高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

固废基气凝胶粒子电极的制备及电催化降解有机污染物的性能与机制

李　赟[1]，李红艳[1,2]，张　峰[1]，肖子君[3]，王　芳[4,5]，崔佳丽[1]，杨　群[1]

（1. 太原理工大学环境科学与工程学院，山西省市政工程研究生教育创新中心，晋中 030600；
2. 吕梁学院建筑与土木工程系，吕梁 033001；
3. 哈尔滨工业大学环境学院，城市水资源与水环境国家重点实验室，哈尔滨 150090；
4. 山西省生物研究院有限公司食用菌研究中心，太原 030006；
5. 黄土高原食用菌山西省重点实验室，太谷 030801）

摘要　以废菌棒(MS)和赤泥(RM)为原料，经过煅烧得到粉末状废菌棒赤泥生物炭(MSRMBC). 采用悬浮滴定 $CaCl_2$ 法以海藻酸钠(SA)为骨架的凝胶对 MSRMBC 进行包埋制得气凝胶粒子电极(MSRMBC@SA)，并利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附实验和循环伏安曲线(CV)对其进行表征分析. 利用 MSRMBC@SA 构建三维电芬顿体系(3D-EF-MSRMBC@SA)，以卡马西平(CBZ)为模型化合物，考察了 MSRMBC@SA 投加量、电压、曝气量和 pH 值对 MSRMBC@SA 电催化性能的影响，最佳降解条件下 CBZ(10 mg/L)的降解率为 86.05%. 因 MSRMBC@SA 具有良好的 pH 值调节能力，故体系受 pH 值影响较小. 自由基猝灭、电子自旋共振(ESR)及 X 射线光电子能谱(XPS)表征结果表明，·OH 为主要活性物种，MSRMBC@SA 在 CBZ 降解过程中起到了关键的催化作用. 研究发现，MSRMBC@SA 稳定性较好，且 3D-EF-MSRMBC@SA 较 2D-EF 及 3D-EF-MSRMBC 具有更低的能耗和更佳的降解效果. MSRMBC@SA 可有效降低 CBZ 溶液的生物毒性，对实际 CBZ 抗生素废水降解具有良好的应用前景.

关键词　气凝胶粒子电极；高级氧化技术；卡马西平；三维电芬顿体系；降解机理

中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240320

Preparation and Electrocatalytic Degradation Properties and Mechanism of Organic Pollutants of Solid Waste-based Aerogel Particle Electrode

LI Yun[1], LI Hongyan[1,2*], ZHANG Feng[1], XIAO Zijun[3], WANG Fang[4,5], CUI Jiali[1], YANG Qun[1]

(*1. Shanxi Municipal Engineering Graduate Education Innovation Center, College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong* 030600, *China*;
2. Department of Architecture and Civil Engineering, Lüliang University, Lüliang 033001, *China*;
3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, *China*;
4. Research Center for Edible Fungi, Biological Institute of Shanxi Province, Taiyuan 030006, *China*;
5. Shanxi Key Laboratory of Edible Fungi for Loess Plateau, Taigu 030801, *China*)

收稿日期：2024-06-28. 网络首发日期：2024-09-10.

联系人简介：李红艳，女，博士，副教授，主要从事水处理高级氧化技术与能源资源化方面的研究. E-mail：lhy3162@126.com

基金项目：吕梁市引进高层次科技人才重点研发项目(批准号：2021RC-1-22)、山西省自然科学研究面上项目(批准号：202203021221060)和山西省研究生创新项目(批准号：2023SJ085)资助.

Supported by the Key Research and Development Project of Introducing High-level Scientific and Technological Talents in Lvliang, China(No. 2021RC-1-22), the General Project of Natural Science Research of Shanxi Province, China(No.20220302121060) and the Postgraduate Innovation Project of Shanxi Province, China(No.2023SJ085).

Abstract Waste bacteria stick (MS) and red mud (RM) were calcined to obtain powdered waste bacteria stick red mud biochar (MSRMBC). The aerogel particle electrode (MSRMBC@SA) was prepared by embedding MSRMBC with sodium alginate (SA) as the skeleton by suspension titration $CaCl_2$ method. The electrode was characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrom (EDS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption (BET) and cyclic voltammetric curve (CV). The three-dimensional electrofenton system (3D-EF-MSRMBC@SA) was constructed by MSRMBC@SA. Using carbamazepine (CBZ) as the model compound, the effects of MSRMBC@SA dosage, voltage, aeration rate and pH on the electrocatalytic performance of MSRMBC@SA were investigated. Under the optimal degradation conditions, the degradation rate of CBZ (10 mg/L) was 86. 05%. Because MSRMBC@SA has good pH adjustment ability, the system is less affected by pH value. Free radical quenching, electron spin resonance (ESR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterization showed that ·OH was the main active species, and MSRMBC@SA played a key catalytic role in the degradation of CBZ. Further studies show that MSRMBC@SA has good stability, and 3D-EF-MSRMBC@SA has lower energy consumption and better degradation effect than 2D-EF and 3D-EF-MSRMBC. MSRMBC@SA can effectively reduce the biological toxicity of CBZ solution, and has a good application prospect for the actual degradation of CBZ antibiotic wastewater.

Keywords Aerogel particle electrode (MSRMBC@SA); Advanced oxidation technology (AOPs); Carbamazepine (CBZ); Three-dimensional electrofenton system (3D-EF-MSRMBC@SA); Degradation mechanism

药物和个人护理品(Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)作为一种新兴有机微污染物逐渐引起关注[1,2]. 抗生素类药物卡马西平(Carbamazepine, CBZ)可治疗癫痫和神经痛, 是一种典型的PPCPs污染物, 在各类水体中常被检出, 人类长期过量摄入CBZ可导致血小板、粒细胞和白细胞减少, 甚至肝肾衰竭[3,4]. CBZ具有含氮的芳香杂环, 结构稳定, 分子量较小, 常规氧化剂及处理工艺对CBZ去除效果较差[5,6]. 因此, 探索高效降解水中CBZ的处理方法是目前急需解决的关键问题.

全球环境污染加剧, 难降解有机废水排放增多, 以电芬顿(Electro-Fenton, EF)为代表的电化学高级氧化废水处理技术受到广泛关注[7]. 三维电芬顿(Three-dimensional Electro-Fenton, 3D-EF)水处理技术是在传统EF基础上引入粒子电极(Particle electrodes, PE), PE被极化后两端同步发生氧化和还原反应[8], 电化学反应在整个3D空间内进行, 大大提高了传质和电流利用效率, 可降低能耗[9], 且在多种实际废水中已成功应用. 但传统PE多为粉末状, 粒度较小, 在水中极易分散、流失, 不易分离回收, 在环境中易迁移造成二次污染, 循环利用率低, 处理成本高, 故粉末状PE未能得到充分利用, 这些问题限制了其在实际水处理中的应用[10,11]. 因此, 研发一种新型高效、稳定且易回收的颗粒状PE, 并将其应用于3D-EF体系处理CBZ废水具有重要的意义.

PE是3D-EF体系降解性能的关键所在, 可利用具有多种催化组分及导电性能良好的废弃物制备, 实现以废治废. 废菌棒(Mushroom stick, MS)是食用菌种植业的副产物, 具有蜂窝状结构, C含量(35%~40%)较高, 导电性能与吸附性能良好、稳定性强[12]. 但碳基PE在长时间高强度的电解、曝气和水流扰动下极易破损. 赤泥(Red mud, RM)是氧化铝生产时的固体废弃物, 矿物成分复杂, 其中, 文石、方解石和菱铁矿既是骨架, 又具有一定的胶结作用; 针铁矿、三水铝石、蛋白石和水玻璃起到胶结和填充作用. 此外, RM中含有Fe_2O_3等多种金属氧化物, 可增强PE电催化活性与机械强度[13]. 海藻酸钠(Sodium algenate, SA)是一种天然阴离子多糖类聚合物, 其分子链上包含羧基、羟基等官能团, 无毒无害, 价格低廉, 在生物、医药、水处理等领域被广泛应用[14]. 目前, 以SA凝胶为前驱体制备PE的报道较少.

