

Co/Sb 修饰分子筛粒子电极 用于电催化降解实验研究

于攀^{1,2}, 余健², 谢建军^{1*}

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004;
2. 湖南大学土木工程学院, 湖南长沙 410082)

摘要:为提高分子筛作为粒子电极的电催化降解效率,通过浸渍法将 Co/Sb 负载于 MCM-41 上制备粒子电极降解卡马西平(CBZ)。考察了初始 pH、电压、电解质浓度等因素对 CBZ 降解率的影响,并对羟基自由基进行检测,分析了 CBZ 可能的降解路径。结果表明,当钴和锑体积比为 2:1 时制得的粒子电极电催化效果最优,在初始 pH 为 3、电压为 8 V、电解质浓度为 0.1 mol/L、粒子质量浓度为 0.2 g/L 时,初始浓度为 20 μmol/L 的 CBZ 在 120 min 内降解率能达到 100%,与二维电极相比其降解效率提高大约 23%。CBZ 的三维电催化降解反应符合拟一级动力学模型。

关键词:粒子电极;降解效率;卡马西平;分子筛

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0208-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.037

Preparation of Co/Sb modified molecular sieve particle electrode for electrocatalytic degradation

YU Pan^{1,2}, YU Jian², XIE Jian-jun^{1*}

(1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to improve the electrocatalytic degradation efficiency of molecular sieve as particle electrode, Co/Sb is doped and loaded on MCM-41 molecular sieve by impregnation method to prepare particle electrode for the degradation of carbamazepine. The effects of initial pH, voltage and electrolyte concentration on the degradation efficiency of carbamazepine are investigated, hydroxyl radicals are detected, and the possible degradation path is analyzed. The results show that the particle electrode prepared under a cobalt to antimony molar ratio of 2:1 exhibits the best electrocatalytic effect, over which the degradation efficiency of carbamazepine reaches 100% within 120 min when the initial pH is 3, the voltage is 8 V, the electrolyte concentration is 0.1 mol·L⁻¹, the dosage of particles is 0.2 g·L⁻¹, and the initial concentration of carbamazepine is 20 μmol·L⁻¹. The degradation efficiency is about 23% higher than that over two-dimensional electrode. The three-dimensional electrocatalytic degradation of carbamazepine accords with the pseudo first-order dynamic model.

Key words: particle electrode; degradation rate; carbamazepine; molecular sieve

药品和个人护理品(PPCPs)是一种新兴污染物。抗生素是 PPCPs 污染物的一种,其在环境中出现会使抗生素耐药基因增加,威胁人类的身体健康^[1]。抗生素卡马西平(CBZ)具有易聚集、难降解、持久性强的特点,在地下水和地表水中逐渐被检测到。Heberer 在地下水、地表水和饮用水中都检测到了 CBZ 的存在,有的质量浓度甚至达到 6.3 g/L。因此,降解 CBZ 可减轻对水环境和人身体健康的危害^[2-3]。

常见的 PPCPs 处理方法有生物法^[4]、吸附法^[2]、高级氧化法等^[5-6]。三维粒子电极电催化体系在分解有机酸、新兴污染物、染料和炼油废水等难降解污染物方面效果显著^[7-8]。相比传统的二维电极,粒子电极的存在增加了反应面积,加快了传质效

率,提高污染物降解效率^[9]。Yu 等^[10]以 Fe/C 作粒子电极处理垃圾渗滤液,最佳条件下,COD 去除率为 72.9%,氨氮去除率为 99.9%,渗滤液变为清澈透明。三维粒子电极凭借无二次污染、操作简便、环境友好等优点成为当今研究热点^[11]。

粒子电极是三维电催化的核心,其材料的选择影响有机物的降解。李越焯^[12]用 ZSM-5 作载体负载过渡金属 Fe 制得粒子电极处理有机氯农药,最佳条件下林丹的降解率可达到 99%。高虎飞等^[13]制备了 5% ZnO/xCo-MCM-41 催化剂,异戊醛的选择性可提高 28.3%。介孔材料为孔径 2~50 nm 的多孔材料,具有比表面积较大、孔道结构规则有序和孔径连续可调,多应用在催化领域。目前介孔材料研究多数集中于负载金属元素提高催化活性,Sb 是目

收稿日期:2022-02-22;修回日期:2022-11-06

作者简介:于攀(1995-),女,硕士研究生,主要从事功能与环境材料、水处理技术研究,1051775998@qq.com;谢建军(1964-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事功能高分子材料、聚合反应工程、环境工程材料研究,通讯联系人,xiejianjun12@sina.com。

