

# LDH 原位电活化阴极实现·OH 定向转化 用于磺胺甲噁唑降解研究

乔羽,周华晶\*

(昆明理工大学建筑工程学院,云南昆明 650504)

**摘要:**通过构建钴铁双金属氢氧化物(CoFe-LDH)作为电催化剂实现了原位电催化产活性自由基(·OH),具有高氧化电位的羟基自由基能够有效地攻击污染物分子。LDH 基催化剂的二维稳定结构可以减少金属浸出,实现可重复使用。表面—OH 基团的存在优化了氧还原(ORR)反应中间体的吸附能,促进 ORR 反应中 O—O 键的断裂。即 CoFe-LDH 在电解过程中更容易产生·OH,避免了电子经过传统  $2e^-$ —ORR 传输通道的技术屏障。因此,通过不同金属原子活性对于活性氧物种(ROS)的转化途径和  $O_2$  活化机制,并利用磺胺甲噁唑(SMX)做为有机污染物探针分子,考察了该材料的 ORR 效率。此外,利用现代谱学分析,对该材料表面的 ORR 机理进行解析。研究成果可为在温和条件下利用 CoFe-LDH 催化·OH 的原位产生并高效作用于水中高难有机污染物的降解、矿化提供重要参考。

**关键词:**电催化;钴铁双金属氢氧化物;氧还原;羟基自由基;金属协同

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)10-0154-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.025

## LDH in-situ electro-activated cathode to achieve ·OH directional conversion for sulfamethoxazole degradation

QIAO Yu, ZHOU Hua-jing\*

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology,  
Kunming 650504, China)

**Abstract:**In-situ electrocatalytic production of active radicals (·OH) is achieved via constructing cobalt-iron bimetallic hydroxide (CoFe-LDH) as an electrocatalyst. Hydroxyl radicals with high oxidation potential are able to attack pollutant molecules effectively. Given two-dimensional stable structure, LDH-based catalysts can reduce metal leaching and achieve reusability. The presence of surface-OH groups optimizes the adsorption energy of oxygen reduction reaction (ORR) intermediates and promotes the cleavage of O-O bonds in ORR. CoFe-LDH is more easily to produce ·OH during the electrolysis process, avoiding the technical barrier suffered by electrons when they pass through the traditional  $2e^-$ —ORR transmission channel. Therefore, the ORR efficiency of CoFe-LDH material is examined through the conversion pathway of reactive oxygen species (ROS) and the mechanism of  $O_2$  activation by different metal atom activities, and using sulfamethoxazole as an organic pollutant probe molecule. In addition, the ORR mechanism on the surface of the material is analyzed by means of modern spectroscopic analysis. The findings can provide an important reference for the in-situ generation of ·OH catalyzed by CoFe-LDH under mild conditions, and its efficient role in the degradation and mineralization of refractory organic pollutants in water.

**Key words:** electrocatalysis; cobalt-iron bimetallic hydroxides; oxygen reduction; hydroxyl radicals; metal synergy

磺胺甲噁唑(SMX)作为一种常见的抗菌药物,其在水环境中难以降解,并可能导致抗生素抗性基因的产生,给环境和生物带来风险<sup>[1]</sup>。因·OH 具有优于其他氧活性物质( $O_2^-$ ,  $^1O_2$ ,  $HO_2\cdot$ )的强氧化性(氧化电位为 2.80 V)而成为环境领域中处理有机污染物的有利候选者<sup>[2]</sup>。电催化氧还原反应(ORR)作为一种典型的电化学高级氧化(EAOP)技术被广泛用于水环境治理,通常利用 ORR 二电子反应将分子氧选择性还原为过氧化氢,形成  $O_2 + H_2O$

$\rightarrow^* OOH \rightarrow H_2O_2 \rightarrow \cdot OH$  高效羟基自由基生成过程,用于靶向治理各种难生化降解的微污染物。然而,电芬顿工艺却面临着  $O_2$  吸附活化和 O—O 键断裂缓慢以及金属离子溶出导致阴极上 ORR 动力学缓慢等挑战<sup>[3]</sup>。在 ORR 反应中,对活性位点上的末端吸附  $^* OOH$  中间体难以实现独立调节,导致从过氧化氢定向转化生成羟基自由基的动力学过程十分缓慢。因此,电芬顿工艺中有机污染物的去除效率受到严重制约<sup>[4]</sup>。

收稿日期:2025-01-06;修回日期:2025-08-20

基金项目:昆明理工大学分析测试基金项目(2023M20222110038);国家自然科学基金项目(52260009)

作者简介:乔羽(1999-),男,硕士生,研究方向为电催化处理水体新兴污染物技术研究,2655667156@qq.com;周华晶(1992-),女,博士,副教授,研究方向为工业废水治理、市政污水净化和环境功能材料开发等,通讯联系人,huajing\_zhou@126.com。

因 ORR 反应中涉及的多个反应中间体的结合能遵循固有的线性比例关系,导致这些中间体的吸附强度难以独立调节。 $^*OOH$  作为重要的中间体,其吸附强度受到线性比例关系的限制,进一步裂解变得困难。传统的单位点催化机制下, $^*OOH$  中间体通常在单个活性位点上进行末端吸附,这种吸附模式不利于 O—O 键的直接裂解。尽管双位点催化途径理论上能够提供更有效的裂解途径,但对活性位点的几何构型要求非常严格,必须满足适当的金属间原子间距和电子性质。为突破关键中间体  $^*OOH$  形成的限速步,采用 O—O 自由基直接裂解的双位点催化途径是一种可行的解决方案。Zhou 等<sup>[5]</sup>通过设计合成氮桥接的 Pt=N<sub>2</sub>=Fe 双原子活性位结构,有效调节了反应中间体结合能的线性比例关系,实现了  $^*OOH$  中间体的直接裂解。这种策略为设计高选择性和高稳定性单原子类催化剂提供了研究基础。Ni 等<sup>[6]</sup>在碳纳米管基底上引入孤立的 Pt-N-C 配位结构,并研究了相邻 N 掺杂位点对 ORR 反应路径的影响,实现了对过氧化氢生成路径的灵活控制。这种策略为设计高选择性和高稳定性单原子类催化剂提供了研究基础。Zhou 等<sup>[7]</sup>以过渡金属阳离子为中心构建了一种八面体配体单元组成的二维层状材料,利用边缘和台阶位点的未饱和配位金属原子,掺杂其他元素可以引入新的催化位点调节电子结构,从而改变吸附强度,增加金属位点对分子氧的捕获能力<sup>[8]</sup>。

