

# Cu/Fe/N 共掺杂电 Fenton 阴极 在广 pH 范围高效降解四环素的研究

司晓冬, 李 婧, 张宇超, 王小雨, 高丽丽\*  
(太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600)

**摘要:**通过一步水热法制备了铁、铜、氮共掺杂的非均相电 Fenton 阴极催化剂(CuFe/N-80),采用 XRD、SEM 和 XPS 表征,发现该催化剂具有高活性和稳定性的结构组成。探究了制备 CuFe/N-x 的最佳条件以及影响 CuFe/N-80 体系降解四环素(TC)的因素。结果表明,当水热时间 5 h、水热温度 80°C、pH=3.0、曝气强度为 500 mL/min、电极间距为 3 cm、电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,CuFe/N-80 体系在 80 min 时能去除 98.4% 的 TC。考虑废水的实际情况及二次处理的问题,选择中性环境对 CuFe/N-80 进行考察,发现该催化剂具有良好的稳定性,循环使用 3 次后仍能够去除 94.3% 的 TC。在 CuFe/N-80 体系中,主要的活性氧物种为·OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 起到辅助作用。

**关键词:**电 Fenton;非均相催化剂;四环素;降解;自由基

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0178-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.030

## Efficient degradation of tetracycline by Cu/Fe/N co-doped electro-Fenton cathode over wide pH range

SI Xiao-dong, LI Jing, ZHANG Yu-chao, WANG Xiao-yu, GAO Li-li\*

(College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:**A heterogeneous electric Fenton cathode catalyst (CuFe/N-80) co-doped with iron, copper and nitrogen is prepared via a one-step hydrothermal method, and characterized by means of XRD, SEM and XPS. It is found that the prepared CuFe/N-80 catalyst is composed of structure with high activity and stability. The optimal conditions for the preparation of CuFe/N-x are studied, and the factors affecting the degradation of tetracycline by CuFe/N-80 system are explored. Study results show that CuFe/N-80 system can remove 98.4% of tetracycline in 80 min when the hydrothermal time and temperature for the preparation of CuFe/N-80 catalyst are 5 h, 80°C, respectively, pH = 3.0, the aeration intensity is 500 mL/min, the electrode spacing is 3 cm, and the current density is 10 mA/cm<sup>2</sup>. As for the actual situation of wastewater and secondary treatment, a neutral environment is chosen to evaluate CuFe/N-80. It is verified that this catalyst has a good stability, which is able to remove 94.3% of tetracycline after three cycles of use. In the CuFe/N-80 system, ·OH is the main reactive oxygen species, and O<sub>2</sub><sup>-</sup> and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> play a supporting role.

**Key words:** electro-Fenton; non-homogeneous catalyst; tetracycline; degradation; free radicals

抗生素作为价低且高效的抗菌药物,在临床以及畜牧业等领域得到广泛应用。然而,其过度使用导致了抗生素废水的产生,并可能诱导耐药菌和耐药基因的形成<sup>[1-2]</sup>。因此,抗生素废水的高效处理受到普遍关注。有研究表明,非均相电 Fenton 技术在处理抗生素废水方面非常有前景,因为其可以原位生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并催化成具有强氧化性的·OH 等活性氧物种(ROS),从而实现对抗生素的有效降解<sup>[3-4]</sup>,该方法具有环境友好性和高效性等优点。近年来,研究者们开发了多种以碳基材料为基底,采用金属和非金属共掺杂的催化剂<sup>[5-7]</sup>。碳材料具有优异的

导电性,金属在电芬顿反应中可以激活 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 ROS,而非金属可以起到减少金属离子浸出的作用,Zhu 等<sup>[8]</sup>以火龙果皮衍生生物炭为基底,采用 S、Fe 共掺杂制备了含有硫化纳米零价铁的 nZVI 的复合材料,该材料对恩诺沙星(ENR)表现出优异的降解性能。

