

阴极材质对电活化过硫酸盐降解盐酸四环素的影响

张晓栋¹, 张峰^{1*}, 王东升², 李红艳¹, 崔佳丽¹, 崔建国¹

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600;

2. 江苏中电创新环境科技有限公司, 江苏 无锡 214000)

摘要:通过分槽实验研究了石墨、铜(Cu)和泡沫镍(NF)3种不同阴极电活化过硫酸盐(PDS)降解盐酸四环素(Tetracycline Hydrochloride, TCH),考察了操作条件对降解TCH的影响,并通过自由基猝灭实验、电化学行为等表征手段分析了降解TCH机理。结果表明,PDS在阴极表面活化后产生的活性物质显著提高了TCH的降解效率,且TCH降解结果符合伪二阶动力学反应。阴极电活化体系中,PDS主要通过电极表面获得电子完成活化;溶液体系内的主要活性物质为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,其中 $\cdot\text{OH}$ 占主导地位。在电流密度为 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、PDS浓度为 $5\text{ mmol}/\text{L}$ 、初始 $\text{pH}=7$ 的条件下反应 120 min ,石墨阴极电活化体系获得了 56.7% 的TCH降解率和 14.2% 的矿化率,表现优于Cu和NF阴极。材料的反应电荷转移能力不同是造成3种阴极电活化降解TCH存在差异的主因。

关键词:阴极;过硫酸盐;盐酸四环素;电活化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0150-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.027

Effects of cathode materials on degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfates

ZHANG Xiao-dong¹, ZHANG Feng^{1*}, WANG Dong-sheng², LI Hong-yan¹,
CUI Jia-li¹, CUI Jian-guo¹

(1.College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2.China Electronics Innovation Environmental Technology Co., Ltd., Wuxi 214000, China)

Abstract:Three kinds of cathodes, including copper, nickel foam and graphite, are respectively employed for the degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate through divided cell experiments. The effects of operating conditions on the degradation of tetracycline hydrochloride are investigated, and the degradation mechanism is analyzed through radical quenching experiments and electrochemical characterization. The results show that the active substances generated after activation of persulfate on the cathode's surface significantly improve the degradation efficiency of tetracycline hydrochloride, and the degradation result of tetracycline hydrochloride conforms to the pseudo-second-order kinetic reaction. In cathodic electro-activation system, persulfate is mainly directly activated by obtaining electrons on the surface of cathode. Main active substances in the solution system are $\cdot\text{SO}_4^-$ and $\cdot\text{OH}$, of which $\cdot\text{OH}$ plays a major role for the degradation of tetracycline hydrochloride. The removal efficiencies of tetracycline hydrochloride and total organic carbon are 56.7% and 14.2% , respectively in a graphite cathode activated persulfate system when the current density is $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the concentration of sulfate is $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, initial $\text{pH}=7$, and the reaction has performed for 120 min . The results are better than that by Cu and NF cathodes. The differences in degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated sulfate in three different cathodes are mainly due to different reactive charge transfer abilities of cathodes.

Key words: cathode; persulfates; tetracycline hydrochloride; electro-activated

盐酸四环素(Tetracycline Hydrochloride, TCH)作为四环素类抗生素的典型代表,在临床医疗和畜牧业中被广泛应用^[1]。TCH可通过医疗废水排放、农业地表径流等方式进入环境^[2],在沉积物、地表水和地下水都常被检测发现^[3-5]。四环素类废水属于典型的难降解废水,吸附法、生物处理法和基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化法等技术都常被用以去除水中四环素^[6]。近年来,研究发现硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$, $E^0 = +2.5\text{ V} \sim +3.1\text{ V}$)比 $\cdot\text{OH}$ ($E^0 =$

2.7 V)具有更高的氧化能力,更有利于有机物的去除^[7],因此基于过硫酸盐(Persulfate, PDS)活化的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 高级氧化技术在难降解有机污染物处理方面得到迅速发展。

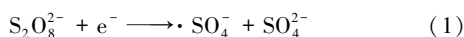
PDS($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)也称过二硫酸盐,其标准氧化还原电位为 2.01 V ^[8];PDS也可以通过紫外^[9]、微波^[10]、热^[11]、过渡金属^[12]和电化学等多种活化方式生成具有更强氧化性的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。众多活化技术中,电化学活化技术因具有效率高、反应高度可控等优

收稿日期:2022-01-27;修回日期:2022-10-31

基金项目:山西省自然科学基金面上项目(20210302124110)

作者简介:张晓栋(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制,260199328@qq.com;张峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为水和废水处理技术,通讯联系人,zhangfeng@tyut.edu.cn。

点而得到关注。Song 等^[13]研究发现, PDS 在阳极上(如掺硼金刚石阳极)可被转化为过渡激发态结构 PDS* 并利于污染物的降解。而 PDS 真正被活化成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的过程发生在阴极[见式(1)]^[14]。Cai 等^[15]采用不同阴极活化 PDS 降解有机污染物时去除效果存在着一定差异, 但阴极材质对 PDS 电活化降解效能的影响并未得到充分的对比和研究。



笔者通过构建分槽式反应器, 对比研究了石墨、Cu 和泡沫镍(NF)分别作为阴极时电活化 PDS 降解 TCH 的过程, 并通过自由基猝灭实验和 CV 曲线分析了阴极活化 PDS 的表面行为和降解过程中自由基的贡献情况。

