在保留部分羧基基团的同时,有效支撑并均匀分散金属颗粒,显著提升了活性位点的可及性与利用率,从而展现出更优的 PMS 活化性能。

2.3 反应机理探究

2.3.1 反应活性物种探究

EPR 测试用于揭示 NiFe-BDC-400 催化性能提升的机理。如图 4 所示, NiFe-BDC/PMS 和 NiFe-BDC-400/PMS 反应体系中均检测到 DMPO-·OH

($1:2:2:1$) 和 DMPO-·CH₃($1:1:1:1:1:1$) 信号,但未检测到 DMPO-SO₄²⁻^[22-23]。值得注意的是,在 NiFe-BDC-400 反应体系中, ·OH 和 ·CH₃ 自由基的信号强度显著减弱,表明 SMX 降解效率的提升并非由 ·OH 和 ·CH₃ 驱动。相反,在甲醇溶液中, NiFe-BDC-400/PMS 反应体系出现了 NiFe-BDC/PMS 反应体系未检出的 DMPO-O₂^{·-} 信号。尽管 O₂^{·-} 不能直接降解 SMX,但其是降解过程中发挥关键活性中间体作用^[24]。此外, NiFe-BDC-400/PMS 反应体系中 TEMP-¹O₂($1:1:1$) 的信号强度要显著高于 NiFe-BDC/PMS 反应体系,说明 ¹O₂ 是驱动 SMX 降解的重要活性物种。

为进一步探究活性物种的作用,开展了淬灭实验(图 4(d))。结果显示 MeOH 和 TBA 对 SMX 的降解均无显著影响,说明 ·OH 和 SO₄²⁻ 贡献优先^[4]。而低浓度的糠醇(FFA, 1.5 mmol/L)将降解率由 99.5% 降至 19.7%,验证了 ¹O₂ 在 NiFe-BDC-400/PMS 反应体系中的主导作用^[25]。¹O₂ 主要来源于 O₂ 作为电子受体的活化(式(2)(3))^[26] 和 PMS 作为电子供体的活化(式(4)(5))^[27]。为了确定 O₂ 的活化路径,在 N₂ 氛围下进行对照实验,

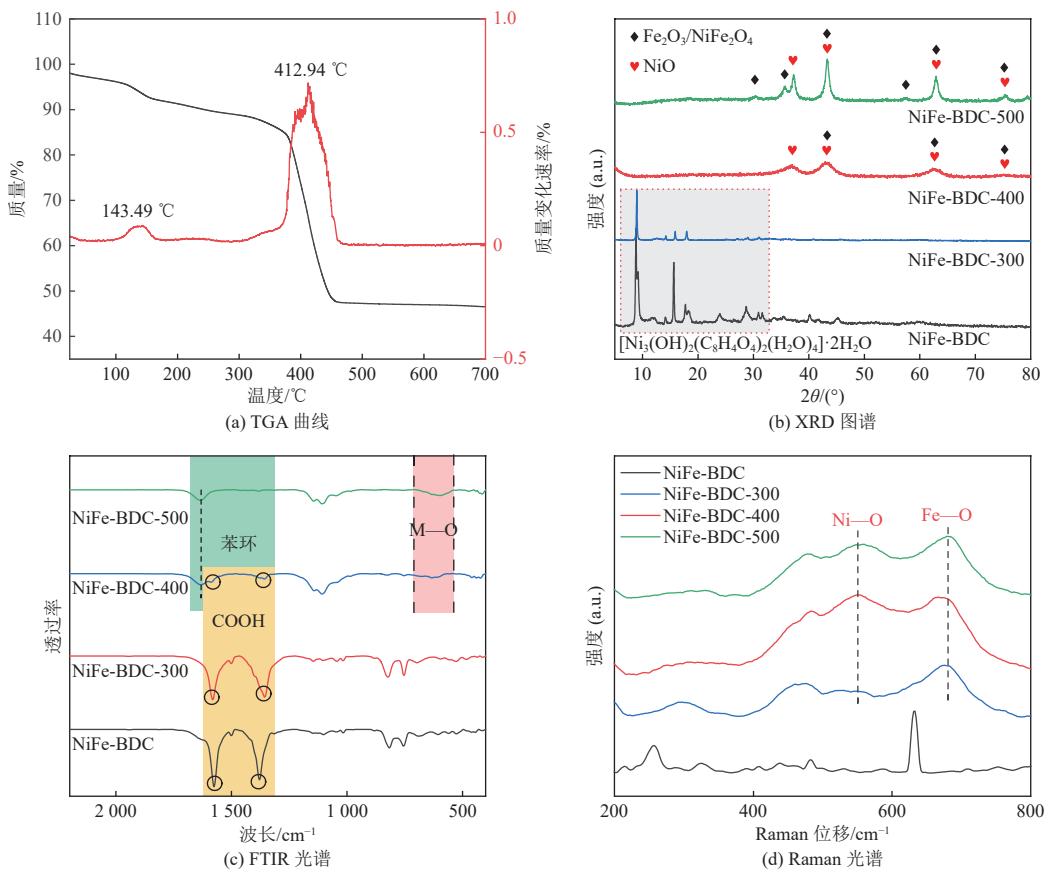
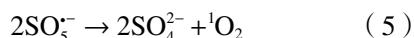
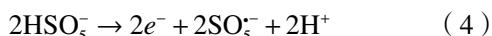
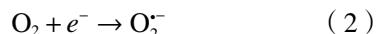


图 3 不同热解温度下 NiFe-BDC 的结构与组成表征

Fig. 3 Structural and compositional characterization of NiFe-BDC at different pyrolysis temperatures

