



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204195 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

郑豪, 刘宇涛, 李爱民, 等. 封装型双金属阴极催化剂强化电芬顿技术高效去除磺胺甲恶唑[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2862-2873.
[ZHENG Hao, LIU Yutao, LI Aimin, et al. Highly efficient removal of sulfamethoxazole by encapsulated bimetallic cathode catalyst enhanced electro-Fenton technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2862-2873.]

封装型双金属阴极催化剂强化电芬顿技术高效去除磺胺甲恶唑

郑豪, 刘宇涛, 李爱民, 程松, 刘福强[✉]

南京大学环境学院, 南京 210023

摘要 传统非均相电芬顿 (EF) 技术主要面临活性物种生成速率慢、催化剂稳定性差等不足。将 FeCo-ZIF 和三聚氰胺 (MA) 共混 (质量比为 1:100) 煅烧, 成功制备出氮掺杂碳纳米管封装铁钴合金阴极催化剂 (N-CNT@FeCo), 可强化 EF 高效去除水中磺胺甲恶唑 (SMZ, 初始质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 在近中性条件下 50 min 内即可完全去除, 降解速率常数可达 0.057 min^{-1} , 是单独煅烧 FeCo-ZIF 制备的裸露型双金属催化剂 FeCo-N 的 3 倍, 且前者的金属浸出总量 ($0.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 仅为后者 ($1.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 15.1%。循环回用 5 次后, 60 min 内 N-CNT@FeCo 对 SMZ 的去除率仍可达到 96.0%。扫描电子显微镜表征与电化学阻抗测试结果表明, 由 MA 诱导生成的 N-CNT, 不仅通过封装结构有效限制了内部铁钴合金受强氧化性环境腐蚀破坏, 而且显著加速了内部铁钴合金的电子传递速率, N-CNT@FeCo 的独特封装结构使其兼具高催化活性和高稳定性。本研究为高效稳定的阴极催化剂提供了稳定、可控、易放大的封装策略。

关键词 电芬顿; 封装; 双金属; 铁钴合金; 磺胺甲恶唑

抗生素在生产和使用过程中会产生大量含抗生素废水^[1], 制药废水是抗生素的最大来源, 通常含抗生素浓度高、盐分高、毒性大, 其处理是水处理领域中的一大难题^[2]。磺胺甲恶唑 (Sulfamethoxazole, SMZ) 是一类典型的磺胺类抗生素, 其在水体中相对稳定, 不易被降解^[3]。根据一项针对中国七大典型河流域抗生素赋存的研究, SMZ 的检出浓度最高^[4], 而且有研究表明人的尿液中可检出高达 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMZ^[5]。SMZ 对动植物以及人体健康均会造成危害, 因此, 研发利用高效的处理技术迫在眉睫。

许多研究表明, 高级氧化技术对抗生素废水具有较好去除效果。其中电芬顿 (electro-Fenton, EF) 技术仅消耗 O_2 和电能, 绿色清洁、倍受关注^[6-8]。EF 技术可通过两电子氧还原反应 (2e^- ORR) 原位生成 H_2O_2 , 随后 H_2O_2 进一步被活化生成活性物种 (reactive oxygen species, ROS), 其可进一步高效去除水中抗生素^[9-11]。基于铁离子催化的均相 EF 技术需在酸性条件下才能有效运行, 反应前后需要调节 pH, 为拓宽 EF 技术的 pH 适用范围, 开发了基于固相催化剂的非均相 EF 技术^[12-14]。然而受阴极催化剂过渡金属氧化还原电对循环速率慢、稳定性差等限制^[15], 非均相 EF 技术对抗生素的降解效率亟待提升, 开发高效稳定的阴极催化剂是目前非均相 EF 技术的主要应用

收稿日期: 2022-04-29; 录用日期: 2022-08-02

基金项目: 十二五水专项课题 (2014ZX07204-008); 江苏省重点研发计划社会发展重点项目 (BE2019708)

第一作者: 郑豪 (1997—), 男, 硕士研究生, zhnju123@163.com; [✉]通信作者: 刘福强 (1977—), 男, 博士, 教授, lfq@nju.edu.cn

瓶颈。

近年来，金属有机框架材料 (metal organic framework, MOFs) 是催化领域的研究热点，其不仅具有发达的孔隙结构，且拓扑结构能保障金属位点的均匀分散^[16-19]。为了进一步促进金属氧化还原电对在催化反应中的循环速率，构建更多活性位点，研究通过组合不同种类的金属开发出系列双金属 MOFs，显著提高了 MOFs 的催化活性^[20-21]。然而 MOFs 作为 EF 阴极催化剂时导电性能欠佳^[22-23]，且其有机配体容易被 EF 反应中生成的 ROS 氧化，造成催化剂多孔结构坍塌及失活^[24]，因此，同步提高电学性能和化学稳定性是关键需求。

本研究以双金属 MOFs—FeCo-ZIF 为前体，以三聚氰胺 (melamine, MA) 为碳源和氮源，将两者共混煅烧制备了氮掺杂碳纳米管封装铁钴合金阴极催化剂 (N-CNT@FeCo)，考察了 MA 对 FeCo-ZIF 衍生催化剂 EF 性能的影响规律，探究了体系中的主要活性物种和催化机理，考察了溶液初始 pH、应用电位、共存阴离子及重复循环次数对 SMZ 降解效果的影响，以评价 N-CNT@FeCo 作为 EF 阴极催化剂的基础应用性能。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料：六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 均为分析纯并购于南京化学试剂股份有限公司；七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、浓硫酸 (H_2SO_4)、浓硝酸 (HNO_3) 均为分析纯并购于国药集团化学试剂有限公司；三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) 为分析纯并购于上海麦克林生化科技股份有限公司；磺胺甲恶唑 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$)、N,N-二甲基甲酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, N,N-Dimethylformamide, DMF)、2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)、甲醇 (CH_3OH , Methanol, MeOH)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Tert-Butanol, TBA)、糠醇 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, Furfuryl alcohol, FFA)、对苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 1,4-Benzoquinone, p-BQ)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、草酸钛钾 ($\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 均为分析纯并购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO) 购于和光纯药工业株式会社；4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶 ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2$, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, TEMP) 购于希恩思生化科技有限公司；碳布 (WIS1009) 购于台湾碳能科技有限公司；Nafion 溶液 (5 wt%) 购于美国杜邦科技有限公司。