前研究最为广泛的掺杂元素,Co 是研究发现过渡金属中电催化活性最高的元素,将两者结合起来对有机污染物的降解反应极为有利^[14]。Sun 等^[1]制备 Ti-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极并处理土霉素(OTC),最优条件下 OTC 的去除率为 92%,总有机氮去除率为 41%。王渊源等^[15]构建碳化三聚氰胺泡沫负载 Co_3O_4 催化剂,活化过硫酸氢钾(PMS)降解 RhB,30 min 降解率已达到 98%。但国内外对粒子电极的研究都存在稳定性不强、对新兴污染物研究不足、机理不明确等缺点。因此,笔者用浸渍法制备粒子电极 Co-Sb/MCM-41 并探究其对 CBZ 的降解率。优化了 pH、电压、电解质浓度、粒子电极投加量等实验条件,并探讨 CBZ 可能的降解机理。

1 材料与方法

1.1 材料

MCM-41,工业级,分子筛催化化工经营部;三氯化铈,分析纯(AR),上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;无水乙醇、卡马西平、无水硫酸钠、硫酸,均为分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;六水合氯化钴,分析纯(AR),天津市致远化学试剂有限公司生产。

1.2 粒子电极 Co-Sb/MCM-41 的制备

首先单独负载氧化钴,按照 10%、30%、50% 取氯化钴溶于无水乙醇,加入分子筛超声后搅拌 12 h,过滤干燥焙烧,选出氧化钴最佳负载量,硝酸钴和三氯化铈按照 6:1、2:1、1:1(体积比)的比例一起溶于无水乙醇,加入分子筛,搅拌、过滤、干燥、焙烧,即可得到不同体积比的粒子电极 Co-Sb/MCM-41。

1.3 粒子电极降解 CBZ 实验

以 250 mL(5 cm×5 cm×10 cm)的杯子为电催化反应容器,阳极采用 DSA(钨钛)电极板(4.5 cm×10 cm×0.1 cm),阴极采用石墨板(4.5 cm×10 cm×0.1 cm),阳极和阴极分别与直流稳压电源的正负极相连,Co-Sb/MCM-41 作为粒子电极,实验全程磁力搅拌,以保证反应物浓度均匀。利用无水硫酸钠为电解质,用 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 和 0.1 mol/L 的 NaOH 调节反应体系 pH,考察初始 pH、电压、电解质浓度、粒子质量浓度、初始浓度在 120 min 内对 20 $\mu\text{mol/L}$ 的 CBZ 降解率的影响,样品过 0.45 μm 滤膜后进行检测。以上降解实验平行做 2 组。

1.4 水质分析方法

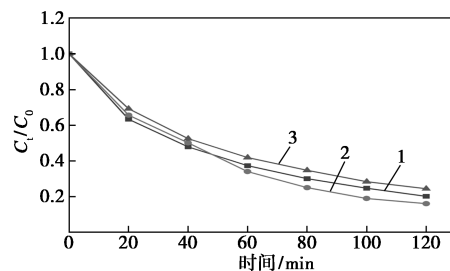
CBZ 溶液浓度通过高效液相色谱仪(HPLC)进行测定,采用 AthenaC18 色谱柱(250 nm×4.6 mm×

5 μm),流动相为甲醇:含 0.1% 甲酸的水溶液的体积比为 60:40,检测波长为 286 nm,流速为 1.0 mL/min,进样量为 100 μL ,柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

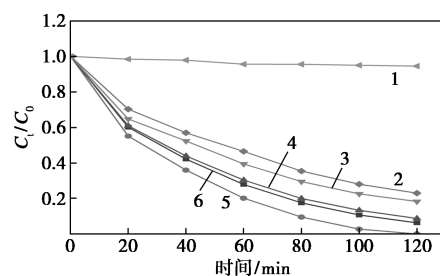
2.1 不同体积比金属元素的粒子电极对 CBZ 降解的影响

不同 Co/Sb 摩尔比对 CBZ 的降解率的影响如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,钴的负载量为 30% 时, CBZ 降解率大约在 83% 左右。由图 1(b)可知,Co/Sb 摩尔比为 2:1 时 CBZ 降解率最高,60 min 时已高出二维电极 26% 左右。而粒子电极纯吸附 120 min 对 CBZ 的降解率不到 10%。邵一敏等用 Ni 改性分子筛对甲基蓝的吸附量是空白 MCM-41 的 7.1 倍,这与本文中对分子筛改性结果一致^[16-17]。采用 Co/Sb 摩尔比(2:1)修饰 MCM-41 作为粒子电极去除 CBZ 的研究记作 Co-Sb/MCM-41。



1—10% Co-MCM-41;2—30% Co-MCM-41;3—50% Co-MCM-41

(a) 不同摩尔比 Co 的 CBZ 降解率



1—吸附;2—ZD;3—MCM-41;4—Co-Sb/MCM-41(1:1);
5—Co-Sb/MCM-41(2:1);6—Co-Sb/MCM-41(6:1)