SMX 的降解率降低了 30.4%。加入 O_2^- 淬灭剂 p-BQ(5.0 mmol/L^[28])后, 降解率亦出现相近幅度的抑制(降低 34.2%)。上述结果共同说明, 体系中生成的 O_2^- 主要由 O_2 的活化过程产生。在此基础上, 体系中 O_2 活化产生的 O_2^- 可进一步转化为 ${}^1\text{O}_2$, 其贡献约占整体氧化作用的 1/3。更为重要的是, 加入 SO_5^- 的猝灭剂 NaNO_2 ^[29] 后, SMX 的降解率由 99.5% 降至 28.6%, 证明反应体系中亦存在 SO_5^- , 并转化为 ${}^1\text{O}_2$, 其贡献约占整体氧化作用的 2/3。



综上所述, NiFe-BDC-400/PMS 反应体系相比于 NiFe-BDC/PMS 反应体系, 实现了以 $\cdot\text{OH}$ 主导的自由基路径向 ${}^1\text{O}_2$ 主导的非自由基路径转变, 提高了 SMX 降解选择性。这可能是 PMS 利用率从 3.27% 提高到 8.49% 的重要原因。其中 ${}^1\text{O}_2$ 的生成有 2/3 归因于 PMS 作为电子供体的活化, 1/3 归因于 O_2 作为电子受体的活化。

2.3.2 反应活性位点探究

通过 XPS 图谱分析 NiFe-BDC-400 主要活性位点。在 C 1s 图谱(图 5(a))中, NiFe-BDC 在结合能 284.5、288.2 和 291.4 eV 处的峰分别对应 C—C/C=C、C=O 及 $\pi-\pi^*$ 卫星峰^[30]。热解后 NiFe-BDC-400 碳骨架严重坍塌, C—C/C=C 和 O—C=O 键大量断裂, 284.5 eV 与 288.2 eV 信号明显减弱, $\pi-\pi^*$ 峰消失, 并在 286.1 eV 出现 C—O 新峰。反应前后 NiFe-BDC-400 的 C 1s 图谱没有明显变化, 表明碳骨架不参与 PMS 活化。O 1s 图谱(图 5(b))中, NiFe-BDC 位于 531.3 eV 和 532.8 eV 的峰对应于 O—C=O 和 $\text{H}_2\text{O}^{\bullet}$ ^[31]。热解后 NiFe-BDC-400 的 O—C=O 峰(531.6 eV)大幅削减, $\text{H}_2\text{O}^{\bullet}$ 峰消失, 同时生成晶格氧(O_L , 529.9 eV)和氧空位(O_V , 530.9 eV)^[27, 32], 其中 O_V 含量达 23.5%。反应后的 NiFe-BDC-400 其 O_V 含量从 23.5% 削减至 16.4%, 说明 NiFe-BDC 热解生成了富含 O_V 的 NiO, 且 O_V 可以活化 O_2 ^[26] 生成 O_2^- , 进而转化为主要活性物种 ${}^1\text{O}_2$, 从而实现 SMX 的增强氧化。

