陈嘉浩,卢铮浩,凌丽婷,等.$MnFe_2O_4$/CNT 电芬顿降解苯酚的原位 H_2O_2 生成及活化机制 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):776-784.
Chen J H, Lu Z H, Ling L T, et al. In situ H_2O_2 generation and activation mechanism of $MnFe_2O_4$/CNT electrofenton degradation of phenol [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):776-784.

$MnFe_2O_4$/CNT 电芬顿降解苯酚的原位 H_2O_2 生成及活化机制

陈嘉浩[1],卢铮浩[2],凌丽婷[1],郑小梅[1*],王永好[1*] (1.福州大学环境与安全工程学院,福建 福州 350108；2.浙江医药股份有限公司昌海生物分公司,浙江 绍兴 312000)

摘要：制备了立方相 $MnFe_2O_4$ 与碳纳米管(CNT)的复合材料 $MnFe_2O_4$/CNT,评估 $MnFe_2O_4$/CNT 的电催化降解苯酚的效能,探讨其电催化还原氧气生成 H_2O_2 并活化为·OH 的机理,旨在筛选出一种高效、稳定的可用于电催化降解有机污染物的阴极材料.结果表明,在最佳实验条件为 $MnFe_2O_4$:CNT=19:2、外加电压为-0.9V、pH=3、催化剂负载量为 0.44mg/cm^2 和氧气通量为 0.5L/min 时,30min 内 $MnFe_2O_4$/CNT 对苯酚的降解率达 99.9%,90min 内 TOC 去除率为 72.4%,5 次循环实验后 $MnFe_2O_4$/CNT 的电催化降解效率仍可达 84.5%.CNT 的引入不仅提升了 $MnFe_2O_4$/CNT 对电子的传递效率,而且致使 $MnFe_2O_4$ 与 CNT 之间发生了电子转移,从而引起 $MnFe_2O_4$ 中非晶格氧的相对含量增加,在上述双重作用下,$MnFe_2O_4$/CNT 呈现出优于 $MnFe_2O_4$ 的电催化还原 O_2 生成 H_2O_2 并原位将其活化为·OH 的能力;H_2O_2 的活化主要通过 Mn^{2+}和 Fe^{2+}参与的均相活化和 $MnFe_2O_4$/CNT 的非晶格氧等活性位点激发的非均相活化过程共同完成,活化产生的·OH 对苯酚实现了较为彻底的氧化分解.

关键词：尖晶石型化合物；电催化氧还原；氧空位；苯酚降解
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0776-09

In situ H_2O_2 generation and activation mechanism of $MnFe_2O_4$/CNT electrofenton degradation of phenol. CHEN Jia-hao[1], LU Zheng-hao[2], LING Li-ting[1], ZHENG Xiao-mei[1*], WANG Yong-hao[1*] (1.College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China；2.Zhejiang Pharmaceutical Co., Ltd. Changhai Biological Branch, Shaoxing 312000, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：776~784

Abstract：A composite of cubic spinel $MnFe_2O_4$ and carbon nanotubes (CNTs) was synthesized, denoted $MnFe_2O_4$/CNTs. This study evaluates the efficacy of $MnFe_2O_4$/CNT for electrocatalytic degradation of phenol, investigating the mechanism of electrocatalytic oxygen reduction to generate H_2O_2 and its subsequent activation into ·OH. The aim is to identify a highly efficient and stable cathode material suitable for electrocatalytic degradation of organic pollutants. Results demonstrate that under optimized conditions ($MnFe_2O_4$:CNT mass ratio = 19:2, applied voltage = −0.9V, pH = 3, catalyst loading = 0.44mg/cm^2, O_2 flow rate = 0.5L/min), $MnFe_2O_4$/CNTs achieved a remarkable phenol degradation efficiency of 99.9% within 30minutes and a total organic carbon (TOC) removal rate of 72.4% after 90minutes. Notably, the composite maintained 84.5% degradation efficiency of phenol after five consecutive cycles. The incorporation of CNTs not only improve electron transfer efficiency within the system, but leads to electron transfer between $MnFe_2O_4$ and CNTs induces an increase in the relative concentration of non-lattice oxygen species within $MnFe_2O_4$. Under the above dual effects, $MnFe_2O_4$/CNTs boost the capability to electrocatalytically reduce O_2 to H_2O_2 and subsequently activate it in situ to generate ·OH, surpassing the performance of pristine $MnFe_2O_4$. The activation of H_2O_2 is mainly accomplished through a combined process of homogeneous activation involving Mn^{2+} and Fe^{2+} and heterogeneous activation excited by active sites such as non-lattice oxygen in $MnFe_2O_4$/CNT. The ·OH generated by the activation achieves a relatively thorough oxidation and decomposition of phenol.

Key words：spinel-type compounds；electrocatalytic oxygen reduction；oxygen vacancy；phenol degradation

酚类物质具有高毒性以及难降解等特点,含酚废水中苯酚通常是高分子量芳烃氧化途径的中间体为主要污染物[1-2].目前对于含酚废水的处理方法主要有膜分离、吸附法、化学氧化法和生物降解[3].其中,电芬顿技术因其占地面积小、处理效率高、环境友好等优点,在处理难降解有机污染物方面受到了广泛关注.传统的芬顿工艺是指在酸性环境下,过氧化氢(H_2O_2)与亚铁离子(Fe^{2+})反应生成羟基自由基(·OH),从而降解有机污染物[4-6],但其存在产泥量

收稿日期：2025-07-15
基金项目：福建省自然科学基金项目(2022J01107,2023J01420);福州大学引进人才科研启动项目(511489);福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(2025T025)
* 责任作者：郑小梅，副教授，xmzheng@fzu.edu.cn；王永好，教授，wangyh@fzu.edu.cn

大、药剂成本高和操作要求严格等缺点[7].而电芬顿技术可以实现原位电催化氧气还原产生 H_2O_2 并活化为·OH,因此减少了化学试剂的外部添加,从而有效降低处理成本.研究表明电极材料的组成和结构对于提升氧气还原效率及 H_2O_2 的有效活化具有重要影响[8-9].因此,电极材料的选择对提升电芬顿技术的性能至关重要[10-11].