实验仪器：管式炉 (TL1200, 南京博蕴通仪器科技有限公司)；电化学工作站 (CHI760E, 上海辰华仪器有限公司)；高效液相色谱仪 (LC-2040C, 日本岛津公司, high performance liquid chromatography, HPLC)；电感耦合等离子光谱发生仪 (iCAP 8000, 美国赛默飞世尔科技公司, inductive coupled plasma emission spectrometer, ICP)；总有机碳分析仪 (Multi N/C 3100, 德国耶拿分析仪器公司, total organic carbon, TOC) 扫描电子显微镜 (S4800, 日本日立公司, scanning electron microscope, SEM)；透射电子显微镜 (Tecnai G2 F30, 美国 FEI 公司, transmission electron microscope, TEM)；X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE, 德国布鲁克公司, X-ray diffractometer, XRD)；X 射线光电子能谱仪 (K-Alpha, 美国赛默飞世尔科技公司, X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。

1.2 修饰阴极制备方法

1) N-CNT@FeCo 的制备：通过典型水热法制备 FeCo-ZIF^[25]，以 FeCo-ZIF 为前驱体，将 FeCo-ZIF 和 MA 按照质量比为 1: M 混合均匀后置于坩埚中并加盖放入管式炉内，使用氩气作为保护气体 ($300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)，以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，煅烧 2 h，待冷却至室温得到煅烧后的产物，在此条件下制备的催化剂命名为 N-CNT@FeCo-M，其中 N-CNT@FeCo-100 简称为 N-CNT@FeCo。此外，在不添加 MA 的条件下制备的催化剂命名为 FeCo-N。

2) 修饰阴极的制备：称取 6.0 mg 催化剂加入到 100 μL 去离子水、300 μL 无水乙醇和 5 μL

Nafion 溶液的混合液中, 所配溶液超声 30 min 使催化剂分散均匀, 然后将其滴涂到直径约为 4 cm 的碳布上, 在室温下自然干燥得到负载催化剂的碳布修饰阴极。

1.3 催化剂表征

采用 XRD 对催化剂的晶体结构进行表征。采用 SEM 和 TEM 对催化剂的微观形貌进行分析。采用 XPS 对催化剂进行元素价态分析。利用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和旋转盘电极测试 (rotating disk electrode, RDE) 研究材料的电化学性能。

1.4 实验与分析方法

非均相 EF 降解实验: 非均相 EF 反应在气体扩散反应器中 (图 1) 进行, 以均匀负载催化剂的碳布为工作电极, 2.0 cm² 的铂片和饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极, 反应通过 CHI760E 电化学工作站控制, 氧气从进气口进入, 为保证催化剂不易从碳布上被气流吹落, 在装置另一侧设计了出气口。除非另作说明, 降解实验均在 -0.5 V 的恒电位模式下进行。配置含 20 mg·L⁻¹ SMZ 和 50 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 的溶液为模拟制药废水, 溶液 pH 使用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节, 若未作说明, 实验在初始 pH 下进行 (pH = 5.2)。降解实验开始前, 工作电极浸没在电解液中 30 min 达到吸附平衡。

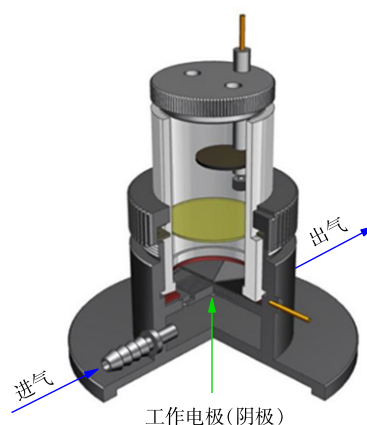


图 1 反应器构造

Fig. 1 Illustration of reactor construction

SMZ 浓度测定: SMZ 浓度通过 HPLC 进行测定, 样品通过 C18 色谱柱进行分离, 在柱温 30 °C 的条件下, 用二极管阵列检测器进行检测, 流动相为磷酸二氢钾/乙腈 (60:40) 混合液, 流速为 1 mL·min⁻¹, 检测波长为 270 nm。金属浸出量测定: 反应 60 min 取适量水样经聚四氟乙烯滤膜过滤后, 使用 ICP 测定溶液中铁离子和钴离子浓度。H₂O₂ 浓度测定: 将样品加入到去离子水、H₂SO₄ 与 K₂TiO(C₂O₄)₂ 混合溶液中, 摇匀后静置 10 min 显色, 在波长 386 nm 处测定其吸光度^[26]。

通过准一级动力学方程对非均相 EF 降解 SMZ 的过程进行拟合, SMZ 降解速率常数根据式 (1) 计算。

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (1)$$

式中: C_0 为 SMZ 初始质量浓度, mg·L⁻¹; t 为反应时间, min; C 为反应 t 时的 SMZ 质量浓度, mg·L⁻¹; k 为降解速率常数, min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 N-CNT@FeCo 的结构表征

如图 2(a) 所示, FeCo-ZIF 的形貌为表面粗糙的球状微粒, 粒径约为 300~500 nm, 而添加 MA 后 FeCo-ZIF 的煅烧产物形貌产生显著变化。如图 2(b) 所示, FeCo-ZIF 的球状结构转变为 N-CNT@FeCo 相互缠绕的碳纳米管 (carbon nanotubes, CNT) 结构。

由图 3(a) 可以看出, N-CNT@FeCo 由 CNT 封装深色的纳米颗粒组成, CNT 的管径约为 10~120 nm。在图 3(b) 中能明显观察到对应 Fe_{0.3}Co_{0.7} 合金中 (110) 晶面的晶格间距 (0.201 nm)^[27], 结合 XRD 谱图 (图 3(c)) 中 45.1° 和 65.5° 处的 Fe_{0.3}Co_{0.7} 合金特征峰 (PDF#50-0795) 以及 44.0°、51.2° 和 76.8° 处的

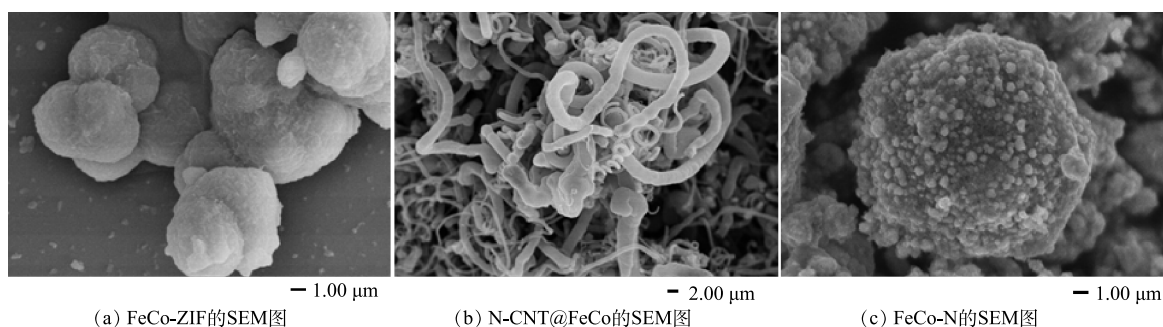


图 2 FeCo-ZIF 和 N-CNT@FeCo 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of FeCo-ZIF and N-CNT@FeCo

