

酞菁铁/MXene 复合阴极的制备及电芬顿降解磺胺间二甲氧嘧啶

刘会来^{1,2}, 李志豪^{1,2}, 孔德峰^{1,2}, 陈星^{1,2}

(合肥工业大学 1. 资源与环境工程学院; 2. 工业与装备技术研究院, 合肥 230009)

摘要: 研发具有高活性和高稳定的电极材料, 是实现电芬顿体系高效降解磺胺类抗生素污染物的关键。本工作以 MXene 材料作为载体负载酞菁铁(FePc), 制备了 FePc/MXene 纳米复合材料, 并利用其作为阴极催化剂构建的电芬顿体系对磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)进行降解。负载 FePc 后, 纳米复合材料依然保持手风琴状的片层结构, 并且表面略粗糙, 层间间距变小; FePc/MXene 中 FeN_x 的配位数约为 4, 且 FePc 与 MXene 之间的相互作用促进了电极表面的电子转移。在构建的电芬顿体系中, FePc/MXene 电极在 50 min 内对 SDM 的降解率达到 97.2%, 且在较宽的 pH 范围内表现出优异的催化性能和稳定性。降解性能显著提高主要归因于复合材料中引入 FeN₄ 增强了 O₂ 电催化还原为 H₂O₂ 的活性。电芬顿体系主要通过自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$)与非自由基($^1\text{O}_2$)共同降解 SDM。利用前沿轨道理论和 Fukui 函数阐明了 SDM 被不同活性物种攻击的位点, 降解途径主要有苯环的羟基化、苯环上氨基的氧化、C-S 和 S-N 键断裂。此外, 循环和离子浸出实验证明所制备的阴极催化剂具有优异的稳定性。

关键词: 电芬顿; FePc/MXene; 磺胺间二甲氧嘧啶; 活性氧物种; 降解路径

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0061-09

Preparation of FePc/MXene Composite Cathode and Electro-Fenton Degradation of Sulfadimethoxine

LIU Huilai^{1,2}, LI Zhihao^{1,2}, KONG Defeng^{1,2}, CHEN Xing^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Development of electrode materials with high activity and stability is a key issue to achieve efficient degradation of sulfonamide pollutants by electro-Fenton (EF) system. In this work, FePc/MXene nanocomposites were prepared by using MXene material as carrier to load iron phthalocyanine (FePc) and employed as cathodic catalyst to construct EF system for the degradation of sulfadimethoxine (SDM). After loading FePc, the nanomaterials retained accordion-like lamellar structure with slightly roughened surface and narrowed interlayer spacing. Coordination number of FeN_x in FePc/MXene was about 4, in which the interaction between FePc and MXene was favorable to promote the electron transfer at the electrode surface. In the EF system, the FePc/MXene electrode achieved a 97.2%

收稿日期: 2024-04-10; 收到修改稿日期: 2024-06-20; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0408500); 安徽生态文明研究院重点实验室(中心)开放基金(W2023JSKF0152)
National Key R&D Program of China (2019YFC0408500); Open Foundation of the Key Lab (Center) of Anhui Institute of Ecological Civilization (W2023JSKF0152)

作者简介: 刘会来(1996-), 男, 博士研究生. E-mail: 1141749101@qq.com

LIU Huilai (1996-), male, PhD candidate. E-mail: 1141749101@qq.com

通信作者: 陈星, 研究员. E-mail: xingchen@hfut.edu.cn

CHEN Xing, professor. E-mail: xingchen@hfut.edu.cn

degradation rate of SDM within 50 min, showing excellent catalytic performance and stability over wide pH range. The significant improvement in degradation performance was mainly attributed to the enhanced activity of O_2 electrocatalytic reduction to H_2O_2 by the introduction of FeN_4 in the composites. Free radical ($\cdot OH$ and $\cdot O_2^-$) and non-radical (1O_2) pathways were co-operative in the degradation of SDM by EF system. Frontier orbital theory and Fukui function theoretically elucidated the sites where SDM was attacked by different reactive oxygen species, primarily degrading through hydroxylation of the benzene ring, oxidation of the amino group on the benzene ring, and cleavage of C-S and S-N bonds. In addition, cycling and ion leaching experiments demonstrated the excellent stability of the prepared cathode catalysts.

Key words: electro-Fenton; FePc/MXene; sulfadimethoxine; reactive oxygen species; degradation pathway

磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)抗生素是一种新型污染物,主要通过危害环境中的微生物和水生动物直接或间接地对生态系统和人类健康产生威胁^[1]。与传统处理技术相比,电芬顿高级氧化技术能够高效、快速矿化水体中的磺胺类抗生素,是处理磺胺类抗生素废水的有效策略^[2]。

自然界中细胞色素氧化酶会利用铜中心和亚铁血红素活性中心将 O_2 还原成水,受此启发,一系列金属卟啉和酞菁分子催化剂被开发合成并应用于氧还原反应(ORR)^[3]。通常,金属-酞菁分子结构中的金属- N_4 部分作为活性位点,可以产生与Pt相当甚至超过Pt的高ORR活性^[4]。因此,识别和设计活性位点,使其充分暴露是提高ORR效率的关键因素^[5]。为了优化金属-酞菁分子结构,需要开辟新的途径,而引入载体催化剂是优化金属-酞菁分子结构的一种有效策略。Taniguchi等^[6]利用还原氧化石墨烯(rGO)为载体,通过自组装策略将酞菁铁(FePc)负载在rGO上,制备的FePc/rGO复合材料具有优异的ORR催化活性。MXene作为二维过渡金属碳/氮化合物,具有出色的导电性、独特的层状结构以及亲水性等优点^[7-8],但其电催化性能较差,限制了其作为电催化剂的应用^[9-10]。MXene与rGO、 MoS_2 等其他二维材料类似,也存在固有缺陷,这为引入杂原子、调控材料带隙提供了便利。不同于其他二维材料的是,MXene更容易解离成单层结构,并可通过调节端基官能团来实现对材料结构和性能的调控,进而改善材料亲水性、导电性和稳定性等,同时也可以合成过程中控制缺陷位点的生成,使MXene成为制备复合催化剂的理想载体材料^[11-12]。

基于此,本研究设计合成FePc/MXene复合材料并对其相关表征,以探究复合材料的形貌、物相及配位结构。以SDM为目标污染物,探究溶液初始pH、电流密度以及污染物初始浓度等因素对降解性能的影响。此外,通过密度泛函理论(DFT)计算

结合实验结果,探究电催化降解SDM的催化机理、降解路径和稳定性。

1 实验方法

1.1 材料与试剂

钛碳化铝(Ti_3AlC_2),购于中国佛山新曦科技有限公司。石墨板购于中国河北瑞通碳素有限公司。钛板购于中国宝鸡巨成钛业公司。酞菁铁(FePc, 95%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)、氢氟酸(HF)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、萘酚均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、5,5-二甲基-1-吡咯啉- N -氧化物(DMPO)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(BQ)、 L -组氨酸均为分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 MXene 的制备

采用HF蚀刻法制备MXene^[13],具体过程如下:将1g Ti_3AlC_2 加入到20 mL HF(质量分数40%)溶液中,并在室温下搅拌24 h;将收集到的粉末用去离子水洗涤至pH>6,并在60 °C下干燥;然后将其置于二甲基亚砜(DMSO)中搅拌24 h,并在氮气气氛中超声处理24 h;最后进行离心、洗涤并真空干燥,得到黑色粉末MXene。

