



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202203165 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

张立东, 霍思月, 李杰, 等. 异相类 Fenton 催化剂 CuFeO_2 的制备及其对水中氧氟沙星的降解性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2144-2155. [ZHANG Lidong, HUO Siyue, LI Jie, et al. Preparation of CuFeO_2 as heterogeneous Fenton-like catalyst and its degradation performance on ofloxacin in the water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2144-2155.]

异相类 Fenton 催化剂 CuFeO_2 的制备及其对水中氧氟沙星的降解性能

张立东^{1,2}, 霍思月³, 李杰^{1,✉}, 高孟春³

1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林 132022; 3. 中国海洋大学, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

摘要 以三水合硝酸铜、九水合硝酸铁分别作为铜源和铁源, 通过简单的一步水热法合成纯 3R 相结构 CuFeO_2 催化剂。通过 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜和高分辨透射电镜对其晶格结构和形貌进行了表征, 构建了 $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对目标污染物氧氟沙星 (OFX) 进行降解, 考察了不同催化剂投加量、 H_2O_2 浓度、溶液 pH 等参数对 OFX 降解效果的影响。结果表明, 在催化剂投加量为 $1.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以及 $\text{pH}=3.65$ 的条件下, 反应 300 min 后, $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OFX 的降解率高达 93.8%; 此外, CuFeO_2 催化剂在活化 H_2O_2 降解 OFX 过程中具有良好的稳定性, 经 5 次降解后的降解率仅降低了 8.1%; 自由基捕获实验和电子自旋共振波谱测试结果表明 $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性自由基; 降解反应前后 CuFeO_2 的 X 射线光电子能谱表征结果表明, Cu^+ 和 Fe^{3+} 的相对含量均有不同程度的降低, 表明 CuFeO_2 中的 Fe 和 Cu 双活性位点在异相类 Fenton 反应中均起着重要的作用。最后, 通过质谱鉴定了 OFX 的降解产物, 并在此基础上提出了可能的降解路径。

关键词 异相催化剂; CuFeO_2 ; 类 Fenton 反应; 氧氟沙星; 降解性能

氧氟沙星 (OFX) 作为第 3 代氟喹诺酮类抗生素因其良好的抑菌性能和较少的不良反应被广泛用作人畜抑菌药^[1-2]。近年来, 由于 OFX 的广泛生产和过度滥用, 大量含有 OFX 的废水未经处置排放到水环境中, 对生态环境和人类健康构成严重威胁^[3]。因此, 开发高效先进的处理技术以将其从水环境中去除至关重要。迄今为止, 处理含有 OFX 废水的主要方法包括生物降解法^[4], 膜分离法^[5], 吸附法^[6] 和高级氧化技术 (AOPs)。生物降解法处理效果不显著且耗时慢, 膜分离和吸附技术不仅无法彻底矿化污染物还会造成二次污染, 限制了其实际应用。AOPs 在反应过程中可以产生高效活性氧物种, 能将大部分有机污染物矿化成 CO_2 和 H_2O ^[7], 被认为是降解水中 OFX 类抗生素的最有效方法之一。

Fenton 技术作为 AOPs 中最有效的方法之一, 可以通过 Fe^{2+} 活化 H_2O_2 产生高活性 $\cdot\text{OH}$ 而迅速破坏降解有机污染物的分子结构, 从而使其得以高效去除^[8]。然而传统均相 Fenton 技术存在 pH 适用范围窄、水中的铁离子难以回收和易产生铁泥的缺点^[9]。近年来, 异相类 Fenton 技术以固相铁基

收稿日期: 2022-03-26; 录用日期: 2022-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51768032)

第一作者: 张立东 (1977—), 男, 博士研究生, 副教授, cy2123054@126.com; ✉通信作者: 李杰 (1964—), 男, 博士, 教授, wye@mail.lzjtu.cn

催化剂代替可溶性 Fe²⁺离子, 可以克服均相 Fenton 反应的弊端, 被认为是一种更有效的处理技术。目前应用于异相类 Fenton 技术的铁基催化剂主要是单金属含铁化合物, 比如零价铁(Fe⁰)^[10-11]、赤铁矿(α -Fe₂O₃)^[12]、磁赤铁矿(γ -Fe₂O₃)^[13]、磁铁矿(Fe₃O₄)^[14]、针铁矿(α -FeOOH)^[15]、黄铁矿(FeS₂)^[16]和羟基氯化铁(FeOCl)^[17]。单金属铁基化合物的催化活性低和稳定性差, 不利于其大规模应用。而多金属固体催化剂因不同金属间的协同作用可以有效提高催化活性。常见的多金属固相催化剂可以分为以下4类: 尖晶石型铁氧体(AB₂O₄), 如铁酸铜(CuFe₂O₄)^[18]、铁酸锰(MnFe₂O₄)^[19]和钴酸锰(MnCo₂O₄)^[20]等; 铜铁矿型氧化物(ABO₂), 如 CuFeO₂^[9]、CuMnO₂^[21]等; 新型多金属材料如多金属氧酸盐(POMs)^[22]和多金属有机框架材料(MOFs)^[23]等; 多金属复合催化剂, 如双金属复合催化剂^[24]、金属/金属氧化物复合催化剂^[25]、非金属/金属氧化物材料^[26]等。已有研究表明, CuFeO₂ 结构中的 Cu⁺活化 H₂O₂ 产生·OH的氧化速率常数(1.0×10⁴ mol⁻¹·s⁻¹)比 Fe²⁺活化 H₂O₂ 产生·OH的速率常数更快(63~76 mol⁻¹·s⁻¹), 同时 Fe³⁺被 H₂O₂ 还原成 Fe²⁺(4.6×10² mol⁻¹·s⁻¹)比 Cu²⁺被 H₂O₂ 还原为 Cu⁺(0.001~0.01 mol⁻¹·s⁻¹)具有更快的反应速率^[27]。此外, CuFeO₂ 结构中的 Fe³⁺可与 Cu⁺金属之间产生协同作用, 有助于加快 Fe²⁺的生成, 使催化剂呈现出较高的催化活性。上述分析可知, CuFeO₂ 作为一种成本低、毒性小的双金属异相类 Fenton 催化剂在难降解有机污染物处理方面显示出良好的潜力。然而, 采用溶胶-凝胶法制备 CuFeO₂ 过程中需使用大量有机溶剂, 增加了制备成本。固相烧结法制备 CuFeO₂ 时所需温度一般为 1 100~1 200 °C 及以上, 能耗高且反应过程中会产生大量的杂质。

为了降低 CuFeO₂ 的制备能耗和减少杂质, 本文采用低温水热法, 以三水合硝酸铜和九水合硝酸铁分别作为铜源和铁源, 成功制备了高纯度 3R 型 CuFeO₂ 催化剂, 利用各种表征手段对其形貌及晶型结构进行分析。以所制 3R 型 CuFeO₂ 为异相催化剂, 考察了其活化 H₂O₂ 降解 OFX 的效能和机制。深入探讨了催化剂投加量、H₂O₂ 浓度、溶液 pH、共存阴离子等参数对 OFX 降解效果的影响; 研究了所制 3R 型 CuFeO₂ 异相催化剂活化 H₂O₂ 降解 OFX 的循环稳定性; 通过自由基捕获实验和电子自旋共振(ESR)光谱鉴定了 CuFeO₂/H₂O₂ 类 Fenton 体系降解 OFX 的主要活性物质, 通过分析反应前后 CuFeO₂ 的 X 射线光电子能谱进一步揭示 CuFeO₂ 活化 H₂O₂ 的机理, 根据质谱法鉴定的降解中间物质, 提出了可能的 OFX 降解路径。

