

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023010304

杨新明, 郭珊珊, 孙倩, 等. 基于气体扩散电极的电芬顿技术去除水中抗生素的研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3801-3812.

YANG Xinming, GUO Shanshan, SUN Qian, et al. Research progress on antibiotics removal in wastewater by electro-Fenton based on gas diffusion electrodes[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (11): 3801-3812.

基于气体扩散电极的电芬顿技术去除水中抗生素的研究进展*

杨新明¹ 郭珊珊^{2,3,4} 孙倩² 蔡超^{3,5} 秦丹^{2**}

(1. 济南市环境研究院土壤研究所, 济南, 250101; 2. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 厦门, 361021; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049; 4. 福建农林大学, 福州, 350028; 5. 中国科学院城市环境研究所, 城市环境与健康重点实验室, 厦门, 361021)

摘要 最大限度地减少抗生素对环境的负面影响是一项巨大的挑战, 而高效产 H₂O₂ 的气体扩散电极 (gas diffusion electrodes, GDEs) 在电芬顿技术去除水中抗生素中具有很大的需求. GDEs 作为电芬顿阴极对 H₂O₂ 的电合成有更高的氧利用率、低能耗和高成本效益, 已在抗生素废水处理的关键基础研究中得到了很好的发展. 在本文中, 介绍了电芬顿-H₂O₂ 法的基本原理, 重点关注了 GDEs 作为电芬顿阴极的研究现状, 并着重分析改性方式. 同时, 对 GDEs 与反应器装置组合的 H₂O₂ 合成效率进行总结. 此外, 研究了通过 GDEs 高效合成 H₂O₂ 的电芬顿体系对水中磺胺类、喹诺酮类、β-内酰胺类和四环素类等四大类抗生素的去除效果和降解机制, 为 GDEs 应用于电芬顿体系的深入研究提供参考. 最后, 分析和展望了 GDEs 在 H₂O₂ 生产和水处理的应用前景.

关键词 电芬顿, 气体扩散阴极, 过氧化氢, 抗生素.

Research progress on antibiotics removal in wastewater by electro-Fenton based on gas diffusion electrodes

YANG Xinming¹ GUO Shanshan^{2,3,4} SUN Qian² CAI Chao^{3,5} QIN Dan^{2**}

(1. Institute of Soil, Environment Research Institute of Jinan, Jinan, 250101, China; 2. CAS Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, 350028, China; 5. State Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, 361021, China)

Abstract Minimize the negative impact of antibiotics to the environment is a huge challenge, high efficiency H₂O₂ production of gas diffusion electrode (GDEs) is in great demand for the removal of antibiotics from water by electro-Fenton technology. As an electro-Fenton cathode, GDEs has a higher oxygen utilization rate, low energy consumption and low cost for the electrosynthesis of H₂O₂. It has been well developed in the key basic research of antibiotic wastewater treatment. In this review, we introduce the basic principle of electro-Fenton-H₂O₂ method, focus on the research status of GDEs as electro-Fenton cathode, and analysis the modification methods of cathode. At the same time, the H₂O₂ synthesis efficiency of GDEs combined with reactor unit was summarized. In addition, we studied the removal effect and degradation mechanism of sulfonamides, quinolones,

2023年1月3日收稿(Received: January 3, 2023).

* 福建省科技计划项目引导性项目(2020Y0086)和国家自然科学基金(U1805244)资助.

Supported by the the Fujian Province Priority Project (2020Y0086) and National Natural Science Foundation of China (U1805244).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 0592-6190598, E-mail: dqin@iue.ac.cn

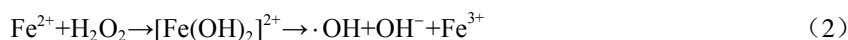
β -lactams and tetracyclines in water by electro-Fenton system with high efficiency synthesis H_2O_2 by GDEs, so as to provide a reference for further study of the application of GDEs in electro-Fenton system. Finally, the application of GDEs in H_2O_2 production and water treatment is analyzed and prospected.

Keywords electro-Fenton, air diffusion cathode, hydrogen peroxide, antibiotics.

抗生素的大量生产及滥用日益威胁着人类的健康,尤其由细菌耐药性引起的疾病感染,已在地表水、地下水、饮用水等水环境中检出^[1].电芬顿技术因绿色、高效成为了具有前途和环境友好的抗生素治理技术.与传统芬顿工艺不同,电芬顿技术不易产生铁泥、即产即用,阴极原位合成的 H_2O_2 可消除试剂运输存储风险,其参与芬顿反应产生的羟基自由基($\cdot OH$)标准氧化还原电位($E^0=2.80\text{ V}$)次于氟($E^0=3.05\text{ V}$)^[2],可去除 60%—100% 的有机污染物^[3].气体扩散电极(gas diffusion electrodes, GDEs)能高效累积 H_2O_2 的优选阴极,近年来已广泛应用于电芬顿降解水中有机污染物^[4-6].因此,本综述主要概述了电芬顿基本原理,并基于气体扩散阴极的改性和反应装置的优化这两个方面阐述如何对电芬顿技术进行改性以提升其对有机污染物的去除效率,重点论述了基于气体扩散阴极的电芬顿工艺在去除水中抗生素的应用,并在此基础之上展望了电芬顿发展趋势.

1 电芬顿法基本原理 (Basic theory of electric fenton)

电芬顿是基于传统芬顿改进而来的一项高级氧化技术,兼具传统芬顿和电化学两种方法的优势,而电芬顿法因能原位合成 H_2O_2 ,已成为了电芬顿去除水中抗生素的研究热点.电芬顿₂法的基本原理是氧气或溶解氧在阴极表面的反应活性位点处发生两电子氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)电合成 H_2O_2 ,并与外加的 Fe^{2+} 反应生成具有强氧化性的自由基(如 $\cdot OH$),从而无选择性地去除溶液中的有机污染物,具体的反应方程式见式(1)–(4).



由上述方程式可知, H_2O_2 原位累积量决定了电芬顿法中自由基(如 $\cdot OH$)的生成总量及速率,继而决定电芬顿对水中有机污染物的去除效率.因此,阴极上能高效电合成 H_2O_2 尤为关键,而对合成 H_2O_2 的选择性和氧传质是主要限速步骤,这可通过对气体扩散电极进行改进和优化反应装置来改善.

2 气体扩散电极及其改性(GDEs and its modification)

2.1 气体扩散电极

在 20 世纪 90 年代, Brillas 等首次报道了含有炭黑和聚四氟乙烯的 GDEs 可电生成 H_2O_2 ,并进一步分解成 $HO\cdot$ 和 $HO_2\cdot$ 氧化 4-氯苯胺^[7].随后,基于 GDEs 与不同阳极的组合,陆续研究了几种有机污染物的去除,包括苯胺^[8]、2,4-二氯苯氧乙酸苯胺^[9]等.传统 GDEs 是一种薄膜状的多孔电极,由催化层、扩散层和基体组成,呈“三明治”结构^[10].面向空气的一层为扩散层,其疏水多孔结构可在阻隔液体渗入的同时促使氧气扩散到电极内部的活性位点,而不是先通过溶解在电解质中再到达活性位点.研究发现,气体扩散层的存在可有效提升 H_2O_2 生成速率,在给定电位下,仅依靠空气扩散的 H_2O_2 产率比仅依靠溶解氧的高 0.9—12 倍^[11].面向电解液的一层则为催化层,该层含有丰富的催化活性位点和有利于反应物和产物转移的孔道,电子、氧气和质子在催化层的“气、固、液三相界面”发生 ORR 生成 H_2O_2 .基体不仅能支撑扩散层和催化层,还能将电子传输到催化层上参与 ORR 过程,且内部存在有利于氧气到达催化层的孔道.常用不锈钢网^[12]、钛网^[13]和镍网^[14]等金属网作为基体.

