



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202211125 中图分类号 X703 文献标识码 A

张立东, 付文贤, 霍思月, 等. CuFeO₂@PVP 的制备及其基于光电芬顿降解氧氟沙星[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 416-430. [ZHANG Lidong, FU Wenxian, HUO Siyue, et al. Preparation of CuFeO₂@PVP for the photo-electro-Fenton degradation of ofloxacin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 416-430.]

CuFeO₂@PVP 的制备及其基于光电芬顿降解氧氟沙星

张立东^{1,2}, 付文贤³, 霍思月³, 李杰^{1,✉}, 高孟春³

1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林 132022; 3. 中国海洋大学, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100

摘要 以聚乙烯吡咯烷酮作为改性剂, 利用水热法合成了表面具有丰富氧空位的 CuFeO₂@PVP 复合催化剂。通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM 和 EPR 等方法证实了催化剂的成功合成及确定了催化剂的形貌和微观结构。采用 UV-vis DRS、PL、EIS 和 IT 等方法证实了 CuFeO₂@PVP 比 CuFeO₂ 具有更好的光学性能及光电性能。不同体系下的降解实验结果表明, CuFeO₂@PVP 的光电催化活性比纯相 CuFeO₂ 有明显的提升, 反应速率是纯相 CuFeO₂ 的 1.79 倍, 去除率相比于单独的吸附、阳极氧化、光催化、电催化和电芬顿体系分别提高了 87.9%、68.2%、67.3%、67% 和 9.8%, 说明可见光、电场和异相催化剂间存在协同效应。进一步探究了催化剂投加量、电流密度、溶液 pH、共存离子种类对异相光电芬顿体系降解氧氟沙星 (OFX) 的影响。结果表明, 在最佳催化剂投加量为 0.4 g/L、最佳电流密度为 4 mA/cm² 的条件下, CuFeO₂@PVP 光电 Fenton 体系在 120 min 时对 10 mg·L⁻¹ OFX 的降解率达到 94.3%。pH 在 5-9 之间时对 OFX 的降解呈现抑制作用, pH 在 3-3.6 之间时降解效果基本持平。溶液中的 Cl⁻ 对 OFX 的降解起到轻微的促进作用, 而 NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 会抑制体系对 OFX 的降解。此外, 5 次循环降解实验后, CuFeO₂@PVP 的降解效率降低了 13.8%, 表明其具有良好的稳定性。自由基淬灭实验和电子顺磁共振结果表明·OH 是最主要的活性自由基并基于上述结果推测出可能的降解机理。

关键词 CuFeO₂@PVP; 氧空位; 光电芬顿; 氧氟沙星; 降解机理

氧氟沙星 (ofloxacin, OFX) 因其良好的药物动力学特性、广谱抗菌性以及高效的杀菌效果被广泛应用于人畜疾病防治、畜牧及水产养殖等领域^[1]。这类药物的半衰期长、化学性质稳定且在生物体内无法被完全地吸收和利用, 将通过生物体代谢及废水排放等途径进入水环境中并且长期积累^[2-3]。环境中的氧氟沙星将导致抗性微生物的出现, 威胁生态平衡和人类健康^[4]。因此, 急需探索一种高效环保、经济简便的技术以解决此类水污染问题。

电芬顿技术凭借反应条件温和、操作简便、可控性强和环境友好等优点, 在诸多难降解废水的处理技术中脱颖而出^[5]。传统的电芬顿技术通过阴极原位产 H₂O₂ 与 Fe²⁺ 构成 Fenton 体系, 产生·OH 来降解污染物^[6]。相比于传统的电芬顿技术, 异相电芬顿技术反应效率高、不产生铁泥并且可重复利用, 受到研究者的青睐。研究表明, 在异相电芬顿系统中引入可见光能够有效提高其催

收稿日期: 2022-11-23; 录用日期: 2023-01-13

基金项目: 生物海绵铁体系中铁与微生物协同同步反硝化作用机制及其应用基础研究 (51768032)

第一作者: 张立东 (1977—), 男, 博士研究生, 副教授, cy2123054@126.com; ✉通信作者: 李杰 (1964—), 男, 博士, 教授, wye@mail.lzjtu.cn

化活性^[7]。当异相催化剂的带隙能小于可见光的能量时,在可见光的照射下将产生大量光生电子和空穴,不仅能加速催化剂表面金属离子的氧化还原循环来提高催化效率,还可以直接活化 H₂O₂ 产生高活性自由基,促进污染物的降解^[8]。因此,构建异相光电 Fenton 体系在污染物的降解领域具有极大的发展潜力。

铜铁矿 CuFeO₂ 异相催化剂是近年来水处理领域研究的热点材料,其在地球上储量丰富、环境友好且化学性质稳定^[9]。不仅如此,CuFeO₂ 禁带宽度较为狭窄,常作为光催化剂用于可见光下制氢^[10],还原水中重金属^[11]和降解有机染料^[12],是一种具有可见光响应的高效催化剂。然而,纯相 CuFeO₂ 本身较高的表面能导致其颗粒易团聚,光催化效率较低且对总有机碳(TOC)的去除效果也不理想^[13-15]。为提高 CuFeO₂ 的光催化性能,研究者提出诸多不同的策略用于催化剂的改性,如控制催化剂的暴露晶面^[16]、最小化自由基的迁移距离^[9]和微波辅助^[17]等。近年来,聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)由于无毒、高稳定性、可生物降解性和空间位阻效应在催化剂改性方面被广泛应用。将 PVP 与 CuFeO₂ 复合,利用 PVP 可避免团聚、调节形貌和能带隙、促进载流子分离及产生丰富的氧空位等作用对 CuFeO₂ 进行改性有望显著提高其催化效率^[18-20]。

本研究以 PVP 作为改性剂,通过简单的低温水热法成功合成了表面具有丰富氧空位的 CuFeO₂@PVP 催化剂。通过多种表征测试了 CuFeO₂@PVP 的形貌、微观结构、光学性能和光电性能等。以 CuFeO₂@PVP 为催化剂、铂片为阳极、碳毡电极为阴极、可见光为光源以及以氧氟沙星(OFX)作为目标污染物,构建了异相光电-Fenton 体系;研究了不同体系下 OFX 的降解率和反应速率;探讨了催化剂投加量、电流密度、pH、共存离子等限制性因素对氧氟沙星降解效果的影响;探究了 CuFeO₂@PVP 催化剂在光电芬顿体系下降解 OFX 的循环稳定性;揭示了 CuFeO₂@PVP 光电 Fenton 体系降解 OFX 的主要活性物质以及 OFX 的降解机理。

1 材料与方法

1.1 异相催化剂 CuFeO₂ 制备

采用低温水热法合成了 CuFeO₂@PVP 催化剂。称取 4.0 g 聚乙烯吡咯烷酮溶于 30 mL 去离子水中,60 °C 下磁力搅拌 20 min 至 PVP 溶解完全,冷却至室温备用。按照化学计量比(摩尔比为 Cu:Fe=1:1)准确称取 3.62 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 6.06 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 置于烧杯中,加入 30 mL 去离子水,室温下磁力搅拌 10 min 至完全溶解,得到黄绿色盐溶液。加入 0.5 g 无水葡萄糖,继续磁力搅拌至完全溶解,记为 A 液。将 A 液倒入 PVP 溶液中,室温下磁力搅拌 15 min 得到 B 液。称取 5 g NaOH 溶于 30 mL 去离子水中,室温下磁力搅拌 10 min 至完全溶解,待其冷却至室温后缓慢加入到 B 液中,剧烈搅拌 30 min 得到溶解完全、混合均匀的 C 液。将 C 液缓慢倒入 100 mL 的内衬并装入不锈钢反应釜中,在 180 °C 下保持 24 h,冷却至室温后将产物倒入烧杯中。加入适量稀硝酸调节产物 pH 至中性,分别用去离子水和无水乙醇对黑色产物进行多次清洗和离心。清洗完全的产物在 70 °C 下干燥 1~2 h 得到 CuFeO₂@PVP 催化剂,并装袋备用。

1.2 催化剂的测试表征

1) 催化剂的晶形结构、形貌、表面元素组成及化学状态的表征。通过 40 kV 和 30 mA 的 X 射线衍射光谱(XRD, D8 ADVANCE, German)对 CuFeO₂@PVP 的晶形结构进行分析。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet IS10 傅立叶变换红外(Fourier Transform Infrared, FT-IR)光谱仪对 CuFeO₂@PVP 的官能团组成进行测定,扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7500F, Japan)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 f20 s-twin)对催化剂的形貌结构进行表征。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, American)测定 CuFeO₂@PVP 的表面元素组成及化学状态。采用电子自旋共振波谱仪(ESR, FA200)验证 CuFeO₂@PVP 表面氧空位的形成。