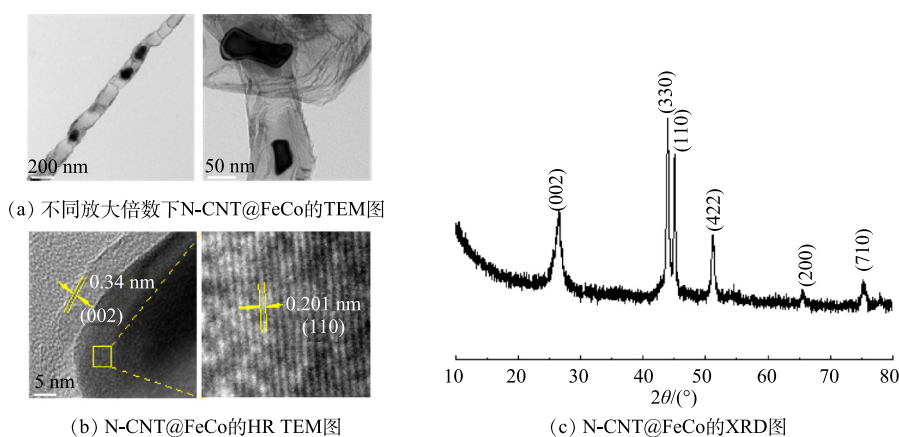


图 3 N-CNT@FeCo 的 TEM、HRTEM 以及 XRD 图

Fig. 3 TEM, HRTEM images and XRD patterns of N-CNT@FeCo

$\text{Fe}_{0.28}\text{Co}_{0.72}$ 合金特征峰 (PDF#51-0740), 证实深色纳米颗粒为铁钴合金。此外, 在图 3(b) 观察到 0.34 nm 的晶格间距对应石墨碳的 (002) 晶面, XRD 谱图中 26.5° 处也出现了明显的石墨碳特征峰 (PDF#41-1487)。这种高结晶度的石墨碳具有优异的导电性能, 有利于内层合金纳米颗粒在 EF 体系中 ORR 与类芬顿反应的电荷传输。

利用 XPS 分析了材料表面各元素组成及价态。由图 4(a) 的 C1s 精细谱中可以看出, 位于 284.3、285.3 和 290.4 eV 处的 3 个峰, 分别对应石墨碳、C-N 和 $\pi-\pi^*$ 。这说明碳材料的石墨化程度较高, 与 TEM 以及 XRD 分析结果一致^[28]。在图 4(b) 的 N1s 精细谱中位于 398.2、400.9 和 403.9 eV 处的特征峰分别对应吡啶氮、吡咯氮和石墨氮^[29]。证明氮在 CNT 上的成功掺杂, 这有利于提高催化剂对 $2e^-$ ORR 的选择性^[30-31]。图 4(c) 和图 4(d) 中出现的 Fe^0 特征峰 (706.5 eV 和 716.7 eV 处) 及 Co^0 特征峰 (778.7 eV 和 794.9 eV) 则进一步证明了铁钴合金的存在^[32]。Co2p 精细谱在 781.8 eV 和 802.8 eV 处还出现了对应 Co-N 的特征峰^[33], 表明铁钴合金可能通过金属-氮 (M-N) 结合键与外层 N-CNT 相连。

2.2 N-CNT@FeCo 的电化学表征

如图 5(a) 和图 5(b) 所示, N-CNT@FeCo 对 ORR 的响应电流较 FeCo-ZIF 明显提升, ORR 起始电位更正。表明 N-CNT@FeCo 的 ORR 活性高于 FeCo-ZIF。如图 5(c) 所示, 催化剂的 EIS 图均由一段高频区的圆弧和一条低频区的斜线组成。高频区中圆弧的直径代表电荷转移阻抗, 直径越小则电荷传递速率越高, 低频区斜线的斜率代表电解质和电极间的物质扩散^[34-35]。煅烧后的 N-CNT@FeCo 圆弧直径明显小于 FeCo-ZIF, 表现出更低的电荷转移阻力 ($60.7 \Omega < 187.9 \Omega$), 这也导致

