

DOI:10.20189/j.cnki.CN/61-1527/E.202605004

氮掺杂还原氧化石墨烯活化过硫酸钠降解 环境中偏二甲肼研究

杜璐蓉¹, 贾瑛^{1*}, 黄远征¹, 侯作州¹, 凌旋¹, 李雯雯¹, 廉晓祥²

(1. 火箭军工程大学, 西安 710025;

2. 火箭军某部队, 怀化 418000)

摘要:针对环境中偏二甲肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)难以被高效快速氧化降解的问题,构建氮掺杂碳活化过二硫酸盐体系,利用氮掺杂调控碳材料结构,从而突破其化学惰性并提升催化活性,为绿色高效治理 UDMH 污染提供解决方案。首先,采用高温热解法制备氮掺杂还原氧化石墨烯,并通过多种现代分析技术对其结构特征和表面化学性质进行表征;其次,构建氮掺杂还原氧化石墨烯/过二硫酸盐催化氧化体系,研究其对水体和土壤中 UDMH 的活化降解性能及作用机制。实验结果表明:当水中 UDMH 初始浓度为 30 mg/L,氧化石墨烯与尿素质量比为 1:10,催化剂煅烧温度为 500 °C、投加浓度为 0.2 g/L,过二硫酸盐浓度为 5 mmol/L 时,充分反应 30 min 后 UDMH 去除率可达 99.17%;其他条件不变,土壤中 UDMH 初始浓度为 300 mg/L,催化剂投加浓度为 0.4 g/L 时,反应 30 min 后 UDMH 降解率高达 97.18%;相关机理研究发现,单线态氧在降解体系中起主导作用。

关键词:纳米石墨烯;高级氧化技术;过硫酸钠;偏二甲肼;土壤;地下水

中图分类号:O643.36; X703

文献标志码:A

开放科学标识码(OSID):

文章编号:2097-2741(2026)05-0041-11



听语音
与作者互动
聊科研

偏二甲肼(unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH)作为一种重要的战略燃料,不仅是易燃、易挥发的可致癌致畸致突变液体^[1-2],同时还具有强迁移性、持久性和弱碱性等特征^[3]。航天发射过程中会产生大量废水,将对土壤造成严重破坏,导致土壤盐碱化、动植物死亡,甚至通过食物链进入人体,威胁人类健康。因此,开发高效、环保且快速的土壤及地下水中 UDMH 污染修复技术具有十分重要的现实意义。

目前,UDMH 废水处理及土壤修复技术有物理修复、生物修复和化学修复^[4-6]。其中,物理修复

技术存在能耗高、处理周期长以及污染物易转移等问题;生物修复技术虽具备环境友好、二次污染小等优势,但受限于微生物适应性以及 UDMH 毒性、难降解的特征,该方法难以处理高浓度 UDMH 污染物。相比之下,化学修复中的过硫酸盐高级氧化技术(persulfate-based advanced oxidation processes, PS-AOP)能够产生大量高活性和强氧化性自由基,从而实现有机污染物快速降解^[7-8],其反应速率快、经济效益好,是降解有机污染物最有效的途径之一,在有机废水处理、有机污染土壤修复等领域中展现出巨大的应用潜力^[9]。

收稿日期:2025-12-10

修回日期:2026-03-20

录用日期:2026-04-28

基金项目:国家自然科学基金(52370186);陕西省自然科学基金(2026JC-YBQN-0475)

第一作者:杜璐蓉(2003—),女,博士研究生,主要从事特种污染治理研究。

*通信作者:贾瑛(1968—),女,教授,主要从事特种污染监测与治理研究。

引用格式:杜璐蓉,贾瑛,黄远征,等. 氮掺杂还原氧化石墨烯活化过硫酸钠降解环境中偏二甲肼研究[J]. 火箭军工程大学学报,2026,40(5):41-51. Du Lurong, Jia Ying, Huang Yuanzheng, et al. Study on degradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in environment by nitrogen-doped reduced graphene oxide activated sodium persulfate [J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2026, 40(5):41-51.

过硫酸盐(persulfate, PS)主要包括过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)和过二硫酸盐(peroxydisulfate, PDS)。在活化过程中, PS可生成硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性氧物种。其中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电位高于 $\cdot\text{OH}$ [10], 且 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的半衰期是 $\cdot\text{OH}$ 的 30~40 倍, 使 $\cdot\text{SO}_4^-$ 能与有机污染物充分反应[11]。然而, PS 自身反应活性较低, 因此开发高效、稳定且环境友好的催化剂以实现 PS 活化是促进该项技术发展的关键措施之一。目前, 过渡金属氧化物、金属负载材料以及碳基材料等均被用于 PS 活化。其中, 过渡金属活化虽然具有较高反应活性, 但易造成金属离子浸出和二次污染。相比之下, 碳基催化材料具有来源丰富、比表面积大、导电性能优异及环境友好等优势, 逐渐成为当前研究的热点[12-14]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为一种低成本的新型绿色材料, 含有羟基和羧基等含氧官能团, 可提供大量活性位点并促进电子转移, 从而活化过硫酸盐[15]。然而, GO 自身导电性不足以及催化活性有限, 限制了其在复杂污染体系中的进一步应用。

近年来, 氮掺杂碳材料能够通过调节碳材料的电子结构, 显著提高其电子传输能力[16]并增加缺陷活性位点, 被广泛应用于环境催化领域[17]。Wang 等[18]研究表明, 氮掺杂碳质材料活化 PDS 的降解效率和氧化剂利用率均优于 PMS, 证明氮掺杂碳材料/PDS 体系在污染物治理方面具有巨大的应用潜力。然而, 目前关于氮掺杂还原氧化石墨烯(nitrogen-doped reduced graphene oxide, N-rGO)活化 PDS 来降解 UDMH 的研究较少, 且其在土壤和地下水复合污染治理体系中的应用机制尚不明确[19]。

基于上述问题, 本文系统优化了 N-rGO 的制备工艺, 并通过高温热解法制备得到 N-rGO 催化剂, 同时采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、多晶 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)、比表面及孔径分析仪(brunauer-emmett-teller, BET)、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR)等表征分析仪器对催化剂形貌、晶体结构和表面官能团等进行测试; 其次, 系统考察了 N-rGO 催化剂的制备比例、热解温度及投加浓度等因素对 UDMH 去除性能的影响, 筛选出最佳催化条件, 并首次将 N-rGO/PDS 体系应用于土壤和地下水 UDMH 污染修复中, 为土壤及地下水 UDMH 污染修复提供了理论依据和技术支撑。