2) 催化剂的光学性能表征。采用紫外可见光谱仪 (UV-Vis/DRS, Lambda 900, American) 在 300~800 nm 内测定催化剂的紫外可见漫反射光谱, 分析 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 的光吸收性能和禁带宽度。以 $\text{Mg K}\alpha$ 射线 (1 253.6 eV) 作为激发源, 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250, American) 测定 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 的价带谱。通过荧光光谱仪 (Hitachi F-4 600 和 Edinburgh FL-920) 测定催化剂的稳态和瞬时光致发光光谱, 对催化剂的光生载流子分离和重组情况进行了分析。

3) 催化剂的光电性能表征。利用上海辰华仪器有限公司的 CHI660E 型电化学工作站在三电极体系内对催化剂的光电性能进行测试。以 Ag/AgCl 为参比电极, 铂片为对电极, 涂有催化剂的导电 ITO 玻璃为工作电极, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液为电解液, 300 W 的氙灯为可见光源测定异相光电 Fenton 体系的电化学阻抗谱和瞬时光电流响应, 分析 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 的光电催化性能。

1.3 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 在光电芬顿体系下降解 OFX 的实验

以 300W 的氙灯作为可见光光源, 分别采用铂片为阳极、碳毡为阴极, 在石英反应器中进行光电类芬顿体系降解 OFX 的实验。OFX 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解液为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液。称取 0.04 g 的 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 加入 100 mL OFX 溶液中, 在室温下磁力搅拌 60 min, 以达到 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 催化剂和 OFX 之间的吸附-解吸平衡。而后接通电极电源和曝气装置电源、打开光源, 在降解过程中持续磁力搅拌。在一定的时间间隔取样, 并用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 利用紫外可见分光光度计在 293 nm 下测定 OFX 的吸光度并计算其降解率。对反应后的溶液进行抽滤分离, 使用酒精和去离子水多次清洗催化剂并烘干处理, 得到反应后的 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 。再次按照上述步骤反复 4 次, 考察催化剂的重复性和稳定性。通过 XRD 谱图对反应前后催化剂的晶形结构进行表征。采用电子自旋共振波谱仪 (ESR, FA200) 检测不同降解体系中活性自由基的形成情况。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 催化剂的表征

1) 晶貌结构与形貌分析。采用 XRD 技术确定了纯相 CuFeO_2 和 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 复合催化剂的晶形结构。如图 1(a) 所示, 2 个样品均在 2θ 为 15.5° 、 31.1° 、 35.6° 、 40.2° 、 43.3° 、 47.6° 、 50.8° 、 55.2° 、 61.0° 、 64.8° 、 65.1° 、 70.1° 和 72.7° 处出现的特征峰, 分别对应于 (003)、(006)、(101)、(012)、(104)、(015)、(009)、(107)、(018)、(110)、(1010)、(116) 和 (202) 晶面。与标准谱图 PDF#75-2416 标准谱图进行比对, 发现所制催化剂在 $10\sim 75^\circ$ 出现的特征峰与 CuFeO_2 的峰型一一匹配, 没有任何杂质峰的出现。这表明水热法成功合成了 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 复合催化剂, 且 PVP 的引入并未改变 CuFeO_2 的晶形结构。由图 1(b) 可知, CuFeO_2 和 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 在 3440 cm^{-1} 处的特征峰是 $-\text{OH}$ 基团

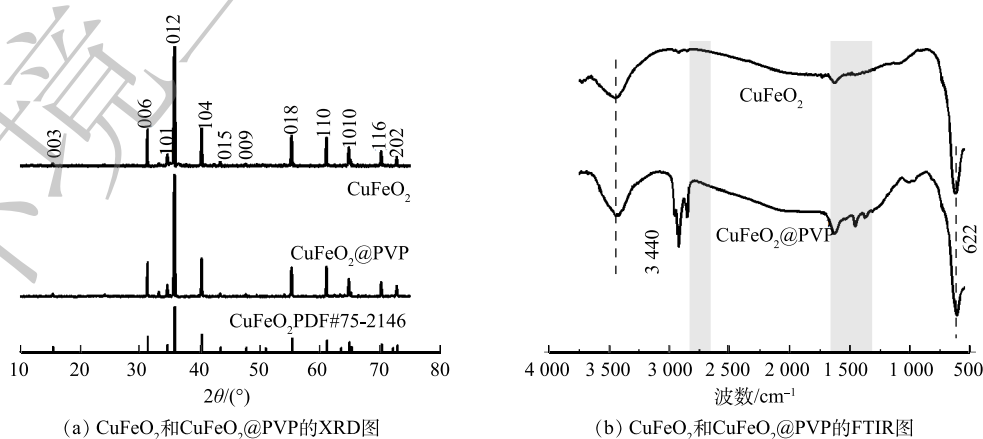


图 1 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 的 XRD 和 FT-IR 图谱

Fig. 1 XRD patterns and FT-IR spectra of CuFeO_2

的拉伸振动引起的, 622 nm 处的特征峰是由于 Cu—O 的拉伸振动和 O—Cu—O 的不对称振动引起的。CuFeO₂@PVP 含有 CuFeO₂ 的所有特征峰, 其在 2 924 nm 和 1 632 nm 的特征峰明显强于 CuFeO₂, 分别归因于聚合物主链的 C—H 的拉伸振动和 C=O 官能团的拉伸振动^[21], 进一步证实了 CuFeO₂@PVP 复合催化剂的形成。

通过 SEM、TEM 等手段获得了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的晶形结构和表面形貌。图 2(a) 和图 2(c) 反映了纯相 CuFeO₂ 呈不规则的斜方六面体结构。可见, CuFeO₂ 粒径在 1~3 μm, 其表面光滑且不同粒度的颗粒之间产生比较严重的团聚作用, 故以颗粒较大的团簇状形式存在。由图 2(b) 可见, CuFeO₂@PVP 复合催化剂粒径较小, 表面粗糙、具有大量的孔隙结构, 颗粒分布明显更为分散。由图 2(d) 可见, CuFeO₂@PVP 表面均匀的覆盖着非晶 PVP 涂层。证实 PVP 成功负载到 CuFeO₂ 上, 并且起到抑制 CuFeO₂ 颗粒的生长、促进颗粒分散的作用, 使催化剂具有更强的分散性、更大的比表面积和更多催化活性位点。

