

# 非贵金属催化电极 Ni/C@CF 的制备及绿色类 Fenton 性能

成施雨<sup>1,2</sup>, 杨 灵<sup>1,2</sup>, 包芮于<sup>1,2</sup>, 陈 宸<sup>1,2</sup>, 崔萌萌<sup>1,2</sup>, 张谷令<sup>3</sup>, 李 华<sup>1,2</sup>

(1. 中央民族大学民族地区生态环境国家民委重点实验室,  
2. 生命与环境科学学院, 3. 理学院, 北京 100081)

**摘要** 传统芬顿(Fenton)法利用 Fe<sup>2+</sup> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生具有强氧化性的羟基自由基(·OH), 可以高效氧化降解水中有机污染物, 但其操作 pH 范围窄(pH≈3)和易产生铁絮凝沉淀的缺点限制了其应用发展. 原子氢 H<sup>\*</sup> 作为一种单电子供体, 可以将电子快速转移到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中, 生成·OH, 适用于广泛的 pH 值, 没有铁污泥产生, 是一种新型高效绿色芬顿法. 然而, 原子 H<sup>\*</sup> 更易相互结合形成 H<sub>2</sub>, 极不稳定, 因此, 探索合适的电催化剂对 H<sup>\*</sup> 绿色 Fenton 的应用起着至关重要的作用. 本文以炭黑作为载体, 通过液相还原法制备了具有催化活性高、性能稳定的 Ni/C@碳毡(Ni/C@CF)非贵金属电催化材料, 制备的 Ni 纳米粒子均匀分散在炭黑上. 以此电极材料为阴极, 构建绿色 Fenton 催化体系, 能够催化 H<sub>2</sub>O 和 H<sup>+</sup> 生成 H<sup>\*</sup>, 进而催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生·OH, 高效降解去除水中抗生素污染物. 通过调节制备方法、电压、溶液 pH 值及外加氧化剂量, 确定了该体系下的最佳反应条件.

**关键词** 芬顿反应; 原子氢; Ni/C@CF 材料; 电催化; 有机污染物

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/ejcu20230382

## Preparation of Non-noble Metal Catalytic Electrode Ni/C@CF and Its Green Fenton Performance

CHENG Shiyu<sup>1,2</sup>, YANG Ling<sup>1,2</sup>, BAO Ruiyu<sup>1,2</sup>, CHEN Chen<sup>1,2</sup>,

CUI Mengmeng<sup>1,2</sup>, ZHANG Guling<sup>3</sup>, LI Hua<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Ecology and Environment in Minority Areas, National Ethnic Affairs Commission,  
2. College of Life and Environmental Sciences,  
3. College of Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

**Abstract** The traditional Fenton process uses Fe<sup>2+</sup> to catalyze H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to produce strong oxidizing hydroxyl radical (·OH), which can efficiently oxidize and degrade organic matter. However, its operating pH range is narrow (pH: ca. 3), the production of iron flocculation precipitation and other shortcomings limit its application and development. Atomic hydrogen H<sup>\*</sup>, as a single electron donor, can quickly transfer electrons to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to generate ·OH, which is suitable for a wide range of pH values and does not produce iron sludge, and is an efficient green Fenton method. However, H<sup>\*</sup> atoms are more likely to combine with each other to form H<sub>2</sub>, which is extremely unstable. Therefore, exploring suitable electrocatalysts plays a crucial role in the application of H<sup>\*</sup> green Fenton. In this paper, Ni/C@CF electrocatalytic material with high catalytic activity and stable performance was successfully prepared by liquid phase reduction method using carbon black as the carrier. The prepared Ni nanoparticles were uniformly dispersed on carbon black. Using this electrode material as the cathode, a green Fenton catalytic system is constructed, which can

收稿日期: 2023-08-28. 网络首发日期: 2023-12-19.

联系人简介: 李 华, 女, 博士, 副教授, 主要从事新能源环境功能材料的设计合成及水污染控制方面的研究. E-mail: lihua@muc.edu.cn

基金项目: 国家民委民族地区生态与环境重点实验室开放课题(批准号: KLEEMA202303)资助.

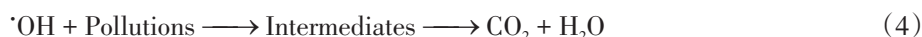
Supported by the Open Project of the Key Laboratory of Ecology and Environment in Minority Areas, National Ethnic Affairs Commission, China (No.KLEEMA202303).

catalyze water molecules ( $\text{H}_2\text{O}$ ) and hydrogen ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) to produce  $\text{H}^*$ , so that it can catalyze the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  to produce  $\cdot\text{OH}$ , thus achieving the effect of degrading antibiotic pollutants. By adjusting the preparation method such as voltage, pH value of solution and the additional oxidation dose, the optimal reaction conditions of Ni/C catalyst degradation in this system were determined. In addition, Ni/C@CF composite material has good stability and can be recycled to realize rapid oxidation of green Fenton technology, which has many potential practical applications in wastewater treatment.

