

二硫化钼负载泡沫镍铁电极降解水中氟苯尼考的研究

耿凤飞^{1,2}, 崔智杰^{1*}, 王鹏旭³, 徐剑晖¹

(1. 东莞理工学院生态环境与建筑工程学院, 广东 东莞 523808; 2. 沈阳市化工学校, 辽宁 沈阳 110122; 3. 洛阳市栾川县水利局, 河南 洛阳 471599)

摘要:以二硫化钼(MoS_2)为载体,通过水热法负载泡沫镍铁制备 MoS_2 负载泡沫镍铁电极($\text{MoS}_2@ \text{Ni-Fe-Foam}$)并用于降解水中的氟苯尼考(FLO)。利用X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和X-射线光电子能谱仪(XPS)对电极的表面形貌和元素分布进行表征,采用循环伏安法和电化学阻抗谱对其电化学性能进行表征,通过电子顺磁共振检测(EPR)、高效液相色谱-三重四极杆质谱仪、离子色谱及电化学检测研究了不同条件对FLO降解效果的影响,并对降解产物和降解机理进行了分析。结果表明,当FLO质量浓度为 25 mg/L 、电流密度为 30 mA/cm^2 、初始pH为3、 Na_2SO_4 浓度为 30 mmol/L 时对FLO的降解速率最快,降解率达到96%。自由基淬灭实验表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 在降解过程中发挥主要作用,其次是 $^1\text{O}_2$,而 $\cdot\text{OH}$ 的影响较弱。最后,通过三重四极杆质谱仪分析得到4种FLO降解产物,并提出FLO的降解机理。

关键词:二硫化钼;氟苯尼考;电催化;水热法

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)06-0161-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.032

Degradation of florfenicol in water by MoS_2 loaded foam Ni-Fe electrode

GENG Feng-fei^{1,2}, CUI Zhi-jie^{1*}, WANG Peng-xu³, XU Jian-hui¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

2. Shenyang Chemical Industry School, Shenyang 110122, China;

3. Water Conservancy Bureau of Luanchuan County, Luoyang 471599, China)

Abstract: Taking molybdenum disulfide (MoS_2) as a carrier, MoS_2 loaded foam nickel-iron electrode ($\text{MoS}_2@ \text{Ni-Fe-Foam}$) is prepared through the hydrothermal method, and used for the degradation of florfenicol in water. The surface morphology and element distribution of the electrode are characterized by means of X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS), and the electrochemical performance is characterized by means of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The effects of different conditions on the degradation efficiency of florfenicol are studied by using electron paramagnetic resonance detection (EPR), high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer, ion chromatography, and electrochemical detection. The products obtained from degradation and the degradation mechanism are analyzed. It is shown by the results that the degradation rate of florfenicol reaches the fastest, 96% when the mass concentration of florfenicol is $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, current density is $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, initial pH is 3, and Na_2SO_4 concentration is $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. It is indicated by free radical quenching experiments that $\cdot\text{O}_2^-$ plays a major role in the degradation process, followed by $^1\text{O}_2$, while $\cdot\text{OH}$ has a relatively weak influence. Finally, four products obtained from degradation are identified by triple quadrupole mass spectrometer, and the degradation mechanism of florfenicol is proposed.

Key words: molybdenum disulfide; florfenicol; electrocatalysis; hydrothermal method

氟苯尼考(FLO)是一种抗生素类药物,广泛应用于畜牧业中,但其排放进入水体后会造水污染,并产生耐药菌株及其他毒害,进而危害人体健康和生态环境,而且FLO稳定性高、持久性强,属于难降解有机物^[1-2]。目前,对于抗生素的去除方法可以分为物理法、生物法、高级氧化法、高级还原法^[3-6]。Zheng等^[7]合成了氮掺杂生物炭负载FeO和零价铜(CuO)复合材料(Fe/Cu@NBC),在8 h内氟苯尼考

的去除率约为91.4%,其中脱氟率为73.2%,脱氯率为82.1%。Yang等^[8]在泡沫镍上负载纳米Pd颗粒制备Pd@Ni阴极来降解氟苯尼考。对FLO的脱氯效率为99.5%,脱氯速率达 16.58 mg/min 。Liu等^[9]以Ti板为基底,生长出结晶CoP纳米颗粒制备电极,通过还原法对FLO有着优秀的脱卤效果。电芬顿技术在降解抗生素领域也被广泛使用,Jiang等^[10]将石墨烯改性制备了电芬顿催化膜电极用于

收稿日期:2024-02-08;修回日期:2024-04-11

基金项目:广东省企业科技特派员项目(GDKTP2021048000)

作者简介:耿凤飞(1966-),男,本科,高级讲师,研究方向为电催化和3D打印,174937517@qq.com;崔智杰(1999-),男,硕士生,研究方向为电催化和3D打印,通讯联系人,lukecui0520@163.com。