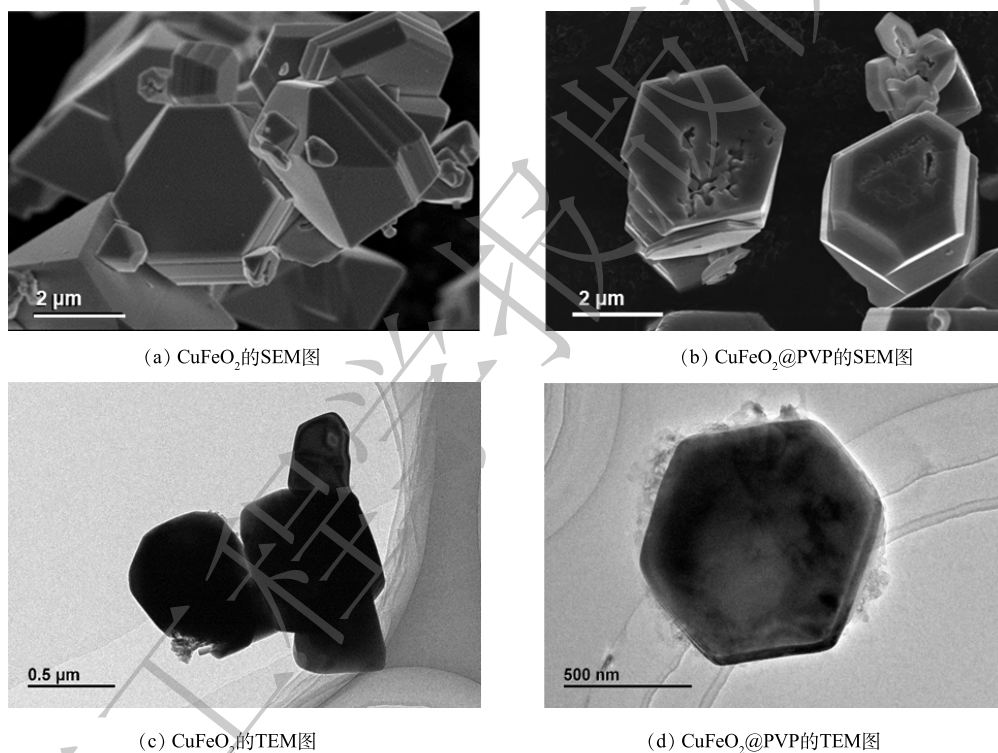
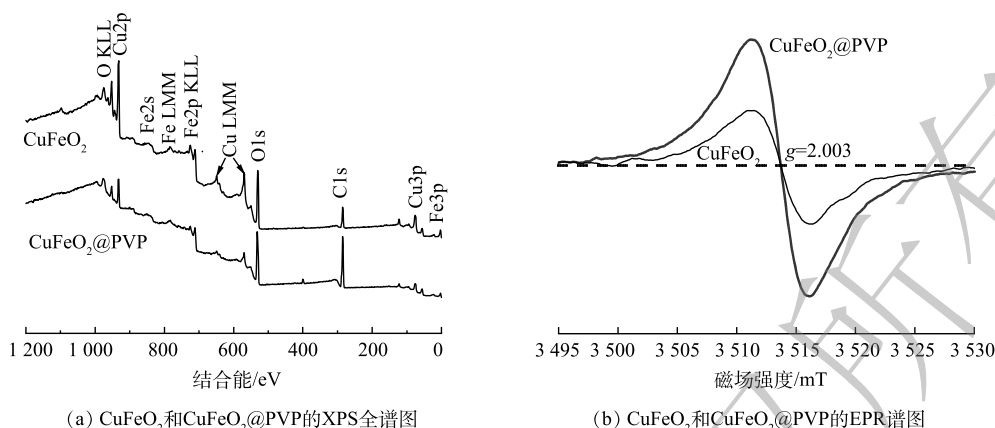
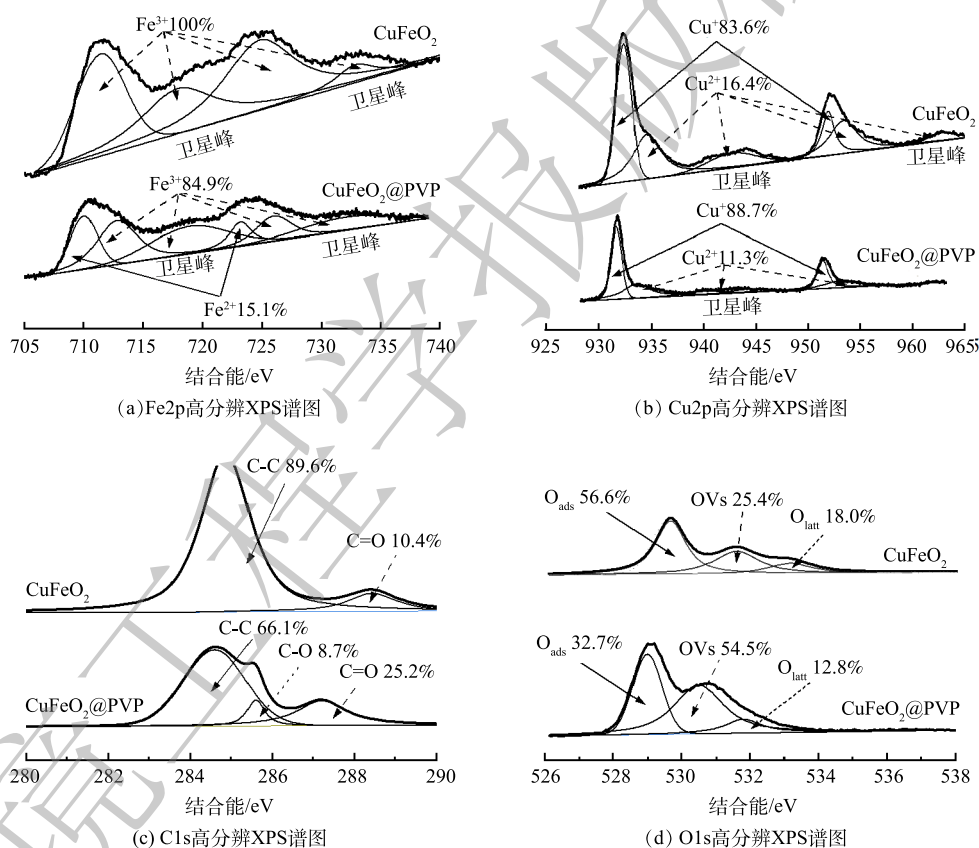


图 2 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 2 SEM and TEM images of CuFeO₂ and CuFeO₂@PVP

2) 表面结构与性能分析。通过 XPS 技术分析了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的元素组成和表面价态。由图 3(a) 可见, CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 特征峰的位置和数量保持不变, 均包含 C、O、Cu、Fe 4 种元素, 但个别峰强度波动较大。C 的特征峰明显有所增强, O、Cu、Fe 对应的特征峰减弱, 再次表明 PVP 的成功引入。根据电荷平衡规律, Cu 和 Fe 的反应往往伴随着氧空位 (OVs) 的生成, 于是进一步采用了 EPR 技术验证了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 中氧空位的存在。如图 3(b) 所示, 在 g=2.003 处检测到 OVs 的共振信号^[22], 而 CuFeO₂@PVP 的信号强度明显大于 CuFeO₂。这表明 PVP 的引入使得催化剂表面成功生成了丰富的 OVs。

利用高分辨 XPS 光谱研究了引入 OVs 前后 CuFeO₂ 表面的基本组成成分和化学状态的变化。由图 4(a) 可知, CuFeO₂@PVP 的 Fe2p 高分辨率光谱中结合能为 709.8 eV 和 723.3 eV 的峰属于 Fe²⁺;

图3 CuFeO_2 和 $\text{CuFeO}_2@PVP$ 的XPS全谱图和EPR谱图Fig. 3 XPS and EPR spectra of CuFeO_2 and $\text{CuFeO}_2@PVP$ 图4 CuFeO_2 和 $\text{CuFeO}_2@PVP$ 的Fe2p、Cu2p、C1s、O1s高分辨XPS谱图Fig. 4 Fe2p, Cu2p, C1s and O1s high-resolution XPS spectra of CuFeO_2 and $\text{CuFeO}_2@PVP$

结合能为711.8 eV和726 eV的峰属于 Fe^{3+} ；718.9 eV和732.5 eV为卫星峰，均归属于 Fe^{3+} 。由图4(b)可知，结合能为932.6 eV和952.6 eV的峰属于 Cu^+ ；结合能为936.1 eV和956.1 eV的峰属于 Cu^{2+} ；940、943.5和963.1 eV为卫星峰，均属于 Cu^{2+} 。值得注意的是， $\text{CuFeO}_2@PVP$ 的Fe2p和Cu2p谱均向结合能更低的方向移动， Cu^+ 的含量由83.6%增至88.7%， Fe^{2+} 含量由0增至15%。这归因于OVs在 $\text{CuFeO}_2@PVP$ 表面形成时留下电子，每生成1个氧空位有2个电子留下，电子将相邻金属离子还原至低氧化态以维持电荷平衡^[23]。此外，由图4(c)可见，结合能为529.9、531.8和533.0 eV

分别属于晶格氧 (O_{latt})、氧空位 (OVs) 和表面吸附氧 (O_{ads})。相比于纯相 CuFeO₂, CuFeO₂@PVP 中 OVs 的相对含量由 25.4% 增至 54.5%, 进一步证实 PVP 有效的在 CuFeO₂ 表面引入大量的 OVs。由图 4(d) 可知, 结合能为 288.6 eV 和 284.9 eV 的峰分别属于 C=O 键和 C—C 键。而在 CuFeO₂@PVP 的 C1s 谱中, 除了 C=O 和 C—C 键的峰, 在 285.6 eV 处出现 1 个新峰, 可能归因于 CuFeO₂@PVP 表面 PVP 涂层的 C—N 键。上述结果表明, PVP 在催化剂表面形成均匀的涂层, 从而促进 CuFeO₂ 表面大量 OVs 的生成, 并将部分 Fe³⁺和 Cu²⁺位点还原为 Fe²⁺和 Cu⁺, 进而有利于 H₂O₂ 的活化。

3) 光响应和能带结构分析。采用 UV-Vis DRS 吸收光谱研究了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 对可见光的捕获能力。如图 5(a) 所示, 2 个样品在可见光区域均表现出一定的吸收能力。纯相 CuFeO₂ 的可见光吸收范围主要集中在 420~465 nm, 而在波长大于 465 nm 的范围内几乎不吸收。与纯相 CuFeO₂ 相比, CuFeO₂@PVP 的可见光吸收边缘发生了红移, 在波长大于 450 nm 的可见光区吸收明显增强, 表明 CuFeO₂@PVP 对可见光的捕获能力显著增强。此外, 基于 UV-Vis DRS 数据, 根据 Kubelka-Munk 公式 (式 (1)) 估计了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的带隙值。由所得的 $(\alpha h\nu)^n \sim h\nu$ 曲线可知, CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的禁带宽度 E_g 分别为 2.05 eV 和 1.81 eV。带隙变窄意味着激发电子从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB) 所需的能量更少, 从而增强光吸收。上述结果表明, PVP 的引入可提高催化剂的光响应和缩小禁带宽度。另外, 由 XPS 价带谱 (图 6(a)) 可知, CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的价带位置分别是 0.89 eV 和 1.41 eV。根据禁带宽度和价带位置进一步计算出 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的导带位置分别是 -1.16 eV 和 -0.67 eV, 由此得到 CuFeO₂@PVP 的能带结构图 (图 6(b))。

