

Co基碳材料双功能催化剂在电芬顿体系中高效降解环丙沙星

王爽¹, 吕月琴¹, 刘星宇², 李轶¹

(1. 天津大学理学院, 天津 300072; 2. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要 抗生素的大量使用导致了环丙沙星(CIP)及其降解中间体在环境中的累积, 这对环境和人类健康都具有很大的危害. 近年来, 使用电芬顿技术降解CIP被认为是一种具有广阔应用前景的水污染控制方法. 本文以有机金属骨架ZIF-67作为前驱体, 在不同温度煅烧下合成了一系列的Co基碳材料电催化剂(Co-NC-T), 并用于CIP的降解. 采用扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜以及X射线衍射仪对所合成催化剂进行了表征. X射线光电子能谱结果显示, 性能最佳的Co-NC-900材料含有最高比例的石墨N, 这有利于O₂通过2e⁻还原反应生成H₂O₂; Co的多重价态[Co(0), Co(II)及Co(III)]可以促进反应过程中的H₂O₂转化为多种活性氧物种. Co-NC-900催化剂可以同时促进H₂O₂的形成和活化, 这有利于CIP的降解. 猝灭实验和电子自旋共振实验结果表明, 体系中主要的活性氧物种依次为·O₂⁻和·OH. 活性氧物种可以协同参与污染物的降解, 进而提高CIP的降解效果. CIP的降解性能测试结果显示, 在pH=3的条件下, Co-NC-900对CIP的降解效率在120 min可以达到94.5%.

关键词 电芬顿; 环丙沙星; ZIF-67; Co基碳材料; 活性氧物种

中图分类号 O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240247

Co Based Carbon Materials as Bifunctional Catalysts for Efficient Degradation of Ciprofloxacin in Electro-Fenton System

WANG Shuang¹, LYU Yueqin¹, LIU Xingyu², LI Yi^{1*}

(1. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract The overuse of antibiotics has resulted in a significant accumulation of ciprofloxacin (CIP) and its degradation intermediates in the environment, posing a threat to the environment and human health. In recent years, it has been considered a promising method to use heterogeneous electron-Fenton technology for antibiotic pollution treatment. In this study, we used organic metal framework ZIF-67 as precursor, and prepared a series of Co based carbon electrocatalysts (Co-NC-T) under different temperatures. The successful formation of the catalysts was confirmed by morphology and crystal structure analysis, including scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy and X-ray diffraction patterns. On the one hand, The results of X-ray photoelectron spectroscopy showed that Co-NC-900 contained the highest proportion of graphite N, which was beneficial for O₂ to generate H₂O₂ through 2e⁻ reduction reaction. On the other hand, the multiple valence states of Co[Co(0), Co(II), Co(III)] could promote the conversion of H₂O₂ into various reactive oxygen species during the reaction. The Co-NC-900 catalyst could simultaneously promote the formation and activation of H₂O₂, which was beneficial for the degradation of CIP. The quenching experiment and electron spin resonance experiment results indicated that the main reactive oxygen species in the system were ·O₂⁻ and ·OH. Reactive oxygen species could synergistically participate in

收稿日期: 2024-05-20. 网络首发日期: 2024-08-01.

联系人简介: 李轶, 女, 博士, 教授, 主要从事环境分析与控制方面的研究. E-mail: liyi@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22376157, 22176140)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22376157, 22176140).

the reaction, thereby improving the degradation efficiency of CIP. Under pH=3, the removal rate of Co-NC-900 to CIP was 94.5% in 120 min. This study provided theoretical guidance for the efficient degradation of CIP in wastewater.

Keywords Electro-Fenton; Ciprofloxacin(CIP); ZIF-67; Co based carbon material; Active oxygen species

环丙沙星(CIP)是一种典型的喹诺酮类抗生素,因具有出色的抗菌效果而被广泛用于治疗各种人类和动物疾病^[1].然而,由于CIP分子量较大,无法被人体和动物充分吸收和代谢,在环境中的含量已经超标.CIP及其残留物还可以随水体进入土壤,对生态环境造成严重威胁^[2,3].因此,如何高效降解CIP已成为环境污染控制领域的关注热点.电芬顿技术由于具有操作简单、催化效果好和成本低廉等优点,被认为是一种具有广泛应用前景的水处理工艺^[4].在电芬顿技术中,有机污染物降解的主要途径之一是通过阴极原位产生过氧化氢(H₂O₂),进而生成具有高反应活性的活性氧物种^[5].这一途径的主要限速步骤包括以下几方面:(1)原位活化氧气(O₂)形成H₂O₂的速率和产量;(2)H₂O₂进一步活化所产生的活性氧物种的种类和含量;(3)催化剂的电子结构和电化学性质^[6].通过对催化剂进行合理设计,提高H₂O₂在阴极的形成速率,提升其活化为活性氧物种的效率,可以达到对有机污染物的高效去除.杂原子(B^[7], P^[8], N^[9], S^[10]等)修饰作为调控碳材料理化性质的有效手段,可以提高碳材料的比表面积、丰富其孔道结构、增强材料的导电性能,有利于催化剂催化活性的提高^[11].其中,氮原子掺杂可以通过调控局域电子结构,实现碳原子电荷分布的重排,优化O₂的吸附,拉伸O—O键,进而促进O₂的活化,提高H₂O₂的生成速率和浓度^[12].此外,过渡金属纳米颗粒(Co^[13], Mn^[14], Fe^[15]和Cu^[16]等)具有较高的催化活性和较低的合成成本,被用于有机污染物的降解去除^[17].然而,由于金属纳米颗粒的高表面能和固有的磁相互作用,在合成过程中容易产生团聚现象,导致催化剂催化活性的降低^[18].针对这一问题,研究发现,通过将金属纳米颗粒包覆在碳基纳米材料中可以有效改善其易团聚的弊端,进而显著提高催化活性^[19].在过渡金属中,Co及其金属氧化物具有强氧化还原能力,同时,其多重价态[Co(0)/Co(II)/Co(III)]之间的循环转化可以提高H₂O₂的形成效率.通过在惰性气氛下热解Co前驱体与碳基材料前驱体混合物,可以实现Co金属纳米颗粒在碳基催化剂表面的分散负载^[20,21].

综合考虑上述因素,本文以ZIF-67为Co基碳材料催化剂的前驱体,在不同的温度下进行煅烧,制备了一系列的复合材料(Co-NC-T).通过多种物理化学表征手段,对所制备催化剂的微观形貌、化学组成和价态以及电化学性质进行了测试和分析.结果显示,煅烧温度为900 °C时得到的催化剂Co-NC-900具有最高比例的石墨N,这有利于H₂O₂的高效形成.除此之外,该催化剂中Co的多重价态[Co(0)/Co(II)/Co(III)]有利于H₂O₂的高效活化.因此,在CIP的电催化氧化降解中,Co-NC-900表现出了优异的催化活性,当反应体系的pH=3时,其CIP的降解效率在120 min可以达到94.5%.本文为催化剂的合理设计以及CIP的高效降解去除提供了理论指导.