1.3 FePc/MXene 电极的制备

将1 g的MXene和200 mg的FePc分别分散在100 mL DMF中并超声处理1 h,随后将FePc-DMF溶液加入到MXene-DMF溶液中继续超声处理0.5 h。然后持续搅拌混合溶液20 h,使FePc负载在MXene上。最后,离心收集FePc/MXene材料,用DMF和乙醇分别清洗三次,并在60 °C下真空干燥过夜。

将FePc/MXene催化剂分散在水(2.95 mL)中,

加入质量分数 5% 的 Nafion 溶液(5 μL)并超声处理 1 h。然后将悬浮液均匀滴在石墨板(4 cm $\times$ 2 cm)的两边, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥, 得到 FePc/MXene 阴极电极备用。

1.4 SDM 降解实验

在电芬顿反应器中进行污染物的降解实验。电芬顿系统的阳极和阴极分别为钛板和滴涂催化剂的石墨板, 两板之间的距离为 1 cm。制备浓度为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为电解质, 用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液来调节 pH, 所有电催化实验都在恒定的直流电流下进行, 在特定的空气流速下提供氧气以确保连续产生 H_2O_2 。在固定的时间间隔内, 提取 1 mL 的反应液, 并使用 0.22 μm 的滤头过滤后快速分析样品中残留污染物浓度。所有实验均设置三组平行, 以三组平均值作为最终的实验结果。

1.5 表征分析

采用固定靶 X 射线衍射仪(XRD, χ' Pert PRO MPD 型, 荷兰帕纳科公司)分析材料的晶型结构。采用热场发射扫描电子显微镜(SEM, Ge mini 500 型, 德国卡尔蔡司公司)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型, 日本 JEOL 公司)分析材料的形貌。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi 型, 美国赛默飞公司)分析材料的键合构型和价态。采用同步辐射 X 射线源(XANES, BL07A1 射线源, 中国合肥国家同步辐射研究中心)分析材料的配位结构。所有电化学测试均在容积为 10 mL 的电解池中进行, 采用三电极系统, 工作电极选用玻碳电极(GCE)或改性 GCE, 对电极选用 Pt, 参比电极选用 Ag/AgCl, 并利用 CHI 760e 型计算机控制的电位器来处理传感数据。在含有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 的溶液中, 使用循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)研究制备催化剂的电化学特性。其中, CV 测量的电压范围为

-0.2~0.6 V, 扫描速率为 0.1 V/s。EIS 测量的相关参数为: 频率范围 1~ 10^6 Hz; 开路电压 0.20 V; 振幅 5 mV。采用反相高效液相色谱法(RP-HPLC, Shimadzu LC-20 A, 日本)分析 SDM 及其降解产物, 配备紫外可见检测器(SPD-20A)和 C_{18} 柱(4.6 mm $\times$ 250 mm), 柱温保持在 25 $^{\circ}\text{C}$, 其中流动相成分为 40%(质量分数)甲醇和 40%(质量分数)甲酸, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 274 nm。所有计算均基于 Materials Studio 中 DMol³ 2020 版软件包^[14]。采用最小化广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交换函数来处理化合物的几何优化和交换相关电子能, 其中平面波基组的截止能量为 380 eV; 在几何优化中, 系统的能量收敛准则设置为 1×10^{-5} eV, 每个原子的力 <0.03 eV/ $\text{\AA}$ 。

2 结果与分析

2.1 FePc/MXene 的表征结果

2.1.1 形貌结构

利用 SEM 和 TEM 观察 FePc/MXene 复合材料的形貌, SEM 照片如图 1(a)所示, 制备的 FePc/MXene 复合材料保持了 MXene 材料手风琴状的片层结构, 且表面略粗糙^[15]。TEM 照片显示 FePc/MXene 呈二维片状结构(图 1(b)), 与 SEM 结果保持一致。虽然 FePc 分子结构较小, 无法准确识别, 但是元素映射结果显示 Ti、C、O、Fe 和 N 元素均匀分布在 FePc/MXene 中, 证实 FePc 成功负载在 MXene 上。

2.1.2 晶型结构

利用 XRD 对 MXene、FePc 以及 FePc/MXene 复合材料的晶型结构进行表征, 结果如图 2 所示。MXene 在 $2\theta=8.4^{\circ}$ 、 36.2° 、 44.33° 和 60.4° 处存在四个

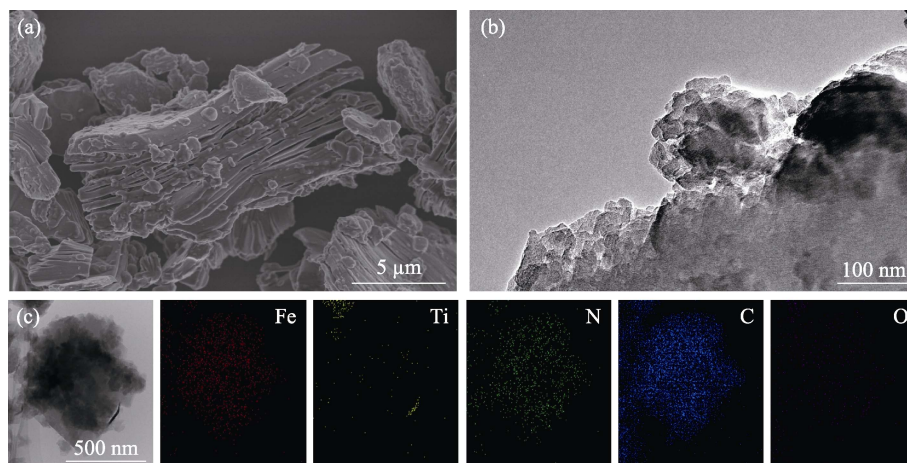


图 1 FePc/MXene 的 SEM 照片(a)、TEM 照片(b)和 EDS 元素映射图像(c)

Fig. 1 (a) SEM image, (b) TEM image, and (c) EDS elemental mappings of FePc/MXene

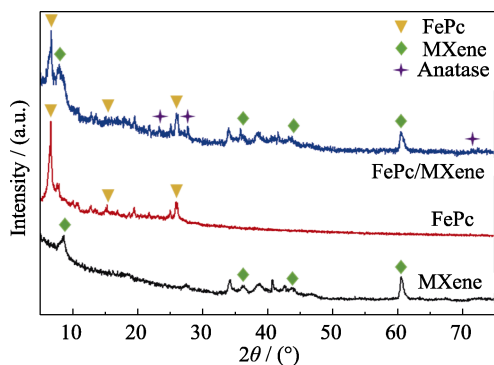


图 2 MXene、FePc 和 FePc/MXene 纳米复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of MXene, FePc, and FePc/MXene

衍射峰, 分别对应 MXene 的(002)、(0010)、(0012)和(110)晶面^[16]。FePc 在 $2\theta=6.7^\circ$ 、 15.3° 和 25.9° 处具有尖锐的衍射峰^[17]。FePc/MXene 衍射峰与 MXene 衍射峰相似, 表明引入掺杂剂不会改变 MXene 的结构。然而, FePc/MXene 的 XRD 图谱中出现部分锐钛矿峰, 这可能是因为掺杂过程使 MXene 薄片轻度氧化, 这也与 SEM 结果一致, 即引入掺杂剂后, 形成了一些纳米颗粒并附着在 MXene 上形成粗糙的表面。