1 材料与方法

1.1 异相催化剂 CuFeO₂ 制备

准确称取 3.06 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 6.06 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 将其溶于 30 mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌 10 min 以获得 Fe:Cu 摩尔比 1:1 的黄绿色盐溶液, 待其完全溶解后加入 0.5 g 无水葡萄糖充当还原剂, 室温下继续磁力搅拌 15 min, 即配制完成所需 A 液。称取 5 g NaOH 溶于 30 mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌至完全溶解, 将配制好的碱溶液缓慢加入到 A 液中, 室温下剧烈搅拌 30 min 得到 B 液。将 B 液缓慢倒入不锈钢反应釜(100 mL)的白色内衬中, 在 180 °C 下保持 24 h, 待黑色产物冷却至室温后分别用去离子水和乙醇对其进行多次清洗, 并于 60~70 °C 下干燥, 得到 CuFeO₂ 催化剂, 并将其装袋备用。

1.2 催化剂的测试表征

采用 D8 ADVANCE 型 X-射线多晶衍射仪(XRD)对所制备 CuFeO₂ 的晶型结构进行分析。采用 Zeiss sigma 500 型扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线能谱仪(EDS)以及 Tecnai G2 f20 s-twin 型 FEI 透射电子显微镜(TEM)对所制备 CuFeO₂ 的微观形貌进行观察。以 MgK α 射线(1253.6 eV)作为激发源, 采用 Thermo Fisher Scientific 公司所产 ESCALAB 250 型 XPS 仪器分析所制备 CuFeO₂ 元素组成、结构以及化合价态。

1.3 异相催化剂 CuFeO_2 活化 H_2O_2 降解 OFX 的实验

在常温条件下进行异相类 Fenton 催化降解 OFX 的实验, 称取适量的 CuFeO_2 置于含有 100 mL 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OFX 溶液的锥形瓶中, 通过 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节溶液 pH。在降解反应开始前, 将添加 CuFeO_2 的降解溶液搅拌处理 60 min, 以达到 CuFeO_2 催化剂和 OFX 之间的吸附-解吸平衡。随后, 用移液枪向锥形瓶中加入一定体积的 H_2O_2 启动异相类 Fenton 反应, 反应过程中在一定时间间隔内取样, 并用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 采用高效液相色谱 (HPLC-Ultimate 3000) 仪在 294 nm 波长下测定溶液中残留 OFX 的浓度; 采用电子自旋共振波谱仪 (ESR, FA200) 检测降解过程中的活性自由基; 采用 Waters XEVO G2-S TOF 型液相色谱-质谱联用仪 (HPLC-MS) 分析 $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 异相类 Fenton 体系下 OFX 的降解产物。分别利用式 (1) 和式 (2) 计算 OFX 的降解效率和拟一级动力学反应速率常数。

$$D = (1 - C/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

式中: C_0 为 OFX 的初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为异相类 Fenton 降解时间为 t 时 OFX 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为降解时间, min; k 为一级动力学反应速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 CuFeO_2 催化剂的表征

由图 1(a) 可见, CuFeO_2 在 2θ 为 15.5° 、 31.1° 、 35.6° 、 40.2° 、 43.3° 、 47.6° 、 50.8° 、 55.2° 、 61.0° 、 64.8° 、 65.1° 、 70.1° 、 72.72° 和 75.6° 处出现的特征峰与 R-3m 相 CuFeO_2 (PDF#75-2416) 在 (003)、(006)、(101)、(012)、(104)、(015)、(009)、(107)、(018)、(110)、(1010)、(116)、(202) 和 (024) 晶面上的布拉格反射有关。由图 1(b) 可见, CuFeO_2 中的 Cu、Fe 和 O 原子比大致接近 1:1:2。这与其化学式中 Cu、Fe 和 O 的理论比值一致, 进一步证实纯晶相 CuFeO_2 的成功制备。由图 2(a) 可见, 铜铁盐溶液经过碱处理和 180°C 水热反应后生成了斜方六面体结构的 CuFeO_2 , 其表面光滑均匀、棱角分明, 粒径为 $2\sim 5 \mu\text{m}$, 大小不一的斜方六面体结构 CuFeO_2 颗粒之间发生团聚作用, 形成较大的团簇物。TEM 图 (图 2(b)) 也清晰展现了微米级 CuFeO_2 的斜方六面体结构形态和团聚状态。由图 2(c) 可见, 在 CuFeO_2 的 HRTEM 谱图中晶格间距为 0.287 nm , 对应于 CuFeO_2 的 (006) 晶面。 CuFeO_2 的元素映射图证实了 Cu、Fe 和 O 均匀分布在催化剂表面 (图 2(d))。

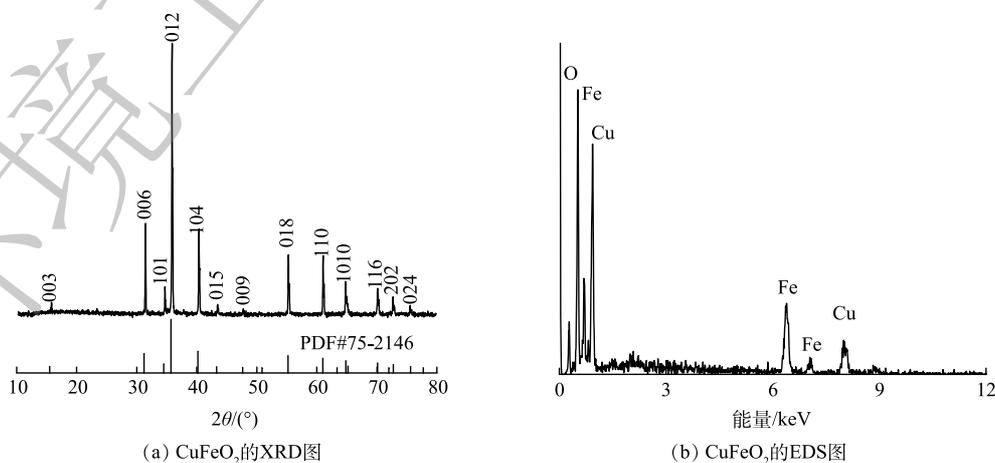
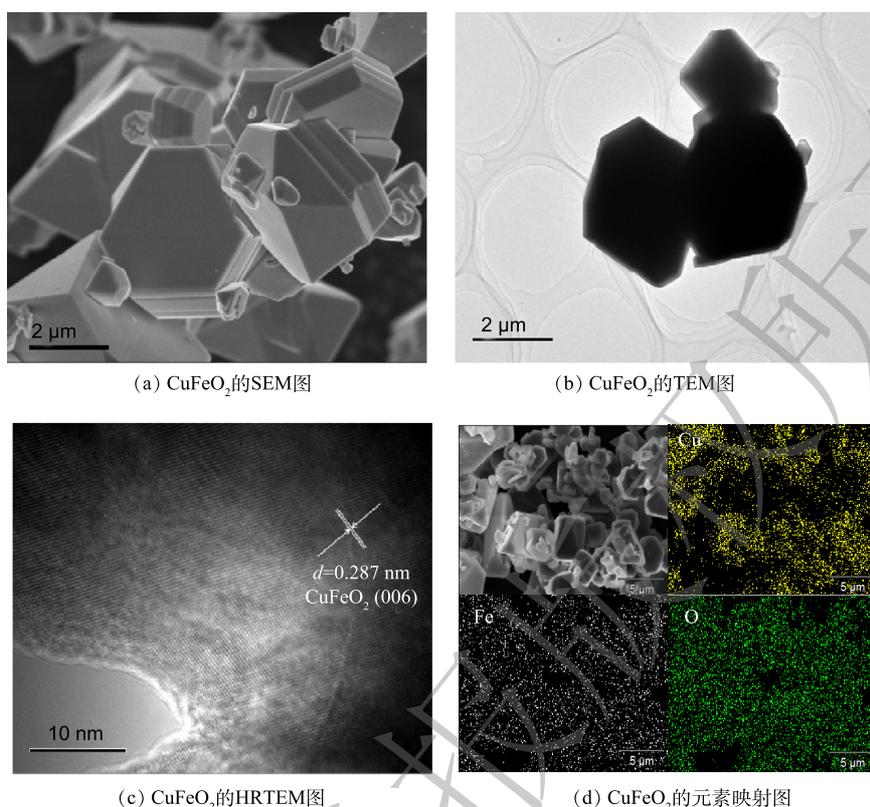