FLO 的降解。其对 FLO 的降解效率远高于电化学过滤和单一过滤的效率。

二硫化钼是一种典型的过渡金属二硫化物,具有丰富的硫活性位点和比表面积大的特点,其独特的物理化学性质使其成为一种具有性能优秀的多功能材料^[11-13]。在催化领域,二硫化钼一般不与金属发生反应,不溶于稀酸和水,具备较好的热稳定性^[14-16],这些特点使其成为催化领域备受关注的热门材料^[17]。Wang 等^[18]利用聚苯胺修饰 MoS₂ 作为助催化剂促进 Fe(III)/Fe(II) 循环,15 min 内 TAP 去除率可达 99%。Sheng 等^[19]在 Mo 的负载下制备 Co 和 N 共掺杂多孔碳,以激活过氧单硫酸根(PMS)降解全氟辛酸(PFOA)。MoS₂ 由于在与 H₂O₂ 和 Fe²⁺/Fe³⁺ 的相互作用中表现出有效的催化活性,使其在电芬顿反应中得到了越来越多的关注^[20]。

泡沫镍铁有着极高的析氧性能,并且自身有着很好的导电性能,往往被用来电解水产生氧气^[21]。Lin 等^[22]采用一步溶剂热法在泡沫镍铁上原位生长自支撑二维金属有机骨架(MOF)纳米片,提高了 OER 性能。因此可以使用泡沫镍铁作为阳极基体为电芬顿体系提供氧气。

MoS₂ 水热合成法是将硫和钼的前驱体按照一定比例放入反应釜中^[23],在高温高压的条件下进行化学反应,从而合成 MoS₂。Li 等^[24]在水热条件下成功制备了改良的 MoS₂/NiSi@SOD 复合材料,两者与镍化硅沸石共掺杂对电极产生协同作用,提高了电极的电导率和催化活性位点。因此,笔者通过水热法制备 MoS₂@Ni-Fe-Foam 复合材料,并对水中 FLO 的高效去除进行了研究。

1 材料与试剂

1.1 材料

泡沫镍铁(纯度 99.5%),昆山绿创电子科技有限公司生产;二硫化钼(纯度 99.5%),上海阿拉丁试剂有限公司生产。

1.2 仪器及试剂

Ultima IV 系列 X-射线衍射仪,日本理学公司生产;FEI Quanta FEG 250 型号扫描电镜-能谱仪,美国 FEI 公司生产;Fisher Scientific K-Alpha Plus 型号 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞公司生产;A200 型号电子顺磁共振检测仪,德国布鲁克公司生产;CHI760E 型电化学工作站;LC-16 型号高效液相色谱,日本岛津株式会社生产;H-Class/XEVO TQD 型号高效液相色谱-三重四极杆质谱仪,美国

沃特世公司生产;Dionex ICS-5000 离子色谱仪,美国赛默飞公司生产。

甲醇(纯度 99.5%)、浓硫酸(纯度 98%)、乙醇(纯度 99.7%)、氢氧化钠(纯度 95%)、硫酸钠(纯度 99%)、叔丁醇(纯度 99.5%)、5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(纯度 97%)、2,2,6,6-四甲基哌啶(纯度 97%)、L-组氨酸(纯度 99%)、对苯醌(纯度 97%)、钼酸铵(纯度 99%)、硫脲(纯度 99%)、氟苯尼考(纯度 99.5%)。

2 实验方法

2.1 MoS₂ 负载泡沫镍铁电极的制备

采用水热法合成 MoS₂ 负载泡沫镍铁电极。将 0.5 g 钼酸钠和 0.8 g 硫脲溶解于 100 mL 蒸馏水中,搅拌 1 h 后加入 2 cm×2 cm 泡沫镍铁片,并转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中。在 210℃ 下水热处理 24 h 之后将所得电极用乙醇和水进行 3 次洗涤,并在 60℃ 的烘箱中干燥 12 h 后冷却备用。

2.2 FLO 降解实验

采用 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极降解 FLO 实验:在聚甲基丙烯酸甲酯反应器中进行电化学降解。电化学降解在直流电源恒电流模式下进行。MoS₂@Ni-Fe-foam 作阳极,2 cm×2 cm 石墨作阴极。总溶液体积为 100 mL。所有电化学降解实验均以 20 mmol/L Na₂SO₄ 为支撑电解质进行。同时在 25、50、100、200 mg/L 质量浓度下研究初始 FLO 质量浓度的影响;在 10、20、30、40 mA/cm² 电流密度下研究外加电流密度的影响;在 pH 为 2.0、3.0、4.0、7.0、8.0 条件下研究初始 pH 的影响;在 10、30、50、70、100 mmol/L 条件下研究电解质浓度的影响。使用 NaOH(1 mmol/L)和 H₂SO₄(1 mmol/L)调节初始 pH。并用磁力搅拌器来增强电化学降解的传质过程,搅拌器转速为 500 r/min。所有实验均在室温(25℃)下进行。

2.3 自由基淬灭实验

在 MoS₂@Ni-Fe-foam 降解 FLO 过程中分别加入过量叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)和组氨酸(L-histidine)淬灭剂,分析反应体系内降解 FLO 的活性物种,研究活性氧物质(ROS)的作用。