电芬顿反应受到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生和活化两个步骤的限制。为了突破限制,理想的方法是将分子氧直接还原成活性氧物种。因此,开发一体化多相催化电芬顿系统将是实现选择性 ORR 生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及原位活化的有效方法,可以避免额外投加 Fe<sup>2+</sup>,减少运行成本和二次污染,从而提升污水厂的运行效率,契合当前低碳循环的绿色水处理发展需求。通过水热矿化法合成一种氧活性位点丰富的相邻异核过渡金属基磁性酸碱双功能催化剂 CoFe-LDH,为解决传统芬顿反应中需要添加过氧化氢和铁泥的产生难题,实验过程中探讨 CoFe-LDH 电催化降解 SMX 的各因素、参数的影响,包括催化剂所含金属、pH、电流值、不同气氛等,并评价 CoFe-LDH 阴极的环境清洁性和稳定性。以磺胺甲噁唑为模型污染物,利用功能关系模型研究不同金属原子活性对于·OH 的转化途径和 O<sub>2</sub> 活化机制,为在温和条件下无害化降解废水中的难降解有机物提供重要参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和材料

磺胺甲噁唑(SMX)、异丙醇、九水合硝酸铁、六水合硝酸钴、氢氧化钠、亲水炭纸、碳酸钠、叔丁醇、碘化钾、对苯醌(p-BQ)和糠醇,均产自上海阿拉丁公司。除非另有说明,其他试剂均为分析级,无需处理、可直接使用。试验用水为实验室自制去离子水,电导率小于 1.0 μs/cm。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 钴铁层状双金属氢氧化物(CoFe-LDH)催化剂的制备

将 4.04 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 5.91 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于 35 mL 去离子水中作为 A 溶液;0.06 mol 氢氧化钠和 0.02 mol 碳酸钠溶解于 35 mL 去离子水中作为 B 溶液;将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中并快速搅拌,随后在超声环境中反应 30 min。反应结束后,将混合溶液转移至水热反应釜中,在 120℃ 烘箱中陈化 24 h 后,用去离子水洗涤至中性后,用无水乙醇洗涤 3 次,将洗涤后的悬浊液进行抽滤,得到的粉末放入烘箱中 80℃ 烘干 12 h,研磨即可得到目标产物 CoFe-LDH 催化剂。

#### 1.2.2 FeOOH 和 CoOOH 的制备

将 5.91 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于 35 mL 去离子水中作为 A 溶液。0.06 mol 氢氧化钠和 0.02 mol 碳酸钠溶解于 35 mL 去离子水中作为 B 溶液,将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中并快速搅拌,随后在超声环境中反应 30 min。反应结束后,将混合溶液转移至水热反应釜中,在 120℃ 烘箱中陈化 24 h 后,用去离子水洗涤至中性后,用无水乙醇洗涤 3 次,将洗涤后的悬浊液进行抽滤,得到的粉末放入烘箱中 80℃ 烘干 12 h,研磨即可得到产物 FeOOH。根据类似程序制得 CoOOH,二者均作为对照催化剂,与 CoFe-LDH 进行活性对比。

### 1.3 电催化性能测试

#### 1.3.1 SMX 污染物母液的制备

称取 20 mg SMX 粉末置于 250 mL 烧杯中,加入去离子水后置于超声波清洗机中超声 60 min 至完全溶解,转移至 1 L 容量瓶中定容,配置得到 20 mg/L 的 SMX 储备液,低温避光保存,使用时将 SMX 母液稀释至 2 mg/L。

#### 1.3.2 电极的制备

首先,将 20 mg 催化剂粉末、1 mL 异丙醇、100 μL 聚四氟乙烯分散液采用超声方式(300 W, 5 min)混

合均匀,在水浴锅(80℃,玻璃棒搅拌)中搅拌至糊状;然后,将糊状混合浆液涂在亲水炭纸(2 cm×2 cm)上,自然风干后用马弗炉 350℃ 高温煅烧得到活性电极。

### 1.3.3 SMX 降解实验

在 150 mL 电解槽中进行 SMX 的降解实验。在 150 mL 烧杯中加入 SMX 溶液(100 mL, 2 mg/L),使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质,浓度为 0.5 mol/L,用 3 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 至预设值后将烧杯中的溶液转移至电解槽中。然后将制备好的催化电极作为阴极用铂电极夹固定放入到装有溶液的电解槽中,使用纯铂片为阳极,采用直流电源供电,电流为恒电流 40 mA,用空气泵通入空气后进行降解实验。分别以 10 mmol/L 的对苯醌、糠醇、碘化钾和叔丁醇为猝灭剂,对电催化反应过程中的超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、电极表面和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等活性物种进行捕获实验。