**Keywords** Fenton reaction; Atomic hydrogen; Ni/C@CF material; Electrocatalysis; Organic pollutant

有机污染物是目前水污染的重要来源,特别是制药工业具有产品种类多、生产工序复杂及生产规模差别大等特点,已被列入环保治理的12个重点行业之一。制药工业产生的废水成为环境监测治理的重中之重,而抗生素废水更是制药废水中产量大、处理困难的典型工业废水<sup>[1]</sup>。传统水处理技术主要包括物理、化学和生物法,物理法包括吸附、沉淀和过滤等,化学法包括氧化和还原等化学过程,生物法包括活性污泥法等。但这些方法主要针对化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、氮(N)和磷(P)等常规污染物的消减和控制,对于抗生素类有机污染物尚无法有效去除<sup>[2]</sup>。膜分离是目前应用最为广泛的有机污染物处理技术,该技术利用膜的截留作用分离出水中大于膜孔径的有机污染物,具有能耗低、效率高及占地面积小等优势<sup>[3]</sup>。但膜分离只是将有机污染物截留出来,还需经过二次处理,且膜易被污染堵塞,导致使用寿命缩短、运行成本增加<sup>[4]</sup>。因此,在常规处理工艺的基础上,开发高效经济可行的深度水处理技术去除抗生素等难降解有机污染物,成为了共同关注的热点问题<sup>[2]</sup>。基于传统水处理技术存在的限制,研究人员开发出了高级氧化技术(芬顿氧化<sup>[5]</sup>、光催化<sup>[6]</sup>、电氧化<sup>[7]</sup>和臭氧氧化<sup>[8]</sup>等)。这些方法通过产生具有强氧化性的自由基( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{SO}_4$ ),利用其氧化速度快、无选择性等特点,实现对水中有机污染物的快速降解<sup>[9]</sup>。其中,基于原子氢的绿色电芬顿氧化技术因其绿色、高效、稳定和没有副产物生成等优点,具有很好的应用前景,受到广泛关注<sup>[10]</sup>。

1894年, Fenton<sup>[11]</sup>发现采用  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系能氧化多种有机物。20世纪60年代, Fenton反应开始被用于处理有机废水<sup>[12]</sup>,其实质是  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化下产生高度活性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),  $\cdot\text{OH}$  可氧化降解大多数有机物。随着研究的发展,在 Fenton 试剂中引入了紫外光(UV)和草酸盐( $\text{C}_2\text{O}_4$ )来提高其氧化能力。广义上, Fenton 法是利用催化剂、光辐射或电化学作用,通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )来处理有机物的一种技术。目前,已知的核心反应如下:



传统的均相 Fenton 法以亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )为均相试剂还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[10]</sup>,然而,均相芬顿催化存在操作 pH 值范围窄、进料成本过高、容易产生铁絮凝沉淀等严重缺点。为了克服这些缺点,开发了非均相电 Fenton 催化体系,将含铁的固体催化剂分散在溶液中或负载在电阴极上,在固体表面发生芬顿反应,使氧化过程主要发生在固-液界面,其中, Fe 存在于固相或吸附离子中<sup>[13]</sup>。非均相电芬顿反应克服了传统芬顿反应的部分缺点,具有 pH 值范围广、铁污泥减少及微量高效等优点。然而,非均相电 Fenton 催化体系仍然面临许多困难,一方面,在非均相铁基催化剂下,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间的反应比经典芬顿反应至少慢了3个数量级,催化效率低;另一方面,在不调整 pH 值的情况下,固体催化剂中的金属离子会溶出,容易形成污泥。因此,迫切要实现一种无副产物、稳定、高效的  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化工艺,并能在较宽的 pH 范围内运行。

作为双电子受体,  $\text{H}_2\text{O}_2$  更容易通过双电子还原路径转化为无用的  $\text{H}_2\text{O}$  分子<sup>[14]</sup>,而只有当反应通过单电子还原路径进行时,才会收获具有高氧化能力的有用产物( $\cdot\text{OH}$ )。2020年, Zeng 等<sup>[15]</sup>首次提出原子氢  $\text{H}^*$  绿色电芬顿体系,作为一种单电子供体,  $\text{H}^*$  具有高氧化还原电势 [ $-2.10 \text{ V (vs. RHE)}$ ], 可以将

电子快速转移到 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[15-17]</sup>中,并以 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 作为产物的特点.理论计算表明,这种 $\text{H}_2\text{O}_2$ 活化的反应能为 $-1.344\text{ eV}$ ,可以自发进行.原子 $\text{H}^*$ 是电催化水分解反应过程中的关键中间体,可以通过调整施加的电压定向生成<sup>[18]</sup>.更重要的是,原子 $\text{H}^*$ 的形成与溶液pH值无关,因此, $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化分解过程可以扩展到所有pH值范围.然而,生成的原子 $\text{H}^*$ 更容易相互结合以进行随后的 $\text{H}_2$ 释放,极不稳定,因此,进一步探索合适的电催化剂,在 $\text{H}^*$ 的生成及其绿色电芬顿性能的应用中起着至关重要的作用.

