

磷酸铁钠活化过一硫酸盐降解新污染物

崔嘉昊, 张文豪, 冯江涛, 饶永芳

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对废旧钠电池正极材料 NaFePO_4 (NFP)的资源化利用及水体中药物类新污染物难降解问题,本研究以NFP为非均相催化剂研究其活化过一硫酸盐(PMS)降解不同药物的效能、反应机理及溶液pH值、NFP投加量、PMS浓度对有机物降解的影响,利用复用实验和XRD表征评估催化剂稳定性与失活机制。结果表明:NFP可高效活化PMS降解各类药物,最佳反应条件为pH 4.5、NFP投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS浓度 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;NFP中 Fe^{2+} 活化PMS产生的羟基自由基和硫酸根自由基是降解对乙酰氨基酚、布洛芬、扑米酮以及卡马西平的主导活性物种;在双氯芬酸的去除中,单线态氧和自由基都有重要作用,而环丙沙星的去除了主要依赖单线态氧;NFP具备一定的复用潜力,能够在5次循环中保持60%以上的对乙酰氨基酚(AMP)去除效率,其失活机制主要是由于活性 Fe^{2+} 位点被氧化为 Fe^{3+} 。本研究为将来废旧钠电池资源化利用及新污染物治理提供理论支撑与技术参考。

关键词: 药物;磷酸铁钠;过一硫酸盐;反应机理;反应参数优化

中图分类号: X522 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtubXXXXXX001 **文章编号:** 0253-987X(XXXX)XX-0001-10

The degradation of emerging contaminants by peroxymonosulfate activated with sodium iron phosphate

Cui Jiahao, Zhang Wenhao, Feng Jiangtao, Rao Yongfang

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To achieve resource utilization of spent sodium battery cathode material NaFePO_4 (NFP) and the effective elimination of pharmaceutical emerging contaminants from water, this study employed NFP as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of various pharmaceuticals. The degradation performance, reaction mechanism, and the effects of solution pH, NFP dosage, and PMS concentration on organic removal were systematically investigated. In addition, reusability experiments and X-ray diffraction (XRD) characterization were performed to evaluate the catalyst stability and deactivation mechanism. The findings reveal that NFP can effectively activate PMS to degrade various pharmaceuticals, with the optimal reaction conditions determined as pH 4.5, NFP dosage of $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and PMS concentration of $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) generated via Fe^{2+} -mediated PMS activation in NFP are the dominant reactive species governing the degradation of acetaminophen, ibuprofen, primidone, and carbamazepine. Singlet oxygen and free radicals both play important roles in the removal of diclofenac while singlet oxygen plays the primary role in the removal of ciprofloxacin. NFP

retained over 60% acetaminophen removal efficiency and structural stability after five consecutive reaction cycles. Its deactivation mechanism is primarily attributed to the oxidation of active Fe^{2+} sites to Fe^{3+} . This study provides theoretical insights and technical guidance for the resource recovery of spent SIB cathodes in the future and the remediation of emerging pharmaceutical pollutants in water.

Keywords: Drugs; sodium iron phosphate; peroxymonosulfate; reaction mechanism; optimization of reaction parameters

畜牧业和医学中广泛使用抗生素等药物已导致严重的水污染^[1,2]。我国典型流域水体和沉积物中,共检测出8类49种抗生素^[3]。水体中残留的药物影响水生生物的神经系统以及人体的免疫系统,甚至诱发抗药性基因^[4]。目前污水处理厂中的生物处理技术耗时长且对于药物去除能力较弱^[5]。急需探索高效的处理方法从源头处理制药废水、医疗废水等含有较高浓度药物的废水。

近年来,高级氧化技术已成为处理药物废水等难降解废水的有效方法^[6]。在众多的高级氧化技术中,基于过硫酸盐的高级氧化技术由于高效绿色、操作简单且反应条件温和等优势在新污染物处理领域得到广泛应用^[7],高效活化过硫酸盐是该技术的关键^[8]。

铁基催化剂具有出色的催化活性以及环境友好性等优点,其能够有效活化过硫酸盐实现药物的降解^[9]。近年,电动汽车行业的迅速发展导致对电池的需求激增,其中钠电池具有低温性能好、安全性高、成本潜力大的优点被广泛关注^[10],而磷酸铁钠(NaFePO_4 , NFP)因其较高的理论容量($155 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)而被视为一种有前途的钠离子电池正极材料,也是目前大规模生产及使用的钠离子电池^[11]。钠电池的大规模应用后将会带来大量废旧电池^[12],废旧电池的资源化利用成为了工业难题。NFP含有的二价Fe使其具有活化过硫酸盐的潜力。此外,电池材料中的杂质可能会对PMS活化产生促进作用^[13,14]。虽然可能存在金属浸出的生态风险,但可以通过后续的催化剂改性(如TEOS四乙基正硅酸盐涂层)有效控制杂质中的金属浸出^[14]。因此,利用废旧的NFP电池作为催化剂活化过硫酸盐降解药物废水是能够同时实现废旧电池资源化利用及药物废水无害化的可行性手段。然而,受限于钠离子电池当前的服役周期,真实废旧电池尚未大量产生。有鉴于此,本研究立足于钠电池产业化的时间差,前瞻性地以商售电池级 NaFePO_4 (NFP)材料开展模拟实验,旨在提前探索NFP活化PMS处理含药物废水的可行性并揭示其反应机理,为未来钠电