### 1.4 表征分析

收集催化剂的粉末 X 射线衍射(XRD, D8 ADVANCE, 美国 Bruker 公司)光谱,在 40 kV、40 mA 的条件下,在 5~90° 的  $2\theta$  角度下进行 Cu-K $\alpha$  辐射( $k=1.5418 \text{ \AA}$ )。采用扫描电子显微镜-能量分散光谱(SEM-EDS)对催化剂的形貌和化学组成进行了表征。根据 77 K 下  $\text{N}_2$  吸附/解吸等温线计算催化剂的比表面积和孔径分布(ASAP2020, 美国 Micromeritics 公司)。用石墨炉原子吸收光谱法(AAS, Pin AAcle 900 T, 美国 Perkin Elmer 公司)测定浸出金属的浓度。利用原位红外光谱仪(ATR-FTIR, INVENIOS, 美国 Bruker 公司)对反应过渡态物质进行动态捕捉。采用高效液相色谱法检测 SMX(HPLC, Waters 9500),配备 PDA 2689 检测器和 C-18 色谱柱(Agilent Eclipse, 5l m, 4.6 mm×250 mm),流动相为乙腈/0.1% 的乙酸缓冲液(70:30, v/v),流速为 1.0 mL/min,分析波长为 265 nm,柱温为 35℃。采用 EPR 测定电催化反应中的活性物种。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 SEM、EDS、XRD 和 TEM 分析

本研究的核心旨在克服电子转移过程中过渡态能量的障碍,从而实现羟基自由基的高效定向生成。为此,首先采用了一种简便易行的水热矿化法,如图 1 所示,巧妙地构建了以  $\text{Co}^{(II)}$  和  $\text{Fe}^{(III)}$  为基础的

异核双金属活性位点催化剂——CoFe-LDH。这一创新方法的关键在于,通过设计使得该催化剂表面具备独特的 O—O 键桥接与偶联能力,为羟基自由基的生成提供了有力支持。为了更全面地评估这一设计的优势,还合成了单金属 Co 和 Fe 的羟基氧化物催化剂(即 CoOOH 和 FeOOH)作为对照。如图 2 所示,3 种催化剂表观形貌呈现出明显的层板状结构,CoFe-LDH 和 FeOOH 是由许多纳米片组成,CoOOH 以针状金属氧化物的形式呈现。此外,EDS 图谱分析(图 3)表明 CoFe-LDH 中 Fe、Co、O 等元素分布均匀,潜在活性位点分散良好。

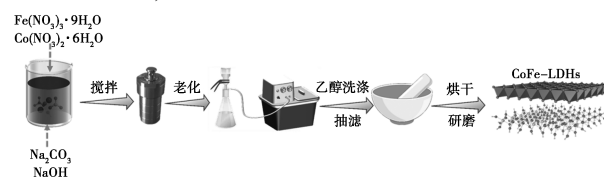


图 1 CoFe-LDH 催化剂合成路线示意图

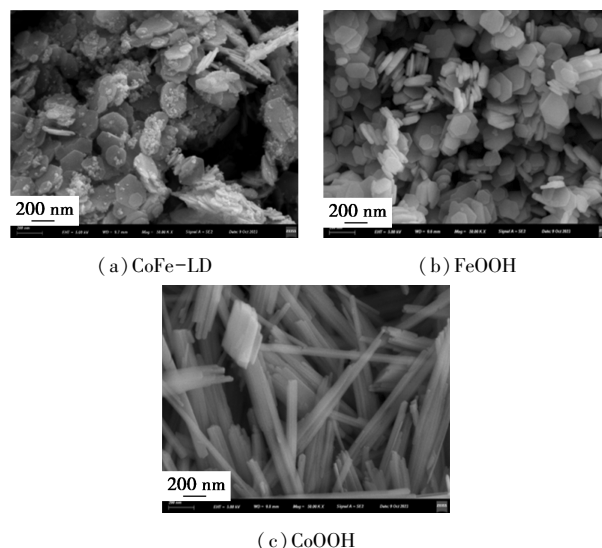
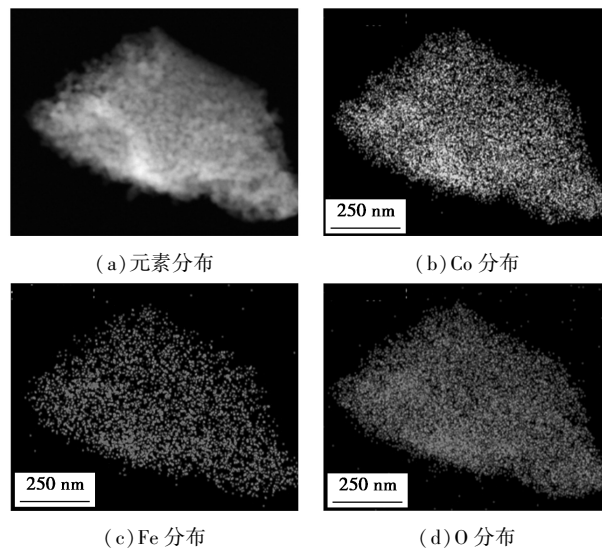
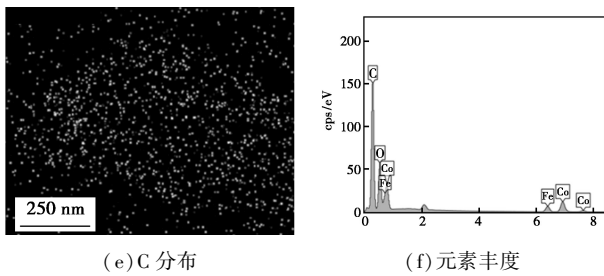