1 材料制备与实验方法

1.1 实验试剂和仪器

实验试剂包括硝酸钠(NaNO_3)、高锰酸钾(KMnO_4)、石墨粉(C)、尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、亚硝基铁氰化钠二水化合物($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、一水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠(NaBH_4), 均为分析纯; 浓硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)均为优级纯; 氧化石墨烯水溶液(GO, 浓度为 20 mg/L)、偏二甲胍溶液($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, 质量分数为 98%)、过氧化氢溶液(H_2O_2 , 质量分数为 30%), 均用去离子水配制。实验仪器包括 101 型电热恒温鼓风干燥箱、LA104/A 电子天平、OTF-1200X 单温区管式炉、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌锅、GL-20.5M 离心机、UV2802PC 紫外-可见分光光度计、扫描电子显微镜(蔡司 GeminiSEM 360)、比表面积及孔径分析仪(Micromeritics ASAP 2460)、X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)、傅里叶变换红外光谱仪(IRTracer-100)、X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher ESCALAB 250Xi)等。

1.2 N-rGO 催化剂的制备

为获得具有高催化活性的 N-rGO 材料, 首先需制备 GO 作为基底, 再通过氮掺杂来优化其结构性能, 具体制备流程如下。

1) 制备 GO: 将 70 mL 浓硫酸放在 4 °C 恒温水浴锅中搅拌, 加入 3 g 石墨粉、1.5 g 硝酸钠, 在 1 h 内少量多次加入 9 g 高锰酸钾, 保持溶液温度不超过 4 °C, 直至溶液呈现深绿色; 然后将溶液移至 35 °C 的恒温水浴锅中继续搅拌 2 h, 至溶液呈褐色, 再加入 150 mL 去离子水; 将烧杯转移至 95 °C 的恒温水浴锅中搅拌 15 min 后, 加入 500 mL 去离子水终止反应, 并缓慢加入 20 mL 质量分数为 30% 的过氧化氢溶液; 静置 14 h, 取下层颗粒物, 用 10% 稀盐酸和去离子水离心洗涤 10 次左右, 直至 pH 呈中性, 得到 GO。

2) 计算 GO 的质量浓度: 假设滤纸重量为 m_1 , 取 1 mL 氧化石墨烯溶液于滤纸上; 将滤纸放于鼓风干燥机中, 在 30 °C 下干燥 24 h 取出, 其重量设为 m_2 ; 测得 GO 溶液的质量浓度为 $(m_2 - m_1)$ mg/mL。

3) N-rGO 合成: 按 GO 和尿素的质量比为 1:1、1:4、1:8、1:10 分别称取尿素并将其溶解在 20 mL 的 GO 溶液中, 用玻璃棒搅拌均匀后倒入瓷舟, 并将其放入管式炉; 30 min 内持续通入氮气,

待排尽瓷舟内氧气后,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h ,待自然冷却后取出,将所得黑色固体研磨成粉末,即为 N-rGO。

1.3 N-rGO 催化剂的表征

催化剂的微观结构与表面特征是决定其催化活性的核心因素,本文采用 SEM 观察材料的表面形貌和缺陷结构;通过 BET 测试分析材料的孔隙结构、孔体积和比表面积等;采用 XRD,以 Cu 靶为 X 射线光源,在电流电压分别为 40 mA 和 40 kV 的参数条件下,分析催化剂的晶体结构;采用 FT-IR 检测催化剂的官能团和化学键;利用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析材料的元素种类及相对含量。

1.4 N-rGO/PDS 体系降解水中 UDMH

在完成 N-rGO 催化剂制备与表征的基础上,首先探究其在水中对 UDMH 的降解性能,明确其制备比例和煅烧温度等对反应体系的影响规律。实验将 20 mg 的 N-rGO 催化剂加入至 100 mL 初始浓度为 30 mg/L 的 UDMH 水溶液中,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 集热式恒温加热磁力搅拌锅中搅拌 30 min 后,加入 5 mmol/L 的过硫酸钠启动反应。反应开始后计时,每隔一段时间抽取 2 mL 溶液,并通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤后得到清液,将 1 mL 清液和 1 mL 缓冲溶液加入至含有 0.1 mL 淬灭剂和 23.9 mL 去离子水的比色管中,然后加入 1 mL 显色剂,显色反应 1 h 后,用紫外-可见分光光度计在吸收波长 500 nm 处测定其吸光度。

1.5 N-rGO/PDS 体系降解土壤中 UDMH

在明确 UDMH 废水处理中 N-rGO 催化剂的最优制备参数后,进一步将其拓展至更贴近实际污染场景的土壤体系,探究催化剂投加浓度对土壤中 UDMH 降解率的影响规律。利用取土工具采集地表 $0\sim 20\text{ cm}$ 深的土壤,风干后去除碎石、根系等杂物,研磨后过 40 目筛,并将其放置于干燥通风处备用。实验将 20 mg 的 N-rGO 催化剂加入至 90 mL 初始浓度为 300 mg/L 的 UDMH 溶液中,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 集热式恒温加热磁力搅拌器中搅拌 30 min 后,按水、土质量比为 $10:1$ 加入 9 g 土壤和 5 mmol/L 过硫酸钠。每隔一段时间抽取 10 mL 土壤溶液至离心管,以 $5\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速将其离心处理 3 min ,然后用 10 mL 玻璃注射器抽取 2 mL 上层液体,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤膜后得到清液,取 1 mL 清液和 1 mL 缓冲液至含有 0.1 mL 淬灭剂和 23.9 mL 去离子水的比色管中,加入 1 mL 显色剂,用紫外-可

见分光光度计在吸收波长 500 nm 处测定其吸光度。

1.6 UDMH 浓度分析方法

参照国标 GB/T 14376—1993^[20],绘制 UDMH 浓度与吸光度之间的校准曲线,其结果如图 1 所示。经拟合得到线性关系为

$$C = 1.945\ 02A - 0.106\ 68 \quad (1)$$

式中: C 为 UDMH 浓度,单位为 mg/L ; A 为吸光度。经计算,式(1)的决定系数 $R^2 = 0.999\ 38$,表明该校准曲线具有极高的线性相关性和可靠性。根据 UDMH 浓度与吸光度成正相关的线性关系,即可通过测量所得吸光度计算出 UDMH 浓度。

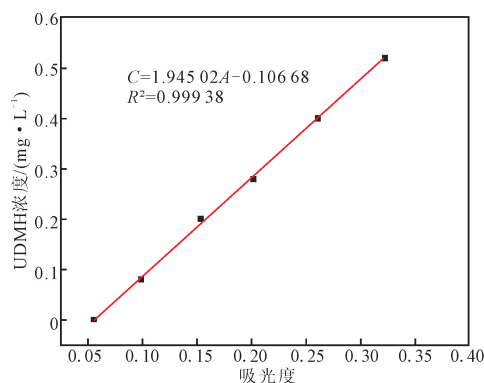


图 1 UDMH 浓度与吸光度关系的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of UDMH concentration versus absorbance