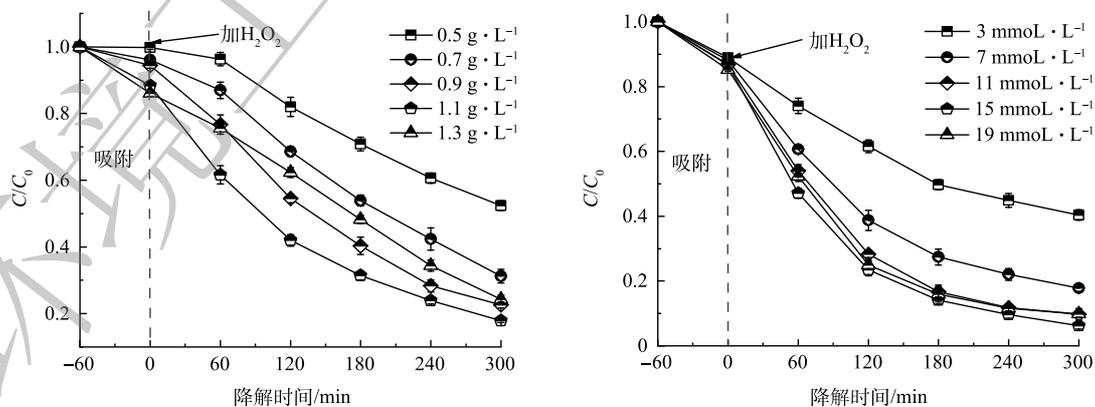
图 1 CuFeO_2 的 XRD 和 EDS 分析

Fig. 1 XRD and EDS analysis of CuFeO_2

图 2 CuFeO₂ 的 SEM、TEM、HRTEM 和元素映射图Fig. 2 SEM, TEM, HRTEM images and elemental maps of CuFeO₂

2.2 降解反应条件的优化

1) 催化剂投加量的优化。在常温下以 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 OFX 和 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 下考察了催化剂投加量对 CuFeO₂ 在异 Fenton 体系下降解 OFX 的影响，通过单因素实验找出降解性能最佳的催化剂投加量。如图 3(a) 所示，当纯 3R 型 CuFeO₂ 催化剂的投加量从 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，CuFeO₂/ H_2O_2 类 Fenton 体系对 OFX 的降解率由 47.6% 增至 82.1%，这是由于随着催化剂用量增多，吸附和催化 H_2O_2 的活性位点数目也随之增加，促使 H_2O_2 分解产生更多的活性自由基。然而，随



注： H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；溶液 pH 为 3.65。

(a) 催化剂投加量对 OFX 降解效率的影响

注：催化剂投加量为 $1.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；溶液 pH 为 3.65。

(b) H_2O_2 浓度对 OFX 降解效率的影响

图 3 CuFeO₂/ H_2O_2 体系中 OFX 降解条件的优化Fig. 3 Optimization of OFX degradation conditions in CuFeO₂/ H_2O_2 system

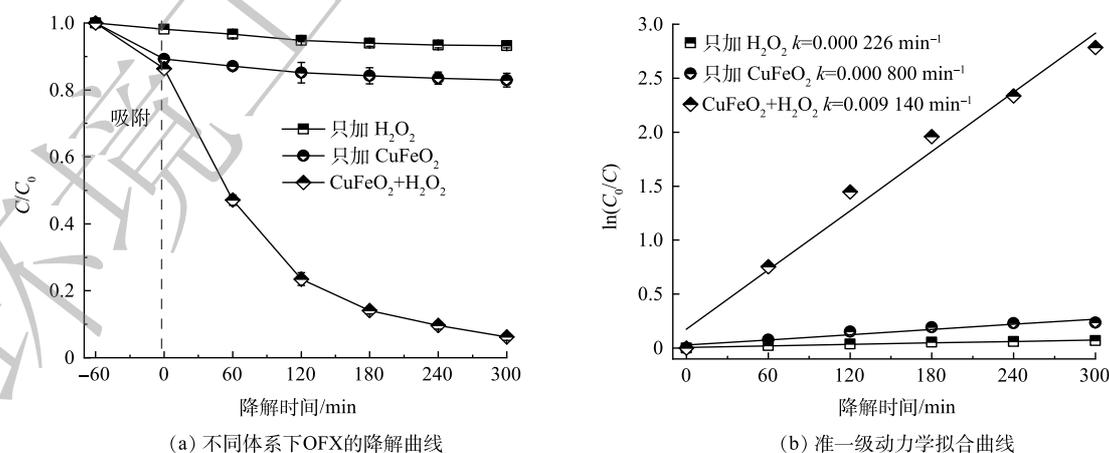
着 CuFeO_2 催化剂投加量进一步增加至 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, OFX 的去除率出现轻微下降, 其降解率由 82.1% 变成了 75.7% 。尽管 CuFeO_2 催化剂的投加量增加会使活性位点增加, 但受到 H_2O_2 浓度的限制, 使得过量的催化剂活性位点得不到较好地利用^[28]。此外, 过量 CuFeO_2 催化剂的投加还会导致溶液中活性自由基的不良消耗, 抑制了 OFX 的降解。因此, 本研究选定 $1.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为异相类 Fenton 催化降解 OFX 的最适宜 CuFeO_2 催化剂投加量。

2) H_2O_2 浓度的优化。在 CuFeO_2 催化剂投加量为 $1.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察了 H_2O_2 浓度对异相类 Fenton 催化降解 OFX 的影响。由图 3(b) 可见, 当 H_2O_2 浓度从 $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, OFX 的降解率从 59.6% 增加至 93.8% 。这可能是 H_2O_2 浓度增加会产生更多的活性自由基, 促进了 OFX 的降解。然而, 随着 H_2O_2 浓度进一步增加到 $19 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, OFX 的降解率下降至 90.2% 。这说明在适当的范围内增加 H_2O_2 浓度可促进活性自由基的产生, 然而过量的 H_2O_2 会通过式 (3) 和式 (4) 发生副反应, 从而导致 $\cdot\text{OH}$ 的不良消耗, 产生了比 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力更低的 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 和 $\cdot\text{O}_2^{-}$ ^[29], 从而抑制了 OFX 的降解。因此, 本研究选定为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作为异相类 Fenton 催化降解 OFX 的最佳 H_2O_2 浓度。