3 结果与分析

3.1 SEM 分析

通过扫描电镜研究了负载 MoS₂ 后的表面形貌,结果如图 1 所示。

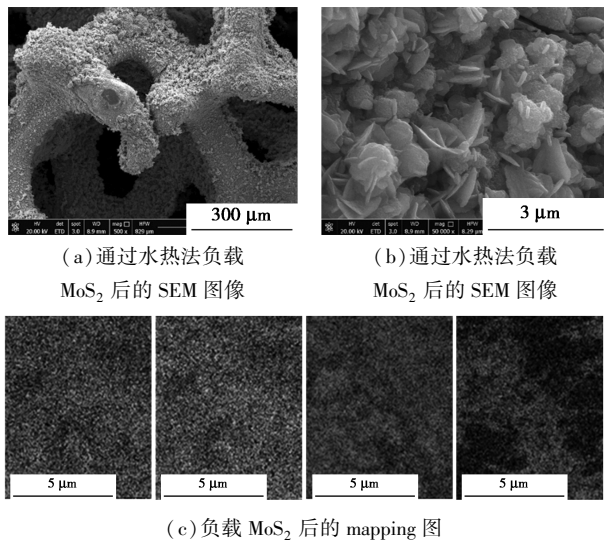
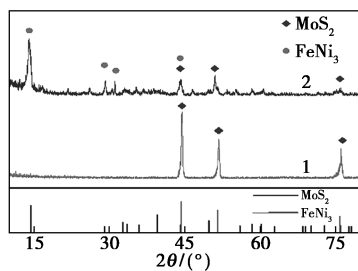


图1 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极的 SEM 图及其 mapping 谱图

从图 1(a) 中可以观察到 Ni-Fe-foam 呈多孔状, 表面负载了一层 MoS₂, 致密的片状 MoS₂ 在 Ni-Fe-foam 表面不规则分布。从图 1(b) 中可以看出, 水热法合成的 MoS₂ 为均匀棒状结构, 长度大约为 5 μm, 紧密沉积在 Ni-Fe-foam 上, 增加了比表面积。从图 1(c) 中可以看出, Mo、S、Fe 和 Ni 元素均匀地分布在 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极表面, 成功地暴露更多的活性位点。说明 MoS₂ 较好负载在 Ni-Fe-foam 表面。

3.2 XRD 分析

Ni-Fe-foam 电极负载 MoS₂ 前后的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—负载 MoS₂ 前; 2—负载 MoS₂ 后

图2 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极负载 MoS₂ 前后的 XRD 图

从图 2 中可以看出, 与纯 Ni-Fe-foam 相比, MoS₂@Ni-Fe-foam 在 13.1、29.2、33.5、44.2、49.15、58.23° 和 61.6° 处增加了明显的特征衍射峰, 分别对应于 (002)、(004)、(100)、(006)、(005)、(110) 和 (008) 的晶体指数^[25], 证明 MoS₂ 负载成功, 也证实了 MoS₂ 为纯六方 2H-MoS₂。衍射峰 (002) 高而尖锐, 证明 MoS₂ 具有良好的层状结构,

而且原始结构和形貌几乎保持不变。

3.3 XPS 分析

通过 XPS 分析了 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极的元素组成, 结果如图 3 所示。

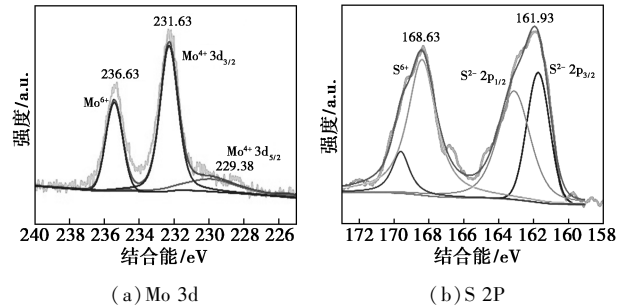
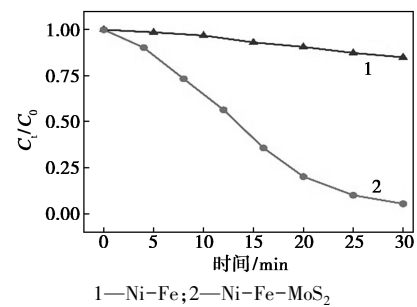


图3 MoS₂@Ni-Fe-foam 电极的 XPS 图

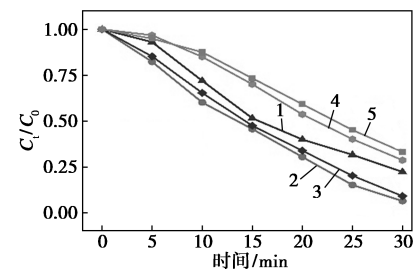
从图 3(a) 中可以看出, Mo 3d 光谱在结合能为 231.63、229.38 eV 时显示出 2 个特征峰, 对应于 Mo⁴⁺ 3d_{3/2}、Mo⁴⁺ 3d_{5/2} 的轨道。从图 3(b) 中可以看出, S 2p 光谱在结合能 161.78 eV 和 163.13 eV 时显示出 2 个特征峰, 对应于 S²⁻ 2p_{3/2} 和 S²⁻ 2p_{1/2} 的轨道^[26-27], 说明 MoS₂ 成功负载到 Ni-Fe-foam 电极上。位于 168.63 eV 和 236.63 eV 的另外 2 个峰值应分别对应于 S⁶⁺、Mo⁶⁺, 这是由于在制备过程中氧化所致。