在催化领域,尖晶石结构材料由于其内在的带隙较小以及多价态金属氧化物的特点被广泛应用于光催化领域和电催化领域中,如燃料电池、析氧反应和电容器等方面的研究,但较少研究关注其在电催化去除有机污染物领域的应用.磁性尖晶石型铁氧体是一类通式为 MFe_2O_4(M=Mn、Co、Ni、Cu、Zn 等)的混合金属氧化物[12],已有研究关注其光催化降解污染物的性能,钴($CoFe_2O_4$)和锌($ZnFe_2O_4$)铁氧体纳米晶体可见光驱动下可有效脱除水中双酚 A[13];Co−Ni−Mn 铁氧体其对 4−硝基苯酚的光降解率在 68%~92%之间[14].此外,最近的研究表明 M 位的金属种类可以影响 MFe_2O_4 的电催化性能[15],结果发现 Cu 或 Zn 基的 MFe_2O_4 可以明显促进电催化氧气还原选择 2e 过程产生 H_2O_2,并可进一步活化 H_2O_2 为·OH,从而促进甲基橙脱色.然而,纳米颗粒在反应过程中经常会发生团聚从而降低催化性能.因此有研究将纳米材料固定在碳质材料上以降低其团聚程度,常见的碳材料如石墨烯[16-17]、石墨毡[18]和碳纳米管(CNT)[19-20].CNT 具备优异的导电性和空心多孔结构,因此在电催化过程中展现更优的电催化还原 O_2 生成 H_2O_2 的能力以及化学稳定性,因而受到广泛关注[21-23].此外,相关研究表明,Mn 可以有效促进电催化反应过程中 Fe^{2+}/Fe^{3+}之间的转化,同时增强材料的稳定性,这对电催化反应极为有利[16-17,24].

综上所述,MFe_2O_4/CNT 复合材料理论上具备电催化还原 O_2 生成 H_2O_2 并活化为·OH 的能力,因此,本文利用水热法制备了 $MnFe_2O_4$/CNT 复合材料,将苯酚作为典型的污染物来评估其电催化效能并进行机理探索,重点研究 CNT 的引入对 $MnFe_2O_4$/CNT 体系的电子传递能力,及其电催化氧气生成 H_2O_2 并原位活化为·OH 的能力进行评估分析,以期为设计高效尖晶石结构的电催化剂用于有机污染物的去除提供一种新的策略.

1　材料和方法

1.1　实验试剂

四水合氯化锰($MnCl_2·4H_2O$,AR)、六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$,AR)、无水乙酸钠($C_2H_3NaO_2$,AR)、氯化钾(KCl,99%)、氯化铵(NH_4Cl,98%)、无水乙醇(C_2H_5OH,AR)、叔丁醇(C_4H_9OH,98%)、苯甲酸($C_7H_6O_2$,AR)购自西陇科学股份有限公司.硫酸(H_2SO_4,95%)、硝酸(HNO_3,65%)、苯酚(C_6H_5OH,99%)、异丙醇(C_3H_8O,98%)、乙二醇($C_2H_6O_2$,AR)、硫酸钠(Na_2SO_4,AR)购自国药集团化学试剂有限公司.铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$,AR)、4−氨基安替比林($C_{11}H_{13}N_3O$,AR)购自麦克林(中国)试剂公司.CNT 购自深圳穗恒石墨烯科技有限公司.本文中所有溶液的配置均采用超纯水制备.

1.2　材料制备

将 2.5mmol$MnCl_2·4H_2O$ 和 5mmol$FeCl_3·6H_2O$ 溶解于 80mL 乙二醇中,随后加入 50mmol 无水乙酸钠,在 60℃下搅拌 30min 后,将溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 200℃下反应 18h,待自然冷却至室温后,取出并洗涤干燥得到 $MnFe_2O_4$.

将 20mL65%的 HNO_3 与 60mL95%的 H_2SO_4 混合,随后将一定量的 CNT 加入混合酸中,并持续超声 4h 以实现酸化.超声结束后将酸化处理后的 CNT 静置,去除上层混酸溶液,加入超纯水,重复该步骤,直到溶液接近中性,最后进行抽滤,将酸化后的 CNT 置于 40℃真空干燥箱中烘干.

$MnFe_2O_4$/CNT 的制备方法与 $MnFe_2O_4$ 类似,通过加入不同质量比的 CNT 分别制备了 $MnFe_2O_4$/CNT=19:1、19:2、19:3 的催化剂.

1.3　阻抗测试

通过阻抗测试观察不同催化剂导电性能的差异,具体操作步骤按照先前的研究[25],将导电玻璃从装有无水乙醇的烧杯中取出,待其自然干燥后,使用万用电表检测出导电面.在导电面的一端用胶带划出一个 0.5cm×0.5cm 的区域,在该区域内滴加 10 μL 超声处理后的待测样品悬浊液,在样品外围均匀涂抹一层环氧树脂.待环氧树脂完全干燥后,即可进行后续测试.导电玻璃作为工作电极,Pt 电极作为对电级,含饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极作为参比电极,利用电化学工作站进行阻抗测试.

1.4 电催化实验

1.4.1 工作电极的制备 (1)催化剂浆料的制备:称取 4mg 催化剂放入 2mL 的离心管中,按照特定的比例和顺序依次加入 250μL 的超纯水、720μL 的异丙醇和 30μL 的 Nafion 溶液,得到 1mL 的催化剂浆料,随后进行超声处理 1h.(2)电极的预处理:将剪切后 3cm×3cm 规格的泡沫铜依次放入分别盛有一定量的无水乙醇和超纯水的烧杯中各超声 20min.超声后的泡沫铜置于 40℃真空干燥箱中烘干备用.(3)工作电极的制备:将超声后的催化剂浆料均匀滴加在处理后的泡沫铜上,待催化剂浆料干燥后用于循环伏安测试(CV)、线性扫描伏安测试(LSV)和电催化实验.

1.4.2 电催化降解实验 工作电极采用 3cm×3cm 负载有 $MgFe_2O_4$/CNT 催化剂的泡沫铜,对电极采用 2cm×2cm 的 Pt 片,参比电极采用含饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极.工作电极与对电极之间距离为 2cm,电催化降解实验所用电解液为 150mL0.1mol/L 的 Na_2SO_4 溶液.在实验前向电解液中加入一定浓度的苯酚溶液,并通入纯氧 30min.进行电催化降解实验时,电化学工作站模式设置为 I-t 模式,工作电压设置为-0.9V,每隔一段时间取样,通过紫外分光光度法测定苯酚的浓度,以评估苯酚的降解情况.