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: α 为吸光度; h 为普朗克常量; ν 为光的频率; E_g 为带隙能量值; A 为常数; $n=1/2$ 或 2 分别对应间接带隙型半导体和直接带隙型半导体。

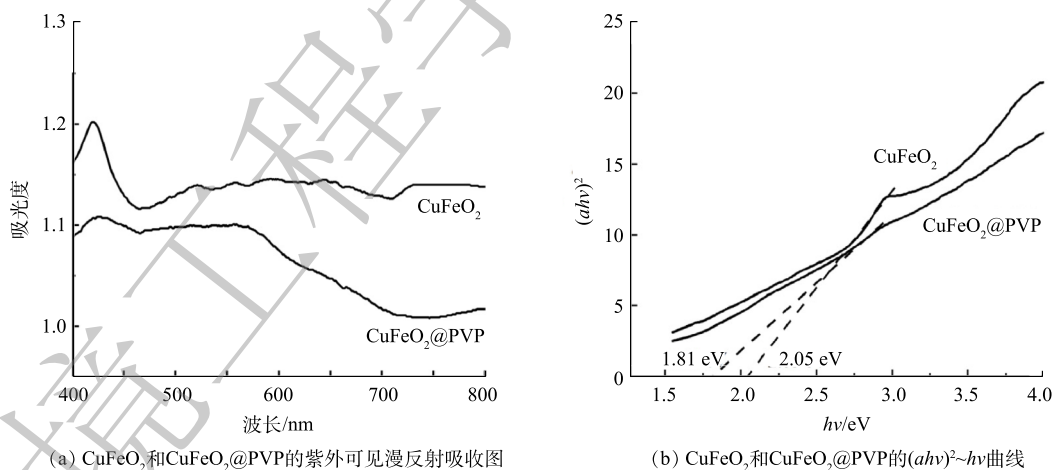
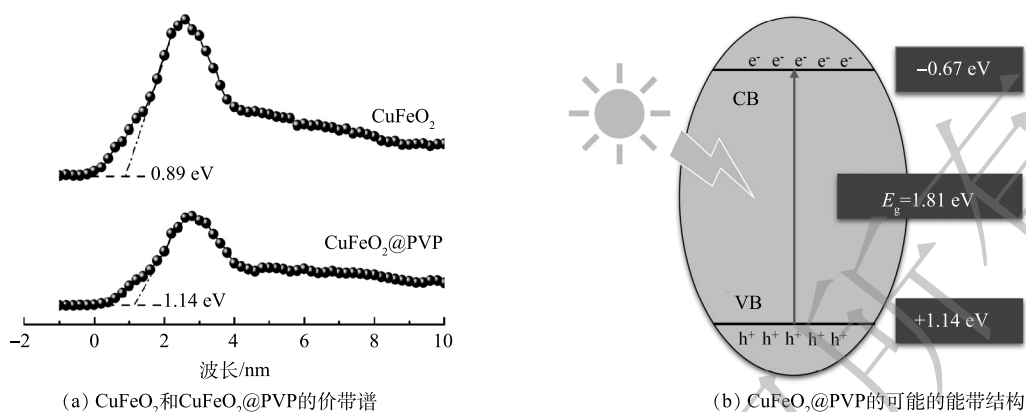
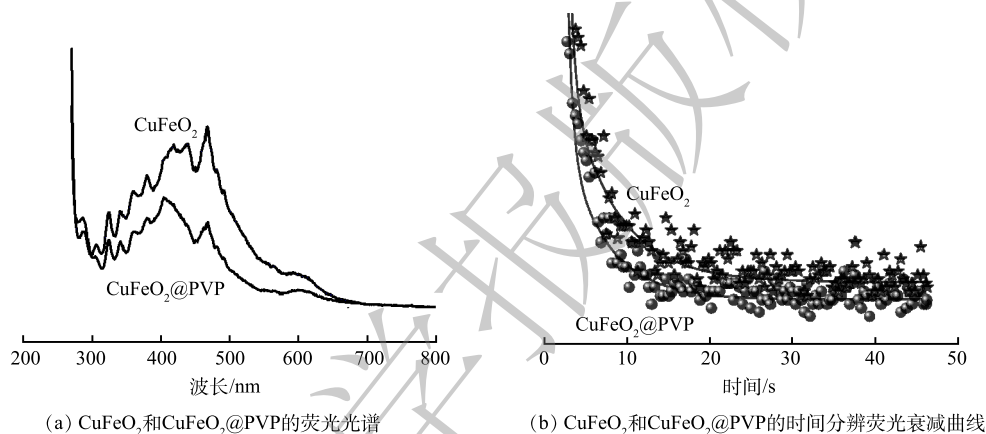


图 5 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的紫外可见漫反射图

Fig. 5 UV vis DRS images and $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ curve maps of CuFeO₂ and CuFeO₂@PVP

4) 荧光性能分析。利用 PL 光谱从电荷转移动力学角度评估了 CuFeO₂@PVP 光生电子和空穴的分离效率。PL 峰值强度与电子复合速率成正比, 与电荷分离效率成反比, 当 PL 光谱中吸收峰下降时表明催化材料显著抑制了电子空穴复合速率^[24]。如图 7(a) 所示, 纯相 CuFeO₂ 在 320~500 nm 有较强的吸收峰, 表明在此范围内光生载流子复合严重。相比之下, CuFeO₂@PVP 的光致发光强度明显降低。这表明 PVP 的引入有效地抑制了光生电子和空穴的复合, 增强了催化剂的光催化活性。进一步通过时间分辨荧光衰减曲线研究了 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 光生载流子的寿命。如图 7(b)

图6 CuFeO_2 和 CuFeO_2 @PVP的价带谱和可能的能带结构Fig. 6 Valence band XPS spectra (a) and the possible band structures of CuFeO_2 and CuFeO_2 @PVP图7 CuFeO_2 和 CuFeO_2 @PVP的荧光光谱和时间分辨荧光衰减曲线Fig. 7 Photoluminescence (PL) spectra and time-resolved PL decay curves of CuFeO_2 and CuFeO_2 @PVP

所示, CuFeO_2 @PVP表现出更高的平均载流子寿命。以上结果表明, PVP的引入可以促进光生载流子的分离和重组并提高载流子寿命, 这有利于提高催化剂的光催化活性。

5) 电化学阻抗和光电流分析。通过电化学阻抗测试和光电流响应测试, 进一步研究 CuFeO_2 @PVP复合材料的电荷转移和分离效率。在电化学阻抗谱中, 半圆弧对应的半径越小代表电荷转移电阻越小^[25]。如图8(a)所示, CuFeO_2 @PVP复合材料的EIS曲线半圆弧小于 CuFeO_2 的EIS曲线半圆弧。这表明PVP的引入降低了 CuFeO_2 的电子转移电阻, 使其具有更快的电子迁移速率。图8(b)反映了在定时开关灯状态下, 催化剂的瞬态光电流响应。在开灯状态下, CuFeO_2 @PVP的光电流响应明显高于 CuFeO_2 , 达到 $1.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这是因为PVP的引入促进了光生载流子的分离和光电子的转移, 从而产生更强的光电流响应。

2.2 不同体系下 OFX 降解效果分析

为了探索 CuFeO_2 @PVP的光电催化活性, 以碳毡为阴极、铂片为阳极, 在催化剂投加量为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 考察了不同体系对OFX的降解效果并对相应的动力学进行了分析。图9(a)反映了OFX在不同反应体系中的降解效果。单独 CuFeO_2 @PVP的吸附实验结果表明催化剂的吸附作用对污染物的去除效果甚微, 反应120 min的去除率为6.4%。不添加碳毡电极, 单独阳极氧化体系反应120 min的降解率为26.1%。当体系不添加可见光和催化剂时, 反应120 min的电催化降解率为27.3%。这是因为没有催化剂活化 H_2O_2 的情况下, 具有较低的氧化还原电位($E^0=1.77 \text{ eV}$)的 H_2O_2 对有机污染物的降解作用有限^[26]。体系不添加电的作用时, CuFeO_2 @PVP