3.4 MoS₂ 的促进作用

负载 MoS₂ 前后的 Ni-Fe-foam 及不同 MoS₂ 负载量的 MoS₂@Ni-Fe-foam 的降解效果如图 4 所示。



(a) 负载 MoS₂ 前后的 Ni-Fe-foam 的降解效果



1—1.5%; 2—3.8%; 3—5.6%; 4—8.1%; 5—10.3

(b) 不同 MoS₂ 负载量的 MoS₂@Ni-Fe-foam 的降解效果

图4 负载 MoS₂ 前后的 Ni-Fe-foam 及不同 MoS₂ 负载量的 MoS₂@Ni-Fe-foam 的降解效果

从图 4(a) 中可以看出,在相同的降解条件下,反应 30 min 后,纯 Ni-Fe-foam 电极的降解率只有 15%,而 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极对 FLO 的降解率可达到 95.5%,说明 Ni-Fe-foam 电极负载 MoS₂ 可以明显提高 FLO 的降解率。从图 4(b) 中可以看出,MoS₂ 负载量从 1.5% 增加到 3.8% 时,降解率从 77.8% 增加到 93.5%。但随着 MoS₂ 的负载量继续增加,降解率不断下降,MoS₂ 的负载量为 10.3% 时,降解率降低到 66.9%。这是因为 MoS₂ 的负载量过高,聚集在电极表面形成致密层阻碍了电极的电子转移,从而减少了 Fe²⁺ 的释放,导致活性氧物质的产生减少,因此造成了降解率的降低。

MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极的 CV 图和阻抗图如图 5 所示。

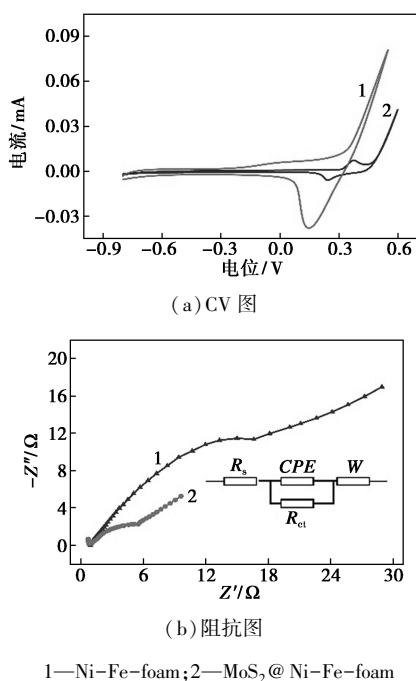


图 5 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极的 CV 图和阻抗图

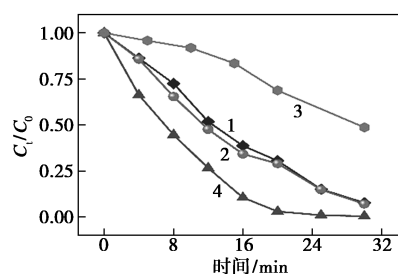
从图 5(a) 中可以看出,工作电极为纯 Ni-Fe-foam 时,观察到一对可逆的氧化还原峰,其中心分别为 0.45 V 和 0.27 V。相比之下,MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极的还原峰明显增大,且没有明显的氧化峰,说明 MoS₂@ Ni-Fe-foam 在反应体系下是不可逆的,产生大量的金属离子^[28-29]。通过对 CV 曲线进行积分得到 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极的积分面积远大于纯 Ni-Fe-foam 电极,说明负载 MoS₂ 可以增加有效电活性表面积。此外, CV 曲线还反映了 MoS₂@ Ni-Fe-foam 有更强的析氧活性^[30-31]。

此外,从图 5(b) 中可以看出,MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极的高频区半直径比纯 Ni-Fe-foam 电极小

得多(欧姆电阻从 16.5 Ω 降低至 4.1 Ω),表明引入 MoS₂ 之后电极的导电性显著提高。

3.5 降解机理

为研究体系在催化过程中产生的自由基种类以及对 FLO 降解过程中的作用。选择 L-组氨酸(L-histidine)、叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)来进行自由基淬灭实验,分析反应中对降解 FLO 产生作用的活性氧物质(ROS)^[32-33]。L-组氨酸、叔丁醇和对苯醌分别被作为 ¹O₂、·OH 和 ·O₂⁻ 的有效淬灭剂。自由基淬灭剂对降解 FLO 的影响如图 6 所示。

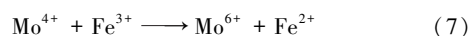
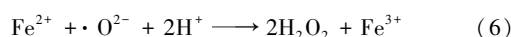
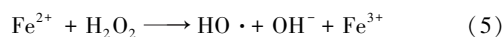
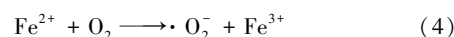
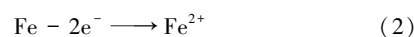
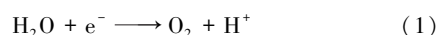


1—无淬灭剂;2—对苯醌 1 mmol/L;3—叔丁醇 30 mmol/L;4—L-组氨酸 50 mmol/L

图 6 自由基淬灭剂对降解 FLO 的影响

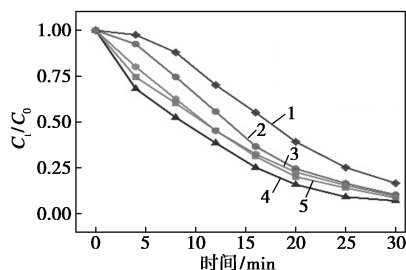
从图 6 中可以看出,在无淬灭剂时反应 30 min 后 FLO 的降解率为 96%,加入 TBA 后 FLO 的降解率降低到 84.3%。此外,在反应中加入 L-组氨酸后 FLO 的去除率下降了 10% 以上。最后,在反应体系中加入 BQ 后 FLO 的降解率降低到 34.4%。综上,在反应中 ·O₂⁻ 对 FLO 降解起主要作用,·OH 和 ¹O₂ 也参与了反应,并且起次要作用。

