

南 华 大 学

毕业设计（论文）任务书

学 院：资源环境与安全工程学院

题 目：固载式 MnO_2 纳米片催化剂
活化 PMS 降解水中污染物
的研究

起 止 时 间：2023 年 12 月 15 日 至 2024 年 5 月 30 日

学 生 姓 名：倪佳华

专 业 班 级：2020 级环境工程 04 班

指 导 教 师：曾庆意

教 研 室 主 任：滑熠龙

院 长：张志军

2023 年 12 月 15 日

论文内容及要求:

一、毕业论文原始依据

水中的难降解污染物对生态系统和人类健康构成重大威胁,使其降解成为一个重要的环境问题^[1]。基于过硫酸氢盐(PMS)的 Fenton-like 工艺由于其多种激活途径和强氧化能力,在降解难降解有机污染物方面得到了广泛的关注^[2,3]。多相催化剂活化 PMS 具有节能、易回收、条件温和、活性高等优点,是一种高效的 PMS 活化方法^[4]。锰(Mn)及其氧化物作为一种典型的过渡金属,因其毒性低、成本低且广泛存在于天然水体和土壤中,是广泛应用于高级氧化过程(AOPs)的一系列重要催化剂^[5-10]。此外,锰氧化物具有丰富的化学复合物和晶体结构,包括不同晶体结构的 MnO_2 (α -, β -, γ -, δ -, 和 λ - MnO_2)^[7,10], 不同价态的氧化物(MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , 和 Mn_3O_4)^[8] 和混合氧化物(MnO_2 - Mn_3O_4)^[9]。

在众多 Mn 物种中, MnO_2 作为活化 PMS 的多相催化剂而备受关注。这是由于其易于合成、毒性低、价态多变、优异的氧化性能和丰富的纳米结构^[11-16]。 MnO_2 可以以不同的晶体结构存在,包括 α -, β -, γ - 和 δ - MnO_2 , 这是由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体单元的连接方式决定的^[8]。在这些结构中, δ - MnO_2 具有层状二维(2D)纳米结构,层间间距约为 0.7 nm,使其具有优异的电化学性能^[17]。此外, δ - MnO_2 中固有的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的存在有助于通过氧化还原循环激活 PMS^[18]。更有甚者,层状 δ - MnO_2 易于在其表面形成氧空位(OVs),从而通过在反应过程中接受和提供自由电子来增强催化性能^[19,20]。研究表明, δ - MnO_2 及其改性在 Fenton-like 催化废水处理中具有巨大潜力。

然而,传统的粉末催化剂在大规模应用时仍然面临重大挑战,包括质量损失和复杂的后处理^[21,22]。此外, δ - MnO_2 的二维纳米结构在水体系中倾向于聚集和堆积,减少了可用于催化过程的反应位点的数量。使用粘合剂的传统涂层方法也削弱了二维纳米结构的优势^[23,24]。因此,迫切需要开发固载式 δ - MnO_2 催化剂,同时保持其良好的二维纳米结构。碳毡(CF)由于其化学和机械稳定性、三维(3D)网状结构、低毒性、可负担性、相容性和高导电性而成为理想的支撑材料^[25-27]。将 δ - MnO_2 负载到 CF 上是一种开发基于 PMS 的 AOPs 的高效固载式催化剂的一种有前景的方法。

二、毕业论文主要内容

本研究拟以基于 PMS 的 Fenton-like 高级氧化工艺为研究背景，通过简单的水热法制备 3D-MNSN-CF 材料，研究材料的基本形态、催化的性能、环境的影响及其在激活 PMS 以催化降解各种有机污染物方面的应用并深入探究降解反应机制。