综上, 本文以工农业废弃物(MS和RM)为原料, MS为C源, RM中的Fe_2O_3和Fe_3O_4为双催化中心, 利用SA与$CaCl_2$交联得到的三维网状水凝胶骨架对MSRMBC进行包埋, 制备了MSRMBC@SA, 并对其进行扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附(BET)和循环伏安曲线(CV)表征分析; 构建了3D-EF-MSRMBC@SA体系, 以CBZ为模型化合物, 探究了MSRMBC@SA的电催化性能、降解机理及实际应用潜能.

1 实验部分

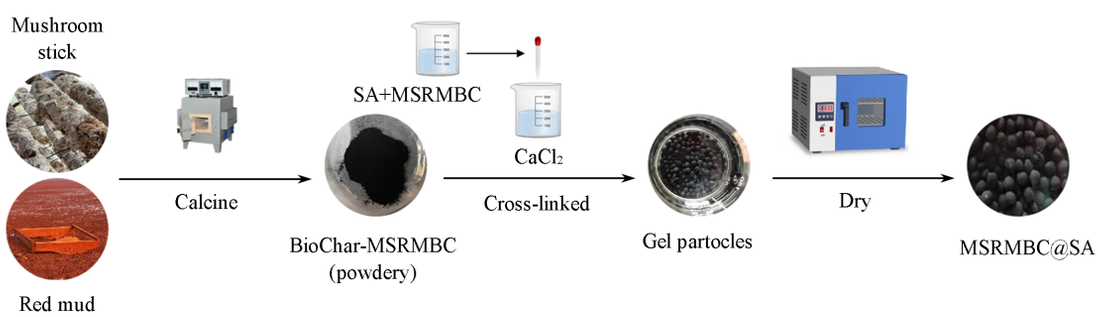
1.1 试剂与仪器

废菌棒(MS，山西省临县)；赤泥(RM，山西省柳林县)；海藻酸钠(SA)、氯化钙($CaCl_2$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠($NaNO_3$)、氯化钠(NaCl)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)、磷酸钠(Na_3PO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)、氯酸钠($NaClO_3$)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、盐酸羟胺($NH_2OH\cdot HCl$)、乙醇(C_2H_6O)、乙二胺四乙酸(EDTA)、碘化钾(KI)、异丙醇(IPA)、*L*-组氨酸(*L*-His)和氯仿(CF)，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司；卡马西平(CBZ)，分析纯，上海麦克林生化有限公司；超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm).

Sigma 300型扫描电子显微镜(SEM)，德国Carl Zeiss AG公司；Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国PerkinElmer公司；Aeris型X射线衍射仪(XRD)，荷兰Panalytical公司；ASAP 2460型全自动比表面积与孔隙度分析仪(BET)，美国Micromeritics公司；CHI 760E型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Scientific公司；UV-5100型紫外-可见分光光度计，上海元析仪器有限公司；TOC-V CPH型总有机碳分析仪(TOC)，日本岛津株式会社；pHS-3C型pH计，上海仪电科学仪器股份有限公司；EMXplus-6/1型顺磁共振波谱仪(ESR)，德国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 MSRMBC@SA的制备 MSRMBC@SA的合成过程见Scheme 1. 首先，将MS和RM去皮、烘干、粉碎、过60目筛，放置于60 ℃烘箱中干燥24 h；然后，将MS与RM按质量比2∶1混合后放置于马弗炉中于500 ℃煅烧2.5 h得到粉末状MSRMBC. 将粉末状MSRMBC与SA溶液(2%，质量分数)按8 g∶100 mL的包埋比例搅拌、超声至混合均匀，再将混合溶液滴入$CaCl_2$溶液(3%，质量分数)中交联1 h，然后取出，水洗至中性，放置于60 ℃烘箱中干燥24 h，即可得到粒状MSRMBC@SA，密封保存.



Scheme 1 Schematic diagram of MSRMBC@SA catalyst electrode preparation

1.2.2 催化降解性能测试 通过构建3D-EF-MSRMBC@SA体系，以CBZ为模型化合物，考察了MSRMBC@SA的电催化效能. 3D-EF反应器采用500 mL烧杯为反应槽，石墨板(10 cm×5 cm×0.3 cm)为阳极和阴极，间距为6 cm，通过导线与直流电源连接，设置气泵在反应器底部曝气，并通过气体流量计控制空气流速. 将300 mL 10 mg/L CBZ溶液放于500 mL的烧杯中，使用H_2SO_4和NaOH调节到所需pH值. 将2 g/L电解质($NaNO_3$，NaCl，Na_2SO_4，$Na_2S_2O_8$，Na_3PO_4，Na_2CO_3和$NaClO_3$)及PE投加到溶液中，调节曝气量，开始曝气，打开直流电源，同时设置电压示数. 反应持续100 min，每隔一定时间取样，加入10 μL质量分数为10%的盐酸羟胺进行猝灭，用紫外-可见分光光度计测定剩余浓度，计算降解率，每次实验均进行3次.

1.2.3 体系对比与能耗计算 为了证明3D-EF-MSRMBC@SA体系的优越性，进行MSRMBC@SA吸附、2D-EF、3D-EF-MSRMBC和3D-EF-MSRMBC@SA多个体系对CBZ降解效果影响的对比分析，所有实验均在最佳降解条件(PE投加量4 g/L、电压10 V、曝气量3 L/min)下进行，吸附实验不连接直流电源. 通过下式可计算得到各个体系的降解能耗：

$$SEC = \frac{UIt}{(TOC_0 - TOC_t)V} \quad (1)$$

式中：SEC（kW·h/mg_{TOC}）为单位能量消耗；U（V）为电压；I（A）为电流强度；t（h）为反应时间；TOC_0和TOC_t（mg/L）分别为反应初始和t时刻溶液中总有机碳的浓度；V（L）为待处理有机污染物溶液体积.

1.2.4　MSRMBC@SA循环使用性能　在最佳条件（MSRMBC@SA投加量4 g/L、电压10 V、曝气量3 L/min）下进行MSRMBC@SA对CBZ的降解反应，以此来评价MSRMBC@SA的循环使用性能. 每次实验后回收MSRMBC@SA，用乙醇、去离子水洗涤多次，在60 ℃下干燥，重复5次.

1.2.5　生物毒性测试　选择等量健康大小均匀的绿豆种子，分别浸泡在地表水环境、地表水配制的CBZ溶液（浓度为10 mg/L）和在地表水环境中电解质为Na_2SO_4条件（MSRMBC@SA投加量4 g/L、电压10 V、曝气量3 L/min）下处理后的CBZ溶液的培养皿中，置于暗处. 待绿豆发芽后，在培养皿中继续培养，将根部浸泡在溶液中，7 d后测定各组的平均芽长.

2　结果与讨论

2.1　MSRMBC@SA的表征

由图1（A）可见，MSRMBC具有一定的孔道和缝隙，有利于电解质的扩散，还存在致密的纳米颗粒，可能为碳化物颗粒及RM煅烧所得的铁氧化物和多种金属氧化物，这可增加比表面积，提供较多的催化活性位点，提高电催化效率[8].