由 Ni 2p 的精细谱(图 5(c))可知, NiFe-BDC

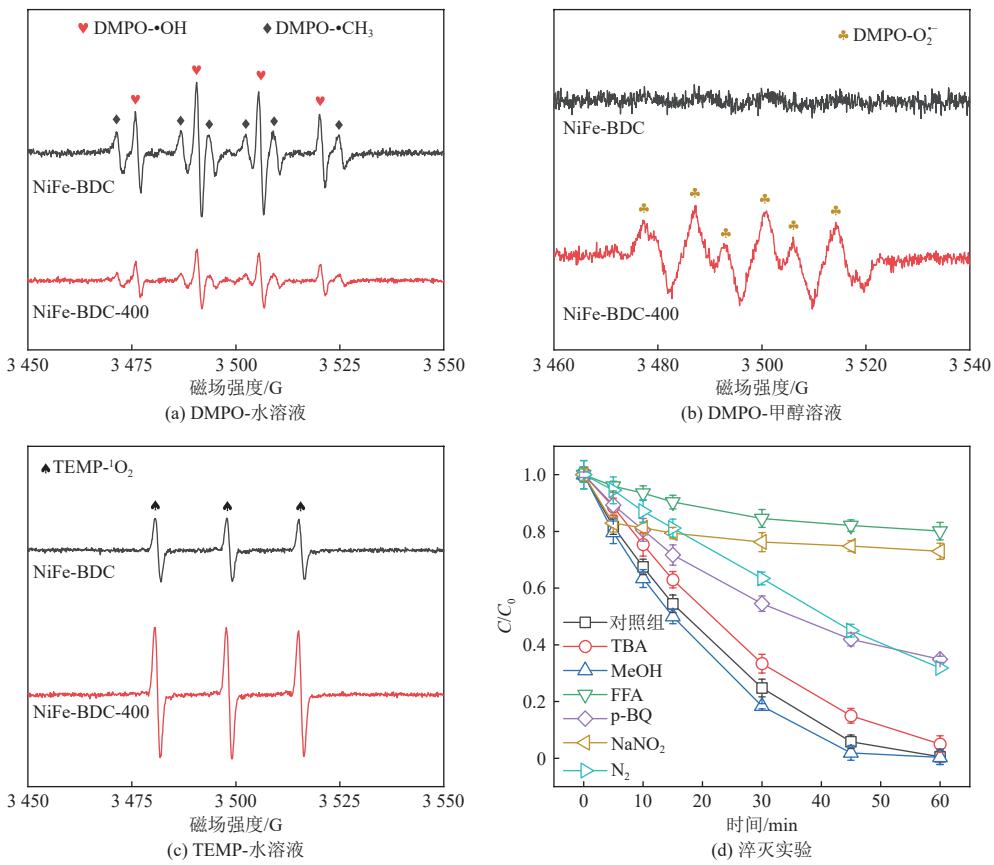


图 4 NiFe-BDC-400/PMS 反应体系中活性物种鉴定

Fig. 4 Identification of reactive species in the NiFe-BDC-400/PMS system

分别在 855.8 eV 和 861.6 eV 出现信号峰, 分别对应 Ni—O—C=O 配位结构及 Ni 的卫星峰^[31]。随着热解过程的发生, NiFe-BDC-400 的 O—C=O 被大量破坏, 导致 Ni—O—C=O 的信号峰大幅减弱, 并在 854.5 eV 和 856.2 eV 出现分别归属于 Ni^{II} 和 Ni^{III} 的信号峰^[12, 33]。反应后, Ni^{III} 比例 61.6% 下降到 53.3%。这表明 Ni^{III} 可作为关键活性位点有效诱导 PMS 作为电子供体被活化, 生成主要活性物种¹O₂^[34], 从而高效降解 SMX。

此外, 对于 Fe 2p 谱图(图 5(d)), NiFe-BDC 及 NiFe-BDC-400 中的 Fe 价态均为+2 和+3 价^[12, 35-36]。其中 NiFe-BDC 主要以 Fe^{II} 为主, NiFe-BDC-400 主要以 Fe^{III} 为主, 这与 XRD 中检测到的 NiFe₂O₄ 价态一致, 符合 Fe₂O₃ 的形成。反应后 NiFe-BDC-400 中 Fe^{III} 含量从 69.6% 轻微下降到 68.4%, 该变化可忽略不计。这说明在此反应中 Fe^{III} 不是主要的活性位点。

综上所述, 热解过程有助于 NiFe-BDC-400 中活性位点 O_V 和 Ni^{III} 的形成, 通过“电子供-受体”协同机制分别活化 O₂ 和 PMS, 最终高选择性降解 SMX。

为进一步阐明 O_V 和 Ni^{III} 活性位点形成的内在联系, 通过 XPS 分析系统研究了不同热解温度下所得 NiFe-BDC 衍生物的 O_V 含量和 Ni^{III}/(Ni^{III}+Ni^{II}) 比例。XPS O 1s 光谱(图 6(a))表明, NiFe-BDC-300 中几乎未检测到 O_V, 表明低温热解难以诱导生成缺陷。在 NiFe-BDC-400 中, O_V 含量显著提升至 23.5%。然而, 随着热解温度进一步升高, NiFe-BDC-450 和 NiFe-BDC-500 中 O_V 含量分别下降至 20.1% 和 16.9%。类似地, 从 Ni 2p 光谱(图 6(b))中可知, NiFe-BDC 衍生物的 Ni^{III}/(Ni^{III}+Ni^{II}) 比例随热解温度存在先升后降的趋势, 并在 NiFe-BDC-400 中达到峰值(0.71)。进一步的相关性分析(图 6(c))显示, O_V 含量与 Ni^{III}/(Ni^{III}+Ni^{II}) 比例呈显著正相关($R^2=0.99$), 表明 O_V 的形成可通过电荷转移过程诱导 Ni^{II} 向 Ni^{III} 转变, 从而在 NiO 表面生成更多高价 Ni^{III} 活性位点以实现电荷中和^[31, 37]。因此, NiFe-BDC-400 在 O_V 与 Ni^{III} 活性位点的协同作用下实现双活性中心的最优匹配, 从而表现出最优的催化活性。