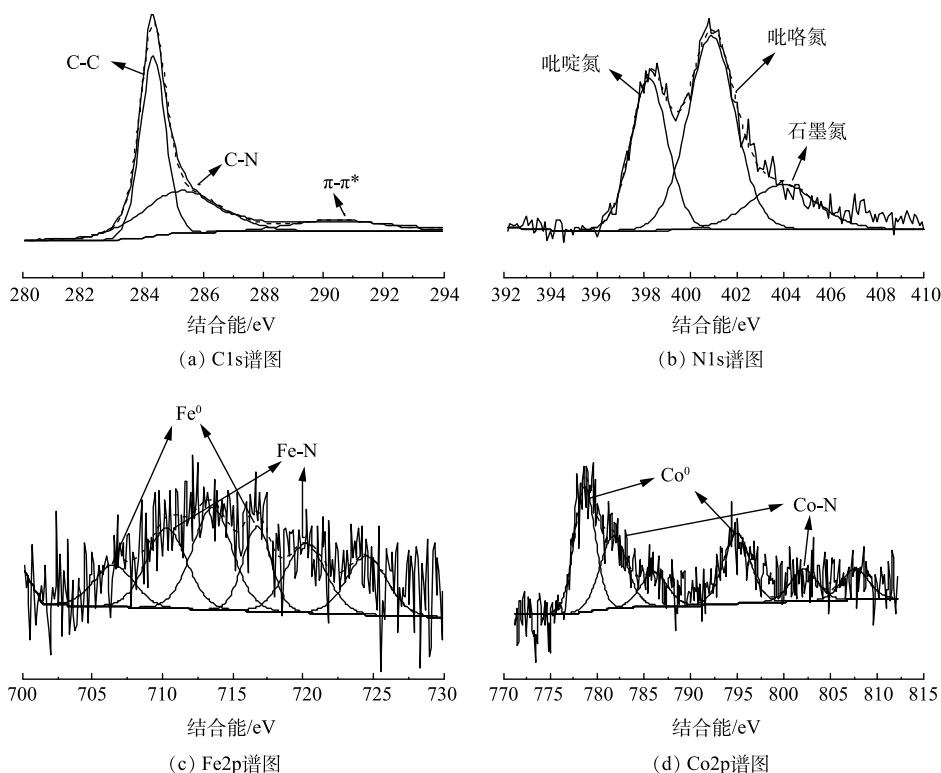


图4 N-CNT@FeCo的XPS分析

Fig. 4 XPS analysis of N-CNT@FeCo

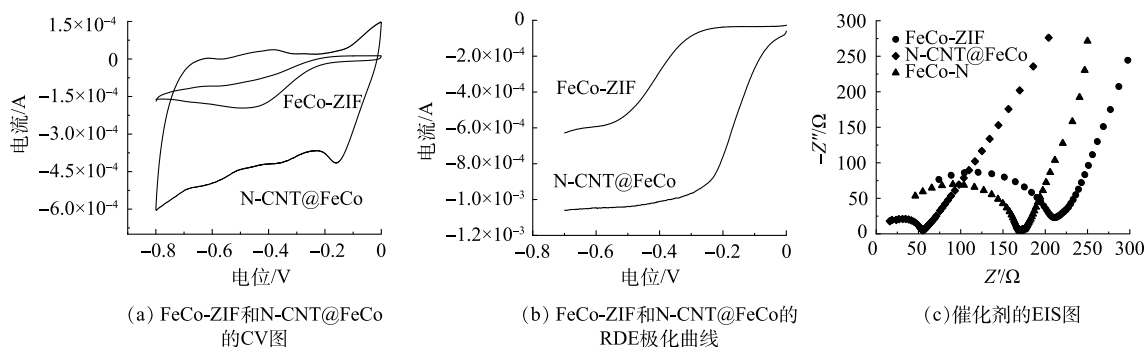


图5 FeCo-ZIF、N-CNT@FeCo和FeCo-N的电化学表征

Fig. 5 Electrochemical characterization of FeCo-ZIF, N-CNT@FeCo and FeCo-N

了更强的电化学活性，与 CV 测试结果一致，以上结果表明煅烧处理提高了催化剂的电子传递速率。

2.3 EF 降解 SMZ 性能

如图 6(a) 和图 6(b) 所示，FeCo-ZIF 直接应用于 EF 降解 SMZ，虽然 60 min 对 SMZ 的去除率可达 91.7%，但铁离子和钴离子的浸出量高达 $1.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，均相 EF 的作用不容忽视。由 FeCo-ZIF 直接煅烧得到的 FeCo-N 在 EF 反应中催化氧化 SMZ 的活性及稳定性低，在 60 min 对 SMZ 的去除率仅为 73.7%，且钴离子的浸出量仍有 $1.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 2(c) 中看到，FeCo-N 微球表面密集覆盖了大量金属团簇，在 EF 反应中直接暴露在强氧化环境下，导致材料稳定性较差。而 FeCo-ZIF 在添加不同比例的 MA 煅烧后得到的 N-CNT@FeCo-M，反应 60 min 时对 SMZ 的去除率提

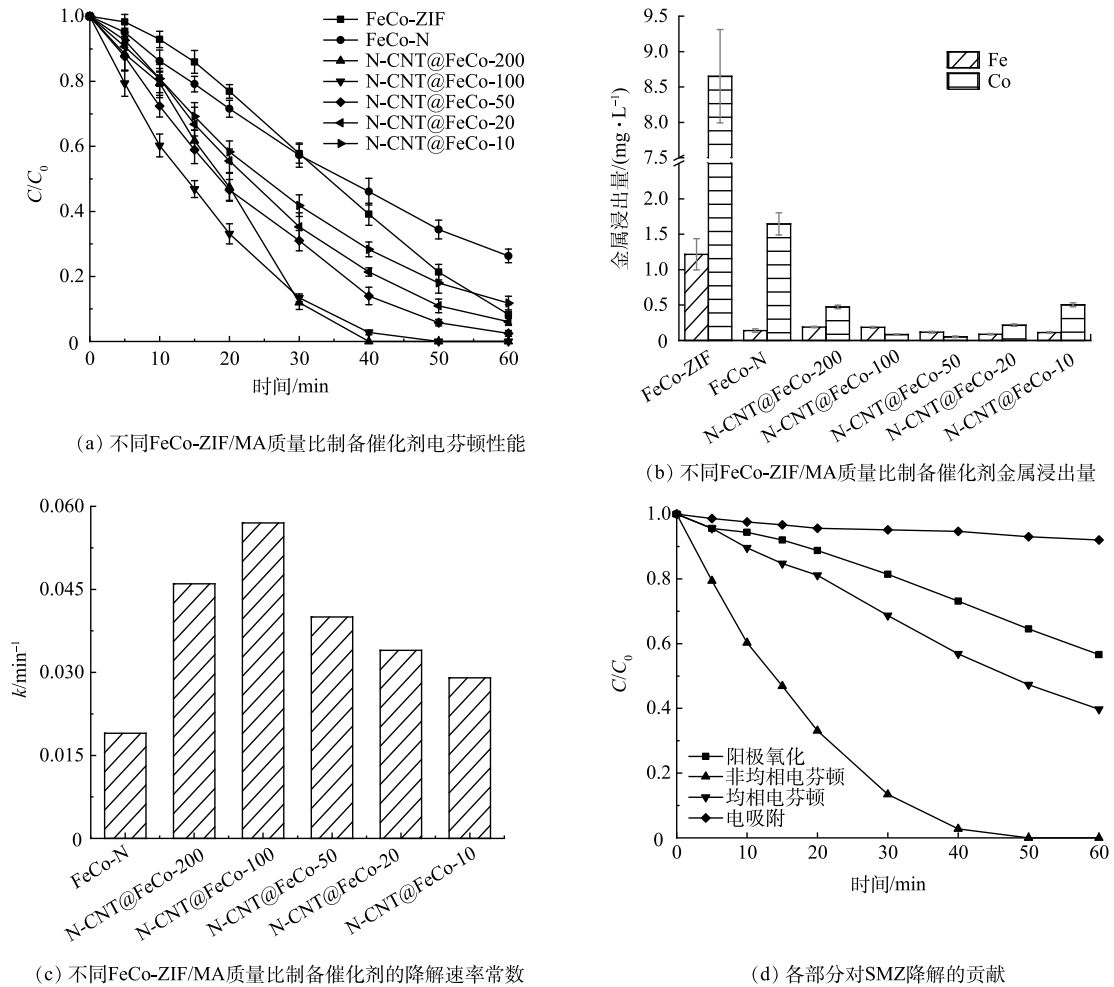


图 6 不同 FeCo-ZIF 和 MA 质量比制备催化剂的 EF 性能

Fig. 6 EF performance of catalyst prepared with different FeCo-ZIF and MA mass ratios