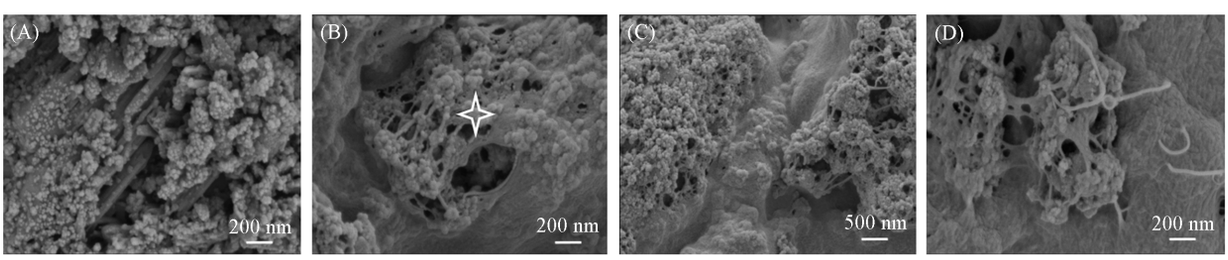


Fig. 1　SEM images of MSRMBC(A), fresh-MSRMBC@SA(B), used-MSRMBC@SA(C) and cross profile-MSRMBC@SA(D)

由图1（B）可知，MSRMBC@SA表面粗糙且褶皱不平，可能是由于凝胶过程发生的分子间作用力及干燥过程中凝胶颗粒脱水造成的. 图1（B）和（C）中存在明显的3D网状结构，该结构是由于交联反应所得，可促进电解液扩散，加速电子转移[15]，有利于MSRMBC@SA极化，提升电催化性能. MSRMBC被包埋在3D晶格空间中，牢牢嵌入可减少离子浸出，增强粒子电极的硬度. 由图1（C）可知，反应后该结构仍保持不变，稳定性较高. 由图1（D）可知，在MSRMBC@SA内部仍存在3D网状结构，有助于电催化反应的进行.

EDS扫描位置在图1（B）中有标注，结果如图2所示，可见，MSRMBC@SA含有大量的C，O和Fe元素、一定量的Al元素以及微量的Co，Zn，Mn和Cu元素. 其所含的Pt元素过高是由于表征实验喷金所致，故在分析中未考虑该元素.

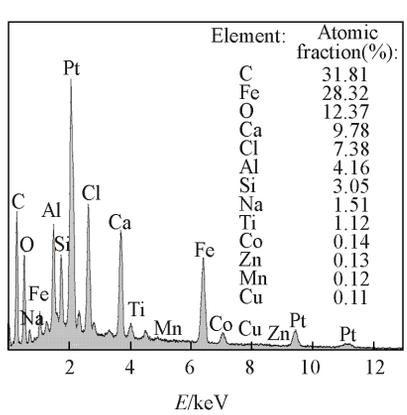


Fig. 2　EDS spectrum of MSRMBC@SA

由图3（A）可知，MSRMBC@SA在1609和1434 cm^{-1}处出现了羧酸根—COO—的反对称伸缩和对称伸缩振动峰，引入了多电子的共轭体系，可能是由于SA富含羟基和羧基，表面羧基可增加电极的亲水性，使污染物更容易与MSRMBC@SA表面接触[16]. 在3414 cm^{-1}处出现了—OH的伸缩振动

峰，归因于MSRMBC与SA聚合物的相互作用，进一步说明MSRMBC@SA已成功制备．MSRMBC与MSRMBC@SA在465 cm^{-1}处的吸收峰与Si—O—Al及Si—O—Si键的伸缩振动和弯曲振动有关，在566 cm^{-1}处的吸收峰可归因于Fe_2O_3的Fe—O基团振动，形成了Fe_2O_3纳米颗粒，在874和1004 cm^{-1}处的吸收峰为$CaCO_3$与C—O的特征峰．反应后1609和3414 cm^{-1}处的吸收峰减弱，这表明羧基与羟基参与了降解过程．

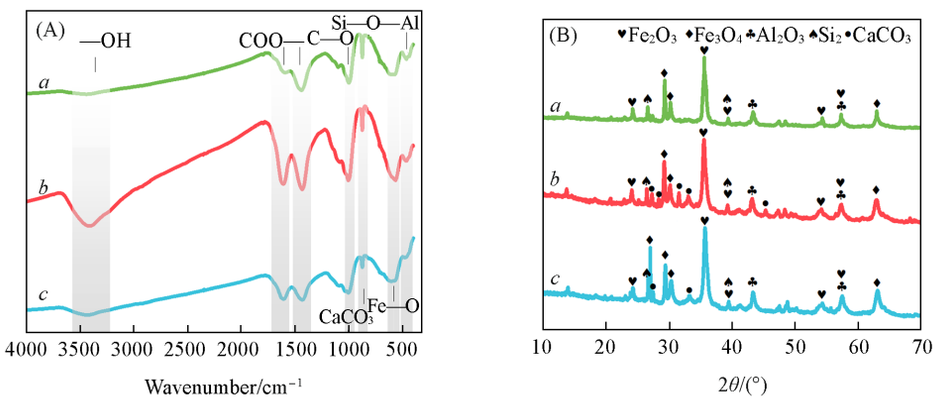


Fig. 3　FTIR spectra(A) and XRD patterns(B) of MSRMBC(*a*), fresh-MSRMBC@SA(*b*) and used-MSRMBC@SA(c)

由图3(B)可知，MSRMBC、MSRMBC@SA反应前、MSRMBC@SA反应后均出现了Fe_2O_3，Fe_3O_4，Al_2O_3和SiO_2的衍射峰，2θ=24.1°，35.6°，39.3°，54.1°和57.4°处的峰分别对应Fe_2O_3(012)，(110)，(006)，(116)和(112)晶面；2θ=29.2°，30.1°和62.9°处的峰分别对应Fe_3O_4(322)，(400)和(645)晶面，说明高温使部分Fe_2O_3还原生成了Fe_3O_4；2θ=43.4°和57.5°处的峰分别对应Al_2O_3(113)和(116)晶面；2θ=26.7°和39.6°处的峰分别对应SiO_2(011)和(102)晶面．MSRMBC@SA在2θ=27.2°，28.4°，31.8°，33.2°和45.2°处出现新的衍射峰，分别对应$CaCO_3$(021)，(112)，(221)，(012)和(302)晶面，表明MSRMBC@SA已成功制备；反应后部分$CaCO_3$衍射峰减弱，表明在酸性环境中，交联所得$CaCO_3$微晶结构受到影响，在2θ=27.1°处出现了新的衍射峰，对应Fe_3O_4(214)晶面，表明在反应过程中Fe^{3+}向Fe^{2+}转化．

由图4(A)可知，MSRMBC@SA反应前后的吸附等温线均符合IV型，吸附-脱附曲线不重合，有明显的吸附-脱附滞后回环，这可能与毛细管凝聚现象相关，表明粒子电极是典型的介孔材料．由图4(B)可知，MSRMBC@SA拥有丰富的介孔，且电催化降解过程中可增加介孔结构，有利于降解过程中电解质的渗透及电子传输和扩散[13]．此外，经检测可得MSRMBC@SA反应前后比表面积分别为15.90和25.45 m^2/g，孔体积分别为0.0738和0.0705 cm^3/g，平均粒径分别为24.12和15.66 nm，表明MSRMBC@SA具有优良的表面性质及较高的稳定性．