1.5 材料表征及相关测试方法

1.5.1 材料表征 采用捷克 TESCAN 公司的 MIRALMS 扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察 $MnFe_2O_4$/CNT 的形貌,辐射源为单色 CuKα(λ=1.5406Å),扫描范围为 10°~80°,扫描速率为 10°/min;采用美国 ThermoScientificK-Alpha 仪器进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)表征;透射电镜(Transmission electron microscope,TEM)研究采用美国 FEI 公司 TecnaiF20 仪器;电感耦合等离子体发射光谱仪采用美国 PerkinElmer 公司 220Max 仪器测定溶液中金属元素浓度.

1.5.2 苯酚和 H_2O_2 浓度测定方法 取 1mL 样品溶液于 50mL 试管中,按顺序向试管中加入 20%(m/V)氯化铵缓冲溶液 1mL、2%(m/V)4-氨基安替比林溶液 1mL、8%(m/V)亚铁氰化钾溶液 1mL,加水稀释至刻度线.摇匀静置显色 10min,在 510nm 波长处,以水做参比,测定吸光度.最终,从标准曲线上查得电催化实验过程中的苯酚浓度.取 1mL 样品溶液于 25mL 试管中,按顺序向试管中加入 3.0mol/LH_2SO_4 标准液 4mL、0.05mol/L 草酸钛钾溶液 4mL,加水稀释至刻度线,摇匀静置显色 10min,在 400nm 波长处,以水做参比,测定吸光度.最终,从标准曲线上查得电催化实验过程中的 H_2O_2 浓度.

1.6 计算方法

矿化电流效率(MCE)采用总有机碳(TOC)计算电化学反应的平均电流效率,是作为评价电催化降解有机污染物效率的指标,计算方法如下:

$$\mathrm{MCE}=\frac{nFV\Delta\mathrm{TOC}}{12000mIt}\times 100\% \quad (1)$$

式中:n 为每个有机物分子完全矿化为 CO_2 所需的电子数,根据公式(2)可知,每个苯酚分子完全矿化共需 28 个电子;F 为法拉第常数,96485C/mol;V 为反应液的体积,L;ΔTOC 为去除的 TOC 浓度,mg/L;12000 是单位的转换系数(12000mg/mol 碳相对原子质量);m 为单个有机物分子中的 C 原子数(苯酚 C_6H_6O 中 C 原子数为 6);I 为电流,A;t 为时间,s.

$$C_6H_6O+11H_2O\rightarrow 6CO_2+28H^++28e^- \quad (2)$$

以 TOC 为基准进行能耗计算,计算公式如下:

$$\mathrm{EC_{TOC}}=\frac{EIt}{V\Delta\mathrm{TOC}} \quad (3)$$

式中:EC_{TOC} 表示能耗,kWh/(gTOC);E 为电压,V;I 为电流,A;t 为时间,s;V 为反应液的体积,V;ΔTOC 为去除的 TOC 浓度,mg/L.

1.7 数据统计学分析

使用 Microsoft Office Excel®2013 进行统计学分析平均值、标准差、方差和 t 检验,使用单/双因素方差分析(ANOVA)检验结果的差异显著性,P<0.05 认为具有统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 $MnFe_2O_4$/CNT 表征及电催化性能

由图 1 可知,在 2θ=29.66°、34.93°、42.44°、56.10°、61.59°处均有衍射峰,可以分别归属于立方相 $MnFe_2O_4$(PDF#74-2403)的(220)、(311)、(400)、(333)和(440)晶面.未观察到 CNT 的峰,这可能是因为较多的 $MnFe_2O_4$ 负载在 CNT 表面覆盖了 CNT 的优势晶面,导致 CNT 的衍射峰不可见,或者是由于 $MnFe_2O_4$ 的衍射峰太强,掩盖了 CNT 的衍射峰.XPS 谱图显示出 Mn、Fe、O、C 元素的特征峰,表明 $MnFe_2O_4$/CNT

的成功合成.$MnFe_2O_4$ 的形貌为球形,粒径约为 200nm 且被 CNT 缠绕;通过 HRTEM 测试进一步观察 $MnFe_2O_4$/CNT 的微观结构,晶面间距为 0.192nm 的晶格条纹,其对应于 $MnFe_2O_4$ 的(311)晶面.

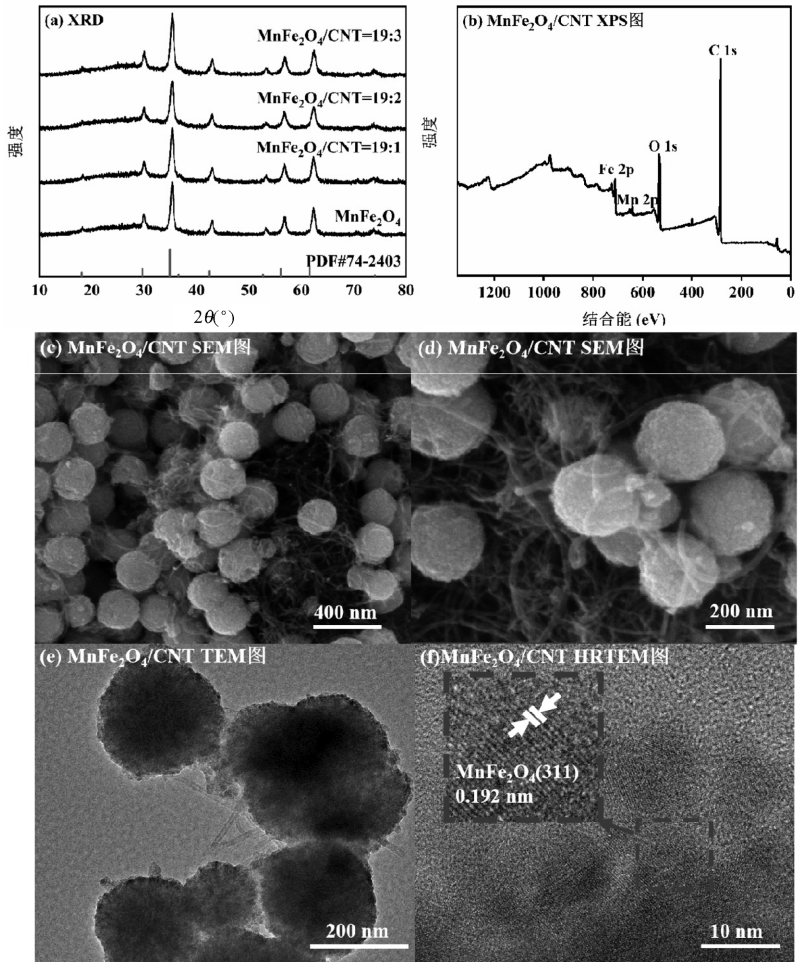


图 1　$MnFe_2O_4$/CNT 的 XRD(a)、XPS(b)、SEM(c)、TEM(d)和 HRTEM(e)表征

Fig.1　Characterization of MnFe2O4/CNT by XRD(a), XPS(b), SEM(c−d), TEM(e), and HRTEM(f)