1 实验部分

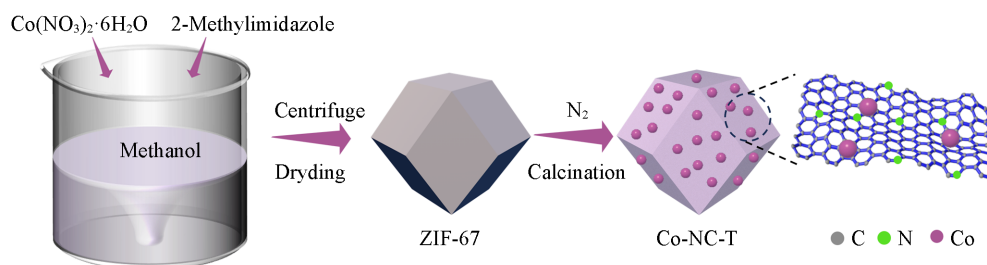
1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O, 纯度98%]购自上海阿拉丁生化科技有限公司;2-甲基咪唑(C₄H₆N₂, 纯度98%)购自天津希恩思奥普德科技有限公司;无水甲醇(CH₃OH, 纯度≥99.7%)购自天津市江天化工技术有限公司;环丙沙星(C₁₇H₁₈FN₃O₃, 纯度98%)购自北京百灵威科技有限公司;碳毡购自上海骐杰碳素材料有限公司;去离子水,电阻率18.0 MΩ·cm.

S4800型扫描电子显微镜(SEM, 日本Hitachi公司);JEM-2100F型高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 日本JEOL公司);D/Max 2200PC型X射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学株式会社);ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(XPS, 美国Thermo Scientific公司);Autosorb-IQ比表面积分析仪(美国Quantachrome公司);DXR2型拉曼光谱仪(Raman, 美国Thermo Scientific公司);JES-FA200型电子自旋共振仪(ESR, 德国Bruker公司);UV-3600Plus型紫外-可见分光光度计(日本Shimadzu公司);MiorOTOF-QII型高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS, 德国Bruker公司).

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 将0.765 g 2-甲基咪唑($C_4H_6N_2$)溶解于25 mL无水甲醇中形成澄清溶液A, 同时将0.582 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于25 mL无水甲醇中形成澄清溶液B. 随后, 在连续搅拌下将溶液A倒入溶液B中, 继续搅拌5 min, 在室温下静置24 h后, 离心, 用无水甲醇洗涤3次, 在60 °C下干燥12 h得到ZIF-67前驱体^[22]. 将充分干燥的ZIF-67前驱体在流动的氮气气氛下, 以5 °C/min速率在不同温度(600, 700, 800, 900和1000 °C)下煅烧2 h, 获得Co-NC-T催化剂(T分别为600, 700, 800, 900和1000 °C). 制备过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Synthesis of Co-NC-T catalysts

1.2.2 降解过程 将50 mg CIP溶解于1 L pH=3的0.05 mol/L Na_2SO_4 溶液作为模拟废水. 铂片(2.0 cm×1.0 cm)和碳毡(3.0 cm×4.0 cm×0.5 cm)分别作为非均相类电芬顿体系的阳极和阴极. 将20 mg催化剂放于60 mL上述模拟废水中, 以100 mL/min的流速向溶液中鼓入 O_2 气. 在反应开始前, 搅拌30 min以达到吸附-脱附平衡. 然后在 O_2 气持续通入情况下施加外部电压进行降解实验. 在所预设的时间点取出2.5 mL降解溶液, 用紫外-可见分光光度计测量其吸光度并计算CIP的降解效率.

1.2.3 电化学性能测试 在CHI660型电化学工作站上, 使用标准的三电极系统[玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片为对电极]对不同样品进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试, 以pH=3的0.05 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌与结构表征

由图1(A)和(B)可见, 合成的ZIF-67呈现表面光滑的正多面体形态, 平均尺寸在300 nm左右, 这与文献[23]中的报道一致. 相比于ZIF-67, 高温煅烧后的Co-NC-900保持了基本的正多面体结构, 并

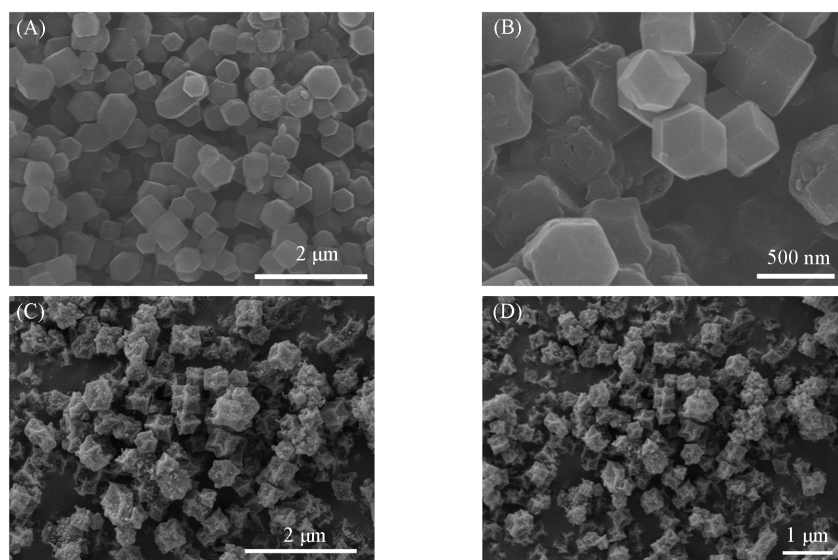


Fig. 1 SEM images of ZIF-67(A, B) and Co-NC-900 catalyst(C, D)

且表面的粗糙度有所提高[图1(C)和(D)]. 这可能是由于碳化过程中Co的引入导致有机金属骨架发生了一定程度的破坏. Co-NC-900粗糙的表面结构有利于催化剂暴露出更丰富的活性位点, 促进电芬顿反应的发生.

为了进一步对催化剂的微观形貌以及组成进行分析, 进行了TEM测试[图2(A)和(B)]. 由图2(A)可以看出, Co纳米颗粒被包覆在氮掺杂碳的骨架中. 使用HRTEM对Co-NC-900的晶格间距进行了测量. 如图2(B)所示, 催化剂中存在两组不同的晶格间距(0.343和0.204 nm), 分别对应氮掺杂碳的(002)晶面和Co金属颗粒的(111)晶面. 元素映射结果显示, C, N, Co和O在催化剂表面均匀分布[图2(C)~(F)], 以上结果均证明了Co-NC-900催化剂的成功合成.