池大规模退役后“以废治废”技术路径的工程化应用提供理论储备与技术参考。

因此,本研究将调查NFP活化过一硫酸盐(PMS)降解各种新污染物例如抗生素等药物的能力,评估各种反应参数(pH值、温度、PMS浓度、催化剂投加量等)对NFP催化PMS降解有机物的影响,并通过自由基淬灭、分子探针、电子顺磁共振等技术手段对NFP活化过硫酸盐反应机理进行研究。本研究将为废旧钠电池资源化利用和新污染物治理提供理论基础和技术指导。

1 试验方法及研究方案

1.1 实验药品

磷酸铁钠购自上海柏卡化学,纯度为电池级。过一硫酸盐(PMS)、四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、叔丁醇(TBA)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、冰乙酸(CH_3COOH)、磷酸(H_3PO_4)、氢氧化钠(NaOH)以及硫酸(H_2SO_4)均购自国药集团化学试剂有限公司,纯度为分析纯。

分析纯级别的硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、甲基苯基亚砷(PMSO)、甲基苯基砷(PMSO₂)以及色谱纯级别的甲醇(CH_3OH)及乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)购自Sigma-Aldrich公司。双氯芬酸(DCF)、扑米酮(PMD)、布洛芬(IBP)以及卡马西平(CBZ)购自上海阿拉丁生化科技公司,纯度为分析纯。对乙酰氨基酚(AMP)、环丙沙星(CIP)以及1,3-二苯基异苯并呋喃(DPBF)购自上海麦克林生化科技公司,纯度为分析纯。

1.2 磷酸铁钠材料表征及性能测试

1.2.1 催化剂表征

由于本实验采用的NFP为商售材料,在正式使用前通过X射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津公司,Cu靶)和X射线光电子能谱(Axis UltraBld, Kratos)对材料进行表征以确定NFP纯度。采用扫描电子显微镜(SEM, MLA650F, 美国FEI)来观测NFP的表面微观形貌特征;NFP表面元素分布和占比使用X-射线能谱(EDS, XFlash 6I30, 德国布鲁

克)测试。使用 Zeta 电位仪(Zetasizer Nano ZSE,英国)测量 NFP 的零电荷点。利用电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5800)测试 NFP 中的金属含量及反应体系中活性成分的渗出量(校准曲线 $R^2 > 0.999$)。

1.2.2 有机物降解实验

降解实验在水浴加热磁力搅拌器中进行,温度为 25℃。用去离子水(DDW)配置特定浓度的有机物作为反应溶液,最终体积为 100 mL。加入十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)作为缓冲剂,以控制反应过程中的 pH 值。将催化剂(NFP)加入反应溶液中,然后将混合物超声处理 10 分钟。通过加入 PMS 来启动反应。在不同时间采集反应溶液,并通过 0.22 μm 膜过滤作为待测样品。未作特殊说明时,实验的默认条件为初始药物浓度为 0.025

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 PMS 浓度为 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、NFP 添加量为 0.2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应过程中控制 pH 为 4.5,添加 0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为缓冲剂,此外使用 H_2SO_4 及 NaOH 调节反应体系的 pH 值,保证反应过程的 pH 值始终在目标范围内。

1.2.3 药物浓度分析方法

反应后的残留药物通过高效液相色谱法(HPLC)进行定量,高效液相色谱仪包括 Vilite P3100 HPLC 泵、Yilite UV3100 紫外/可见光检测器、RESTEK C18 色谱柱(Pinnacle DB, 250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 微米颗粒大小),以及 Xilite S3100 自动进样器等部分,柱温设定为 30℃。药物的测试条件包括最强紫外吸收波长、流速和流动相在表 1 中展示,进样量为 20 μL 。

表 1 不同有机物的 HPLC 测试条件

Table 1 HPLC Testing conditions for different organic compounds

药物	流动相	流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	波长/ nm
布洛芬 (IBP)	乙腈:水(0.1% 冰醋酸)体积比=70:30	1.2	220
对乙酰氨基酚 (AMP)	甲醇:水体积比=35:65	0.8	243
双氯芬酸 (DCF)	乙腈:水(0.3% 冰醋酸)体积比=70:30	1.0	275
扑米酮 (PMD)	甲醇:水(0.1% 磷酸)体积比=60:40	1.0	218
卡马西平 (CBZ)	乙腈:水体积比=60:40	1.0	210
环丙沙星 (CIP)	乙腈:水(0.03% 磷酸)体积比=13:87	1.5	278