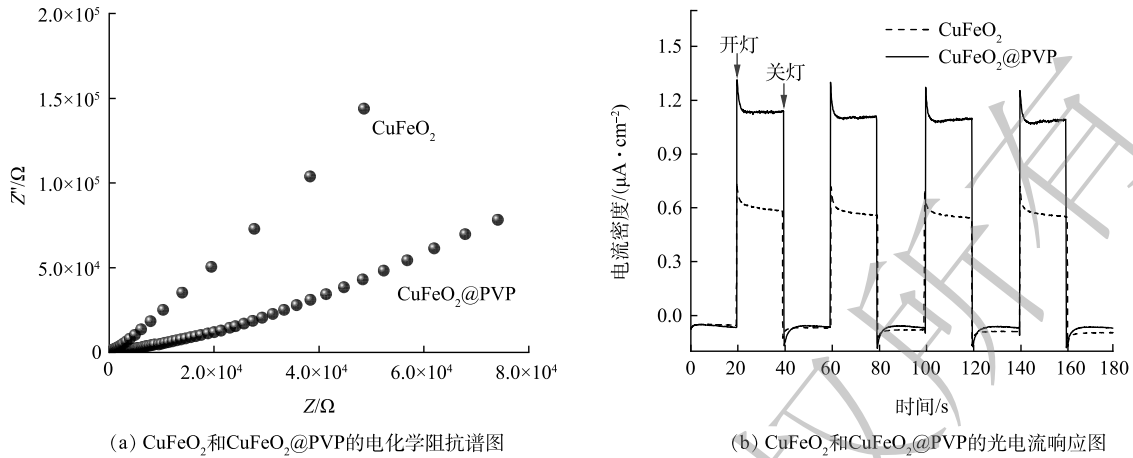
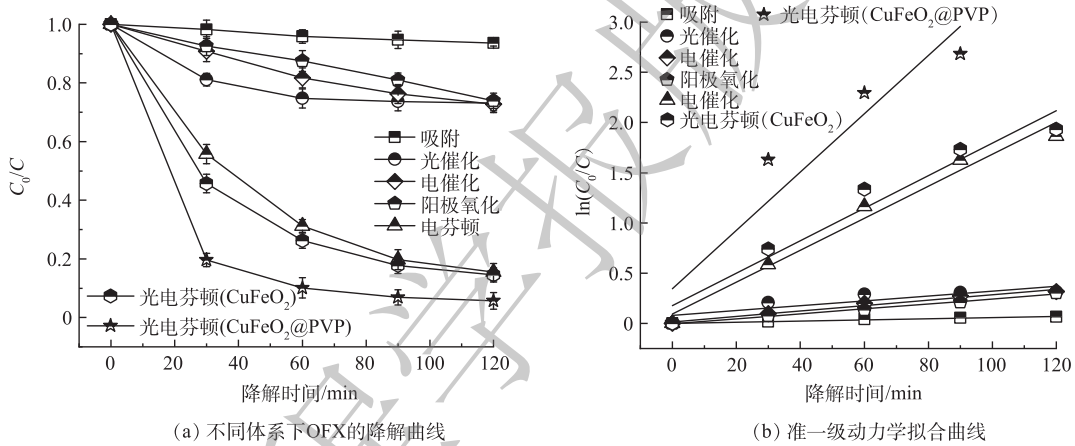


图 8 CuFeO₂ 和 CuFeO₂@PVP 的阻抗谱图和光电流响应图

Fig. 8 Nyquist plots and photocurrent responses of CuFeO₂ and CuFeO₂@PVP



注: 催化剂投加量为 0.4 g · L⁻¹; 电流密度为 4 mA/cm²。

图 9 不同体系下 OFX 的降解曲线和相应的准一级动力学曲线

Fig. 9 Degradation and corresponding pseudo-first order kinetic curves of OFX in various systems

催化剂在可见光照射条件下, 反应 120 min 的光催化降解率为 27.0%。这表明在没有 H₂O₂ 产生的情况下, 单独 CuFeO₂@PVP 在可见光下的催化能力较差。无论是 CuFeO₂@PVP 还是 H₂O₂ 单独存在的情况下, 体系对于 OFX 的降解效率均较低。在异相电芬顿体系和异相光电芬顿体系中, 反应 120 min 时降解率分别达到 84.5% 和 94.3%。可见光的引入进一步提高了降解效率, 归因于光电协同体系中产生了 ·OH、·O₂⁻、光生电子和光生空穴等更多的活性物种辅助催化降解 OFX。相比于纯相 CuFeO₂, CuFeO₂@PVP 作为光电芬顿体系中的催化剂时降解率提高了 9.4%。这表明 OV 的引入有效提高了 CuFeO₂ 活化 H₂O₂ 的催化活性。准一级动力学方程反映了不同体系的 OFX 降解速率。如图 9(b) 所示, CuFeO₂@PVP 异相光电芬顿体系的反应速率常数, 分别是 CuFeO₂ 异相光电芬顿 (0.016 18 min⁻¹)、电芬顿 (0.015 89 min⁻¹)、电催化 (0.002 71 min⁻¹)、光催化 (0.002 42 min⁻¹)、阳极氧化 (0.002 46 min⁻¹) 和吸附 (0.000 56 min⁻¹) 的 1.79、1.83、10.7、11.99、11.8 和 51.82 倍。结果表明, 可见光、电场和异相催化剂 CuFeO₂@PVP 之间存在协同效应, 以 CuFeO₂@PVP 为催化剂的异相光电芬顿体系可高效降解 OFX。

2.3 不同因素对 OFX 的降解的影响

1) 催化剂投加量对 OFX 降解的影响。由于催化剂用量与活性位点和光生载流子的数量密切相

关, 因此有必要通过单因素实验找出降解性能最佳的催化剂投加量。由图 10(a) 所示, 当 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 的投加量由 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 异相光电 Fenton 体系对 OFX 的反应速率随之提高。因为催化剂的投加量增多意味着提供了更多的活性位点, 加速 H_2O_2 的生成与转化, 从而加速 OFX 的分解。然而, 当催化剂的投加量进一步增加至 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, OFX 的降解率轻微降低。这是由于粉末状催化剂投加量过多时会降低溶液的透光性, 影响催化剂对光的捕获性能, 导致 OFX 的降解率有所下降。此外, 由于受到 H_2O_2 浓度的限制, 过量的催化活性位点并不能被利用, 进而限制了 OFX 的降解效率。

2) 电流密度对 OFX 降解的影响。在 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 催化剂投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察了电流密度对异相光电芬顿体系降解 OFX 的影响。如图 10(b) 所示, 当电流密度由 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, OFX 的降解效率也随之增加。这表明在一定范围内增加电流密度能够促进异相光电 Fenton 体系产 H_2O_2 , 提高活性自由基的产量, 从而提高体系的催化活性。但当电流密度从 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, OFX 的降解效率下降, 继续增加电流密度至 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 降解效率基本不变。这是因为通过曝气的方式从外部供应到阴极表面的 O_2 有限, 过高的电流密度并不能被充分利用。另外, 电流密度过高会导致 H_2O_2 发生如式 (2) 所示的副反应, 限制 H_2O_2 的积累、消耗部分 $\cdot\text{OH}$, 对 OFX 的降解产生抑制作用。



3) 溶液 pH 对 OFX 降解的影响。在 $\text{CuFeO}_2\text{@PVP}$ 催化剂投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

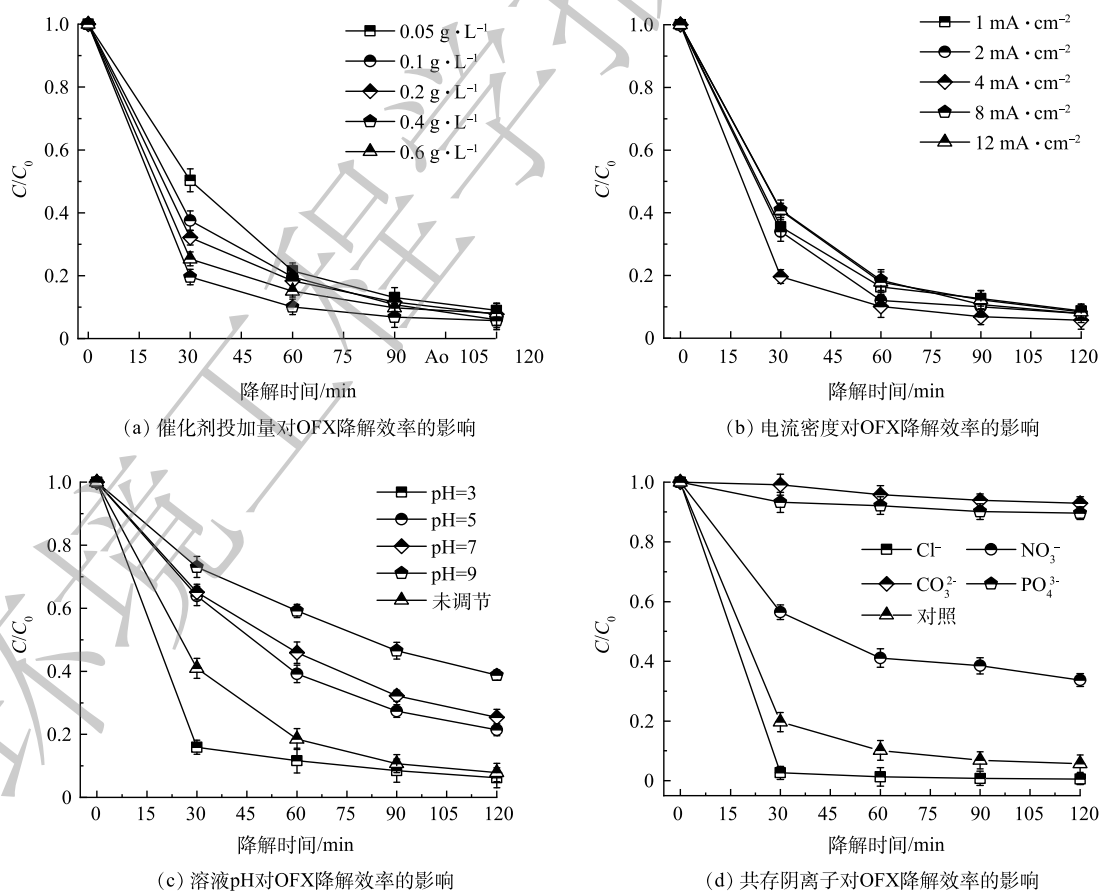


图 10 不同因素对 OFX 降解效果的影响

Fig. 10 Effect of different conditions on OFX degradation.