图 2 3 种催化剂的 SEM 图

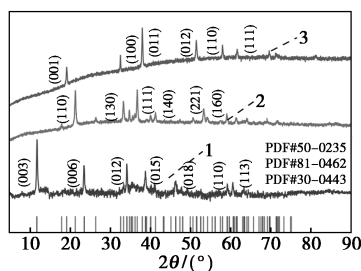




(e) C 分布 (f) 元素丰度

图 3 CoFe-LDH 的 EDS 图

通过广角 XRD 图谱分析了 3 种催化剂的晶体结构,如图 4 所示。与 FeOOH 和 CoOOH 不同,CoFe-LDH 的  $2\theta$  值为  $11.6^\circ$ 、 $23.4^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $46.2^\circ$ 、 $59.1^\circ$  和  $60.5^\circ$  的峰被认为是其 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面。 $11.16^\circ$  处的峰被指定为由于层间阴离子(即碳酸根离子)的存在而导致 d 间距的扩展。FeOOH 尖锐的衍射峰出现在  $17.7^\circ$ 、 $21.1^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $33.2^\circ$ 、 $34.6^\circ$ 、 $36.6^\circ$ 、 $39.9^\circ$ 、 $41.1^\circ$ 、 $53.2^\circ$ 、 $59.0^\circ$  和  $61.2^\circ$ ,这与针铁矿(PDF#81-0462)非常吻合。CoOOH 在  $19.1^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 、 $37.9^\circ$ 、 $51.4^\circ$ 、 $57.9^\circ$  和  $61.6^\circ$  的衍射峰与  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (PDF#30-0443) 吻合。根据 Vegard 定律,由于 Fe 的原子半径大于 Co,晶格会随着 Fe 的掺杂而长大,从而导致 XRD 峰红移,因此 XRD 图谱的偏移很明显。结果表明,CoFe-LDH 中 CoOOH 和 FeOOH 之间存在很强的相互作用,而不仅仅是简单的混合<sup>[9]</sup>。此外,由图 5 高分辨率 TEM (HRTEM) 图可以明显观察到 CoFe-LDH 块体具有非常光滑的晶格条纹,其中晶格间距为 0.24 nm 和 0.28 nm,分



1—CoFe-LDH; 2—FeOOH; 3—CoOOH

图 4 3 种催化剂的 XRD 图

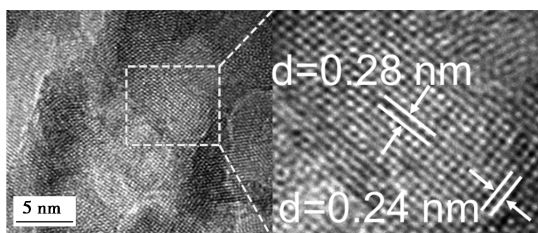
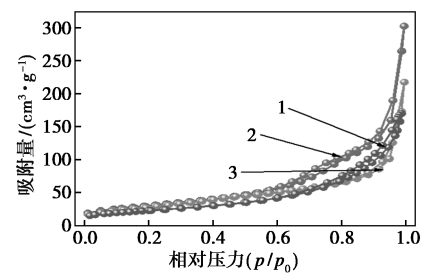
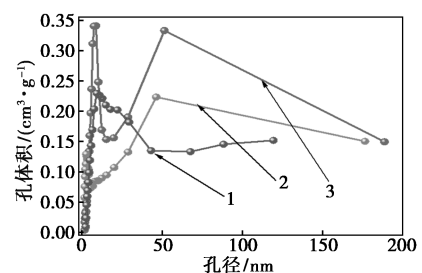


图 5 CoFe-LDH 的 TEM 图

别对应 CoFe-LDH 的 (012) 和 (015) 晶面 (PDF#50-0235)。

### 2.1.2 BET 分析

3 种催化剂的比表面积和孔特性分析结果如图 6 和表 1 所示,CoFe-LDH, FeOOH 及 CoOOH 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积和孔容分别为  $81.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.27 \text{ m}^3$ ,  $109.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.47 \text{ m}^3$ ,  $105.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.34 \text{ m}^3$ 。从图 6(a) 可以看出,CoFe-LDH、FeOOH 的氮气吸附-脱附等温线均属于 IV 型等温线和 H4 型回滞环<sup>[10]</sup>。CoOOH 属于 IV 型等温线和 H3 型回滞环<sup>[11]</sup>,表明 CoFe-LDH 主要是由 LDH 前驱体保留的片状颗粒堆叠形成的狭缝状孔隙所构成,并且在 10~50 nm 具有较宽的孔径分布。FeOOH 富含微孔,这些微孔由缓慢的水解过程引起,微孔结构高度集中分布。相对于棒状 CoOOH,CoFe-LDH 片状体的一些孔隙活化导致比表面积增加,有利于氧化还原反应。然而,FeOOH、CoOOH 及 CoFe-LDH 的吸附量和回滞环的大小均存在明显差异,也表明了 Co、Fe 两种金属对其孔道结构有所影响。相对压力较低时 ( $P/P^0 < 0.01$ ),  $\text{N}_2$  的吸附量随着压力的增大急剧上升,主要是  $\text{N}_2$  在微孔内的快速填充,表明了催化剂中大量介孔结构(孔径  $< 100 \text{ nm}$ ) 的存在。图 6(b) 表明 CoFe-LDH 的孔径分布范围较为广泛,主要在 10~50 nm 范围内,表明其微孔-介孔层次的多孔结构<sup>[12]</sup>。催化剂的比表面积和

(a)  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布

1—CoFe-LDH; 2—FeOOH; 3—CoOOH

图 6 3 种催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布图

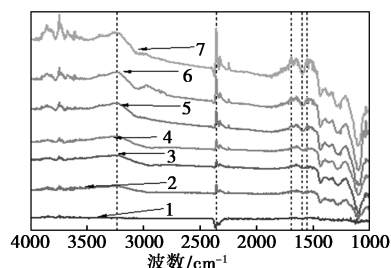
表1 3种催化剂的比表面积、孔径大小和孔体积

催化剂	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径大小/ Å	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
CoFe-LDH	81.7	125	0.27
Fe-OOH	109.2	172	0.47
Co-OOH	105.0	128	0.34

孔特性会直接影响其催化活性,其中,微孔和介孔结构能分别提供更多的活性位点和促进反应物质的传输和扩散,因此 CoFe-LDH 的多孔结构有助于提供丰富的活性位点从而具有较高的催化活性。