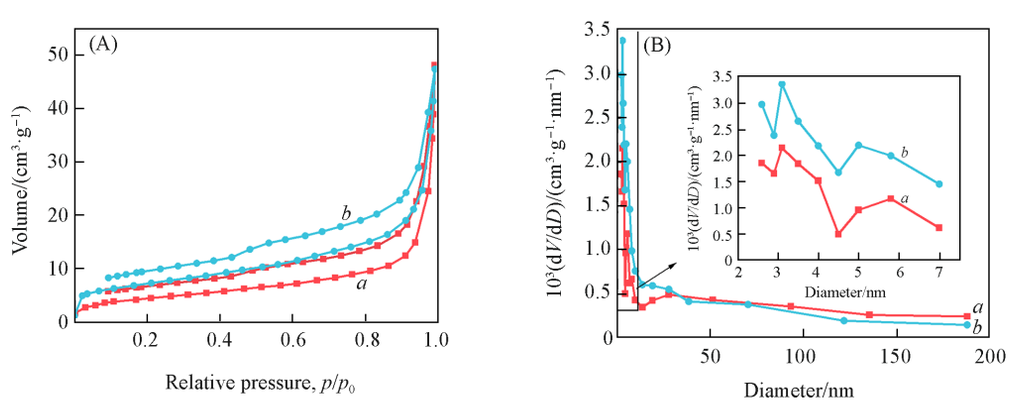


Fig. 4　N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distribution curves(B) of fresh-MSRMBC@SA(*a*) and used-MSRMBC@SA(*b*)

由图5可以看到，MSRMBC@SA反应前后的CV曲线均呈梭形，表明MSRMBC@SA有碳质材料的特征．CV曲线闭合区域面积代表了粒子电极表面的活性点数目与电化学储能性质[17]．MSRMBC@SA反应后CV曲线闭合区域的面积大于反应前，表明电催化降解过程有利于提升MSRMBC@SA的电催化性能，与BET表征结果一致，故可知MSRMBC@SA具有良好的电催化性能与循环使用性能．

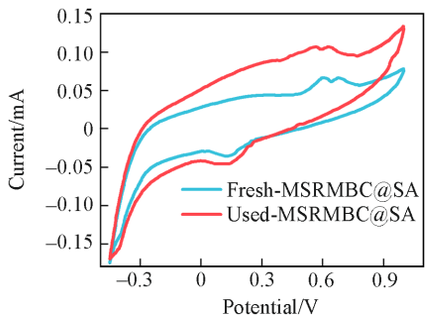


Fig. 5　CV curves of fresh-MSRMBC@SA and used-MSRMBC@SA

2.2　MSRMBC@SA的电催化性能

改变MSRMBC@SA的投加量、电压、曝气量和pH值等不同操作条件能够优化MSRMBC@SA的电催化性能(图6)[18]．

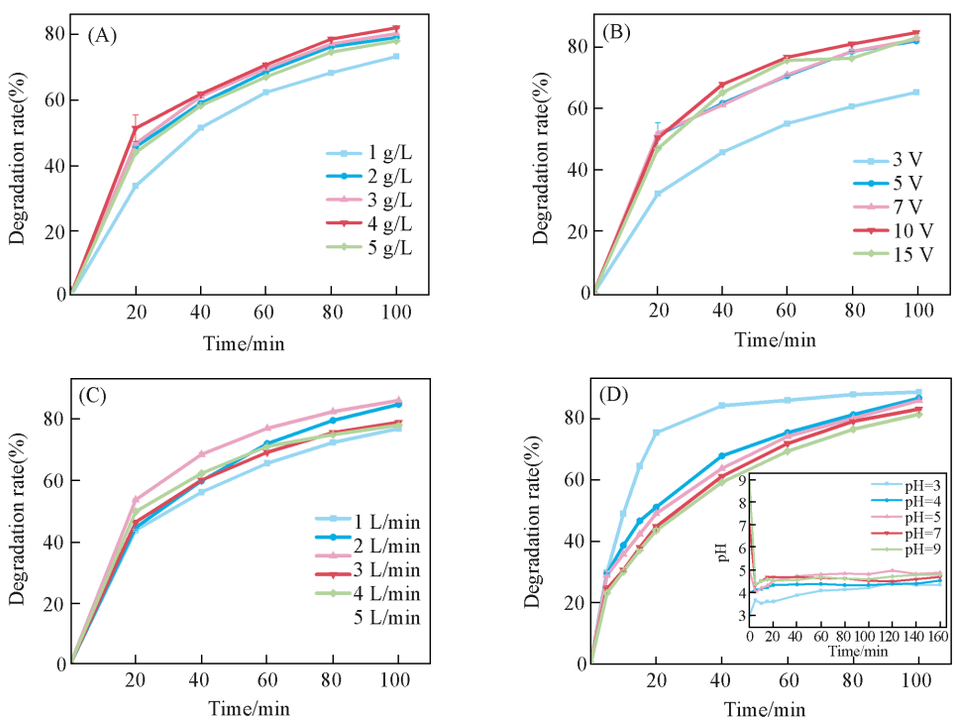


Fig. 6　Effects of MSRMBC@SA dosage(A), voltage(B), aeration(C) and pH(D) on CBZ degradation efficiency

Inset of (D): change of pH of the system with time.

由图6(A)可知，在电压为5 V、曝气量为2 L/min时，CBZ降解率随MSRMBC@SA投加量的增加呈先增加后减少的趋势．MSRMBC@SA投加量为4 g/L时，CBZ降解率(82.04%)最高，但继续增加至5 g/L时，CBZ降解率降至78.02%．MSRMBC@SA投加量增加意味着电极表面积和活性位点增加且电极间距减少[19]，有利于电子转移及MSRMBC@SA电催化性能提升，可产生更多的活性自由基[20]．但MSRMBC@SA过量时，活性中心的数量远远超过H_2O_2分解所需量，导致体系中副反应的发生，如过多的Fe^{2+}与·OH竞争，MSRMBC@SA填充过度也会阻碍反应体系的传质，导致反应速率下降，且短路电流出现概率大大增加，降低了电流效率，MSRMBC@SA电催化性能明显降低[8,21]．

由图6(B)可知，当MSRMBC@SA投加量为4 g/L、曝气量为2 L/min时，CBZ降解率随电压增加呈先增加后减少的趋势．当电压为10 V时，CBZ降解率(84.72%)最高，但继续增加至15 V时，CBZ降解率降至83.07%．外加电压直接影响MSRMBC@SA的电催化性能，电压和电流密度成正比，电流影响MSRMBC@SA极化、H_2O_2生成和Fe^{2+}与Fe^{3+}循环[4]．施加在MSRMBC@SA上的电压不足，极化程度较

低，其无法到达阴阳极，相互之间存在接触，容易产生短路电流，电催化效能较差．外加电压增加时，电流密度增加，可加速电子转移，MSRMBC@SA极化数量增加，反应位点增加，大大促进了MSRMBC@SA的吸附与电吸附、多相催化作用与氧化还原过程[8]．电压过高会导致旁路电流增大，引发副反应，可能导致更多气体附着在电极表面，阻止O_2和污染物向催化位点扩散[22]．此外，高压会破坏MSRMBC@SA与石墨电极的结构性能，电极老化加速，有被击穿的风险，同时高压下溶液温度上升，电能被电阻和其它副反应消耗，能耗高且MSRMBC@SA电催化效能下降．