(b) 不同摩尔比粒子电极对 CBZ 的降解率

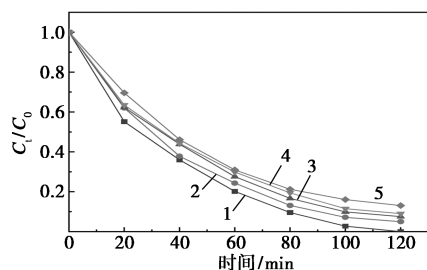
图 1 不同 Co/Sb 摩尔比对 CBZ 的降解率的影响

2.2 三维粒子电极降解 CBZ 的影响因素

2.2.1 初始 pH

pH 对 CBZ 降解率的影响如图 2 所示。由图 2 中可得,pH=3 时效果最好,因为溶液 pH 不仅影响有机物降解和活性组分形成,也影响其氧化电位^[8]。当 pH 由 3 增至 11,降解率由 100% 降到 86.97%,表明在酸性环境中更利于 CBZ 的降解。因为酸性条件下利于抑制电极表面生成聚合物膜,

而强碱条件下,粒子电极的析氧电位比酸性条件下高,析氧析氢副反应加剧, H^+ 的减少使电极反应无法生成 H_2O_2 ,从而无法进一步生成 $\cdot OH$ 。此外,pH 升高也会对 $\cdot OH$ 氧化能力产生影响^[18]。综合考虑,选 pH=3 保证催化效果。

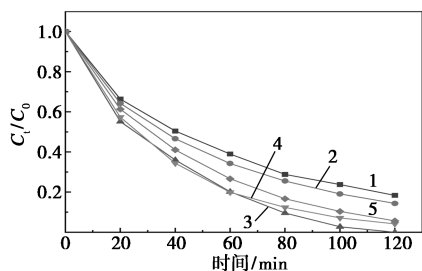


1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图 2 初始 pH 对降解 CBZ 的影响

2.2.2 槽电压

槽电压对 CBZ 降解率的影响如图 3 所示。外加电压是电解的原始动力,为使粒子电极复极化,电极之间施加的电压需足够高,同时又要避免副反应的发生,低于水的分解电压^[4]。从图 3 中可看出,当电压从 4 V 增加到 8 V,CBZ 降解率由 81.65% 升到 100%,因为反应的推力增加和电流密度增大,越来越多的粒子电极被极化, $\cdot OH$ 的生成量持续增加^[19]。但若电压持续升高,CBZ 的降解率不升反降,主要原因是电压过高导致副反应加剧、电耗增加^[11]。因此综合考虑,槽电压选 8 V 最合适。



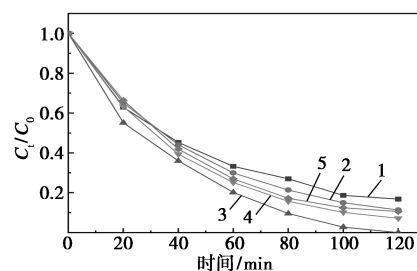
1—4 V;2—6 V;3—8 V;4—10 V;5—12 V

图 3 不同槽电压对降解 CBZ 的影响

2.2.3 电解质浓度

为提高 CBZ 废水的导电性,通常会加入一定浓度的电解质溶液。电解质浓度对 CBZ 降解率的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出, Na_2SO_4 浓度小于 0.1 mol/L 时,降解率逐渐增加, Na_2SO_4 浓度为 0.1 mol/L 时达到最大。这是因为电解质的添加增加了溶液导电性,加快了传质速率,使 CBZ 与 $\cdot OH$ 碰撞次数增加,从而降解率逐渐增大。但电解质浓度持续增加到 0.2 mol/L 时,降解率不增反减,原因

在于电解质浓度为 0.1 mol/L 时再增大会导致副反应增加,即反应总电流不变的前提下,旁路电流和短路电流会增大,而有效电流减少^[15]。同时过多 Na_2SO_4 溶液产生大量 SO_4^{2-} 吸附于阳极板表面,阻碍了阳极板直接氧化^[20]。因此最合适的 Na_2SO_4 浓度为 0.1 mol/L。

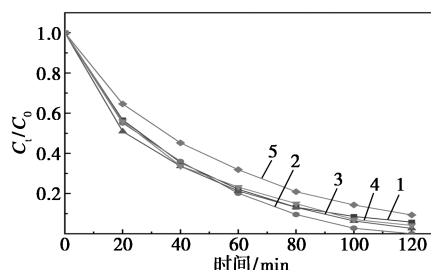


1—0.01 mol/L;2—0.05 mol/L;3—0.15 mol/L;
4—0.15 mol/L;5—0.2 mol/L

图 4 电解质浓度对降解 CBZ 的影响

2.2.4 粒子质量浓度

粒子电极作为三维电极的第三电极,缩短了传质距离,提高了反应效率^[21]。粒子投加量对 CBZ 降解率的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当粒子质量浓度由 0.05 g/L 增加到 0.2 g/L,CBZ 降解率由 94.22% 增加到 100%。原因在于投加粒子电极产生电催化氧化作用,电催化反应过程中活性中心的数量大大增加^[22]。但继续增加质量浓度至 0.8 g/L 时降解率却开始下降,这与徐斌^[23]的实验结果一致:虽然粒子电极填充量一直增加,但起作用的复极化粒子电极数量不再增加,过多的粒子电极反而产生了集聚,致使短路电流增大,副反应增加,阻碍了有机物附着和分解。因此最优质量浓度为 0.2 g/L。