升至 88.2%~100%，钴的浸出量下降至 0.05~0.50 mg·L⁻¹，性能最佳的 N-CNT@FeCo-100 的 *k* 值高达 0.057 min⁻¹，约为 FeCo-N 的 3 倍(图 6(c))，60 min 可实现 SMZ 的完全降解，TOC 去除率为 45.3%。

EIS 测试结果(图 5(c))表明，N-CNT@FeCo-100(60.7 Ω)的电荷转移阻力远小于 FeCo-N (145.9 Ω)。这可能得益于添加 MA 后衍生出的 N-CNT 能加速电荷传输^[36-37]。结合 N-CNT@FeCo 的表征分析，MA 作为碳源和氮源衍生出的 N-CNT 能通过促进内部铁钴合金之间的电子转移，提高 EF 催化活性，同时 N-CNT 作为金属纳米颗粒的保护层，还能有效提高内层合金在强氧化环境下的化学稳定性。综上所述，优选 FeCo-ZIF 与 MA 质量比为 1:100 进行后续研究。

SMZ 的降解通常是电吸附、阳极氧化、均相 EF 以及非均相 EF 过程共同作用的结果，因此评估了反应 40 min 时各部分的贡献率，结果如图 6(d) 所示。电吸附、阳极氧化、均相 EF 以及非均相 EF 过程对 SMZ 降解的贡献率依次为 5.5%、22.1%、16.7% 和 55.7%，说明非均相 EF 对 SMZ 的降解起主要作用。

2.4 运行条件对 EF 性能的影响

1) pH 的影响。不同初始 pH 下 SMZ 的降解效率变化如图 7(a) 所示。EF 性能随着初始 pH 的增大先升高后下降，无需调节 pH 时 (pH=5.2) 降解性能最佳，40 min 对 SMZ 的去除率即可达到 97.3%。由图 7(b) 可知，即使在 pH=3.1 时，催化剂仍保持高稳定性，铁和钴的浸出量分别仅有

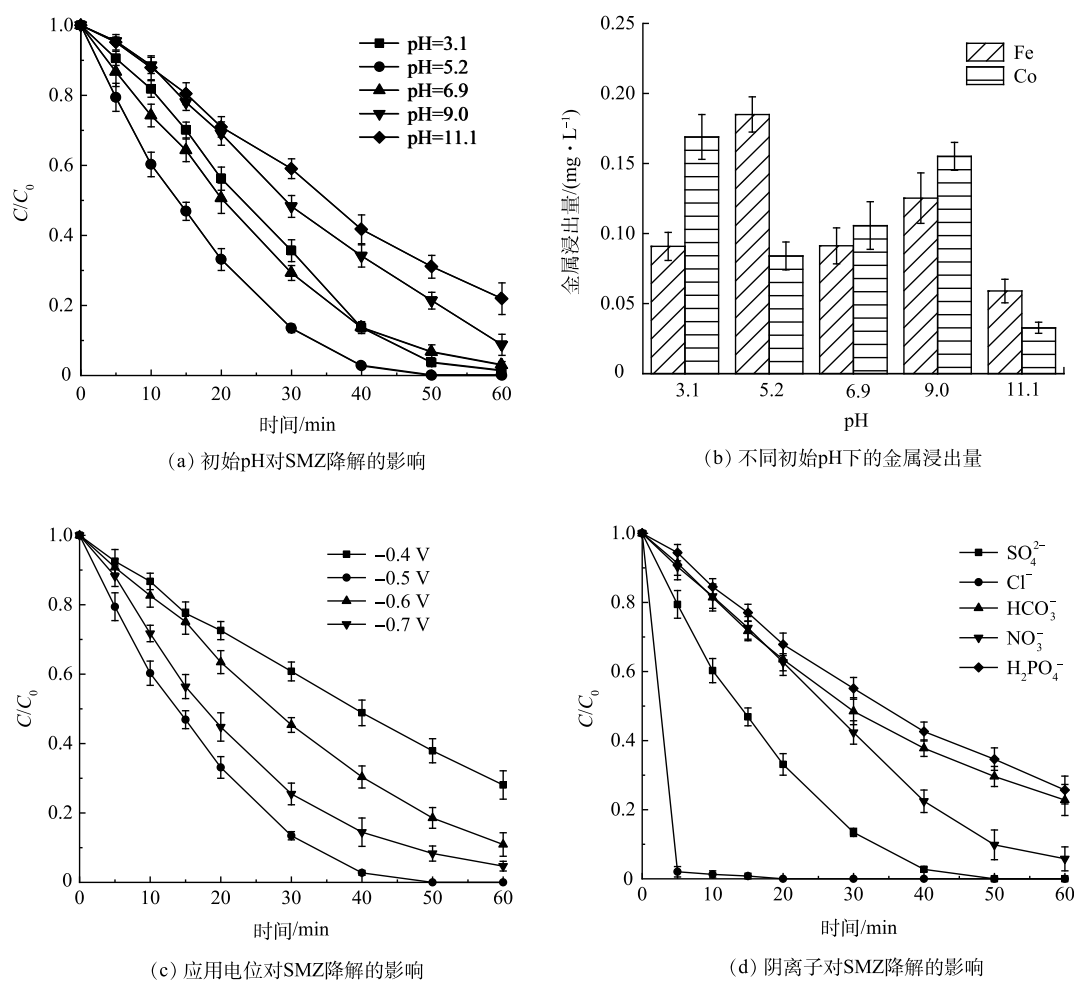


图7 运行条件对EF性能的影响

Fig. 7 Effect of operate conditions on EF performance

0.09 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.17 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。综上所述, 后续实验选择在 $\text{pH}=5.2$ 下进行。