2.3 不同体系下 OFX 降解效果分析

为了评价 CuFeO_2 对 H_2O_2 的活化性能, 在最佳降解条件下研究了不同体系对 OFX 的降解效果并对相应的动力学进行了分析。由图 4(a) 可见, 在未调节降解溶液初始 pH 的条件下, 反应 300 min 后, $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 对 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OFX 氧化去除效率仅为 6.6% , 主要是由于 H_2O_2 具有较低的氧化还原电位 ($E^0 = 1.77 \text{ eV}$) 对有机污染物的降解效率有限^[29]。 CuFeO_2 催化剂对 OFX 的吸附去除结果表明, 反应 60 min 后, CuFeO_2 对 OFX 的吸附达到饱和, 随着吸附时间的进一步增加, 水中 OFX 的浓度几乎保持不变, CuFeO_2 对 OFX 的去除率仅为 21.4% 。这主要是因为 CuFeO_2 固有的磁性使其易团聚, 减少了 CuFeO_2 颗粒与 OFX 分子在水中接触的概率, 限制了 CuFeO_2 对 OFX 的吸附效果。当 H_2O_2 和 CuFeO_2 共存时, OFX 的降解率增加到 93.8% , 表明 CuFeO_2 能够有效活化 H_2O_2 产生自由基, 促进了 OFX 的降解。通过准一级动力学方程进一步分析 OFX 的降解过程。由图 4(b) 可见, CuFeO_2 催化剂活化 H_2O_2 降解 OFX 的反应速率常数 (0.00914 min^{-1}) 分别是 H_2O_2 氧化 ($0.000226 \text{ min}^{-1}$) 和 CuFeO_2 吸附 ($0.000800 \text{ min}^{-1}$) 的 40.4 倍和 11.4 倍。此外, CuFeO_2 催化剂活化 H_2O_2 降解 OFX 的效率优于文献报道的其他铁基氧化物 (MnFe_2O_4 ^[30] 和 Fe-Cu@MPSi ^[31]), 进一步说明 CuFeO_2 可



(a) 不同体系下 OFX 的降解曲线

(b) 准一级动力学拟合曲线

注: 催化剂投加量为 $1.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 溶液 $\text{pH}=3.65$ 。

图 4 不同体系下 OFX 的降解曲线和相应的准一级动力学曲线

Fig. 4 Degradation and corresponding pseudo-first order kinetic curves of OFX in various system

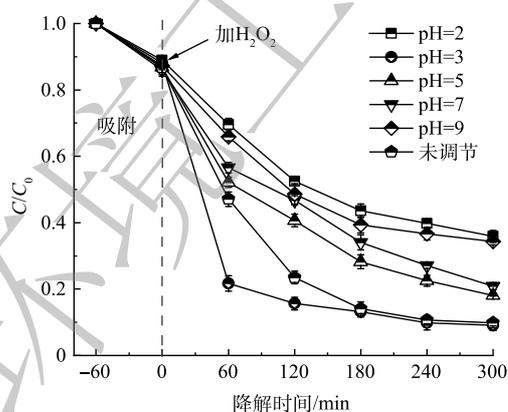
以作为一种有效的异相类 Fenton 催化剂活化 H₂O₂ 降解有机污染物。

2.4 水质指标对 OFX 降解效果的影响

1) 溶液 pH 的影响。本研究在 CuFeO₂ 添加量为 1.1 g·L⁻¹ 和 H₂O₂ 浓度为 15 mmol·L⁻¹ 条件下, 研究了初始 pH 对 CuFeO₂/H₂O₂ 类 Fenton 体系降解 OFX 的影响。由图 5(a) 可见, 在未调节溶液初始 pH(pH=3.65) 时, 反应 300 min 后, CuFeO₂ 活化 H₂O₂ 对 OFX 的降解效率高达 93.8%。相较于初始溶液 pH=3.65, 当溶液 pH 调节至 3 时, 降解 60 min 后, OFX 的降解效率明显增加, 主要是在溶液 pH 为 3 时, 溶液中含有足够的 H⁺, 可以促进 CuFeO₂ 对 H₂O₂ 的活化, 使得短时间内产生大量可以降解 OFX 的活性自由基。随着反应时间的进行, 溶液中产生大量中间产物会与 OFX 发生竞争反应, 导致 OFX 降解效率没有明显增加, 降解反应 300 min 后, OFX 的降解率为 94.1%, 这与 pH=3.65 时的降解率基本一致。随着溶液 pH 降低至 2 时, OFX 的降解率仅为 64.6%。这主要是因为溶液中过多的 H⁺ 可通过式 (5) 将 H₂O₂ 转化成更加稳定的 H₃O₂⁺, 不利于 CuFeO₂ 对 H₂O₂ 的活化。此外, 过量的 H⁺ 会通过式 (6) 导致活性自由基的不良消耗, 进一步抑制了 OFX 的降解。当溶液初始 pH 增加至 5、7 和 9 时, OFX 的降解率分别为 81.1%、79.9% 和 65.7%。主要是因为随着溶液 pH 的增加溶液中 OH⁻ 会加速 H₂O₂ 和活性自由基的不良消耗, 从而降低 OFX 的降解率^[32]。由上述研究结果可知, 在强酸、中性和碱性条件下, CuFeO₂ 活化 H₂O₂ 可抑制对 OFX 的降解, 尽管溶液 pH 为 3 时比未调节 pH 时 OFX 的降解效率会有所提升, 但在调节溶液 pH 过程中需要添加大量的酸, 不仅增加的处理成本, 还存在二次污染。因此, 采用 CuFeO₂ 作为异相催化剂活化 H₂O₂ 降解 OFX 时, 没有必要调节溶液 pH。

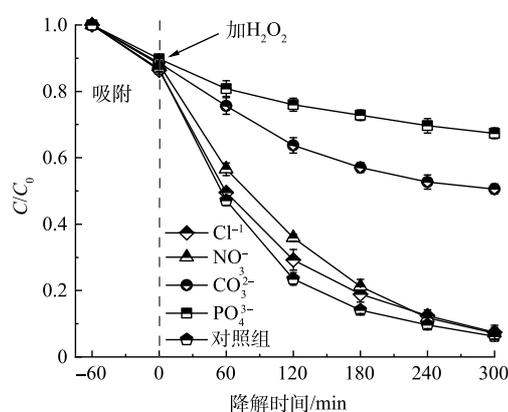


2) 溶液中阴离子的影响。含有 OFX 的实际水环境中通常存在一些无机阴离子, 可能会对 OFX 的降解过程产生干扰作用。因此, 本研究评价了水中无机阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻) 对 CuFeO₂ 活化 H₂O₂ 降解 OFX 的影响, 实验过程中无机阴离子的浓度均为 1 mmol·L⁻¹。由图 5(b) 可见, 与不加阴离子的对照组相比, 尽管 Cl⁻ 的添加可以捕获 ·OH 生成 ·ClOH (式 (7)), 但 ·ClOH 可通过式 (8) 快速解离成 ·OH, 因此, 溶液中 Cl⁻ 对 OFX 的降解没有明显影响。此外, ·OH 和 NO₃⁻ 之间的反应速率常数较慢, NO₃⁻ 很难捕获体系内的 ·OH 导致 NO₃⁻ 的添加不会影响 OFX 的降解。然而,