### 2.1.3 原位红外分析

为了确定反应中间体并了解催化反应机理,进行了原位红外表征,如图7所示。在  $\text{pH} = 3$  的  $0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  中,基于原位红外检测到 CoFe-LDH 电化学催化 ORR 过程中桥连 O—O 键的出现(约  $1092 \text{ cm}^{-1}$  处)<sup>[13]</sup>,该键在 CoFe 基序中桥接 2 个金属羟基位点。 $958 \text{ cm}^{-1}$  处检测到 \*OOH 中间过渡态<sup>[14]</sup>,表明在催化剂表面的  $(2+1)e^-$  ORR 过程中积累了许多关键中间体。随着反应时间延长,峰值强度逐渐增加,表明  $\text{O}_2$  在吸附过程中 \*OOH 反应中间体与 O—O 桥吸附形成。有效的 Co-Fe 羟基活性位点能够同时优化  $\text{O}_2$  活化/解离和 \*OOH 解吸。CoFe-LDH 边缘上的 Fe—O—H 和 Co—O—H 羟基官能团吸附  $\text{O}_2$ ,其中 \*OH 表示吸附位点(即羟基),通过 Fe 和 Co 上的解离和重构形成生成 \* $\text{H}_2\text{O}_2$  和 ROS 所需的中间产物,通过非对称吸附  $\text{O}_2$  分子形成 \*O—O\* 中间态,并通过表面 Co—O—Fe 八面体结构传递电子以启动氧还原反应(ORR)。避免了金属离子的直接浸出产生二次污染。



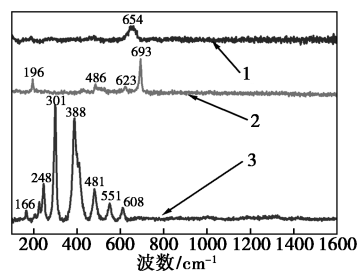
1—0 min; 2—01 min; 3—20 min; 4—30 min; 5—60 min; 6—90 min; 7—120 min

图7 CoFe-LDH 的原位红外图

### 2.1.4 拉曼光谱和酸碱位点分析

图8展示了3种催化剂的拉曼光谱,CoFe-LDH 在  $654 \text{ cm}^{-1}$  左右的条带归因于金属氧化物(M—O,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ),  $654 \text{ cm}^{-1}$  位置的峰被分配给 Fe/Co—O

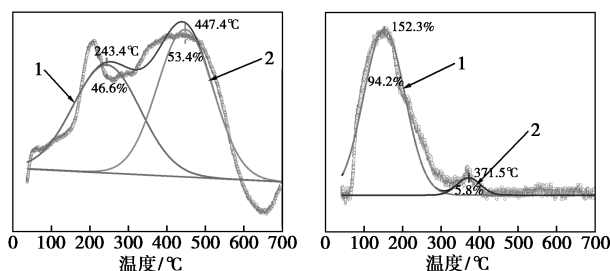
键的对称拉伸(四面体配位)<sup>[15]</sup>。拉曼光谱表明,与 FeOOH 和 CoOOH 相比,CoFe-LDH 在  $654 \text{ cm}^{-1}$  处的峰强度最大。这表明 CoFe-LDH 的阳离子从一个位点到另一个位点或阳离子在位点之间的再分布。该结果有利于表面羟基的形成<sup>[16]</sup>,从而促进反应催化能力。 $\text{Co}^{2+}$  浓度还影响表面上纳米片的生长,影响 LDH 形态和表面粗糙度。



1—CoFe-LDH; 2—FeOOH; 3—CoOOH

图8 3种催化剂的拉曼光谱

图9(a)  $\text{CO}_2$ -TPD 测试表明位于温度为  $50 \sim 376^\circ\text{C}$  和  $376 \sim 550^\circ\text{C}$  区间出现  $\text{CO}_2$  脱附峰,分别归属于催化剂表面的弱碱性位点和中等碱性位点<sup>[17]</sup>。弱碱性位点由催化剂表面—OH 基团所产生,中等碱性位点是由金属—氧离子对( $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ )和不饱和氧阴离子( $\text{O}^{2-}$ )所产生<sup>[18]</sup>。为了进一步研究碱性位点的变化,对图中  $\text{CO}_2$  脱附曲线进行了 Gaussian 拟合,得到了 2 个峰,分别标记为弱碱性位的  $\alpha$  峰和中等碱性位的  $\beta$  峰。分别对  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰面积( $S_\alpha$  和  $S_\beta$ )进行积分计算以判断碱性位点的相对量, $\alpha$  峰和  $\beta$  峰面积分别为  $905 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}$  和  $1035 \text{ mV} \cdot ^\circ\text{C}$ 。采用氨气 TPD 技术测定了 CoFe-LDH 催化剂的酸性位点分布,结果如图9(b)所示,样品在  $100 \sim 300^\circ\text{C}$  (低温)和  $325 \sim 450^\circ\text{C}$  (高温)温度范围内出现 2 个脱附峰,分别对应弱酸性位点和强酸性位点<sup>[19]</sup>。CoFe-LDH 的低温和高温脱附峰面积占比分别为  $94.2\%$  和  $5.8\%$ 。表明了 CoFe-LDH 是具有磁性的酸碱双