2.2 气体扩散电极改性

为进一步提高 H_2O_2 产量,研究者采用不同方法修饰传统 GDEs,主要为以下三个方面:1)优化电

极结构, 包括催化层+扩散层+基体、催化层+基体和仅含催化层; 2) 选择导电性好、对 H_2O_2 分解作用小、廉价易得的材料作为基体, 比如石墨毡、碳毡、碳布、泡沫镍、碳纤维、碳海绵、碳纸等; 3) 修饰催化剂, 比如引入碳纳米管、乙炔黑、多孔碳等其他碳成分, 或者杂原子掺杂修饰及负载金属或金属氧化物等.

(1) 优化电极结构

传统 GDEs 结构主要以基体为支撑中心, 两侧分别黏合催化层和扩散层, 基于此结构的 GDEs 在长期使用过程中易发生“水淹”, 易使电极催化性能降低^[15]. 鉴于此, 研究者开发了一种由催化层和基体组成的改进 GDEs, 其催化层亦可作为气体扩散层, 不同制备方法也已被报道, 如超声浸渍^[16]、轧制^[17]、热压制^[18]、涂刷^[19]和电沉积^[20]等. 例如 Pan 等^[20]通过浸渍法将碳纳米管、炭黑和聚四氟乙烯负载到石墨毡的四周及内部, 与石墨毡相比, 改性石墨毡表现出更高的 H_2O_2 生成量. 另外, 仅含催化层的一体式 GDEs 也被报道, 不同于传统 GDEs, 一体式 GDEs 的催化层兼具催化、扩散及支撑作用. Su 等^[21]将石墨粉、脱脂棉和 PTFE 混合压制成矩形片状, 在 -1.1 V 下反应 60 min 产生 $567 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 电流效率为 86.7%, 热处理炭化脱脂棉可起到造孔作用, 削弱氧传质阻力, 从而提高 H_2O_2 的产率.

(2) 选择不同基体

GDEs 常见的基体包括不锈钢网、镍网或钛网等金属材质, 而一些具有较大的三维活性表面、商业可用性广及易获取的材质, 如石墨毡^[22]、碳布^[23]、泡沫镍^[14]、碳海绵^[24]、碳纸^[25]等经过适当处理后也被用作基体. Yu 等^[16]采用炭黑(carbon, CB)和聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)对石墨毡进行改性修饰, 其 H_2O_2 产率是未改性石墨毡的 10.7 倍, 且性能稳定. 已报道的工作中也观察到类似的效果. Pérez 等^[26]通过气刷法将 CB 沉积在碳布表面, 通过平行板流失电化学装置测试 H_2O_2 电合成量, 结果表明沉积前后 H_2O_2 生成量相差 18.5 倍, 在 120 min 后改性前的累积浓度约为 $45 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 而沉积 CB 的碳布累积浓度高达 $831 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Guo 等^[27]通过加热凝固 CB-PTFE 混合液, 最终通过马弗炉固化成圆形块体的集成电极.

(3) 修饰催化剂

电芬顿过程中, ORR 的弱选择性会使得阴极合成 H_2O_2 能力差. 为提高催化效果, 不同碳材料已被引入 GDEs 中催化电合成 H_2O_2 . Pan 等^[28]为了提高石墨毡的电催化氧化还原活性, 使用炭黑和多壁碳纳米管作为催化剂, 共同发挥催化还原作用. 同样, Yu 等^[29]也发现同时负载碳纳米管和炭黑的石墨毡电催化 H_2O_2 的能力提高了 20 倍左右. 在酸性介质中将 O_2 电还原为 H_2O_2 涉及溶解氧在活性位点的吸附和单个吸附的反应中间体 *OOH 的形成, 进而接受质子和电子产生 H_2O_2 , 而在氧气或 *OOH 中保持 O—O 键的倾向决定了 ORR 的选择^[30]. 为了提高氧气和 OOH 中间体的吸附形式和结合能力, 杂原子掺杂(如 N)是较优选项, 因为相比于 C 原子, N 原子的电负性更大. Zhu 等^[31]将 N、S 原子引入碳基阴极, 氧气通过 N 掺杂调节电子性质来实现吸附, 而 OOH 结合能力通过 S 掺杂改变自旋密度来调节. 结果表明, 经由 N、S 共掺杂优化后, H_2O_2 累积量提高了 42.47%. 碳材料中的 N 含量显著影响 ORR 催化活性, 诸多研究表明, 不同的活性 N 含量、C 官能团含量均对起始电位存在一定影响. 例如石墨 N、吡啶 N 和吡咯 N 等对 H_2O_2 产量存在不同影响. Gao 等认为, 高含量的石墨 N 和吡啶 N 有利于增强 ORR 活性^[32]. 石墨 N 是 2e-途径中产生 H_2O_2 的主要活性位点, 石墨 N 含量和 H_2O_2 产量存在线性关系, 与·OH 浓度之间线性关系较差. 而吡啶 N 相反, 与·OH 浓度之间存在一定的线性关系, 与 H_2O_2 浓度的线性关系更好. 石墨 N 主要是通过促进 O_2 在 ORR 的 2e-过程中产生 H_2O_2 , 吡啶 N 进一步催化 H_2O_2 形成可降解有机物的·OH, 其含量也可提高催化剂的起始电位^[33]. 吡咯 N 则主要影响 4e-途径^[34-35]. 另外, 也有报道称可利用金属纳米结构修饰不同的碳基材料来提高碳的 ORR 选择性, 包括 CoPc^[36]、W@Au 纳米颗粒^[37]和 ZrO_2 纳米颗粒^[38]等. 近 5 年内 GDEs 产 H_2O_2 的研究见表 1.