时, 考察了溶液 pH 对异相光电 Fenton 体系降解 OFX 的影响。如图 10(c) 所示, 当溶液的 pH 从 3 增加到 9 时, 异相光电 Fenton 体系对 OFX 的降解效率呈现持续下降的趋势, 在降解 120 min 后, 降解率由 94.3% 下降到 61.2%。这是因为 pH 较高时, 溶液中高浓度的 OH⁻ 导致 H₂O₂ 发生脱质子反应, 降低了 H₂O₂ 在溶液中的浓度^[27]。当溶液未调节 pH(pH=3.6), 该体系在 0~60 min 内的降解效率明显低于溶液 pH=3 时, 这归因于 pH=3 的溶液中酸性条件更强, 有足量的 H⁺ 参与 H₂O₂ 的生成, 促使体系在短时间内产生更多的活性自由基用于降解 OFX。然而当反应进行到 120 min 时, 降解效率达到了 92.2%, 这与 pH=3 时的降解效率 (94.3%) 基本一致。这是因为随着反应的持续进行, H⁺ 的产生量少于消耗量, 反应速率逐步下降。考虑到溶液调节 pH 将增加繁琐的步骤和耗材, 在此种情形下, 本研究其他实验均未调节溶液的初始 pH。

4) 共存阴离子对 OFX 降解的影响。无机阴离子广泛存在于天然水体中, 其存在可能会对 OFX 的降解产生干扰。因此, 本研究考察了四种常见无机阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻) 对异相光电 Fenton 体系降解 OFX 的影响。如图 10(d) 所示, 与不添加任何阴离子的对照组相比, Cl⁻ 的存在对 OFX 的降解率有微弱的促进作用, 在反应进行 120 min 时降解效率达到 99%, 比对照组提高了 4.7%。这是因为添加到溶液中的 Cl⁻ 与 ·OH 反应生成 ·ClOH, 但 ·ClOH 将以更大的速率常数 ((4.3±0.4)×10⁹) 快速解离成 ·OH^[28]。另外, Cl⁻ 相当于电解质, 可以促进溶液中电子的转移, 减小电子迁移对于电活性物质传质的影响, 从而提高体系的催化活性。与 Cl⁻ 相反, 添加 NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 CO₃²⁻ 后, OFX 的降解率相对于对照组分别降低了 28.1%、82.9% 和 86.2%。其中, NO₃⁻ 可通过与催化剂发生络合影响 H₂O₂ 的生成, 降低 OFX 的降解效率^[29]。PO₄³⁻ 在水中发生水解反应, 形成 PO₄³⁻ ↔ HPO₄²⁻ ↔ H₂PO₄⁻ ↔ H₃PO₄ 平衡体系。其中, H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 能够通过式 (3) 和式 (4) 反应淬灭 ·OH^[30-31], 此外, 还可以通过占据 CuFeO₂@PVP 表面的活性位点, 从而抑制 H₂O₂ 的活化^[32]。CO₃²⁻ 在水中会发生水解, 在电离作用下, 溶液中形成一个 CO₃²⁻ ↔ HCO₃⁻ ↔ H₂CO₃ 平衡体系。而 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 对活性自由基具有很强的清除作用, 通过式 (5) 和式 (6) 的反应, CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 实现对 ·OH 的转化, 并生成氧化活性较低的 CO₃⁻, 从而降低催化效率^[30]。



2.4 催化剂稳定性评价

为了评价异相光电 Fenton 体系在长期运行下降解 OFX 的性能, 在 CuFeO₂@PVP 催化剂投加量为 0.4 g·L⁻¹、电流密度为 4 mA·cm⁻² 的条件下, 进行了 5 次循环降解实验。每次降解实验结束后, 通过抽滤的方法回收溶液中的催化剂, 经过清洗和烘干后用于下一轮的降解实验。如图 11(a) 所示, CuFeO₂@PVP 在 5 次连续反应中对 OFX 的降解率分别为 94.3%、91.4%、88.7%、85.3% 和 81.5%。表明 CuFeO₂@PVP 具有良好的稳定性。此外, 通过测定反应前后 CuFeO₂@PVP 的 XRD 谱图进一步分析了催化剂的循环稳定性。如图 11(b) 所示, 降解前后 CuFeO₂@PVP 的 XRD 谱图特征峰仍然一一对应, 这表明反应后的 CuFeO₂@PVP 仍然能够保持原有的晶型结构。上述结果表明, CuFeO₂@PVP 在异相光电 Fenton 体系降解 OFX 的过程中有较高的稳定性, 不易造成二次污染, 具有经济环保的优良特性。

2.5 CuFeO₂@PVP 异相光电 Fenton 体系降解 OFX 机理探讨

1) 活性自由基的鉴定。为了确定 CuFeO₂@PVP 异相光电 Fenton 体系中降解 OFX 的主要活性自由基, 进行了自由基淬灭实验。采用浓度均为 50 mmol·L⁻¹ 的甲醇、硝酸银、对苯醌和草酸铵分别

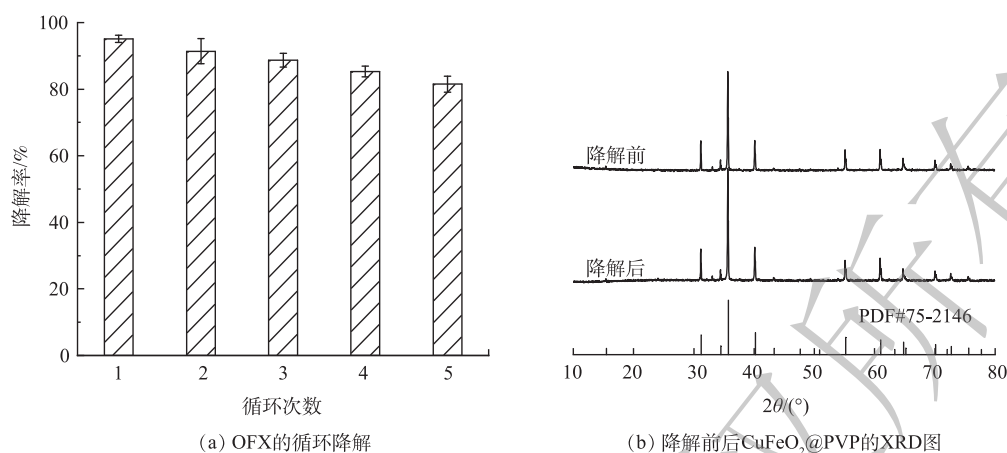


图 11 OFX 的循环降解以及降解前后 CuFeO₂@PVP 的 XRD 图

Fig. 11 Cyclic degradation of OFX degradation and XRD patterns for CuFeO₂ before and after degradation

作为·OH、光生电子、·O₂⁻和光生空穴的淬灭剂。如图 12(a)所示,在不添加任何淬灭剂的情况下,OFX 的去除率达到了 94.3%,当添加甲醇、硝酸银、对苯醌和草酸铵后,OFX 的降解率分别降至 1.9%、53.2%、58.1% 和 82.1%。这表明·OH、光生电子和·O₂⁻在反应过程中起主要作用。为了进一步研究异相光电芬顿体系中的活性自由基,以二甲基吡啶 N-氧化物(DMPO)为捕获剂,分别在光电芬顿、电芬顿、光电催化、电催化体系下进行了 ESR 实验。如图 12(b)和图 12(c)所示,光电催化和电催化体系中 DMPO··OH 和 DMPO··O₂⁻信号十分微弱。这表明 2 个体系中·OH 和·O₂⁻的产量极低,降解效率较低。在光电芬顿和电芬顿体系中均检测到强度比为 1:2:2:1 的 DMPO··OH 加合物的特征峰和强度比为 1:1:1:1 的 DMPO··O₂⁻加合物的特征峰,且光电芬顿体系的特征峰峰值大于电芬顿体系。这表明 2 个体系中均可以产生·OH 和·O₂⁻,而可见光的引入促进了 2 种自由基的产生,进一步提高降解效率,这与不同体系的降解实验结果相一致。另外,在相同反应时间内,光电芬顿和电芬顿体系中 DMPO··OH 特征峰的强度比 DMPO··O₂⁻特征峰强度大,表明·OH 是异相芬顿和异相光芬顿体系中的主要活性自由基,这与自由基捕获实验的结果相符合。