2.1.3 比表面积和孔结构

利用 N_2 吸附-脱附等温线探究掺杂 FePc 对 MXene 比表面积和孔径分布的影响, 结果如图 S1 所示。根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的标准, MXene 和 FePc/MXene 两种材料都呈现典型的 IV 型吸附等温线, 表明介孔结构在 MXene 和 FePc/MXene 两种材料中都占主导地位^[18]。计算得

出 MXene 和 FePc/MXene 纳米复合材料的比表面积分别为 30.99 和 $17.14 \text{ m}^2/\text{g}$, 负载 FePc 后, 催化剂总孔体积也从 $0.095 \text{ cm}^3/\text{g}$ 减小至 $0.088 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。比表面积和孔径的减小可能是掺杂填充效应引起的。

2.1.4 表面官能团

利用傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 MXene 和 FePc/MXene 材料表面官能团的性质, 结果如图 S2 所示。在波数 933 、 715 和 588 cm^{-1} 处的吸收峰分别由 C-F、C-H 以及 Ti-O 弯曲振动引起。在 MXene 中引入 FePc 后, 在波数 1421 、 1336 和 757 cm^{-1} 处的吸收峰分别由 C-N、C=C 以及 Fe-N 弯曲振动引起^[19]。

2.1.5 键合构型和价态

利用 XPS 表征 FePc/MXene 中 Ti、O、C、N 和 Fe 的键合构型和价态。在结合能 736.4 、 525.8 、 455.9 、 394.1 和 281.7 eV 处的五个峰, 分别对应于 Fe2p、O1s、Ti2p、N1s 和 C1s(图 3(a)), 进一步证实 MXene 中掺杂了非均相的 Fe 原子和 N 原子。FePc/MXene 的高分辨率 N1s XPS 光谱图如图 3(b) 所示, 其中, 398.1 、 398.5 、 399.8 和 402.0 eV 处的峰分别来自于吡啶氮、Fe-N_x、吡咯氮和石墨氮, 表明样品中的 N 原子与 Fe 原子进行了配位^[20]。高分辨率 C1s XPS 光谱图如图 3(c) 所示, 位于 282.5 、 284.8 、 286.1 、 288.9 和 289.7 eV 的峰分别与 C-Ti、C-C、C-N、C-O 和 C=O 键有关^[21]。图 3(d) 为样品的高分辨率 O1s XPS 光谱图, 位于 530.1 、 531.6 和 533.2 eV 的峰分别对应 Ti-O-C、Ti-O 和

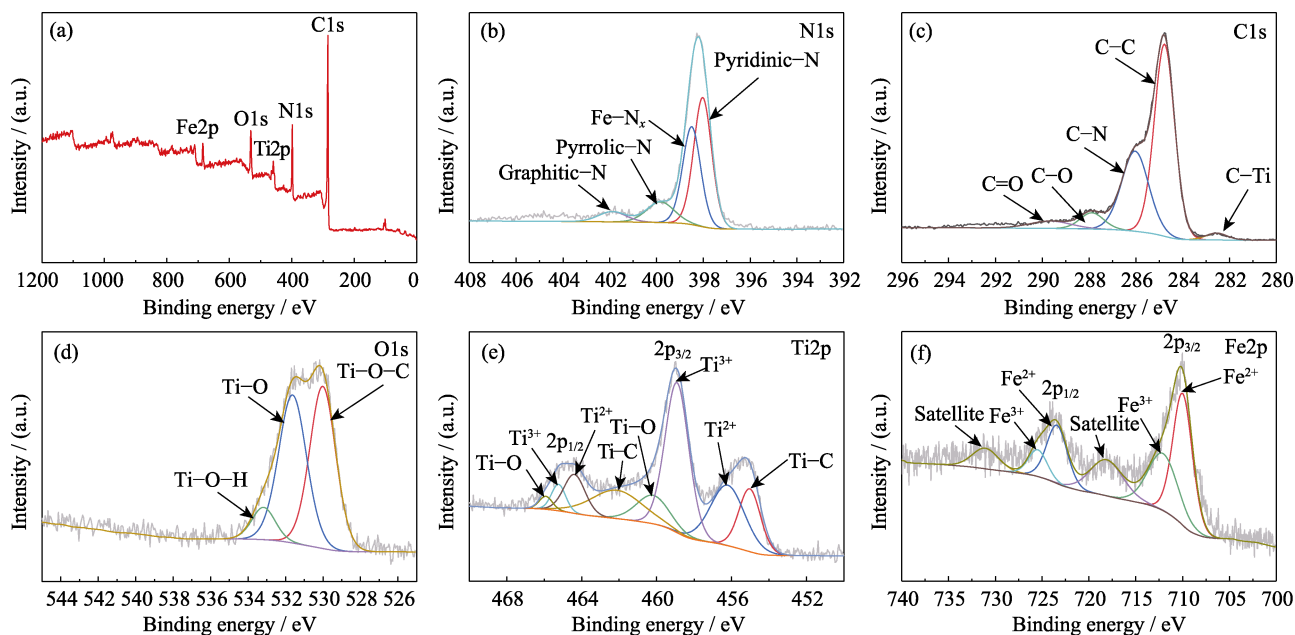


图 3 FePc/MXene 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of FePc/MXene

(a) Survey; (b) N1s; (c) C1s; (d) O1s; (e) Ti2p; (f) Fe2p

Ti-O-H 键, 表明样品中 O 原子基本上与 Ti 原子进行了配位结合^[22]。图 3(e)是高斯拟合后高分辨率 Ti2p XPS 光谱图, 位于 455.1 和 462.2 eV 的峰对应 Ti-C 键, 位于 456.3 和 464.4 eV 的峰对应 Ti²⁺, 位于 458.9 和 465.2 eV 的峰对应 Ti³⁺, 位于 460.2 和 465.9 eV 的峰对应 Ti-O 键^[23]。样品的高分辨率 Fe2p XPS 光谱图如图 3(f)所示, 位于 710.1 和 723.9 eV 附近有两个自旋轨道双峰, 分别对应于 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2}。此外, 位于 710.0 和 723.4 eV 处的峰归属于 Fe²⁺, 位于 712.3 和 725.5 eV 处的峰归属于 Fe³⁺^[24]。

2.1.6 配位结构

为了进一步确定样品中 Fe 和 N 配位情况, 利用 XANES 和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)分析复合催化剂中 Fe 的价态和局部配位环境。图 4(a)的 XANES 曲线中 FePc 在 7119.4 eV 附近有一个弱峰, 这归属于 FePc 中 Fe²⁺-N₄ 配位的指纹峰^[25]。但在 FePc/MXene 催化剂中基本上看不到这一弱峰, 这可能是 FePc 与 MXene 之间的相互作用导致中心 Fe 远离 N₄ 平面, 进而引发 D_{4h} 构型配位对称性发生畸变^[26]。为了确认 FePc/MXene 催化剂中 Fe 的配位结构, 利用傅里叶变换 k^3 加权 $\chi(k)$ 函数分析了