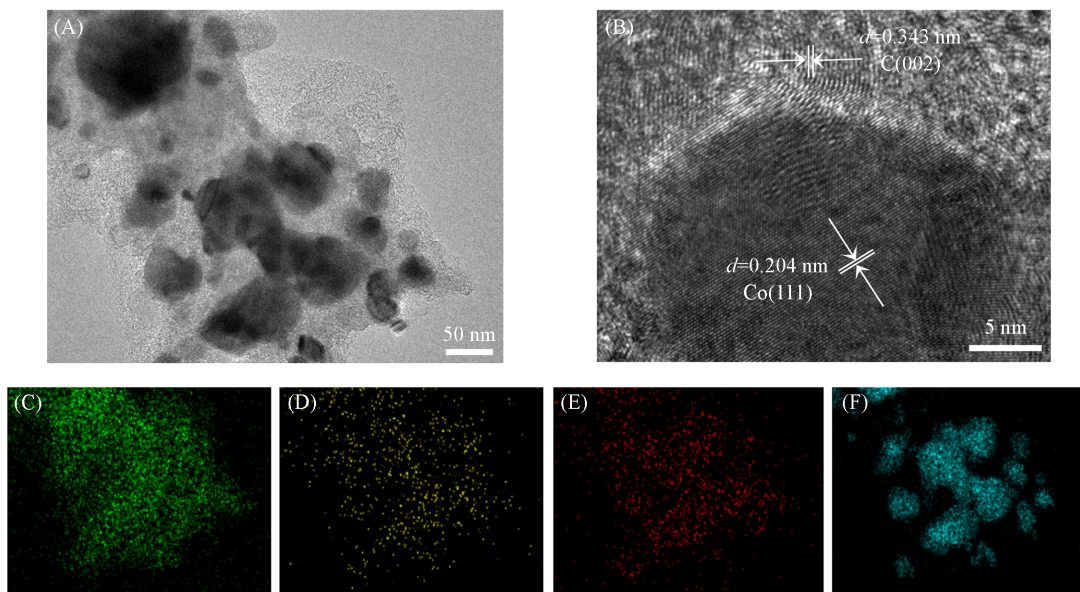


Fig. 2 TEM image of Co-NC-900(A) and measurement of exposed lattice fringes of Co-NC-900 from corresponding HRTEM image(B), element mappings of Co-NC-900(C—F) (C) C; (D) N; (E) O; (F) Co.

通过XRD、拉曼光谱和氮气吸附-解吸实验进一步对催化剂的微观结构进行了测试. 图3(A)为所制备一系列Co-NC-T催化剂的XRD结果, 可以看出, Co-NC-T系列催化剂均表现出两个明显的衍射峰(2θ 分别位于 45.9° 和 53.5°), 可分别对应金属Co的(111)和(200)晶面(JCPDS No. 15-0806), 这证明了Co基碳材料催化剂的成功合成.

使用拉曼光谱对一系列Co-NC-T催化剂的碳缺陷位点进行了分析[图3(B)]. 可以观察到两个明显的峰, 分别位于 1350 和 1580 cm^{-1} 左右. 其中, 位于 1350 cm^{-1} 的峰可对应于碳材料的D峰, 这是碳材料晶格条纹的缺陷所导致的. 而 1580 cm^{-1} 处的峰对应于碳材料的G峰, 这代表石墨化的碳. 这两个峰强度的比值(I_D/I_G)可以作为碳材料不定型度和缺陷的衡量指标. 较大的 I_D/I_G 值通常代表材料中有更多的缺陷, 也就意味着较低的石墨化程度^[24]. 随着碳化温度从 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂的 I_D/I_G 呈现下降趋势(碳化温度为 800 , 900 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 I_D/I_G 值分别为 0.97 , 0.95 和 0.91). 这一结果说明, 随着碳化温度的升高, 催化剂中的碳缺陷位点减少. 这可归因于温度越高, 催化剂的结晶性越高.

最后, 还对催化剂的比表面积和孔径分布情况进行了分析. 图3(C)和(D)分别为催化剂的孔径分布情况和氮气吸附-脱附曲线. 可见, 所有样品均呈现出IV型等温线的特点并具有H3型滞后环, 说明催化剂中存在的主要是介孔结构. 比表面积和孔径数值列于表1, 随着碳化温度的提高, 催化剂的比表面积下降. 其中, Co-NC-1000具有最小的比表面积($123.55\text{ m}^2/\text{g}$), 远小于其它两种催化剂(Co-NC-800和Co-NC-900的比表面积分别为 266.27 和 $219.86\text{ m}^2/\text{g}$), 这可能是由于随着温度的升高, 碳材料的基本骨架严重坍塌. 总之, 碳化温度可以改变催化剂的比表面积和孔径分布情况, 而较大的比表面积和孔径可以提供更多的活性位点, 从而可以提高污染物的降解效率.

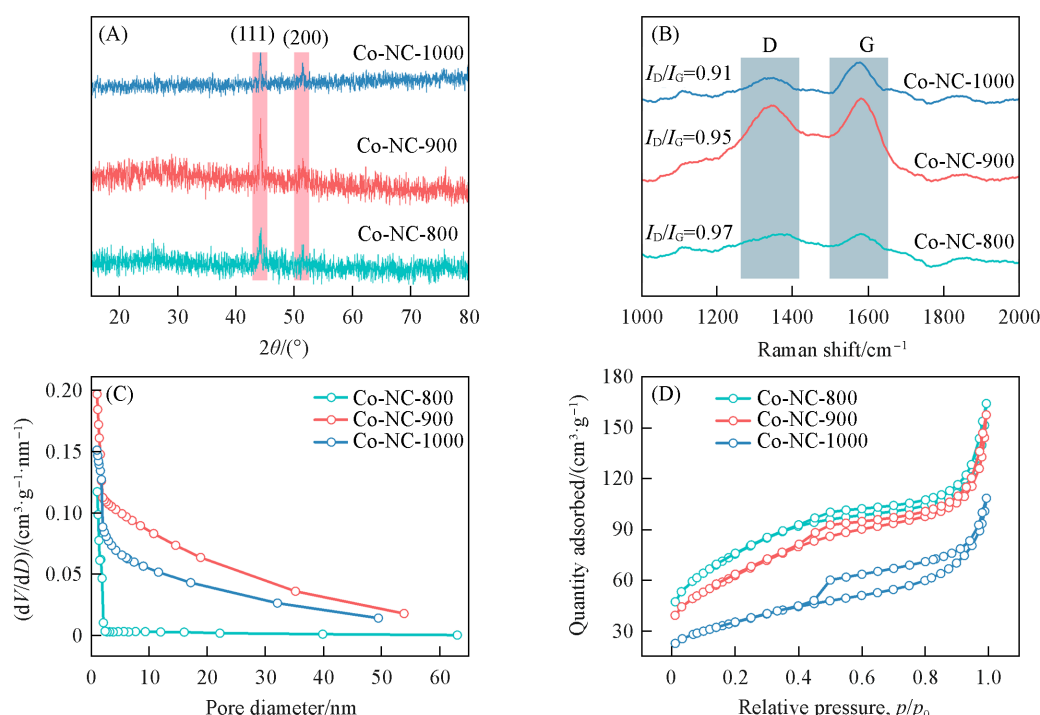


Fig. 3 XRD patterns of as-prepared catalysts(A), Raman spectra of as-prepared catalysts(B), pore diameter distributions(C) and N_2 adsorption-desorption isotherms(D) of as-prepared catalysts

Table 1 Parameters of specific surface area and pore size of Co-NC-800, Co-NC-900 and Co-NC-1000 catalysts

| Catalyst | Specific surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$ | Pore volume/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$ |
|------------|---|------------------------------------|
| Co-NC-800 | 266.27 | 0.24 |
| Co-NC-900 | 219.86 | 0.24 |
| Co-NC-1000 | 123.55 | 0.17 |