由图6(C)可知，在MSRMBC@SA投加量为4 g/L、电压为10 V时，CBZ降解率随曝气量增加呈先增加后减少的趋势．曝气量达到3 L/min时，CBZ降解率(86.04%)最高，但曝气量增加至4 L/min时，CBZ降解率降至78.93%．曝气过程可提供持续的溶解氧，产生搅拌加强传质且促进吸附，可减少浓差极化对降解效能的影响，也可使MSRMBC@SA悬浮，减少其相互接触及接触阴阳两极造成短路的情况[21]．但较高曝气强度会导致大量气泡积聚，废水剧烈膨胀，不利于O_2与电极接触产生H_2O_2，在剪切力的作用下导致MSRMBC@SA与污染物接触不足，不利于电催化反应进行．

由图6(D)可知，在MSRMBC@SA投加量为4 g/L、电压为10 V、曝气量为3 L/min时，CBZ降解率随体系初始pH值增加呈逐渐减少的趋势．初始pH值为3时，CBZ降解率最高(88.86%)，当pH增加至9时，CBZ降解率降至81.59%．pH值影响H_2O_2的产量和速率、MSRMBC@SA电催化性能，进而影响着3D-EF的整体效率．实验结果表明，MSRMBC@SA可以调节反应体系中溶液的pH值，当体系初始pH值为3，4，5，7和9时，反应开始后体系内pH值可迅速稳定在4~5，有利于提高MSRMBC@SA的电催化性能．在酸性环境中，·OH生成速率快、氧化电势高且氧化能力强，因此可提高电化学反应的速率．在较高的pH值下，Fe^{2+}和Fe^{3+}以氢氧化物沉淀的形式形成絮凝物附着在MSRMBC@SA表面，使铁离子失去催化活性且影响MSRMBC@SA的电催化性能，影响铁的络合作用及Fe^{2+}和Fe^{3+}的氧化还原循环[8]．MSRMBC@SA体系拓宽了传统芬顿体系pH值的适用范围，此外，SA具有抗酸性分解的性质，可确保MSRMBC@SA将溶液调节到最佳反应的偏酸性环境中而自身不受腐蚀．pH值对MSRMBC@SA电催化性能影响不大，故在后续研究中不调节pH值．

2.3 MSRMBC@SA的催化降解机理

2.3.1 *活性物种鉴定* IPA和KI可分别猝灭3D-EF-MSRMBC@SA所有的·OH和MSRMBC@SA表面生成的·OH[23]，*L*-His和CF可分别猝灭单线态氧($^1O_2$)和超氧自由基($\cdot O_2^-$)，EDTA可与铁离子形成非活性螯合物而阻止铁离子催化H_2O_2降解CBZ[16]．由图7(A)可知，在无猝灭剂的空白实验中，CBZ降解率为86.05%，单独添加IPA，KI，L-His，CF和EDTA猝灭剂后，CBZ降解率分别为51.67%，53.51%，81.89%，84.01%和47.19%．表明CBZ降解主要与MSRMBC@SA催化产生的·OH有关，·OH是主要氧化物种，$^1O_2$和$\cdot O_2^-$对CBZ降解贡献较少．在单独添加EDTA时，CBZ的降解率(47.19%)下降得最多，这一结果与2D-EF体系中CBZ的降解率(42.80%)相近，表明在EDTA螯合剂存在时，MSRMBC@SA失去了电催化活性，在其表面CBZ几乎不被氧化．因此，MSRMBC@SA在降解过程中起着极为关键的电催化作用．

为了进一步证明·OH在CBZ降解过程中的贡献，采用ESR测试进行验证．使用5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)作为·OH的捕获剂，IPA作为·OH的猝灭剂，进行·OH猝灭前后的ESR实验[图7(B)]．未对·OH进行猝灭时，可观察到强度比为1∶2∶2∶1的强特征性四重信号，对·OH进行猝灭后，·OH特征信号大幅度减弱[24]．结合活性物种猝灭实验可知，·OH为催化降解反应的主要活性物种．此外，在检测中出现了明显的信号，表明MSRMBC@SA存在一定数量的空位缺陷，空位缺陷可暴露金属活性中心，增强催化活性，这对降解CBZ十分有利[25]．

2.3.2 *XPS表征分析* 由图7(C)可知，C_{1s}的XPS光谱表明，MSRMBC@SA中含有C—C/C=C，C—O和O—C=O，且存在大量含氧官能团，与FTIR表征一致．存在于MSRMBC@SA中的含氧官能团可以作为催化裂解系统中的活性位点[26,27]，表面羧基可增加亲水性，使污染物更容易与MSRMBC@SA表面接触[16]，提高传质，且碳层可以促进电子转移．结果表明，官能团的键能和相对含量在反应后均发生了

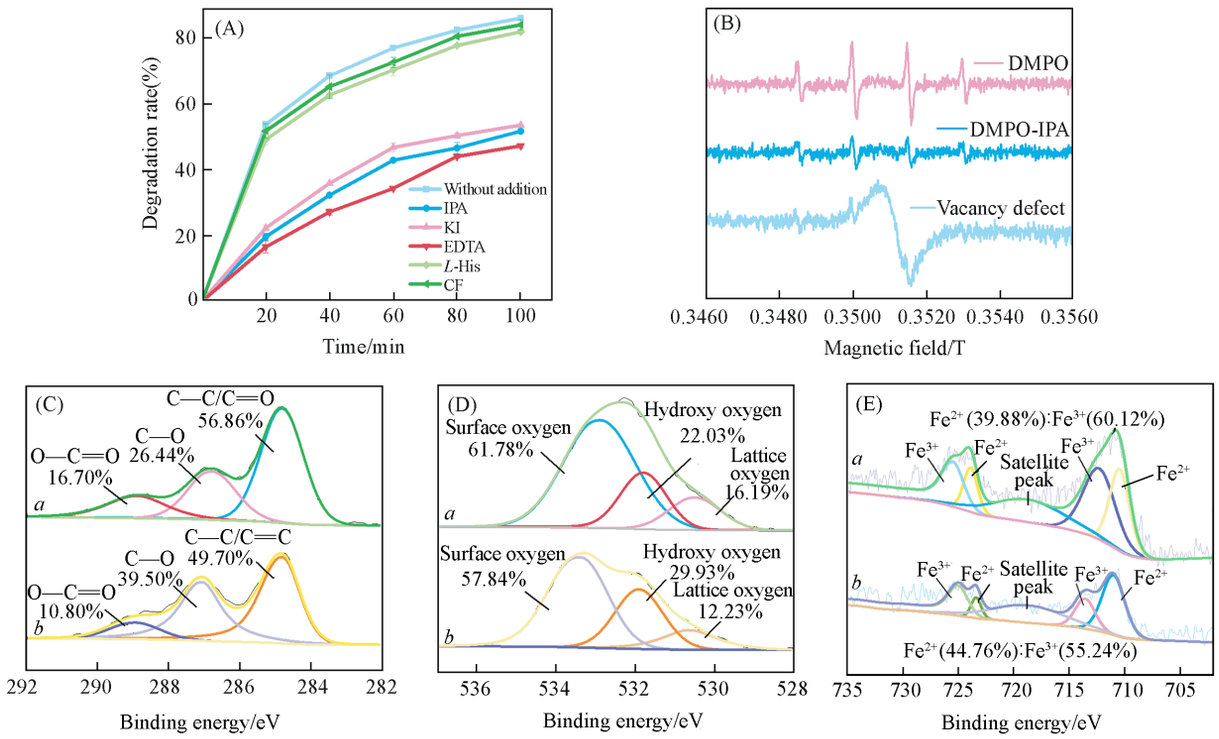


Fig. 7　Identification of active species(A) and ESR spectra(B) of 3D-EF-MSRMBC@SA, XPS spectra of C_{1s}(C), O_{1s}(D) and Fe_{2p}(E) of fresh-MSRMBC@SA(*a*) and used-MSRMBC@SA(*b*)