表 1 近 5 年内 GDEs 产 H_2O_2 的研究

Table 1 Studies on H_2O_2 production by GDEs in recent five years

电极类型 Electrode	运行参数 Operating parameter	H_2O_2 产量(时间) H_2O_2 yield (time)	参考文献 References
硝酸修饰CB-PTFE-不锈钢网	$3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{O}_2=2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$	$104 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (120 min)	[39]

续表 1

电极类型 Electrode	运行参数 Operating parameter	H ₂ O ₂ 产量(时间) H ₂ O ₂ yield (time)	参考文献 References
N/S修饰CB-PTFE-不锈钢网	25 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.4 L·min ⁻¹	7.95 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (150 min)	[31]
N修饰PC/CB-PTFE-不锈钢网	20 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.6 L·min ⁻¹	546.82 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (120 min)	[40]
CNT-PTFE-不锈钢网	7 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.4 L·min ⁻¹	118.2 mg·L ⁻¹ (90 min)	[41]
叔丁基萘醌-CNT-PTFE-不锈钢网	7 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.4 L·min ⁻¹	150.6 mg·L ⁻¹ (90 min)	[41]
AC-PTFE-不锈钢网	-0.8 V vs Ag·AgCl, O ₂ =0.07 L·min ⁻¹	70 mg·L ⁻¹ (120 min)	[41]
CB-PTFE-镍网	7.2 mA·cm ⁻²	3.17 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (150 min)	[14]
CoS ₂ /MWCNT-GDE	100 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.5 L·min ⁻¹	56.9 mmol·L ⁻¹ (180 min)	[42]
Gr/CNT-海绵	-1.3 V vs SCE, O ₂ =2.5 L·min ⁻¹	376 mg·L ⁻¹ (60 min)	[43]
CB-PTFE-海绵	-2 V vs Ag/AgCl	177.9 mg·L ⁻¹ (90 min)	[13]
NCB/CNT-PTFE-活性炭布	57 mA·cm ⁻² , O ₂ =1.5 L·min ⁻¹	42.15 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (120 min)	[23]
PC-全氟化树脂-活性炭毡	20 mA·cm ⁻²	8.5 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (120 min)	[44]
Gr-全氟化树脂-碳布	1.25 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.2 L·min ⁻¹	2.81 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (120 min)	[45]
MWCNTs/CB-PTFE-石墨毡	12 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.6 L·min ⁻¹	309 mg·L ⁻¹ (120 min)	[28]
CB-PTFE-石墨毡	240 mA·cm ⁻²	101.67 mg·(h·cm ⁻²) ⁻¹ (120 min)	[22]
N-Gr/CB-PTFE-石墨毡	7 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.3 L·min ⁻¹	301.252 mg·L ⁻¹ (120 min)	[46]
2%二甲硅油/CB-PTFE-石墨毡	110 mA·cm ⁻² , O ₂ =0.1 L·min ⁻¹	131.3 mg·L ⁻¹ (120 min)	[47]
Gr-PTFE-脱脂棉	-1.1 V vs SCE, O ₂ =2 L·min ⁻¹	567 mg·L ⁻¹ (60 min)	[21]
CB-PTFE	4 mA·cm ⁻²	345 mg·L ⁻¹ (60 min)	[27]

3 反应装置设计及优化 (Reaction devices design and optimization)

GDEs 是决定 H₂O₂ 产量的首要因素, 因此大部分研究主要围绕阴极性能的优化展开. 相比之下, 反应装置的相关研究报告较少, 而它对于 GDEs 发挥产 H₂O₂ 性能以增强电芬顿技术去除有机污染物的效率至关重要. 因此, 总结近年来研究甚广的 7 种反应装置, 其结构示意图如图 1 所示.

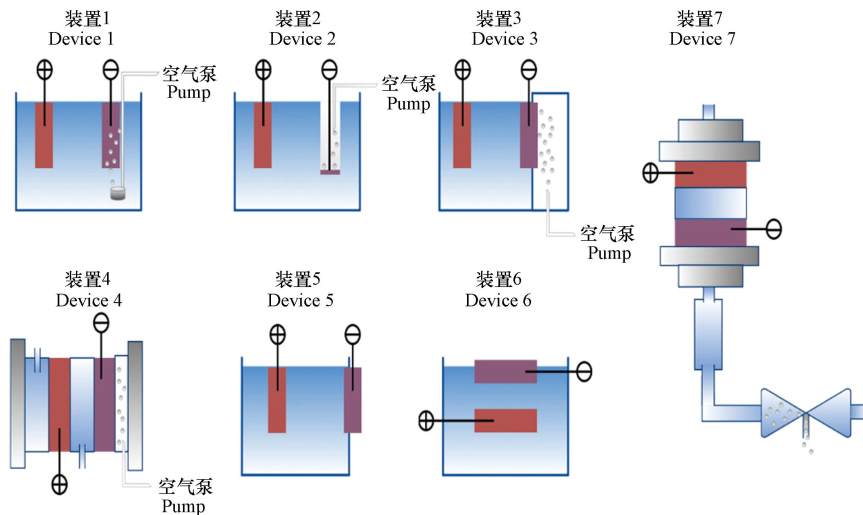


图 1 常见的 GDEs 装置

Fig.1 Common GDEs devices

装置 1 为浸没式, 即电极均浸没于溶液中, 为了提高阴极表面溶解氧含量, 研究者通过空气泵在阴极周边供气, 以提高阴极合成 H₂O₂ 的能力. 比如, Zhou 等^[48]通过在 GDEs 周边曝气增加 H₂O₂ 产量, 从而提高染料去除率. Tian 等^[49]基于装置 1, 以罗丹明 B 为目标污染物, 发现以 GDEs 为阴极的去除率优于非 GDEs, 可达 98% 以上; 同样, Zhou 等^[50]也提出类似电芬顿体系可矿化 51.4% 的对硝基苯酚. 但该装置极大受限于水中溶解氧含量及传质效率的影响, H₂O₂ 合成效率低.