2 结果与讨论

2.1 催化剂材料的表征

图 2 为 GO 和 N-rGO 的 SEM 和能谱仪(energy-dispersive spectroscopy, EDS)成像结果。从图 2(a)中可以看到,GO 表面粗糙不平且存在大量孔隙,使得材料比表面积较大,为 N 元素掺杂提供了基础条件;图 2(b)中,GO 表面存在褶皱,为片层状重叠;从图 2(c)中可以看到,GO 经氮掺杂后,材料的微观形貌在整体结构上与掺杂前相一致,但 N-rGO 表面的不平整度更高,因此有利于提供更多活性位点吸附 PDS 和 UDMH;图 2(d)中 N-rGO 的褶皱相比于图 2(b)更密集且更深,这种结构有助于暴露出比 GO 更多的活性点位,增加与过硫酸盐的接触面积,加强其载体作用。图 2(e)~(j)中的 EDS 元素谱表明,GO 主要由 C 和 O 元素组成,其中 O 元素均匀分布于碳基体中,说明氧化过程中形成的含氧官能团广泛存在于石墨烯片层表面;经氮掺杂还原后,N-rGO 中 C 元素仍保持良好的连续分布,而 O 元素信号明显减弱,同时出现均匀分散的 N 元素信号,证明还原过程有效去除了含氧基团并成功

实现氮元素掺杂,进一步证实了 N-rGO 的形成。

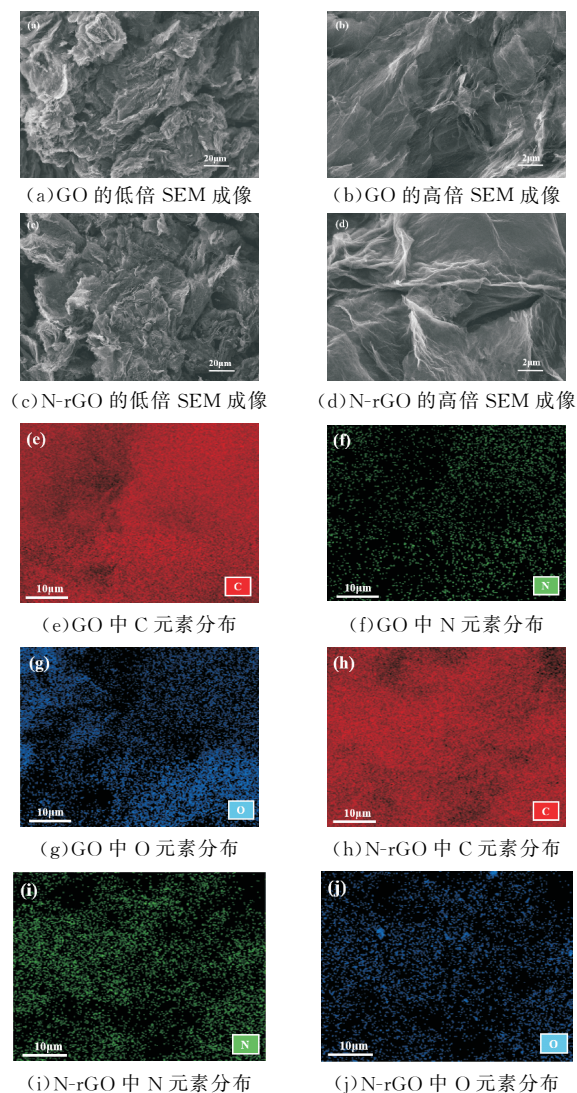
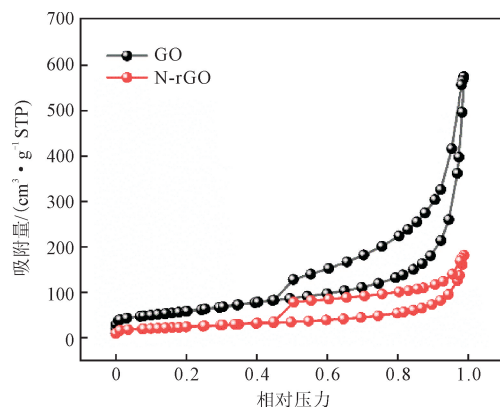


图 2 GO 与 N-rGO 的微观形貌及元素分布

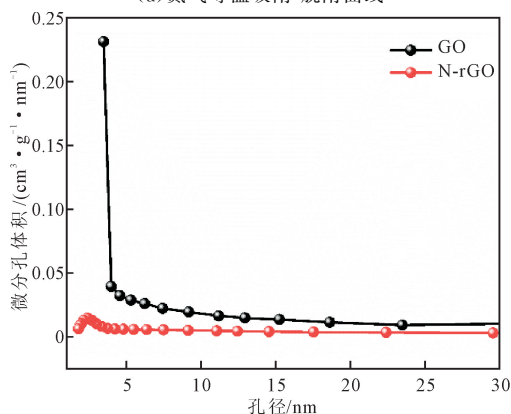
Fig. 2 Microscopic morphologies and elemental distributions of GO and N-rGO

GO 和 N-rGO 的氮气等温吸脱附曲线如图 3(a) 所示。其中,相对压力表示氮气实时分压与实验温度下液氮的饱和蒸气压之比。从图 3(a) 可以看到,GO 与 N-rGO 的氮气等温吸脱附曲线均呈现出典型的 IV 型等温线和 H3 型滞后环,表明两者均具有不均匀的介孔结构。在低相对压力区(相对压力不大于 0.4),两者吸附量均随着相对压力的增加而缓慢上升;中高压区(相对压力大于 0.4)出现毛细凝聚滞后环,其中 GO 的吸附量显著增高,在接近饱和压力时可达 $573 \text{ cm}^3/\text{g STP}$,而 N-rGO 仅为 $181 \text{ cm}^3/\text{g STP}$,表明 GO 的比表面积与总孔体积均远大于 N-rGO,且 N-rGO 的孔隙率较低。GO 和 N-rGO 内部的孔径分布如图 3(b) 所示。两者孔径大小均集中在 $2 \sim 3 \text{ nm}$ 的介孔范围内,但 GO 的

孔体积峰值约为 $0.23 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$,远高于 N-rGO,且 GO 内部仍然存在一定的较大孔隙(孔径在 5 nm 以上),而 N-rGO 则几乎无明显大孔结构。同时,结合 BET 比表面积测试结果,GO 的比表面积为 $192.744 \text{ m}^2/\text{g}$,而 N-rGO 的比表面积降至 $79.038 \text{ m}^2/\text{g}$,约为 GO 的 41%,表明 N 掺杂还原过程虽引入了含氮官能团,但二次热处理也会导致石墨烯片层堆叠、部分孔道塌陷,使 GO 材料孔隙结构发生变化,导致其比表面积与孔容进一步降低。