2.2 催化剂的微观化学环境

除了催化剂的形貌结构之外, 催化剂的化学环境对催化剂的催化活性也具有很大的影响. 使用 XPS 研究了 Co-NC-T 催化剂中各种元素的价态及化学组成(图 4). 从 Co-NC-900 的全谱图中可以看出, 催化剂中主要存在的元素包括 Co, O, N 和 C 4 种[图 4(A)], 这与催化剂的元素映射结果相一致. 图 4(B) 是 Co-NC-900 的 C_{1s} 谱图, 可以分为 4 个子峰, 结合能位于 284.8, 285.8, 288.0 和 290.0 eV 处的峰可分别归属于 $C=C/C-C$, $N-sp^2C$, $N-sp^3C$ 和 $COOH$ ^[25,26]. 图 4(C) 为催化剂的 O_{1s} 谱图, 其中, 530.9 eV 处的 O1 峰归属于具有低配位氧的缺陷位点, 532.2 eV 处的 O2 峰对应于表面氧. 一般来说, 表面氧包含缺陷氧化物和表面氧离子, 它们与氧化过程中的催化活性密切相关. 结合能在 533.5 eV 处的 O3 峰可对应于吸附氧^[27,28]. Co_{2p} 的高分辨谱图如图 4(D) 所示, 主要包括卫星峰、Co(0)、Co(II) 和 Co(III) 4 种类型^[29]. 其中, $Co_{2p_{1/2}}$ 被分为 3 个峰, 结合能为 793.8, 797.5 和 795.3 eV 处的衍射峰可分别对应于 Co(0), Co(II) 和 Co(III). 同样的, $Co_{2p_{3/2}}$ 也被分为 3 个亚峰, 778.7, 782.8 和 780.8 eV 处的特征峰可分别对应于 Co(0), Co(II) 和 Co(III). 氧化态的 Co 物种可能是由于样品暴露于空气中, 金属 Co 纳米颗粒的表面被氧化所致.

除此之外, 对催化剂中所含氮元素的化学态进行了探究(图 5). 氮的化学态对于碳基催化剂本身的电子结构具有调控作用, 可以实现对电荷排布以及电子传输能力的优化, 而这些因素和电催化性能紧密相关. 图 5(A)~(C) 可分别对应 Co-NC-800, Co-NC-900 和 Co-NC-1000 3 种催化剂中的氮元素的 XPS 谱图. 如图 5(D) 所示, 3 种催化剂 N_{1s} 的谱图均可以拟合为 4 个峰, 包括吡啶 N(约 398.8 eV)、吡咯 N(约 400.0 eV)、石墨 N(约 401.4 eV) 和氧化态的 N(约 402.5 eV)^[30]. 在不同煅烧温度下, 不同材料中 N 的组分种类保持不变, 但其含量有较为明显的差别(表 2). 相比于其它两种催化剂(Co-NC-800 和

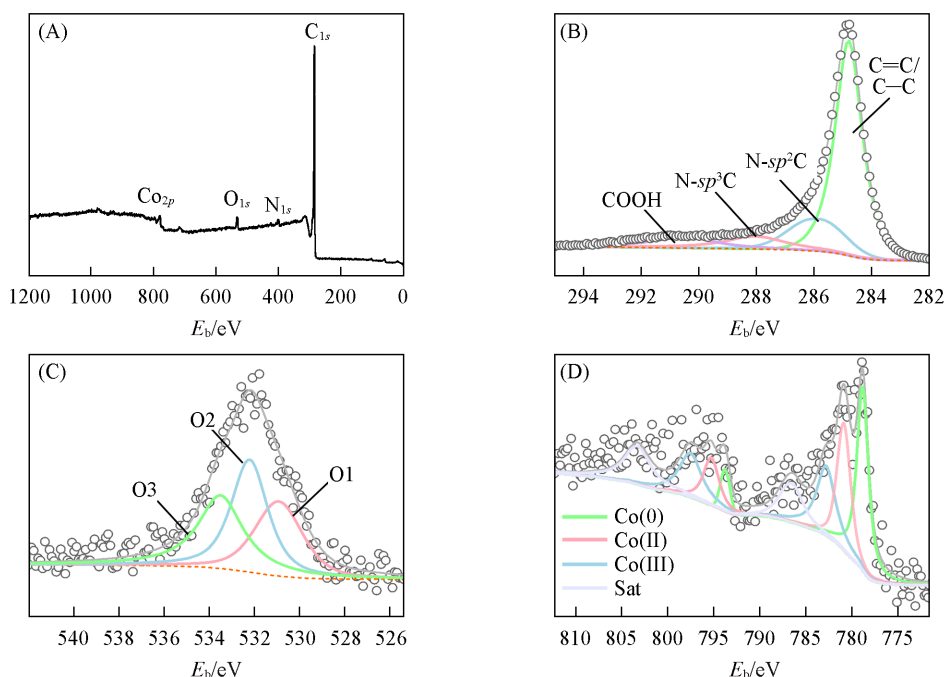


Fig. 4 Survey(A), C_{1s} (B), O_{1s} (C) and Co_{2p} (D) XPS spectra of Co-NC-900

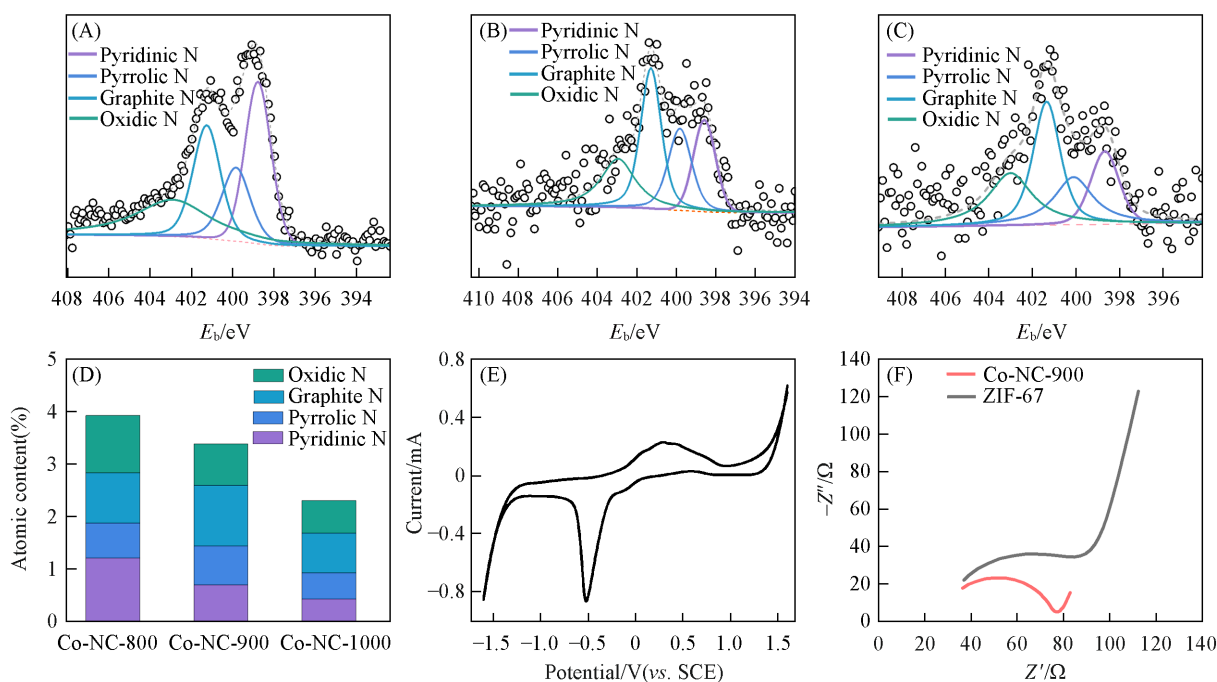


Fig. 5 N_{1s} spectra corresponding to Co-NC-800, Co-NC-900 and Co-NC-1000(A—C), calculated different nitrogen species contents over as-prepared samples(D), CV curve of Co-NC-900 tested in 0.05 mol/L Na_2SO_4 (pH=3) solution at a scan rate of 0.05 V/s from positive potential to negative potential(E) and Nyquist plots of ZIF-67 and Co-NC-900 in 0.05 mol/L Na_2SO_4 (pH=3) solution(F)

Co-NC-1000), Co-NC-900 催化剂含有最高比例的石墨 N, 这有利于 O_2 通过 $2e^-$ 还原反应形成 H_2O_2 ^[31,32], 促进电芬顿催化活性的提升^[33]. 在电催化反应中, 催化剂电子结构的改变通常会导致其电化学性质也发生相应的变化.