装置 2—7 均为空气扩散式, 即电极一侧与液面接触, 另一侧与空气接触, 氧气通过电极内部进入固-液反应位点, 构成水、气、固三相反应界面, 从而高效电合成 H_2O_2 . 空气扩散式摆脱了水中溶解氧的限制, 其 H_2O_2 的产量可达浸没式的 8 倍^[51]. Brillas 等^[7] 将 GDEs 置于聚丙烯空心圆柱形支架底部, 然后将其浸入溶液中使电极下表面与液体接触, 并将 $0.06 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 O_2 通过空心圆柱流过与空气接触的电极上表面, 如装置 2 所示. 这种装置充分发挥了 GDEs 产 H_2O_2 性能, 装置简易, 易操作. 已有研究者以该装置为电芬顿阴极, 探究 $\cdot\text{OH}$ 的合成效率^[52] 和有机污染物的去除性能, 如阿替洛尔^[53]、甲基橙^[54] 和酒石黄^[55] 等. 另有研究者基于装置 2 设计了一种带有内置空气扩散器的圆柱形的反应装置, 在电芬顿体系下运行 180 min 后, 可实现矿化 80% 的电子废水^[4]. 除此之外, 装置 3, 即将 GDEs 壁式固定于气体室一侧的反应装置, 也被设计出来以高效产 H_2O_2 ^[56], 并进一步用在电芬顿体系中去去除苯酚^[51]、布洛芬^[57]. 不同于装置 2 垂直放置, 装置 3 采用传统方式平行放置阴极和阳极, 传质阻力小, H_2O_2 产率高^[55]. 但是, 壁式固定的 GDEs 容易出现不同高度水压差造成的液体渗漏问题, 因此在不宜用于过高的容器中. 流通反应装置已被证明可以克服间歇反应装置中传质受限和污染物去除效率低的问题^[58], 是提高电芬顿对有机污染物去除性能的不错选择. Moreira 等^[59] 设计了一种带有气体室的流通反应器, 阴极一侧与气体室连接并通过气泵向室内泵入气体, 而另一侧则与电解液接触, 如装置 4 所示. 这种流通式装置可以增强反应物之间的接触面, 传质效率高, 若选择高 $\cdot\text{OH}$ 转化率的阴极, 其污染物去除性能将优于装置 2 和装置 3, 是一种具有开发前景的反应装置. 基于该装置的电芬顿体系中, 以金属氧化物为阳极, GDEs 为阴极, 最佳条件下可在 180 min 内去除 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲氧苄啶. 基于流通反应装置的电芬顿体系也得到广泛研究, 包括甲基橙^[60]、2,4-二氯苯酚^[61]、橙黄 II^[62]、过氧乙酸^[63]、2,4-二氯苯氧乙酸^[64] 等有机污染物的去除性能研究. 氧气是保证 GDEs 充分发挥产 H_2O_2 性能的基本保障, 为了让 GDEs 在使用过程中有足够的氧来源, 往往会在 GDEs 一侧设置气体室并充入氧气, 这样便会增加曝气能耗(约 $64.1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[22], 从而增加运行成本, 不利于实际应用. 因此, 无需曝气的反应装置便应运而生, 如装置 5, 将 GDEs 紧贴于反应器一侧, 在无需曝气情况下, GDEs 利用空气中的氧气高效合成 H_2O_2 ^[22], 并在电芬顿体系下有效降解 2,4-二氯苯氧基乙酸^[65]. 同样, 将 GDEs 置于电解液表面, 一侧与空气接触, 另一侧与液体接触的装置 6 也能消除曝气成本. 比如将电极固定在液面上方^[27] 或者漂浮在电解液^[13] 均能高效产 H_2O_2 并降解有机污染物, 如微污染物^[66]、苯^[67]、磺胺二甲基嘧啶^[68] 等. 装置 5 和装置 6 均采用自然空气代替气泵注入的空气, 极大缩减了运行成本, 装置简单, 与装置 3 和装置 2 相比, 更易于规模化. 但是, 装置 5 同装置 3 一样受水压限制, 不适用深度过深的水体, 使用时应注意阴极材料承压能力和装置密封性. 装置 6 采用漂浮式 GDEs, 无耐压和密封性问题, 比装置 5 更易操作, 应用范围较广, 但是对阴极具有选择性, 一般选用具有浮力的轻质材料或者疏水性的硬质材料. 装置 7 则是引入文丘里管射流器, 当液体流过射流器缩小的过流断面时, 流速增大并伴随流体压力降低, 因此射流器喉部会产生吸力, 将空气引入水流中, 且流速增大, 使气泡在高剪切速率下破碎成小块, 一部分溶解到水中, 使氧气达到饱和, 其余部分则以气泡的形式存在, 这样可使水中溶解氧在短时间内达到过饱和状态, 从而保证 GDEs 有充足的氧气合成 H_2O_2 ^[69-71], 该装置在电芬顿中可去除 60%—80% 的酸品红、罗丹明 B、茜素黄 R、橙 IV 和双氯芬酸^[72]. 装置 7 和装置 4 均属于流通式反应器, 具有较小的传质阻力, 但装置 7 采用了文丘里装置代替曝气设备供氧, 运行成本更低, 有利于实际应用的开发. 与无需曝气的装置 5 和装置 6 相比, 装置 7 结构较为复杂, 在规模化生产方面还有待提高.

4 基于 GDEs 的电芬顿在去除水中抗生素的应用 (Application of electrofenton based on GDEs in removing antibiotics from water)

药物生产和消费长期以高于全球人口增长率的速度稳步增长, 一般经由未使用的废物、人和动物的排泄物等形式进入周边环境^[73]. 药物在环境中的持久性、传播速度和在生物圈中积累的能力各不相同. 然而, 它们的高生物活性表明这些药物即使是微量的, 也可能导致生物圈发生重大变化^[74]. 电芬顿作为研究甚广的高级氧化技术, 能产生强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 消除水中有机污染物. 电芬顿对水中抗生素的去除已得到广泛研究, 包括磺胺类、喹诺酮类、 β -内酰胺类和四环素类等四大类抗生素.

4.1 磺胺类抗生素

磺胺类抗生素是最早的抗菌药物,在养殖、医疗、工业等领域已得到广泛应用,它可通过干扰细菌或原生动物的二氢蝶酸合酶和二氢叶酸还原酶,以此达到抗菌效果^[75]。然而,过量使用抗生素会导致其未消纳的部分在水环境中残留,包括养殖废水、沟渠水、湿地水等地表水和地下水^[76]。这些残留的抗生素对各营养级的水生生物造成了不同程度的生态毒性,比如作为初级生产者的藻类比鱼类和甲壳类动物更容易受磺胺类抗生素的影响^[77]。为了从源头上消除抗生素的影响,高效去除有机污染物的电芬顿技术已被作为治理技术用于去除磺胺类抗生素。表 2 汇总了近几年基于 GDEs 的电芬顿体系对磺胺类抗生素的去除效果,主要涉及了甲氧苄啶、磺胺、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺氯吡啶、磺胺噻唑和磺胺甲氧嘧啶等 8 种磺胺类药物。在不同反应条件和电极组合下,磺胺类抗生素的单位电流去除率为 0.3—11.8 mg·(min·A⁻¹)⁻¹。且在同一电芬顿体系下,磺胺类抗生素去除效果存在差异,比如磺胺氯吡啶>磺胺甲噁唑>磺胺甲基嘧啶>磺胺^[27],这与磺胺类抗生素的分子结构有关。其中,绝对硬度是衡量污染物降解难易的指标之一,绝对硬度越大越难降解,3 种磺胺类抗生素绝对硬度大小为磺胺二甲基嘧啶>磺胺噻唑>磺胺嘧啶,实验同步证明磺胺二甲氧嘧啶分子最稳定(0.3 mg·(min·A⁻¹)⁻¹),而磺胺嘧啶最容易降解(0.8 mg·(min·A⁻¹)⁻¹)^[31]。除此之外,电芬顿体系中 pH 值、污染物初始浓度、H₂O₂ 产量及催化剂量均对磺胺类抗生素的去除性能产生影响,比如由施加电流决定的 H₂O₂ 产量,施加电流控制阳极和阴极之间的电子转移,并进一步影响 H₂O₂ 的产生和活化。磺胺二甲基嘧啶的去除率先随着施加电流的增加而增加,随后趋于平稳,产生这一现象的原因可能是过高的电荷嘧啶和 H₂O₂ 引起了引发本体溶液中的一些副反应,如阳极析氧、阴极析氢和过量 H₂O₂ 消除·OH^[68]。为了更进一步了解磺胺类抗生素的去除机理,Deng 等^[6]采用 LC-MS/MS 对磺胺甲基嘧啶的中间产物进行鉴定,推导出 3 条主要降解路径:1)通过·OH 攻击取代氨基中的氢;2)S—N 键通过活性物质氧化裂解;3)S—C 键通过活性物质氧化裂解。最后,通过上述 3 种途径形成的副产物进一步的氧化以破坏苯环,直到形成短链酸或 CO₂、H₂O。