EXAFS, 结果如图 4(b)所示。FePc/MXene 催化剂在 ~1.5 Å 处有一个强峰, 对应于 Fe-N 峰, 并且未出现 Fe-Fe 峰。利用最小二乘法拟合 EXAFS 曲线, 定量得出了 FePc 和 FePc/MXene 中 Fe 的中心配位数和键长等参数(如图 S3(a, b)和表 S1), 证实 FePc/MXene 中 FeN_x 配位数为 4.1, 与 FePc 的配位数 4.0 接近。

2.1.7 电化学性能

在 0.1 mol/L KCl/5 mmol/L Fe(CN)₆^{3-/4-} 的氧化还原探针溶液中, 利用 CV 和 EIS 表征材料的电化学性能。图 5(a)为 MXene、FePc、FePc/MXene 修饰 GCE 的 CV 曲线, 可以观察到 FePc/MXene 修饰 GCE 具有最高的氧化还原峰值电流和最小的峰电位差, 说明 FePc 与 MXene 之间的相互作用可以促进电极表面的电子转移^[27]。为了探索不同电极表面-电解质溶液之间的界面过程, 采用 EIS 对其进行了表征, 结果如图 5(b)所示。三个改性电极的电子转移电阻 (R_{et})大小排序如下: MXene>FePc>FePc/MXene。进一步通过等效电路(图 5(b)右上插图)模拟, 分析了三种不同修饰电极的电化学阻抗数据, 其中 MXene、FePc 和 FePc/MXene 的 R_{et} 分别为 552.67、454.07 和 232.06 Ω。

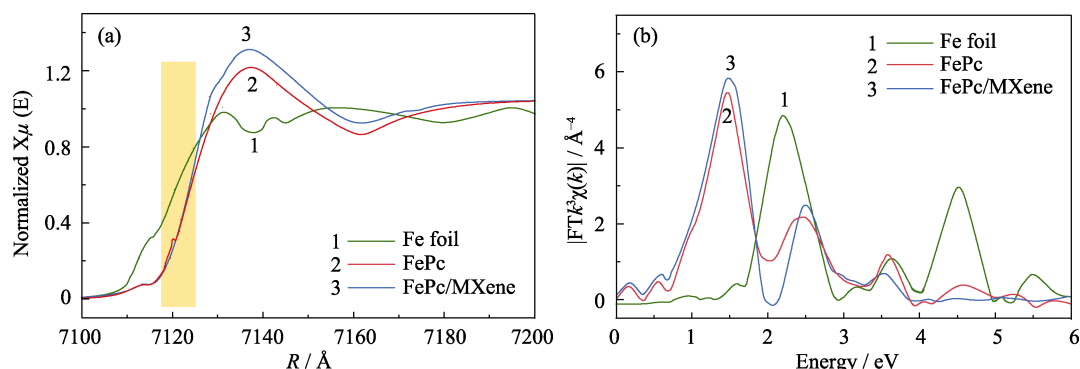


图 4 Fe 箔、FePc 和 FePc/MXene 的 Fe K-edge XANES 曲线(a)和 R 空间 EXAFS 曲线(b)

Fig. 4 Fe K-edge XANES curves (a) and EXAFS curves in R space (b) of Fe foil, FePc and FePc/MXene

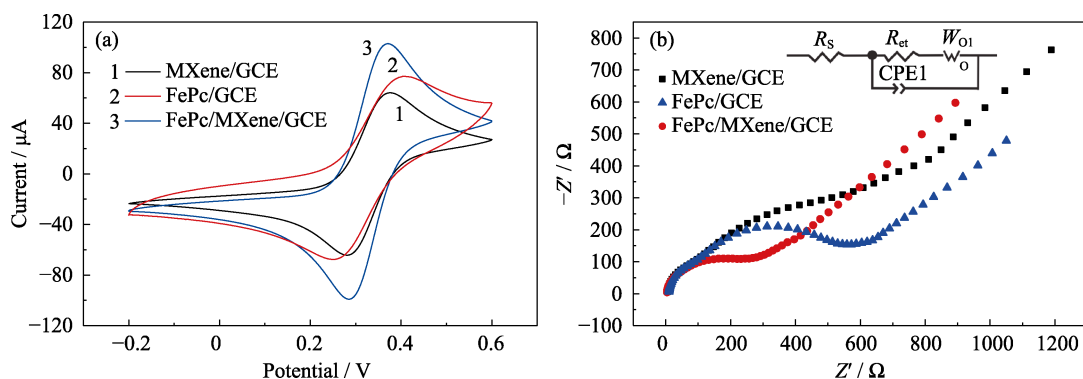


图 5 MXene/GCE、FePc/GCE 和 FePc/MXene/GCE 的 CV 曲线(a)和 Nyquist 谱图(b)

Fig. 5 CV curves (a) and Nyquist plots (b) of MXene/GCE, FePc/GCE and FePc/MXene/GCE

2.2 FePc/MXene 阴极电芬顿体系降解 SDM 的影响因素

以 SDM 为目标污染物考察不同阴极催化剂的电芬顿性能。图 6(a)为 SDM 在不同电芬顿系统中的降解曲线,其中,FePc/MXene 的催化活性优异,50 min 内降解 97.2%的 SDM,明显优于 MXene。此外,还进行了吸附和阳极氧化实验,结果显示 SDM 的降解效率较低,在 60 min 内,两者的去除率仅为 12.6%和 5.7%,这进一步表明电芬顿系统对 SDM 的降解效果更好。SDM 拟一级动力学与其降解率的趋势变化保持一致。在所有系统中,FePc/MXene 降解 SDM 的反应速率常数 k 最高,达到 0.0647 min^{-1} 。

图 6(b)显示了不同 SDM 初始浓度对其降解效率的影响,可以看出当 SDM 的初始浓度从 10 mg/L 增加到 40 mg/L 时,降解率相应从 98.8%(40 min)下降至 71.8%(60 min),反应速率常数 k 也从 0.1010 min^{-1} 降低至 0.0205 min^{-1} 。SDM 初始浓度升高导致降解率下降是由于较低初始浓度条件下生成的中间体较少,几乎不存在与 SDM 竞争的活性位点,但随着 SDM 初始浓度增加,产生的中间体与 SDM 之间开始激烈竞争,从而降低 SDM 的降解效果。因此,本实验选择的 SDM 初始浓度为 20 mg/L。

电流密度是影响电芬顿体系中降解效率的关键因素。当电流密度较低时,不能激发氧化还原反应;当电流密度过高时,可能会产生副反应,如 H_2O 的形成和 H_2O_2 的分解等^[28]。本实验选择的电流密度范围为 $5\sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 。SDM 在不同电流密度下的降解曲线如图 6(c)所示,当电流密度从 5 mA/cm^2 逐渐增大到 15 mA/cm^2 时,SDM 降解率也从 70.3%(60 min)增大到 97.2%(50 min),对应的反应速率常数 k 则从 0.0194 min^{-1} 提高至 0.0647 min^{-1} 。但是当电流密度继续增加到 20 mA/cm^2 时,SDM 的降解率却下降至 96.1%。