(a) 氮气等温吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布曲线

图 3 GO 及 N-rGO 的氮气等温吸附-脱附曲线及其孔径大小分布

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherm curves and pore size distribution of GO and N-rGO

图 4 为 GO 和 N-rGO 的 XRD 测试结果。其中,横坐标 θ 为 X 射线和晶面的夹角。从图 4 中可以看出,在 2θ 分别为 26° 和 43° 时出现了两个特征衍射峰,其分别对应 GO 和 N-rGO 的 (002) 和 (100) 晶面,(002) 晶面处的特征衍射峰狭窄尖锐,这是由于含氧官能团插入到石墨层中所导致的晶体结构变化^[21]。掺杂 N 之后,N-rGO 与 GO 的特征峰类似,但 N-rGO 的特征峰面积减小且变宽,根据布拉格定律^[22] 和谢勒原理^[23],表明 N 成功掺杂改性 GO 后,其结晶程度减小,晶粒减小,无序程度更高,更有利

于引入缺陷和活性点位,从而增强活化能力。

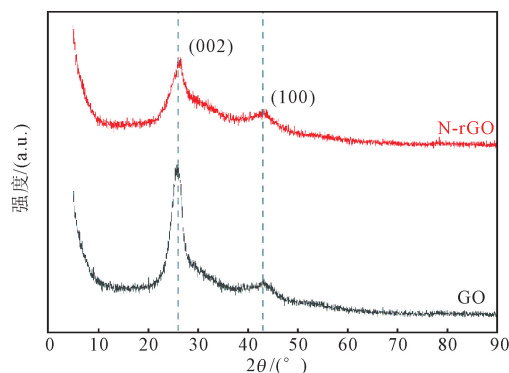


图 4 GO 和 N-rGO 的 XRD 测试结果

Fig. 4 XRD testing results of GO and N-rGO

利用 FT-IR 分别对 GO 和不同制备工艺下 N-rGO 的表面成分和化学状态进行测试,结果如图 5 所示。其中,在 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,562\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 985 cm^{-1} 处的特征峰分别为—OH、C=C、C—O 的伸缩振动峰和 C—H 的弯曲振动峰,且在 $1\,000\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在密集的弱峰,可能与 C—N、N—H 等含氮结构的振动有关;在热处理温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,GO 与尿素质量比分别为 1:1 和 1:10 时所制备得到的 N-rGO 均显示出 GO 中含氧官能团特征峰的减弱,表明氮掺杂和热处理能够促进 GO 的还原; $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温处理后的样品在 $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 附近的一OH 吸收带进一步减弱,表明提高热处理温度能够促进含氧官能团的进一步脱除。石墨烯的基本骨架(C—H 峰)在 GO 与 N-rGO 中均有所体现,说明氮掺杂未破坏石墨烯的片层结构。虽然 FT-IR 对氮掺杂的特征峰灵敏度较低(如 C—N、N—H),但结合含氧官能团的显著减少,可推断出氮掺杂与含氧官能团的脱除是同步过程,氮原子已通过取代或掺杂进入石墨烯骨架,并且通过 sp^2 杂化碳上 p 轨道的共轭作用激活了 sp^2 杂化碳中活化的 π 电子,从而增强了电子迁移率,改变了 GO 的催化性能^[24]。

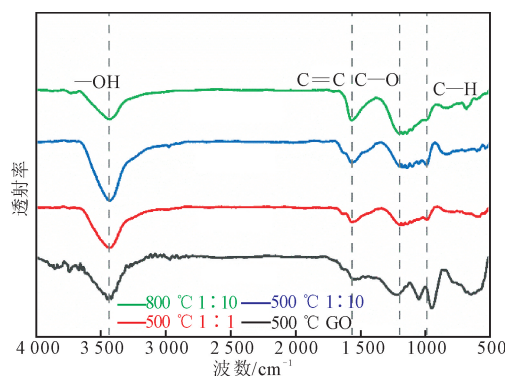
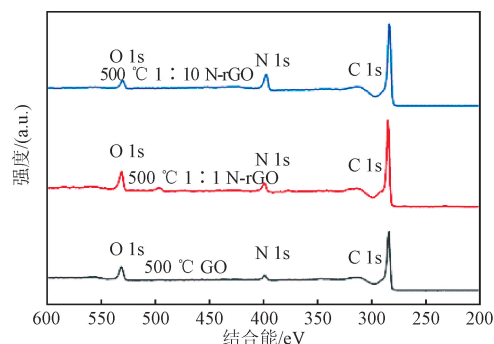


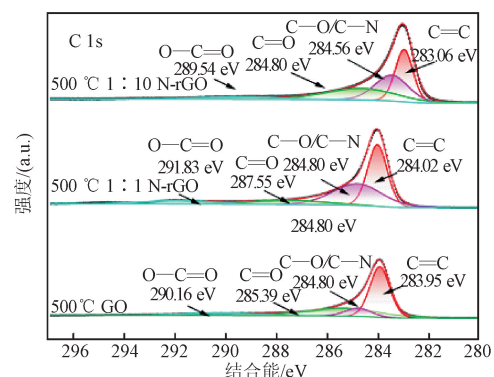
图 5 GO 和 N-rGO 的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of GO and N-rGO

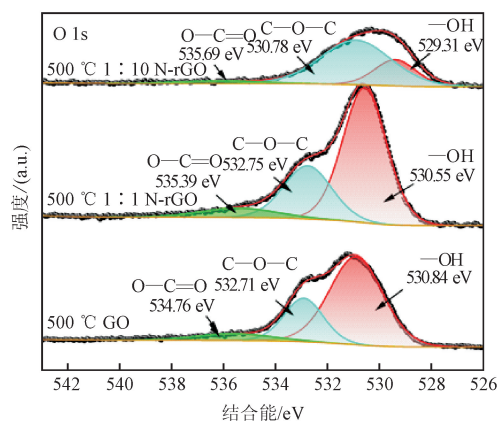
为进一步明确所制备的催化剂表面元素组成及其价态,对相同煅烧温度($500\text{ }^{\circ}\text{C}$)、不同 GO 和尿素质量比条件下制备的 N-rGO 材料进行了分析,结果如图 6 所示。由图 6(a)可得,经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后,GO 出现了 C 1s($\sim 284.8\text{ eV}$)和 O 1s($\sim 532\text{ eV}$)特征峰,而不同 GO 和尿素质量比下所制备得到的 N-rGO 样品在 $\sim 400\text{ eV}$ 处均出现了明显的 N 1s 峰,表明 N 原子已成功掺入到 GO 骨架中。如图 6(b)所示, C 原子在 GO 中主要以 4 种形式存在,分别为 C=C、C—O/C—N、C=O 和 O—C=O,掺杂 N 原子之后,C=C、C—O/C—N 处的峰面积减小,而 C=O、O—C=O 处的峰面积增大,表明 N 原子可能会与 C 原子形成新的化学键,从而破坏原有的 C=C、C—O/C—N,导致其振动模式发生改变,且峰面积降低,进一步促进了 C=O 的形成。如图 6(c)所示, O 原子在 GO 中主要以 3 种形式存在,分别为 O—C=O、C—O—C、—OH, N 掺杂后 O—C=O 和 —OH 峰强度提升,反映出材料表面的亲水性与含氧官能团密度增加。图 6(d)进一步揭示, N 主要以石墨 N、吡咯 N、吡啶 N 和 C=N 形式存在,其中吡啶 N 和吡咯 N 为主要 N 物种,两者提供了丰富的孤对电子,有较强的给电子能力。同时,石墨 N 的存在则有效提升了材料的电子传输能力。此外,通过设置不同的 GO 和尿素质量比,可以调控不同 N 物种的分布,为优化催化剂性能提供了重要的调控手段。