表 2 磺胺类抗生素的去除

Table 2 Removal of sulfonamide antibiotics

目标污染物 Targeted contaminants	运行参数 Operating parameters	去除性能/(mg·(min·A ⁻¹) ⁻¹) Removal property	参考文献 References
甲氧苄啶 20 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDE, Fe ²⁺ =20 mg·L ⁻¹ , pH=3	2.7	[59]
磺胺 239 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.5 mmol·L ⁻¹ , pH=3	8.0	[78]
磺胺嘧啶 10 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.2 mmol·L ⁻¹ , pH=3	0.8	[31]
磺胺噻唑 10 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.2 mmol·L ⁻¹ , pH=3	0.5	[31]
磺胺二甲氧嘧啶 10 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.2 mmol·L ⁻¹ , pH=3	0.3	[31]
磺胺二甲基嘧啶 193 mg·L ⁻¹	阳极: BDD, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.5 mmol·L ⁻¹ , pH=3	1.2	[79]
磺胺二甲基嘧啶 14 mg·L ⁻¹	阳极: DSA/RuO ₂ -IrO ₂ , 阴极: GDEFe ²⁺ =0.3 mmol·L ⁻¹ , pH=3	8.0	[68]
磺胺二甲氧嘧啶 84 mg·L ⁻¹	阳极: DSA/RuO ₂ -IrO ₂ , 阴极: GDEFe ²⁺ =0.3 mmol·L ⁻¹ , pH=3	3.5	[68]

4.2 β-内酰胺类抗生素

β-内酰胺类抗生素一直是最广泛使用的抗菌药物,主要分为青霉素类和头孢类。阿莫西林是一种 α-氨基取代的 β-内酰胺类抗生素,属于青霉素类,常用于治疗由革兰氏阴性和革兰氏阳性菌引起的细菌感染^[80]。与其他药物相比,阿莫西林在人体中的新陈代谢率较低,约有 80%—90% 被排出体外,常常以未经修饰的形式释放到环境中并被检出^[81]。阿莫西林具有化学稳定性、高毒性和低生物降解性,传统的生物降解技术难以完全分解,因此,迫切需要有效的水处理技术。已有研究者以阿莫西林为模型污染物,探究电芬顿技术对该抗生素的去除效果,详见表 3。研究者选择了具有强大的两电子氧还原能力和高 H₂O₂ 产率的 GDEs 为阴极,探究均相电芬顿体系下阿莫西林的去除效果,其单位电流去除率为 2.2—8.2 mg·(min·A⁻¹)⁻¹。从表 3 可以看出,当反应条件相同时(阿莫西林初始浓度、pH 值和 Fe²⁺浓度),

不同 GDEs 电芬顿体系的阿莫西林去除率存在差异. 当 H_2O_2 产率约为 $2.65 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})^{-1}$ 时, 单位电流去除率为 $4.6 \text{ mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1}$ [14], 而 H_2O_2 产率约为 $1.53 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})^{-1}$ 时, 单位电流去除率则为 $2.2 \text{ mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1}$ [82]. H_2O_2 产率越高, 阿莫西林去除性能越好. 这可能是不同 H_2O_2 产率所引起的, 因为 H_2O_2 合成速率的提高有助于 $\cdot\text{OH}$ 的快速生成并缩短阿莫西林的降解时间. 另外, 通过使用 LC-MS/MS 对阿莫西林降解中间产物进行定性分析, 可以得知阿莫西林的降解主要是受 $\cdot\text{OH}$ 的攻击 [14].

表 3 β -内酰胺类抗生素的去除
Table 3 Removal of β -lactam antibiotics

目标污染物 Targeted contaminants	运行参数 Operating parameters	去除性能/ $(\text{mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1})$ Removal property	参考文献 References
阿莫西林 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: MMO, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$	4.6	[14]
阿莫西林 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: BDD, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$	2.2	[82]
阿莫西林 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$	8.2	[28]

4.3 喹诺酮类抗生素

喹诺酮类是第三大抗生素类, 占全球市场份额的 17% [83], 这类药物已在医院、养殖、制药及城市废水中检出 [84]. 喹诺酮类抗生素化学稳定性强且耐高温和水解, 同时广泛的抗菌谱可能导致细菌耐药性的增加. 环丙沙星是消耗率高的喹诺酮类抗生素之一, 其同样稳定性高且不易生物降解, 是污水厂出水检出频率最高的一种抗生素 [85], 因此常被选作模型污染物以开发有效的治理技术. 目前对环丙沙星的去除包括均相电芬顿技术 [86] 和非均相电芬顿技术 [87], 这些技术均在确保 H_2O_2 合理充足的条件下展开的, 因为过量的 H_2O_2 则会引起 $\cdot\text{OH}$ 消耗反应, 使 $\cdot\text{OH}$ 无法充分参与环丙沙星降解反应, 还会浪费不必要的能耗. 其中, 非均相电芬顿技术是为了解决均相体系易产生铁泥而开发的, 但由于传质效率低等因素限制, 非均相体系的去除速率 ($0.1 \text{ mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1}$) 仍低于均相体系 ($0.5 \text{ mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1}$), 但开发高效的非均相电芬顿技术是往绿色氧化技术发展的不二选择. 另外, 了解电芬顿技术的实际可行性有助于该技术的应用. 研究表明, 实际水体中的天然有机物和阴离子 (HCO_3^- 、 Cl^- 、 H_2PO_4^-) 可促进环丙沙星降解过程中的抑制反应或替代降解途径, 影响着环丙沙星的消除及矿化, 尽管如此, GDE 非均相电芬顿体系仍能在 90 min 内完全去除不同水质基中的环丙沙星, 具有广阔的应用前景 [87]. 除此之外, 左氧氟沙星、恩诺沙星、诺氟沙星等其他喹诺酮类抗生素也被选作模型污染物, 单位电流去除率为 $0.4\text{—}3.2 \text{ mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1}$, 详见表 4.

表 4 喹诺酮类抗生素的去除
Table 4 Removal of quinolone antibiotics

目标污染物 Targeted contaminants	运行参数 Operating parameters	去除性能/ $(\text{mg}\cdot(\text{min}\cdot\text{A}^{-1})^{-1})$ Removal property	参考文献 References
左氧氟沙星 $68.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$	0.4	[86]
环丙沙星 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: 镀铂钛板, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2.5$	0.5	[88]
恩诺沙星 $158 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: BDD, 阴极: $\text{GDFe}^{2+}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$	3.9	[89]
环丙沙星 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: DSA, 阴极: $\text{OCNTs}/\text{FeOCl}/\text{NGDE}$, $\text{pH}=3$	0.1	[87]
诺氟沙星 $31.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	阳极: BDD, 阴极: $\text{CoFe-LDH}/\text{GDE}$, $\text{pH}=3$	3.2	[90]