综上所述, 如图 7 所示, NiFe-BDC-400 通过 Ni^{III}—O_V 双活性位点诱导 PMS 和 O₂ 分别作为“电

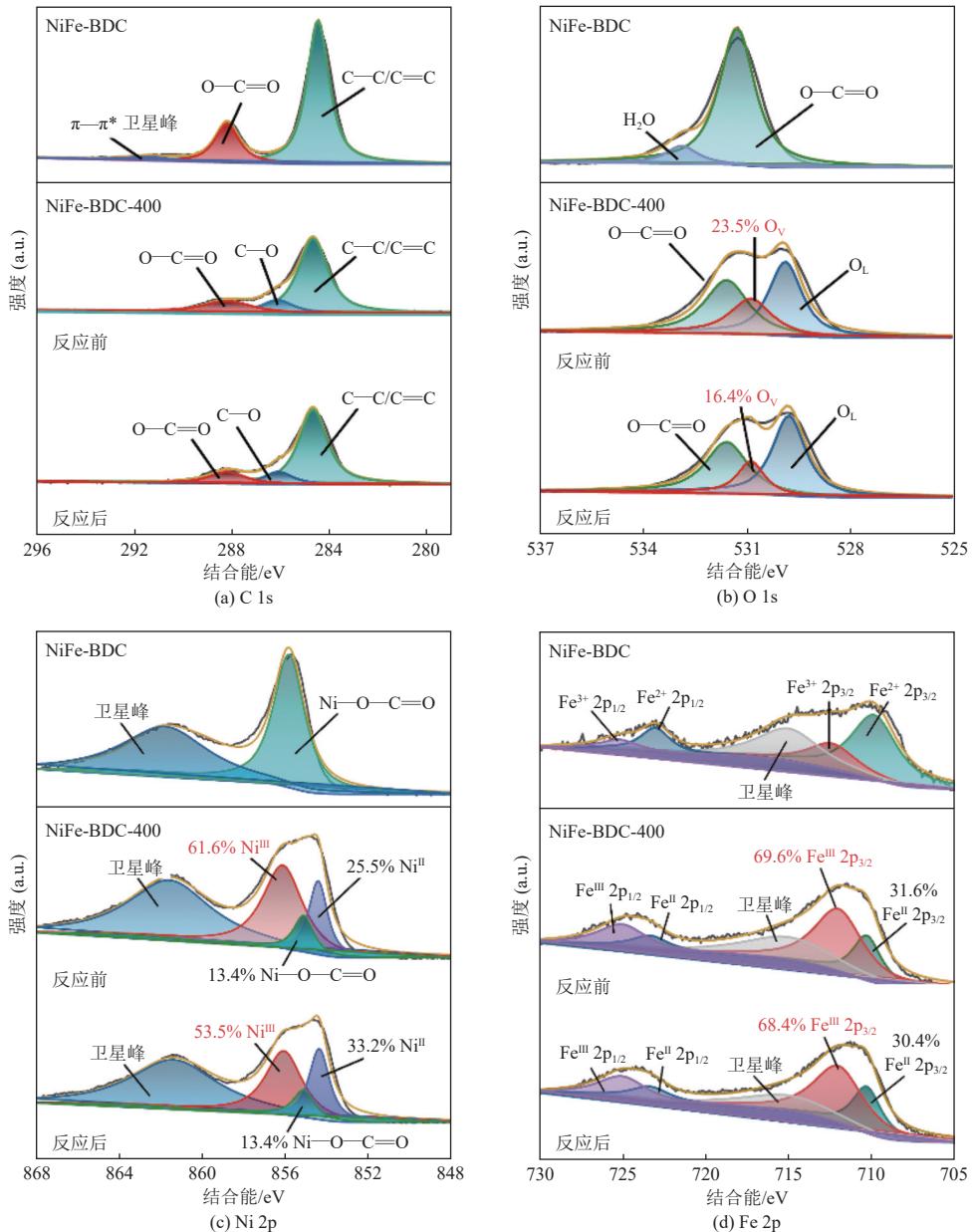


图 5 NiFe-BDC 及反应前后 NiFe-BDC-400 的 XPS 光谱

Fig. 5 XPS spectra of NiFe-BDC and NiFe-BDC-400 before and after reaction

子供体-受体”被活化，使得 PMS 的利用效率从 3.27% 显著升高到 8.49%。其中，PMS 作为电子供体被 Ni^{III} 位点激活转化为 SO₅²⁻，该活性中间体贡献了 2/3 的 ¹O₂ 生成(式(4)(5))，是 SMX 降解的主导路径。此外，O₂ 作为电子受体，被 O_v 转化为 O₂^{·-}，该活性中间体贡献约 1/3 的 ¹O₂ 生成(式(2)(3))，是 SMX 降解的辅助路径。最终 SMX 通过 ¹O₂ 主导的非自由基路径高效降解，实现了 99.5% 的去除率。

2.4 SMX 降解路径分析

在 NiFe-BDC-400/PMS 降解 SMX 过程中，检测到 SMX 和 5 个主要中间产物，并基于这些中间

产物推测出的降解途径如图 8 所示。在不同的降解途径中，4 种主要的转化反应同时发生：①苯环羟基化；②苯环上氨基被氧化后形成硝基-SMX 衍生物；③磺酰胺键的断裂；④N=N 偶联过程^[38]。在途径 I 中，苯环发生羟基化反应，生成单羟基化中间产物(TP-1, m/z=270)。在途径 II 中，苯环上的氨基基团经亲电氧化形成硝基，生成 4-硝基-SMX (TP-2, m/z=283)，该产物的含量最高。据报道氨基基团是最易受到 ¹O₂ 攻击的位点^[39]，进一步佐证了 NiFe-BDC-400/PMS 是一个 ¹O₂ 主导的非自由基路径。其降解过程定向可控。在途径 III 中，该 4-硝基-SMX 进一步发生 S—N 键的断裂，生成硝

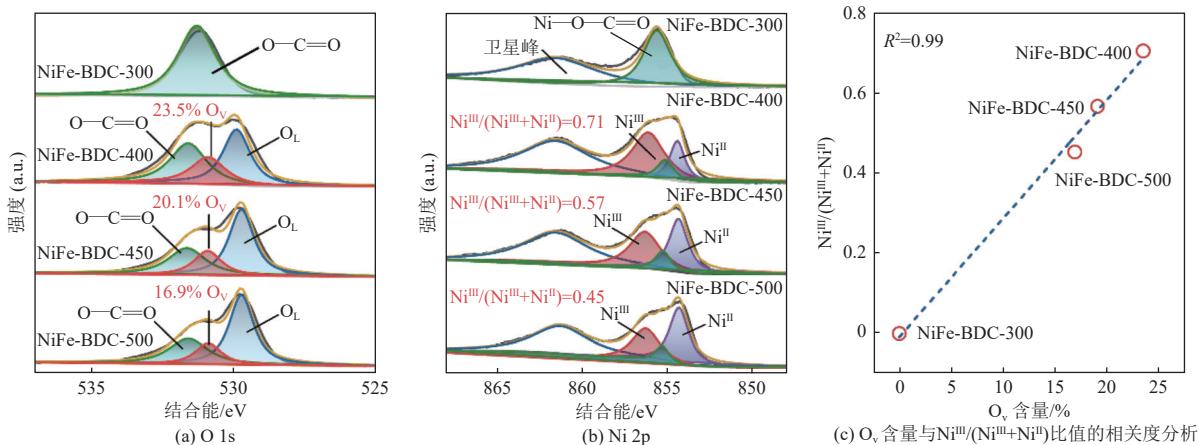


图 6 不同热解温度下 NiFe-BDC 衍生物的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS spectra of NiFe-BDC derivatives at different pyrolysis temperatures