1 材料与方法

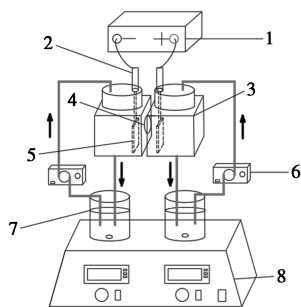
1.1 试剂与仪器

试剂: PDS, 阿拉丁工业公司生产; TCH, 麦克林生化有限公司生产; 高氯酸钠(NaClO_4)、叔丁醇(TBA)、 H_2SO_4 和 NaOH , 均为 AR 级, 天津大茂试剂生产; 实验中所使用溶液均由超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \Omega$) 配制。

仪器: UV-5200 紫外-分光光度计, 上海元析仪器有限公司生产; TOC-VCPH/CPN 分析仪, 日本岛津(SHIMADZU)生产; CHI760 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司生产; MS603D 直流稳压电源, 奈斯仪器仪表生产。

1.2 实验装置和流程

分槽式反应装置如图 1 所示。实验在定制的 H 型分槽电解池中进行, 阴、阳极板竖直平行分别置于容积为 100 mL 阴阳极室中, 阴阳极室用杜邦质子交换膜 Nafion-115 隔开。所有实验均以石墨电极为阳极, 分别选用石墨、Cu、NF 电极为阴极; 所有电极尺寸均为 50 mm×25 mm×2 mm。



1—稳压直流电源; 2—电极夹; 3—H 型分槽电解池(100 mL);
4—Nafion-115 质子膜; 5—电极板; 6—恒流蠕动泵;
7—储液罐(250 mL); 8—恒温磁力搅拌器

图 1 分槽式反应装置

每次实验中阴阳极室的反应液保持一致, 投加一定量 PDS 和 TCH, 并以 0.1 mol/L 的 NaClO_4 为基础电解质。阴、阳极室内溶液分别通过恒流泵与 250 mL 储液罐进行循环流通, 实验过程中以恒电流模式供电。电解开始后, 每隔 20 min 从阴极循环储液罐中取样, 立即检测 TCH 和 PDS 的浓度。

1.3 检测方法

通过紫外-可见分光光度法测量 TCH 浓度, 检测波长为 358 nm^[16]; 通过基于改良碘量法的分光光度法测量 PDS 浓度, 显色剂为 KI, 检测波长为 352 nm^[17]。

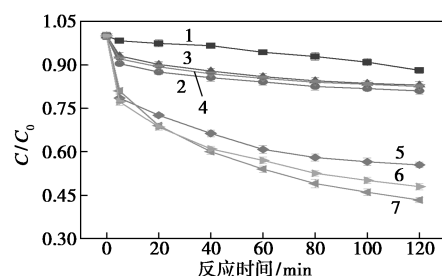
利用 CHI760 电化学工作站在三电极体系下测定 CV 曲线和阻抗曲线, 其中石墨电极为对电极、饱和甘汞电极为参比电极、3 种考察电极分别作为工作电极。CV 曲线扫描速率为 50 mV/s, 阻抗曲线扫描频率范围为 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz。

利用日本岛津总有机碳(TOC)分析仪测定矿化度, 进样前通过 0.45 μm 滤膜过滤。

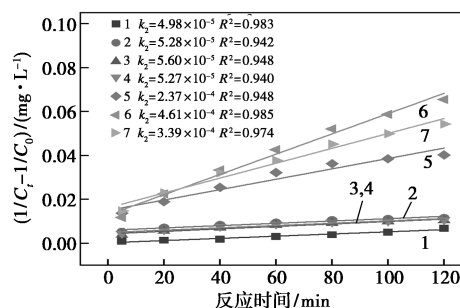
2 结果与分析

2.1 阴极材质对电活化 PDS 去除 TCH 效果的影响

单独 PDS 氧化、单独阴极电解以及电活化 PDS 三种体系下 TCH 的降解情况如图 2 所示。



(a) TCH 的降解情况



(b) TCH 二阶动力学拟合情况

1—PDS; 2—NF 阴极; 3—石墨阴极; 4—Cu 阴极;
5—NF 阴极+PDS; 6—石墨阴极+PDS; 7—Cu 阴极+PDS

图 2 不同体系中 TCH 的降解情况及二阶动力学拟合曲线

注: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, 电流密度为 20 mA/cm², PDS 初始浓度为 5 mmol/L, pH=7。

由图 2(a)可知,由于 PDS 本身的氧化性,单独 PDS 存在的情况下,TCH 出现了 11.8%的降解率。在单独通电阴极还原的情况下,NF、石墨和 Cu 3 种阴极对 TCH 的降解率分别为 18.8%、17.1%、17.5%,无显著区别,降解原因是 TCH 在阴极发生还原以及阴极还原氧气生成的过氧化氢的氧化作用^[18]。而在电活化 PDS 降解时,TCH 降解率明显大于单独 PDS 和单独阴极电解的加和,表明 PDS 在阴极上发生活化生成了 $\cdot\text{SO}_4^-$,促进了 TCH 的降解。