4.4 四环素类抗生素

四环素作为一种广谱抗生素, 也被广泛应用于医药、畜牧、水产等行业. 近年来其在水环境中频繁检出, 导致产生对人类健康和生态系统构成严重威胁的抗生素抗性细菌或病原体 [91]. 电芬顿技术已被证实是一种最有吸引力的四环素降解技术. Fang 等 [40] 基于多孔碳、CB 和 PTFE 制备了一种新型的 GDEs, 并自制 FeS_2 , 探究在 H_2O_2 产量充足条件下 ($7.27 \text{ mg}\cdot(\text{h}\cdot\text{cm}^{-2})^{-1}$), 非均相电芬顿对四环素的矿化效果. 结果表明, FeS_2 耦合 MoS_2 和 WS_2 的复合催化剂可 100% 去除 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四环素, 同时 TOC 矿化率可达 81.3%. 助催化剂 MoS_2 和 WS_2 可加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 最终增强 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 进而提高四环素的降解. 在 MoS_2 和 WS_2 催化下, H_2O_2 在 20 min 内可快速分解, 几乎达 98.10% 和 96.48%, 但单一的

FeS₂ 在 40 min 内仅 92.88% 的 H₂O₂ 被分解. 由此可知, 助催化剂的使用对高产 H₂O₂ 的电芬顿体系是一个不错的选择, 提高了污染物的去除效率, 具有实际可行性. 考虑到非均相铁基催化剂传质慢等问题, 有研究者试图将 Fe 负载到 GDEs 上, 同步实现 H₂O₂ 合成及·OH 的产生, 制备具有多功能特性的阴极材料. Cui 等^[92] 通过一步溶剂热法制备了负载 Cu 和 Fe 的高稳定性和高活性双功能集成碳质材料, Cu 的引入使得大量电生成的 H₂O₂ 立即分解为·OH, 使得 Cu/Fe-GDE 阴极表现出不错的去除性能, 5 次循环氧化实验中对四环素去除率均达 80%. 虽然 Cu/Fe-GDE 具有促进 Fe²⁺/Fe³⁺ 循环和 H₂O₂ 分解为·OH 的功能, 但是过量 H₂O₂ 也会因副反应的产生降低四环素的去除性能. 由于四环素结构复杂, 进一步使用 LC-MS/MS 鉴定四环素反应中间体, 并提出 4 条潜在的降解途径. 表 5 汇总了基于 GDEs 的电芬顿技术对四环素类抗生素的去除情况.

表 5 四环素类抗生素的去除
Table 5 Removal of tetracycline antibiotics

目标污染物 Targeted contaminants	运行参数 Operating parameters	去除性能/(mg·(min·A) ⁻¹) Removal property	参考文献 References
四环素 50 mg·L ⁻¹	阳极: Pt, 阴极: GDEFeS ₂ =0.75 g, pH= 7	7.4	[40]
四环素 50 mg·L ⁻¹	阳极: Ti/RuO ₂ -IrO ₂ , 阴极: Cu/Fe-GDE, pH= 3	1.3	[92]
四环素 20 mg·L ⁻¹	阳极: Pt, 阴极: CuFeO ₂ -NO/PBC-GDE, pH= 5	0.07	[93]
四环素 20 mg·L ⁻¹	阳极: DSA, 阴极: GDEFe ²⁺ =0.3 mmol·L ⁻¹ , pH= 3	2.1	[72]

5 结论与展望(Conclusions and prospects)

目前为止, GDEs 因自身的独特性质, 成为了电芬顿技术中电合成 H₂O₂ 和降解抗生素的高效阴极. 本文综述了 GDEs 作为阴极通过两电子氧还原产生 H₂O₂ 及其去除水中抗生素的应用, 包括 GDEs 的原理、结构及材料改性, 并总结了 GDE 产 H₂O₂ 的相关反应器装置. 对于 GDEs 在电芬顿中对水中常见的磺胺类、喹诺酮类、β-内酰胺类及四环素类等检出频率高、检出浓度大、生物效应强等四大类抗生素的降解和矿化也进行了描述和分析. 总体而言, 由于 GDEs 在电合成 H₂O₂ 和水处理方面具有高的氧气利用率和低能耗优势, 因此以 GDEs 作为阴极的电芬顿技术是一种很有前途的水处理方法. 然而, 在实际应用中, 当其的研究仍然存在一些挑战.

(1) 活化 H₂O₂ 产生活性氧化物是限制基于 GDEs 的电芬顿技术在实际废水治理中的关键因素. 目前的 GDEs 大部分侧重于 H₂O₂ 的合成, 缺少 H₂O₂ 转化为·OH 的研究, 这与阴极铁还原性能有关, 而 GDEs 本身铁还原能力较弱, 未来需要进一步设计兼具高效合成 H₂O₂ 和催化 H₂O₂ 分解成·OH 的多功能阴极, 如使用掺杂助催化剂 Cu 的 GDEs 来增强铁还原性能以提高自由基生成率.

(2) 侧面放置 GDEs、GDEs 漂浮于水面和增设文丘里装置是目前直接利用空气中的氧气产生 H₂O₂ 来最大限度地降低能耗成本的反应器. 然而, 为了获得高效稳定的 H₂O₂, 可对现有装置进行优化, 开发装置简单, 操作方便, 传质阻力小且易规模化应用的反应器, 尤其是能增加反应物接触面的流通式反应器, 在一定程度上可提高反应效率. 尤其, 对抗生素含量低的实际废水是一个不错的选择.

(3) 在实验室研究中, 建议根据实际情况进行更多的优化, 例如低浓度的电解质(如 Na₂SO₄、NaNO₃) 和抗生素. 更现实的条件有望为水处理的实际应用提供更直接的指导. 太阳能电芬顿和微生物电芬顿技术可以降低能源消耗和经济成本, 因此建议将这些工艺结合到实际的废水处理中, 特别是在未来的碳中和社会中.

参考文献 (References)

- [1] BURKE V, RICHTER D, GRESKOWIAK J, et al. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany [J]. *Water Environment Research*, 2016, 88(7): 652-659.
- [2] ZHANG L J, TAO H C. Bioelectro-Fenton System for Environmental Pollutant Degradation[M]//WANG AJ, LIANG B, LI ZL, et al. *Bioelectrochemistry Stimulated Environmental Remediation*. Singapore: Springer, 2019: 245-267.
- [3] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview [J]. *Desalination*, 2012, 299: 1-15.