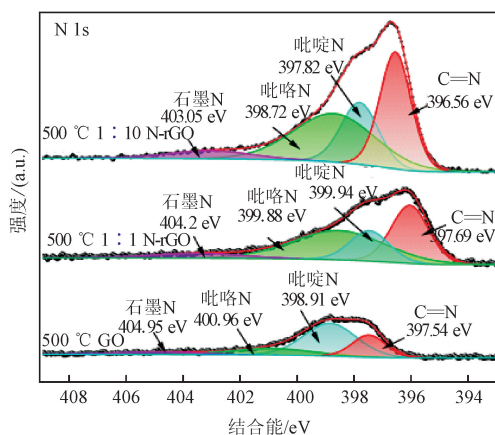
(a) 全谱



(b) C 1s 精细谱



(c) O 1s 精细谱



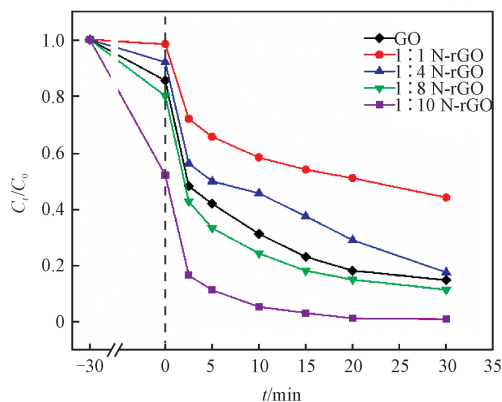
(d) N 1s 精细谱

图 6 GO 及 N-rGO 的 XPS 谱图

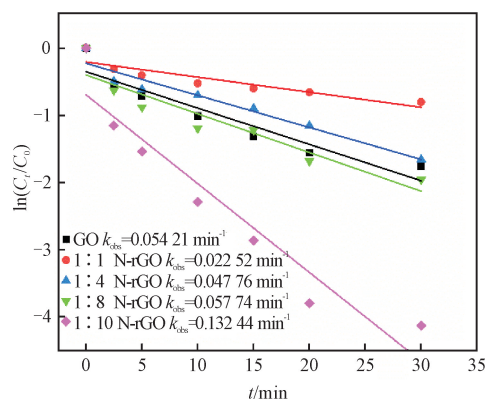
Fig. 6 XPS spectra of GO and N-rGO

2.1.1 氮源比例调控对催化剂降解效果的影响

为明确氮源比例调控对所制备催化剂性能的影响规律,本文测试了在不同 GO 与尿素质量比下所制备的 N-rGO 活化 PDS 降解 UDMH 的效果。在反应温度为 30 °C、UDMH 浓度为 30 mg/L、催化剂投加浓度为 0.2 g/L、PDS 浓度为 5 mmol/L 的相同初始条件下开展实验,结果如图 7 所示。



(a) 不同氮源比例下制备的催化剂活化 PDS 对 UDMH 降解率的影响



(b) 拟一级反应动力学方程拟合曲线

图 7 UDMH 的降解效率和拟一级反应动力学方程拟合曲线

Fig. 7 Degradation efficiency and pseudo-first-order reaction kinetics equation fitting curves of UDMH

由图 7(a) 可得,随着氮源比例的升高,N-rGO 对 UDMH 的降解速率逐渐加快,表明活化 PDS 产生活性物种的能力越来越强,对 UDMH 的降解效果也越来越好。在反应 30 min 后,GO 与尿素质量比为 1:1、1:4、1:8 和 1:10 所制备得到的 N-rGO 对 UDMH 的降解率分别为 55.96%、82.54%、88.73% 和 99.17%。这是因为氮掺杂提高了石墨 N 和吡啶 N 等活性位点的含量,让活性位点暴露更充分,从而加速了过硫酸盐和有机物之间的电子转移,促进了 PDS 活化并生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等活性物种^[19, 25]。采用拟一级反应动力学方程对 UDMH 在 N-rGO 活化 PDS 体系中的降解效率进行拟合,表达式为

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (2)$$

式中: C_0 为 UDMH 的初始浓度,单位为 mg/L; C_t 为 t 时刻的 UDMH 浓度,单位为 mg/L; k_{obs} 为拟一级反应动力学常数,单位为 min^{-1} ; t 为反应时间。由图 7(b) 的拟合结果可得,随着 GO 与尿素质量比从 1:1 增加到 1:10,N-rGO 的拟一级反应速率常数从 0.02252 min^{-1} 升高至 0.13244 min^{-1} ,且质量比为 1:10 时所制备得到的 N-rGO 对 UDMH 的降解速率常数是 GO 的 2.44 倍。因此,后续实验选用在该比例下所制备得到的 N-rGO 作为催化剂。

2.1.2 煅烧温度对催化剂降解效果的影响

在确定催化剂制备过程中最优的氮源调控比例后,还需进一步探究煅烧温度对其结构与 UDMH 降解性能的影响规律。图 8 为 N-rGO 制备过程中的煅烧温度对其 UDMH 降解性能的影响结果。从图中可以看出,不同煅烧温度下所制备得到的

N-rGO 催化剂均能有效促进 UDMH 的降解,且 UDMH 浓度均在反应初期快速下降,随后逐渐趋于稳定。随着煅烧温度的升高,N-rGO 活化 PDS 体系的整体降解性能得到增强,其中 800 °C 样品表现出最快的反应速率和最低的 UDMH 残余浓度。相比之下,煅烧温度为 600 °C 时所制备的样品降解速率最低,表明煅烧温度对材料活性具有重要的调控作用。煅烧温度为 800 °C 时,催化剂的吸附作用占主导地位,计算可得其吸附量 q 为 131.0 mg/g,但其对 UDMH 降解作用最差,这是由于温度过高可能会导致氮从石墨烯结构中脱除,且支撑材料 GO 的微观孔隙可能会塌陷或融合,从而导致其比表面积和孔隙体积剧烈减小,进一步造成催化剂的活化功能下降^[26]。吸附量计算公式为