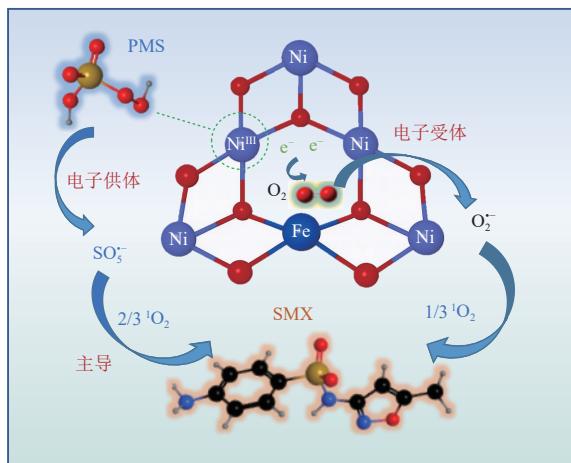


图 7 NiFe-BDC-400/PMS 体系反应机理示意图

Fig. 7 Proposed reaction mechanism in the NiFe-BDC-400/PMS system

基-磺胺酸 (TP-3, $m/z=203$) 和 3-氨基-5-甲基异恶唑 (TP-4, $m/z=98$)。在途径IV中, SMX 和 TP-4 可以偶联生成寡聚体 (TP-5, $m/z=347$)^[40]。

2.5 环境应用性探究

2.5.1 环境因子影响

在实际应用中, 共存的无机阴离子会对 AOPs 产生影响, 因此研究了常见阴离子(HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-)对 NiFe-BDC-400/PMS 体系的影响(图 9(a))。结果表明, 阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 和 HPO_4^{2-})对 SMX 的降解影响可忽略不计。 SO_4^{2-} 的影响尤为突出: 其加入使 SMX 的去除率由 98.7% 降至 76.8%。这可能是因为过量 SO_4^{2-} 干扰了 SO_5^- 转化为 ${}^1\text{O}_2$ 反应的正向平衡, 从而抑制 SMX 的降解过程^[41]。此外, HCO_3^- 的存在显著促进了 SMX 降解速率, 可能主要是其使溶液 pH 升

至 9.0 以上, 促进 PMS 的碱性活化, 从而更高效地降解 SMX^[42]。如图 9(b) 所示, 当体系中共存低浓度 HA(5、10、20 mg/L) 时, HA 对 SMX 降解影响可忽略; 但当 HA 浓度提高至 100 mg/L 时, SMX 的去除率降低至 87.9%, 可能是因为过量 HA 与系统中的活性物种发生竞争反应, 从而抑制了 SMX 的降解^[43]。

此外,本研究还通过增加离子强度(1~50 mmol/L NaClO₄)研究了PMS在NiFe-BDC-400表面上的配位行为。如图9(c)所示,随着NaClO₄离子强度的增加,SMX降解并未受到影响,这是由于NiFe-BDC-400与PMS分子之间存在内球配位(共价键或离子键)^[6],进一步说明了NiFe-BDC-400与PMS相互作用的过程受到环境阴离子的干扰较小。

综上, NiFe-BDC-400/PMS 体系能够抵抗绝大多数含氧阴离子和低浓度腐殖酸的干扰, 表明了其在实际水体中的应用潜力。

2.5.2 循环实验

鉴于实际水体中 SMX 的浓度通常处于 0~1 mg/L 范围内, 本小节将反应体系中 SMX 的初始浓度设定为 1 mg/L, 并按相同比例投加 25 mg/L 的催化剂, 开展了多次循环实验(图 9(d))。结果显示, NiFe-BDC-400/PMS 体系在前 3 次循环中的 SMX 去除率分别为 99.5%、97.7% 和 95.4%, 表明该材料在连续运行中保持优异的可重复性与催化性能稳定性。同时, 本研究还监测了反应过程中 Ni 和 Fe 的溶出情况。Ni 的浸出浓度随循环次数逐渐降低, 分别为 (0.430 ± 0.024) 、 (0.210 ± 0.017) 、 (0.060 ± 0.013) mg/L; Fe 的浸出量始终低于 0.01