注: 催化剂投加量为 1.1 g·L⁻¹;
H₂O₂ 浓度为 15 mmol·L⁻¹。

(a) 溶液 pH 对 OFX 降解效率的影响



注: 催化剂投加量为 1.1 g·L⁻¹; H₂O₂ 浓度为 15 mmol·L⁻¹;
溶液 pH 为 3.65。

(b) 阴离子种类对 OFX 降解效率的影响

图 5 水质指标对 CuFeO₂/H₂O₂ 体系中 OFX 降解效率的影响

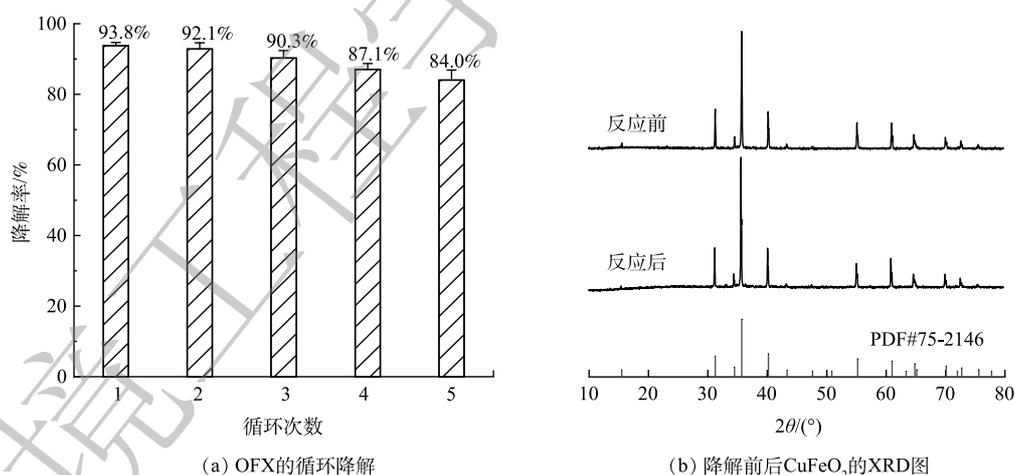
Fig. 5 Effect of water quality indexes on OFX degradation efficiency in CuFeO₂/H₂O₂ system

当溶液中加入 CO_3^{2-} 后, OFX 的降解效率从对照组的 93.8% 明显降低至 49.4%, 这主要是因为 CO_3^{2-} 可通过式 (9) 捕获溶液中 $\cdot\text{OH}$ 产生氧化能力较弱的 $\cdot\text{CO}_3^-$ 。当溶液中加入 PO_4^{3-} 后, OFX 的降解效率抑制效果最明显, 降解效率仅为 39.6%, 主要是因为 PO_4^{3-} 不仅可以溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 转化成氧化能力较弱的 $\cdot\text{PO}_4^{3-}$ (式 (10)), 还能与催化剂表面金属离子发生络合反应占据活性位点, 不利于 H_2O_2 的活化, 进而降低了 OFX 的降解效率^[1]。



2.5 催化剂循环稳定性分析

异相催化剂的稳定性是评估其在实际应用过程中的重要指标。本研究在 CuFeO_2 添加量为 $1.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和未调节溶液 pH 的条件进行了连续 5 次异相类 Fenton 催化降解 OFX 的实验, 评价 CuFeO_2 活化 H_2O_2 的稳定性。每次完成降解实验后, 经抽滤、洗涤和烘干回收 CuFeO_2 催化剂用于后续降解实验。由图 6(a) 可见, 经过 1500 min 的 5 次连续循环降解实验, OFX 的降解率从最初的 93.8% 降低至 84.0%。表明 CuFeO_2 作为异相催化剂在活化 H_2O_2 过程中具有良好的稳定性。为了进一步探讨 CuFeO_2 催化剂的稳定性, 通过测定反应前后 CuFeO_2 的 XRD 谱图对降解前后催化剂的晶型结构进行分析。由图 6(b) 可见, 经 5 次连续循环降解实验, 在 CuFeO_2 的 XRD 谱图中的特征峰几乎没有发生变化, 表明在异相 Fenton 反应过程中, CuFeO_2 仍能保持原有晶型结构。结果表明, CuFeO_2 作为异相催化剂在长期活化 H_2O_2 降解 OFX 的实验中可以保持较高的催化活性, 对其实际应用具有重要的意义。



(a) OFX 的循环降解

(b) 降解前后 CuFeO_2 的 XRD 图

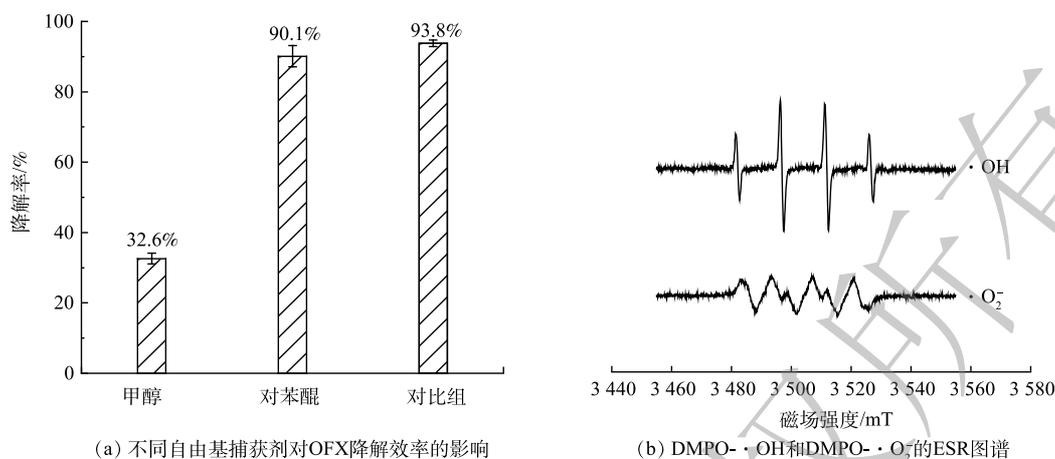
注: 催化剂投加量为 $1.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 溶液 pH 为 3.65。

图 6 $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系内 OFX 的循环降解以及降解前后 CuFeO_2 的 XRD 图

Fig. 6 Cyclic degradation of OFX degradation in $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system and XRD patterns for CuFeO_2 before and after degradation