1—弱碱性位点; 2—中强碱性位点 1—弱酸性位点; 2—中强酸性位点

(a) 二氧化碳 TPD

(b) 氨气 TPD

图9 CoFe-LDH 的二氧化碳 TPD 和氨气 TPD

功能催化剂,能够作为电子供体和电子受体同时存在<sup>[20]</sup>。

## 2.2 CoFe-LDH 电催化降解性能

为了评估以 CoFe-LDH 为主的上述 3 种粉体材料的电催化活性,研究了各催化剂在电催化过程中对磺胺甲噁唑的降解性能,降解矿化过程示意图如图 10 所示。图 11 中,在不加电源条件下 CoFe-LDH 体系的物理吸附过程未能去除 SMX,亲水炭纸对 SMX 的降解只有 14.89%。值得注意的是,电催化降解过程中 CoFe-LDH 在 60 min 内可以去除 87.24% 的 SMX,意味着 SMX 的去除归因于降解过程。当 FeOOH 与 CoOOH 没有结合为 CoFe-LDH,而单独降解 SMX 时,只能实现约 64.26% 和 54.63% 的降解率。

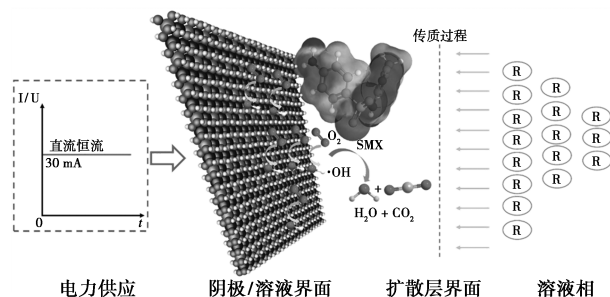
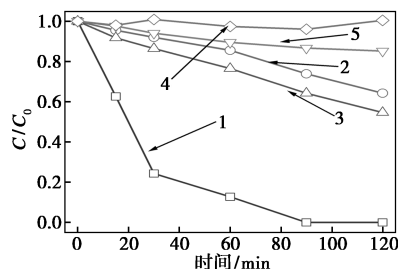


图 10 磺胺甲噁唑降解示意图



1—CoFe-LDH;2—FeOOH;3—CoOOH;4—炭纸空白;  
5—物理吸附

图 11 亲水炭纸和 3 种催化剂的降解性能

对 3 种催化剂降解 SMX 动力学通过准一级反应进行拟合,结果如表 2,CoFe-LDH 的表现速率常数( $K_{obs}$ )分别是 FeOOH 和 CoOOH 的 9.730 倍和 7.135 倍,表明 CoFe-LDH 是电催化过程中最活跃的催化剂。图 12 表明 CoFe-LDH 在恒电流为 30 mA 时能将 SMX 在 2 h 内完全降解。用 CoFe-LDH 作为催化剂在不同的 pH 下进行了进一步实验,结果如图 13,pH 在 3~5 时降解效果优异。这一结果表明,CoFe-LDH 在较低 pH 条件下活性较高。结合图 14 循环实验,6 次循环使用后 CoFe-LDH 降解性能仍保持在 90% 以上,表明 CoFe-LDH 在弱酸

性环境中表现出较高的稳定性,弱酸性环境更有利于催化反应的进行<sup>[21]</sup>。

表 2 3 种催化剂的准一级反应速率常数

	CoFe-LDH	FeOOH	CoOOH
$K_{obs}/\text{min}^{-1}$	0.03532	0.00363	0.00495
$R^2$	0.95356	0.97909	0.99587

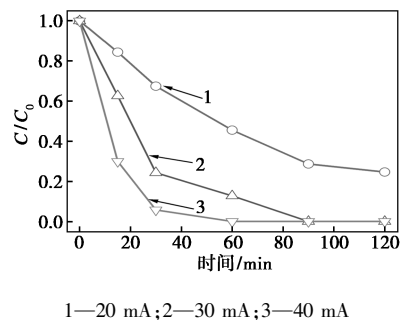
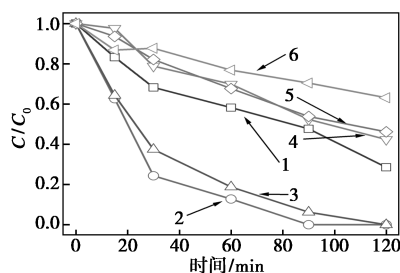


图 12 电流对 CoFe-LDH 降解性能的影响



1—pH=2.5;2—pH=3;3—pH=5;4—pH=7;5—pH=9;  
6—pH=11

图 13 pH 对 CoFe-LDH 降解性能的影响

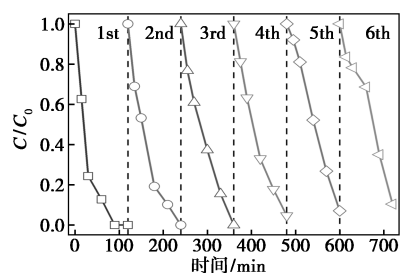


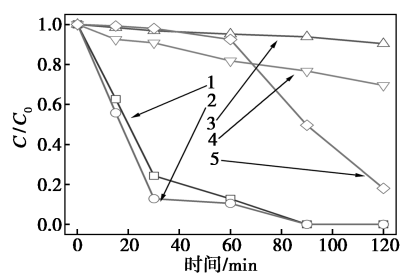
图 14 CoFe-LDH 循环实验

对反应过程中催化剂的金属离子浸出,采用了电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS,美国)测定其浓度。25 mg CoFe-LDH 中 Fe 和 Co 含量分别为 4.93 mg 和 9.88 mg,占比为 19.72% 和 39.52%。在降解反应进行 2 min 时,溶液中 Fe、Co 离子浓度分别达到 0.710 mg/L 和 0.195 mg/L;反应 120 min 后,浓度为 0.452 mg/L 和 0.243 mg/L,低于欧盟排放标准( $\text{Fe} < 2.0 \text{ mg/L}$ )、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) ( $\text{Fe} < 2.0 \text{ mg/L}$ )、《铜、

镍、钴工业污染物排放标准》(GB 25467—2010)(Co<1.0 mg/L),不会对环境产生重金属污染,同时也表明 CoFe-LDH 修饰阴极具有较好的稳定性。