由图 2(a)可知,单一的 $MnFe_2O_4$ 在 30min 内可降解 78.8%的苯酚,当加入不同比例的 CNT 后,$MnFe_2O_4$/CNT 降解苯酚的效果相较于单一 $MnFe_2O_4$ 均有不同程度提高,当 $MnFe_2O_4$/CNT 的质量比从 19:1 增加到 19:2 时,30min 内对苯酚的降解效率从 87.7%增加到 97.2%.但当 $MnFe_2O_4$/CNT 的质量比继续增加到 19:3 时,30min 内苯酚的降解效率又有所下降,这可能是因为 $MnFe_2O_4$ 含量不足,不能有效活化 H_2O_2 为·OH,导致降解效率降低,因此选择 $MnFe_2O_4$/CNT=19:2 进行后续实验.外加电压是电催化体系的反应动力来源,如图 2(b)当电压从−0.7V 增加至−0.9V,35min 内苯酚降解效率从 88.1%增加到 98.2%,当电压继续增加至−1.1V 时,苯酚降解速率相较于−0.9V 时提升幅度不大,考虑到能耗和经济性问题,选择−0.9V 为最佳外加电压用于后续实验.

电解液 pH 值是 H_2O_2 能否有效被活化的重要因素,由图 2(c)可知,当 pH 值为 2、3 和 5 时,35min 内苯酚降解效率分别为 94%、98.2%和 23.5%,说明 $MnFe_2O_4$/CNT 在酸性条件下降解苯酚的性能更佳.但当酸性过强时,H_2O_2 活化后产生的·OH 会与酸性溶液中的 H^+反应生成 H_2O[18],这可能是在 pH=2 时的苯酚降解率低于 pH=3 时的原因,因此选择 pH=3 进行后续实验.如图 2(d),当催化剂负载量为 0.11mg/cm^2 时,30min 内苯酚降解效率为 81.2%,当 $MnFe_2O_4$/CNT 负载量提升至 0.44mg/cm^2 时,30min 内苯酚降解效率提升至 99%,当 $MnFe_2O_4$/CNT 负载量继续提升至 0.77mg/cm^2 和 1.11mg/cm^2 时,30min 内苯酚降

解效率分别为 97.9%和 97.2%,因此选择 0.44mg/cm^2 作为最佳催化剂负载量进行后续实验.

氧气通量是影响电催化还原氧气生成 H_2O_2 的一个重要因素,从图 2(e)可以看出,当氧气通量从 0.3L/min 增加到 0.5L/min 时,30min 内苯酚降解效率由 85.2%提升至 99%,当氧气通量继续增加至 0.7L/min 时,苯酚降解效率与 0.5L/min 氧气通量时接近,说明 0.7L/min 的氧气通量是过量的,因此选择 0.5L/min 作为最佳氧气通量.通过以上对影响苯酚降解效率因素的探究,最终确定最佳实验条件为: $MnFe_2O_4$/CNT=19:2、外加电压为−0.9V、pH=3、$MnFe_2O_4$/CNT 负载量为 0.44mg/L、氧气通量为 0.5L/min,在最佳条件下 $MnFe_2O_4$/CNT30min 内可将苯酚 99%降解.图 2(f)为 $MnFe_2O_4$/CNT 电催化降解苯酚过程中 TOC 去除率,可以看出,当反应进行了 30、50、70 和 90min 时,TOC 去除率分别为 36.4%、49.8%、65.5%、72.4%,说明延长电催化时间 $MnFe_2O_4$/CNT 能够较彻底地将苯酚降解为无机碳.通过式(1)计算得出上述时刻对应的矿化电流效率分别为 15.2%、9.2%、10.4%和 4.7%,矿化电流效率随时间的延长不断下降,说明苯酚降解过程中的中间产物可能比苯酚更难降解.