通过动力学拟合,TCH 的降解基本符合伪二阶动力学,动力学模型如式(2)所示,拟合结果如图 2(b)所示。由图 2(b)中可以看出,加入 PDS 后,石墨、Cu 和 NF 阴极对应的 TCH 降解速率常数 k_2 分别提高了 8.2 倍、6.4 倍和 4.5 倍,表明电活化 PDS 降解 TCH 过程中阴极还原和 PDS 氧化发生了协同增强作用,而且采用石墨阴极时电活化协同增效最强。

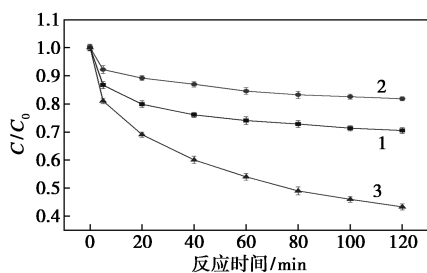
$$1/C_t - 1/C_0 = k_2 t \quad (2)$$

式中: t 为反应时间, min; C_t 为 t 时刻 TCH 的质量浓度, mg/L; C_0 为 TCH 的初始质量浓度, mg/L。

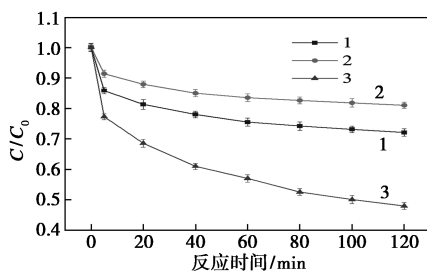
2.2 机理分析

2.2.1 电活化体系中自由基种类分析

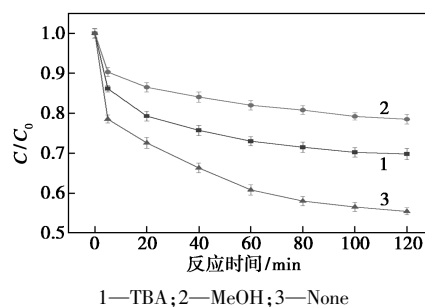
PDS 活化降解有机体系中,主要的活性物质为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[19]。采用猝灭实验分别考察 NF、石墨和 Cu 3 种阴极电活化体系中自由基的产生情况,猝灭剂选用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA),前者用于猝灭 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,后者用于猝灭 $\cdot\text{OH}$,猝灭结果如图 3 所示。



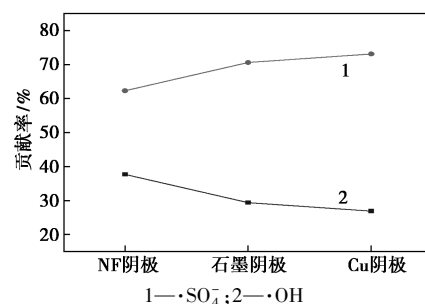
(a) 石墨体系中猝灭剂对 TCH 降解的影响



(b) Cu 体系中猝灭剂对 TCH 降解的影响



(c) NF 体系中猝灭剂对 TCH 降解的影响



(d) 3 种电极体系中各自由基贡献率

图 3 石墨、Cu、NF 体系中猝灭剂对 TCH 降解的影响及其各自由基贡献率

注:TCH 初始质量浓度为 20 mg/L,电流密度为 20 mA/cm²,PDS 初始浓度为 5 mmol/L,pH=7,TBA 初始浓度为 1 mol/L,MeOH 初始浓度为 1 mol/L。

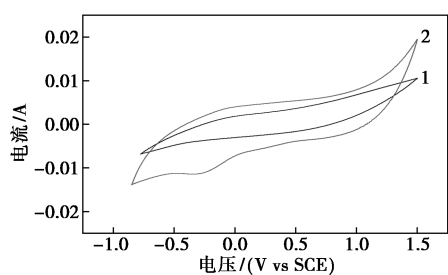
由图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)可知,添加猝灭剂后,3 种阴极电活化降解 TCH 的效率得到抑制,且 MeOH 的抑制作用优于 TBA。表明 3 种阴极电活化降解 TCH 体系中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都起到了作用。当加入过量 MeOH 后,电活化 PDS 降解 TCH 的去除率与不添加 PDS 单独阴极电解时去除率相近,进一步说明在阴极活化 PDS 体系中产生的协同作用主要来自于 PDS 活化后产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

3 种体系中 $\cdot\text{OH}$ 贡献率都高于 $\cdot\text{SO}_4^-$,主要原因为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 OH^- 反应速率常数高达 $2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ ^[20],故容易与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。

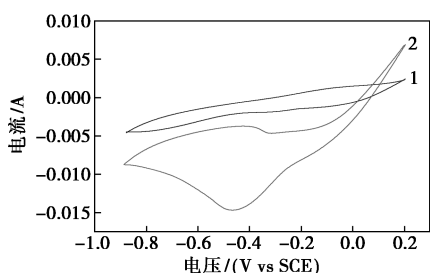
2.2.2 阴极活化 PDS 机理分析

PDS 在阴极的电子被活化存在 2 个途径:在电极表面直接得到电子进行直接活化;从阴极产生的活性氢(H^*)中得到电子被间接活化^[21]。为了探究其 PDS 活化机理,分别利用 CV 曲线和猝灭实验进行分析,结果如图 4 所示。