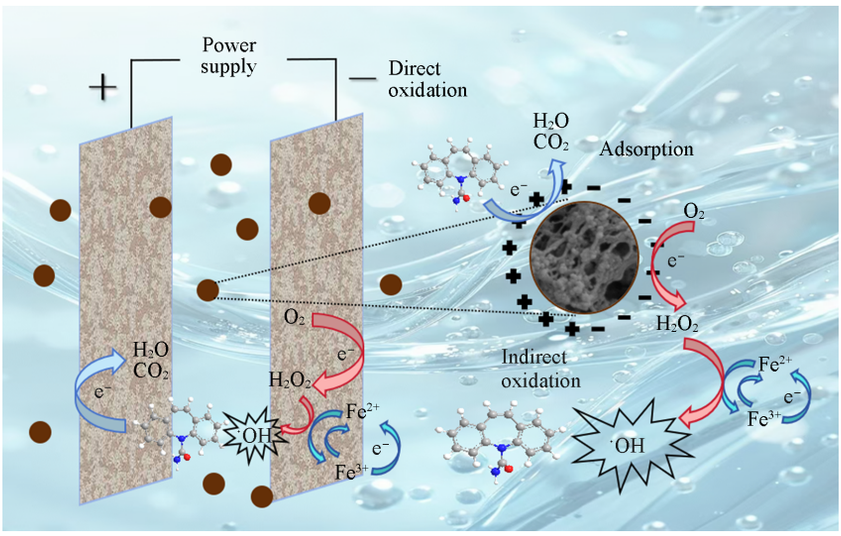
变化，说明这些官能团均参与了MSRMBC@SA的电催化降解过程.

由图7(D)可知，MSRMBC@SA中存在晶格氧、羟基氧与表面氧，推测表面氧主要为O—C=O[16]，与C_{1s}的XPS表征结果一致. 晶格氧为O^{2-}与金属元素组成的氧化物，与Fe—O键相对应，反应后，晶格氧与表面氧减少，羟基氧增加，说明在反应过程中发生羟基化反应，羟基氧可转化为·OH降解污染物，这对MSRMBC@SA的电催化反应十分有利.

由图7(E)可知，MSRMBC@SA中存在Fe^{2+}和Fe^{3+}两种不同价态的Fe，根据计算峰面积可得到其反应前后Fe^{2+}和Fe^{3+}的比例，反应前后MSRMBC@SA中Fe^{2+}与Fe^{3+}的含量比分别为39.88%∶60.12%，44.76%∶55.24%. 反应前后Fe^{2+}与Fe^{3+}量的变化说明在反应过程中，Fe^{2+}与Fe^{3+}之间不断循环，与前述XRD表征结果一致.

2.3.3　MSRMBC@SA可调节溶液pH值　由图6(D)可知，MSRMBC@SA具有调节体系pH值的功能. 结合MSRMBC@SA的EDS与XRD表征[图2和图3(B)]可知，MSRMBC@SA含有Al_2O_3，SiO_2以及微量Co，Zn，Mn，Cu金属化合物. CBZ为强酸[1]，Al_2O_3是两性氧化物，在酸性环境中表现出碱性氧化物的特性，可促进吸附CBZ[28]. Al_2O_3中Al电子亏损使得其成为正离子，具有一定的电子吸引能力，其特殊的离子晶体结构使其具有一定的化学惰性，从而具有路易斯酸性质，此外，微量Co，Zn，Mn和Cu化合物也具备路易斯酸性质，Al_2O_3等化合物作为路易斯酸可吸引Fe^{3+}，使其失稳，促进H_2O_2将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}[28]. 此外，H_2O_2可以与Si—O—Si形成氢键，在SiO_2颗粒表面附近形成酸性微环境，SiO_2有利于MSRMBC@SA吸附H_2O_2，促进反应进行[28]. Al_2O_3及微量Co，Zn，Mn，Cu化合物的路易斯酸可吸引CBZ，SiO_2能够提供一个微酸性pH缓冲环境[29]，使得MSRMBC@SA在中性和碱性条件下可调节体系pH值维持在4~5[图6(D)插图]，可在MSRMBC@SA的催化降解过程中起着极为重要的作用，即其对溶液环境pH值具有较好的自适应能力.

2.3.4　催化机理　3D-EF-MSRMBC@SA体系催化降解CBZ的机理如Scheme 2所示. 主要分为3个部分：阴极产生H_2O_2并被催化生成·OH等活性物种发生间接氧化；阳极在电流作用下发生直接氧化；MSRMBC@SA发生吸附、电吸附以及在电流作用下极化形成无数微型电解池，发生直接氧化与间接



Scheme 2　Schematic diagram of the catalytic mechanism of MSRMBC@SA catalytic system in the degradation process of organic pollutants

氧化.

MSRMBC@SA起着极为关键的电催化作用，在反应初始阶段，MSRMBC@SA在电流作用下极化，曝气使得CBZ与O_2迅速吸附扩散到MSRMBC@SA表面，吸附与电吸附可以增加微界面污染物、电解质与活性物种浓度，使得催化降解得以在狭小界面进行. O_2在阴极及MSRMBC@SA表面获得2个电子，被还原生成H_2O_2[式(2)]，MSRMBC@SA中的Fe_2O_3，Fe_3O_4晶体通过Fe^{2+}和Fe^{3+}双活性位点处电子同H_2O_2分子中电子的转移来催化H_2O_2生成自由基对污染物进行降解[式(3)和式(4)]，Fe_3O_4晶体内部Fe^{2+}和Fe^{3+}间电子的内部切换及MSRMBC@SA的3D网状结构可加速催化过程中的电子转移，所包埋的MSRMBC可充当“电子穿梭机”，也可接受电子有助于调节电子转移，提升MSRMBC@SA的电催化性能[30]. 在体系中通过MSRMBC@SA的电子转移可实现Fe^{2+}与Fe^{3+}循环[式(3)~式(5)]，MSRMBC@SA中其余多种组分也可参与类芬顿反应的进行，比如多种金属元素可与C形成电位差，二价和三价金属离子有助于形成更为复杂的3D结构，促进电子传输，Co，Mn和Cu还可催化H_2O_2产生·OH，促进Fe^{2+}与Fe^{3+}循环，可能的反应式如式(6)和式(7)所示，Al，Co，Zn，Mn和Cu等金属化合物还可调节溶液的pH值[16,21,24]. 此外，在石墨阳极和MSRMBC@SA表面，少量·OH也可以由水分子失去电子产生[式(8)]，但阴极及MSRMBC@SA上发生的芬顿反应才是·OH的主要来源. 吸附在MSRMBC@SA上的CBZ不断被·OH等活性物种攻击，降解后的产物从MSRMBC@SA表面脱附扩散到水溶液中，CBZ与H_2O_2不断向MSRMBC@SA表面扩散，污染物降解后脱附，形成了CBZ分子的循环降解过程[31].