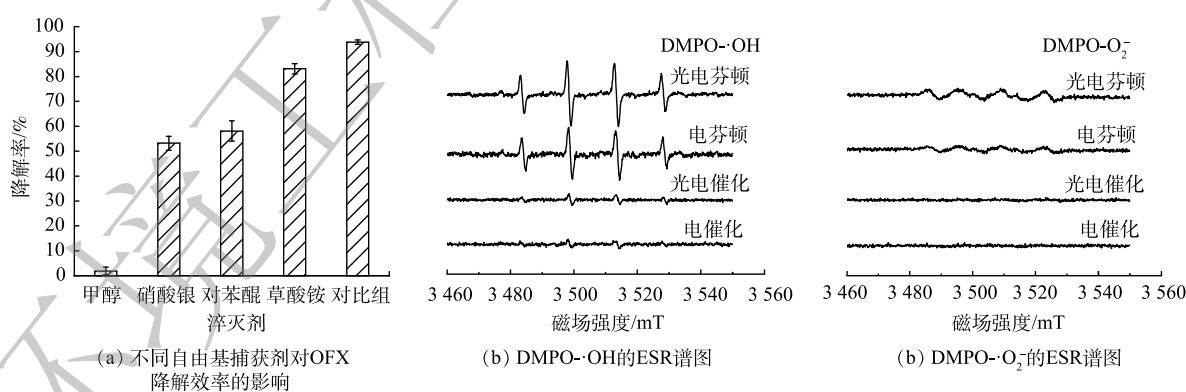


图 12 异相光电 Fenton 体系中活性自由基的鉴定

Fig. 12 Identification of active radicals in heterogeneous photoelectric Fenton system

2) 反应机理推测。基于上述分析,提出了一种合理的异相光电 Fenton 体系降解 OFX 的机理,如图 13 所示。在电场的作用下,碳毡阴极通过二电子反应将 O₂ 转化成 H₂O₂,并扩散到电解液中。体系中的 CuFeO₂@PVP 表面先发生式(7)~式(8)所示反应形成表面活性位点≡Cu⁺/Cu²⁺-OH⁻和≡Fe³⁺/Fe²⁺-OH⁻。≡Cu⁺/Cu²⁺-OH⁻和≡Fe³⁺/Fe²⁺-OH⁻分别与 H₂O₂ 发生如式(9)~式(12)所示反应生成·OH

和 O₂⁻ 活性自由基, 并且实现他们两两之间的转化。产生的 O₂⁻ 能够将 ≡Fe³⁺-OH 还原成 ≡Fe²⁺-OH。除此之外, 由于 Cu²⁺/Cu⁺ 的氧化还原电位 (0.17 V) 低于 Fe³⁺/Fe²⁺ 的氧化还原电位 (0.77 V), ≡Cu⁺-OH 可通过式 (14) 将 ≡Fe³⁺-OH 还原成 ≡Fe²⁺-OH。≡Cu⁺-OH 和 ≡Fe³⁺-OH 的协同作用有利于促进整体的氧化还原循环, 提高 CuFeO₂@PVP 活化 H₂O₂ 的性能。然而, 由于通过式 (10)、式 (13)、式 (14) 实现 Cu⁺ 和 Fe²⁺ 再生的速率较慢, 体系的降解效率仍然受限。值得注意的是, CuFeO₂@PVP 表面大量的 OV 的存在有效提高了催化效率。一方面 OV 的引入能够增强相邻活性位点与 H₂O₂ 之间的相互作用, 生成氧空位所留下的电子将促进表面 Cu⁺ 和 Fe²⁺ 的生成, 促进氧化还原循环。另一方面, 有研究^[21]表明, 氧空位对 H₂O₂ 具有较强的吸附作用, 有助于 H₂O₂ 中 O-O 键的伸长和裂解, 从而实现 H₂O₂ 的活化 (式 (15))。另外, 可见光和电场的存在也发挥了重要作用。首先, 可见光激发 CuFeO₂@PVP 产生光生电子和空穴 (式 (16)), 光生电子和空穴能够活化 H₂O₂ 生成高活性的 ·OH, 直接促进污染物的降解 (式 (17)~(18))。另外, 光生电子和电场极化产生的电子能够通过式 (19)~(20) 加速 ≡Fe³⁺-OH/Fe²⁺-OH 和 ≡Cu²⁺-OH/Cu⁺-OH 的氧化还原循环反应, 进而提高催化效率。最后, OFX 在 ·OH、O₂⁻、光生电子、光生空穴、OVs 的共同作用下被降解为中间产物, CO₂ 和 H₂O (式 (21))。

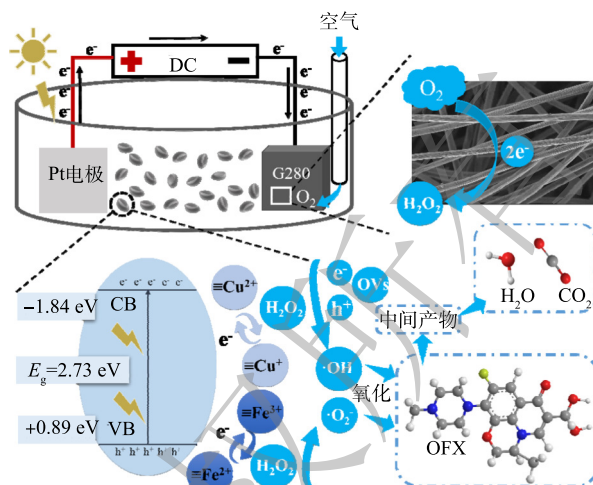
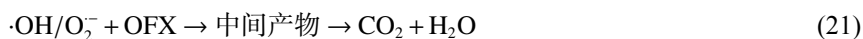
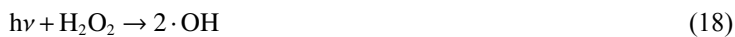
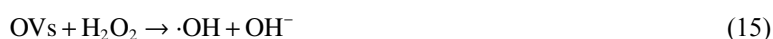
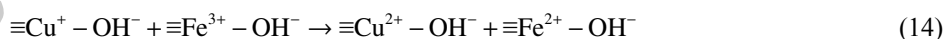
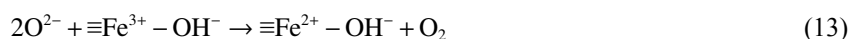
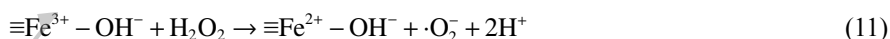
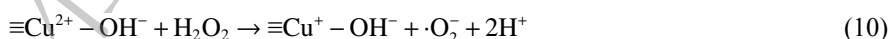
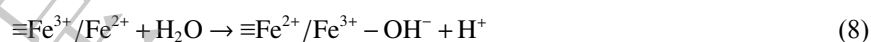
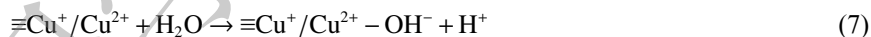


图 13 CuFeO₂@PVP 异相光电 Fenton 体系中催化反应的机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of catalytic reaction mechanism in CuFeO₂@PVP of photo-electro-Fenton system

3 结论

1) 以聚乙烯吡咯烷酮作为改性剂, 通过水热法成功制备了 $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 复合催化剂。通过表征发现 PVP 能够提高催化剂的分散性和稳定性, 在 CuFeO_2 表面引入大量氧空位, 缩小 CuFeO_2 的禁带宽度, 促进光生载流子的分离与重组。

2) 在催化剂投加量为 $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、初始 pH 为 3.6 的条件下, $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 异相光电 Fenton 体系在 120 min 时对 OFX 的去除率达到 94.3%。另外, Cl^- 的添加对 OFX 降解无明显影响, 而 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的添加对 OFX 降解产生抑制作用。

3) 经 5 次循环降解实验后, $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 异相光电 Fenton 体系对 OFX 的降解率仅降低了 12.3%; 降解后 $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 仍能保持原有的晶型结构, 表明 $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 在具有良好的稳定性和可重复性。

4) $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 异相光电 Fenton 体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 e^- 、 h^+ 4 种自由基, $\cdot\text{OH}$ 发挥主要作用。可能的反应机理为: OVs、可见光和电场的引入均能加速 $\text{CuFeO}_2@\text{PVP}$ 表面 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的氧化还原循环, 快速催化碳毡电极通过二电子氧反应产生的 H_2O_2 , 生成的大量活性自由基可促进 OFX 的降解。此外, 除了通过辅助氧化还原循环的途径提高催化活性外, OVs、光生电子、光生空穴和电场极化产生的电子也可直接活化 H_2O_2 , 从而产生更多的活性氧自由基实现 OFX 的高效降解。