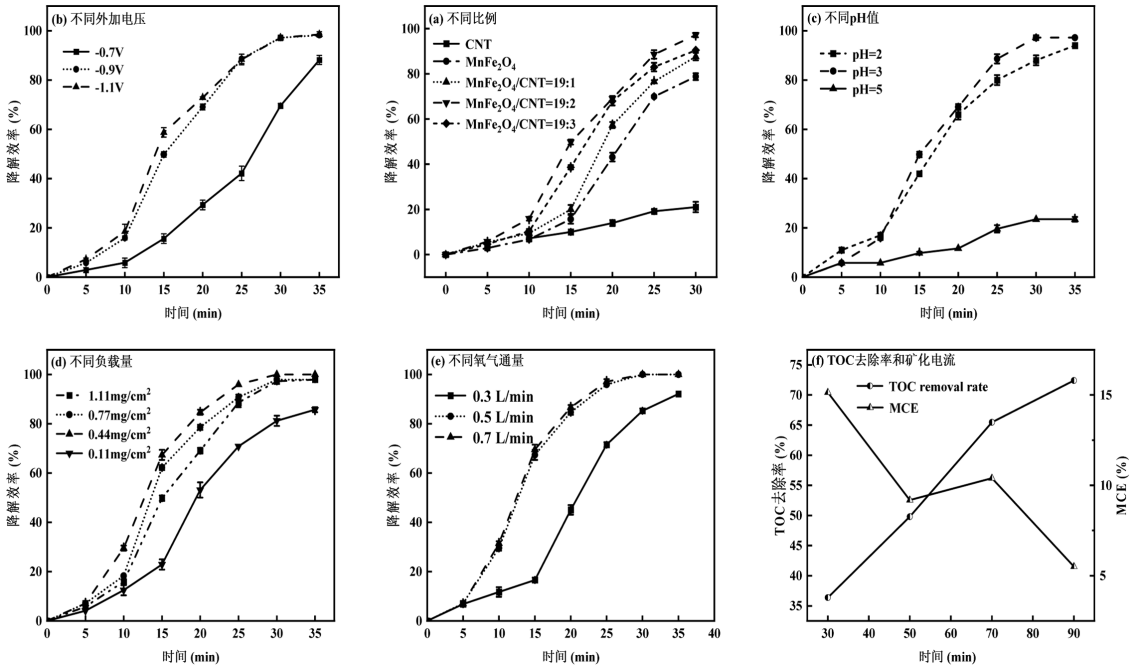


图 2 不同因素对 $MnFe_2O_4$/CNT 降解苯酚的影响

Fig.2 The effects of different factors on phenol degradation by $MnFe_2O_4$/CNT

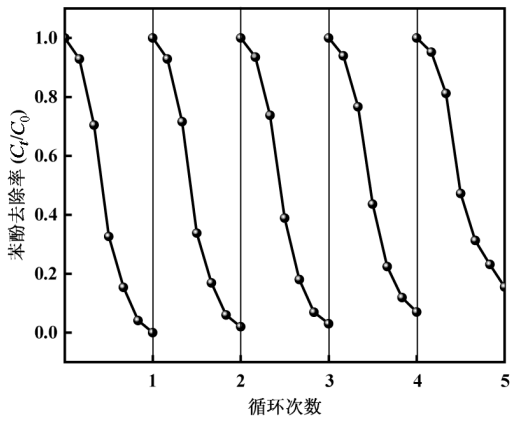


图 3 5 次循环实验中 $MnFe_2O_4$/CNT 降解苯酚的效率

Fig.3 The efficiency graph of phenol degradation by $MnFe_2O_4$/CNT in 5cycle of experiments

表 1 不同催化剂电催化降解有机污染物的能耗比较

Table 1 Comparison of energy consumption for electrocatalytic degradation of organic pollutants with different catalysts

序号	材料	污染物	能耗 (kW·h/g TOC)	参考文献
1	$SrFeCuO_6$	可替宁	0.571	[19]
2	改性聚四氟乙烯	盐酸普鲁卡因	0.106	[20]
3	Fe−C/碳布	柠檬黄	0.15	[26]
4	改性碳毡	苯酚	0.225	[27]
5	涂覆石墨烯的碳纤维刷	苯酚	0.1	[28]
6	Ti/SnO_2−Sb	苯酚	0.8	[29]
7	$MnFe_2O_4$/CNT	苯酚	0.087	本研究

如图 3 所示,$MnFe_2O_4$/CNT 在经过 5 次循环使

用后,苯酚降解效率仍可达 84.5%,说明 $MnFe_2O_4$/CNT 具有良好的可重复使用性和稳定性.根据式(3)计算了 $MnFe_2O_4$/CNT 体系的能耗为 0.087kWh/gTOC,通过与其他电催化降解有机污染物研究能耗的对比(表 1),$MnFe_2O_4$/CNT 的能耗处于较低水平,说明该体系具有实际废水处理的前景.

2.2　$MnFe_2O_4$/CNT 的电催化降解机理

由图 4 可以看出,$MnFe_2O_4$/CNT 在相同 O_2 通量下的电流密度均高于 $MnFe_2O_4$,且 $MnFe_2O_4$/CNT 在 pH=3 时表现出最高的电流密度(5.31mA/cm^2),由此说明 $MnFe_2O_4$/CNT 电催化还原 O_2 的性能优于 $MnFe_2O_4$.这可能与 CNT 能够快速传递外源电子有关,正如图 4(c)所示,相较于 $MnFe_2O_4$,$MnFe_2O_4$/CNT 展现出更小的圆弧直径,说明 $MnFe_2O_4$/CNT 的内阻更小,在电催化过程中具有更快的电子转移速率从而呈现出较优的电催化还原 O_2 的活性[30].

本文测试了 $MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 在电催化反应过程中 H_2O_2 的浓度,结果如图 5(a)所示,在电催化过程中 $MnFe_2O_4$/CNT 在不同时间段的 H_2O_2 浓度均高于 $MnFe_2O_4$,且此阶段 $MnFe_2O_4$/CNT 体系降解苯酚的效率显著高于 $MnFe_2O_4$ 体系(图 3(a)),由此说明与 $MnFe_2O_4$ 相比,$MnFe_2O_4$/CNT 不仅能尽可能多的电催化还原 O_2 产生 H_2O_2,并且能原位快速将 H_2O_2 活化.为此,通过苯甲酸荧光法评估了 $MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 体系中·OH 的相对含量,结果如图 5(b)所示,$MnFe_2O_4$/CNT 在 405nm 处的·OH 荧光峰强度高于 $MnFe_2O_4$,说明其产生的·OH 更多.综上所述,$MnFe_2O_4$/CNT 在同等氧气通量下不仅能产生更多 H_2O_2,并且能高效地活化 H_2O_2 为·OH.此外,在 H_2O_2 活化为·OH 的过程中是否会产生其他活性物质,为此本文进行了·OH 的猝灭实验.从图 5(c)、(d)中可以看出,当反应液中加入 100mmol/L 的叔丁醇时,30min 内苯酚的降解率由 99%降至 18%,在 405nm 处还能检测出较微弱的羟基与苯甲酸形成的物质的荧光峰;当叔丁醇投加量增加至 150mmol/L 时,苯酚的降解效率进一步降低,30min 内苯酚降解率降低至 16.6%,此时位于 405nm 处的荧光峰强度极低,由此说明·OH 是 $MnFe_2O_4$/CNT 体系中起主要氧化作用的活性物种.

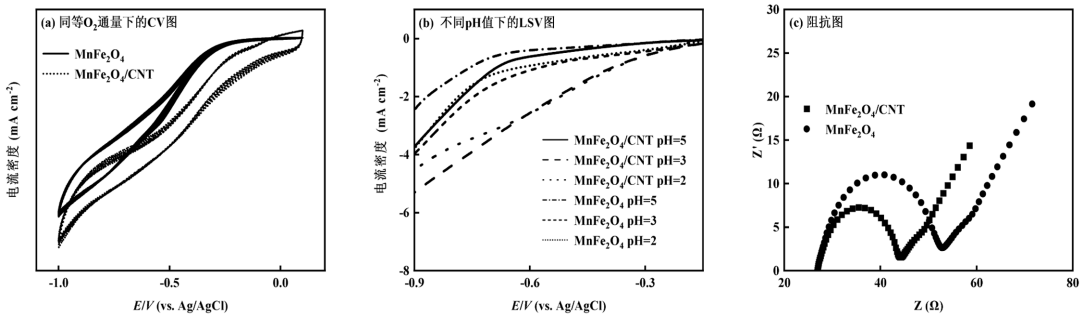


图 4　$MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 的电催化性能

Fig.4　The electrocatalytic performance of $MnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$/CNT