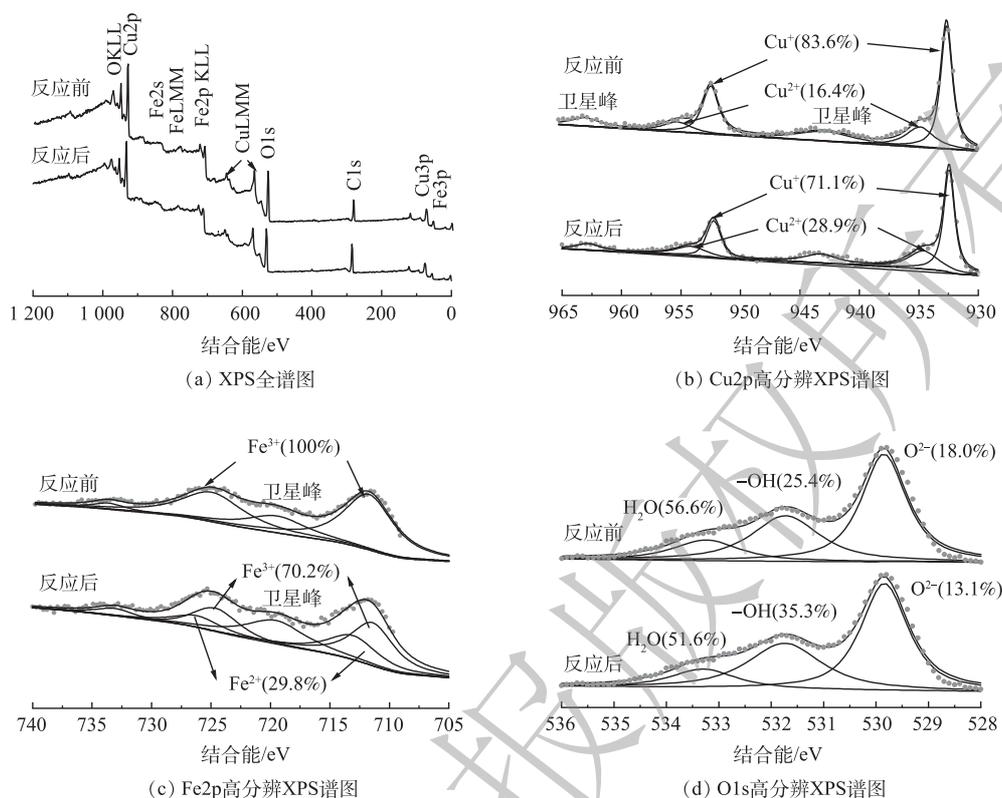
2.6 CuFeO_2 催化剂类 Fenton 体系下降解 OFX 机理

1) 反应体系中活性自由基的鉴定。为了鉴定 CuFeO_2 活化 H_2O_2 降解 OFX 的主要活性自由基, 本研究分别采用浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲醇和对苯醌作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂。由图 7(a) 可见, 与不加捕获剂的对照组相比, 甲醇的添加明显抑制了 OFX 的降解, 而对苯醌的添加对 OFX 降解没有

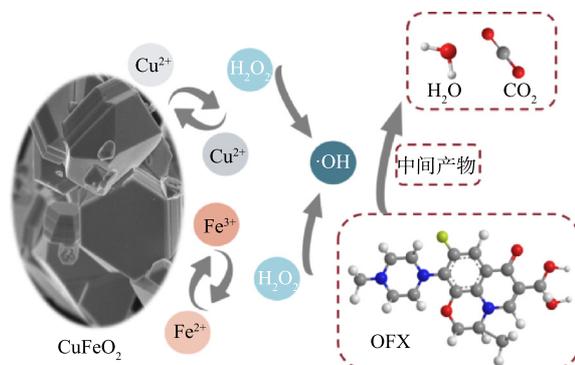
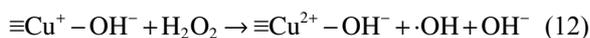
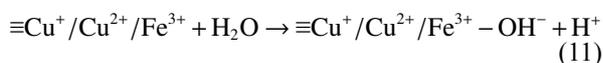
图7 CuFeO₂/H₂O₂体系中活性自由基的鉴定Fig. 7 Identification of active radicals in CuFeO₂/H₂O₂ system

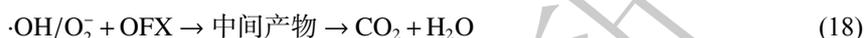
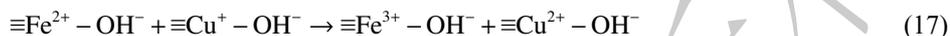
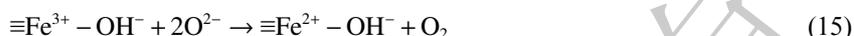
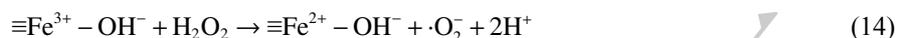
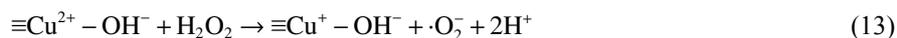
明显影响。当添加甲醇后,反应300 min后,OFX的降解效率由对照组的93.8%下降到61.2%,而对苯醌添加后OFX的降解效率仅下降了2.7%,表明·OH是异相类Fenton催化降解OFX的主要活性自由基。为了进一步探究CuFeO₂/H₂O₂体系声称活性自由基的情况,以二甲基吡啶N-氧化物(DMPO)为捕获剂分别在水溶液和甲醇溶液中测定CuFeO₂活化H₂O₂产生的活性自由基。ESR谱图(图7(b))显示在CuFeO₂/H₂O₂体系中可以检测到了强度比为1:2:2:1的DMPO-·OH加合物的特征峰和强度比为1:1:1:1的DMPO-·O₂⁻加合物的特征峰,表明CuFeO₂活化H₂O₂可以生成·OH和·O₂⁻。然而在相同反应时间内,DMPO-·OH特征峰的强度比DMPO-·O₂⁻特征峰强度大,表明CuFeO₂活化H₂O₂产生的·OH是主要活性自由基,这与自由基捕获实验的结果一致。

2) 反应活性位点鉴定。为了进一步探讨CuFeO₂活化H₂O₂生成活性自由基的反应位点,本文采用XPS测试技术对降解前后CuFeO₂的表面元素价态组成以及各元素相对含量进行了分析。由图8(a)可知,反应前后CuFeO₂催化剂的XPS总谱图特征峰无明显变化,表明经异相类Fenton反应后,CuFeO₂表面元素组成未发生明显变化,均由C, O, Cu, Fe元素组成,进一步证明了CuFeO₂的稳定性。其中CuFeO₂表面的C元素可能是催化剂在测试过程中表面吸附的CO₂。由图8(b)可见,Cu2p的高分辨率XPS谱显示出5个峰,其中在结合能为932.4 eV和952.3 eV处出现的强峰以及943.7 eV处的卫星峰均属于Cu⁺。然而在结合能为954.5 eV和934.9 eV处出现的属于Cu²⁺的弱特征峰可能是因为水热过程中Cu⁺被少量氧化导致的。经降解反应后CuFeO₂内Cu⁺的相对含量由83.6%降至77.1%,同时Cu²⁺的相对含量从16.4%增至28.9%,表明在异相类Fenton过程中Cu⁺可以被氧化成Cu²⁺。Fe2p高分辨XPS谱图中显示在结合能为724.9 eV和711.7 eV的强特征峰以及在结合能为719.5 eV和733.6 eV处的卫星峰均属于Fe³⁺,经降解反应后Fe2p高分辨XPS谱图出现两个属于Fe²⁺的新峰(图8(c))。经降解反应前后在CuFeO₂内Fe³⁺的相对含量由100.0%降至70.2%,相应的Fe²⁺相对含量增至29.8%,表明反应过程中Fe³⁺可以被还原成Fe²⁺。Cu2p和Fe2p高分辨XPS谱图结果表明CuFeO₂表面的Cu和Fe是其活化H₂O₂的主要反应活性位点。在O1s高分辨XPS谱图中(图8(d))可以观察到结合能在533.4、531.4和529.7 eV的3个特征峰,分别归属于催化剂表面吸附的H₂O,表面羟基(-OH)和CuFeO₂结构中的晶格氧(O²⁻)。经降解反应后,催化剂表面-OH由25.4%增至35.3%,而O²⁻和吸附的H₂O相对含量分别由56.6%和18.0%降至51.6%和13.1%。表面-OH含量的增加可能因为Cu和Fe可以作为Lewis位点与表面-OH结合形成Cu-OH和Fe-OH质子酸位点,有助于活化H₂O₂产生活性基团^[28],而O²⁻含量的降低可能是因为其可能参与了催化剂表面金属的氧化还原反应变成了O₂。