参 考 文 献

- [1] NGUYEN T D, ITAYAMA T, RAMARAI R, et al. Chronic ecotoxicology and statistical investigation of ciprofloxacin and ofloxacin to *Daphnia magna* under extendedly long-term exposure[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118095.
- [2] LIU Y, YUAN Y, WANG Z, et al. Removal of ofloxacin from water by natural ilmenite-biochar composite: A study on the synergistic adsorption mechanism of multiple effects[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127938.
- [3] RASOULZADEH H, AZARPIRA H, ALINEJAD N, et al. Efficient degradation of Ofloxacin a neutral photo oxidation/reduction system based on the enhanced heterogeneous-homogeneous sulfite-iodide cycle[J]. *Optik*, 2022, 257: 168878.
- [4] MATHUR P, SANYAL D, CALLAHAN D L, et al. Treatment technologies to mitigate the harmful effects of recalcitrant fluoroquinolone antibiotics on the environment and human health[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 291: 118233.
- [5] LU M, XU Z, ZHAO H, et al. Heterogeneous electro-Fenton catalysis with novel bimetallic CoFeC electrode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 122069.
- [6] WEN Z, REN S, ZHANG Y, et al. Performance of anode materials in electro-Fenton oxidation of cefoperazone in chloride medium: New insight into simultaneous mineralization and toxic byproducts formation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377: 134225.
- [7] 龚月湘, 兰华春, 李久义, 等. 光电芬顿矿化草甘膦有机废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(8): 3999-4003.
- [8] JIA X, BAI X, JI Z, et al. Insight into the Effective Removal of Ciprofloxacin Using a Two-Dimensional Layered $\text{NiO/g-C}_3\text{N}_4$ Composite in Fe-Free Photo-Electro-Fenton System[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2021, 37(8): 2010042.
- [9] SCHMACHTENBERG N, SILVESTRI S, SILVERIRA S J, et al. Preparation of delafossite-type CuFeO_2 powders by conventional and microwave-assisted hydrothermal routes for use as photo-Fenton catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102954.
- [10] YOUNSI M, AIDER A, BOUGUELIA A, et al. Visible light-induced hydrogen over CuFeO_2 via $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oxidation[J]. *Solar Energy*, 2005, 78(5): 574-580.
- [11] XU Q, LI R, WANG C, et al. Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) using nano-sized delafossite (CuFeO_2) synthesized by hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 441-447.
- [12] DARKHOSH F, LASHANIZAGEGAN M, MAHJOUR A R, et al. One pot synthesis of $\text{CuFeO}_2@\text{expanding perlite}$ as a novel efficient floating catalyst for rapid degradation of methylene blue under visible light illumination[J]. *Solid State Sciences*, 2019, 91: 61-72.
- [13] XIN S, MA B, LIU G, et al. Enhanced heterogeneous photo-Fenton-like degradation of tetracycline over $\text{CuFeO}_2/\text{biochar}$ catalyst through accelerating electron transfer under visible light[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 285: 112093.
- [14] DENG Q, CHEN H, WANG G, et al. Structural, optical and

- photoelectrochemical properties of p type Ni doped CuFeO₂ by hydrothermal method[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 598-603.
- [15] TU L W, CHANG K S. Hydrothermal fabrication and photocatalytic study of delafossite (CuFeO₂) thin films on fluorine-doped tin oxide substrates[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 267: 124620.
- [16] WANG R, AN H, ZHANG H, et al. High active radicals induced from peroxymonosulfate by mixed crystal types of CuFeO₂ as catalysts in the water[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 1118-1127.
- [17] DAI C, NIE Y, TIAN X, et al. Insight into enhanced Fenton-like degradation of antibiotics over CuFeO₂ based nanocomposite: To improve the utilization efficiency of ·OH/O₂⁻ via minimizing its migration distance[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133743.
- [18] ZHANG B, ZHANG M, ZHANG L, et al. PVP surfactant-modified flower-like BiOBr with tunable bandgap structure for efficient photocatalytic decontamination of pollutants[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147233.
- [19] HU X, ZHANG Y, WANG B, et al. Novel g-C₃N₄/BiOCl_{1-x}I_x nanosheets with rich oxygen vacancies for enhanced photocatalytic degradation of organic contaminants under visible and simulated solar light[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 256: 117789.
- [20] SENASU T, CHANKHANITTHA T, HEMAVIBOOL K, et al. Solvothermal synthesis of BiOBr photocatalyst with an assistant of PVP for visible-light-driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Catalysis Today*, 2022, 384-386: 209-227.
- [21] WANG M, LIU C, SHI H, et al. Facile synthesis of chitosan-derived maillard reaction productions coated CuFeO₂ with abundant oxygen vacancies for higher Fenton-like catalytic performance[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131191.
- [22] ZHUANG G, CHEN Y, ZHUANG Z, et al. Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(11): 2089-2118.
- [23] BAIANO C, SCHIAVO E, GERBALDI C, et al. Role of surface defects in CO₂ adsorption and activation on CuFeO₂ delafossite oxide[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111181.
- [24] NARKBUAKAEW T, SATTAYAPORN S, SAITO N, et al. Investigation of the Ag species and synergy of Ag-TiO₂ and g-C₃N₄ for the enhancement of photocatalytic activity under UV-Visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151617.
- [25] MOLOTO W, MAFA P J, MBULE P, et al. Photoinduced electrochemical effect of porous BiPOM on TiO₂ photoanode performance for dye-sensitized solar cells application[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103001.
- [26] LIU Y, ZHANG J, SHENG C, et al. Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(3): 1006-1011.
- [27] XIN S, HUO S, XIN Y, et al. Heterogeneous photo-electro-Fenton degradation of tetracycline through nitrogen/oxygen self-doped porous biochar supported CuFeO₂ multifunctional cathode catalyst under visible light[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2022, 312: 121442.
- [28] LIU Y, HE X, FU Y, et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1317-1327.
- [29] XU P, WANG P, LI X, et al. Efficient peroxymonosulfate activation by CuO-Fe₂O₃/MXene composite for atrazine degradation: Performance, coexisting matter influence and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135863.
- [30] HU L, ZHANG G, LIU M, et al. Enhanced degradation of Bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with Co₃O₄-Bi₂O₃ catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 300-310.
- [31] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [32] LAI L, JI H, ZHANG H, et al. Activation of peroxydisulfate by V-Fe concentrate ore for enhanced degradation of carbamazepine: Surface ≡V(III) and ≡V(IV) as electron donors promoted the regeneration of ≡Fe(II)[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 282: 119559.

(责任编辑:曲娜)

Preparation of CuFeO₂@PVP for the photo-electro-Fenton degradation of ofloxacin

ZHANG Lidong^{1,2}, FU Wenxian³, HUO Siyue³, LI Jie^{1,*}, GAO Mengchun³

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Resource and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China; 3. The Key Laboratory of Marine Environment Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

*Corresponding author, E-mail: wye@mail.lzjtu.cn

Abstract The CuFeO₂@PVP catalyst with rich oxygen vacancies was synthesized via a simple one-step hydrothermal method with polyvinylpyrrolidone as modifier. The successful synthesis of the catalyst and its morphology and microstructure were confirmed by XRD, FT-IR, SEM, TEM and EPR methods. UV-vis DRS, PL, EIS and IT were used to confirmed that CuFeO₂@PVP has better photocatalytic activity and photoelectrochemical properties than CuFeO₂. The results of degradation experiments with different systems showed that the degradation efficiency by CuFeO₂@PVP in photo-electro-Fenton system increased significantly, which was 1.79 times as much as pure CuFeO₂. The removal rate by photo-electro-Fenton system was 66.8%, 66.5% and 9.3% higher than photocatalysis, electrocatalysis and electro Fenton system, respectively, which indicated that there was a synergistic effect among the visible light, electro and heterogeneous catalyst. The effects of catalyst dosage, current density, solution pH values and coexistence ions on the degradation of OFX were further discussed. The removal rate for 10 mg·L⁻¹ OFX was 94.3% after 120 min oxidation at catalyst dosage of 0.4 g·L⁻¹ and current density of 4 mA/cm². At pH 5-9, OFX degradation was inhibited, while at pH 3-3.6, the degradation was almost unchanged. Cl⁻ had a slight acceleration effect on OFX degradation, while NO₃⁻, PO₄³⁻ and CO₃²⁻ inhibited the reaction. In addition, the degradation efficiency of CuFeO₂@PVP decreased by 13.8% after 5 cyclic degradation experiments, indicating that it has good stability. The results of radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance showed that ·OH was the main active radical, and the possible degradation mechanism was inferred based on the above results.

Keywords CuFeO₂@PVP; Oxygen Vacancies; photo-electro Fenton; ofloxacin; degradation mechanism