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + OH^- \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad (5)$$

$$M^{n+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{n+1} + {}^{\cdot}OH + OH^- \quad (6)$$

$$M^+ + Fe^{3+} \longrightarrow M^{n+1} + Fe^{2+} \quad (7)$$

$$2H_2O - 2e^- \longrightarrow 2{}^{\cdot}OH \quad (8)$$

2.4　MSRMBC@SA潜在的应用可能性

2.4.1　体系效率与能耗对比分析　由图8(A)可知，MSRMBC@SA，2D-EF，3D-EF-MSRMBC和3D-EF-MSRMBC@SA对CBZ的降解率分别为13.17%，42.80%，77.96%和86.05%，说明在3D-EF-MSRMBC@SA降解CBZ的过程中，MSRMBC@SA的电催化氧化起关键的作用，吸附过程起辅助作用，

通电后电子转移增强导致Fe^{3+}和Fe^{2+}的氧化还原循环速率加快，充足的Fe^{2+}催化位点保证了·OH的高效产生[8]，MSRMBC@SA的3D网状凝胶结构可加速电子转移，有利于MSRMBC@SA极化，MSRMBC@SA在整个催化降解过程中起到了极为关键的作用．通过式(1)计算可得到各个体系的降解能耗，3D-EF-MSRMBC@SA比2D-EF和3D-EF-MSRMBC具有更高的降解效果与更低的能耗．

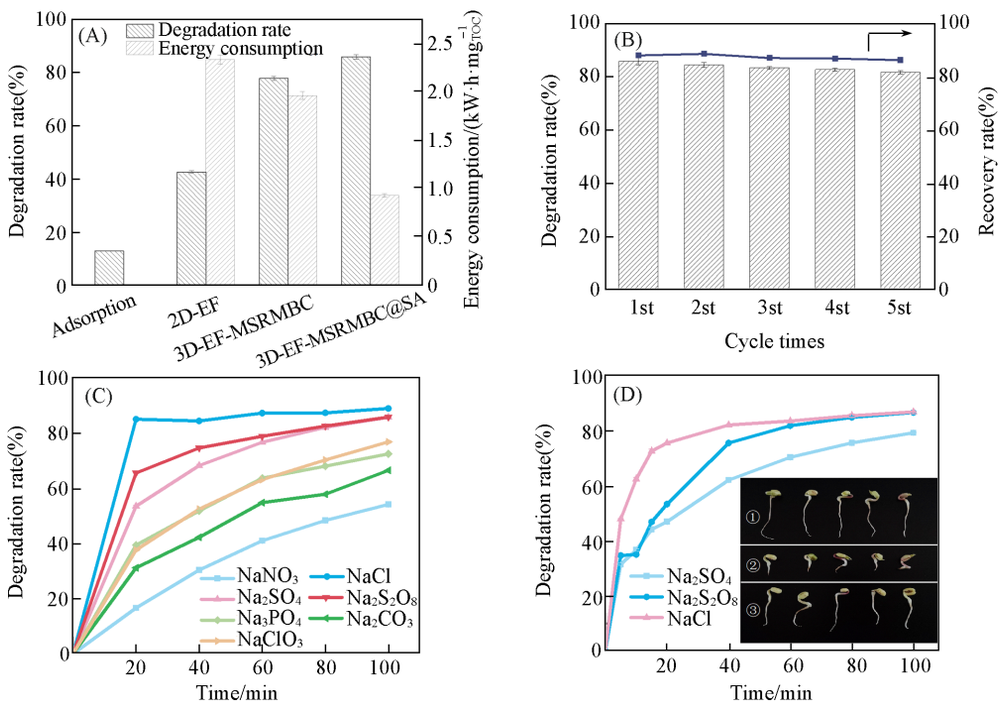


Fig. 8 System contrast(A), circular usage performance(B), effect of electrolyte types(C) and surface water environment(D) on the catalytic performance of MSRMBC@SA

Inset of (D): biological toxicity testing.

2.4.2 MSRMBC@SA的循环使用性能 由图8(B)可知，MSRMBC@SA的电催化性能随运行次数增加缓慢下降，运行5次后，CBZ降解率仅下降约4%．在再利用过程中，残留的CBZ分子及其降解副产物将占据活性位点，且浸出离子的损失可能会对电催化性能产生一定的影响[32]，同时，RM中的Al_2O_3水解作用会使MSRMBC@SA的结构发生变化，电催化性能略有减弱[33]．凝胶结构能保护金属离子减少浸出，提高MSRMBC@SA的稳定性．经计算，MSRMBC@SA的平均回收率高达87.64%．说明MSRMBC@SA具有较好的稳定性，可重复多次利用．

2.4.3 电解质种类对MSRMBC@SA电催化性能的影响 由图8(C)可知，在$NaNO_3$，NaCl，Na_2SO_4，$Na_2S_2O_8$，Na_3PO_4，Na_2CO_3和$NaClO_3$多种电解质条件下，MSRMBC@SA均有较好的降解效果[8]，且NaCl，Na_2SO_4和$Na_2S_2O_8$的降解效果更佳，降解率分别为89.27%，86.05%和8614%．其中，NaCl在电流作用下可产生高氧化还原电位的活性氯物种$Cl^·$，$Cl_2^{·-}$和$ClO^·$[4,34]，这在短时间内大幅度提升了MSRMBC@SA的降解效能，$Cl^·$及$Cl_2^{·-}$可与H_2O_2反应形成$HO_2^·$[式(9)]，体系中产生的H_2O_2和HClO发生反应会产生$^1O_2$[式(10)][24]．此外，Zheng等[35]通过密度泛函理论(DFT)计算证明，在电化学处理过程中，H_2O_2可显著减少含氯有毒副产物的产生．实际制药废水中除SO_4^{2-}外，还含有大量的Cl^-，因此，将MSRMBC@SA应用于实际制药废水处理，可选择多种电解质有效降解污染物．

$$Cl_2^{·-} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^· + 2Cl^- + H^+ \quad (9)$$

$$H_2O_2 + HClO \longrightarrow H^+ + Cl^- + H_2O + {}^1O_2 \quad (10)$$

2.4.4 地表水环境对MSRMBC@SA电催化性能的影响 选太原市龙潭公园地表水作为实验用水，配制CBZ待处理溶液(10 mg/L)．在最佳降解条件下，选择NaCl，Na_2SO_4和$Na_2S_2O_8$ 3种电解质进行研究．由图8(D)可知，在NaCl，Na_2SO_4和$Na_2S_2O_8$ 3种电解质条件下，CBZ的降解率分别为87.53%，79.87%和

87.29%，较纯水环境下变化不大，表明实际地表水环境中的很多阴离子(HCO_3^-，CO_3^{2-}，NO_3^-和PO_4^{3-}等)及天然有机质对MSRMBC@SA影响较小，且在NaCl与$Na_2S_2O_8$电解质条件下基本不受影响.

对电解质为Na_2SO_4条件下降解的CBZ废水进行生物毒性测试[图8(D)插图]. 可见，在地表水(①)、CBZ溶液(10 mg/L)(②)和降解后的CBZ溶液(③)中生长的芽平均长度分别为5.5，2.0和5.0 cm，降解后CBZ溶液中豆芽的平均长度是初始CBZ溶液(浓度为10 mg/L)中平均长度的2.5倍，略低于地表水中生长豆芽的平均长度，这表明MSRMBC@SA可有效降低CBZ溶液的毒性[36].