本研究采用碳毡(CF)为基底,制备一种铜、铁、氮元素共掺杂的非均相电 Fenton 阴极催化剂(CuFe/N-80),并通过 SEM、XRD、XPS 等表征分析其物质形貌和组成特点,探究 pH、电流密度、电极间距等因素的影响,通过淬灭实验探究其对四环素的

收稿日期:2025-02-19;修回日期:2025-09-02

作者简介:司晓冬(2000-),女,硕士生,研究方向为水处理,1774892035@qq.com;高丽丽(1982-),女,博士,副教授,研究方向为污水治理、二氧化碳电还原,通讯联系人,gaolili@tyut.edu.cn。

降解机理,并评价该催化剂的重复利用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂和仪器

硝酸铜、硝酸铁、氟化铵、尿素、浓硫酸、无水乙醇、叔丁醇、糠醇、对苯醌、四环素,均为分析纯;碳毡、超纯水。

模拟废水:质量浓度为 20 mg/L 的 TC 溶液。

UV-5500PLUS 型紫外-可见分光光度(上海佑科仪器仪表有限公司)、扫描电子显微镜(TESCAN MIRA LMS, 捷克)、X 射线衍射仪(Aeris, 荷兰)、K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific, 美国)。

### 1.2 CuFe/N-80 的制备

首先对 CF 进行预处理。将 CF 在 0.1 mol/L 稀硫酸中浸泡 30 min 后,用无水乙醇和超纯水交替超声清洗 3 次,在 60℃ 下干燥 100 min 待用。

将含有 0.07 mol/L 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.02 mol/L 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.07 mol/L 的  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  和 0.07 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液与 CF 一同转移至带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 70~100℃ 下进行水热反应 4~7 h,取出后清洗至表面 pH 为中性,得黑色且带有金属光泽的 CuFe/N-x(x 表示水热温度)。

### 1.3 降解实验

取 100 mL 浓度为 20 mg/L 的 TC 溶液置于反应器中,DSA 电极为阳极,制备的电极材料为阴极,开启曝气装置 10 min 使体系内溶解氧饱和,随后开启直流稳压电源,开始进行 TC 降解实验。在一定的间隔时间用带有 0.22  $\mu\text{m}$  过滤器的针管取样品 2 mL 置于 10 mL 比色管中,用超纯水稀释至 10 mL 后立即用紫外分光光度计测定其吸光度,计算去除率,计算式为:

$$\eta(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

式中: $C_0$  为 TC 的初始浓度,mg/L; $C_t$  为降解  $t$  时刻所取水样 TC 的浓度,mg/L。

通过淬灭实验检测体系中的主要 ROS 物种以分析其机理,分别在体系中加入 20 mmol/L 糠醇(FFA)、叔丁醇(TBA)和对苯醌(PBQ)作为  $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^-$  的捕获剂,随后进行 TC 降解实验。