为了进一步评估 Co-NC-900 的电化学性质, 在 pH=3 的 0.05 mol/L Na_2SO_4 溶液中进行了 CV 和 EIS 的测试[图 5(E) 和 (F)]. 从图 5(E) 中可以看出, Co-NC-900 在 -0.5~0 V (*vs.* SCE) 之间表现出了一个

Table 2 Content of different nitrogen species in Co-NC-800, Co-NC-900 and Co-NC-1000

| Catalyst | Content of N (%) | | | |
|------------|------------------|-----------|------------|----------|
| | Pyridine N | Pyrrole N | Graphite N | Oxidic N |
| Co-NC-800 | 1.20 | 0.67 | 0.96 | 1.09 |
| Co-NC-900 | 0.69 | 0.74 | 1.16 | 0.79 |
| Co-NC-1000 | 0.42 | 0.50 | 0.76 | 0.62 |

明显的还原峰, 说明了其具有电催化氧还原能力. 同时, 从图 5(F) 的阻抗谱图中可以看出, 相比于 ZIF-67 前驱体, 得到的 Co-NC-900 在高频区内具有更小的圆弧半径, 这证明 Co-NC-900 催化剂具有较低的界面电荷传输阻力、较好的电子传输性能和导电性, 有利于其在电芬顿反应中催化活性的提升^[34].

2.3 催化剂的降解性能

使用 CIP 作为模型污染物, 对所得催化剂催化去除污染物的性能进行了评估(图 6). 首先, 探讨了不同煅烧温度对催化剂催化活性的影响. 如图 6(A) 所示, 在 5 个煅烧温度所对应的催化剂中, 900 °C 下得到的催化剂 Co-NC-900 具有最高的 CIP 降解效率. 相比于其它催化剂, 在 Co-NC-900 的降解体系中, CIP 在前 30 min 的降解效率显著提高, 达到了 82.5%, 120 min 的降解效率为 94.5%. 结合前面的表征结果, 认为催化性能的提升可能是由于 Co-NC-900 具有最高含量的石墨 N, 有利于 O₂ 通过 2 e⁻ 还原形成 H₂O₂, 进而有利于活性氧物种的生成, 而这对于非均相电芬顿体系至关重要^[35]. 为了深入探讨煅烧温度对所得催化剂性能的影响, 进行了相应的动力学模拟. 如图 6(B) 和 (C) 以及表 3 所示, 动力学拟合的结果显示, CIP 的降解过程符合准一级动力学. Co-NC-900 催化剂的反应速率常数 (*k*) 为 0.02972 min⁻¹, 明显高于催化剂 Co-NC-800 (0.02126 min⁻¹) 和 Co-NC-1000 (0.02013 min⁻¹), 这表明不同的煅烧温度对催化剂降解 CIP 的活性有重要影响.

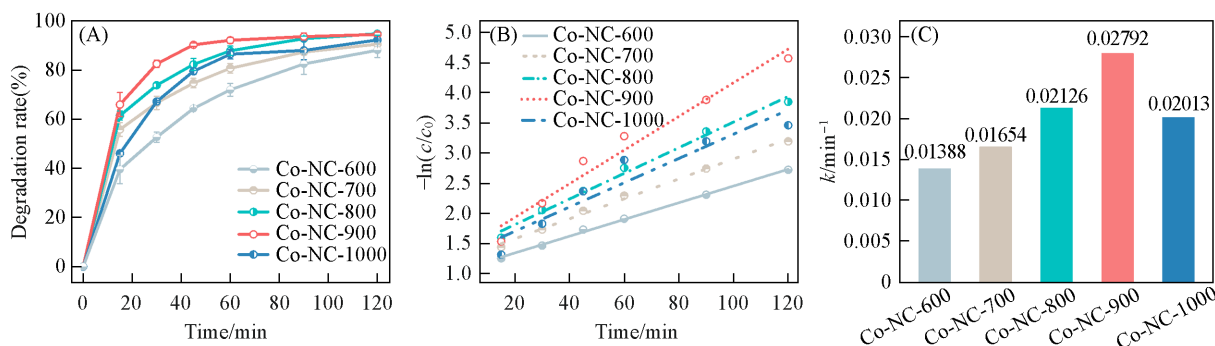


Fig. 6 CIP degradation curves(A) and corresponding pseudo-first-order kinetics fitting results(B, C) over Co-NC-T catalysts

Table 3 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics with different catalysts

| Catalyst | 10 ² <i>k</i> /min ⁻¹ | R ² | Catalyst | 10 ² <i>k</i> /min ⁻¹ | R ² |
|-----------|---|----------------|------------|---|----------------|
| Co-NC-600 | 1.38 | 0.9982 | Co-NC-900 | 2.79 | 0.9671 |
| Co-NC-700 | 1.65 | 0.9951 | Co-NC-1000 | 2.01 | 0.9043 |
| Co-NC-800 | 2.12 | 0.9904 | | | |

在电芬顿体系中, 反应中的 pH 对催化活性十分重要. 探讨了不同 pH 值下, 最佳催化剂 Co-NC-900 催化活性的变化. 从图 7(A) 中可以看出, 在反应体系的 pH=3 时, CIP 的降解效果最佳, 这可能是由于酸性条件下有利于 H₂O₂ 的形成^[36]. 当初始 pH=2 时, CIP 的降解性能略有下降(从 94.5% 降低至 93.3%), 这可能是由于强酸性环境下 H⁺ 浓度增大, H₂O₂ 与 H⁺ 结合形成 [H₃O₂]⁺, 从而阻碍了 ·OH 和 ·O₂⁻ 的生成, CIP 降解效率降低^[37]. 然而, 当反应体系的 pH 升高至 4 和 5 时, CIP 的降解效率明显降低, 120 min 内仅达到 84.1% 和 81.1%, 这可能是由于随着 pH 的增加, O₂ 的 2e⁻ 还原反应被抑制, 因而活性氧物种生成率下降. 此外, 随着 pH 的升高, 催化剂表面的路易斯酸性位点被毒化, 也造成了反应活性

的降低^[38]. 通过反应动力学拟合发现, 不同 pH 值下的 CIP 降解趋势均符合准一级动力学模型[图 7(B)和(C)和表 4]. 在 pH=3 时, Co-NC-900 催化剂的 k 为 0.02972 min^{-1} , 明显高于其它 pH 下的 k 值, 这表明 pH=3 是 CIP 降解的最优条件.