前期研究表明,虽然 CNT 电催化还原 O_2 产 H_2O_2 的能力较高但其并不能有效的活化 H_2O_2 为·OH[25],因此本文探究 $MnFe_2O_4$/CNT 通过何种途径活化 H_2O_2 为·OH.首先观察了 $MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 电催化过程中的金属离子溶出情况,从而评估均相反应对活化 H_2O_2 为·OH 的贡献,结果如图 6(a)所示.在不同时间段 $MnFe_2O_4$/CNT 体系中的 Mn 离子和 Fe 离子的浓度均高于 $MnFe_2O_4$ 体系.值得注意的是,除传统芬顿体系中 Fe 离子的作用外,本文进行了 Mn^{2+}活化 H_2O_2 的实验,结果表明当溶液中存在 Mn^{2+}和 H_2O_2 苯酚的降解效果明显高于单一 H_2O_2 存在的情况,由此说明该体系的均相溶液中 Mn^{2+}可以与 Fe^{2+}共同活化 H_2O_2 生成·OH,这与 Li 等[17]的研究类似,且 Mn^{2+}更容易在催化反应中再生,从而有利于 H_2O_2 的分解.然而,$MnFe_2O_4$ 体系的降解效率明显低于 $MnFe_2O_4$/CNT 体系,说明 $MnFe_2O_4$/CNT 体系还存在其他有效活化 H_2O_2 为·OH 的途径,为此利用 XPS 对 $MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 进行了深入的元素价态分析,探索 $MnFe_2O_4$/CNT 体系的非均相反应活化 H_2O_2 生成·OH 的途径.如图 6(b~d)所示,Mn $2p_{3/2}$ 主峰位于 641.1eV,介于 Mn^{2+}与 Mn^{3+}标准值之间,说明材料中的锰以 Mn^{2+}/Mn^{3+}混合价态存在;Fe $2p_{3/2}$ 主峰位于 710.8eV,且

出现 Fe^{3+}特征卫星峰(719eV),说明复合材料中的铁主要以 Fe^{3+}形式存在.相较于 $MnFe_2O_4$,$MnFe_2O_4$/CNT 中 Mn 和 O 元素的主要特征峰均不同程度向高结合能方向移动,说明 $MnFe_2O_4$ 和 CNT 之间发生了电子转移[31-32],而电子转移会导致 $MnFe_2O_4$ 中氧空位等非晶格氧的增加[33-34],这可以从图 6(d)给出的 O1s 的 XPS 谱图中得到印证.图 6d 中 529.9eV 处的特征峰归属于晶格氧(O_{latt}),如 Mn−O、Fe−O;位于 531.6eV 处的特征峰归属于氧空位(V_o);位于 533.2eV 处的特征峰归属于表面吸附氧(O_{ads}).

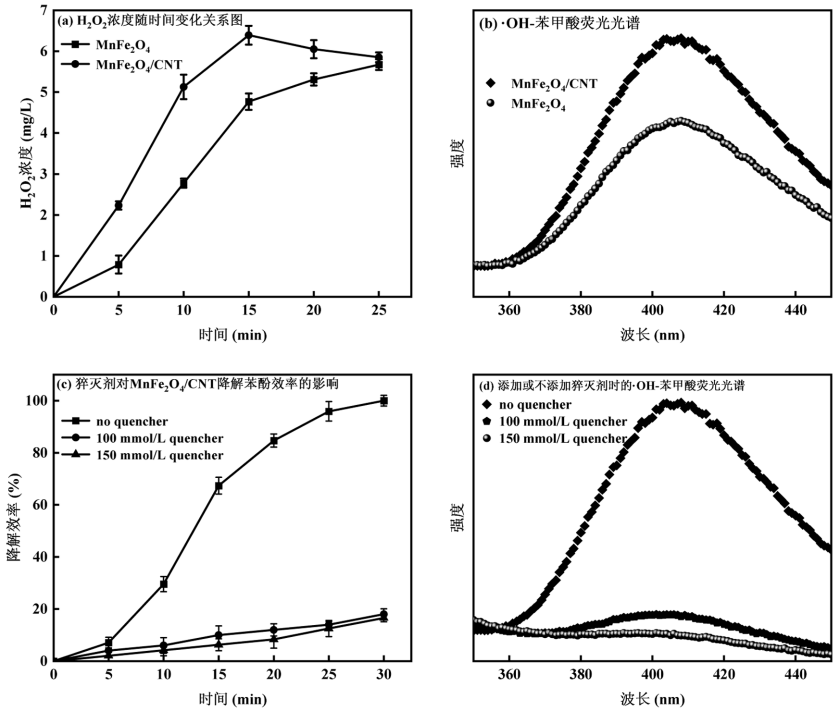


图 5 H_2O_2 浓度随时间变化关系及猝灭实验结果

Fig.5 H_2O_2 concentration variation over time and quenching experiments

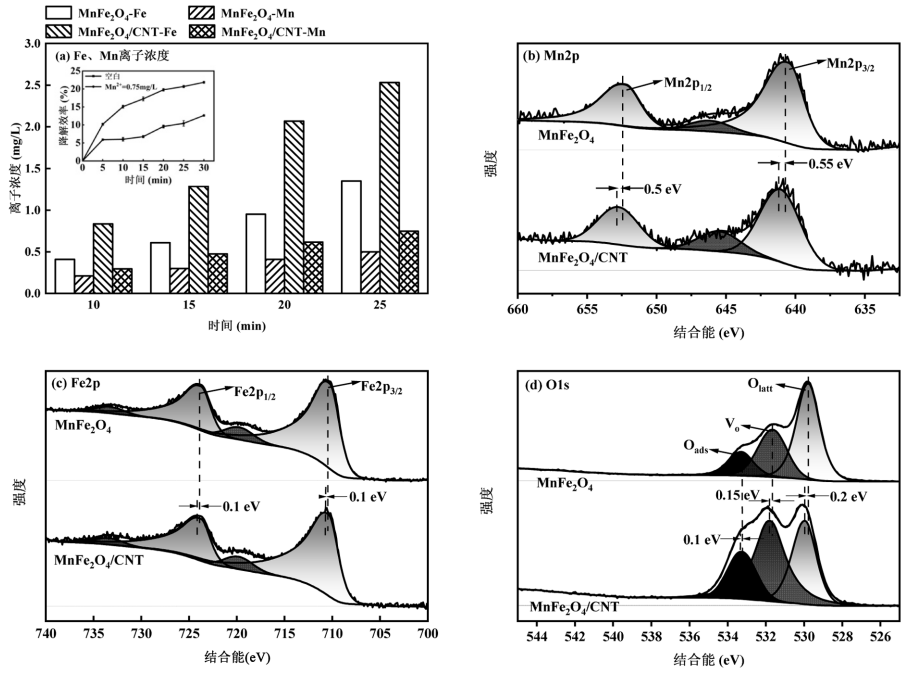


图 6 电催化降解苯酚过程中的离子浓度和催化剂的 XPS 谱图

Fig.6 The ion concentration during the electrocatalytic degradation of phenol and XPS spectra of catalyst