催化材料作为电极的催化活性部分,是产生原子氢的关键因素.早期的催化材料包括银(Ag)、铜(Cu)和铁(Fe)等导电性能良好的材料,然而由于这些材料的催化活性较低,电催化脱氯活性较高的钯(Pd)、铂(Pt)等贵金属逐渐被引入到后来的研究中<sup>[19-21]</sup>.这些贵金属多被用作 $\text{H}^*$ 的催化剂,其中,Pd不仅能够催化水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )和氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )产生 $\text{H}^*$ ,还能将 $\text{H}^*$ 储存在晶格内或吸附在自身表面<sup>[22]</sup>.然而,Pd和Pt属于贵金属的范畴,考虑到大多数贵金属的成本和可得性,在大规模商业应用中使用这些催化剂会受到经济上的限制.在所有金属催化剂中,Ni,Co和Fe催化剂因价格低廉、催化性能优异等优点而受到青睐.与Co和Fe基催化剂相比,Ni基催化剂具有更高的催化活性,被广泛应用于工业烃类的加氢脱氢<sup>[7]</sup>,如蒸气重整、甲烷化和费托合成等方面.已有研究表明,Ni基催化剂催化活性高的原因是Ni原子未完全填充的3d轨道容易接受部分电子,从而促进甲烷分子的解离<sup>[6]</sup>.

通常,催化电极材料要求具有优良的稳定性、巨大的比表面积、良好的导电性和优良的吸附能力等优点.在化工生产的催化反应中,碳材料发展迅速,特别是在催化剂载体的应用研究方面.常见的碳基材料有石墨<sup>[23]</sup>、活性炭<sup>[24]</sup>、碳纳米管<sup>[25]</sup>和炭黑<sup>[26]</sup>等.大量研究发现,碳基材料能有效提高电极的催化性能<sup>[25,27]</sup>.与氧化物负载催化剂相比,碳负载催化剂具有良好的稳定性<sup>[28]</sup>、电子传导性<sup>[29]</sup>和发达的孔隙结构<sup>[30]</sup>等优点.以碳为载体,不但能分散活性组分的作用,还能改变金属活性组分的催化过程.

碳毡具有较高的比表面积和良好的导电性,能够以较低的成本提供丰富的氧化还原反应位点、优异的电解效率和机械稳定性,因此,常被用作活性金属的载体,被广泛应用于电芬顿体系.同时,碳骨架能够更好地分散纳米颗粒,进而提高电化学催化效率.

综上,本文以炭黑作为载体,通过液相还原法制备出Ni/C催化剂,并将Ni/C催化剂负载于碳毡表面.金属Ni纳米粒子均匀分散在炭黑上,并能够催化 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}^+$ 产生 $\text{H}^*$ ,使其与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 快速反应产生 $\cdot\text{OH}$ ,从而达到高效降解去除水中有机污染物的效果;利用所制电极构建催化体系,以常用抗生素四环素做为模型化合物,通过调节制备方法、电压、溶液pH值及外加氧化剂量,确定了该体系下Ni/C催化剂催化降解的最佳反应条件.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、炭黑(Vulcan XC-72)、碳酸钠溶液( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.5 mol/L, pH=9.4)、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 质量分数30%)和四环素,分析纯,上海麦克林生化有限公司;超纯水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

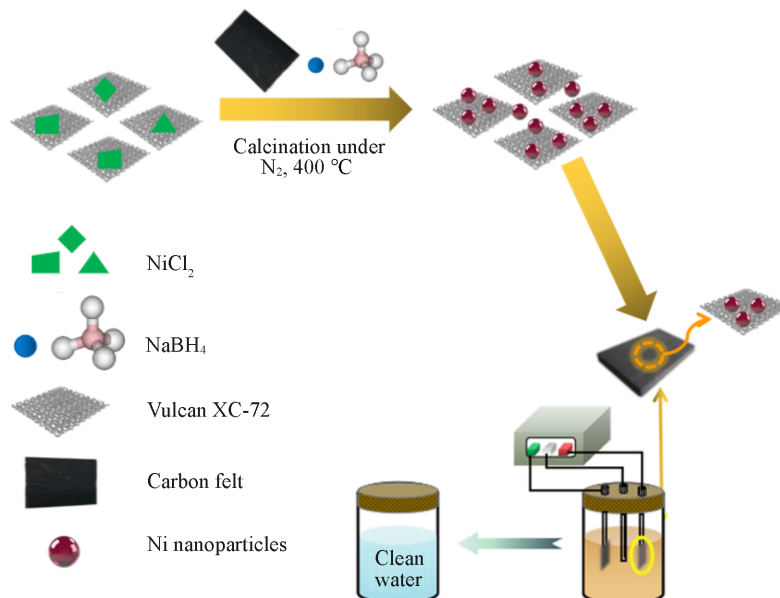
Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker AXS公司;JEOL JEM-2200FS型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Agilent 7700X型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国安捷伦科技公司;CHI-630E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;TU-1901型紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的合成 碳毡预处理:将5 mm厚度的碳毡剪成 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 大小,浸泡在水中超声处理30 min,取出后继续浸泡在无水乙醇溶液中并超声处理30 min,再继续浸泡在水中并超声处理30 min.最终将得到的碳毡在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干12 h,备用.