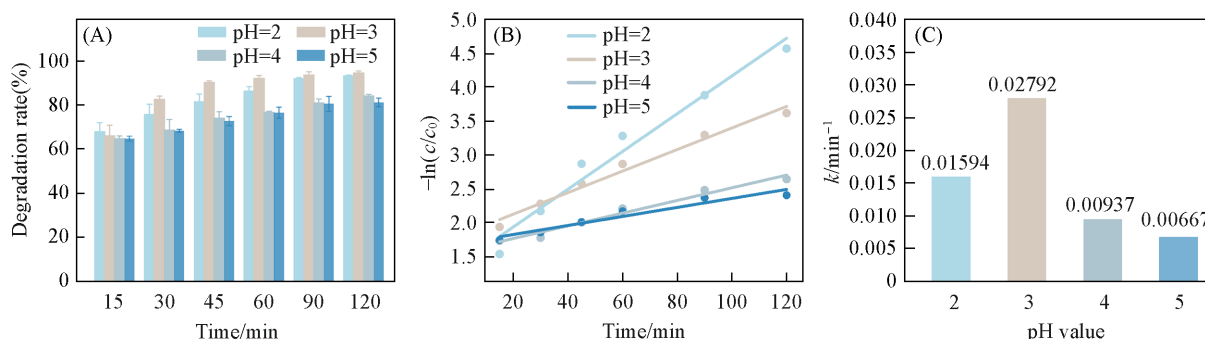


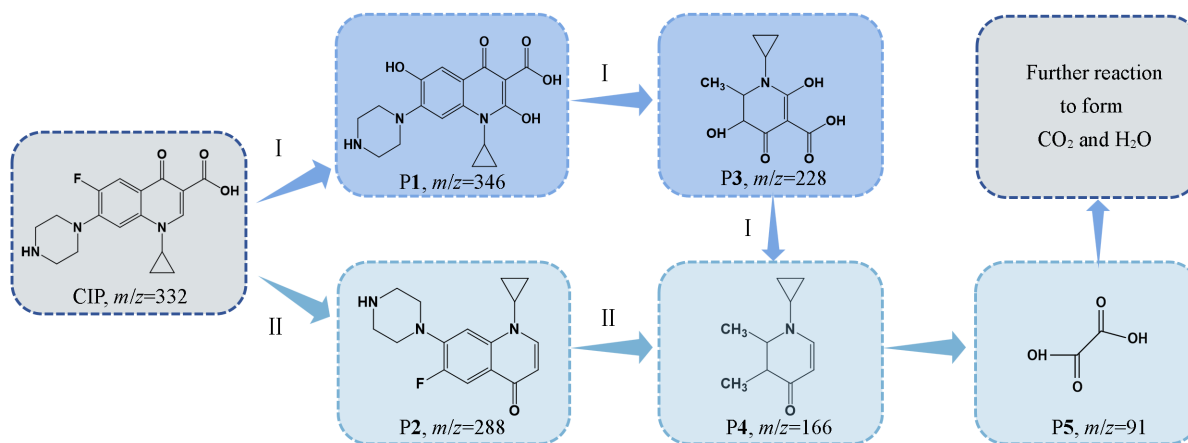
Fig. 7 CIP degradation curves(A) and corresponding pseudo-first-order kinetics fitting results(B, C) over Co-NC-900 at different pH values

Table 4 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics with Co-NC-900 at different pH values

| pH | $10^2 k/\text{min}^{-1}$ | R^2 | pH | $10^2 k/\text{min}^{-1}$ | R^2 |
|------|--------------------------|--------|------|--------------------------|--------|
| pH=2 | 1.59 | 0.9804 | pH=4 | 0.93 | 0.9728 |
| pH=3 | 2.79 | 0.9671 | pH=5 | 0.66 | 0.9365 |

2.4 CIP的降解路径

在评估了所制催化剂的 CIP 降解性能之后, 对 CIP 的降解产物进行了分析, 并绘制了可能的降解路径图(Scheme 2). 在活性氧物种的作用下, CIP 主要通过两条途径进行降解. 在第一条途径中, CIP ($m/z=332$) 分子边缘的 F 原子被反应体系中的活性氧物种攻击, 生成产物 P1 ($m/z=346$)^[39]. 随着反应的继续进行, P1 实现了苯环以及边缘六元环的断裂和脱除, 生成了产物 P3 ($m/z=228$), P3 上的 $-OH$ 进一步脱除, 生成产物 P4 ($m/z=166$)^[40]. 在第二条途径中, CIP ($m/z=332$) 上 $-COOH$ 脱落, 生成了产物 P2 ($m/z=288$)^[41]. P2 在活性氧物种的攻击下, 苯环开裂, 生成了产物 P4. 两条途径所生成的产物 P4 中心的六元环在活性氧物种的作用下完全断裂, 生成了产物 P5 ($m/z=91$), 最后矿化为 CO_2 和 H_2O .



Scheme 2 Potential CIP degradation pathways deduced from HPLC-MS analysis

2.5 催化剂的降解机理

在电芬顿反应中, 活性氧物种可以直接与污染物相互作用, 实现污染物的氧化分解. 因而, 对活性氧物种进行鉴定有利于分析可能的降解机理. 为此, 进一步探讨了 CIP 降解过程中自由基的种类以及相应的反应动力学. 自由基种类的确定采用了一系列猝灭实验, 通过使用不同的猝灭剂, 可以实现对不同自由基的清除, 从而确定在实际的 CIP 降解过程中真正发挥作用的自由基种类. 选取了 3 种猝

灭剂, 包括异丙醇(IPA)^[42]、对苯醌(p-BQ)^[43]和过氧化氢酶^[44], 分别可以清除 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及反应过程中形成的 H_2O_2 . 图8(A)为不同猝灭剂对降解性能的影响, 结果显示, 当在反应体系中加入p-BQ时, CIP的降解效率从94.5%下降到64.3%, 这表明降解过程中存在 $\cdot\text{O}_2^-$; 当向反应体系中加入IPA后, CIP的降解效率在前60 min被明显抑制, 表明反应体系中存在 $\cdot\text{OH}$. 值得注意的是, 在反应体系中加入过氧化氢酶后, CIP的降解效率也发生了下降(从94.5%下降到87.7%), 这表明 H_2O_2 对于生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是有促进作用的. 同时, $\cdot\text{O}_2^-$ 可能来源于 O_2 的直接转化. 综合上述分析可得, 在该反应体系中, $\cdot\text{O}_2^-$ 发挥了最主要的作用, $\cdot\text{OH}$ 次之. 通过对猝灭实验的降解过程进行动力学拟合可以发现, 猝灭实验的动力学过程也接近准一级动力学[图8(B)]. 其中, 在添加不同猝灭剂的情况下, 反应速率常数的变化再次说明体系中重要的活性物种依次为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$.