当电流密度 $\leq 15 \text{ mA/cm}^2$ 时,电流密度增加会促进阴极附近的氧发生还原反应生成 H_2O_2 。当电流密度持续增加至 20 mA/cm^2 时,尽管 H_2O_2 的生成量仍在增加,但系统需要提供更高的电压才能保持较大的电流密度,这将加速析氢反应和副反应,从而抑制主要反应。因此,本实验的电流密度选择为 15 mA/cm^2 。在电芬顿过程中,溶液初始 pH 对污染物降解的催化活性产生显著影响。在 $\text{pH}=3.0\sim 9.0$ 的范围内研究了 SDM 的降解率,结果见图 6(d)。在所有 pH(即 3.0、5.0、5.97(未调整,溶液自身 pH)、7.0 和 9.0)下,SDM 的降解率均在 90% 以上。随着 pH 增加,反应速率常数 k 略有下降,这是因为在中性和碱性条件下,阴极缺少所需的 H^+

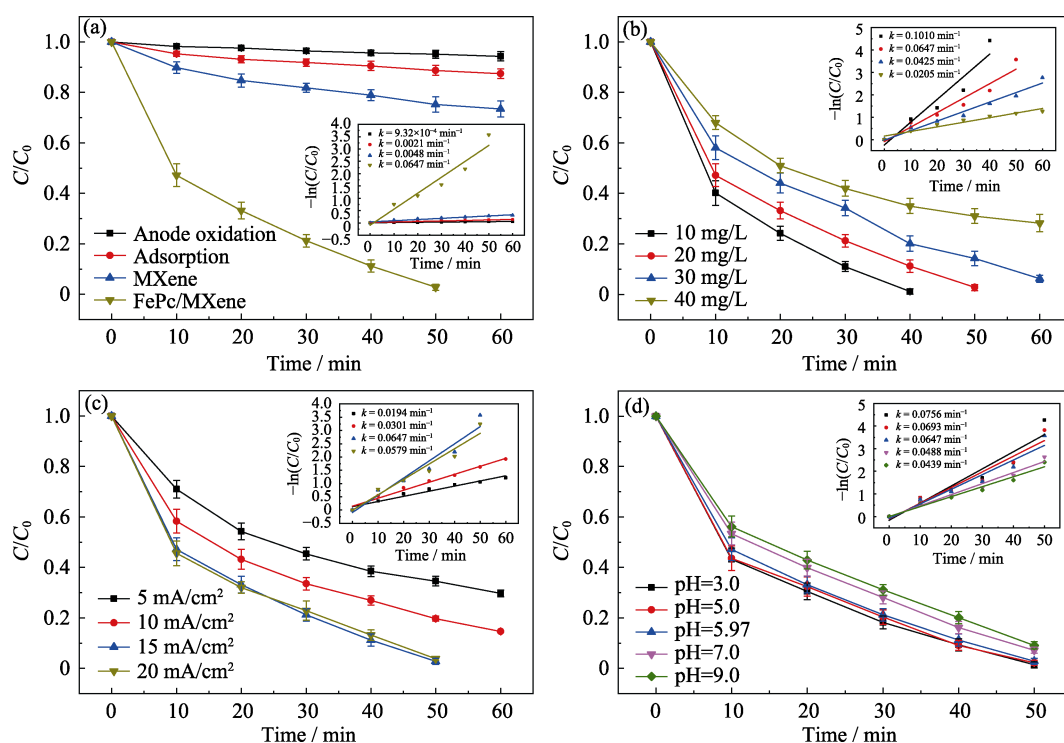


图 6 电芬顿体系中不同实验条件下 SDM 的降解率和动力学曲线

Fig. 6 SDM degradation rates and kinetics curves in the electro-Fenton system under different experimental conditions
(a) Different cathode materials; (b) Initial SDM concentration; (c) Current density; (d) Initial pH

离子, 减少了 H_2O_2 的生成量, 从而影响了 SDM 的降解效果。上述结果表明, 在电芬顿处理 SDM 过程中, FePc/MXene 电极展现出优异的催化性能和稳定性, 并且适用于较宽的溶液 pH 范围。因此, 为了降低 pH 的调节成本, 本研究选择初始溶液的 pH, 即 pH 为 5.97。

2.3 降解机理分析

活性氧物种(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 等)在电芬顿降解污染物过程中起到至关重要的作用。在自由基淬灭实验中, 分别使用 50 mmol/L 的 TBA 和 50 mmol/L 的 BQ 作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂, 结果如图 7(a)所示。加入 TBA 和 BQ 抑制了 SDM 的降解, 50 min 内的降解率分别为 43.7%和 74.6%, 表明反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 两种自由基都对 SDM 的降解起作用, 且 $\cdot\text{OH}$ 的作用显著大于 $\cdot\text{O}_2^-$ 。随后, 利用 L-组氨酸作为 $^1\text{O}_2$ 的猝灭剂来确定非自由基途径对 SDM 降解的贡献, 结果显示, L-组氨酸对降解过程表现出显著的抑制作用, 50 min 内仅去除了 42.5%的 SDM, 这说明 $^1\text{O}_2$ 也是降解过程中的主要活性物种。

为了进一步验证活性氧(ROS)的存在, 使用 DMPO 和 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)分别作为自由基和非自由基的捕获剂进行了电子自旋共振(ESR)实验, 结果如图 7(b)所示。在 FePc/MXene 作为阴极电极的电芬顿体系中分别检测到 DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 、DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 TEMP- $^1\text{O}_2$ 三种特征信号, 表明该催化剂在电芬顿体系中可以活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。

2.4 降解途径分析

为了探究 SDM 的降解途径, 利用 DFT 进行计算模拟, 得到了 SDM 上可能存在的反应位点。SDM 的优化几何结构、最高占据分子轨道(HOMO)和最低占据分子轨道(LUMO)分别如图 8(a~c)所示。

由图可知, HOMO 和 LUMO 都主要位于与 8N 和 7S 原子相连的苯环以及杂环根上的 13N, 这些位置是电子得失的主要区域^[29]。SDM 分子范德华表面的静电位分布如图 8(d)所示。Fukui 函数不仅可以预测反应位点, 还可以确定发生亲电和亲核反应的可能性。亲电和亲核反应都包含在电芬顿过程中, 包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的攻击。图 8(e)中, 13N、5C 以及 3C 原子的亲电电子指数 $f(-)$ 值相对较高, 容易受到 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等亲电物质的攻击; 而 2C、7S 和 4C 原子的亲核电子指数 $f(+)$ 值较高, 这些位置容易受到亲核物质($\cdot\text{O}_2^-$)的攻击。

为此, 根据 DFT 计算得到的活性位点, 并结合液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)对 SDM 降解的中间产物进行了检测, 提出了 SDM 去除的四种可能途径(图 8(f)): (I)S-N 键的断裂; (II)苯环上氨基的氧化; (III)苯环上 C-S 键的断裂; (IV)苯环的羟基化。最后, 由于这些芳香中间体的苯环断裂, 最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机盐等。

2.5 稳定性评估

稳定性是评估电极材料在实际水处理中高效应用的关键参数, 本研究利用循环和离子浸出实验考察了电极材料的稳定性。在与单因素实验相同的条件下, 对 FePc/MXene 阴极电极连续进行五次 SDM 降解实验, 结果如图 S4(a)所示。连续五次循环反应后, SDM 的降解率仅下降了 6.4%。此外还监测了每次循环实验中铁离子的浸出情况, 如图 S4(b)所示。每次循环中铁离子的浸出量都小于 0.11 mg/L, 远低于欧盟和中国规定的地表水排放阈值(2.0 mg/L)。