2) 应用电位的影响。如图 7(c) 所示, 当应用电位为 -0.5 V 时, 在 60 min 时 SMZ 的去除率为 100%。将应用电位调节至 -0.6 V 时, SMZ 的去除率下降了 11.0%。这是由析氢反应以及 H_2O_2 被进一步还原为 H_2O 所致, 系列副反应抑制了 SMZ 降解。选择应用电位为 -0.5 V 进行后续实验。

3) 阴离子的影响。由图 7(d) 可见, Cl^- 能够促进 SMZ 的降解。这是因为 Cl^- 在阳极生成强氧化性的 HClO ^[38]。而其余 3 种阴离子抑制了 SMZ 的降解, 抑制作用从强到弱依次为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \approx \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$, 因为 3 种阴离子均会淬灭 $\cdot\text{OH}$ 生成氧化性更弱的自由基^[39]。

2.5 机理分析

使用 TBA ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、FFA ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、p-BQ ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、MeOH ($50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的淬灭剂^[40], 在此条件下 TBA、FFA 和 MeOH 对 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭能力维持在同一水平。如图 8(a) 所示, TBA 的加入对 SMZ 降解产生明显抑制, 而加入 FFA 的抑制效果 (38.7%) 与 TBA (33.6%) 几乎一致。这说明 $\cdot\text{OH}$ 对污染物的降解起到了至关重要的作用, $^1\text{O}_2$ 虽然能通过链式反应生成, 但其贡献较小。MeOH 对 SMZ 降解的抑制作用弱于 TBA, 说明 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的贡献可以忽略不计。淬灭 $\cdot\text{O}_2^-$ 不但会抑制 H_2O_2 的生成, 同时也会抑制 Fe(III) 还原为 Fe(II), 降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率, 进而削弱了 SMZ 的降解^[41-42]。图 8(b) 为电子顺磁共振 (EPR) 测试结果。可以看出, 基于 N-CNT@FeCo 的 EF 体系中出现了 DMPO-OH 和 TEMP- $^1\text{O}_2$ 的特征峰, 证实 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的存在^[24]。综上

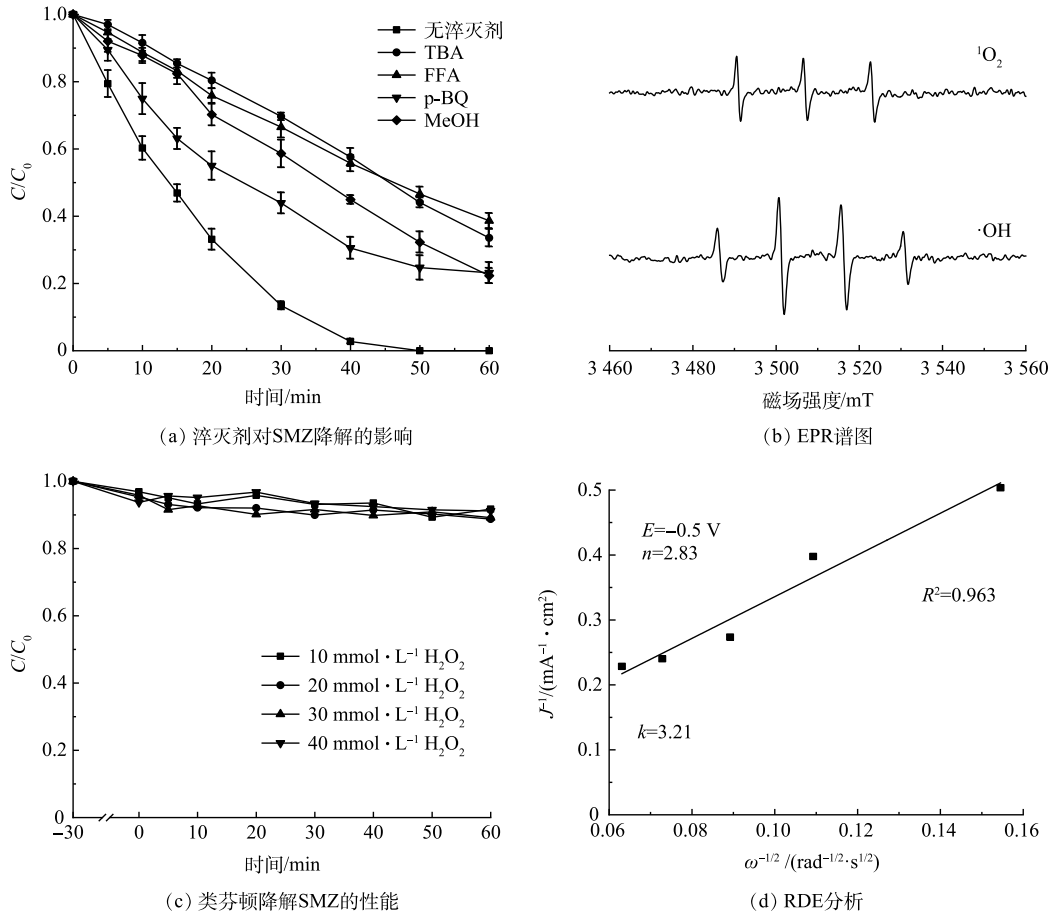


图 8 机理分析

Fig. 8 Mechanism analysis

所述，污染物的降解是以·OH为主导，¹O₂和·O₂⁻共同参与的过程。

此外，还考察了N-CNT@FeCo在类芬顿体系中直接活化H₂O₂的能力，发现N-CNT@FeCo(图8(c))无法有效地活化H₂O₂生成·OH降解水中的SMZ。这是因为碳材料自身活化H₂O₂的能力较差。同时铁钴合金被较厚的碳层(图2(a))包裹，在碳层层数较厚(>3层)的情况下电子难以从铁钴合金中传递到碳材料表面^[43]，因此N-CNT@FeCo的非均相芬顿活性差，以上结果证实了电场不可或缺的作用。

N-CNT已经被证实是一种有效的2e⁻ORR催化剂，其中石墨氮是生成H₂O₂的主要活性位点，基于N-CNT@FeCo的EF技术可能的机理如图9所示。虽然被N-CNT封装的铁钴合金不直接参与H₂O₂的活化，但在电场作用下其具有强给电子能力，使N-CNT表面生成的H₂O₂在解吸前就得到电子被还原为·OH，O₂通过如式(2)所示的3电子途径直接生成·OH^[44]，因此，溶液中H₂O₂浓度维持在较低水平(<5.0 mg·L⁻¹)。RDE测试结果如图8(d)所示，在-0.5 V的应用电位下N-CNT@FeCo的ORR电子转