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (3)$$

式中: m 为吸附剂质量,单位为 g; V 为溶液体积,单位为 L; q 为吸附剂的吸附量,单位为 mg/g。

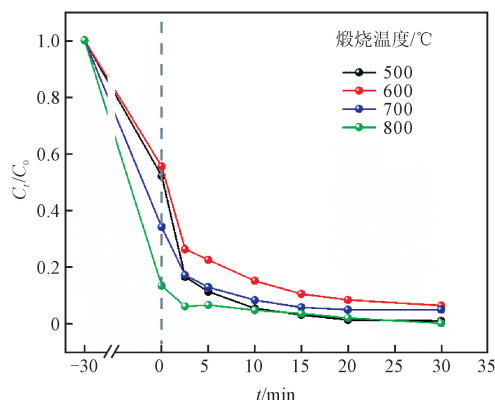


图 8 不同煅烧温度对 UDMH 降解效果的影响

Fig. 8 Effects on degradation performance of different calcination temperatures on UDMH

2.2 N-rGO 活化 PDS 体系降解土壤中 UDMH 性能分析

图 9 为催化剂投加浓度对 UDMH 降解过程的影响结果。当 N-rGO 催化剂投加浓度为 0、0.1、0.2、0.4 g/L 时,在反应 30 min 后,UDMH 的降解率分别为 82.04%、86.91%、95.72%、97.18%。可以看出,催化剂投加浓度越大,UDMH 的降解率越高,这是因为催化剂投加浓度增加,其与 PDS 接触也就越充分,且可以提供更多的活性位点。当 N-rGO 投加浓度从 0.2 g/L 增加至 0.4 g/L 时,UDMH 的降解率没有明显提升,这是因为 PDS 数量有限,N-rGO 提供的多余活性点位未被有效利用。此外,反应体系在反应 15 min 后几乎就已经达到了

最大 UDMH 降解率,说明催化剂在降解土壤中 UDMH 时的活化效率较高,能够高效降解土壤中 UDMH 污染物。

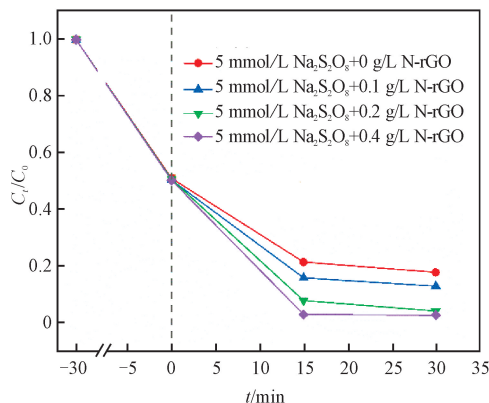


图 9 N-rGO 投加浓度对 UDMH 降解效果的影响

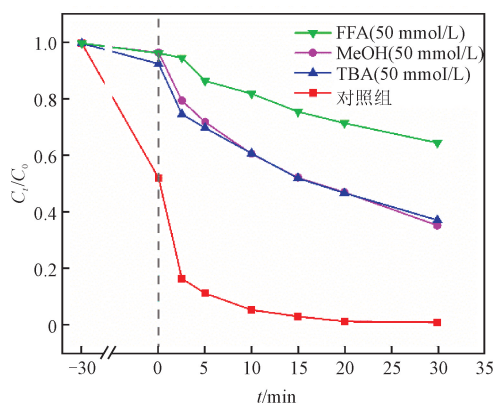
Fig. 9 Effect of N-rGO concentration on UDMH degradation

2.3 N-rGO 活化 PDS 降解 UDMH 机理分析

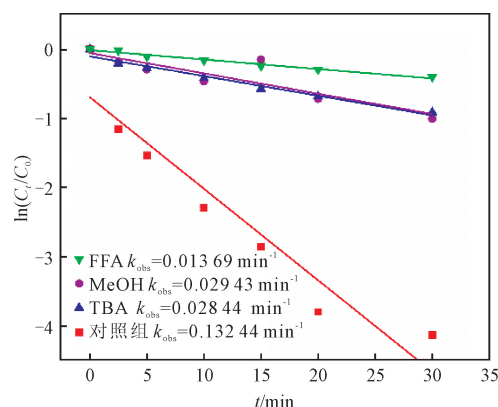
通过氮掺杂可以有效引入额外的电子供体或受体位点,从而改变 GO 的电子结构。当 N-rGO 与 PDS 接触时,氮掺杂位点能够捕获 PDS 中的电子,形成具有更高反应活性的中间体。这些中间体可以进一步分解并产生高活性的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,从而增强 PDS 的氧化能力,或者可以通过产生单线态氧、电子转移等非自由基途径降解 UDMH^[27-29]。为进一步确定自由基对 N-rGO/PDS 体系降解 UDMH 的作用机理,向该体系中分别加入 50 mmol/L 的甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA) 和糠醇 (FFA)。其中,MeOH 可以作为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的有效淬灭剂,其与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[30];TBA 可有效捕获 $\cdot\text{OH}$,其与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[31]。TBA 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率较快,与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 反应较为缓慢。因此,可以通过 MeOH 和 TBA 来区分 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。FFA 与单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的反应速率为 $1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[32],可用于鉴定 $^1\text{O}_2$ 的可能性存在。自由基淬灭剂对 N-rGO/PDS 体系降解性能及动力学的影响如图 10 所示。

由图 10(a) 可得,与无淬灭剂的对照组相比,向 N-rGO/PDS 体系中投加 MeOH、TBA 和 FFA 后,对 UDMH 的降解效率均出现不同程度的下降。其中,加入 FFA 的 UDMH 降解效率下降最为明显,UDMH 降解率由 99.17% 下降至 35.41%,其次是 TBA、MeOH,两者对 UDMH 降解效率的影响结果几乎一致,添加后的 UDMH 降解率分别下降了 62.84% 和

64.73%。同时结合图 10(b)可得,在 N-rGO/PDS 反应体系中加入 FFA 后的反应速率常数 k_{obs} 最小,约为 $0.013\ 69\ \text{min}^{-1}$,远小于不加自由基淬灭剂的反应速率常数(约为 $0.132\ 44\ \text{min}^{-1}$),表明 $^1\text{O}_2$ 是主导自由基且其贡献率可达 89.66%。因此,可推测出 N-rGO 活化 PDS 体系主要涉及非自由基途径,通过一系列反应(如 PDS 的自分解、超氧阴离子的反应等)生成 $^1\text{O}_2$ [33-34],其次活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$,不直接参与 UDMH 的降解,而是转化为其他强氧化物质,如 $\cdot\text{OH}$,实现 UDMH 降解。