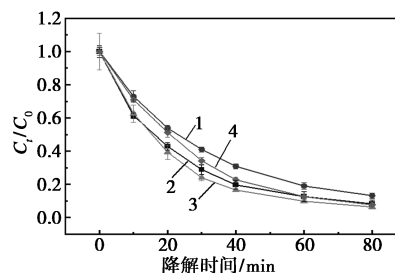
### 1.4 CuFe/N-80 的表征

采用 SEM、XRD、XPS 对制备的电极催化剂的形貌、成分及结构进行了表征。

## 2 结果与讨论

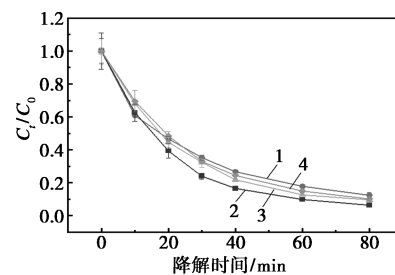
### 2.1 制备条件优化

为了探究水热反应过程中参数对 CuFe/N-x 的影响,选择 TC 为目标污染物,对水热反应进行的时间及温度进行了优化。如图 1 所示,随着水热时间及温度的逐渐延长和升高,CuFe/N-x 对 TC 的降解率均呈现先增大后减小的趋势,并在水热温度为 80℃、时间为 5 h 时达到最大。水热温度与时间会对金属化合物晶体的形成产生影响,时间过短或温度过低,都易使晶体结构形成不佳;而时间过长或温度太高,又可能破坏晶体结构,从而使电极的活性位点缺失,特别是水热温度对此影响更为显著<sup>[9]</sup>,因此选择以水热时间 5 h、温度 80℃ 为最佳制备条件,并以温度值命名所制备的电极材料为 CuFe/N-80。



1—3 h; 2—4 h; 3—5 h; 4—6 h

(a) 水热时间的影响



1—70℃; 2—80℃; 3—90℃; 4—100℃

(b) 水热温度的影响

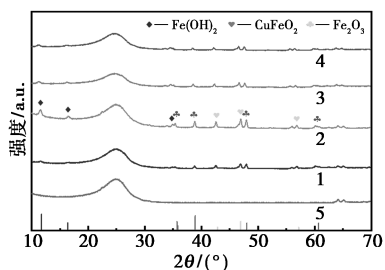
图 1 水热反应时间和温度的影响

### 2.2 表征

#### 2.2.1 XRD

分别调节制备 CuFe/N-x 时的水热温度为 70、80、90、100℃,并对制备的各电极材料进行 XRD 表征,如图 2 所示。各电极材料在 25° 左右出现的峰为碳峰。在 11.8°、16.4° 和 35.8° 处出现了对应于  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的衍射峰(PDF#25-1363),35.7°、38.9°、48.0° 和 60.7° 处的 4 个衍射峰则对应于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的标准谱图(PDF#25-1402),而 42.8°、46.9° 和 57.2° 处的 3 个峰均对应于  $\text{CuFeO}_2$ (PDF#21-0290)<sup>[10-11]</sup>。

可见 CuFe/N-x 为 Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuFeO<sub>2</sub> 的复合体,且当水热温度为 80℃ 时,各物质的衍射峰显示出更高的强度,证明此时金属化合物的晶型更加完好<sup>[12]</sup>。

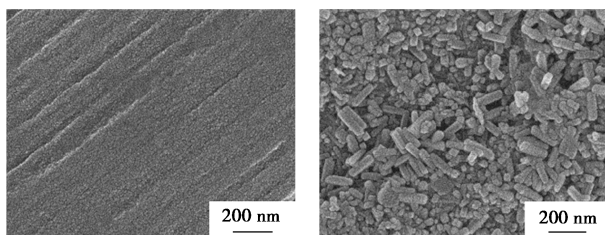


1—CuFe/N-70; 2—CuFe/N-80; 3—CuFe/N-90;  
4—CuFe/N-100; 5—CF

图 2 不同水热温度下 CuFe/N-x 的 XRD 谱图

### 2.2.2 SEM

图 3 为 CF 和 CuFe/N-80 的 SEM 图。由图 3 可见,CF 纤维表面十分光滑,而 CuFe/N-80 照片中在 CF 纤维上生长的物质呈现为短棒状结构,表明 Cu、Fe、N 成功负载到 CF 上。