### 2.3 CoFe-LDH 自由基生成机理

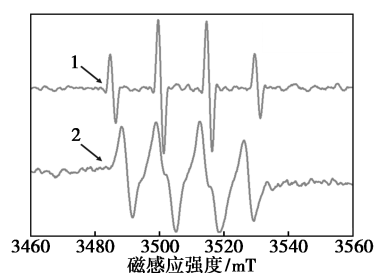
为了进一步确定 ROS 对 SMX 降解的贡献,分别使用对苯醌(超氧化物猝灭剂)、L-组氨酸(单线态氧  $^1\text{O}_2$  猝灭剂)、碘化钾(电极表面屏蔽剂)和叔丁醇( $\cdot\text{OH}$  猝灭剂)进行了猝灭实验,实验条件为:100 mL SMX 溶液, pH = 3.0, 施加电流 30 mA,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加量为 0.1 mol/L, CoFe-LDH 用量为 20 mg/L, 4 种猝灭剂添加量均为 10 mmol/L, 结果如图 15<sup>[22]</sup>。实验结果证实了  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^-$  对 SMX 降解的贡献,其中  $\text{O}_2^-$  的作用是因为它是生成  $\cdot\text{OH}$  的中间体,研究结论为  $\cdot\text{OH}$  是降解 SMX 的主要 ROS。



1—空白;2—L-组氨酸;3—叔丁醇;4—对苯醌;5—碘化钾

图 15 猝灭实验

进一步探讨了 CoFe-LDH 体系降解 SMX 的 ROS,图 16 显示了使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-1-氧化物(DMPO)作为捕获剂的 EPR 光谱。在  $\text{O}_2$  气氛中观察到 CoFe-LDH 体系中存在强度为 1:2:2:1 的  $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  加合物的特征峰,证实了  $\cdot\text{OH}$  的生成来自氧还原过程。 $\text{DMPO}\cdot\cdot\text{OH}$  的形成可能是 DMPO 通过  $\cdot\text{OH}$  氧化所致,在 CoFe-LDH 体系中还检测到了  $\text{O}_2^-$ ,证实了 CoFe-LDH 体系中进行氧还原过程同时进行降解和矿化,与其他电化学高级氧化过程相同<sup>[23]</sup>。



1— $\cdot\text{OH}$ ;2— $\text{O}_2^-$

图 16 甲醇体系中检测羟基自由基和超氧阴离子

## 3 结论

CoFe-LDHs 的表面富羟基基团,形成了独特的 Co-O-Fe 八面体结构。作为阴极催化剂,该材料在 pH 3~5 的酸性条件下对 SMX 表现出高效的降解能力。通过自由基猝灭实验、动力学分析和原位红外光谱,揭示了吸附态过氧化氢( $^*\text{H}_2\text{O}_2$ )的转化路径。在电场作用下,层板表面的—OH 基团吸附  $\text{O}_2$  分子,并通过 Co-O-Fe 八面体结构传递电子,形成  $^*\text{OOH}$  中间态。超薄 CoFe-LDH 的层层接触形成了强界面作用,暴露出大量表面羟基活性位点,显著提升了降解速率。此外,层板表面的—OH 基团通过持续重构解决了金属氢氧化物晶体结构易坍塌失活的问题。该创新策略有效克服了金属氢氧化物晶体稳定性差以及单原子催化剂上  $^*\text{OOH}$  端吸附  $\text{H}_2\text{O}_2$  定向转化的限速步骤等关键挑战。然而,(2+1)电子 ORR 过程高度依赖施加电位。本研究主要聚焦于生成的  $\cdot\text{OH}$  对 SMX 的良好降解性能,而(2+1)电子反应的电位窗口及催化机制仍需进一步探索。由于表征技术限制,电极内部 pH 微环境的变化以及金属位点与氧气的反应耦合机制仍需深入研究。

## 参考文献

- [1] Wang Z, Chen Z, Li Q, *et al.* Non-radical activation of peracetic acid by powdered activated carbon for the degradation of sulfamethoxazole [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (28): 10478-10488.
- [2] Dong C, Fang W, Yi Q, *et al.* A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136205.
- [3] Wang A, Jiang Y, Yan Y, *et al.* Mechanistic and quantitative profiling of electro-Fenton process for wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2023, 235: 119838.
- [4] Jin Z, Li P, Meng Y, *et al.* Understanding the inter-site distance effect in single-atom catalysts for oxygen electroreduction [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4 (7): 615-622.
- [5] Zhou W, Su H, Cheng W, *et al.* Regulating the scaling relationship for high catalytic kinetics and selectivity of the oxygen reduction reaction [J]. *Nature Communications*, 2022, 13 (1): 6414.
- [6] Ni B, Shen P, Zhang G, *et al.* Second-shell N dopants regulate acidic  $\text{O}_2$  reduction pathways on isolated Pt sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146 (16): 11181-11192.
- [7] Zhou D, Wang S, Jia Y, *et al.* NiFe hydroxide lattice tensile strain: Enhancement of adsorption of oxygenated intermediates for efficient water oxidation catalysis [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58 (3): 736-740.
- [8] Matsubashi J C, Zhang S, DeRita L, *et al.* Adsorbate-mediated strong metal-support interactions in oxide-supported Rh catalysts [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9 (2): 120-127.
- [9] 韩晓彤. 析氧用功能碳耦合钴铁氢(羟基)氧化物材料的构筑及合成 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.