1—0.05 g/L;2—0.2 g/L;3—0.4 g/L;4—0.6 g/L;5—0.8 g/L

图 5 颗粒质量浓度对降解 CBZ 的影响

2.2.5 CBZ 初始浓度

在其他条件固定时,考察 CBZ 初始浓度对 CBZ 降解率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,初始浓度从 5 $\mu mol/L$ 增加到 20 $\mu mol/L$,CBZ 降

解率从 93% 增加到 100%; 初始浓度持续增加, CBZ 降解率开始下降。原因是三维电催化氧化技术产生的 $\cdot\text{OH}$ 量是恒定的, 当 CBZ 浓度很低时, 催化剂表面的活性中心没有得到充分利用, 将 CBZ 溶液初始浓度增加到低浓度范围将为 CBZ 分子在催化剂上的吸附提供驱动力; CBZ 浓度过度增加将导致溶液中受污染基质数量增加, 而降解过程中产生的副产物会限制污染物的进一步去除, 导致降解率降低^[24-25]。因此, 初始浓度过高过低都不好。

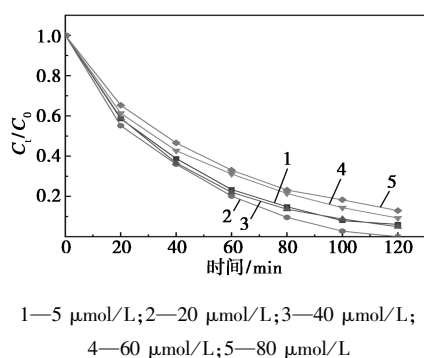


图6 初始溶液浓度对降解CBZ的影响

2.3 粒子电极的稳定性

在三维电极中, 电极失活和活性组分损失是一个关键问题。颗粒电极的回收性能如表1所示。从表1可知, 随着使用次数增加, CBZ 降解率逐渐降低。首先 MCM-41 中负载的催化活性组分会丢失; 另一方面, 电催化氧化产物在长期降解过程中会覆盖粒子电极表面的活性中心, 堵塞孔隙, 电催化性能降低^[26]。材料重复 10 次 CBZ 降解率仅从 99.46% 降至 91.69%, 表明该颗粒电极重复使用性能良好、催化性能稳定。

表1 颗粒电极的回收性能

次数	0	2	4	6	8	10
降解率/%	100	99.46	97.63	94.62	92.41	89.69

2.4 Co-Sb/MCM-41 粒子电极的表征

2.4.1 SEM 表征

对空白分子筛和负载分子筛进行表面形貌和元素质量分数测试, 结果如图7所示。由图7可知,

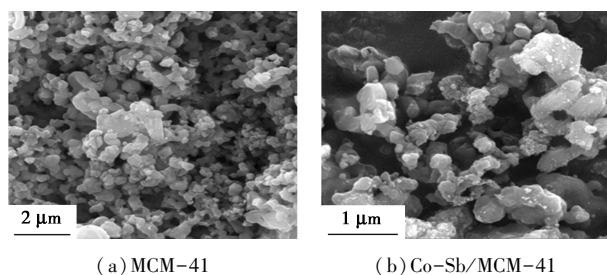


图7 粒子电极 SEM 图

MCM-41 孔道有序排列, 且通过浸渍法负载后其表面形貌并没有明显变化, 说明 Co、Sb 的掺杂不会改变分子筛形貌。这些颗粒分布在分子筛内外表面, 为电催化反应提供较多的活性位点^[6]。

2.4.2 BET 表征

Co-Sb/MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图8所示。由图8(a)可知, Co/Sb 修饰的 MCM-41 的 N_2 吸附-脱附等温曲线为 IV 型等温线, 具有 MCM-41 材料类似均匀圆柱形介孔体系。中压区压力急剧上升, 出现 1 个吸附量的突跃, 产生毛细管凝聚现象。在 2 个等温线中呈现的迟滞是 H1 型, 由圆柱形通道组成的固体颗粒、团聚体 (固结) 或团聚体 (未固结) 的球状颗粒^[27]。