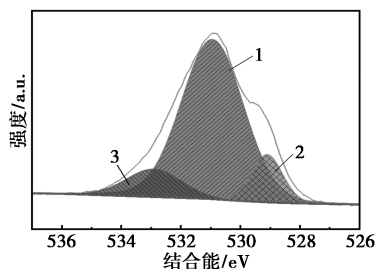


(a) CF (b) CuFe/N-80

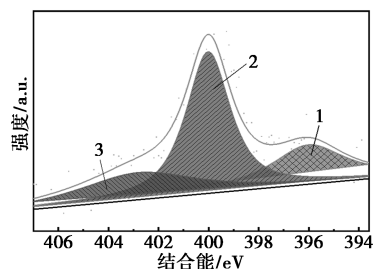
图 3 CF 和 CuFe/N-80 的 SEM 图

### 2.2.3 XPS

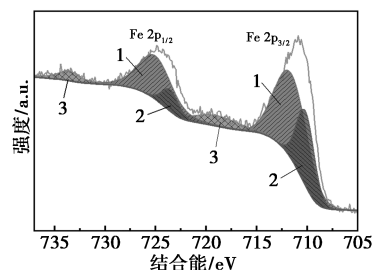
图 4 所示为 CuFe/N-80 的 XPS 谱图。由图 4 (a) 可见 CuFe/N-80 上含有较多的表面氧化物和对应于铜铁氧化物的晶格氧。有研究表明,表面氧化物具有更高的活跃度,有助于氧化反应过程<sup>[13]</sup>。图 4(b) 所示,N 掺杂在 CuFe/N-80 上形成了较多的吡咯氮(C-N),这有利于吸附产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的中间体 ·OH<sub>2</sub>,从而促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产生<sup>[14]</sup>,且 M—N<sub>x</sub> 体现了 N 对金属原子的锚定作用,有利于提升催化剂的稳定性,减小金属离子的浸出量。如图 4(c)、(d) 所示,CuFe/N-80 上具有较多的 Fe(III) 和 Cu(II) 以及一定量的 Fe(II),在反应过程中铜、铁双金属的电子转移能够产生协同作用从而促进 Fe(II) 的再生,加快降解反应的速率<sup>[15]</sup>,且其本身含有的 Fe(II) 更具有 Fenton 活性,在体系中能够发挥主要的催化作用<sup>[16]</sup>。



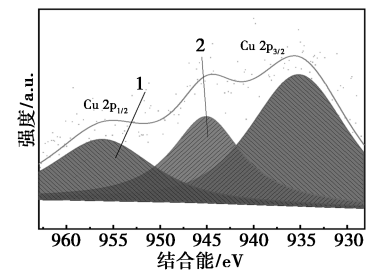
1—O<sub>sur</sub>(77.28%); 2—O<sub>lat</sub>(11.71%); 3—O<sub>ads</sub>(11.01%)  
(a) O 1s



1—M—N<sub>x</sub>(24.01%); 2—C—N(62.24%); 3—O—N(13.75%)  
(b) N 1s



1—Fe(III)(72.36%); 2—Fe(II)(27.64%); 3—卫星峰  
(c) Fe 2p



1—Cu(II); 2—卫星峰  
(d) Cu 2p

图 4 CuFe/N-80 的 XPS 谱图

## 2.3 CuFe/N-80 体系降解 TC 的影响因素

### 2.3.1 pH

如图 5(a) 所示,CuFe/N-80 体系在 pH=3.0 的条件下对 TC 的降解率达到最高,80 min 时达到 98.4%;随着 pH 的增大降解率逐渐降低,当 pH=6.9 时,80 min 降解了 95.7% 的 TC;当 pH 进一步增大到 9.2 时,降解率仍能达到 93.6%。这可能是由于碱性环境不利于 Fe(II) 的再生,使体系中的 ROS

产量不足<sup>[17]</sup>。但 CuFe/N-80 体系在较宽的 pH 范围内仍体现出良好的适用性,可能是由于 Lewis 酸性金属铜为催化剂表面创造了酸性微环境<sup>[18]</sup>。由于废水环境多为中性,且为了避免调节 pH 造成浪费以及二次处理,后续实验在中性环境下完成。