反应体系中可能的降解机理: MoS₂@ Ni-Fe-foam 阳极通电后, H₂O 进行电解生成 O₂ [见式(1)],同时阳极持续释放 Fe²⁺ [见式(2)]。溶液中的 ·O₂⁻ 通过阴极由氧气直接生成 [见式(3)] 或与大量的 Fe²⁺ 反应生成 [见式(4)]。根据自由基淬灭实验,表明 ·O₂⁻ 是反应体系中主要的 ROS。然后, Fe²⁺ 可以与 ·O₂⁻ 生成 H₂O₂ 再生成 ·OH [见式(5)和(6)]。而且 MoS₂ 在电 fenton 体系中可以吧 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺,重新投入到反应体系中 [见式(7)]。



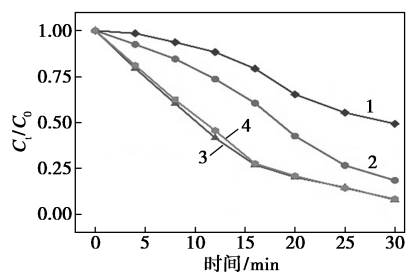
3.6 不同参数对降解动力学的影响

初始 FLO 浓度、初始电流密度、初始 pH、电解质质量浓度对降解 FLO 的影响如图 7 所示。



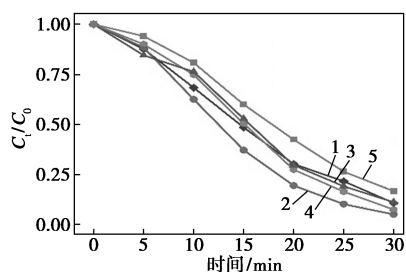
1—100 mmol/L; 2—70 mmol/L; 3—50 mmol/L; 4—30 mmol/L;
5—10 mmol/L

(a) 初始 FLO 浓度



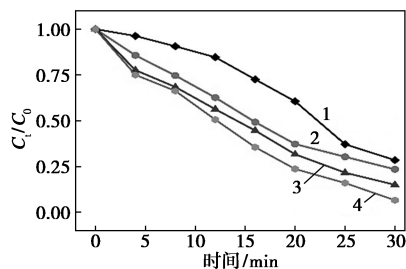
1—10 mA/cm²; 2—20 mA/cm²; 3—30 mA/cm²; 4—40 mA/cm²

(b) 初始电流密度



1—pH=2; 2—pH=3; 3—pH=4; 4—pH=7; 5—pH=8

(c) 初始 pH



1—200 mg/L; 2—100 mg/L; 3—50 mg/L; 4—25 mg/L

(d) 电解质质量浓度

图 7 初始 FLO 浓度、初始电流密度、初始 pH、电解质质量浓度对降解 FLO 的影响

从图 7(a) 中可以看出, FLO 初始质量浓度为 25、50、100 mg/L 和 200 mg/L, 反应时间为 30 min 时, FLO 降解率分别为 94.4%、85%、76.5%、

71.5%, 说明 FLO 的初始质量浓度越小 FLO 降解率越高。这是因为在质量浓度更高的情况下 FLO 的竞争关系越强, 而在体系中产生的自由基的量不变, 所以抑制了 FLO 的降解效率。后面将以初始质量浓度为 25 mg/L 的 FLO 进行实验。

不同电流密度下 FLO 的降解情况如图 7(b) 所示。在 30 min 的反应时间内, 电流密度为 10、20、30、40 mA/cm² 时, FLO 降解率分别为 50.8%、71.5%、92.2%、91.8%。电流密度从 10 mA/cm² 到 30 mA/cm², 降解率随之增大。这是因为阳极产生的 O₂ 和 Fe²⁺ 增多, 所以阴极产生的 H₂O₂ 也随之增加, 从而生成更多的 ROS 用来降解 FLO; 当电流密度从 30 mA/cm² 增加到 40 mA/cm² 时, 降解率没有什么改变。原因是当电流密度提高到一定值后, 电极上有竞争反应, 在阳极发生析氧反应, 削弱铁阳极的溶解生成 Fe²⁺, 在阴极析出氢气。继续提高电流密度无法降低电极与 FLO 的传质限制, 导致降解率不再提高, 而且高电流密度会提高反应成本和反应产生的热量, 反而影响反应正常进行。所以选择以 30 mA/cm² 的电流密度进行实验。

从图 7(c) 可知, 在 pH=3 时 FLO 的降解率最高, 达到 95.8%, 随着 pH 的升高降解率逐渐降低, 这是由于当 pH 过高时, 溶液中的 Fe²⁺ 会与 OH⁻ 发生反应生成配合物或氢氧化物沉淀, 消耗溶液中的 Fe²⁺, 从而限制了自由基的生成, 导致反应速率变慢; 当 pH 过低时, 更多的 H⁺ 存在增加了过氧化氢产生, H⁺ 和过氧化氢反应生成水, 抑制了反应进行。溶液中的 H⁺ 会和 H₂O₂ 进行反应生成 H₃O₂⁺, 消耗了 H₂O₂, 从而抑制了 ·OH 的生成, 导致降解率降低。因此选择 pH=3 进行实验。