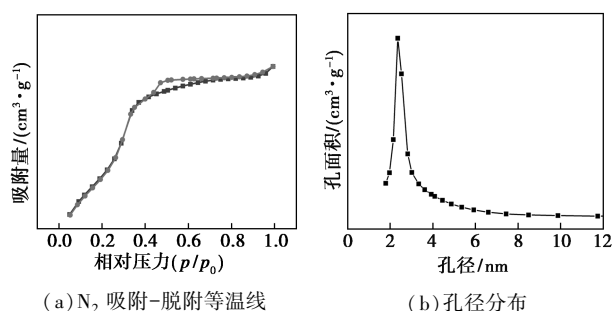


图8 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

由图8(b)中可以看出, 材料的孔径在 3~4 nm 之间, 符合介孔 MCM-41 的孔径范围。此外, Co 和 Sb 的掺杂使 MCM-41 的孔径由 3.6 nm 减至 3.2 nm, 表面积由 1 013.7 m^2/g 变为 968.7 m^2/g 。

2.4.3 XRD 表征

负载后的分子筛与空白分子筛 XRD 图谱如图9所示。由图9可知, MCM-41 在 2.19°、3.80° 和 4.39° 出现了 (100)、(110)、(200) 3 个晶面的衍射峰, 孔道结构高度有序, 为典型六方相结构^[12,28]。Co、Sb 掺杂后, 3 个晶面的衍射峰强度虽有所减弱, 但仍保持 3 个特征峰, 说明过渡金属加入并没有改变分子筛的骨架结构, 仍具有较好的六方结构。

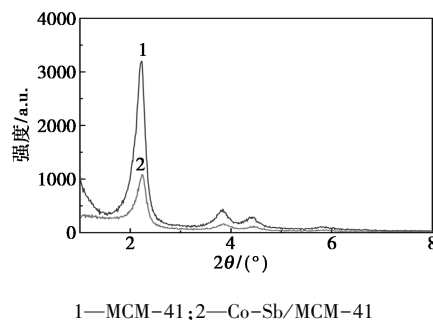
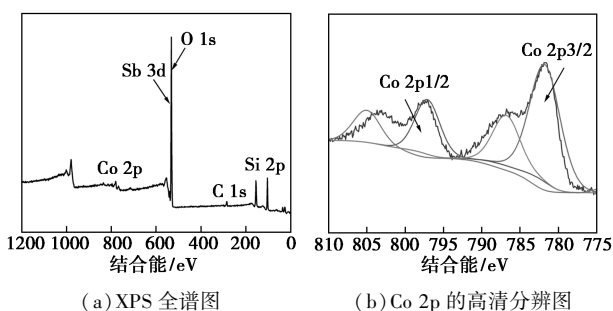


图9 粒子电极的小角 XRD 谱图

2.4.4 XPS 表征

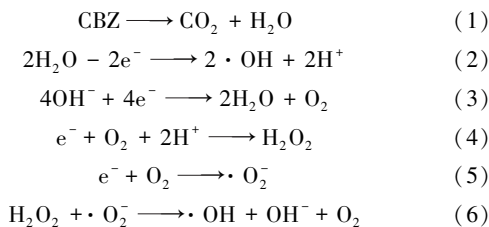
Co/Sb 修饰的分子筛 XPS 全谱图和及 Co 2p 和 Sb 3d 高分辨谱图如图 10 所示。从图 10(b)中可以看出,在 796.4 eV(2p_{1/2})和 780.6 eV(2p_{3/2})处出现 2 个特征峰,并在 802.9 eV 和 785.7 eV 处存在 2 个卫星峰,表明有 Co²⁺ 存在^[14,29]。从图 10(c)中可以看出,530.9 eV 和 540.3 eV 处有 2 个特征峰,归属于 Sb₂S₃, 532.0 eV 处的峰归属于 O1s^[30]。结合 SEM 和 XRD 分析结果,进一步证明 Co 和 Sb 成功负载于分子筛。



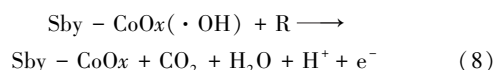
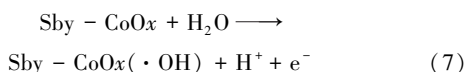
(a) XPS 全谱图 (b) Co 2p 的高分辨图 (c) Sb 3d 的高分辨图
图 10 粒子电极的 XPS 谱图

3 CBZ 降解机制探讨

阳极对 CBZ 的电催化氧化作用存在 3 种方式:直接氧化,见式(1);溶液中的 H₂O 生成·OH 降解 CBZ,见式(2);OH⁻ 电解生成 O₂,在阴极生成 H₂O₂,与·O₂⁻反应生成·OH 降解 CBZ,见式(3)~式(6)。



粒子电极对 CBZ 的电催化氧化中,分子筛负载氧化物 Sby-CoO_x 增加了有机物的接触面积,电催化活性位点增多,·OH 产生更容易。·OH 吸附于表面变成 Sby-CoO_x(·OH) 中间体,有机物(R)被中间体氧化矿化为 CO₂ 和 H₂O,反应式为:



三维电极体系电催化降解 CBZ 的机理如图 11 所示。

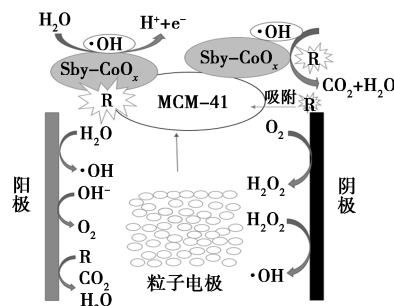


图 11 三维电极体系电催化降解 CBZ 的机理

4 CBZ 降解产物分析

利用高效相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS)检测 CBZ 降解产物,并对 CBZ 降解机理进行研究。将氧化的 CBZ 溶液与原始 CBZ 溶液进行比较,检测到 7 种主要降解产物。在对产物进行初步鉴定后,提出了 CBZ 可能的降解途径,如图 12 所示。

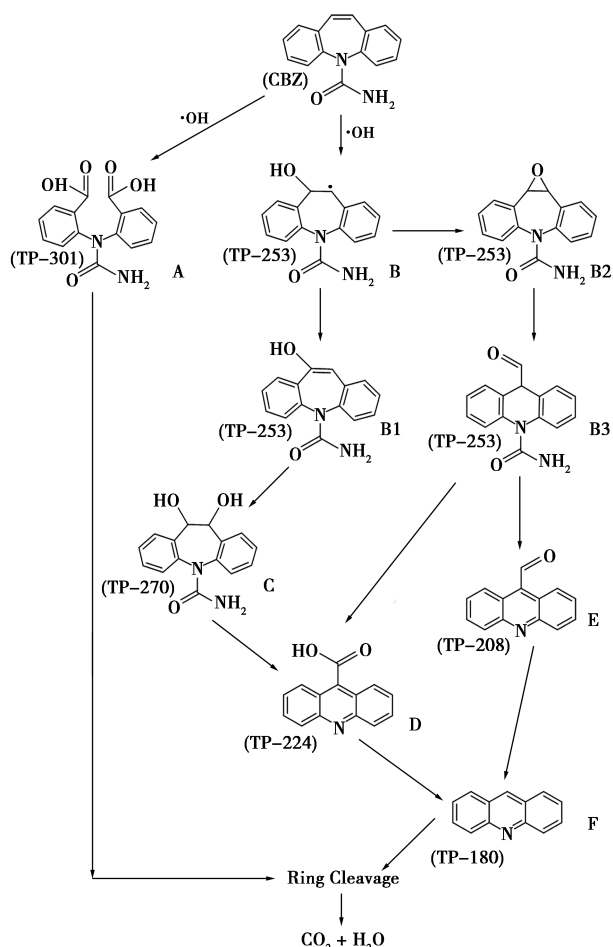
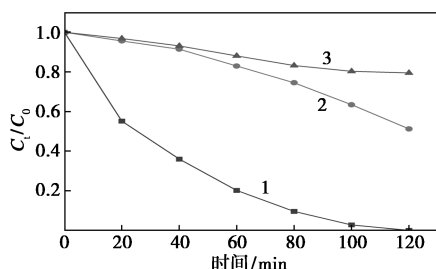


图 12 CBZ 的降解路径

根据提出的 CBZ 降解机理并结合他人研究成果发现,TP-253 是 CBZ 初始降解的主要产物,主要受到羟基的攻击^[31]。首先,CBZ 烯烃双键受到·OH 攻击产生稳定中间体 A 和 B^[32]。B 对应 2 种不同的降解途径,产生 2 种中间体 B1 和 B2^[33]。B1 羟基化生成 C,然后发生羧化反应生成 D,B2 发生环缩生成 B3。B3 存在多种转换路径,一种是 B3 脱去酰胺基之后又受到·OH 攻击,中心杂环上的烯烃双键形成 E;另一种是 B3 在脱酰胺基的同时受到·OH 的作用打开环氧环,形成中间产物 D,二者继续氧化生成 F^[15]。最后,经过氧化和开环反应,中间产物最终降解为 CO₂ 和 H₂O^[34]。

由图 12 可知,有机物降解主要依赖·OH 氧化。叔丁醇易与·OH 反应生成惰性产物,干扰有机物降解,苯醌易于捕获超氧自由基(·O₂⁻)。所以淬灭实验选用叔丁醇(300 mmol/L)和苯醌(30 mmol/L)。

不同淬灭剂对降解 CBZ 的影响如图 13 所示。从图 13 中可以看出,加入淬灭剂 CBZ 降解率受到不同程度的抑制,表明·OH 和·O₂⁻是三维反应器中的关键活性物质。