有文献表明氧空位和表面吸附氧都可以成为催化过程中的活性位点[35-37],通过计算得出 $MnFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$/CNT 的$(V_o+ O_{ads})/O_{latt}$的比值分别为 0.83 和 2.03,比值的增加说明 $MnFe_2O_4$/CNT 体系中的活性位点多于 $MnFe_2O_4$ 体系,因此 $MnFe_2O_4$/CNT 能够更加有效的促进 O_2 的吸附和 H_2O_2 的活化,这与之前的研究一致[35,38-39].

如图 7 所示,首先,溶液中的 O_2 被有效吸附在 $MnFe_2O_4$/CNT 表面,而 CNT 快速的将外源电子转移至吸附态的 O_2,然后优先选择 $2e^-$过程被原位还原为 H_2O_2;生成的 H_2O_2 通过两条路径被活化为·OH:一个是溶液中的 Mn^{2+}和 Fe^{2+}通过均相反应将 H_2O_2 活化为·OH,另一个是通过 $MnFe_2O_4$/CNT 体系中的活性位点原位活化 H_2O_2 为·OH,最终苯酚在·OH 的氧化作用下被有效降解.值得注意的是,在本研究中的 $MnFe_2O_4$/CNT 催化剂为粉末材料,制备成电极需要在合适的电极载体表面进行涂覆粘合等操作,还需探索更便捷的电极制备方法,以满足实际应用的需求.

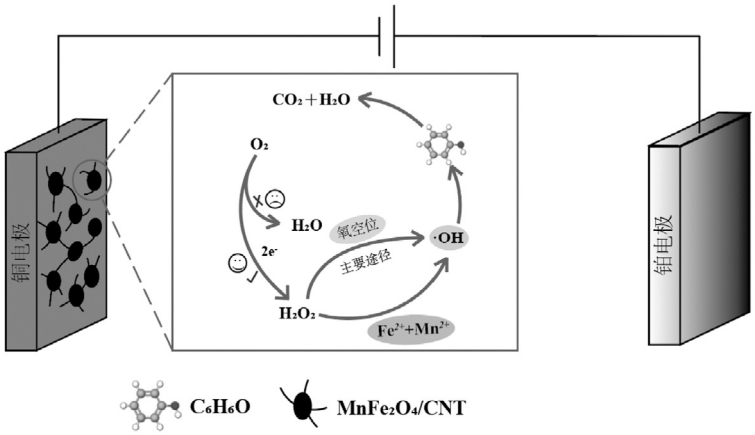


图 7　$MgFe_2O_4$/CNT 材料电催化机理示意

Fig.7　Schematic diagram of the electrocatalytic mechanism of $MgFe_2O_4$/CNT

3　结论

3.1　采用水热法制备了 $MnFe_2O_4$/CNT 复合材料,作为电催化剂原位还原 O_2 生成 H_2O_2 并活化为·OH 降解苯酚,通过优化实验参数,在最佳条件下实现了 $MnFe_2O_4$/CNT 对 20mg/L 的苯酚在 30min 内 99.9% 的降解率,以及 90min 内 72.4%的 TOC 去除率.

3.2　机理研究表明,$MnFe_2O_4$ 和 CNT 之间的内部电子转移使 $MnFe_2O_4$ 中的氧空位和表面吸附氧的含量大大增加,从而促进更多氧气选择 $2e^-$过程电催化产生 H_2O_2,另外,非晶格氧含量的增加提升了 $MnFe_2O_4$/CNT 通过非均相活化途径促进 H_2O_2 原位转化为·OH 的能力.

参考文献:

[1] Li Z, Zhu Y, Ren Z, et al. Enhancing biochemical degradation for phenol wastewater: A preliminary study on bioaugmentation technique of anaerobic digestion and simultaneous nitrification–denitrification coupled with fermentation [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,66:105921.

[2] Aneggi E, Trovarelli A, Goi D. Degradation of phenol in wastewaters via heterogeneous Fenton–like Ag/CeO_2 catalyst [J]. Journal of environmental chemical engineering, 2017,5(1):1159–1165.

[3] Bibi A, Bibi S, Abu–Dieyeh M, et al. Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removal mechanisms [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,417:137810.

[4] Soufi A, Hajjaoui H, Boumya W, et al. Recent trends in magnetic spinel ferrites and their composites as heterogeneous Fenton–like catalysts: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 367:121971.

[5] Liu Y, Wang J. Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton–like oxidation system: A critical review [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,466:143147.

[6] Thomas N, Dionysiou D D, Pillai S C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404:124082.

[7] Lai C, Shi X, Li L, et al. Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review [J]. Science of The Total Environment, 2021,775:145850.

[8] Wang K, Li H, Yang Y, et al. Making cathode composites more efficient for electro–fenton and bio–electro–fenton systems: a review [J]. Separation and Purification Technology, 2023,304:122302.

[9] Cui L, Li Q, Chen B, et al. Metal–semiconductor electron–rich interface governs the enhanced activity of spinel ferrite toward heterogeneous electro–Fenton process [J]. Applied Surface Science,

2021,567:150874.

[10] Bello M M, Raman A A A, Asghar A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019,126:119-140.

[11] Pan Z, Qian X. Porous carbons for use in electro-Fenton and Fenton-like reactions [J]. New Carbon Materials, 2022,37(1):180-195.

[12] Sharma R, Hooda N, Hooda A, et al. Dielectric and magnetic study of NiCuZn spinel ferrites [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2021,10(9):091013.

[13] Rani M, Shanker U. Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight [J]. Environmental Technology & Innovation, 2020,19:100792.