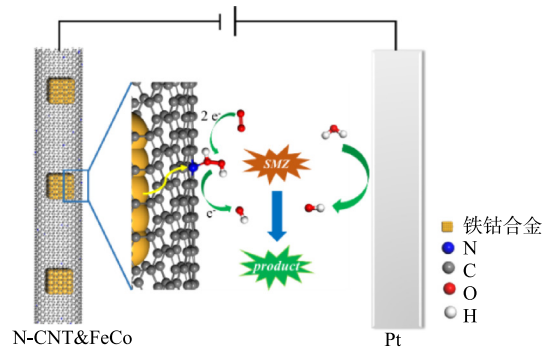


图 9 机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the mechanism

移数为 2.83, 近似于 3 的电子转移数也证明 O_2 可能通过式 (2) 生成 $\cdot OH$, 这种 3 电子氧还原途径能有效地避免传统 EF 中过渡金属氧化还原电对循环速率慢的问题。



2.6 循环回用实验

N-CNT@FeCo 的循环回用性能如表 1 所示, 经过 5 次循环后 60 min 时 SMZ 的去除率仍有 96.0%, 且铁、钴离子最高浸出质量浓度分别仅为 $0.31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明 N-CNT@FeCo 具有良好的稳定性能。

3 结论

1) 以 MA 为碳源和氮源, 在铁钴合金外衍生的 N-CNT 可同时提高催化剂的活性和稳定性。在 FeCo-ZIF 与 MA 质量比为 1:100 条件下

制备的 N-CNT@FeCo 具有最佳的催化性能, 相较于 FeCo-N, 在 60 min 对 SMZ 的去除率提升了 26.3%, 而金属浸出量降低了 84.9%。

2) 在初始 pH 为 5.2, 应用电位为 -0.5 V 的最佳运行条件下, N-CNT@FeCo 的 k 值可达 0.057 min^{-1} 。 $H_2PO_4^-$ 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 会抑制 SMZ 的降解, 而 Cl^- 会促进污染物的降解。N-CNT@FeCo 循环回用 5 次, 60 min 对 SMZ 的去除率仍有 96.0%。

3) $\cdot OH$ 是主要的活性物种, 1O_2 和 $\cdot O_2^-$ 也参与了 SMZ 的降解; 结合 H_2O_2 累积浓度检测、非均相芬顿实验以及 RDE 检测, 推测基于 N-CNT@FeCo 的 EF 体系中 O_2 是通过 3 电子还原生成 $\cdot OH$ 。

4) 反应 40 min 时电吸附、阳极氧化、均相 EF 以及非均相 EF 对 SMZ 降解的贡献率依次为 5.5%、22.1%、16.7% 和 55.7%。

表 1 N-CNT@FeCo 的循环回用性能

Table 1 Cyclic reuse performance of N-CNT@FeCo

循环次数	去除率/%	浸出量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
		Fe	Co
第1次	100	0.19	0.08
第2次	100	0.27	0.10
第3次	96.6	0.31	0.30
第4次	96.0	0.24	0.27
第5次	96.0	0.13	0.28