### 2.3.2 曝气强度

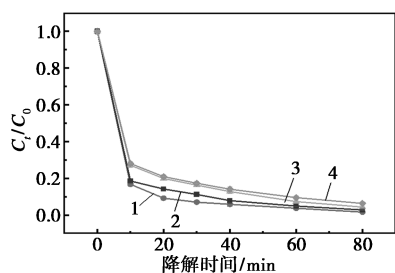
如图 5(b) 所示,曝气强度对体系的降解率影响较小,在 500 mL/min 时达到最佳,过低的曝气强度使体系中缺乏足够的溶解氧,而过高可能导致曝气过量,不仅造成能源浪费,还会因气流过大造成扰动,进而影响降解反应的进行。因此最终选择曝气强度为 500 mL/min。

### 2.3.3 电极间距

如图 5(c) 所示,当电极间距为 3 cm 时体系对 TC 的降解率达到最高。电极间距过大时,体系间存在较大的传质阻力,从而抑制降解反应的进行;电极间距过小时,则易使阴极处的活性物质直接在阳极失去电子,导致氧化物种的缺乏<sup>[19]</sup>。因此选择最佳电极间距为 3 cm。

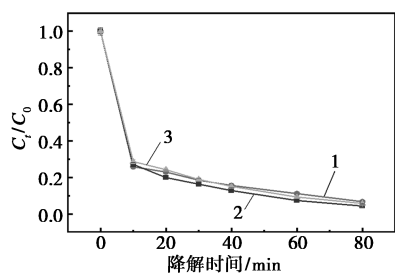
### 2.3.4 电流密度

如图 5(d) 所示,电流密度过大或过小都对 CuFe/N-80 体系中 TC 的降解产生抑制作用。电流密度过小使体系中的电子转移速度过慢,从而使反应的进程变慢;而电流密度过大则易导致阴极析氢等副反应,或使·OH 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 结合生成不具氧化活性的·OH<sub>2</sub>,还会造成能耗的流失<sup>[20]</sup>。因此,选择 10 mA/cm<sup>2</sup> 为最佳电流密度。



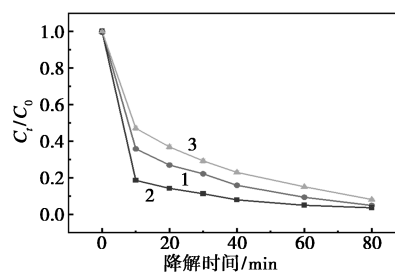
1—pH=3.0;2—pH=5.1;3—pH=6.9;4—pH=9.2

(a) 初始 pH



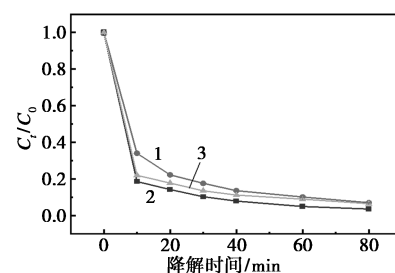
1—300 mL/min;2—500 mL/min;3—700 mL/min

(b) 曝气强度



1—2 cm;2—3 cm;3—3.5 cm

(c) 电极间距



1—5 mA/cm<sup>2</sup>;2—10 mA/cm<sup>2</sup>;3—15 mA/cm<sup>2</sup>

(d) 电流密度

图 5 4 种参数对 CuFe/N-80 体系降解 TC 的影响

## 2.4 重复利用性

为了探究 CuFe/N-80 的稳定性,在中性条件下对其进行重复利用实验。每次使用后的 CuFe/N-80 材料仅用超纯水进行充分冲洗,随后于 80℃ 下干燥 60 min 即可再次使用。如图 6 所示,经过 3 次使用后的 CuFe/N-80 仍能对 TC 产生 94.3% 的降解率,可见其具有良好的重复利用性。可能是非金属杂原子 N 起到了锚定作用,使金属位点的重复稳定性更高。随后检测了中性环境下 CuFe/N-80 体系中的金属离子浸出,并未检测到任何金属离子的浸出情况,可见 CuFe/N-80 具有良好的稳定性。