从图 7(d) 中可以看出, 当 Na₂SO₄ 的浓度从 30 mmol/L 增加到 100 mmol/L 时, FLO 降解率从 93.1% 降低到 84.5%, 原因是当溶液中电解质浓度过大时, 无机离子会与有机物产生竞争关系, 影响电子传递, 从而限制 ·OH 的生成, 使得降解率下降; 而当电解质浓度从 30 mmol/L 降低到 10 mmol/L 时, FLO 降解率有所降低, 这是因为电解质浓度降低使得电子传递速率降低, FLO 降解受到限制。因此采用 30 mmol/L 的电解质浓度进行实验。

综上所述, FLO 降解率在 FLO 的初始质量浓度为 25 mg/L、电流密度为 30 mA/cm²、初始 pH 为 3 和 Na₂SO₄ 浓度为 30 mmol/L 时最高。

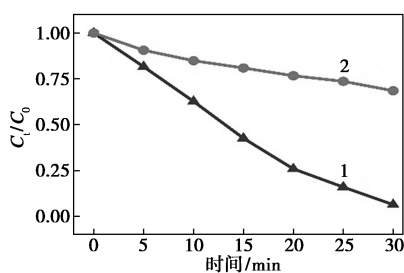
3.7 FLO 降解路径

FLO 的降解过程中 Cl⁻ 质量浓度和 TOC 的变化

情况分别如表 1 和图 8 所示。

表 1 溶液中 Cl⁻ 浓度变化情况

时间/ min	Cl ⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	时间/ min	Cl ⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
0	0	20	3.126
5	1.125	25	3.785
10	1.822	30	4.321
15	2.466		



1—FLO; 2—TOC

图 8 FLO 的降解反应中 TOC 的变化情况

从表 1 中可以看出,随着 FLO 的降解,Cl⁻ 质量浓度不断增加,而未检测到 F⁻,证实 FLO 发生脱氯有效,并且 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极对 FLO 分子中 C—Cl 键的断裂表现出优异的电催化能力,这归因于·O₂⁻的形成^[14]。从图 8 中可以看出,在电催化降解 FLO 的过程中,反应 30 min 后,FLO 降解了 94.7%,TOC 的去除率达到 32.5%,说明电极对 FLO 有良好的矿化效率,这是由于体系中生成的 ROS 发生作用^[34]。

利用 UPLC H-Class/XEVO TQD 对 MoS₂@ Ni-Fe-foam 降解 FLO 的中间体进行了鉴定。在检测结果中发现了许多中间产物。根据脱质子分子和碎片离子的相对分子质量分析氧化产物的碎片光谱,并确定中间体的潜在结构,如表 2 所示。

表 2 UPLC H-Class/XEVO TQD 检测中间产物

名称	分子式	化学结构式	保留 时间/ min	核质比 (M/Z)
P1	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ FNO ₄ S		5.29	357.99
P2	C ₁₂ H ₁₅ ClFNO ₄ S		4.39	320.18
P3	C ₁₂ H ₁₆ FNO ₄ S		3.91	289.39

P4	C ₁₁ H ₁₃ FNO ₂		7.06	207.10
P5	C ₉ H ₉ FO		1.81	149.61
P6	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ FNO ₂		3.90	260.87
P7	C ₂ ONCl ₂ H ₂		3.90	112.98

根据鉴定结果,假设该反应中 FLO 的主要降解途径如图 9 所示。具体途径为:首先脱氯,导致产物 P2、P3、P4 的形成;然后水解氧化,生成产物 P5 和 P7;最后是 P5、P7 的水解。在这些假设的途径之后,产物还会经历脱氯、氧化等反应过程,产生小分子物质,如其他无机离子和二氧化碳。

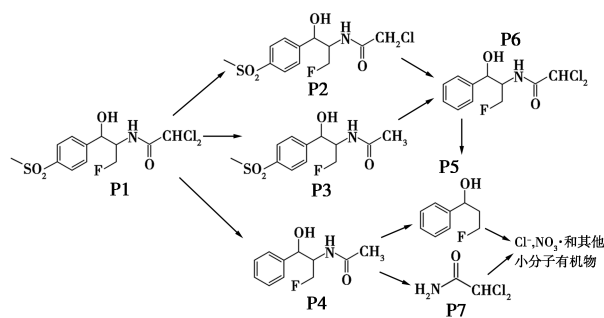


图 9 FLO 的可能降解路径

4 结论

(1) 利用水热法成功制备了 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极,显著提升了 FLO 的降解效率,同时也具有良好的矿化效率。

(2) 通过 SEM、XRD 和 XPS 技术对 MoS₂@ Ni-Fe-foam 进行表征,说明通过水热法成功将 MoS₂ 负载在 Ni-Fe-foam, MoS₂ 为均匀棒状结构,并形成了片状的 MoS₂ 层。

(3) 通过电化学测试表明,MoS₂ 的引入使 MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极比 Ni-Fe-foam 电极有更大的有效电化学活性表面积和更小的阻抗。

(4) MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极对 FLO 的降解率远高于 Ni-Fe-foam 电极。MoS₂@ Ni-Fe-foam 电极能够生成更多的 O₂ 和 Fe²⁺,有助于生成各种活性氧物质。在反应中·O₂⁻对 FLO 降解起主要作用,·OH 和 ¹O₂ 也参与了反应,并且起次要作用。