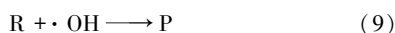
1—原始粒子电极;2—加入叔丁醇的电极;3—加入苯醌的电极

图 13 不同淬灭剂对降解 CBZ 的影响

添加淬灭剂后仍有一定处理效率,归因于阳极表面的直接氧化和系统中产生的其他强氧化自由基的催化降解。

5 CBZ 降解动力学分析

通过淬灭实验得知,·OH 和·O₂⁻是三维反应器中的关键活性物质,CBZ 降解可看成产生的·OH 和·O₂⁻氧化有机分子(R)生成氧化产物(P)。



其反应速率分别用 r_1 、 r_2 表示,总反应速率用 r 表示:

$$r_1 = k_1 [R] [\cdot OH] \quad (11)$$

$$r_2 = K_2 [R] [\cdot O_2^-] \quad (12)$$

$$r = r_1 + r_2 = \{K_1 [\cdot OH] + K_2 [\cdot O_2^-]\} [R] \quad (13)$$

其中, K 为反应速率常数, $K = K_1 [\cdot OH] + K_2 [\cdot O_2^-]$,反应过程中·OH 和·O₂⁻反应速度快,可假设处于假稳定态, $r = -d[R]/dt$,式(5)可写成:

$$(-d[R])/dt = k[R] \quad (14)$$

三维粒子电极处理 CBZ 降解可用假一级反应动力学表示:

$$\ln(C_0/C_t) = Kt \quad (15)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为有机物初始浓度和 t 时刻的浓度; t 为反应时间; K 为拟一级反应动力学常数(min^{-1})。将不同初始浓度 CBZ 降解结果与拟一级动力学进行拟合,结果如表 2 所示,不同初始浓度下 CBZ 降解与拟一级反应存在较好的线性关系,相关系数均在 0.98 以上。因此,三维粒子电极电催化反应符合拟一级反应,反应动力学方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.033t - 0.2131$,反应动力学常数为 0.033 min^{-1} 。

表 2 不同初始浓度下 CBZ 降解反应的动力学特征

初始浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	拟合动力学方程	降解速率 常数/ min^{-1}	相关系数 R^2
5	$\ln(C_0/C_t) = 0.0246t + 0.0125$	0.0246	0.98083
20	$\ln(C_0/C_t) = 0.033t - 0.2131$	0.0330	0.98567
40	$\ln(C_0/C_t) = 0.0253t - 0.0003$	0.0253	0.99716
60	$\ln(C_0/C_t) = 0.0184t + 0.0936$	0.0184	0.99671
80	$\ln(C_0/C_t) = 0.0162t + 0.09751$	0.0162	0.99522

6 结论

(1) 制备的 Co-Sb/MCM-41 作为粒子电极,通过 SEM、XRD、XPS、BET 等表征方法分析并证实氧化钴和铈成功负载。当 Co/Sb 体积比为 2:1 时,粒子电极具有最佳的电催化效果。

(2) 在初始 pH 为 3、电压为 8 V、电解液浓度为 0.1 mol/L、颗粒质量浓度为 0.2 g/L 的条件下,初始浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的 CBZ 在 120 min 内降解效率达到 100%。比二维电极降解效率高约 23%。

(3) 通过液相色谱检测分析,以 Co/Sb 修饰的 MCM-41 为粒子电极降解 CBZ 得到 7 种产物。降解转化的机理是羟基化反应和酰胺基的断裂。

参考文献

- [1] Sun W, Sun Y, Shah K J, et al. Electrochemical degradation of oxytetra-cycline by Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional electrodes[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 241: 22-31.
- [2] Li E, Liao L B, Lv G C, et al. The interactions between three typical PPCPs and LDH[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 16-25.
- [3] Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from munic-