根据液相还原法制备Ni/C@CF催化剂.如Scheme 1所示,将40.5 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、90 mg 炭黑和10 mL水混合,并放入清洁后的碳毡.搅拌混合溶液10 h,用0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液调节pH值为8~9,

随后将 10 mL 15 mg NaBH<sub>4</sub> 水溶液缓慢加入悬浮液中。然后, 将所得溶液在室温下搅拌 4 h。将所得催化剂粉末和碳毡用超纯水洗涤 3 次, 然后在 40 °C 真空烘箱中干燥。将所得的催化剂和碳毡在 400 °C N<sub>2</sub> 气氛中进一步煅烧 2 h 以稳定 Ni/C 负载。最终, 获得 Ni 负载 10% (质量分数) 的 Ni/C 催化剂。改变 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和炭黑的用量, 分别制备出 Ni 负载量(质量分数)分别为 5%, 15%, 20% 的 Ni/C 催化剂。



Scheme 1 Schematic diagram of Ni/C@CF catalyst electrode preparation

1.2.2 降解实验 考察了催化剂对有机物降解的催化活性。所有实验均在电化学工作站上进行, 该工作站配有 3 个电极。Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂片 (10 mm×10 mm) 为对电极, Ni/C@CF 电极 (10 mm×10 mm) 为工作电极 (WE)。以四环素 (TC) 的降解为探针反应, 评价电极的性能。将催化剂加入 100 mL 10 mg/L TC 中, 在降解前搅拌 30 min, 使催化剂与 TC 分子达到吸附-解吸平衡, 然后, 向溶液中加入 30 μL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。通过加入稀释的 HCl 或 NaOH 水溶液, 将溶液的初始 pH 值调整为 3~11。整个系统在 -0.6 V 的电压下 (除非另有规定) 开始反应, 每隔一定间隔取样 4 mL, 用紫外-可见分光光度计测定上层清液在特征波长 379 nm 处的 TC 吸收, 分析上层清液的浓度。通过计算反应溶液吸光度的变化, 得到 TC 的降解速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌与结构表征

通过 XRD 检测 Ni 负载 10% 的 Ni/C 催化剂的晶型 (图 1), 可见,  $2\theta=26.1^\circ$  处的峰可归于 C(002) 晶面, 金属 Ni 相在  $2\theta=38.4^\circ$ ,  $43.3^\circ$  和  $77.2^\circ$  (PDF #04-0850) 处的典型衍射峰出现在 Ni/C 催化剂中, 同时, NiO 在  $2\theta=62.9^\circ$  (PDF #47-1049) 处的典型衍射峰也出现在 Ni/C 催化剂中 (图 1)。通过 TEM 观察了 Ni 负载 10% 的 Ni/C 催化剂的微观结构和形貌 (图 2)。由图 2(A) 和 (B) 可见, Ni 纳米颗粒的直径约 10~20 nm, 并且 Ni 纳米粒子均匀分散在炭黑上, 避免了团聚, 并暴露更多的催化活性位点, 进而能促进催化剂的催化反应活性。此外, 高角环形暗场 X 射线能谱 (HAADF-EDS) 照片和能量色散 X 射线 (EDX) 元素映射显示, Ni 在体系结构中均匀分布 [图 2(C)~(F)]。

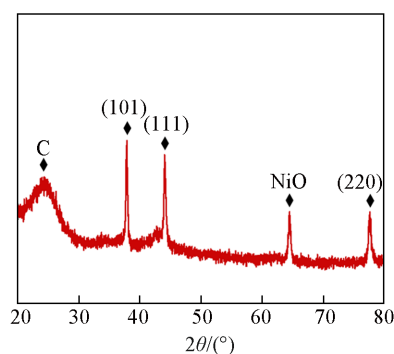


Fig. 1 XRD pattern of Ni/C catalyst

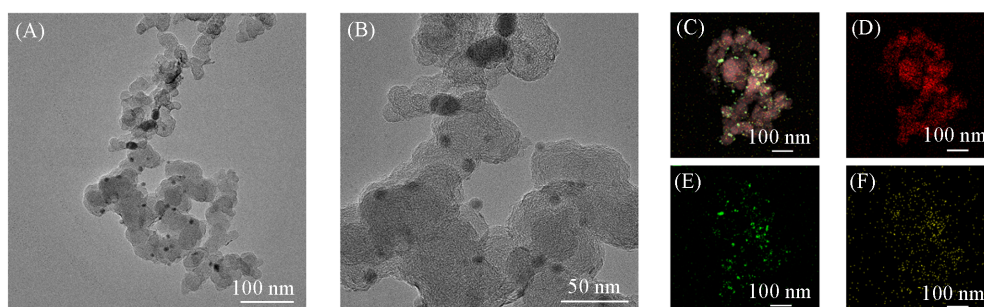


Fig. 2 TEM images(A, B) of Ni/C catalyst, HAADF-EDS image(C) and the elemental mappings of C(D), Ni(E) and O(F) of Ni/C