对反应前后电极材料进行 SEM 和 XRD 分析, 进一步评估电极材料的稳定性。反应前后电极的 SEM 形貌如图 S5(a)所示, 电极材料的形貌在反应后基本保持不变, 依然保持层状结构。反应前后阴极材

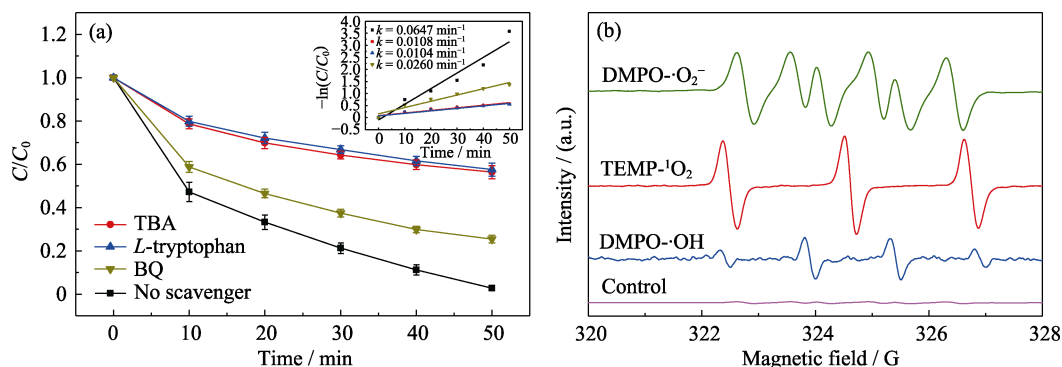


图 7 BQ、TBA 和 L-组氨酸对 SDM 降解的影响(a)以及电芬顿体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的 ESR 谱图(b)

Fig. 7 (a) Effects of BQ, TBA and L-tryptophan radical scavengers on SDM degradation, and (b) ESR spectra of $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ generated by catalyst in the electro-Fenton system

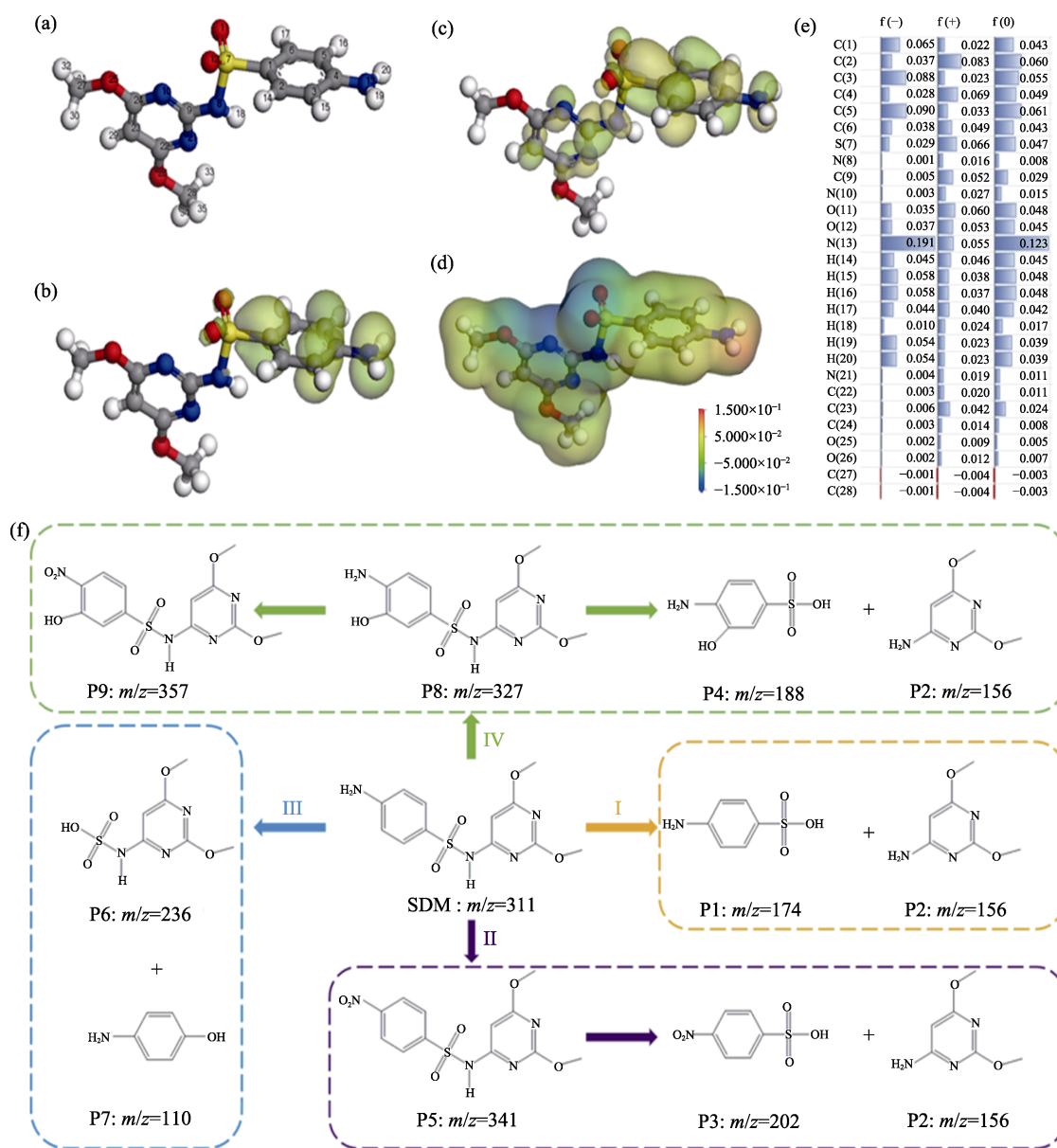


图 8 SDM 的几何优化构型

Fig. 8 Molecular geometry optimization of SDM

(a) Optimized geometric structure; (b) HOMO and (c) LUMO distributions; (d) Molecular electrostatic potential; (e) Calculated Fukui index; (f) Degradation pathways of SDM

料的 XRD 图谱如图 S5(b)所示, 反应后催化剂的衍射峰强度有所下降, 这可能归因于反应后的催化剂吸附了部分降解的中间产物。上述表征结果进一步证明 FePc/MXene 阴极电极具有良好的可回收性和稳定性。

3 结论

1)利用 MXene 材料作为载体负载 FePc 合成了 FePc/MXene, 同步辐射结果证实 FePc/MXene 催化剂中 FeN_x 的配位数约为 4, 且 MXene 与 FePc 之间强相互作用可以增强 FePc/MXene 复合材料的 ORR 催化

活性。

2)FePc/MXene 电芬顿体系在 50 min 内对 SDM 降解率达到 97.2%, 且在较宽的 pH 范围内表现出优异的催化性能和稳定性。

3)电芬顿体系降解 SDM 的过程中, 自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$)途径和非自由基($^1\text{O}_2$)途径是共同作用的。