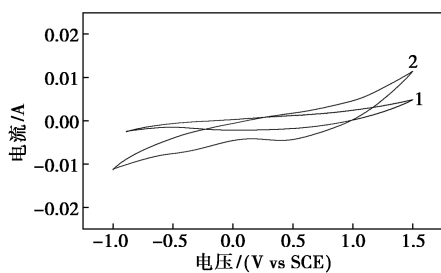
由图 4(a)~图 4(c)中可以看出,与不添加 PDS 相比,添加 PDS 后的 CV 曲线在下方明显出现还原峰,说明 PDS 在 3 种电极的表面都发生了直接活化。Gao 等^[22]发现,TBA 可以有效猝灭 H^* ,将其转换为惰性的 2-甲基-2-丙醇自由基^[23]。由图 4(d)



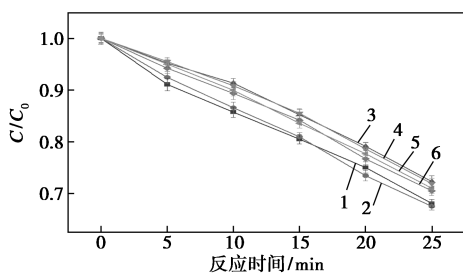
1—NaClO₄; 2—NaClO₄+PDS
(a) 石墨阴极的 CV 曲线



1—NaClO₄; 2—NaClO₄+PDS
(b) Cu 阴极的 CV 曲线



1—NaClO₄; 2—NaClO₄+PDS
(c) NF 阴极的 CV 曲线



1—石墨; 2—石墨+TBA; 3—NF; 4—NF+TBA; 5—Cu; 6—Cu+TBA
(d) H^{*} 猝灭实验

图 4 石墨、Cu、NF 阴极的 CV 曲线及 H^{*} 猝灭实验
注: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, 电流密度为 20 mA/cm², PDS 初始浓度为 5 mmol/L, TBA 初始浓度为 20 mmol/L。

中可以看出, 当加入 20 mmol/L 的 TBA 后, 3 种电极中 PDS 的活化情况基本无明显变化, 表明 3 种阴极活化 PDS 主要通过电极表面电子的直接活化, 而非通过活性 H^{*} 的间接活化。

阴极活化 PDS 去除 TCH 的机理如图 5 所示。首先 PDS 在阴极表面直接得电子, 将 PDS 活化为具

有强氧化性的 ·SO₄⁻, 一方面 ·SO₄⁻ 直接作用于 TCH 进行降解; 另一方面与水和 OH⁻ 反应生成 ·OH 降解 TCH。

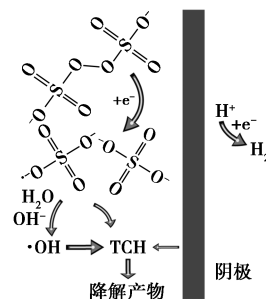
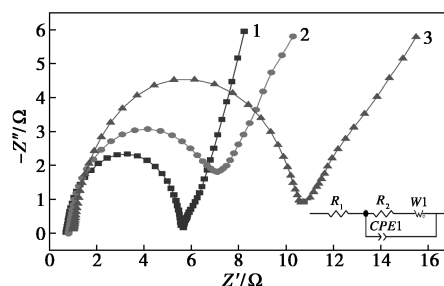


图 5 阴极活化 PDS 去除 TCH 机理图

2.2.3 3 种阴极活化能力差异分析

由于 3 种阴极活化 PDS 主要依靠电子表面的直接转移, 而电极材料的阻抗是影响电荷转移的重要影响因素, 因此采用电化学阻抗对 3 种电极电活化能力差异性进行了分析, 结果如图 6 所示。



1—石墨; 2—Cu; 3—NF

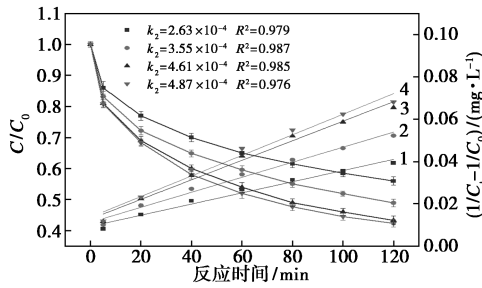
图 6 3 种阴极的 EIS 奈奎斯特曲线

奈奎斯特曲线中的斜线为电解液中的离子向电极表面扩散时的扩散阻抗, 由图 6 可知, 3 种阴极的低频区斜率比较接近, 从大到小依次为石墨阴极、Cu 阴极和 NF 阴极。利用电化学阻抗数据通过等效电路(图 6 中插图)对各电阻单元进行拟合。在等效电路图中, R₁ 代表电解质的离子电阻和电解质与电解界面的接触电阻; R₂ 代表物质界面反应过程中的电荷转移电阻, 在反应中起到了关键作用。3 种阴极拟合后的 R₁ 较为接近, 而 R₂ 从小到大分别为石墨阴极(4.18 Ω)、Cu 阴极(6.72 Ω)和 NF 阴极(9.63 Ω)。R₂ 的拟合结果与图 2 实验结果吻合, 说明在反应过程中, 3 种阴极材料在反应过程中的电荷的转移能力强弱是影响 PDS 活化和 TCH 降解的重要因素之一。