## 2.2 催化剂的电催化性能

分别在有无炭黑负载的情况下制备 Ni/C@CF 材料, 并进行降解实验[图 3(A)], 可见, 负载炭黑的催化剂对四环素的降解效果更好. 归因于炭黑具有良好的稳定性<sup>[28]</sup>和电子传导性<sup>[29]</sup>、发达的孔隙结构<sup>[30]</sup>, 能够有效提高 Ni/C@CF 电极的催化性能. 分别在有无 N<sub>2</sub> 气煅烧的情况下制备 Ni/C@CF 材料, 并进行降解实验[图 3(B)], 可见, N<sub>2</sub> 气煅烧后的 Ni/C@CF 材料催化四环素降解的效果更好. 归因于在 N<sub>2</sub> 气下煅烧能够防止 Ni 单质被氧化, 利用碳的还原性, 还可将已经被氧化的 NiO 还原为金属 Ni, 而且金属 Ni 的分散程度也会更高, 煅烧后的催化剂材料负载也更加稳定.

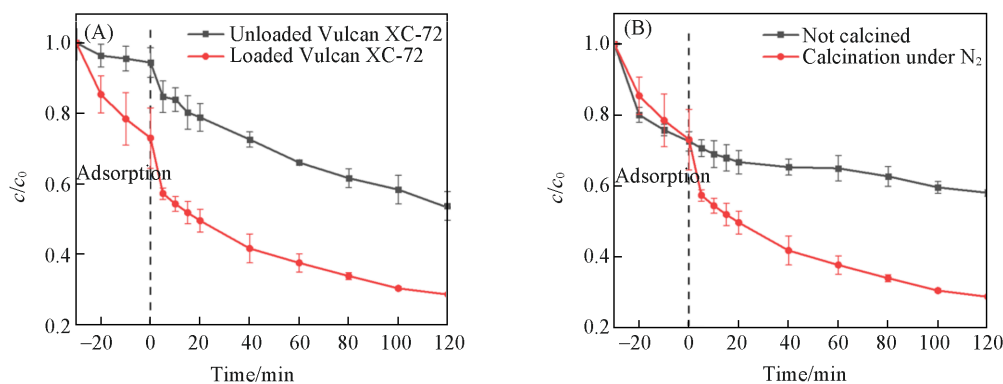


Fig. 3 Effects of Ni/C@CF catalyst loaded with Vulcan XC-72(A) and calcined under N<sub>2</sub>(B) on tetracycline degradation

$c(\text{H}_2\text{O}_2)=3 \text{ mmol/L}$ ;  $c(\text{TC})=10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}=7.0$ ; applied potential:  $-0.6 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ ; Ni loading: 10% (mass fraction).

改变 Ni 的负载浓度能够优化 Ni/C@CF 催化剂降解四环素的效果. 结果表明, Ni 负载 10% 的催化剂对四环素的降解效果最好(图 4). 一定限度内, Ni 的负载量越大, H<sup>+</sup> 的产生量越大, 催化反应速率越快; 然而, 当 H<sup>+</sup> 的数量增加时, 会进行氢析出(HER)反应<sup>[31]</sup>生成 H<sub>2</sub>, 同时, 抑制污染物与阴极表面的接触, 导致催化反应速率降低.

改变外加电压能够优化 Ni/C@CF 催化剂降解四环素的效果. 电压为  $-0.6 \text{ V}$  时, 四环素降解效果最好[图 5(A)], 然而, 当施加电压进一步增加到  $-1.0 \text{ V}$  时, 降解效果降低, 这是由于施加电压的增加会产生更多的原子