4)DFT 计算结合 LC-MS 分析表明, SDM 降解主要通过苯环上氨基的氧化、苯环的羟基化、S-N 键和 C-S 键断裂来完成。利用循环实验和铁离子浸出实验证实 FePc/MXene 是一种理化性质稳定的阴极催化剂。

补充材料

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240176> 查阅。

参考文献:

- [1] KEBEDE T G, DUBE S, NINDI M M. Application of mesoporous nanofibers as sorbent for removal of veterinary drugs from water systems. *Science of the Total Environment*, 2020, **738**: 140282.
- [2] ZHOU M H, TAN Q Q, WANG Q, *et al.* Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215/216**: 287.
- [3] BEDIOUI F, GRIVEAU S, NYOKONG T, *et al.* Tuning the redox properties of metalloporphyrin- and metallophthalocyanine-based molecular electrodes for the highest electrocatalytic activity in the oxidation of thiols. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9(26)**: 3383.
- [4] FENG Y C, WANG X, WANG D. Metal porphyrins and metal phthalocyanines as designable molecular model electrocatalysts. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, **8(1)**: 228.
- [5] LI M, LI Z L, YU X L, *et al.* FeN₄-doped carbon nanotubes derived from metal organic frameworks for effective degradation of organic dyes by peroxymonosulfate: impacts of FeN₄ spin states. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **431**: 133339.
- [6] TANIGUCHI T, TATEISHI H, MIYAMOTO S, *et al.* A self-assembly route to an iron phthalocyanine/reduced graphene oxide hybrid electrocatalyst affording an ultrafast oxygen reduction reaction. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, **30(12)**: 1063.
- [7] XIA M T, CHEN B J, GU F, *et al.* Ti₃C₂T_x MXene nanosheets as a robust and conductive tight on Si anodes significantly enhance electrochemical lithium storage performance. *ACS Nano*, 2020, **14(4)**: 5111.
- [8] WANG S Y, FENG A H, LI X Y, *et al.* Pb(II) adsorption process of Fe₃O₄ supported Ti₃C₂T_x. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(5)**: 521.
- [9] WEN Y Y, RUFFORD T E, CHEN X Z, *et al.* Nitrogen-doped Ti₃C₂T_x MXene electrodes for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2017, **38**: 368.
- [10] LI N, KONG Z Z, CHEN X Z, *et al.* Research progress of novel two-dimensional materials in photocatalysis and electrocatalysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 735.
- [11] CHEN C, WANG T H, ZHAO X D, *et al.* Customizing hydrophilic terminations for V₂CT_x MXene toward superior hybrid-ion storage in aqueous zinc batteries. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(9)**: 2308508.
- [12] FEI L, LEI L, WANG D G. Progress of two-dimensional MXene in new-type thin-film solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(2)**: 215.
- [13] XUE Q, ZHANG H, ZHU M, *et al.* Photoluminescent Ti₃C₂ MXene quantum dots for multicolor cellular imaging. *Advanced Materials*, 2017, **29(15)**: 1604847.
- [14] ZOROMBA M S, ALHARBI F, AL-HOSSAINY A F, *et al.* Preparation of hybrid conducting polymers blend nanocomposite for energy conversion using experimental data and TD-DFT/DMO³ computations. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **23**: 2852.
- [15] ZHANG H L, LI M, ZHU C X, *et al.* Preparation of magnetic α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄@Ti₃C₂ MXene with excellent photocatalytic performance. *Ceramics International*, 2020, **46(1)**: 81.
- [16] ZHANG H L, LI M, CAO J L, *et al.* 2D α -Fe₂O₃ doped Ti₃C₂ MXene composite with enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 2018, **44(16)**: 19958.
- [17] ZHAO Y X, LIU J X, ZHANG T, *et al.* Synthesis of novel hollow carbon nanotubes@Co-Fe alloy/iron phthalocyanine electrocatalyst by self-assembly method for OER and ORR study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, **684**: 133093.
- [18] DING Z B, XU X T, LI J B, *et al.* Nanoarchitectonics from 2D to 3D: MXenes-derived nitrogen-doped 3D nanofibrous architecture for extraordinarily-fast capacitive deionization. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **430**: 133161.
- [19] LI T F, YAO L L, LIU Q L, *et al.* Fluorine-free synthesis of high-purity Ti₃C₂T_x (T=OH, O) via alkali treatment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(21)**: 6115.
- [20] LI L F, WEN Y D, HAN G K, *et al.* Tailoring the stability of Fe-N-C via pyridinic nitrogen for acid oxygen reduction reaction. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135320.
- [21] MIČUŠÍK M, ŠLOUF M, STEPURA A, *et al.* Aging of 2D MXene nanoparticles in air: an XPS and TEM study. *Applied Surface Science*, 2023, **610**: 155351.
- [22] ZHANG Q, GUO D, YANG Y L, *et al.* Enhanced electrocatalytic performance of 2D/2D MXene/reduced graphene oxide (RGO) heterostructures for paracetamol (APAP) degradation: the critical contributions of charge transfer and Ti-OH edges for active species generation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11(3)**: 110193.
- [23] LI Z L, ZHUANG Z C, LV F, *et al.* The marriage of the FeN₄ moiety and MXene boosts oxygen reduction catalysis: Fe3d electron delocalization matters. *Advanced Materials*, 2018, **30(43)**: 1803220.
- [24] GAO M S, SUN Y, ZHAO K, *et al.* FePc/MXene as an efficient catalyst for the selective electroreduction of CO₂ into CO in a flow cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12(1)**: 111802.
- [25] XIAO M L, XING Z H, JIN Z, *et al.* Preferentially engineering FeN₄ edge sites onto graphitic nanosheets for highly active and durable oxygen electrocatalysis in rechargeable Zn-air batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, **32(49)**: e2004900.
- [26] CHEN G B, AN Y, LIU S W, *et al.* Highly accessible and dense surface single metal FeN₄ active sites for promoting the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15(6)**: 2619.
- [27] LIU Y, WEERASOORIYA R, CHEN X. The metal-organic framework supported gold nanoparticles as a highly sensitive platform for electrochemical detection of methyl mercury species in the aqueous environment. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **431**: 128608.
- [28] FRANZ J A, WILLIAMS R J, FLORA J R V, *et al.* Electrolytic oxygen generation for subsurface delivery: effects of precipitation at the cathode and an assessment of side reactions. *Water Research*, 2002, **36(9)**: 2243.
- [29] LU T, CHEN Q X. Van der Waals potential: an important complement to molecular electrostatic potential in studying intermolecular interactions. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, **26(11)**: 315.