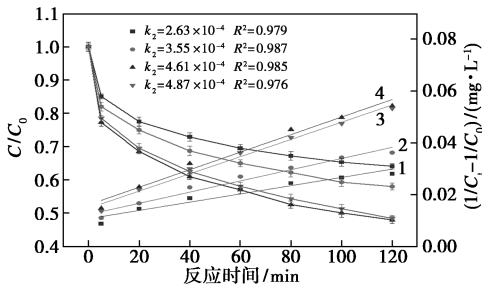
2.3 操作条件的影响

2.3.1 电流密度的影响

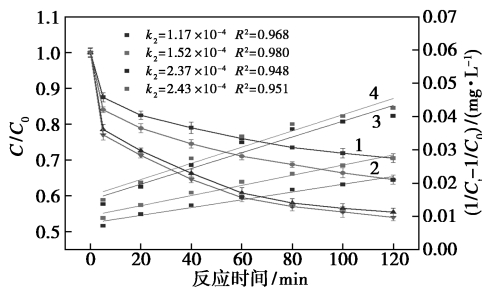
电流密度对 TCH 降解的影响如图 7 所示。



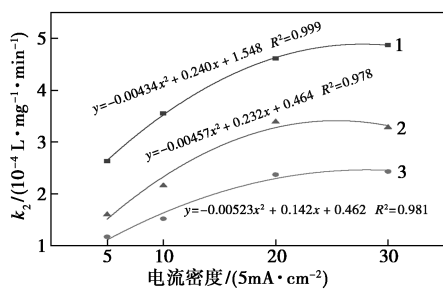
1—5 mA/cm²; 2—10 mA/cm²; 3—20 mA/cm²; 4—30 mA/cm²
(a) 石墨体系中电流密度对 TCH 降解的影响及动力学拟合



1—5 mA/cm²; 2—10 mA/cm²; 3—20 mA/cm²; 4—30 mA/cm²
(b) Cu 体系中电流密度对 TCH 降解的影响及动力学拟合



1—5 mA/cm²; 2—10 mA/cm²; 3—20 mA/cm²; 4—30 mA/cm²
(c) NF 体系中电流密度对 TCH 降解的影响及动力学拟合



1—石墨; 2—Cu; 3—NF
(d) 3 种电极的二级动力学常数 k_2

图 7 石墨、Cu、NF 体系中电流密度对 TCH 降解的影响及动力学拟合曲线

注: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, PDS 初始浓度为 5 mmol/L, pH=7。

由图 7 中可以看出,在一定范围提高电流密度后,3 种阴极体系中 TCH 降解率显著增加且增加趋势存在差异。在电流密度从 5 mA/cm² 增加到 20 mA/cm² 的过程中,石墨、Cu 和 NF 阴极对 TCH 的降解率明显增高。说明一定范围内电流密度的增

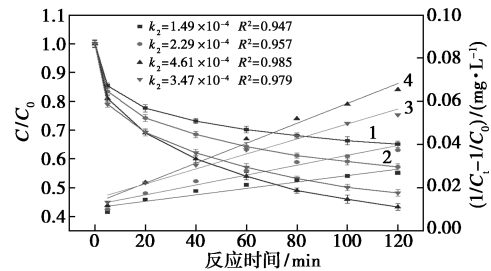
加可以促进阴极活化 PDS 过程中电子转移,提升 PDS 活化速率。

但当电流密度继续增加至 30 mA/cm² 后,阴极体系中的降解率趋于稳定,原因是随着电流密度的增加,在电极上发生的析氢副反应[见式(3)]也随之加剧^[18],并与 PDS 竞争电子,造成 PDS 活化率下降。考虑到节能的因素,后续试验电流密度都采取 20 mA/cm²。

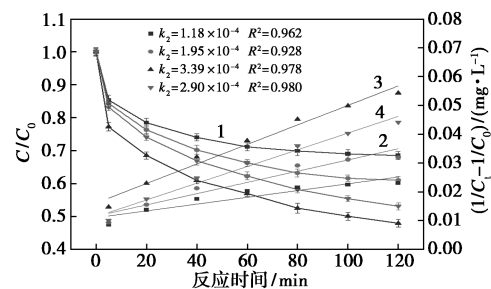


2.3.2 PDS 浓度的影响

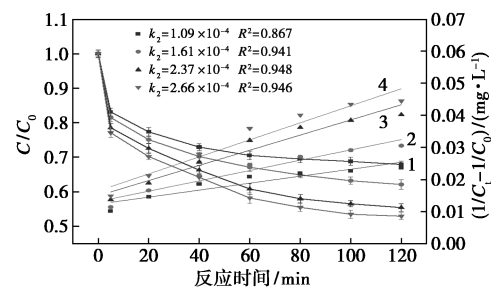
PDS 是阴极活化 PDS 过程中·SO₄⁻的来源,PDS 的浓度直接关系着体系中活性物质的浓度,进而影响 TCH 的降解。石墨、Cu、NF 体系中 PDS 初始浓度对 TCH 降解的影响及动力学拟合曲线如图 8 所示。



1—1 mmol/L; 2—3 mmol/L; 3—5 mmol/L; 4—7 mmol/L
(a) 石墨体系中 PDS 体系初始浓度对 TCH 降解的影响及动力学拟合