图8 CuFeO₂反应前后的XPS谱图Fig. 8 XPS spectra for CuFeO₂ before and after reaction

3) 反应机理推测。基于自由基捕获实验、ESR分析和CuFeO₂反应前后的XPS谱图,提出了CuFeO₂活化H₂O₂降解OFX的可能机理(图9),该反应过程主要发生在CuFeO₂表面的Cu和Fe活性位点上。当CuFeO₂添加到水中后,其表面的Cu和Fe作为Lewis位点通过式(11)反应生成≡Cu⁺/Cu²⁺/Fe³⁺-OH络合物,其中≡Cu⁺-OH可以通过式(12)与H₂O₂反应生成·OH和≡Cu²⁺-OH,生成的≡Cu²⁺-OH可经式(13)被H₂O₂还原成≡Cu⁺-OH并生成·O₂⁻。类似地,CuFeO₂表面的≡Fe³⁺-OH在反应过程中可以与H₂O₂反应生成≡Fe²⁺-OH并生成·O₂⁻(式(14))。此外,≡Fe³⁺-OH还可以经式(15)被表面O²⁻被还原成≡Fe²⁺-OH,这是导致反应后CuFeO₂表面O²⁻含量降低的主要原因。随后,CuFeO₂催化剂表面形成的≡Fe²⁺-OH可进一步活化H₂O₂生成·OH和≡Fe³⁺-OH(式(16))。由于Cu²⁺/Cu⁺的氧化还原电位(0.17 V)低于Fe³⁺/Fe²⁺的氧化还原电位(0.77 V),因此,CuFeO₂表面的≡Cu⁺-OH可以通过式(17)将≡Fe³⁺-OH还原成≡Fe²⁺-OH。通过催化剂表面的≡Cu⁺-OH/≡Cu²⁺-OH和≡Fe²⁺-OH/≡Fe³⁺-OH的氧化还原循环可以促进活化H₂O₂生成活性自由基。最后形成的活性自由基可以将OFX降解成中间产物、CO₂和H₂O(式(18))。

图9 CuFeO₂/H₂O₂体系中催化反应的机理示意图Fig. 9 Schematic diagram of catalytic reaction mechanism in CuFeO₂/H₂O₂ system



4) 反应中的降解产物及降解途径。为阐明 OFX 在 CuFeO₂/H₂O₂ 体系内的降解路径, 通过液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS) 测定了降解的过程中生成的中间产物。由图 10 可见, 由于 OFX 分子 ($m/z=362$) 中 C-N 的键能较低, 在活性自由基的攻击下, 可通过脱除甲基生成中间产物 P1 ($m/z=347$), 生成的 P1 进一步通过脱除羧基, 然后经羟基化反应产生 P4 ($m/z=336$)。此外, OFX 分子可以通过脱除 2 个氢产生 C=C 键形成中间产物 P2 ($m/z=360$)。形成的 P2 和 P4 可分别通过水解反应和脱水反应生成中间产物 P5 ($m/z=303$)。由于哌嗪环具有较高的电子密度很容易受到 ·OH 的攻击, 从而使得 P5 通过哌嗪环不同程度地裂解得到中间产物 P7 ($m/z=274$) 和中间产物 P8 ($m/z=220$)^[33]。OFX 分子还可以通过脱除羧基形成中间产物 P3 ($m/z=318$), 随后通过 C=C 键裂解, 脱烷基和羟基化反应进一步生成中间产物 P6 ($m/z=310$)。生成的 P6 和 P8 在活性自由基的攻击下进一步裂解为更小分子的 P9 ($m/z=117$)、P10 ($m/z=101$) 和 P11 ($m/z=128$)。生成的部分中间产物经进一步异相类 Fenton 催化降解反应转化成 CO₂、H₂O 和无机离子。

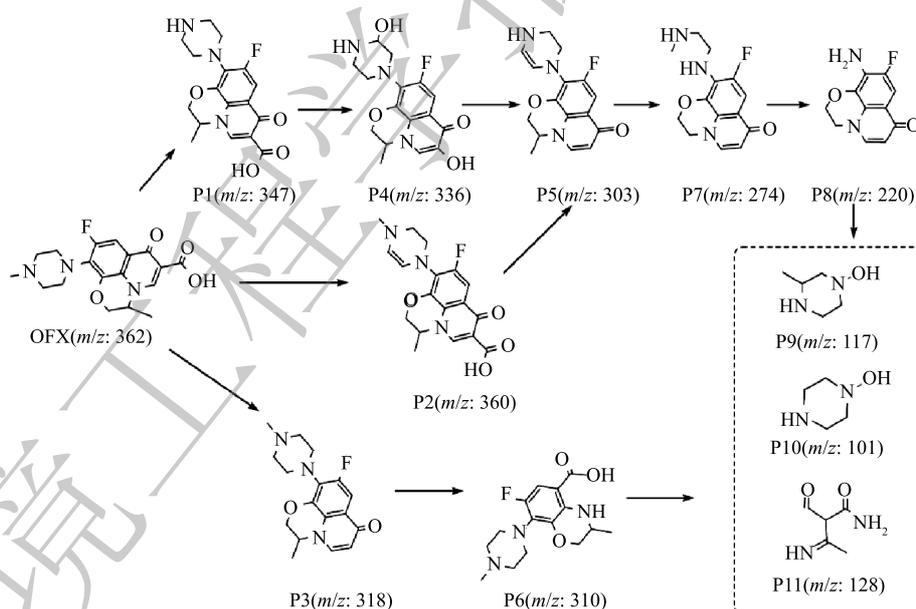


图 10 CuFeO₂/H₂O₂ 体系中 OFX 的降解路径

Fig. 10 Degradation pathway of OFX in CuFeO₂/H₂O₂ system

3 结论

1) 以三水合硝酸铜和九水合硝酸铁分别作为铜源和铁源, 通过水热法成功制备了具有 3R 相和斜方六面体结构的 CuFeO₂ 催化剂, 其表面光滑均匀、棱角分明, 粒径为 2~5 μm, 且 CuFeO₂ 颗粒团聚成较大的团簇物。

2) 当催化剂投加量为 1.1 g·L⁻¹、H₂O₂ 浓度为 15 mmol·L⁻¹ 以及溶液 pH 为 3.65 时; CuFeO₂ 催化

剂活化 H_2O_2 降解 OFX 的速率常数分别是 H_2O_2 氧化和 CuFeO_2 吸附的 40.4 倍和 11.4 倍；体系中 Cl^- 和 NO_3^- 的添加对 OFX 降解无明显影响，而 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的添加可抑制的 OFX 降解。

3) 经 5 次连续降解后， $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 OFX 的降解率仅降低了 8.1%；降解反应后 CuFeO_2 仍能保持原有的晶型结构，表明 CuFeO_2 活化 H_2O_2 过程中具有良好的稳定性。

4) $\text{CuFeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基，以 $\cdot\text{OH}$ 为主要活性自由基；降解反应前后的 XPS 谱图揭示了 CuFeO_2 中的 Fe 和 Cu 双活性位点在异相类 Fenton 反应中起着重要的作用，其通过加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的氧化还原循环，促进活性自由基的生成，有利于 OFX 的降解。