补充材料:

FePc/MXene 复合阴极的制备及电芬顿降解磺胺间二甲氧嘧啶

刘会来^{1,2}, 李志豪^{1,2}, 孔德峰^{1,2}, 陈 星^{1,2}

(合肥工业大学 1. 资源与环境工程学院; 2. 工业与装备技术研究院, 合肥 230009)

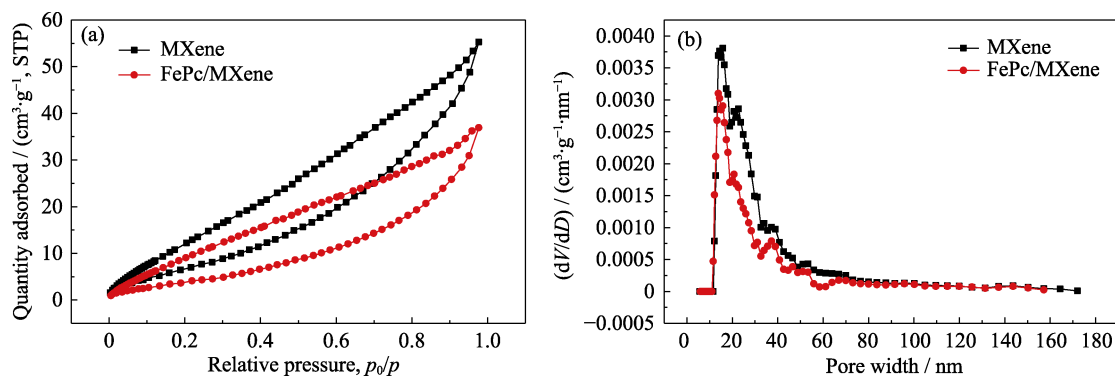


图 S1 MXene 和 FePc/MXene 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)及相应的孔径分布曲线(b)

Fig. S1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and corresponding pore size distribution curves (b) of MXene and FePc/MXene
Colorful figure is available on website

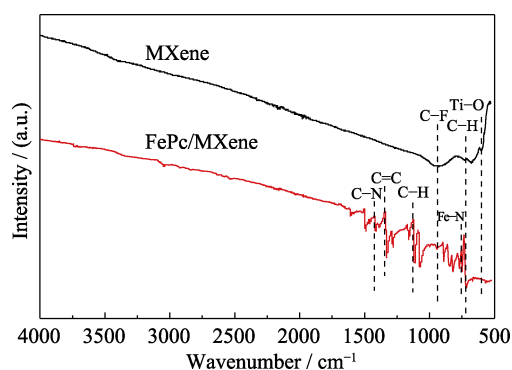


图 S2 MXene 和 FePc/MXene 的 FT-IR 谱图

Fig. S2 FT-IR spectra of MXene and FePc/MXene
Colorful figure is available on website

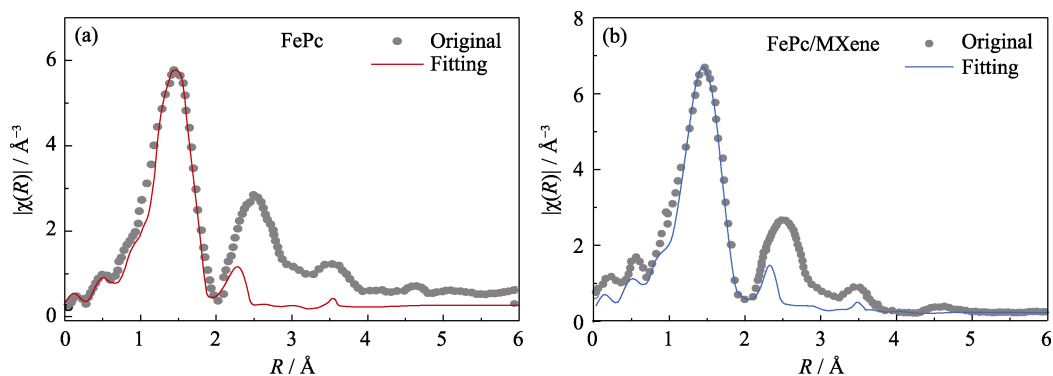


图 S3 FePc(a)和 FePc/MXene(b)在 R 空间的 EXAFS 拟合曲线

Fig. S3 EXAFS fitting curves in R space of FePc (a) and FePc/MXene (b)

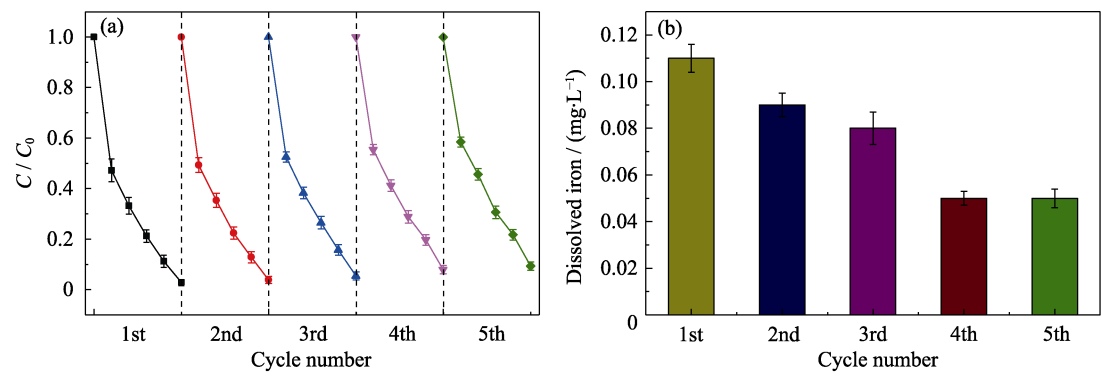


图 S4 FePc/MXene 的循环稳定性(a)和循环实验中铁的浸出浓度(b)
Fig. S4 Cycling stability of FePc/MXene (a) and iron leaching concentration in the cycle experiment (b)

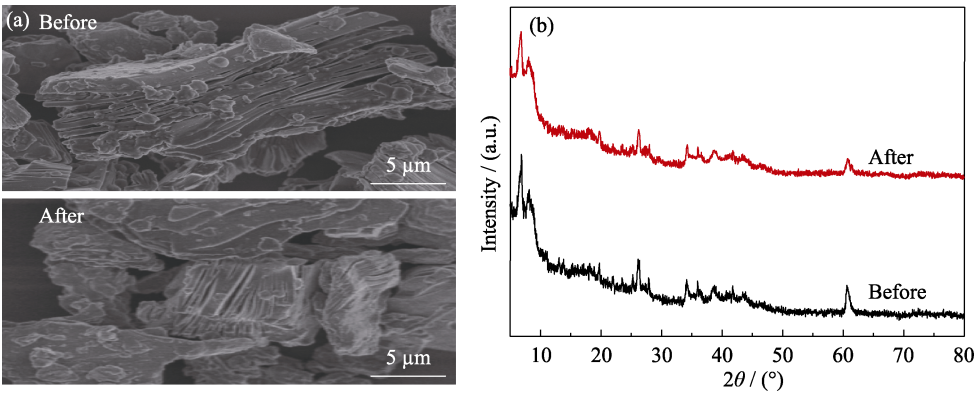


图 S5 FePc/MXene 电极反应前后的 SEM 照片(a)和 XRD 图谱(b)
Fig. S5 SEM images (a) and XRD patterns (b) of FePc/MXene electrode before and after reaction
Colorful figure is available on website

表 S1 FePc 和 FePc/MXene 中 Fe K-edge 的 EXAFS 拟合参数
Table S1 EXAFS fitting parameters of Fe K-edge in FePc and FePc/MXene

Sample	Shell	CN	$R/\text{\AA}$	$\sigma^2/(\times 10^{-3}, \text{\AA}^2)$	$\Delta E_0/\text{eV}$	$R \text{ factor}/\%$
FePc	Fe-N	4.0	1.93	7.9	3.2	1.8
FePc/MXene	Fe-N	4.1	1.96	1.1	5.1	1.5