1—1 mmol/L; 2—3 mmol/L; 3—5 mmol/L; 4—7 mmol/L
(b) Cu 体系中 PDS 体系初始浓度对 TCH 降解的影响及动力学拟合



1—1 mmol/L; 2—3 mmol/L; 3—5 mmol/L; 4—7 mmol/L
(c) NF 体系中 PDS 体系初始浓度对 TCH 降解的影响及动力学拟合

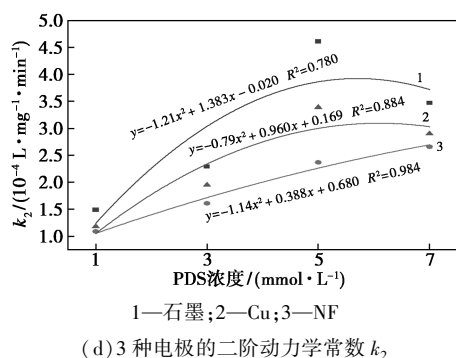
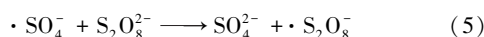
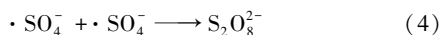


图8 石墨、Cu、NF 体系中 PDS 初始浓度对 TCH 降解的影响及动力学拟合曲线

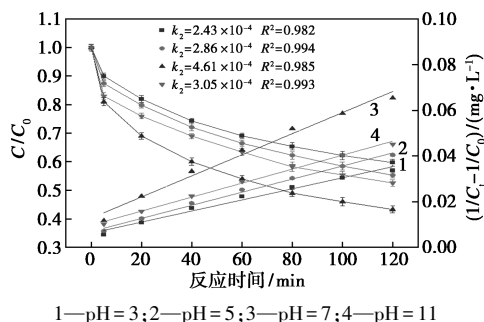
注: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, 电流密度为 20 mA/cm², pH=7。

由图 8 可知, 随着 PDS 浓度从 1 mmol/L 增加至 5 mmol/L, 石墨、Cu、NF 3 种阴极电活化体系对 TCH 的降解率都呈现上升趋势, 说明在一定范围内随着 PDS 浓度的增加, 产生的活性物质也同时增加, 促进了 TCH 的降解。而 PDS 浓度继续增加至 7 mmol/L 时, 体系内 TCH 降解率无明显增加, 主要原因是随着 PDS 的增加, 大量产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 之间会发生猝灭反应[见式(4)], 同时过量的 PDS 也会消耗 $\cdot\text{SO}_4^-$ [见式(5)]^[24], 与 TCH 形成竞争, 阻碍了 TCH 的降解。

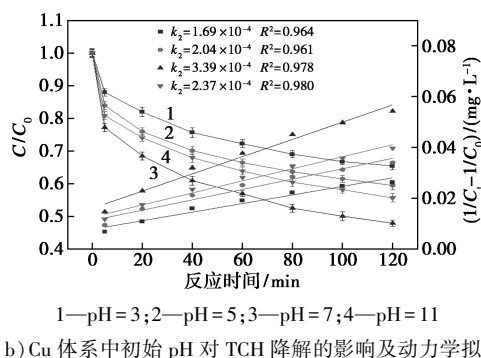


2.3.3 初始 pH 的影响

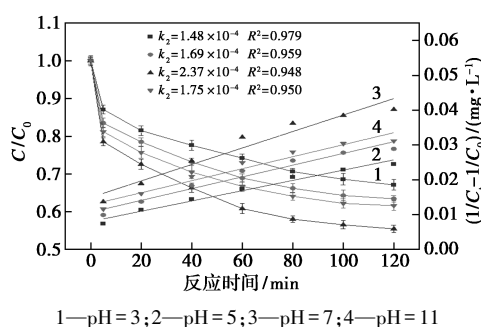
石墨、Cu、NF 体系中初始 pH 对 TCH 降解的影响及动力学拟合曲线如图 9 所示。由图 9 可知, 不同初始 pH 条件下, 3 种阴极电活化的 TCH 降解率和 k_2 值都在 pH=7 时达到了最大值, 表明偏中性环境中更适合阴极活化 PDS。主要原因是由于酸性条件下, H^+ 浓度较大, 阴极容易发生析氢副反应, 与 PDS 竞争电子, 从而导致产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 减少, 致使 TCH 的降解率降低; 而在碱性条件下 $\cdot\text{SO}_4^-$ 更易转化为 $\cdot\text{OH}$, 如式(6)、式(7)所示, 而 $\cdot\text{OH}$ ($< 1 \mu\text{s}$) 比



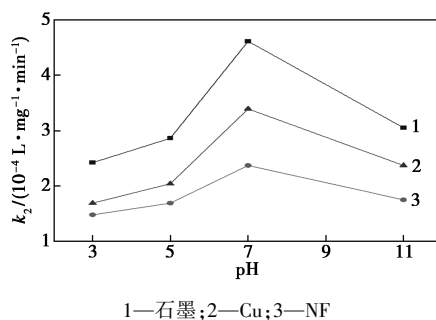
(a) 石墨体系中初始 pH 对 TCH 降解的影响及动力学拟合



(b) Cu 体系中初始 pH 对 TCH 降解的影响及动力学拟合



(c) NF 体系中初始 pH 对 TCH 降解的影响及动力学拟合

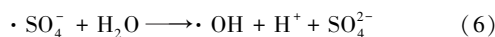


(d) 3 种电极的二阶动力学常数 k_2

图 9 石墨、Cu、NF 体系中初始 pH 对 TCH 降解的影响及动力学拟合曲线

注: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, 电流密度为 20 mA/cm², PDS 初始浓度 5 mmol/L。