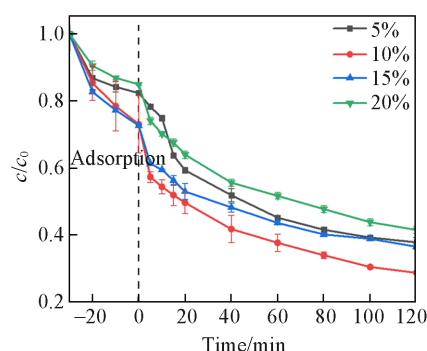
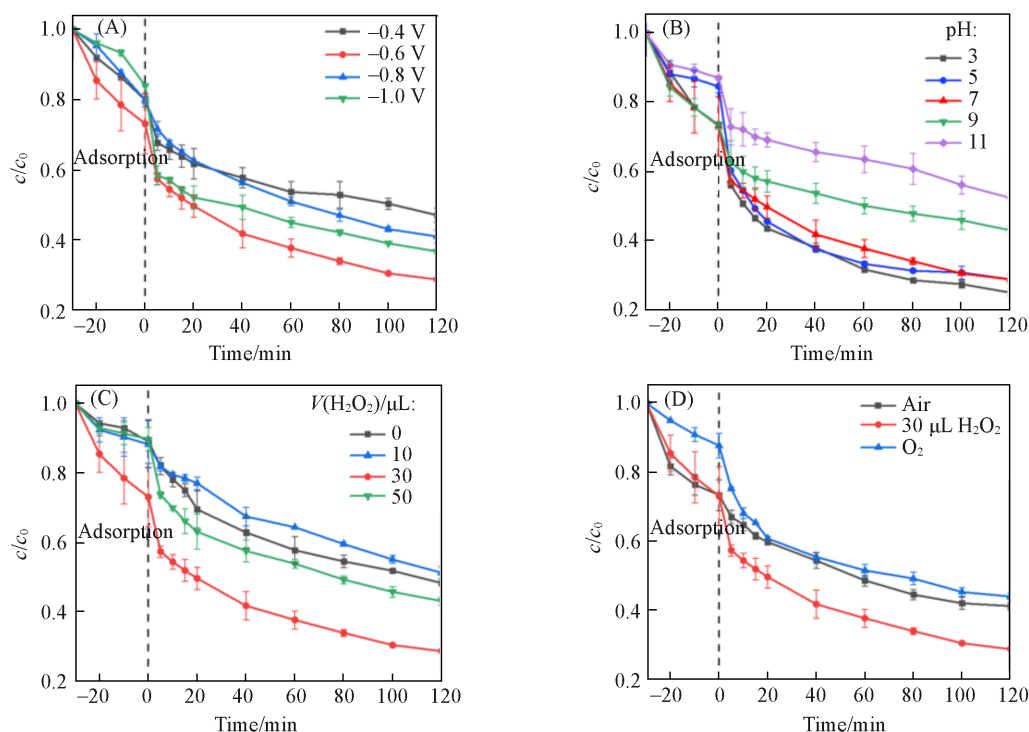


Fig. 4 Degradation efficiency of Ni/C@CF with different Ni loadings(mass fraction) on 10 mg/L TC

$c(\text{H}_2\text{O}_2)=3 \text{ mmol/L}$ ;  $c(\text{TC})=10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}=7.0$ ; applied potential:  $-0.6 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ .



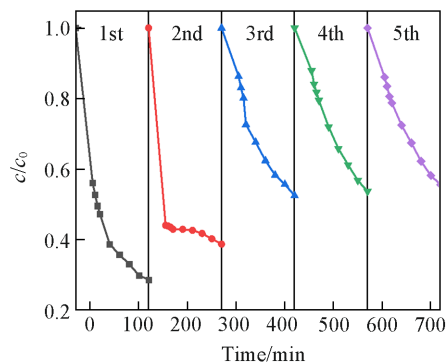
**Fig. 5 Degradation efficiency of Ni/C@CF on 10 mg/L TC concentration under different applied voltages(A), initial pH(B), volumes of  $H_2O_2$ (C) and kinds of oxidants(D)**

(A, B)  $c(H_2O_2)=3$  mmol/L;  $c(TC)=10$  mg/L; pH=7.0; applied potential: -0.6 V (vs. Ag/AgCl); Ni loading: 10% (mass fraction); (C, D)  $c(TC)=10$  mg/L; pH=7.0; applied potential: -0.6 V (vs. Ag/AgCl); Ni loading: 10% (mass fraction).

$H^*$ 所致, 它作为 $\cdot OH$ 的猝灭剂<sup>[17]</sup>, 导致了催化速率降低.

改变pH能够优化Ni/C@CF催化剂降解四环素的效果. 结果表明, 虽然酸性溶液条件(pH=3)的降解速率最好[图5(B)], 但在较宽的pH值范围(3~9)下, 特别是在反应时间足够长的情况下(120 min), 降解效果也没有明显降低. 此现象可能是由于原子 $H^*$ 在较宽的pH值<sup>[32]</sup>范围内具有较高的生存能力. 该结果也与传统Fenton法 $\cdot OH$ 生产工艺对pH值的严格要求形成了鲜明对比, 传统Fenton $\cdot OH$ 生产工艺中铁离子的沉淀需要溶液处于中性或碱性条件下. 显然, 基于原子 $H^*$ 的方法在很大程度上突破了传统Fenton法的pH限制.

$H_2O_2$ 的加入量也会影响四环素的降解效率, 当 $H_2O_2$ 的加入量较少时, 无法产生足够多的 $\cdot OH$ , 降解效率不高; 当 $H_2O_2$ 加入量为30  $\mu L$ 时, 四环素降解效果最好[图5(C)]; 但继续增加 $H_2O_2$ 加入量时, 会使降解效果降低, 这是由于进一步增加的 $H_2O_2$ 作为了 $\cdot OH$ 的猝灭剂<sup>[33]</sup>. 进一步探究了加入 $H_2O_2$ 、通入空气和氧气对四环素降解的影响, 结果表明, 加入30  $\mu L$   $H_2O_2$ 时, 四环素降解效果最好[图5(D)], 这是由于通入空气或氧气时, 氧还原反应(ORR)的反应效率不高,  $O_2$ 被还原产生 $H_2O_2$ (双电子途径)的效果不好. 并进行了重复实验(图6), 可见, Ni/C@CF催化剂的降解效果在第3次循环时减弱, 第4、5次降解效果与第3次保持一致. 除此之外, 为了检测是否有 $Ni^{2+}$ 溶出, 用ICP-OES测定了溶液中的 $Ni^{2+}$ 浓度. 但在阴极还原条件下,  $Ni^{2+}$ 溶出量低于ICP-OES分析的最低检出限, 说明Ni/C@CF复合电极具有较好的稳定性和安全性.