(5) MoS₂@ Ni-Fe-foam 在 FLO 初始质量浓度

为 25 mg/L、电流密度为 30 mA/cm²、初始 pH 为 3 和 Na₂SO₄ 浓度为 30 mmol/L 时 FLO 的降解效果最好。

参考文献

- [1] Selvendiran P, Xiaochang L, O S G, *et al.* Insight into BDD electrochemical oxidation of florfenicol in water: Kinetics, reaction mechanism, and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2022, 288 (1): 132433–132433.
- [2] Yang J, Jiang S F, Hu W F, *et al.* Highly efficient electrochemical dechlorination of florfenicol by an ultrathin molybdenum disulfide cathode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427–427.
- [3] Suqing W, Hang Y H. A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 127739–127739.
- [4] Wei Z, Liu J, Shanguan W. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41 (10): 1440–1450.
- [5] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92 (10): 2304–2347.
- [6] Liu H, Ding Y C, Tang H F, *et al.* Electrocatalytic deep dehalogenation of florfenicol using Fe-doped CoP nanotubes array for blocking resistance gene expression and microbial inhibition during biochemical treatment [J]. *Water Research*, 2021, 201: 117361–117361.
- [7] Zheng T, Yifan K, Yan Q, *et al.* Performance and degradation pathway of florfenicol antibiotic by nitrogen-doped biochar supported zero-valent iron and zero-valent copper: A combined experimental and DFT study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132172–132172.
- [8] Yang L, Chen Z, Cui D, *et al.* Ultrafine palladium nanoparticles supported on 3D self-supported Ni foam for cathodic dechlorination of florfenicol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 359: 894–901.
- [9] Liu H L, Han J L, Yuan J L, *et al.* Deep dehalogenation of florfenicol using crystalline CoP nanosheet arrays on a Ti plate via direct cathodic reduction and atomic H [J]. *Environmental Science Technology*, 2019, 53 (20): 11932–11940.
- [10] Jiang W L, Xia X, Han J L, *et al.* Graphene modified electro-fenton catalytic membrane for in situ degradation of antibiotic florfenicol [J]. *Environmental Science Technology*, 2018, 52 (17): 9972–9982.
- [11] Garadkar K, Patil A, Hankare P, *et al.* MoS₂: Preparation and their characterization [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 487 (1/2): 786–789.
- [12] Li Z, Meng X, Zhang Z. Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review [J]. *Journal of Photochemistry Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 2018, 35: 39–55.
- [13] Theerthagiri J, Senthil R, Senthilkumar B, *et al.* Recent advances in MoS₂ nanostructured materials for energy and environmental applications—A review [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 252: 43–71.
- [14] Meng C, Chen X, Gao Y, *et al.* Recent Modification strategies of MoS₂ for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Molecules*, 2020, 25 (5): 1136–1136.
- [15] Fleischauer D P, Bauer R. Chemical and structural effects on the lubrication properties of sputtered MoS₂ films [J]. *Tribology Transactions*, 2008, 31 (2): 239–250.
- [16] Gutierrez Y O, Singh S, Schachtl E. Effects of the support on the performance and promotion of (Ni)MoS₂ catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4 (5): 1487–1499.
- [17] Liu G H, Wang Q F, Zhang M, *et al.* High-effective degradation of thiamphenicol with ferrous/polyaniline encapsulated in molybdenum disulfide activate peroxymonosulfate: Synergism of iron and molybdenum [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459.
- [18] Yu F K, Xu X C, Yang J. Efficient activation of peroxymonosulfate by molybdenum disulfide cocatalysis of Co and N co-doped porous carbon for degrading perfluorooctanoic acid: Synergistic effect of Co and N by molybdenum and its mechanism [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 57: 104663–104663.
- [19] Sheng B, Yang F, Wang Y, *et al.* Pivotal roles of MoS₂ in boosting catalytic degradation of aqueous organic pollutants by Fe(II)/PMS [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121989–121989.
- [20] Dong G F, Fang M, Zhang J S, *et al.* In situ formation of highly active Ni-Fe based oxygen-evolving electrocatalysts via simple reactive dip-coating [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (22): 11009–11015.
- [21] Wang J, Jiang C B, Liu C, *et al.* In situ growth of hierarchical bimetal-organic frameworks on nickel-iron foam as robust electrodes for the electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 532–537.
- [22] Lin H, Chen X, Li H, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of MoS₂ nanorods [J]. *Materials Letters*, 2010, 64 (15): 1748–1750.
- [23] Zhang X, Ma G, Wang J. Hydrothermal synthesis of two-dimensional MoS₂ and its applications [J]. *Tungsten*, 2019, 1 (1): 59–79.
- [24] Li Y G, Wang H L, Xie L M, *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (19): 7296–7299.
- [25] Yan J, Huang Y, Zhang L, *et al.* Preparation of MoS₂-Graphene-Ni@Ni foam composite by sol coating for (photo)electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 93 (2): 462–470.
- [26] Jiamu C, Jing Z, Yufeng Z, *et al.* Dominating role of aligned MoS₂/Ni₃S₂ nanoarrays supported on three-dimensional Ni foam with hydrophilic interface for highly enhanced hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10 (2): 1752–1760.