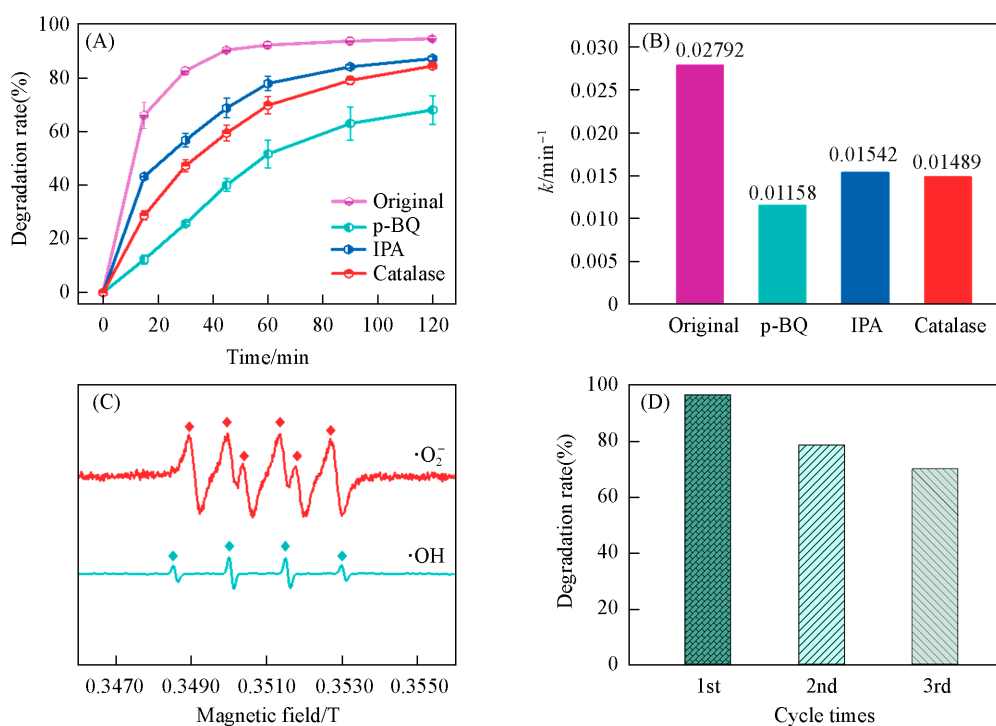
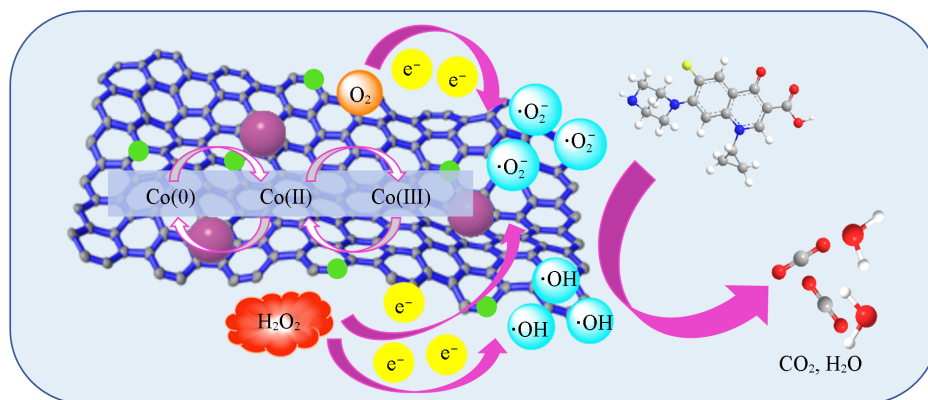


Fig. 8 CIP degradation curves(A) and corresponding calculation of pseudo-first-order kinetic constants under different scavenger agents(B), detection of active oxygen species using ESR spectra(C), cycle test of CIP degradation over Co-NC-900(D)

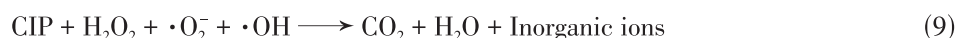
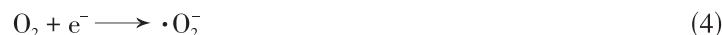
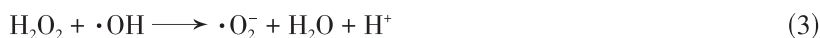
为了进一步确定活性物种的存在, 使用ESR进行了测试[图8(C)]. 可清楚地观察到 $\cdot\text{OH}$ (强度为1:2:2:1)^[45]和 $\cdot\text{O}_2^-$ (强度为1:1:1:1)^[46]的信号, 结果显示, 在反应体系中确实存在这两种自由基, 并且 $\cdot\text{O}_2^-$ 较强的信号以及ESR半定量的属性可以再次说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是最主要的活性物种, 这与猝灭实验的结果一致. 在确定了活性物种的种类和贡献之后, 对催化剂的循环稳定性能进行了测试, 如图8(D)所示, 催化剂在3个循环后仍然可以保持80%的CIP降解率, 证明催化剂具有一定的实际应用潜力^[47].

基于上述分析, 提出了Co-NC-900催化剂在非均相类电芬顿体系中降解CIP的合理机制, 如Scheme 3所示. 氮掺杂可以显著提高催化剂的催化性能, 其中石墨N的存在可以改变催化剂的化学性质和电子结构, 并在相邻位置引入缺陷位. 此外, 氮原子可以通过破坏 sp^2 -杂化碳的共轭体系提高催化剂的给电子能力, 从而引发催化反应^[48], 有利于 H_2O_2 的产生. 首先, O_2 在阴极表面进行 $2e^-$ 的还原反应生成 H_2O_2 [式(1)]. 其次, H_2O_2 得到 e^- 生成 $\cdot\text{OH}$ [式(2)]. 同时, H_2O_2 还可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ [式(3)]^[49]. 此外, 石墨N可以促进溶液中的电子向溶解氧转移, 使 O_2 得到 e^- 生成 $\cdot\text{O}_2^-$ [式(4)]^[50]. 除此之外, Co^0 可以与 H_2O_2 发生氧化还原反应, 逐步生成 Co^{3+} 和 $\cdot\text{OH}$ [式(5)和式(6)]; Co^{3+} 与 H_2O_2 发生还原反应, 生成 $\text{HO}_2\cdot$, 随后转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ [式(7)和式(8)]^[4,51]. 最终, CIP在多种活性物种的攻击下被



Scheme 3 Possible reaction mechanism of CIP degradation over Co-NC-900

分解为 CO_2 , H_2O 和其它小分子物质[式(9)].