- [4] GARCIA-RODRIGUEZ O, LEE Y Y, OLVERA-VARGAS H, et al. Mineralization of electronic wastewater by electro-Fenton with an enhanced graphene-based gas diffusion cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 12-20.
- [5] ZHANG Z H, MENG H S, WANG Y J, et al. Fabrication of graphene@graphite-based gas diffusion electrode for improving H₂O₂ generation in Electro-Fenton process [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 260: 112-120.
- [6] DENG F X, LI S X, CAO Y L, et al. A dual-cathode pulsed current electro-Fenton system: Improvement for H₂O₂ accumulation and Fe³⁺ reduction [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 466: 228342.
- [7] BRILLAS E, BASTIDA R M, LLOSA E, et al. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂ - Fed Cathode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(6): 1733-1741.
- [8] BRILLAS E, MUR E, CASADO J. Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂ - Fed cathode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(3): L49-L53.
- [9] BRILLAS E, CALPE J C, CASADO J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes [J]. *Water Research*, 2000, 34(8): 2253-2262.
- [10] ZHAO Q, AN J K, WANG S, et al. Superhydrophobic air-breathing cathode for efficient hydrogen peroxide generation through two-electron pathway oxygen reduction reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(38): 35410-35419.
- [11] LI N, AN J K, ZHOU L A, et al. A novel carbon black graphite hybrid air-cathode for efficient hydrogen peroxide production in bioelectrochemical systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 495-502.
- [12] XIAO Y, HILL J M. Benefit of hydrophilicity for adsorption of methyl orange and electro-Fenton regeneration of activated carbon-polytetrafluoroethylene electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11760-11768.
- [13] ZHANG H C, LI Y J, LI G H, et al. Scaling up floating air cathodes for energy-efficient H₂O₂ generation and electrochemical advanced oxidation processes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 273-280.
- [14] SUN X P, LV J J, YAN Z H, et al. A three-dimensional gas diffusion electrode without external aeration for producing H₂O₂ and eliminating amoxicillin using electro-Fenton process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(2): 107301.
- [15] 王鑫, 李安. 模块化空气自扩散阴极-钛铱阳极电极组及阴极制备方法 [P]. 2021.
- [16] YU F K, ZHOU M H, YU X M. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 182-189.
- [17] YANG H J, ZHOU M H, YANG W L, et al. Rolling-made gas diffusion electrode with carbon nanotube for electro-Fenton degradation of acetylsalicylic acid [J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 439-446.
- [18] NIKOLOVA V, ILIEV P, PETROV K, et al. Electrocatalysts for bifunctional oxygen/air electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 727-733.
- [19] JHONG H, BRUSHETT F, KENIS P. Fuel cells: The effects of catalyst layer deposition methodology on electrode performance (adv. energy mater. 5/2013) [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3: 541.
- [20] JAYANTHI E, MURUGESAN N, ANTHONYSAMY S, et al. Comparative study of sensing behavior of brush coated, electrodeposited and pulsed electrodeposited Pt/GDE based amperometric hydrogen sensors [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2018, 273: 488-497.
- [21] SU H Z, CHU Y Y, MIAO B Y. Degreasing cotton used as pore-creating agent to prepare hydrophobic and porous carbon cathode for the electro-Fenton system: Enhanced H₂O₂ generation and RhB degradation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(25): 33570-33582.
- [22] ZHANG Q Z, ZHOU M H, REN G B, et al. Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-11.
- [23] LU J, LIU X C, CHEN Q Y, et al. Coupling effect of nitrogen-doped carbon black and carbon nanotube in assembly gas diffusion electrode for H₂O₂ electro-generation and recalcitrant pollutant degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118493.
- [24] ZHANG H C, LI Y J, ZHANG H, et al. A three-dimensional floating air cathode with dual oxygen supplies for energy-efficient production of hydrogen peroxide [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-10.
- [25] LI H H, QUISPE-CARDENAS E, YANG S S, et al. Electrosynthesis of >20 g/L H₂O₂ from air [J]. *ACS ES& T Engineering*, 2022, 2(2): 242-250.
- [26] PÉREZ J, GALIA A, RODRIGO M, et al. Effect of pressure on the electrochemical generation of hydrogen peroxide in undivided cells on carbon felt electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 169-177.
- [27] GUO S S, CHEN M, ZENG Q T, et al. Energy-efficient H₂O₂ electro-production based on an integrated natural air-diffusion cathode and its application [J]. *ACS ES& T Water*, 2022, 2(10): 1647-1658.
- [28] PAN G F, SUN X P, SUN Z R. Fabrication of multi-walled carbon nanotubes and carbon black co-modified graphite felt cathode for amoxicillin removal by electrochemical advanced oxidation processes under mild pH condition [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(8): 8231-8247.

- [29] YU F K, CHEN Y, MA H R. Ultrahigh yield of hydrogen peroxide and effective diclofenac degradation on a graphite felt cathode loaded with CNTs and carbon black: An electro-generation mechanism and a degradation pathway [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(6): 4485-4494.
- [30] WANG N, MA S B, ZUO P J, et al. Recent progress of electrochemical production of hydrogen peroxide by two-electron oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(15): 2100076.
- [31] ZHU Y S, DENG F X, QIU S, et al. Enhanced electro-Fenton degradation of sulfonamides using the N, S co-doped cathode: Mechanism for H₂O₂ formation and pollutants decay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123950.
- [32] GAO S Y, LI L Y, GENG K R, et al. Recycling the biowaste to produce nitrogen and sulfur self-doped porous carbon as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 408-418.
- [33] SU P, ZHOU M H, LU X Y, et al. Electrochemical catalytic mechanism of N-doped graphene for enhanced H₂O₂ yield and *in situ* degradation of organic pollutant [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 583-595.
- [34] YU F K, YANG Y, ZHANG Y F, et al. Electrochemical fabrication of polyaniline films deposited on graphene-loaded electrodes for •OH production and perfluorooctanoic acid degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137914.
- [35] LIU J, SONG P, RUAN M B, et al. Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(7): 1119-1126.
- [36] BARROS W R P, REIS R M, ROCHA R S, et al. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 12-18.
- [37] ANTONIN V S, PARREIRA L S, AVEIRO L R, et al. Email protected]nanostructures modifying carbon as materials for hydrogen peroxide electrogeneration [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 713-720.
- [38] KRONKA M S, CORDEIRO-JUNIOR P J M, MIRA L, et al. Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogeneration [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 267: 124575.
- [39] HE H H, JIANG B, YUAN J J, et al. Cost-effective electrogeneration of H₂O₂ utilizing HNO₃ modified graphite/polytetrafluoroethylene cathode with exterior hydrophobic film [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 471-480.
- [40] WANG S, MA H R. Co-catalysis of metal sulfides accelerating Fe²⁺/Fe³⁺ cycling for the removal of tetracycline in heterogeneous electro-Fenton using an novel rolled NPC/CB cathodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119200.
- [41] LU X Y, ZHOU M H, LI Y W, et al. Improving the yield of hydrogen peroxide on gas diffusion electrode modified with tert-butyl-anthraquinone on different carbon support [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134552.
- [42] RIDRUEJO C, ALCAIDE F, ÁLVAREZ G, et al. On-site H₂O₂ electrogeneration at a CoS₂-based air-diffusion cathode for the electrochemical degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 808: 364-371.
- [43] CHU Y Y, SU H Z, LIU C, et al. Fabrication of sandwich-like super-hydrophobic cathode for the electro-Fenton degradation of cefepime: H₂O₂ electro-generation, degradation performance, pathway and biodegradability improvement [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131669.
- [44] YU F K, WANG Y, MA H R. Enhancing the yield of H₂O₂ from oxygen reduction reaction performance by hierarchically porous carbon modified active carbon fiber as an effective cathode used in electro-Fenton [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 838: 57-65.
- [45] MOUSSET E, KO Z T, SYAFIQ M, et al. Electrocatalytic activity enhancement of a graphene ink-coated carbon cloth cathode for oxidative treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1628-1641.
- [46] LI G S, ZHANG Y G. Highly selective two-electron oxygen reduction to generate hydrogen peroxide using graphite felt modified with N-doped graphene in an electro-Fenton system [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(32): 12657-12667.
- [47] XU A L, HE B, YU H X, et al. A facile solution to mature cathode modified by hydrophobic dimethyl silicon oil (DMS) layer for electro-Fenton processes: Water proof and enhanced oxygen transport [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 308: 158-166.
- [48] ZHOU M H, YU Q H, LEI L C. The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C. I. Acid Red 2 [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(1): 129-136.
- [49] TIAN J N, OLAJUYIN A M, MU T Z, et al. Efficient degradation of rhodamine B using modified graphite felt gas diffusion electrode by electro-Fenton process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12): 11574-11583.
- [50] ZHOU L, ZHOU M H, HU Z X, et al. Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for *p*-nitrophenol degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 140: 376-383.
- [51] LUO H J, LI C L, WU C Q, et al. Electrochemical degradation of phenol by *in situ* electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 486-493.
- [52] KUBO D C, KAWASE Y. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with *in situ* electro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion-electrode cathode and sacrificial iron anode [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 685-695.
- [53] ISARAIN-CHÁVEZ E, ARIAS C, CABOT P L, et al. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration [J].