- [10] 王恩文, 雷绍民, 张世春, 等. 矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究[J]. 环境科学, 2015, 36(3): 969-979.
- [11] 张际亮. 新型聚合物改性活性炭功能复合材料的制备及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2009.
- [12] Schenck C V, Dillard J G, Murray J W. Surface analysis and the adsorption of Co(II) on goethite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1983, 95(2): 398-409.
- [13] Hu C, Xing G, Han W, et al. Inhibiting demetalation of Fe—N—C via Mn sites for efficient oxygen reduction reaction in zinc-air batteries[J]. Advanced Materials, 2024, 36(32): 2405763.
- [14] Kukunuri S, Noguchi H. In situ spectroscopy study of oxygen reduction reaction intermediates at the Pt/acid interface: Surface-enhanced infrared absorbance spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(13): 7267-7273.
- [15] 李万喜, 杜意恩, 郭芳, 等. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>Fe<sub>7</sub> 纳米粒子及 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/多孔碳的制备及其电磁性能研究[J]. 材料研究学报, 2021, 35(4): 302-312.
- [16] Dionigi F, Zeng Z, Sinev I, et al. In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2522.
- [17] Li G, Wu Q, Wang S, et al. Promoting SO<sub>2</sub> resistance of a CeO<sub>2</sub>(5)-WO<sub>3</sub>(9)/TiO<sub>2</sub> catalyst for Hg<sup>0</sup> oxidation via adjusting the basicity and acidity sites using a CuO doping method[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(3): 1889-1897.
- [18] Wang Y, Ban H, Wang Y, et al. Unraveling the role of basic sites in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid over Ni-based catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2024, 430: 115357.
- [19] Gao D, Fang F, Waterhouse G I N, et al. S, P modified CoFe-LDH derived CoFeS and CoFeP-400 catalysts efficiently catalyze the oxidation of HMF to FDCA [J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(5): 1191-1200.
- [20] 胡曦. 硫促改性酸碱双功能水滑石催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2016.
- [21] Wang S, Yuan F, Yang G, et al. In situ construction of CoFe-LDH by regulating the Co/Fe molar ratio for promoting oxygen evolution reaction[J]. Molecular Catalysis, 2022, 525: 112339.
- [22] Hong W, Zou J, Zhao M, et al. Development of a five-chemical-probe method to determine multiple radicals simultaneously in hydroxyl and sulfate radical-mediated advanced oxidation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(12): 5616-5626.
- [23] Kang J, Choi J, Lee D, et al. UV/persulfate processes for the removal of total organic carbon from coagulation-treated industrial wastewaters[J]. Chemosphere, 2024, 346: 140609. ■

(上接第 147 页)

- [12] Howard R, Zubko O, Bradley R, et al. Minocycline at 2 different dosages vs placebo for patients with mild alzheimer disease: A randomized clinical trial [J]. JAMA Neurology, 2020, 77(2): 164-174.
- [13] Ren P, Chen J, Li B, et al. Nrf2 ablation promotes Alzheimer's disease-like pathology in APP/PS1 transgenic mice: The role of neuroinflammation and oxidative stress [J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2020: 3050971.
- [14] Percário S, Da Silva-Barbosa A, Varela E L P, et al. Oxidative stress in Parkinson's disease: Potential benefits of antioxidant supplementation [J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2020: 2360872.
- [15] Bijlsma J, De Bruijn W J C, Velikov K P, et al. Unravelling discoloration caused by iron/phenolic interactions: Complexation, oxidation, and formation of networks [J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131292.
- [16] Del Rio D, Rodriguez-Mateos A, Spencer J, et al. Dietary (poly) phenolics in human health: Structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases[J]. Antioxidants & Redox Signaling, 2013, 18(14): 1818-1892.
- [17] 陈静, 佟玲, 刘志东, 等. 松果菊苷固体脂质纳米粒处方筛选的研究[J]. 天津中医药大学学报, 2015, 34(6): 353-356.
- [18] 薛志峰, 张兵, 陈静, 等. 松果菊苷固体脂质纳米粒的表征及体外细胞摄取评价[J]. 天津中医药大学学报, 2019, 38(3): 290-295.
- [19] Yang X, Ma C, Chen Z, et al. Single small molecule-assembled nanoparticles mediate efficient oral drug delivery [J]. Nano Research, 2019, 12(10): 2468-2476.
- [20] Zhao Y, Liang M, Li X, et al. Bioengineered magnetoferritin nanoparticles for single-dose nuclear-magnetic resonance tumor imaging [J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 4184-4191. ■

(上接第 153 页)

- [20] Tan J, Wang J, Zhang Z, et al. Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation [J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 1538-1548.
- [21] Xu Y, Wu Y, Li J, et al. Combustion-impregnation preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst with improved low-temperature activity for CO<sub>2</sub> methanation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(40): 20919-20929.
- [22] Park J C, Lee H J, Bang J U, et al. Chemical transformation and morphology change of nickel-silica hybrid nanostructures via nickel phyllosilicates [J]. Chemical Communications, 2009, (47): 7345.
- [23] Liu W, Li L, Zhang X, et al. Design of Ni-ZrO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2018, 27: 297-307.
- [24] Moogi S, Lee I G, Park J Y. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> loadings on formation of nickel-phyllosilicate precursor during preparation of Ni/SBA-15 for hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(56): 29537-29546.
- [25] Wang F G, Han B L, Zhang L J, et al. CO<sub>2</sub> reforming with methane over small-sized Ni@SiO<sub>2</sub> catalysts with unique features of sintering-free and low carbon [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 235: 26-35.
- [26] 贺露露, 陈欣, 任远航, 等. 核壳结构 Ni@SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其在甲烷二氧化碳重整反应中的应用 [J]. 复旦学报: 自然科学版, 2022, 61(6): 12.
- [27] Peng H G, Zhang X H, Zhang L, et al. One-pot facile fabrication of multiple nickel nanoparticles confined in microporous silica giving a multiple-cores@ shell structure as a highly efficient catalyst for methane dry reforming [J]. Chemcatchem, 2017, 9(1): 127-136.
- [28] 杨继亮, 鲁新康, 韩翠, 等. 甘氨酸辅助浸渍法制备高分散 Ni/SBA-15 低温甲烷干重整催化剂研究 [J]. 化学试剂, 2022, 44(12): 1789-1795. ■