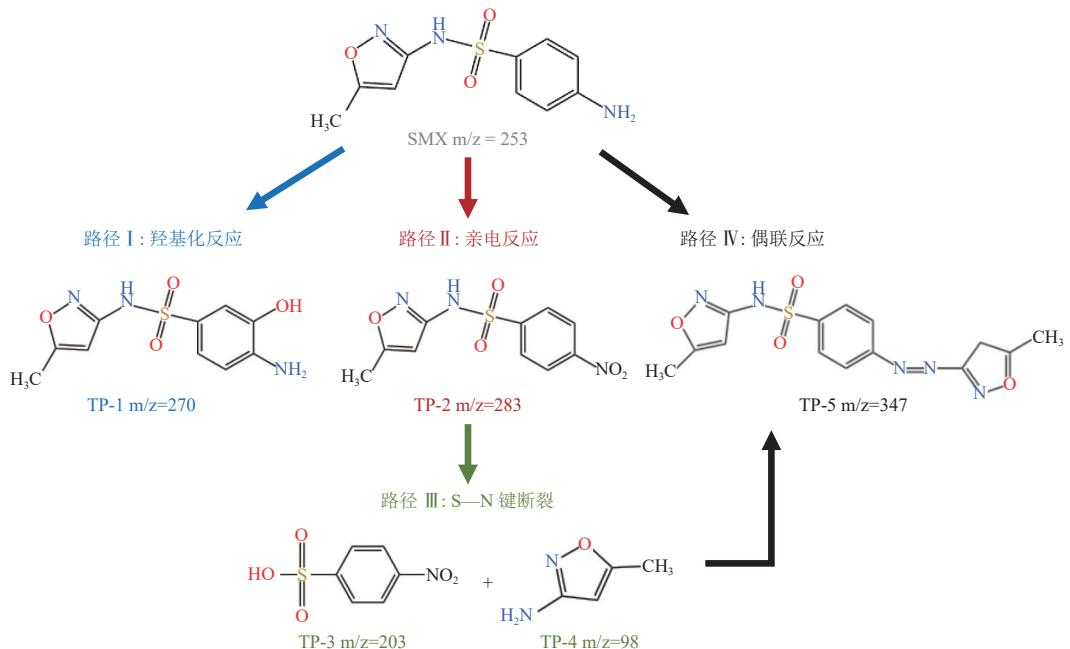


图 8 SMX 降解路径图

Fig. 8 Proposed degradation pathway of SMX

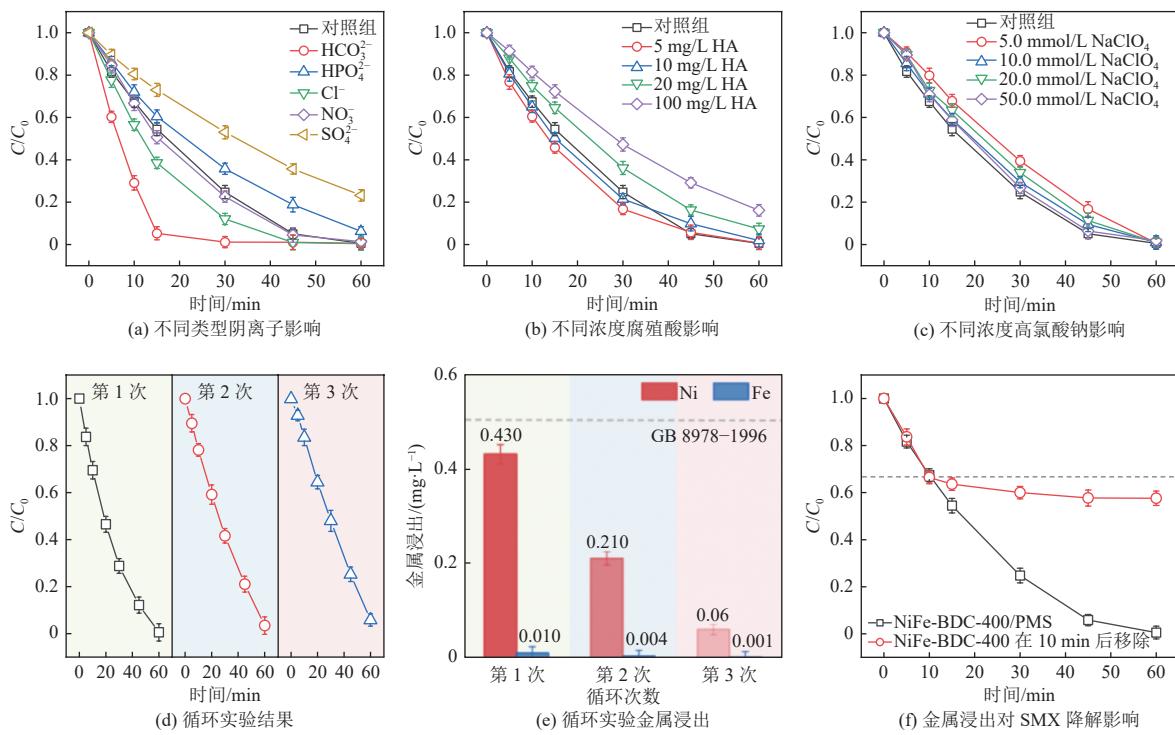


图 9 NiFe-BDC-400/PMS 体系 SMX 降解

Fig. 9 Degradation of SMX in the NiFe-BDC-400/PMS system

mg/L, 可忽略不计(图 9(e))。值得注意的是, 3 次循环中 Ni 的浸出均低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)限值 0.5 mg/L^[13]。这表明 NiFe-BDC-400 在实际水体处理应用中不仅展现出优异的循环稳定性, 还表现出良好的环境安全性。

为进一步排除浸出金属离子对 SMX 降解的

影响, 在反应进行 10 min 时将 NiFe-BDC-400 从 NiFe-BDC-400/PMS 体系中移除(图 9(f))。可以观察到, 此后的 SMX 降解速率明显下降, 其浓度在反应后期(30~60 min)几乎保持不变。这表明残余的 PMS 以及少量溶出的镍离子无法继续有效驱动 SMX 降解, 从而进一步证明 NiFe-BDC-400