参 考 文 献

- [1] 孟庆玲, 欧晓霞, 张梦然, 等. 抗生素污染废水处理技术研究进展[J]. *绿色科技*, 2021, 23(2): 81-83.
- [2] 齐亚兵, 张思敬, 孟晓荣, 等. 抗生素废水处理技术现状及研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(9): 2587-2593.
- [3] CARVALHO I T, SANTOS L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario[J]. *Environment International*, 2016, 94: 736-757.
- [4] 赵富强, 高会, 张克玉, 等. 中国典型河流域抗生素的赋存状况及风险评估研究[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 94-102.
- [5] ZHANG J J, LIU X J, ZHU Y T, et al. Antibiotic exposure across three generations from Chinese families and cumulative health risk[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110237.
- [6] QIU S Y, WANG Y, WAN J Q, et al. Enhanced electro-Fenton catalytic performance with in-situ grown Ce/Fe@NPC-GF as self-standing cathode: Fabrication, influence factors and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 130269.
- [7] DU X, FU W, SU P, et al. Trace FeCu@PC derived from MOFs for ultraefficient heterogeneous electro-Fenton process: Enhanced electron transfer and bimetallic synergy[J]. *ACS ES& T Engineering*, 2021, 1(9): 1311-1322.
- [8] CHENG S, ZHENG H, SHEN C, et al. Hierarchical iron phosphides composite confined in ultrathin carbon layer as effective heterogeneous electro-Fenton catalyst with prominent stability and catalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(48): 2106311.
- [9] 王奇, 潘家荣, 梅朋森, 等. 电Fenton及光电Fenton法废水处理技术研究进展[J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2008(2): 89-94.
- [10] LIU X C, HE C S, SHEN Z Y, et al. Mechanistic study of Fe(III) chelate reduction in a neutral electro-Fenton process[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 278: 119347.
- [11] WANG Y Z, ZHANG H M, LI B K, et al. γ -FeOOH graphene polyacrylamide carbonized aerogel as air-cathode in electro-Fenton process for enhanced degradation of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 914-923.
- [12] GANIYU S O, ZHOU M H, MARTÍNEZ-HUITLE C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2018, 235: 103-129.
- [13] ZHANG J J, QIU S, FENG H P, et al. Efficient degradation of tetracycline using core-shell Fe@Fe₂O₃-CeO₂ composite as novel heterogeneous electro-Fenton catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131403.
- [14] ZHAO K, QUAN X, CHEN S, et al. Enhanced electro-Fenton performance by fluorine-doped porous carbon for removal of organic pollutants in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 606-615.
- [15] YE Z H, PADILLA J A, XURIGUERA E, et al. A highly stable metal-organic framework-engineered FeS₂/C nanocatalyst for heterogeneous electro-Fenton treatment: Validation in wastewater at mild pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4664-4674.
- [16] YANG T Y, YU D Y, WANG D, et al. Accelerating Fe(III)/Fe(II) cycle via Fe(II) substitution for enhancing Fenton-like performance of Fe-MOFs[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 286: 119859.
- [17] YIN Y, REN Y, LU J H, et al. The nature and catalytic reactivity of UiO-66 supported Fe₃O₄ nanoparticles provide new insights into Fe-Zr dual active centers in Fenton-like reactions[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 286: 119943.
- [18] YUAN R R, QIU J L, YUE C L, et al. Self-assembled hierarchical and bifunctional MIL-88A(Fe)/ZnIn₂S₄ heterostructure as a reusable sunlight-driven photocatalyst for highly efficient water purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126020.
- [19] ZHOU L, LI N, OWENS G, et al. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 628-637.
- [20] LI H X, ZHANG J, YAO Y Z, et al. Nanoporous bimetallic metal-organic framework (FeCo-BDC) as a novel catalyst for efficient removal of organic contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255: 113337.
- [21] LI H X, YANG Z X, LU S, et al. Nano-porous bimetallic CuCo-MOF-74 with coordinatively unsaturated metal sites for peroxymonosulfate activation to eliminate organic pollutants: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 129643.
- [22] DU J, LI F, SUN L C. Metal-organic frameworks and their derivatives as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(4): 2663-2695.
- [23] SUN L, CAMPBELL M G, DINCÁ M. Electrically conductive porous metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(11): 3566-3579.
- [24] CHENG S, SHEN C, ZHENG H, et al. OCNTs encapsulating Fe-Co PBA as efficient chainmail-like electrocatalyst for enhanced heterogeneous electro-Fenton reaction[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 269: 118785.
- [25] MENG J S, NIU C J, XU L H, et al. General oriented formation of carbon nanotubes from metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8212-8221.
- [26] 陆平. 草酸钛钾分光光度法测定Fenton高级氧化系统中的过氧化氢[J]. *建筑工程技术与设计*, 2014(8): 582-582,517.
- [27] LI Y S, FENG Y, LI L, et al. PBA@PPy derived N-doped mesoporous carbon nanocages embedded with FeCo alloy nanoparticles for enhanced performance of oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, 2020, 823: 153892.
- [28] AGO H, KUGLER T, CACIALLI F, et al. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(38): 8116-8121.
- [29] LIU Q T, LIU X F, ZHENG L R, et al. The solid-phase synthesis of an Fe-N-C electrocatalyst for high-power proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(5): 1204-1208.
- [30] SU P, ZHOU M H, LU X Y, et al. Electrochemical catalytic mechanism of N-doped graphene for enhanced H₂O₂ yield and in-situ degradation of organic pollutant[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 245: 583-595.
- [31] HAIDER M R, JIANG W L, HAN J L, et al. In-situ electrode fabrication from polyaniline derived N-doped carbon nanofibers for metal-free electro-Fenton degradation of organic contaminants[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 256: 117774.
- [32] LIU X, WANG L, YU P, et al. A stable bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air batteries: Iron-cobalt nanoparticles embedded in a nitrogen-doped 3D carbon matrix[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(49): 16166-16170.
- [33] LIANG H W, WEI W, WU Z S, et al. Mesoporous metal-nitrogen-doped carbon electrocatalysts for highly efficient oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 16002-5.
- [34] FAN L S, WU H X, WU X, et al. Fe-MOF derived jujube pit like Fe₃O₄/C composite as sulfur host for lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 444-451.
- [35] SU P, ZHOU M H, REN G B, et al. A carbon nanotube-confined iron modified cathode with prominent stability and activity for heterogeneous electro-Fenton reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(42): 24408-24419.
- [36] QIN Y X, ZHANG L Z, AN T C. Hydrothermal carbon-mediated Fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: Direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(III)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(20): 17115-17124.
- [37] YOO S H, JANG D, JOH H-I, et al. Iron oxide/porous carbon as a heterogeneous Fenton catalyst for fast decomposition of hydrogen peroxide and efficient removal of methylene blue[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 748-755.
- [38] RAO X F, SHAO X L, XU J, et al. Efficient nitrate removal from water using selected cathodes and Ti/PbO₂ anode: Experimental study and mechanism verification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 216: 158-165.
- [39] WANG J L, WANG S Z. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158.
- [40] LIU Z, DING H J, ZHAO C, et al. Electrochemical activation of peroxymonosulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential[J]. *Water Research*, 2019, 159: 111-121.
- [41] CAO P K, QUAN X, ZHAO K, et al. Selective electrochemical H₂O₂ generation and activation on a bifunctional catalyst for heterogeneous electro-Fenton catalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121102.
- [42] YANG Z C, QIAN J S, YU A Q, et al. Singlet oxygen mediated iron-based Fenton-like catalysis under nanoconfinement[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(14): 6659-6664.
- [43] DENG J, YU L, DENG D H, et al. Highly active reduction of oxygen on a FeCo alloy catalyst encapsulated in pod-like carbon nanotubes with fewer walls[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(47): 14868-14873.
- [44] XIAO F, WANG Z N, FAN J Q, et al. Selective electrocatalytic reduction of oxygen to hydroxyl radicals via 3-electron pathway with FeCo alloy encapsulated carbon aerogel for fast and complete removing pollutants[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(18): 10375-10383.

(责任编辑: 曲娜)

Highly efficient removal of sulfamethoxazole by encapsulated bimetallic cathode catalyst enhanced electro-Fenton technology

ZHENG Hao, LIU Yutao, LI Aimin, CHENG Song, LIU Fuqiang*

School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author, E-mail: lfq@nju.edu.cn

Abstract The conventional non-homogeneous electro-Fenton (EF) technology mainly faces the deficiencies of slow generation rate of active oxygen species and poor catalyst stability. A nitrogen-doped carbon nanotube-encapsulated iron-cobalt alloy cathode catalyst (N-CNT@FeCo) was successfully prepared by calcination of FeCo-ZIF and melamine (MA) in a co-blend with mass ratio of 1:100, which could enhance EF to efficiently remove sulfamethoxazole (SMZ, initial concentration set as $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) from water, and SMZ could be completely removed within 50 min under near-neutral conditions with degradation. The degradation rate constant was up to 0.057 min^{-1} , which was two times higher than that of the bare bimetallic catalyst FeCo-N prepared by calcination of FeCo-ZIF alone, and the total metal leaching from the former ($0.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was only 15.1% of that from the latter ($1.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 96.0% of SMZ removal was still achieved at 60 min when N-CNT@FeCo was recycled after five times. Scanning electron microscopy analysis and electrochemical impedance test results showed that the N-CNT induced by MA not only effectively limited the corrosion damage of the internal iron-cobalt alloy by the strong oxidizing environment through the encapsulation structure, but also significantly accelerated the electron transfer rate of the internal iron-cobalt alloy, and the unique encapsulation structure of N-CNT@FeCo made it both highly catalytic activity and highly stable. This study provides a stable, tunable and easy to enlarge encapsulation strategy for the preparation of efficient and stable cathode catalysts.

Keywords electro-Fenton; encapsulate; bimetallic; iron-cobalt alloy; sulfamethoxazole