主要研究内容如下：通过简单的水热法制备 3D-MNSN-CF 材料，并研究不同的 Mn 掺杂量对 PMS 活化的影响，选择出最佳的掺杂量的 3D-MNSN-CF 材料作为后续研究的材料。通过 SEM 和 TEM 观察催化剂表面微观形貌；通过 XRD 观察催化剂晶体结构的变化；通过 XPS 观察催化剂的元素组成和反应前后元素价态变化；通过 CV 曲线观察催化剂的电化学活性；通过设计各种实验条件评价 3D-MNSN-CF 材料在不同环境下的催化性能，以此了解 3D-MNSN-CF 材料的抗干扰性；通过 EPR 测试、自由基捕获剂实验来确定催化剂活化 PMS 所产生的活性物种，进而阐述活化 PMS 的机理；通过研究 Mn 元素的浸出量来研究材料结构的稳定性；通过评价 3D-MNSN-CF 材料活化 PMS 降解不同污染物的性能来研究 3D-MNSN-CF 材料的广泛应用性。

三、毕业论文基本要求

- (1)查找相关文献，完成不少于 20 篇的文献综述(其中外文不少于 5 篇)；
- (2)翻译一篇与本研究相关的外文文献，字数不少于 3000 字；
- (3)掌握实验材料制备方法，能熟练操作相关实验仪器设备；
- (4)掌握材料显微形貌结构分析方法和性能测试方法；
- (5)毕业论文不少于 8000 字，并要求统一用 A4 纸打印。

四、毕业论文进度安排

2023.12.15-2023.12.24：查找并收集相关参考书和参考资料，了解以PMS为基础的Fenton-like高级氧化处理技术的基本原理和内容以及不同活化路径对其处理效果的影响；

2023.12.25-2024.01.15：根据任务书（论文内容及要求）查找相关外文资料并进行英文翻译及整理，完成开题报告和文献综述；

2024.01.16-2024.01.24：完成提纲规划，拟定总体实验方案，做好实验前期准

备（药品购买，仪器使用等）；

2024.01.25-2024.02.14：进行材料制备和性能测试实验，对测试结果进行处理（整理实验数据并绘制数据图）；

2024.02.15-2024.02.29：进一步对催化剂样品进行形貌结构表征，对测试结果进行处理（整理数据并绘制表征图）；

2024.03.01--2024.03.14：根据资料和参考文献，对实验结果进行汇总分析；

2024.03.15--2024.03.20：完成论文大纲和第一部分，说明研究目的和意义以及国内外研究现状；

2024.03.21--2024.03.31：完成论文第二、三部分，对实验过程和测试结果进行说明并分析；

2024.04.01--2024.04.06：完成论文第四、五部分，系统阐述显微分析结果并进一步揭示降解的微观机理；

2024.04.07--2024.04.15：基本完成毕业论文初稿撰写，根据学校和学院安排完成并提交毕业设计中期检查；

2024.04.16--2024.04.30：对论文进行修改，完善参考文献的引用；

2024.05.01--2024.05.10：完成毕业论文初稿，完成网上查重；

2024.05.11--2024.05.19：完善并提交论文最终纸质版，制作 PPT 演示稿，完成系室组织的毕业论文预答辩；

2024.5.20--2024.5.30：进行答辩资格审查，准备答辩资料，完成系室或学校组织的毕业论文答辩；

2024.5.31--2024.6.05：正式答辩后，根据答辩意见完成毕业论文的修改，并在毕业设计（论文）管理系统中上传毕业论文。

五、主要参考文献

[1] Gao, Y.; Zhu, Y.; Lyu, L.; Zeng, Q.; Xing, X.; Hu, C. Electronic Structure Modulation of Graphitic Carbon Nitride by Oxygen Doping for Enhanced Catalytic Degradation of Organic Pollutants through Peroxymonosulfate Activation. *Environ Sci Technol* 2018, 52 (24), 14371–14380.