的催化作用主要来源于异相表面活性位点,而非均相金属离子反应。

3 结 论

本研究通过调控 NiFe-BDC 热解温度,成功构建了具有可调活性位点的半热解衍生物,实现了 SMX 降解路径由·OH 主导的自由基过程向¹O₂主导的非自由基过程的转变。其中,400 ℃ 为最优热解温度,该条件下的碳骨架发生部分坍塌,促进 NiO 的暴露,并同步生成大量 O_v 和 Ni^{III} 活性位点。O_v 的形成诱导 Ni^{II}→Ni^{III} 的转化,从而提高了 Ni^{III} 物种的比例与稳定性。在反应过程中,O_v 和 Ni^{III} 分别与 O₂ 和 PMS 建立“电子受体-供体”协同机制,共同驱动¹O₂ 的高效生成: O_v 通过活化 O₂ 生成 O₂[·] 并贡献 1/3 的¹O₂; Ni^{III} 则通过与 PMS 内球络合生成 SO₄²⁻, 进一步转化为 2/3 的¹O₂。在¹O₂ 主导的路径下,SMX 的氨基基团发生高选择性氧化,生成硝基-SMX 衍生物(*m/z*=283),突破了传统自由基体系选择性差、效率低的瓶颈。此外,NiFe-BDC-400/PMS 体系在 3 次循环实验中均表现出优异的催化稳定性,Ni 浸出浓度均低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定的限值,显示出良好的环境安全性。需要指出的是,当前金属浸出评估基于较低催化剂投量(25 mg/L)下进行;在较高投量条件下,Ni 溶出水平仍需关注,其长期稳定性有待进一步优化。同时,体系在复杂多污染物水体中的适用性也有待验证。未来可通过优化半热解工艺、精细调控金属价态与碳骨架结构以降低金属溶出风险,并拓展至实际水体处理场景,实现催化剂的长期稳定与工程化应用。本研究提出了一种基于半热解温度调控的活性位点与电子转移通道协同构筑策略,实现了非自由基主导的高效、稳定、选择性污染物降解。该策略不仅揭示了 O_v 和 Ni^{III} 的内在协同机制,也为含氧空位金属化合物在环境催化与水处理中的可控设计提供了新思路。

参考文献 (References) :

- [1] ASHFAQ M, LI Yan, REHMAN M S U, et al. Occurrence, spatial variation and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater, canal surface water, and their sediments: A case study of Lahore, Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 653–663.
- [2] JUNAID M, WANG Yan, HAMID N, et al. Prioritizing selected PPCPs on the basis of environmental and toxicogenetic concerns: A toxicity estimation to confirmation approach[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120828.
- [3] 顾浩, 梁文伯, 李永木, 等. 农村生活污水处理与资源化利用及新污染物控制探讨 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(1): 181–190.
GU Hao, LIANG Wenbo, LI Yongmu, et al. Situation of treatment and resource utilization of rural domestic sewage and discussion of emerging contaminants[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(1): 181–190.
- [4] REN Wei, NIE Gang, ZHOU Peng, et al. The intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6438–6447.
- [5] 吴家宝, 刘艳彪. 活化过氧乙酸降解新污染物: 过程、性能和机制 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(1): 24–37.
WU Jiabao, LIU Yanbiao. Peracetic acid activation for degradation of emerging contaminants: Processes, performance and mechanism[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(1): 24–37.
- [6] 熊兆锟, 墩凌云, 王莘皓, 等. 高级氧化技术在医院污水低碳无害化处理中的研究与应用 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(1): 52–64.
XIONG Zhaokun, GU Lingyun, WANG Xinhao, et al. Research and application of advanced oxidation technology for low carbon and harmless treatment of hospital wastewater[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(1): 52–64.
- [7] WANG Lidong, WANG Yanan, WANG Zhixiang, et al. Proton transfer triggered in situ construction of C≡N active site to activate PMS for efficient autocatalytic degradation of low-carbon fatty amine[J]. *Water Research*, 2023, 240: 120119.
- [8] GUAN Chaoting, JIANG Jin, PANG Suyan, et al. Nonradical transformation of sulfamethoxazole by carbon nanotube activated peroxydisulfate: Kinetics, mechanism and product toxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122147.
- [9] JAWAD A, ZHAN Kun, WANG Haibin, et al. Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(4): 2476–2488.
- [10] ZHANG Tao, CHEN Yin, WANG Yuru, et al. Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5868–5875.
- [11] AHN Y Y, YUN E T, SEO J W, et al. Activation of peroxymonosulfate by surface-loaded noble metal nanoparticles for oxidative degradation of organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18) : 11

10187–10197.