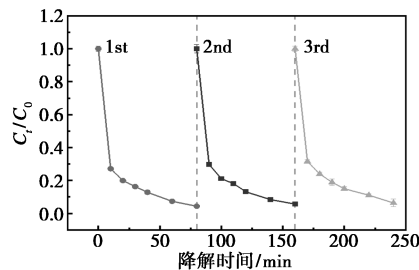
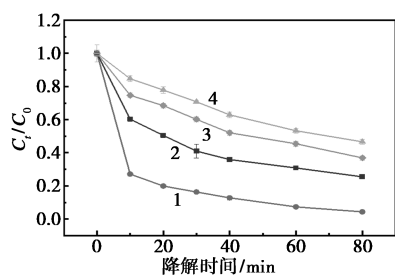


图 6 CuFe/N-80 体系降解 TC 的重复利用性

## 2.5 CuFe/N-80 体系降解 TC 的机理

为了探究 CuFe/N-80 体系降解 TC 的具体过程,通过淬灭实验对体系中的主要 ROS 物种进行探究,并对反应前后的 CuFe/N-80 进行了 XRD 表征。如图 7 所示。添加各淬灭剂均对 CuFe/N-80 体系降解 TC 产生了一定的抑制作用。TBA 的抑制效果

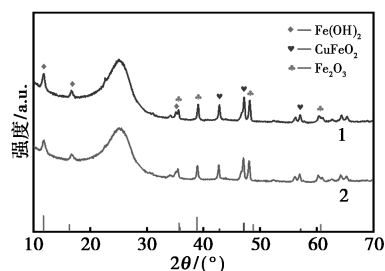
最为显著,它的加入使 TC 去除率降低了 50%左右,可见 CuFe/N-80 体系在降解 TC 的过程中以·OH 为主要活性氧物质,且同时 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 也起到一定作用。



1—不加淬灭剂;2—FFA;3—PBQ;4—TBA

图 7 CuFe/N-80 体系降解 TC 的淬灭实验

对反应前后的 CuFe/N-80 进行了 XRD 表征,如图 8 所示,可见 CuFe/N-80 上各物质的峰强在使用后均有轻微的降低,这说明 Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuFeO<sub>2</sub> 作为活性催化物质通过活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 参与了反应,但各峰强的降低程度十分微弱,表明并未在反应中产生太多的损耗,这也佐证了 CuFe/N-80 具有良好的稳定性。



1—反应前;2—反应后

图 8 反应前后 CuFe/N-80 的 XRD 图像对比

CuFe/N-80 体系降解 TC 的机理总结如图 9。CuFe/N-80 上的铜、铁金属氧化物均参与了 CuFe/N-80 体系降解 TC 的过程,极微小的损耗表明各金属能在体系中有效再生。在 Fe(II)/Fe(III) 和 Cu(I)/Cu(II) 的循环再生作用下,体系中产生了以·OH 为主要 ROS 的自由基途径,从而对 TC 进行

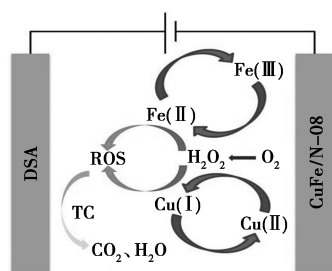


图 9 CuFe/N-80 体系降解 TC 的机理

高效降解,同时也产生了少量的 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>,共同起到氧化作用,O<sub>2</sub><sup>-</sup> 可能来自于体系中·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的结合,<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 则可能由·OH 的歧化反应产生<sup>[21]</sup>。