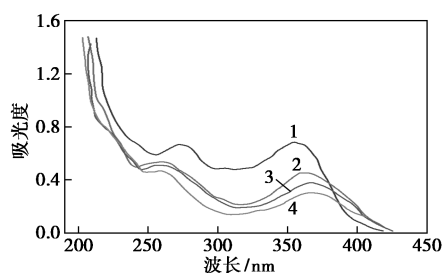
$\cdot\text{SO}_4^-$ (10 ~ 30 μs) 寿命短, 反应活性更低, 导致对 TCH 的降解效率变低。



2.4 TCH 降解研究

为了探究在阴极电活化 PDS 降解过程中 TCH 的变化情况, 分别检测了各阴极在最佳条件下的紫外光谱, 结果如图 10 所示。最佳条件下 120 min 后 3 种阴极的矿化情况如表 1 所示。

由图 10 可知, TCH 在 277 nm 和 358 nm 附近有 2 个明显的吸收带。降解 120 min 后, 2 个代表特征官能团的吸收带同步降低且偏移, 但没有新的峰出现。说明降解过程中 TCH 中的特征官能团可被体



1—初始样品;2—NF 阴极;3—Cu 阴极;4—石墨阴极

图 10 初始和最佳条件下降解 120 min 后 3 种阴极的紫外光谱

表 1 最佳条件下 120 min 后 3 种阴极的矿化情况

阴极材质	石墨	NF	Cu
TOC 去除率/%	14.2	10.3	12.1

系内的活性物质破坏,发生形态和结构改变,并生成与 TCH 结构类似的中间产物,这些中间产物有利于进一步降解矿化。由表 1 可知,石墨、NF、Cu 3 种阴极电活化体系中的矿化度分别为 14.2%、10.3% 和 12.1%,表明在降解过程中,TCH 可被降解为中间产物后被矿化为 CO_2 和 H_2O 。

3 结论

在分槽反应器中研究了石墨、Cu 和 NF 3 种不同阴极电活化 PDS 降解 TCH 的情况,主要结论为:

(1) PDS 可以在阴极被活化产生活性物质,促进 TCH 的降解,TCH 的降解符合伪二阶动力学。降解最佳条件为:电流密度为 20 mA/cm^2 、初始 $\text{pH} = 7$ 、PDS 初始浓度为 5 mmol/L 。电化学阻抗结果表明,阴极材质的电荷传递能力强弱不同是造成这种差异的主因。

(2) H^* 猝灭实验和 CV 曲线分析表明,PDS 在阴极上的活化主要是通过电极表面直接活化。TCH 在降解时,特征官能团优先被破坏,产生小分子中间产物,之后被降解为 CO_2 和 H_2O ,自由基猝灭实验表明,在去除 TCH 的过程中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 都起到了重要作用,其中 $\cdot\text{OH}$ 发挥了主要作用。

参考文献

[1] Ji Y, Shi Y, Wei D, *et al.* Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution-ScienceDirect[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298 (225): 225-233.

[2] Daghri R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11 (3): 209-

227.

- [3] Zhou L J, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China[J]. Environmental Pollution, 2011, 159 (7): 1877-1885.
- [4] Wang P, He Y L, Huang C H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine[J]. Water Research, 2010, 45 (4): 1838-1846.
- [5] Wan Y, Jia A, Zhu Z, *et al.* Transformation of tetracycline during chloramination: Kinetics, products and pathways[J]. Chemosphere, 2013, 90 (4): 1427-1434.
- [6] Zhong Q F, Lin Q, Huang R L, *et al.* Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122608.
- [7] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical, 2009, 17 (3): 1027-1284.
- [8] Zhu J, Hii K K, Hellgardt K. Toward a green generation of oxidant on demand: Practical electro-synthesis of ammonium persulfate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4 (4): 2027-2036.
- [9] Pan Y W, Zhang Y, Zhou M H, *et al.* Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe^0 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 908-918.
- [10] Zhepei G, Weiming C, Qibin L, *et al.* Degradation of recalcitrant organics in landfill concentrated leachate by a microwave-activated peroxydisulfate process[J]. RSC Advances, 2018, 8 (57): 32461-32469.
- [11] Norzaee S, Taghavi M, Djahed B, *et al.* Degradation of Penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 215: 316-323.
- [12] Chung T V, Anh T Q, Phung D Q. Degradation of nitrobenzene by persulfate activated with zero-valent Iron [J]. Asian Journal of Chemistry: An International Quarterly Research Journal of Chemistry, 2012, 24 (3): 1371-1374.
- [13] Song H R, Yan L X, Jiang J, *et al.* Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? [J]. Water Research, 2018, 128: 393-401.
- [14] Chen W S, Huang C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate[J]. Chemosphere, 2015, 125: 175-181.
- [15] Cai J J, Zhou M H, Zhang Q Z, *et al.* The radical and non-radical oxidation mechanism of electrochemically activated persulfate process on different cathodes in divided and undivided cell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125804.
- [16] Liu J L, Zhong S, Song Y P, *et al.* Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 809: 74-79.
- [17] Liang C, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73 (9): 1540-1543.