- Applied Catalysis B:Environmental, 2010, 96(3/4): 361-369.
- [54] YATAGAI T, OHKAWA Y, KUBO D C, et al. Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with a gas-diffusion electrode: Linkages with electro-chemical generation of hydrogen peroxide and iron redox cycle [J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2017, 52(1): 74-83.
- [55] YU X M, ZHOU M H, REN G B, et al. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 92-100.
- [56] WANG H, WANG J L. Electrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol on a palladium modified gas-diffusion electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22): 6402-6409.
- [57] LI Y, ZHANG Y X, XIA G S, et al. Evaluation of the technoeconomic feasibility of electrochemical hydrogen peroxide production for decentralized water treatment [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(1): 1.
- [58] LING Y F, XU H L, CHEN X M. Continuous multi-cell electrochemical reactor for pollutant oxidation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 122: 630-636.
- [59] MOREIRA F C, GARCIA-SEGURA S, BOAVENTURA R A R, et al. Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2014, 160/161: 492-505.
- [60] MÁRQUEZ A A, SIRÉS I, BRILLAS E, et al. Mineralization of Methyl Orange azo dye by processes based on H₂O₂ electrogeneration at a 3D-like air-diffusion cathode [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127466.
- [61] MA L, ZHOU M H, REN G B, et al. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200: 222-230.
- [62] JIAO Y L, MA L, TIAN Y S, et al. A flow-through electro-Fenton process using modified activated carbon fiber cathode for orange II removal [J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126483.
- [63] MORALEDA I, LLANOS J, SÁEZ C, et al. Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 73: 1-4.
- [64] ZHANG Q Z, ZHOU M H, LANG Z C, et al. Dual strategies to enhance mineralization efficiency in innovative electrochemical advanced oxidation processes using natural air diffusion electrode: Improving both H₂O₂ production and utilization efficiency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127564.
- [65] LI Y W, LIU L W, ZHANG Q Z, et al. Highly cost-effective removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxi-coagulation using natural air diffusion electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138079.
- [66] WANG G, YAO Y C, TANG K, et al. Cost-efficient microbial electrosynthesis of hydrogen peroxide on a facile-prepared floating electrode by entrapping oxygen [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 342: 125995.
- [67] QIAO H, HE M Q, WANG Q S, et al. Cost-effective method of benzene-containing wastewater treatment using floating electro-Fenton system [J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2021, 83(9): 2183-2191.
- [68] WANG W, LI Y C, LI Y W, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of sulfamethazine using an active gas diffusion electrode without aeration [J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126177.
- [69] PÉREZ J F, LLANOS J, SÁEZ C, et al. The jet aerator as oxygen supplier for the electrochemical generation of H₂O₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 466-474.
- [70] PÉREZ J F, LLANOS J, SÁEZ C, et al. Electrochemical jet-cell for the *in situ* generation of hydrogen peroxide [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 71: 65-68.
- [71] PÉREZ J F, LLANOS J, SÁEZ C, et al. On the design of a jet-aerated microfluidic flow-through reactor for wastewater treatment by electro-Fenton [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 208: 123-129.
- [72] CHEN Y, YuweiPAN, et al. A cost-effective production of hydrogen peroxide via improved mass transfer of oxygen for electro-Fenton process using the vertical flow reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116695.
- [73] QIAO M, YING G G, SINGER A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment [J]. *Environment International*, 2018, 110: 160-172.
- [74] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIAŃSKA J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 1-15.
- [75] SUPURAN C T. Special issue: Sulfonamides [J]. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2017, 22(10): 1642.
- [76] QIN L T, PANG X R, ZENG H H, et al. Ecological and human health risk of sulfonamides in surface water and groundwater of Huixian Karst wetland in Guilin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134552.
- [77] DUAN W Y, CUI H W, JIA X Y, et al. Occurrence and ecotoxicity of sulfonamides in the aquatic environment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 153178.
- [78] EL-GHENYMY A, OTURAN N, OTURAN M A, et al. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the

- antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 115-123.
- [79] EL-GHENYMY A, RODRÍGUEZ R M, ARIAS C, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air-diffusion cathode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 701: 7-13.
- [80] de BAERE S, de BACKER P. Quantitative determination of amoxicillin in animal feed using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 586(1/2): 319-325.
- [81] MATSUBARA M E, HELWIG K, HUNTER C, et al. Amoxicillin removal by pre-denitrification membrane bioreactor (A/O-MBR): Performance evaluation, degradation by-products, and antibiotic resistant bacteria [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 192: 110258.
- [82] GARZA-CAMPOS B, MORALES-ACOSTA D, HERNÁNDEZ-RAMÍREZ A, et al. Air diffusion electrodes based on synthesized mesoporous carbon for application in amoxicillin degradation by electro-Fenton and solar photo electro-Fenton [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 232-240.
- [83] van DOORSLAER X, DEWULF J, van LANGENHOVE H, et al. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500/501: 250-269.
- [84] GIRIJAN S K, PAUL R, V J R K, et al. Investigating the impact of hospital antibiotic usage on aquatic environment and aquaculture systems: A molecular study of quinolone resistance in *Escherichia coli* [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 141538.
- [85] WATKINSON A J, MURBY E J, COSTANZO S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling [J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4164-4176.
- [86] CORNEJO O M, NAVA J L. Mineralization of the antibiotic levofloxacin by the electro-peroxone process using a filter-press flow cell with a 3D air-diffusion electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117661.
- [87] LIU Z J, WAN J Q, YAN Z C, et al. Efficient removal of ciprofloxacin by heterogeneous electro-Fenton using natural air-cathode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133767.
- [88] LIMA V B, GOULART L A, ROCHA R S, et al. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125807.
- [89] GUINEA E, GARRIDO J A, RODRÍGUEZ R M, et al. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(6): 2101-2115.
- [90] YU D H, HE J G, WANG Z Y, et al. Mineralization of norfloxacin in a CoFe-LDH/CF cathode-based heterogeneous electro-Fenton system: Preparation parameter optimization of the cathode and conversion mechanisms of H₂O₂ to ·OH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129240.
- [91] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [92] CUI L L, LI Z W, LI Q Q, et al. Cu/CuFe₂O₄ integrated graphite felt as a stable bifunctional cathode for high-performance heterogeneous electro-Fenton oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 127666.
- [93] XIN S S, HUO S Y, XIN Y J, 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.