### 3 结论

本研究采用一步水热法制备了铁、铜、氮共掺杂的非均相电 Fenton 阴极催化剂,并对制备条件进行了优化,对不同水热温度制备得到的催化剂进行 XRD 表征,最终优选了 CuFe/N-80。通过 SEM 和 XPS 表征探究到 CuFe/N-80 由 Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuFeO<sub>2</sub> 组成且含有较高的表面氧结构、高活性的 C—N 键以及稳定的 M—N<sub>x</sub> 键。在中性环境下,CuFe/N-80 体系降解 TC 的最佳条件为:曝气强度 500 mL/min、电极间距 3 cm、电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>,此时 CuFe/N-80 体系在 80 min 时对 TC 的去除率高达 95.7%。且经过 3 次循环使用后,CuFe/N-80 对 TC 的降解率仍能达到 94.3%。淬灭实验表明 CuFe/N-80 体系通过以·OH 为主的自由基途径对 TC 进行降解,同时 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 也起到一定的氧化作用。

### 参考文献

- [1] Lv H, Kuai J, Wang R, *et al.* Synthesis of a novel hydrophobic CeO<sub>2</sub>-BiOCl/CF composite cathode for efficient heterogeneous electro-Fenton degradation of tetracycline[J]. *Catal Sci Technol*, 2025, 15(2):537-546.
- [2] Wang W J, Yu S T, Zhou X R, *et al.* Antibiotic prescribing patterns at children's outpatient departments of primary care institutions in Southwest China[J]. *BMC Prim Care*, 2022, 23(1):269.
- [3] Zhang Z X, Huang G H, Li Y P, *et al.* Antibiotic oxidation and fouling control of ceramic microfiltration membrane through effective heterogeneous electro-Fenton process based on nitrogen-doped carbon nanotubes and Cu-Fe bimetallic oxides[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354:128834.
- [4] Xie F S, Gao Y, Zhang J B, *et al.* A novel bifunctional cathode for the generation and activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in electro-Fenton: Characteristics and mechanism[J]. *Electrochim Acta*, 2022, 430:141099.
- [5] Zhong D, Zhang J N, Huang J Y, *et al.* Accelerated electron transfer process via MOF-derived FeCo/C for enhanced degradation of antibiotic contaminants towards heterogeneous electro-Fenton system [J]. *Chemosphere*, 2023, 335:138994.
- [6] Bencheqroun Z, Sahin N E, Soares O S G P, *et al.* Fe(III)-exchanged zeolites as efficient electrocatalysts for Fenton-like oxidation of dyes in aqueous phase[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(3):107891.
- [7] Fajardo-Puerto E, Elmouwahidi A, Amaro-Gahete J, *et al.* Bifunctional catalysts based on carbon-coated manganese microspheres applied in the heterogeneous electro-fenton process for tetracycline