- [12] WANG Mengjun, ZHANG Nan, FENG Yonggang, et al. Partially pyrolyzed binary metal-organic framework nanosheets for efficient electrochemical hydrogen peroxide synthesis[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)* , 2020, 59(34): 14373–14377.
- [13] LIU Minjun, LIU Ying, LIU Xinru, et al. Modification strategies on 2D Ni-Fe MOF-based catalysts in peroxydisulfate activation for efficient organic pollutant removal[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107708.
- [14] WANG Xiaolu, XIAO Hai, LI Ang, et al. Constructing NiCo/Fe₃O₄ heteroparticles within MOF-74 for efficient oxygen evolution reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(45): 15336–15341.
- [15] WANG Siqi, LUO Fang, HE Lingzhi, et al. Enhanced sludge dewaterability and confined antibiotics degradation in biochar-mediated chemical conditioning through modulating Fe oxidative states distribution and reaction sites in multiphase[J]. *Water Research*, 2025, 270: 122789.
- [16] CHEN Kai, LING Jialong, WU Chuande. In situ generation and stabilization of accessible Cu/Cu₂O heterojunctions inside organic frameworks for highly efficient catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(5) : 1925–1931.
- [17] AI Lunhong, LI Na, CHEN Mei, et al. Photothermally boosted water splitting electrocatalysis by broadband solar harvesting nickel phosphide within a quasi-MOF[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(30): 16479–16488.
- [18] TSUMORI N, CHEN Liyu, WANG Qiuju, et al. Quasi-MOF: Exposing inorganic nodes to guest metal nanoparticles for drastically enhanced catalytic activity[J]. *Chem*, 2018, 4(4): 845–856.
- [19] HUANG Ruting, ZHANG Yeyin, LI Wenqiang, et al. Modified NiFe-MOF with defects induced by -NH₂ and -SH for enhanced adsorption and photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 170: 167–176.
- [20] RASHID M, PARSAEI S, GHOORCHIAN A, et al. A spiral shape microfluidic photoreactor with MOF (NiFe) - derived NiSe-Fe₃O₄/C heterostructure for photodegradation of tetracycline: Mechanism conception and DFT calculation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 121: 275–286.
- [21] HE Yong, ZHANG Lei, XIONG Huiwen, et al. Evolution of lattice defects in nickel ferrite spinel: Oxygen vacancy and cation substitution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 917: 165494.
- [22] CHEN Long, DUAN Jun, DU Penghui, et al. Accurate identification of radicals by in situ electron paramagnetic resonance in ultraviolet-based homogenous advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118747.
- [23] GAO Huiying, HUANG Chunhua, MAO Li, et al. First direct and unequivocal electron spin resonance spin-trapping evidence for pH-dependent production of hydroxyl radicals from sulfate radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(21): 14046–14056.
- [24] BU Yongguang, LI Hongchao, YU Wenjing, et al. Peroxydisulfate activation and singlet oxygen generation by oxygen vacancy for degradation of contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(3): 2110–2120.
- [25] SHEN Shitai, ZHOU Xinquan, ZHAO Qindi, et al. Understanding the nonradical activation of peroxymonosulfate by different crystallographic MnO₂: The pivotal role of Mn^{III} content on the surface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129613.
- [26] WU Liying, SUN Zhiqiang, ZHEN Yufei, et al. Oxygen vacancy-induced nonradical degradation of organics: Critical trigger of oxygen (O₂) in the Fe-co LDH/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15400–15411.
- [27] DAI Qin, YU Guangfei, QI Juanjuan, et al. Ternary Co³⁺Ov²⁺Cu sites trigger co-utilization of endogenous electron donor-acceptor for sustainable removal of refractory low-carbon fatty amines in Fenton-like system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123184.
- [28] GUO Xin, ZHANG Hao, YAO Yiyuan, et al. Derivatives of two-dimensional MXene-MOFs heterostructure for boosting peroxymonosulfate activation: Enhanced performance and synergistic mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122136.
- [29] DONG Chencheng, BAO Yan, SHENG Tian, et al. Singlet oxygen triggered by robust bimetallic MoFe/TiO₂ nanospheres of highly efficacy in solar-light-driven peroxymonosulfate activation for organic pollutants removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119930.
- [30] ZHANG Jin, ZENG Hanxuan, BU Lingjun, et al. Cu⁰ incorporated cobalt/nitrogen doped carbonaceous frameworks derived from ZIF-67 (Cu@CoNC) as PMS activator for efficient degradation of naproxen: Direct electron transfer and ¹O₂ dominated nonradical mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139989.
- [31] KOU Tianyi, CHEN Mingpeng, WU Feng, et al. Carbon doping switching on the hydrogen adsorption activity of NiO for hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 590.
- [32] ZHU Yuxue, LIANG Wenjun, ZHANG Chenhang, et al. Defect-rich regulatory activity strategy: Disordered structure for enhanced catalytic interfacial reaction of chlorobenzene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(43): 19385–19396.
- [33] LI Siyan, TANG Yiwu, WANG Min, et al. NiO/g-C₃N₄ 2D/2D heterojunction catalyst as efficient peroxymonosulfate activators toward tetracycline degradation: Characterization, performance and mechanism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 850: 132250.

- [Compounds](#), 2021, 880: 160547.
- [34] TOMELLINI M. X-ray photoelectron spectra of defective nickel oxide[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1988, 84(10): 3501.
- [35] YANG Fuwei, LIU Xilin, LIU Pengfei, et al. Activation of peroxyomonosulfate by 2D-3D De@NiFe LDH for efficient removal of tetracycline[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2025, 341: 125060.
- [36] SONG Daqi, GUO Huazhang, HUANG Kai, et al. Carboxylated carbon quantum dot-induced binary metal-organic framework nanosheet synthesis to boost the electrocatalytic performance[J]. *Materials Today*, 2022, 54: 42–51.
- [37] WANG Aiwen, NI Jiaxin, WANG Wei, et al. MOF Derived Co-Fe nitrogen doped graphite carbon@crosslinked magnetic chitosan Micro-nanoreactor for environmental applications: Synergy enhancement effect of adsorption-PMS activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121926.
- [38] BAO Yueping, OH W D, LIM T T, et al. Elucidation of stoichiometric efficiency, radical generation and transformation pathway during catalytic oxidation of sulfamethoxazole via peroxyomonosulfate activation[J]. *Water Research*, 2019, 151: 64–74.
- [39] QI Yuanfeng, GE Baoxin, ZHANG Yanqing, et al. Three-dimensional porous graphene-like biochar derived from enteromorpha as a persulfate activator for sulfamethoxazole degradation: Role of graphitic N and radicals transformation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123039.
- [40] WANG Shizong, XU Lejin, WANG Jianlong. Nitrogen-doped graphene as peroxyomonosulfate activator and electron transfer mediator for the enhanced degradation of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122041.
- [41] XIAO Sa, CHENG Min, ZHONG Hua, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxyomonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265.
- [42] AHN Y Y, KIM J, KIM K. Activation of peroxyomonosulfate by bicarbonate and acceleration of the reaction by freezing[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 785: 147369.
- [43] WANG Siqi, WANG Jia, HE Lingzhi, et al. Biochar accelerated fenton process for roxarsone oxidation, inorganic arsenic adsorption and simultaneous immobilization of arsenic-iron sludge[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 127320.