[2] Li, X.; Huang, X.; Xi, S.; Miao, S.; Ding, J.; Cai, W.; Liu, S.; Yang, X.; Yang, H.;

- Gao, J.; Wang, J.; Huang, Y.; Zhang, T.; Liu, B. Single Cobalt Atoms Anchored on Porous N-Doped Graphene with Dual Reaction Sites for Efficient Fenton-like Catalysis. *J Am Chem Soc* 2018, 140 (39), 12469–12475.
- [3] Cai, T.; Teng, Z.; Wen, Y.; Zhang, H.; Wang, S.; Fu, X.; Song, L.; Li, M.; Lv, J.; Zeng, Q. Single-Atom Site Catalysts for Environmental Remediation: Recent Advances. *J Hazardous Mater* 2022, 440, 129772.
- [4] Oh, W.-D.; Lim, T.-T. Design and Application of Heterogeneous Catalysts as Peroxydisulfate Activator for Organics Removal: An Overview. *Chem Eng J* 2019, 358, 110–133.
- [5] Zhou, X.; Shen, S.; Wang, P.; Wei, X.; Zhang, R.; Tang, H.; Wang, H.; Lu, W.; Wang, J. Research Progress on Catalytic Activation of Peroxymonosulfate Based on Manganese Oxides. *J Environ Chem Eng* 2022, 10 (6), 108937.
- [6] Sun, B.; Guan, X.; Fang, J.; Tratnyek, P. G. Activation of Manganese Oxidants with Bisulfite for Enhanced Oxidation of Organic Contaminants: The Involvement of Mn(III). *Environ Sci Technol* 2015, 49 (20), 12414–12421.
- [7] Huang, J.; Zhong, S.; Dai, Y.; Liu, C.-C.; Zhang, H. Effect of MnO₂ Phase Structure on the Oxidative Reactivity toward Bisphenol A Degradation. *Environ Sci Technol* 2018, 52 (19), 11309–11318.
- [8] Saputra, E.; Muhammad, S.; Sun, H.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Wang, S. Different Crystallographic One-Dimensional MnO₂ Nanomaterials and Their Superior Performance in Catalytic Phenol Degradation. *Environ Sci Technol* 2013, 47 (11), 5882–5887.
- [9] Zhao, Z.; Zhao, J.; Yang, C. Efficient Removal of Ciprofloxacin by Peroxymonosulfate/Mn₃O₄-MnO₂ Catalytic Oxidation System. *Chem Eng J* 2017, 327, 481–489.
- [10] Wang, X.; Jiang, Y.; Zhao, P.; Meng, X. Hierarchical Structure and Electronic Effect Promoted Degradation of Phenols over Novel MnO₂ Nanoprisms via Non-Radical Mechanism. *Sep Purif Technol* 2022, 303, 122265.
- [11] Shen, S.; Zhou, X.; Zhao, Q.; Jiang, W.; Wang, J.; He, L.; Ma, Y.; Yang, L.; Chen, Z. Understanding the Nonradical Activation of Peroxymonosulfate by Different Crystallographic MnO₂: The Pivotal Role of MnIII Content on the Surface. *J Hazard Mater* 2022, 439, 129613.