参考文献

- [1] TIAN Y, HE X, ZHOU H, et al. Efficient fenton-like degradation of ofloxacin over bimetallic Fe-Cu@Sepiolite composite[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127209.
- [2] CAO D Q, YANG W Y, WANG Z, et al. Role of extracellular polymeric substance in adsorption of quinolone antibiotics by microbial cells in excess sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 684694.
- [3] ROBLES-JIMENEZ L E, ARANDA-AGUIRRE E, CASTELAN-ORTEGA O A, et al. Worldwide traceability of antibiotic residues from livestock in wastewater and soil: A systematic review[J]. *Animals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022, 12(1): 60.
- [4] LIU Y, LIU X, LU S, et al. Adsorption and biodegradation of sulfamethoxazole and ofloxacin on zeolite: Influence of particle diameter and redox potential[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123346.
- [5] YANG Z, GUO H, YAO Z, et al. Hydrophilic silver nanoparticles induce selective nanochannels in thin film nanocomposite polyamide membranes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 53015308.
- [6] LIANG Y, ZHANG Q, LI S, et al. Highly efficient removal of quinolones by using the easily reusable MOF derived-carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127181.
- [7] WANG J, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. *Science of Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [8] QIN Q, LIU Y, LI X, et al. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue by reduced CuFe_2O_4 [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(2): 10711077.
- [9] XIN S, LIU G, MA X, et al. High efficiency heterogeneous Fenton-like catalyst biochar modified CuFeO_2 for the degradation of tetracycline: Economical synthesis, catalytic performance and mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119386.
- [10] SEGURA Y, MARTINEZ F, MELERO J A, et al. Enhancement of the advanced Fenton process ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) by ultrasound for the mineralization of phenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113/114: 100106.
- [11] YUAN Y, LAI B, TANG Y Y. Combined Fe^0 /air and Fenton process for the treatment of dinitrodiaphenol (DDNP) industry wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 15141521.
- [12] XIAO C, LI J, ZHANG G. Synthesis of stable burger-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180: 550559.
- [13] ZHAN J, LI M, ZHANG X, et al. Aerosol-assisted submicron $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ spheres as a promising heterogeneous Fenton-like catalyst for soil and groundwater remediation: Transport, adsorption and catalytic ability[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(3): 715720.
- [14] TOLBA A, GAR Alalm M, ELAMADONY M, et al. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs}$ [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 128: 273283.
- [15] WU P, ZHOU C, LI Y, et al. Flower-like FeOOH hybridized with carbon quantum dots for efficient photo-Fenton degradation of organic pollutants[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148362.
- [16] LIU W, WANG Y, AI Z, et al. Hydrothermal synthesis of FeS_2 as a high-efficiency Fenton reagent to degrade alachlor via superoxide-mediated Fe(II)/Fe(III) cycle[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 2853428544.
- [17] ZHANG J, ZHAN M, ZHENG L, et al. FeOCl/POM heterojunctions with excellent Fenton catalytic performance via different mechanisms[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(1): 250258.
- [18] DING R R, LI W Q, HE C S, et al. Oxygen vacancy on hollow sphere CuFe_2O_4 as an efficient Fenton-like catalysis for organic pollutant degradation over a wide pH range[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120069.
- [19] WEI Z, HUANG S, ZHANG X, et al. Hydrothermal synthesis and photo-Fenton degradation of magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(7): 51765186.
- [20] HASSANI A, ÇELIKDAG G, EGHBALI P, et al. Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite-reduced graphene oxide ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 841852.
- [21] XIONG D, GAO H, DENG Y, et al. Impact of Mg doping on the optical and electrical properties of p-type CuMnO_2 ultrathin nanosheets[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(7): 54525461.
- [22] ZHANG L, ZENG H, ZENG Y, et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using a novel Fe(III) -containing polyoxometalate as the catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 392: 202207.

- [23] CHENG M, LAI C, LIU Y, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 368: 8092.
- [24] LUO M, BOWDEN D, BRUMBLECOMBE P. Catalytic property of FeAl pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2009, 85(3): 201206.
- [25] TIAN Y, ZHOU M, PAN Y, et al. MoS₂ as highly efficient co-catalyst enhancing the performance of Fe⁰ based electro-Fenton process in degradation of sulfamethazine: Approach and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126361.
- [26] WANG F, YU X, GE M, et al. Facile self-assembly synthesis of γ -Fe₂O₃/graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 229237.
- [27] FENG Y, LIAO C, SHIH K. Copper-promoted circumneutral activation of H₂O₂ by magnetic CuFe₂O₄ spinel nanoparticles: Mechanism, stoichiometric efficiency, and pathway of degrading sulfanilamide[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 573582.
- [28] DU Z, LI K, ZHOU S, et al. Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122427.
- [29] LIU Y, ZHANG J, SHENG C, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 10061011.
- [30] QIN H, CHENG H, LI H, et al. Degradation of ofloxacin, amoxicillin and tetracycline antibiotics using magnetic core-shell MnFe₂O₄@C-NH₂ as a heterogeneous Fenton catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125304.
- [31] ZHENG C, YANG C, CHENG X, et al. Specifically enhancement of heterogeneous Fenton-like degradation activities for ofloxacin with synergetic effects of bimetallic Fe-Cu on ordered mesoporous silicon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 357365.
- [32] YU Y, HUANG F, HE Y, et al. Heterogeneous fenton-like degradation of ofloxacin over sludge derived carbon as catalysts: Mechanism and performance[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 654: 942947.
- [33] CHEN X, ZHANG M, QIN H, et al. Synergy effect between adsorption and heterogeneous photo-Fenton-like catalysis on LaFeO₃/lignin-biochar composites for high efficiency degradation of ofloxacin under visible light[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119751.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of CuFeO₂ as heterogeneous Fenton-like catalyst and its degradation performance on ofloxacin in the water

ZHANG Lidong^{1,2}, HUO Siyue³, LI Jie^{1,*}, GAO Mengchun³

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 3. The Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

*Corresponding author, E-mail: wye@mail.lzjtu.cn

Abstract The CuFeO₂ catalyst with pure 3R phase structure was synthesized via a simple one-step hydrothermal method using copper nitrate trihydrate and iron nitrate as copper and iron sources, respectively. The lattice structure and morphology were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The CuFeO₂/H₂O₂ system was constructed for the degradation of ofloxacin (OFX) as the target pollutant. To explore the optimum operating parameters, the effects of catalyst dosage, H₂O₂ concentrations, solution pH values and coexistence ion on OFX degradation were discussed. The results showed that the degradation efficiency of OFX (10 mg·L⁻¹) by CuFeO₂/H₂O₂ system was 93.8% after 300 min at catalyst dosage of 1.1 g·L⁻¹, H₂O₂ concentration of 15 mol·L⁻¹ and pH=3.65. In addition, the prepared CuFeO₂ catalyst exhibited good stability, and the degradation efficiency after five successive degradation cycles only decreased by 8.1%. Based on the free radical scavenging experiments and electron spin resonance spectrometer results, ·OH was the major active free radicals in CuFeO₂/H₂O₂ system for OFX degradation. The X-ray Photoelectron Spectrometer spectra of CuFeO₂ before and after the degradation reaction revealed that the relative contents of Cu⁺ and Fe³⁺ decreased in varying degrees, indicating that the Fe and Cu as the double catalytic active sites in CuFeO₂ played an important role in the heterogeneous Fenton-like reaction. A possible degradation pathway of OFX was proposed based on the intermediates identified by HPLC-MS spectra.

Keywords heterogeneous catalyst; CuFeO₂; Fenton-like reaction; ofloxacin; degradation performance