- ipal sewage to drinking water[J]. *Journal of Hydrology*, 2002, 266(3): 175-189.
- [4] Juan P A V, Janneth A C V, Carlos A R V, *et al.* Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: Septic tank-up flow anaerobic filter[J]. *Ingeniería e Investigación*, 2016, 36(1): 70-78.
- [5] Bu L J, Zhou S Q, Shi Z, *et al.* Degradation of oxcabazepine by UV-activated persulfate oxidation: Kinetics, mechanisms, and pathways[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(3): 2848-2855.
- [6] Sun W Q, Sun Y J, Shah K J, *et al.* Electrocatalytic oxidation of tetracycline by Bi-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional particle electrode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 370: 24-32.
- [7] Ji J, Li X Y, Xu J, *et al.* Zn-Fe-rich granular sludge carbon (GSC) for enhanced electrocatalytic removal of bisphenol A (BPA) and Rhodamine B (RhB) in a continuous-flow three-dimensional electrode reactor (3DER) [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 587-596.
- [8] Zhang W W, Ye W J, Hu X X, *et al.* Electrocatalytic degradation of humic acid using particle electrodes of activated carbon loaded with metallic cobalt[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128200.
- [9] Sun Z M, Yuan M W, Lin L, *et al.* Needle grass-like cobalt hydrogen phosphate on Ni foam as an effective and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2019, 55(65): 9729-9732.
- [10] Yu D, Cui J, Li X, *et al.* Electrochemical treatment of organic pollutants in landfill leachate using a three-dimensional electrode system[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125438.
- [11] Amdeha E, Mohamed R S, Dhmees A S. Sonochemical assisted preparation of ZnS-ZnO/MCM-41 based on blast furnace slag and electric arc furnace dust for Cr(VI) photoreduction[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 23014-23027.
- [12] 李越焯. Fe-ZSM-5 型三维粒子电极电解有机氯农药的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- [13] 高虎飞, 赵彬侠, 刘卫娟, 等. Co 掺杂 ZnO/MCM-41 分子筛的制备及对异戊醇的催化氧化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(7): 1723-1730.
- [14] 余健, 程俊杰, 任文辉. Fe/Co 氧化物修饰石墨毡阴极电 Fenton 法降解卡马西平研究[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(6): 2365-2374.
- [15] Sun Z M, Yuan M W, Lin L, *et al.* Needle grass-like cobalt hydrogen phosphate on Ni foam as an effective and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2019, 55(65): 9729-9732.
- [16] 刘勇, 崔乐乐, 王嘉诚, 等. 过渡金属氧化物修饰石墨毡阴极及电催化氧化性能测试[J]. *无机化学学报*, 2016, 32(9): 1552-1558.
- [17] 邵一敏, 孙强强, 张秋云, 等. 镍改性 MCM-41 介孔分子筛对水中甲基蓝的吸附[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3011-3016.
- [18] 许入义, 李孟, 唐建伟, 等. 光电催化氧化体系降解苯胺类污染物的同步耦合反应机制研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(8): 2525-2534.
- [19] Oliveira R, Bento F, Geraldo D. Aromatic hydroxylation reactions by electrogenerated HO radicals: A kinetic study[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 682: 7-13.
- [20] 张显峰. SnO₂/Fe₃O₄ 粒子电极的制备及三维电极体系电催化性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [21] Wang Y, Cui C, Zhang G, *et al.* Electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol on Pd-supported magnetic biochar particle electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118017.
- [22] Jiang B, Zheng J, Qiu S, *et al.* Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 348-368.
- [23] 徐斌, 张书陵, 高月香, 等. 石墨烯三维电极-电 Fenton 系统降解甲基橙[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4385-4394.
- [24] Ojani R, Khanmohammadi A, Raoof J. Photoelectrocatalytic degradation of p-hydroxybenzoic acid at the surface of a titanium/titanium dioxide nanotube array electrode using electrochemical monitoring[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 31: 651-657.
- [25] Zheng Y, Qiu S, Deng F, *et al.* Three-dimensional electro-Fenton system with iron foam as particle electrode for folic acid wastewater pretreatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 463-474.
- [26] 李晓慧. 钢渣粒子三维电极电芬顿法降解染料的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [27] Farias M F, Domingos Y S, Turolla Fernandes G J, *et al.* Effect of acidity in the removal-degradation of benzene in water catalyzed by Co-MCM-41 in medium containing hydrogen peroxide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 258: 33-40.
- [28] 陈秀莹, 谢慧琳, 胡文斌, 等. MCM-41 负载 Pt-Al 催化剂的制备及其表征[J]. *化工学报*, 2018, 69(S1): 72-79.
- [29] Gao T T, Jin Z Y, Liao M, *et al.* A trimetallic V-Co-Fe oxide nanoparticle as an efficient and stable electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(34): 17763-17770.
- [30] Cui M, Wu Z X, Li P, *et al.* Fe doped Sb nanoparticles supported on heteroatoms Co-doped carbon matrix as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline media [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 110: 51-57.
- [31] Tian Y, Fu W, Wang Q, *et al.* High electron transfer rate and efficiency on FeO modified by sulfidation and pre-magnetization for carbamazepine degradation by heterogeneous electro-Fenton in wide pH ranges [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 427: 131694.
- [32] Shahzad A, Rasool K, Nawaz M, *et al.* Heterostructural TiO₂/Ti₃C₂T_x (MXene) for photocatalytic degradation of antiepileptic drug carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 748-755.
- [33] Bo L, He K, Tan N, *et al.* Photocatalytic oxidation of trace carbamazepine in aqueous solution by visible-light-driven ZnIn₂S₄: Performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 190: 259-265.
- [34] Zhang Y, Cui J, Zhang H, *et al.* Facile synthesis of a novel AgIO₃/BiVO₄ photocatalyst with two-step charge separation to enhance visible-light-driven photocatalytic performance for carbamazepine degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119273. ■