- [12] Zhou, Z.-G.; Du, H.-M.; Dai, Z.; Mu, Y.; Tong, L.-L.; Xing, Q.-J.; Liu, S.-S.; Ao, Z.; Zou, J.-P. Degradation of Organic Pollutants by Peroxymonosulfate Activated by MnO₂ with Different Crystalline Structures: Catalytic Performances and Mechanisms. *Chem Eng J* 2019, 374, 170–180.
- [13] Wang, Y.; Liu, M.; Hu, C.; Xin, Y.; Ma, D.; Gao, M.; Xie, H. Enhanced MnO₂/Peroxymonosulfate Activation for Phthalic Acid Esters Degradation: Regulation of Oxygen Vacancy. *Chem Eng J* 2022, 433, 134048.
- [14] Huang, Y.; Tian, X.; Nie, Y.; Yang, C.; Wang, Y. Enhanced Peroxymonosulfate Activation for Phenol Degradation over MnO₂ at PH 3.5–9.0 via Cu(II) Substitution. *J Hazard Mater* 2018, 360, 303–310.
- [15] Wang, Y.; Sun, H.; Ang, H. M.; Tadé, M. O.; Wang, S. 3D-Hierarchically Structured MnO₂ for Catalytic Oxidation of Phenol Solutions by Activation of Peroxymonosulfate: Structure Dependence and Mechanism. *Appl Catal B* 2015, 164, 159–167.
- [16] Zhang, L.; Bi, X.; Gou, M.; Sun, M.; Tao, L.; Chen, G.; Liu, X.; Meng, X.; Zhao, P. Oxidative Degradation of Acid Red 73 in Aqueous Solution over a Three-Dimensional OMS-2 Nanomaterial. *Sep Purif Technol* 2021, 263, 118397.
- [17] Liu, J.; An, F.; Zhu, C.; Zhou, D. Efficient Transformation of DDT with Peroxymonosulfate Activation by Different Crystallographic MnO₂. *Sci Total Environ* 2021, 759, 142864.
- [18] Ouyang, H.; Wu, C.; Qiu, X.; Tanaka, K.; Ohnuki, T.; Yu, Q. New Insight of Mn(III) in δ -MnO₂ for Peroxymonosulfate Activation Reaction: Via Direct Electron Transfer or via Free Radical Reactions. *Environ Res* 2023, 217, 114874.
- [19] Bu, Y.; Li, H.; Yu, W.; Pan, Y.; Li, L.; Wang, Y.; Pu, L.; Ding, J.; Gao, G.; Pan, B. Peroxydisulfate Activation and Singlet Oxygen Generation by Oxygen Vacancy for Degradation of Contaminants. *Environ Sci Technol* 2021, 55 (3), 2110–2120.
- [20] Zhang, H.; Li, C.; Lyu, L.; Hu, C. Surface Oxygen Vacancy Inducing Peroxymonosulfate Activation through Electron Donation of Pollutants over Cobalt-Zinc Ferrite for Water Purification. *Appl Catal B* 2020, 270, 118874.
- [21] Wang, Y.; Peng, W.; Wang, J.; Chen, G.; Li, N.; Song, Y.; Cheng, Z.; Yan, B.; Hou, L.; Wang, S. Sulfamethoxazole Degradation by Regulating Active Sites on Distilled Spirits Lees-Derived Biochar in a Continuous Flow Fixed Bed Peroxymonosulfate

Reactor. Appl Catal B 2022, 310, 121342.

- [22] Liu, X.; Yu, H.; Ji, J.; Chen, Z.; Ran, M.; Zhang, J.; Xing, M. Graphene Oxide-Supported Three-Dimensional Cobalt–Nickel Bimetallic Sponge-Mediated Peroxymonosulfate Activation for Phenol Degradation. ACS ES&T Engineering 2021, 1 (12), 1705–1714.
- [23] Mei, J.; Zhang, Y.; Liao, T.; Sun, Z.; Dou, S. X. Strategies for Improving the Lithium-Storage Performance of 2D Nanomaterials. Natl Sci Rev 2018, 5 (3), 389–416.
- [24] Guo, M.; Wang, J.; Dou, H.; Gao, G.; Wang, S.; Wang, J.; Xiao, Z.; Wu, G.; Yang, X.; Ma, Z.-F. Agglomeration-Resistant 2D Nanoflakes Configured with Super Electronic Networks for Extraordinary Fast and Stable Sodium-Ion Storage. Nano Energy 2019, 56, 502–511.
- [25] Zeng, Q.; Chang, S.; Wang, M.; Li, M.; Deng, Q.; Xiong, Z.; Zhou, B.; Liu, Y. Highly-Active, Metal-Free, Carbon-Based ORR Cathode for Efficient Organics Removal and Electricity Generation in a PFC System. Chin Chem Lett 2021, 32 (7), 2212–2216.
- [26] Zhai, X.; Wu, Z.; Sun, Q.; Sun, J.; Tursun, R.; Zhang, M.; Duan, H.; Zhang, D. Fe₂O₃ Nanorod/Bacterial Cellulose Carbon Nanofiber Composites for Enhanced Acetone Sensing. ACS Appl Nano Mater 2023, 0 (0).
- [27] J. Ostertag, B.; T. Cryan, M.; M. Serrano, J.; Liu, G.; E. Ross, A. Porous Carbon Nanofiber-Modified Carbon Fiber Microelectrodes for Dopamine Detection. ACS Appl Nano Mater 2022, 5 (2), 2241–2249.

指导老师 (签名):

年 月 日