[14] Frolova L A, Khmelenko O V. The study of Co-Ni-Mn ferrites for the catalytic decomposition of 4-nitrophenol [J]. Catalysis Letters, 2021, 151(5):1522-1533.

[15] 王建宇,陈榕汶,方传杰,等.电催化膜技术工艺处理含酚废水的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2024,44(4):190-201.
Wang J Y, Chen R W, Fang C J, et al. Advances in treatment of wastewater containing phenolic compounds via electrocatalytic membrane process [J]. Membrane Science and Technology, 2024,44(4):190-201.

[16] Fan L, Wang X, Miao J, et al. Core-shell structured Fe^0/Mn^0@ Fe/Mn oxides bimetallic nanocomposites as novel heterogeneous electro-Fenton catalysts for methylene blue removal [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023,383:122069.

[17] Li X, Qin L, Zhang Y, et al. Self-assembly of Mn (II)-amidoximated PAN polymeric beads complex as reusable catalysts for efficient and stable heterogeneous electro-fenton oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(4):3925-3936.

[18] Sun F, Liu H, Chu Z, et al. The effect of isomorphic substitution on siderite activation of hydrogen peroxide: The decomposition of H_2O_2 and the yield of • OH[J]. Chemical Geology, 2021,585:120555.

[19] Hammouda S B, Salazar C, Zhao F, et al. Efficient heterogeneous electro-Fenton incineration of a contaminant of emergent concern-cotinine-in aqueous medium using the magnetic double perovskite oxide Sr_2FeCuO_6 as a highly stable catalayst: Degradation kinetics and oxidation products [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,240: 201-214.

[20] Zhang Q, Zhou M, Du X, et al. Highly efficient dual-cathode Electro-Fenton process without aeration at a wide pH range: Simultaneously enhancing Fe (II) regeneration and mineralization efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,429:132436.

[21] Zhang C, Ren G, Wang W, et al. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2019,208:76-82.

[22] Queiroz NMP, Sirés I, Zanta CLPS, et al. Removal of the drug procaine from acidic aqueous solutions using a flow reactor with a boron-doped diamond anode [J]. Separation and Purification Technology, 2019,216:65-73.

[23] Mousset E, Wang Z, Hammaker J, et al. Electrocatalytic phenol degradation by a novel nanostructured carbon fiber brush cathode coated with graphene ink [J]. Electrochimica Acta, 2017,258:607-617.

[24] Dong P, Chen X, Guo M, et al. Heterogeneous electro-Fenton catalysis with self-supporting CFP@ MnO_2-Fe_3O_4/C cathode for shale gas fracturing flowback wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,412:125208.

[25] Wang Y, Lu Z, Wu S, et al. Boosting electrocatalytic performance of $ZnFe_2O_4$/CNT via synergy of CNT defect and oxygen vacancies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(3):112839.

[26] Zhang C, Ren G, Wang W, et al. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2019,208:76-82.

[27] Queiroz N M P, Sirés I, Zanta C L P S, et al. Removal of the drug procaine from acidic aqueous solutions using a flow reactor with a boron-doped diamond anode [J]. Separation and Purification Technology, 2019,216:65-73.

[28] Mousset E, Wang Z, Hammaker J, et al. Electrocatalytic phenol degradation by a novel nanostructured carbon fiber brush cathode coated with graphene ink [J]. Electrochimica Acta, 2017,258:607-617.

[29] Santos G O S, Dória A R, Vasconcelos V M, et al. Enhancement of wastewater treatment using novel laser-made Ti/SnO_2-Sb anodes with improved electrocatalytic properties [J]. Chemosphere, 2020,259:127475.

[30] 冯 凡,郭 波,曹 群,等.CNT 负载纳米铁阴极电芬顿降解左氧氟沙星 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5513-5521.
Feng F, Guo B, Cao Q, et al. Degradation of levofloxacin by electro-Fenton with CNT supported nano-iron cathode China Environmental Science [J]. 2024,44(10):5513-5521.

[31] Li K, Zhang R, Gao R, et al. Metal-defected spinel $MnxCo_{3-x}O_4$ with octahedral Mn-enriched surface for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,244:536-545.

[32] Ou G, Wu F, Huang K, et al. Boosting the electrocatalytic water oxidation performance of $CoFe_2O_4$ nanoparticles by surface defect engineering [J]. ACS applied materials & interfaces, 2019,11(4):3978-3983.

[33] Deng Y, Gao P, Wang L, et al. Activation of peroxymonosulfate by MnO_2 with oxygen vacancies: Degradation of organic compounds by electron transfer nonradical mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(3):107481.

[34] Zhang Y, Du F, Wang R, et al. Electrocatalytic fixation of N_2into NO_3^-: electron transfer between oxygen vacancies and loaded Au in Nb_2O_{5-x} nanobelts to promote ambient nitrogen oxidation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9(32):17442-17450.

[35] Chen X, Li Y, Fu W, et al. Oriented generation of singlet oxygen in H_2O_2 activation for water decontamination: regulation of oxygen vacancies over α-MnO_2 nanocatalysts [J]. Environmental Science: Nano, 2023,10(5):1428-1440.

[36] Lei L, Zhang Y, Jiang Y, et al. Oxygen-vacancy-enhanced Catalytic Activity of Au@Co_3O_4/CeO_2 Yolk-shell Nanocomposite to Electrochemically Detect Hydrogen Peroxide [J]. Electroanalysis, 2021,33(10):2180-2186.

[37] Li F, Zhou Y, Wang D, et al. Oxygen Vacancy Engineering of FeOx toward Oxygen-Tolerant Hydrogen Peroxide Reduction for Reliable Bioassays [J]. Langmuir, 2024,40(6):3241-3247.

[38] Su P, Du X, Zheng Y, et al. Interface-confined multi-layered reaction centers between Ce-MOFs and Fe_3O_4@ C for heterogeneous electro-Fenton at wide pH 3-9: Mediation of Ce^{3+}/Ce^{4+} and oxygen vacancy. Chemical Engineering Journal, 2022,433,133597.

[39] Wang C, Lei Y, Lv Q, et al. Abundant oxygen vacancies promote bond breaking of hydrogen peroxide on 3D urchin-like Pd/$W_{18}O_{49}$ surface to achieve high-performance catalysis of hydroquinone oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,315,121547.

作者简介: 陈嘉浩(2000-),男,福建龙岩人,福州大学硕士研究生,研究方向为污水资源化.230627038@fzu.edu.cn.