3 结 论

合成了 Co 基碳材料双功能催化剂 (Co-NC-T), 并将其应用于非均相类电芬顿体系降解 CIP. 形貌表征以及微观结构分析证明了催化剂的成功合成. 性能最佳的 Co-NC-900 催化剂中具有最高比例的石墨 N, 丰富的石墨 N 位点促进了反应体系中 H_2O_2 的原位形成. 同时, 该催化剂中 Co 的多重价态 [Co(0)/Co(II)/Co(III)] 也有利于 H_2O_2 的高效活化. Co-NC-900 催化剂具有较小的电荷传输阻力以及良好的导电性能. CIP 的降解性能测试结果显示, 当反应体系 $\text{pH}=3$ 时, Co-NC-900 在 120 min 内的降解效率可以达到 94.5%. 在 $\text{pH}=4$ 和 5 时, CIP 的降解效率仍可达 80% 以上, 相比于传统芬顿反应, 此法拓宽了 pH 值的应用范围. 通过猝灭实验探究了 Co-NC-900 催化反应体系中的活性氧物种, 证明了反应体系中的活性氧物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ 对 CIP 的降解发挥最主要的作用. 同时, 提出了在 CIP 降解过程中可能的反应机理. 本研究可以为废水中 CIP 的高效降解提供理论指导, 所设计合成的双功能 Co 基碳材料在电芬顿降解有机污染物方面具有一定的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Liu J. Q., Li T. B., *Chem. J. Chinese Universities*, 2022, 43(4), 20220017 (刘家琪, 李天保. 高等学校化学学报, 2022, 43(4), 20220017)
- [2] Jia X. Q., Bai X. Y., Ji Z. Z., Li Y., Sun Y., Mi X. Y., Zhan S. H., *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2021, 37(8), 2010042 (贾晓庆, 白晓宇, 吉喆喆, 李轶, 孙妍, 秘雪岳, 展思辉. 物理化学学报, 2021, 37(8), 2010042)
- [3] Li Z., Li S., Wu Q., Gao X., Zhu L., *J. Hazard. Mater.*, 2024, 466, 133519
- [4] Hu T., Deng F., Feng H., Zhang, J., Shao B., Feng C., Tang W., Tang L., *Appl. Mater. Today*, 2021, 24, 101161
- [5] Wang Y., Chen J., Gao J., Meng H., Chai S., Jian Y., Shi L., Wang S., He C., *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 272, 118884
- [6] Hu J., Wang S., Yu J., Nie W., Sun J., Wang S., *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55(2), 1260—1269
- [7] Xia Y., Zhao X., Xia C., Wu Z., Zhu P., Kim J., Bai X., Guo G., Hu Y., Zhong J., Liu Y., Wang H., *Nat. Comm.*, 2021, 12, 4225
- [8] Sun Y., Li S., Paul B., Han L., Strasser P., *J. Electroanal. Chem.*, 2021, 896, 115197

- [9] Ren S., Cui W., Li L., Yi Z., *Energy Fuel.*, **2021**, *5*, 6310—6314
- [10] Kim H., Yang H., Kang J., Takeuchi N., *Carbon*, **2021**, *182*, 242—253
- [11] Daniel G., Zhang Y., Lanzalaco S., Brombin F., Kosmala T., Granozzi G., Wang A., Brillas E., Sires I., Durante C., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*(38), 14425—14440
- [12] Zhang D., Liu T., Yin K., Liu C., Wei Y., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *383*, 123184
- [13] Hu C., Liu J., Wang J., She W., Xiao J., Xi J., Bai Z., Wang S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 33124
- [14] Zhang T., Li Z., Wang L., Sun P., Zhang Z., Wang S., *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 2730
- [15] Xin X., Qin H., Cong H., Yu S., *Langmuir*, **2018**, *34*, 4952
- [16] Lai Q., Zhu J., Zhao Y., Liang Y., He J., Chen J., *Small*, **2017**, *13*, 1700740
- [17] Gong Z., Ma T., Liang F., *J. Alloys Compd.*, **2021**, *873*, 159802
- [18] Park C., Heo J., Wang D., Su C., Yoon Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *225*, 91—99
- [19] Jiang Z., Zhao J., Li C., Liao Q., Xiao R., Yang W., *Carbon*, **2020**, *158*, 172—183
- [20] Shang Z., Sun M., Chang S., Che X., Cao X., Wang L., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Lu G., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *209*, 33—44
- [21] Qian Y., Xu C., Zhang X., Sun X., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(3), 112557
- [22] Wu C., Liu D., Li H., Guo L., *Small*, **2018**, *14*(16), 1704227
- [23] Jin H., Zeng W., Qian W., Li L., Ji P., Li Z., He D., *Nano Res.*, **2024**, *17*, 4737—4743
- [24] Zhang C., Wu H., Cheng F., Li J., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *339*, 126725
- [25] Qi J., Xu Q., Zhou D., Yin J., *J. CO₂ Util.*, **2022**, *59*, 101948
- [26] Lyu L., Cao W., Yu G., Yan D., Deng K., Lu C., Hu C., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *383*, 121182
- [27] Gao Y., Li T., Zhu Y., Chen Z., Liang J., Zeng Q., Lyu L., Hu C., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *393*, 121280
- [28] Xia H., Zhang Z., Liu J., Deng Y., Zhang D., Du P., Zhang S., Lu X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *259*, 118058
- [29] Feng X., Xiao X., Zhang J., Guo L., Xiong Y., *Electrochim. Acta*, **2021**, *389*, 138791
- [30] Xing L., Gao H., Chen X., Jia D., Huang X., Yang M., Dong W., Wang G., *Chem. Eng. Sci.*, **2020**, *217*, 115525
- [31] Zhang J., Zhang G., Jin S., Zhou Y., Ji Q., Lan H., Liu H., Qu J., *Carbon*, **2020**, *163*, 154—161
- [32] Zhu Y., Sun Y., Khan J., Liu H., He G., Liu X., Xiao J., Xie H., Han L., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *443*, 136501
- [33] Su P., Zhou M., Lu X., Yang W., Ren G., Cai J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *245*, 583—595
- [34] Zhao K., Su Y., Quan X., Liu Y., Chen S., Yu H., *J. Catal.*, **2018**, *357*, 118—126
- [35] Liu J., Song P., Ruan M., Liu J., *J. Catal.*, **2016**, *37*(7), 1119—1126
- [36] Eenthilnathan J., Younis S., Kwon E., Surejan A., Kim K., Yoshimura M., *J. Hazard. Mater.*, **2020**, *400*, 123323
- [37] Wang H., Zhao Z., Zhang X., Dong W., Cao Z., He L., Wang X., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *381*, 122703
- [38] Zhou H., Dong H., Wang J., Chen Y., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *406*, 125990
- [39] Lv Y., Liu Y., Meng Y., Zheng W., Li Y., Zhang H., Zhan S., Hu W., *J. Water Process Eng.*, **2022**, *47*, 102803
- [40] Han Z., Li Z., Li Y., Shang D., Xie L., Lv Y., Zhan S., Hu W., *Chemosphere*, **2022**, *287*, 132154
- [41] Li Y., Zhang S., Han Y., Cheng S., Hu W., Han J., Li Y., *Catal. Today*, **2019**, *327*, 116—125
- [42] Qi H., Pan G., Shi X., Sun Z., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *434*, 134675
- [43] Jiang J., Wang X., Liu, Y., Ma Y., Li T., Lin Y., Xie T., Dong S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *278*, 119349
- [44] Wang Q. X., Han Y. G., Zhao P., Wang S., Liu Y. R., Li Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230370(王秋霞, 韩玉贵, 赵鹏, 王爽, 刘亚茹, 李轶. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230370)
- [45] Sun H., Xie G., He D., Zhang L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *267*, 118383
- [46] Wu P., Zhou C., Li Y., Zhang M., Tao P., Liu Q., Cui W., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *540*, 148362
- [47] Zhong H., Duan L., Ye P., Li X., Xu A., Peng Q., *Res. Chem. Intermediat.*, **2019**, *45*, 907—918
- [48] Huang Q., Zhang J., He Z., Shi P., Qin X., Yao W., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *313*, 1088—1098
- [49] Zhou K., Liu X., Guo H., Li H., Yang P., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(5), 2623—2631
- [50] Guo M., Lu M., Zhao H., Lin F., He F., Zhang J., Wang S., Dong P., Zhao C., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *423*, 127033
- [51] Dung T., Duong L., Hoa N., Thao V., Ngan L., Huy N., *Chemosphere*, **2022**, *287*, 132141

(Ed.: V, K, S)