- degradation[J]. *J Environ Chem Eng*, 2025, 13(2): 115725.
- [8] Zhu H Y, Yao J J, Zhang Z, *et al.* Sulfidised nanoscale zerovalent iron-modified pitaya peel-derived carbon for enrofloxacin degradation and swine wastewater treatment: Combination of electro-Fenton and bio-electro-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128767.
- [9] Bai K Y, Hao J S, Yang Y X, *et al.* The effect of hydrothermal temperature on the properties of SBA-15 materials[J]. *Heliyon*, 2020, 6(8): e04645.
- [10] Xin S, Ma B, Liu G, *et al.* Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over CuFeO<sub>2</sub>/biochar catalyst through accelerating electron transfer under visible light[J]. *J Environ Manage*, 2021, 285: 112093.
- [11] Sun J W, Xia W W, Zheng Q, *et al.* Increased active sites on irregular morphological  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods for enhanced photoelectrochemical performance[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(21): 12339–12345.
- [12] Li Y C, Yan S R, Yang W M, *et al.* Effect of calcination temperature on structure and properties of Sn-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ethylene oxide hydration[J]. *Catal Lett*, 2008, 124(1): 85–90.
- [13] Chen L W, Ding D H, Liu C, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration[J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 273–284.
- [14] Cao P K, Quan X, Zhao K, *et al.* Selective electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation and activation on a bifunctional catalyst for heterogeneous electro-Fenton catalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121102.
- [15] Zhao H Y, Qian L, Guan X H, *et al.* Continuous bulk FeCuC aerogel with ultradispersed metal nanoparticles: An efficient 3D heterogeneous electro-Fenton cathode over a wide range of pH 3–9[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 5225–5233.
- [16] Lu Y, Qin X, Wang K X, *et al.* Accelerated Fe(II) regeneration on Fe-doped oxidized carbon nanotube enabling highly-efficient electro-Fenton process for pollutants removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124196.
- [17] Liu M Y, Feng Z Y, Luan X M, *et al.* Accelerated Fe<sup>2+</sup> regeneration in an effective electro-Fenton process by boosting internal electron transfer to a nitrogen-conjugated Fe(III) complex[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(9): 6042–6051.
- [18] Li X F, Shen C S, Ma J Q, *et al.* The strong promoting effects of thin layer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on FeCu Fenton-like components: Enhanced electron transfer[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 821: 153151.
- [19] Gao X Y, Zhang C Y, Wang Y Q, *et al.* Treatment of membrane concentrated landfill leachate by a heterogeneous electro-Fenton process with an iron-loaded needle coke cathode[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108287.
- [20] Zheng Y, Du X D, Song G, *et al.* Degradation of carbamazepine over MOFs derived FeMn@C bimetallic heterogeneous electro-Fenton catalyst[J]. *Chemosphere*, 2023, 312(2): 137353.
- [21] Gao P, Song Y, Hao M J, *et al.* An effective and magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 238–243. ■
- .....
- (上接第 177 页)
- [22] 黎涛. 功能化聚合物复合结构在锂离子电池中的应用[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [23] Heitner-Wirguin C. Infra-red spectra of perfluorinated cation-exchanged membranes[J]. *Polymer*, 1979, 20(3): 371–374.
- [24] Liang Z, Chen W, Liu J, *et al.* FT-IR study of the microstructure of Nafion<sup>®</sup> membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 233(1): 39–44.
- [25] Ludvigsson M, Lindgren J, Tegenfeldt J. FT-IR study of water in cast Nafion films[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(14): 2267–2271.
- [26] Falk M. An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1980, 58(14): 1495–1501.
- [27] 牛立博, 薛宇恋, 张倩, 等. 全氟磺酸树脂改性 ZSM-5 催化剂用于环己烯水合研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2025, 45(1): 60–69.
- [28] 谈瑛, 廖红光, 罗晴. 磺酸功能化 SBA-15 催化合成双酚 F 的研究[J]. *山东化工*, 2022, 51(22): 62–65.
- [29] 李发达. 磺酸树脂催化单宁酸水解及醇解反应研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2017.
- [30] 商吉庆. 磺酸树脂催化制备聚甲氧基甲缩醛的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [31] 冯超. 增强型复合质子交换膜的制备与性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.
- [32] 窦有伟. Aquivion 全氟磺酸树脂有机-无机复合固体酸催化剂的制备、表征和应用[D]. 昆明: 云南大学, 2018.
- [33] Wu X, Liu Y, Liu R, *et al.* Hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over heteropolyacid catalysts: The effect of catalyst acid strength on isomer distribution and kinetics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 481: 75–81.
- [34] Garade A C, Kshirsagar V S, Rode C V. Selective hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over dodecatungstophosphoric acid (DTP) impregnated on fumed silica[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 354(1): 176–182.
- [35] Zhao Y, Zhang X, Chen Y, *et al.* Application of in situ ATR-IR spectroscopy for the synthesis of bisphenol F: Optimization, mechanistic and kinetics studies[J]. 2023, 15(22): 2736–2744.
- [36] Wang H, Zhao Y P, Zhu Y J, *et al.* Spectral properties of bisphenol F based on quantum chemical calculations[J]. *Vacuum*, 2016, 128: 198–204.
- [37] 任蕊, 皇甫慧君, 杨金明, 等. 双酚 F 的合成方法及其应用研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(4): 780–784. ■