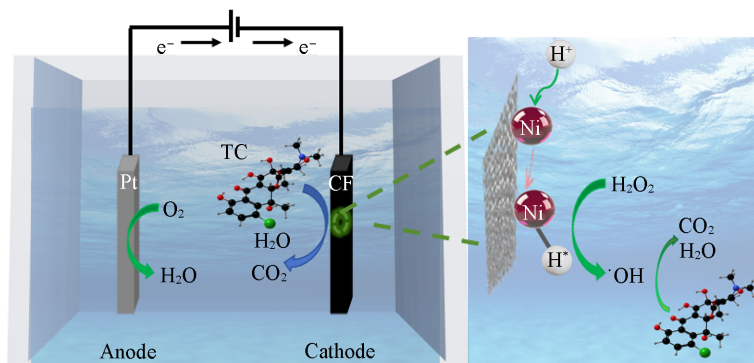
**Fig. 6 Recycling tests of Ni/C@CF for the degradation efficiency of TC**

### 2.3 Ni/C@CF的降解机理

在电化学体系中,在Ni纳米颗粒的催化作用下,水分子首先通过Volmer过程分裂生成 $H^{\bullet}$ 。在此基础上,进行中间反应。这些反应基于以下3个特性:(1) $H^{\bullet}$ 的单电子给体特性;(2) $H^{\bullet}$ 与Ni良好的键合能力,形成Ni— $H^{\bullet}$ ; (3) Ni— $H^{\bullet}$ 与 $H_2O_2$ 之间的低能垒形成Ni— $H^{\bullet}$ - $H_2O_2$ 。 $\cdot OH$ 一旦产生,由于其强氧化性,能攻击有机污染物使其分子结构被有效破坏,生成 $H_2O$ 和 $CO_2$ 等。



由于式(6)这一重要反应的存在, $H_2O_2$ 直接通过单电子还原途径转化为 $H_2O$ 分子<sup>[32]</sup>,这一反应可以自发进行,使得转化过程容易进行<sup>[33]</sup>。关于交流电流密度( $j^0$ )值与金属氢键关系的经典火山图<sup>[34]</sup>也表明,Ni纳米颗粒作为一种良好的催化剂,在上述过程中发挥了重要作用,因为这些纳米颗粒有助于吸附Volmer过程中产生的 $H^{\bullet}$ ,并与 $H^{\bullet}$ 一起还原 $H_2O_2$ 。此外,由于体系中的碳毡对目标有机污染物具有较强的吸附能力,也有利于目标污染物<sup>[35]</sup>的降解,这是由于Ni纳米颗粒附着在碳毡,污染物在被吸附到电极表面上被降解<sup>[36]</sup>,因此在降解反应中没有污染物在电极表面积聚。而且,由于电极表面有机污染物的不断消耗,残留的有机污染物会因溶液中的浓度梯度不断转移到电极表面,也会促进系统中有机污染物的完全去除。Ni/C@CF对TC的降解机理如Scheme 2所示。



Scheme 2 Schematic diagram of the catalytic mechanism of Ni/C@CF catalytic system in the degradation process of organic pollutants

## 3 结 论

以炭黑作为载体,通过液相还原法制备出Ni/C催化剂。制备的Ni纳米粒子均匀分散在炭黑上,并能够催化水分子( $H_2O$ )和氢离子( $H_3O^+$ )产生 $H^{\bullet}$ ,使其与 $H_2O_2$ 快速反应产生 $\cdot OH$ ,从而达到处理有机污染物的效果。利用所制电极构建催化体系,通过调节制备方法、电压、溶液pH值及外加氧化剂,确定了该体系下Ni/C催化剂催化四环素降解的最佳反应条件:电压为-0.6 V, pH为酸性或中性, $H_2O_2$ 加入量为30  $\mu L$ ,在此条件下四环素的降解效率达70%以上。Ni/C@CF复合材料稳定性好,可循环使用,实现绿色Fenton技术的快速氧化,在废水处理中具有许多潜在的实际应用。

## 参 考 文 献

- [1] Yang M. X., Ma J., Sun Y. R., Xiong X. Z., Li C. L., Li Q., Chen J. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(3), 570—575 (杨明轩, 马杰, 孙怡然, 熊新竹, 李晨璐, 李强, 陈君红. 高等学校化学学报, **2014**, 35(3), 570—575)
- [2] Zhong X. Q., Zhu Y. L., Wang Y. J., Zhao Q. Y., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2021**, 40(4), 2308—2317
- [3] Liu M. H., *J. Text. Res.*, **2007**, 28(1), 116—119
- [4] Zheng M., Wu Q. Y., Zhou H. Y., Hu Y. X., *Membr. Sci. Tech.*, **2015**, 35(1), 123—130
- [5] Ding H. Y., Chen Q., *Contemp. Chem. Ind.*, **2020**, 49(10), 2129—2132, 2137
- [6] Han B. X., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2021**, 37(7), 16—17
- [7] Li S., Wang Y., *Chem. Propellants Polym. Mater.*, **2020**, (6), 18—23