(a) 自由基淬灭剂对 N-rGO/PDS 体系降解 UDMH 的影响



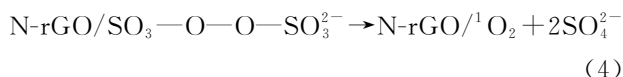
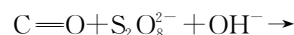
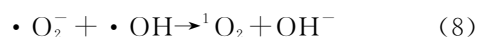
(b) 拟一级反应动力学方程拟合曲线

图 10 自由基淬灭剂对 N-rGO+PDS 体系降解性能及动力学的影响

Fig. 10 Effects of radical quencher on the degradation performance and kinetics of the N-rGO/PDS system

N-rGO 活化 PDS 降解 UDMH 的机理如图 11 所示。首先,UDMH 分子被吸附到 N-rGO 的吸附位点,实现污染物的吸附去除。其次,N-rGO 上掺杂的 N 原子,产生吡啶 N、吡咯 N 等,提高了电子迁移率 [18, 35],并且使相邻的 C 原子带正电,带正电荷的 C 会使带负电荷的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 失去电子并产生 $^1\text{O}_2$ (式(4)),N-rGO 中的 $\text{C}=\text{O}$ 也可激活 PDS 生成 $^1\text{O}_2$ (式(5)~式(6))。此外,超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)

以各种方式形成 $^1\text{O}_2$ (式(7)~式(10)),具有高选择性的氧化剂 $^1\text{O}_2$ 将 UDMH 氧化。同时,PDS 经 N-rGO 活化之后分解成 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(11)),接着 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 H_2O 或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(12)~式(13)),而后 $\cdot\text{OH}$ 攻击 UDMH 分子中的 C—N 键和 N—N 键,导致其断裂并形成中间产物,具体化学反应式如下。



综上所述,结合本文对水、土两种介质中 UDMH 降解的实验结果分析可知,在水环境中,UDMH 的降解主要依赖于 N-rGO 活化 PDS 产生的自由基作用,UDMH 的降解速率可能受到自由基浓度和反应条件的直接影响。然而,在复杂的土壤环境中,UDMH 的降解不仅受到 N-rGO 活化 PDS 的影响,还受到土壤成分和微生物的共同作用 [5, 36]。

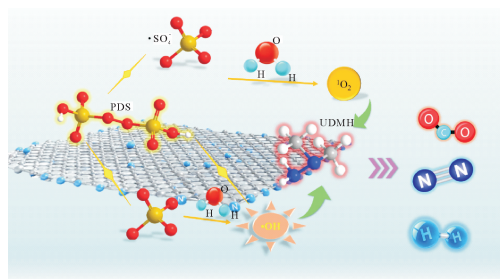


图 11 N-rGO 活化 PDS 降解 UDMH 机理图

Fig. 11 Mechanism diagram of N-rGO activated PDS degradation of UDMH

3 结论

本文针对环境中 UDMH 难以被高效快速氧化降解的问题,构建氮掺杂碳活化过二硫酸盐体系,通过高温热解法制备得到 N-rGO 催化剂,并系统研

究了其在 UDMH 降解过程中的催化性能及作用机制,主要结论如下。

1) 催化剂制备过程中氮源比例、煅烧温度对其 UDMH 降解性能具有显著影响。提升氮源比例能够增加吡啶 N、石墨 N 等活性位点,加速电子转移并促进活性自由基生成,致使催化剂的 UDMH 降解效率逐步提升;煅烧温度同样显著影响催化剂性能,在 500 °C ~ 800 °C 范围内 N-rGO/PDS 体系整体的 UDMH 去除性能随温度升高而增强;当 GO 和尿素的质量比为 1 : 10,煅烧温度为 500 °C 时,反应 30 min 后的 UDMH 降解率可达 99.17%。

2) N-rGO 投加浓度对 UDMH 降解效率具有显著调控作用。随着 N-rGO 投加浓度的增加,UDMH 降解率呈先升高后趋于稳定的趋势,当投加浓度达到 0.4 g/L 时,降解效果最佳,反应 30 min 后土壤中 UDMH 降解率可达 97.18%。

3) N-rGO/PDS 体系通过多种活性氧物种协同作用来实现 UDMH 的高效降解,其中¹O₂ 发挥主导作用。自由基淬灭实验表明,当加入¹O₂ 淬灭剂 FFA 后,反应速率常数由 0.132 44 min⁻¹ 显著降低至 0.013 69 min⁻¹,¹O₂ 对 UDMH 降解的贡献率可达 89.66%。

参考文献

- [1] Su Jun, Jia Ying, Shi Menglin, et al. Highly efficient unsymmetrical dimethylhydrazine adsorption using alginate microspheres encapsulated with ZIF-67-derived carbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506: 159378.
- [2] Milyushkin A L, Karnaeva A E. Unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products: a review[J]. Science of the Total Environment, 2023, 891: 164367.
- [3] Radelyuk I, Zhakupbekova A, Zhumadildinova A, et al. Hidden contamination patterns: a stochastic approach to assessing unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products in Kazakhstan's rocket crash area[J]. Toxics, 2025, 13(11): 963.
- [4] 王修东, 任向红, 李少朋, 等. 偏二甲肼废水处理技术研究进展[J]. 火箭军工程大学学报, 2025, 39(1): 122-132.
Wang Xiudong, Ren Xianghong, Li Shaopeng, et al. Research progress of unsymmetrical dimethylhydrazine effluent-treatment technology[J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2025, 39(1): 122-132.
- [5] Liao Qili, Feng Changgen, Wang Li. Biodegradation of unsymmetrical dimethylhydrazine in solution and soil by bacteria isolated from activated sludge[J]. Applied Sciences, 2016, 6(4): 95.
- [6] Su Jun, Huang Yuanzheng, Wang Haiqiang, et al. ZIF-8-derived magnetic FCZ@C-600 composite for efficient adsorptive removal of unsymmetrical dimethylhydrazine from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 331: 125588.
- [7] Ding Yaobin, Fu Libin, Peng Xueqin, et al. Copper catalysts for radical and nonradical persulfate based advanced oxidation processes: certainties and uncertainties [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131776.
- [8] Tian Ke, Hu Limin, Li Letian, et al. Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(10): 4461-4477.
- [9] Duan Yutong, Fang Duxian, Wang Jianbing, et al. Determination of persulfate based on the principle of the oxidation of chloride ion[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 150: 545-555.
- [10] Oh W D, Dong Zhili, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 169-201.
- [11] Wang Shili, Razanajatovo M R, Du Xuedong, et al. Recent advances on decomplexation mechanisms of heavy metal complexes in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(6): 172-180.
- [12] Hou Jun, Wang Kemeng, Yang Zijun, et al. Carbon-based catalytic membranes for the removal of organic pollutants from water using persulfate advanced oxidation technology: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 72: 107466.
- [13] 孙金龙, 张宇, 刘福跃, 等. 基于碳基催化剂活化过二硫酸盐降解有机污染物的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1653-1666.
Sun Jinlong, Zhang Yu, Liu Fuyue, et al. Research progress in degradation of organic pollutants by activation of persulfates with carbon-based catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(3): 1653-1666.
- [14] Zhao Quanming, Ni Xiaohui, Wang Zhenjun. Biochar matrix composites for persulfate-based advanced oxidation process: preparation, performance and activation mechanism[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025, 152: 1-17.