3 结　论

以MS为C源，RM中的Fe_2O_3和Fe_3O_4为双催化中心，通过悬浮滴定$CaCl_2$溶液法，用以SA为骨架的凝胶对MSRMBC进行包埋，制备了粒状MSRMBC@SA并进行了表征分析，构建了3D-EF-MSRMBC@SA体系，并对CBZ进行降解，探究了MSRMBC@SA的电催化性能. 得到最佳降解条件为MSRMBC@SA投加量4 g/L、电压10 V、曝气量3 L/min，在此条件下CBZ的降解率为86.05%. MSRMBC@SA具有自我调节pH值的能力，溶液初始pH值对体系的影响较小. 研究表明，·OH为主要活性物质，RM中的Fe^{3+}与Fe^{2+}起主要的催化作用，在降解过程中，吸附起辅助作用，电催化氧化起关键作用，多组分可协同催化，MSRMBC@SA调节溶液pH值，有利于降解CBZ. 3D-EF-MSRMBC@SA较其它体系具有更高的降解效能和更低的能耗，可适用于多种电解质，并在地表水环境中对CBZ仍具有较好的处理效果，可有效降低CBZ溶液的生物毒性，且MSRMBC@SA具有较高的稳定性. 利用SA对MSRMBC进行包埋制备颗粒状PE，具有易运输、流动性好、易于固定床填充、富含磁性、方便回收、损耗低、易生物降解、绿色环保的优势. MSRMBC@SA在凝胶过程中形成的三维网状结构可防止其团聚或溶解，提升机械强度，改善与污染物的界面接触能力，加速电子转移，提升电催化性能，增强稳定性. MSRMBC@SA可解决粉末状PE存在的弊端，在工业应用方面的潜力是值得期待的. 所制备的MSRMBC@SA及以此构建的3D-EF-MSRMBC@SA体系在处理抗生素CBZ实际废水方面具有较好的应用前景.

参　考　文　献

[1] Ivanets A., Prozorovich V., Ruzimuradov O., Su X. T., Hosseini-Bandegharaei A., Wang Z., Srivastava V., Sillanpää M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2023**, *108*(2), 325—338
[2] Wang J. L., Wang S. Z., *J. Environ. Manage.*, **2016**, *182*, 620—640
[3] Schapira M., Manor O., Golan N., Kalo D., Mordehay V., Kirshenbaum N., Goldsmith R., Chefetz B., Paltiel O., *Environ. Int.*, **2020**, *143*, 105951
[4] Alizadeh Z., Jonoush Z. A., Rezaee A., *Chemosphere*, **2023**, *317*, 137890
[5] Zhang H. C., Li Z. Y., Zhou X. Q., Lu X. H., Gu H. T., Ma J., *Sci. Total. Environ.*, **2022**, *853*, 158345
[6] Jing J. N., Wang X. C., Zhou M. H., *Water Res.*, **2023**, *232*, 119682
[7] Nidheesh P. V., Ganiyu S. O., Martinez-Huitle C. A., Mousset E., Olvera-Vargas H., Trellu C., Zhou M. H., Oturan M. A., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *53*(8), 887—913
[8] Ren Y. C., Lu P., Qu G. F., Ning P., Ren N. Q., Wang J., Wu F. H., Chen X. P., Wang Z. L., Zhang T., Cheng M. H., Chu X. M., *Water Res.*, **2023**, *244*, 120487
[9] Qin T., Yao B., Zhou Y. Y., Wu C. C., Li C. W., Ye Z. Y., Zhi D., Lam S. S., *J. Cleaner Prod.*, **2023**, *408*, 137105
[10] Wang Q. X., Han Y. G., Zhao P., Wang S., Liu Y. R., Li Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230370(王秋霞，韩玉贵，赵鹏，王爽，刘亚茹，李轶. 高等学校化学学报，**2024**，*45*(1)，20230370)
[11] Yang J., Luo Y. J., Li L. Y., Jiang Y. Y., Jiang G. Y., Liu S. L., *Materials Reports*, **2025**, *39*(12), 24030061(杨锦，罗亚娟，李连燚，姜宇洋，姜桂英，刘世亮. 材料导报，**2025**，*39*(12)，24030061)
[12] Li H. Y., Liu L. X., Cui J. G., Cui J. L., Wang F., Zhang F., *RSC Adv.*, **2020**, *10*(24), 14262—14273
[13] Lu C. P., Wei G. T., Ba J. S., Li Q. Y., Zhang L. Y., Li Z. M., Cen L. F., Ma J. H., Song Y., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, *10*(2), 107151
[14] Li M. R., Qin X., Cui J. X., Guo R., Guo C. R., Wang Z. Y., Li T. H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, *9*(4), 105573
[15] Zhao K., Sun X. L., Fu H. C., Guo H. W., Wang L., Li D., Liu J. Q., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, *632*, 249—259
[16] Zhao Z. K., Hao Y. J., Wu J. L., Feng Z. Y., Feng F., Li Y. F., Yang Q. P., Jiang B., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *317*, 123960
[17] Gong Z. H., Wang H., Vayenas D. V., Yan Q., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *306*, 114535
[18] Cheng S. Y., Yang L., Bao R. Y., Chen C., Cui M. M., Zhang G. L., Li H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(2), 20230382(成

施雨, 杨灵, 包芮于, 陈宸, 崔萌萌, 张谷令, 李华. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(2), 20230382)
[19] Li G. Y., Liu W. F., Gao S. J., Lu H. Y., Fu D. J., Wang M. L., Liu X. G., *Chemosphere*, **2024**, *358*, 142151
[20] Zhang T., Bai G., Cai N., Lei Y. Q., Guo P. R., Xu J. W., *Appl. Clay Sci.*, **2023**, *243*, 107056
[21] Zhang B. G., Hou Y. P., Yu Z. B., Liu Y. X., Huang J., Qian L., Xiong J. H., *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, *210*, 60—68
[22] Asgari G., Seid-mohammadi A., Rahmani A., Samadi M. T., Salari M., Alizadeh S., Nematollahi D., *Chemosphere*, **2021**, *266*, 129179
[23] Qin X., Wang Z. Y., Guo C. R., Guo R., Lv Y., Li M. R., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *306*, 114500
[24] Li X., Ma S. Q., Hu Y. Y., Zhang C. Y., Xiao C., Shi Y. Y., Liu J. Y., Cheng J. H., Chen Y. C., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *473*, 145202
[25] Yan H. X., Pan Y. S., Liao X. B., Zhu Y., Yin C. J., Huang R., Pan C. L., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *582*, 152464
[26] Li Z., Deng S. M., An Q., Zhao B., Yang Z. H., Xu B. H., Zhang W. F., *J. Environ. Manage.*, **2024**, *353*, 120181
[27] Sui G. H., Cheng Y. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(4), 20240012(隋光辉, 程岩岩. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(4), 20240012)
[28] Tu Y. T., Tian S. H., Kong L. J., Xiong Y., *Chem. Eng. J.*, **2012**, *185*, 44—51
[29] Liang H., Liu R. P., An X. Q., Hu C. Z., Zhang X. W., Liu H. J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *414*, 128669
[30] Puga A., Moreira M. M., Figueiredo S. A., Delerue-Matos C., Pazos M., Rosales E., Sanromán M. A., *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, *886*, 115135
[31] Sun Y., Yang Z. X., Tian P. F., Sheng Y. Y., Xu J., Han Y. F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *244*, 1—10
[32] Du L., Xu W. H., Liu S. B., Li X., Huang D. L., Tan X. F., Liu Y. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, *577*, 419—430
[33] Tang S. F., Zhao M. Z., Yuan D. L., Li X., Wang Z. T., Zhang X. Y., Jiao T. F., Ke J., *Chemosphere*, **2021**, *268*, 129315
[34] Chen X. Q., Teng W., Fan J. W., Chen Y. Y., Ma Q., Xue Y. H., Zhang C. N., Zhang W. X., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *427*, 127896
[35] Zheng W. X., Chen Y. K., Fu H. Y., Yan Z., Lei Z. C., Duan W. J., Feng C. H., *Water Res.*, **2022**, *225*, 119143
[36] Lu C. P., Gu J. C., Wei G. T., Ba J. S., Zhang L. Y., Li Z. M., Pei R. N., Li J. Y., Wei J. Q., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, *10*(3), 107737

(Ed.: Y, K, S)