- [ 8 ] Jiao D., Wu S. B., *China Pulp & Paper*, **2020**, (10), 33—37
- [ 9 ] Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K. G., Drewes J. E., Huebner U., *Water Res.*, **2018**, *139*, 118—131
- [ 10 ] Bautista P., Mohedano A. F., Casas J. A., Zazo J. A., Rodriguez J. J., *J. Chem. Technol. Biotech.*, **2008**, *83*(10), 1323—1338
- [ 11 ] Fenton H. J. H., *J. Chem. Soc. Trans.*, **1894**, *65*, 899—910
- [ 12 ] De L. J., Le G. T., Legube B., *Chemosphere*, **2004**, *55*(5), 715—723
- [ 13 ] Hu X. B., Liu B. Z., Deng Y. H., Chen H. Z., Luo S., Sun C., Yang P., Yang S. G., *Appl. Catal. B*, **2011**, *107*(3), 274—283
- [ 14 ] Chen S. H., Yuan R., Chai Y. Q., Hu F. X., *Microchim. Acta*, **2013**, *180*(1), 15—32
- [ 15 ] Zeng H. B., Zhang G., Ji Q. H., Liu H. J., Hua X., Xia H. L., Sillanpää M., Qu J. H., *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, *54*, 14725—14731
- [ 16 ] Pan Y., Su H. R., Zhu Y. T., Hamed V. M., Long M. C., *Water Res.*, **2018**, *145*, 731—740
- [ 17 ] Lee J. Y., Lee J. G., Seo M., Piao L., Bae J. H., Lim S. Y., Chung T. D., Lee S. H., Park Y. J., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*(1), 1—8
- [ 18 ] Zheng Y., Jiao Y., Qiao S. Z., Jaroniec M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*(1), 52—65
- [ 19 ] Thomas A. T., *Water Res.*, **1998**, *32*(11), 3245—3260
- [ 20 ] Grandclement C., Seyssiecq I., Piram A., Wong-Wah-Chung P., Vanot G., Tiliacos N., Roche N., Doumenq P., *Water Res.*, **2017**, *111*, 297—317
- [ 21 ] Karpinsk J., Kotowska U., *Water*, **2019**, *11*, 2017—2024
- [ 22 ] Liu Z. G., Jiang K., Song Q. J., *Sichuan Cem. J.*, **2015**, (1), 288—288
- [ 23 ] Fang Y., Al-Abed S. R., *Appl. Catal. B*, **2008**, *80*, 327—334
- [ 24 ] Brillas E., Martinez-Huitle C. A., *Appl. Catal. B*, **2015**, *166/167*, 603—643
- [ 25 ] Liu H., Zhang Z. C., Ren M., Guan J. N., Lu N., Qu J., Yuan X., Zhang Y. N., *J. Hazard Mater.*, **2018**, *359*, 148—156
- [ 26 ] Chu Y. Y., Teng Z. H., Wu B., Tang Y. W., Lu T. H., Gao Y., *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, *38*, 1357—1362
- [ 27 ] Tang M. X., Yuan A. B., Xu J. Q., *Electrochim. Acta*, **2015**, *166*, 244—252
- [ 28 ] Garten R. L., Vannice M. A., *J. Catalysis*, **1980**, *63*, 255—260
- [ 29 ] Aika K., Hori H., Ozaki A., *J. Catalysis*, **1980**, *27*, 424—431
- [ 30 ] Guerrero A. R., Rodriguez I. R., Rodriguez F. R., *Carbon*, **1988**, *26*, 417—423
- [ 31 ] Zhang R., Wang X. X., Yu S. J., Wen T., Zhu X. W., Yang F. X., Sun X. N., Wang X. K., Hu W. P., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(9), 1605502
- [ 32 ] Chen S. H., Yuan R., Chai Y. Q., Hu F. X., *Microchim. Acta*, **2012**, *180*(1/2), 15—32
- [ 33 ] Zeng H. B., Zhao X., Zhao F. P., Park Y., Sillanpää M., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *382*, 122972
- [ 34 ] Zheng Y., Jiao Y., Qiao S. Z., Jaroniec M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*(1), 52—65
- [ 35 ] Shen L. P., Li H. Z., Lu L., Luo Y. F., Tang Y. W., Chen Y., Lu T. H., *Electrochim. Acta*, **2013**, *89*, 497—502
- [ 36 ] Bai J. W., Li Y., Jin P., Wang J. F., Liu L., *J. Alloys Compd.*, **2017**, *729*, 809—815

(Ed.: Y, K, S)