- [15] Rochman R A, Wahyuningsih S, Ramelan A H, et al. Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 509(1): 012119.
- [16] Li Jiabao, Wang Ruoxing, Han Lanlan, et al. Unveiling the neglected role of oxygen doping in nitrogen-doped carbon for enhanced capacitive deionization performance[J]. Nature Communications, 2025, 16: 1996.
- [17] Kang Jian, Duan Xiaoguang, Zhou Li, et al. Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 399-405.
- [18] Wang Caihong, Lin Yong, Han Fengshen. Nitrogen-doped carbocatalyst activated persulfate (PS) for oxidation polymerization of bisphenol A (BPA): importance of nonradical activation of PS[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(19): 13716-13727.
- [19] Lee J, Von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [20] GB/T 14376—1993 水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法[S].
- [21] Zhou Quan, Zhao Zongbin, Chen Yongsheng, et al. Low temperature plasma-mediated synthesis of graphene nanosheets for supercapacitor electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(13): 6061.
- [22] Ramirez-Barria C S, Fernandes D M, Freire C, et al. Upgrading the properties of reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide produced by thermal reduction toward efficient ORR electrocatalysts[J]. Nanomaterials, 2019, 9(12): 1761.
- [23] Patterson A L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination[J]. Physical Review, 1939, 56(10): 978-982.
- [24] Chen Xiao, Oh W D, Hu Zhongting, 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.
- [25] Yin Qin, Yan Haihong, Liang Yu, et al. Nitrogen doped biochar derived from algae as persulfate activator for the degradation of tetracycline: role of exogenous N doping and electron transfer pathway[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 123970.
- [26] Wang Shizong, Wang Jianlong. Nitrogen doping sludge-derived biochar to activate peroxymonosulfate for degradation of sulfamethoxazole: modulation of degradation mechanism by calcination temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126309.
- [27] Yi Ming, Xia Qi, Tan Jiale, et al. Catalytic-separation technology for highly efficient removal of emerging pollutants, desalination, and antimicrobials: a new strategy for complex wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152568.
- [28] Zhou Mingzhu, Chen Junjie, Yu Shuning, et al. The coupling of persulfate activation and membrane separation for the effective pollutant degradation and membrane fouling alleviation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139009.
- [29] Huang Wuqi, Xiao Sa, Zhong Hua, et al. Activation of persulfates by carbonaceous materials: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129297.
- [30] Ho S H, Chen Yidi, Li Ruixiang, et al. N-doped graphitic biochars from C-phycocyanin extracted Spirulina residue for catalytic persulfate activation toward non-radical disinfection and organic oxidation[J]. Water Research, 2019, 159: 77-86.
- [31] Zeng Tao, Zhang Xiaole, Wang Saihua, et al. Spatial confinement of a Co_3O_4 catalyst in hollow metal-organic frameworks as a nanoreactor for improved degradation of organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2350-2357.
- [32] Zhu Shishu, Li Xiaojie, Kang Jian, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(1): 307-315.
- [33] Dang Tianjian, Lu Guanghua, Wang Min, et al. Singlet oxygen-mediated activation of persulfate by MOF-derived materials for acetaminophen degradation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 199: 107213.
- [34] Jiang Xixi, Wang Rongyao, Yang Qingbo, et al. Surface-regulated $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{NG}$ catalysts enhancing persulfate activation to remove tetracycline via a singlet oxygen-dominated pathway[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 361: 131570.
- [35] Wu Fangzhou, Xing Yonglei, Liu Huijuan, et al. Metal-free peroxymonosulfate activation for phenol degradation using selenium-nitrogen co-doped porous carbon nanosheets[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2026, 206: 110399.
- [36] Yu Xunru, Wang Xiaolei, Zhu Changyin, et al. En-

hanced degradation of HCH in soil by synergetic alkaline hydrolysis and thermal activation of persulfate[J].

Journal of Soil & Sediments, 2024, 24(2): 670-680.

Study on Degradation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine in Environment by Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Activated Sodium Persulfate

DU Lurong¹, JIA Ying^{1*}, HUANG Yuanzheng¹, HOU Zuozhou¹,

LING Xuan¹, LI Wenwen¹, LIAN Xiaoxiang²

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China;

2. A Troop of PL, A Rocket Force, Huaihut, 418000 China)

ABSTRACT: To address the challenge of the rapid and efficient oxidative removal of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) contamination, a peroxydisulfate activation system based on nitrogen-doped carbon materials was constructed. Nitrogen doping was adopted to regulate the structural properties of carbon materials and mitigate their chemical inertness, improving their catalytic activity and providing an alternative strategy for the green and efficient remediation of UDMH contamination. Nitrogen-doped reduced graphene oxide was synthesized through high-temperature pyrolysis, and its structural features and surface chemical properties were characterized using multiple advanced analytical techniques. A catalytic oxidation system comprising nitrogen-doped reduced graphene oxide/peroxydisulfate was constructed to investigate its activation efficiency and the underlying degradation mechanisms of UDMH in aqueous and soil matrices. The results show that, at an initial UDMH concentration of 30 mg/L in aqueous solution, a graphene oxide-to-urea mass ratio of 1 : 10, a catalyst calcination temperature of 500 °C, a catalyst concentration of 0.2 g/L, and a peroxydisulfate concentration of 5 mmol/L, the UDMH removal rate reaches 99.17% after 30 min of reaction. Under otherwise identical experimental conditions, in the soil system with an initial UDMH concentration of 300 mg/L and a catalyst concentration of 0.4 g/L, the degradation rate reaches 97.18% within 30 min. Mechanistic investigations reveal that singlet oxygen plays a dominant role in the degradation process. This study provides a theoretical basis and technical support for UDMH degradation through peroxydisulfate activation by nitrogen-doped reduced graphene oxide and offers a basis for the application of this approach to the efficient treatment of UDMH-contaminated soil and groundwater.

KEYWORDS: nano graphene; advanced oxidation technology; sodium persulfate; unsymmetrical dimethylhydrazine; soil; groundwater

(编辑:刘建民)