- [13] Jamali M, Akbari A. Facile fabrication of magnetic chitosan hydrogel beads and modified by interfacial polymerization method and study of adsorption of cationic/anionic dyes from aqueous solution [J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(3): 105175.
- [14] You J, Liu C, Feng X, *et al.* In situ synthesis of ZnS nanoparticles onto cellulose/chitosan sponge for adsorption-photocatalytic removal of Congo red [J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 288: 119332.
- [15] Fu Q P, Lou J, Yuan H, *et al.* In-situ grown ZIF-67@chitosan (ZIF-67@CS) for highly efficient removal of Pb(II) from water [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 316: 123629.
- [16] Omer A M, El-Monaem E M, El-Latif Mona M, *et al.* Facile fabrication of novel magnetic ZIF-67 MOF@aminated chitosan composite beads for the adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions [J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 265: 118084.
- [17] El-Shahat M, Abdelhamid A E, Abdelhameed R M. Capture of iodide from wastewater by effective adsorptive membrane synthesized from MIL-125-NH₂ and cross-linked chitosan [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 231: 115742.
- [18] Wan X, Rong Z, Zhu K, *et al.* Chitosan-based dual network composite hydrogel for efficient adsorption of methylene blue dye [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 725-735.
- [19] Lin K, Chang H. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water [J]. *Chemosphere*, 2015, 139: 624-631.
- [20] El-Shahat M, Abdelhamid A E, Abdelhameed R M, *et al.* Capture of iodide from wastewater by effective adsorptive membrane synthesized from MIL-125-NH₂ and cross-linked chitosan [J]. *Polym*, 2020, 231: 115742.
- [21] Anusuya N, Saranya J, Sounthari P, *et al.* Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium [J]. *J Mol Liq*, 2017, 225: 406-417.
- [22] Asfaram A, Ghaedi M, Ghezalbash G R, *et al.* Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139: 219-227.
- [23] Alper O, Mehmet R K, Seçil D, *et al.* Adsorption of malachite green from aqueous solution using hydroxyethyl starch hydrogel improved by graphene oxide [J]. *J Polym Environ*, 2022, 30: 2928-2942.
- [24] Jing Zhenyu, Li Yanhui, Zhang Yang, *et al.* Enhanced methylene blue adsorption using zirconate alginate/graphene oxide/UiO-67 aerogel spheres; Synthesis, characterization, kinetic studies, and adsorption mechanisms [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 238: 124044.
- [25] AbdElAziz A Nayl, Ahmed I Abd-Elhamid, Wael A A Arafa, *et al.* Chitosan-functionalized-graphene oxide (GO@CS) beads as an effective adsorbent to remove cationic dye from wastewater [J]. *Polymers*, 2022, 14: 4236.
- [26] Perreault F, Faria A F, Elimelech M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5861-5896.
- [27] Tong X, Zhang J, Chen Q. Zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide/magnetic chitosan nanocomposites for efficient removal of Congo red from aqueous solution [J]. *New J Chem*, 2021, 45: 19416.
- [28] Zhang X, Lin Q, Luo S, *et al.* Preparation of novel oxidized mesoporous carbon with excellent adsorption performance for removal of malachite green and lead ion [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 442: 322-331.
- [29] Ghasemi M, Mashhadi S, Asif M, *et al.* Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye [J]. *J Mol Liq*, 2016, 213: 317-325.
- [30] Lou J, Fu Q P, Yu L, *et al.* Highly effective removal of Pb²⁺ from wastewater by nickel-based metal organic framework [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 315: 123535.
- [31] Jiang M, Chen L, Niu N. Enhanced adsorption for malachite green by functionalized lignin magnetic composites; Optimization, performance and adsorption mechanism [J]. *J Mol Struct*, 2022, 1260: 132842.
- [32] 姜杰, 付秋平, 余磊, 等. MOF(Ni)-74 对废水中偶氮染料刚果红的吸附性能研究 [J]. *化学试剂*, 2021, 43(11): 1466-1472.
- [33] Fu Q P, Lou J, Shi D, *et al.* Adsorption and removal mechanism of Pb(II) by oxidized multi-walled carbon nanotubes [J]. *J Iran Chem Soc*, 2022, 19: 2883-2890. ■
- (上接第 167 页)
- [27] Keita B, Girard F, Nadjo L, *et al.* Cyclic voltammetric evidence of facilitation of the reduction of nitrite by the presence of molybdenum in Fe- or Cu-substituted heteropolytungstates [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 508(1): 70-80.
- [28] Lee J, Kim S. Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(1): 98-104.
- [29] Mohammed-Ibrahim J. A review on NiFe-based electrocatalysts for efficient alkaline oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 448: 227375-227375.
- [30] Gong M, Dai H. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts [J]. *Nano Research*, 2015, 8(1): 23-39.
- [31] Wang J, Guo Y, Liu B, *et al.* Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes [J]. *Ultrasonics- Sonochemistry*, 2010, 18(1): 177-183.
- [32] Roberto M, Samantha R, Novella B, *et al.* Fenton-dependent damage to carbohydrates; Free radical scavenging activity of some simple sugars [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(25): 7418-25.
- [33] Liang Z, Shen R, Ng H Y, *et al.* A review on 2D MoS₂ cocatalysts in photocatalytic H₂ production [J]. *Journal of Materials Science Technology*, 2020, 56 (prepublish): 89-121.
- [34] Li X, Zhu H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications [J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(1): 33-44. ■