(下转第 162 页)

方式,将尺寸较小的反应物前驱体分布在 ND 表面后,反应产生需要的金属盐再进行掺杂,成功地将 Fe、N 杂原子掺杂在 ND 表面,形成了以纳米金刚石为核心及 Fe/C、N/C、Fe-N/C 等结构为壳的核壳结构,其 10~40 nm 范围内稳定的介孔结构有效提高了催化剂的性能。无毒无害且环境友好的 Fe-NND 催化剂性能近似商用铂碳催化剂,且在电流密度、催化剂的稳定性与电池比容量等方面有所超越。

纳米金刚石材料有着极强的导热性,微波反应可迅速由内及外地达到设计温度,利用该方法可以进一步设计开拓更多的反应掺杂更丰富的杂原子,弥补材料的缺陷,进一步改善催化剂的性能。

参考文献

- [1] Pan J, Xu Y Y, Yang H, *et al.* Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries [J]. *Advanced Science*, 2018, 5 (4): 1700691.
- [2] Fu J, Liang R, Liu G, *et al.* Recent progress in electrically rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (31): 1805230.
- [3] Zhao C X, Liu J N, Li B Q, *et al.* Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (36): 2003619.
- [4] Zhou T, Zhang N, Wu C, *et al.* Surface/interface nanoengineering for rechargeable znair batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 (4): 1132-1153.
- [5] Hu C, Dai L. Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (7): 1804672.
- [6] Cao L, Zhou X, Li Z, Su K, *et al.* Nitrogen and fluorine hybridization state tuning in hierarchical honeycomb-like carbon nanofibers for optimized electrocatalytic ORR in alkaline and acidic electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 413: 376-383.
- [7] Huang D, Luo Y, Li S, *et al.* Hybrid of Fe@Fe₃O₄ core-shell nanoparticle and iron-nitrogen-doped carbon material as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 933-939.
- [8] He X, Tian Y, Huang Z, *et al.* Engineering the electronic states of Ni₃FeN via zinc ion regulation for promoting oxygen electrocatalysis in rechargeable zn-air natteries [J]. *Journal of Materials Chemistry* A, 2021, 9 (4): 2301-2307.
- [9] Fu X, Li N, Ren B, *et al.* Tailoring FeN₄ sites with edge enrichment for boosted oxygen reduction performance in proton exchange, membrane fuel cell [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9 (11): 1803737.
- [10] Peng H, Mo Z, Liao S, *et al.* High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1765.
- [11] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, *et al.* Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124 (46): 6021-6028.
- [12] 刘晓旭. 掺杂碳基过渡金属复合电催化剂的合成与性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
- [13] 宋艳鹏. 纳米金刚石/石墨烯复合材料的制备及电极应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [14] 翟朝峰. 金刚石/石墨复合纳米薄膜制备及电化学传感研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [15] Tao L, Huang B L, Jin F D, *et al.* Atomic PdAu interlayer sandwiched into Pd/Pt core/shell nanowires achieves suprastable oxygen reduction catalysis [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (9): 11570-11578.
- [16] Tzeng Y, Yeh S, Fang W C, *et al.* Nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond and multi-layer-graphene-like hybrid carbon films [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (1): 1193-1197.
- [17] Xue Y, Wang Y, Pan Z. Metal-organic frameworks derived cobalt encapsulated in porous nitrogen-doped carbon nanostructure towards highly efficient and durable oxygen reduction reaction electrocatalysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227747.
- [18] Bo X, Li M, Han C, *et al.* Noble metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction based on iron and nitrogen-doped porous graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (3): 1058-1067.
- [19] Cui X, Li Y, Bachmann S, *et al.* Synthesis and characterization of iron-nitrogen-doped graphene/core-shell catalysts: Efficient oxidative dehydrogenation of N-heterocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (33): 10652-10658.
- [20] Fu S, Zhu C, Li H, *et al.* One-step synthesis of cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their catalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (24): 12718-12722.
- [21] 周银, 侯朝霞, 王少洪, 等. 石墨烯的制备方法及其发展应用概述 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35 (3): 86-90.
- [22] 王曙光. 金刚石/石墨复合纳米片的外延生长与电化学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018. ■
- [23] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode; Mechanism exploration from both experimental and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123034.
- [24] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Non-precious Co₃O₄-TiO₂/Ti cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 391-402.
- [25] Zhang W, Tang G, Yan J W, *et al.* The decolorization of methyl orange by persulfate activated with natural vanadium-titanium magnetite [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 144886. ■

(上接第 156 页)

- [18] Chen W S, Jhou Y C, Huang C P. Mineralization of dinitrotoluenes in industrial wastewater by electro-activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 166-172.
- [19] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [20] Rao D D, Dong H Y, Lian L S, *et al.* New mechanistic insights into the transformation of reactive oxidizing species in an ultraviolet/sulfite system under aerobic conditions; Modeling and the impact of Mn(II) [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1 (8): 1785-1795.
- [21] Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol [J]. *Environmental*