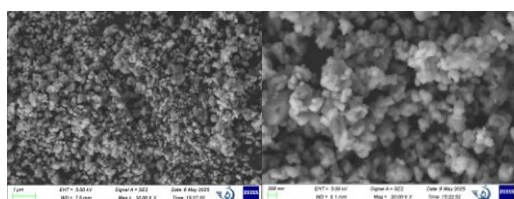
2 结果与讨论

2.1 NFP 结构表征

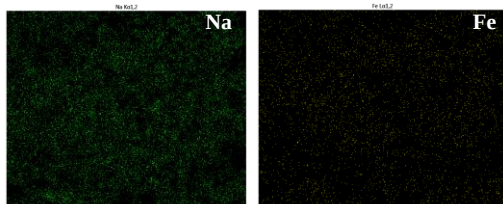
如图 1(a)-(b)的 SEM 结果所示,NFP 的形貌为较为规整的球形颗粒,表面较为光滑,粒径分布较为均匀,粒径在 1 - 3 微米之间。根据图 1(c)、(d)、(e)和(f)中 NFP 的 EDS 能谱图可以观察到材料表面含有 Na、Fe、P、O 等元素,且各元素分布均匀。材料的形貌测试及元素分析结果证实实验所用商用 NFP 符合 NaFePO_4 的特征。

从图 2(a)中 X 射线衍射(XRD)图可以看出,实验采用的商售 NFP 为纯相 NFP,对应的 PDF 卡片为 89-0816,属于斜方晶系。进一步使用 X 射线光

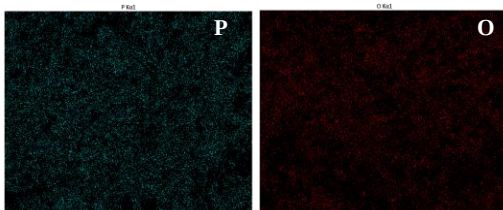
电子能谱仪(XPS)检测 NFP 表面的元素组成和价态。图 2(b)为 XPS 的全谱图,NFP 含有 Fe、P、O、Na 和 C 元素。C 元素的出现是由于 NFP 表面存在吸附的 CO_2 。利用 C 1s 峰的标准峰位置(284.8 eV)对所有元素的峰位置进行了校正。如图 2(c)所示,Fe 元素在结合能为 724.4 eV 和 710.7 eV 时所对应的峰分别为 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2},对应二价铁。在 728.4 eV 和 713.8 eV 还可以观察到对应的 Fe 卫星峰。图 2(c)中 O 元素在 531.0 eV, 532.7 eV 和 535.7 eV 对应的峰分别为晶格氧、氧空位和吸附氧。图 2(d)中 P 元素在 133.4 eV 处对应的峰为 P-O 键的峰,归属于 +5 价磷,这与 NaFePO_4 中的元素价态一致。图 2(e)展示了不同 pH 下 NFP 的 Zeta



(a) SEM图(10000倍)(b)SEM图(20000倍)



(c) EDS图(Na元素)(d)EDS图(Fe元素)



(e) EDS图(P元素)(f)EDS图(O元素)

图1 NFP的SEM及EDS图像

Figure 1 SEM and EDS images of NFP

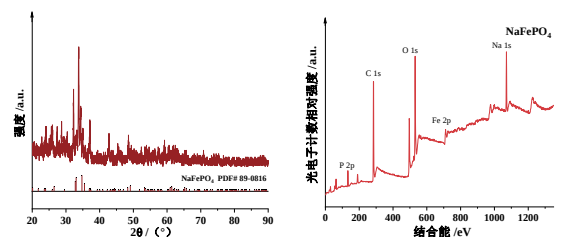
电位, pH 2.6时为NFP的零电荷点。

2.2 NFP活化PMS降解药物

对乙酰氨基酚(AMP)是一种常见药物,已经成为污水处理厂常见的难降解污染物之一^[15]。因此,本文选取AMP作为代表性药物类有机污染物,探究NFP/PMS体系降解有机污染物效能及机理。

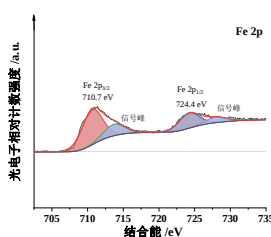
2.2.1 NFP活化PMS降解AMP效能

如图3(a)所示,PMS单独降解AMP时,反应10 min,AMP降解率不到10%;单独NFP吸附AMP量不足5%;而NFP催化PMS降解AMP 10 min,去除率达到95%,证明NFP可有效活化PMS实现对AMP的高效降解。PMS是反应体系中活性物种的来源,本研究考察了PMS浓度对NFP/PMS体系降解AMP的影响。如图3(b)所示,当PMS浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,AMP降解效率仅54%,这是因为低浓度PMS会导致NFP/PMS体系产生的活性物种浓度低,从而降低AMP去除率。随着PMS浓度从 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,AMP的降解率从54%增加到92%,提高PMS浓度会促进活性物种的产生,进而提高污染物的降解效率^[16]。当PMS为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,AMP的降解效果分别为95%和97%,从节约成本的角度分

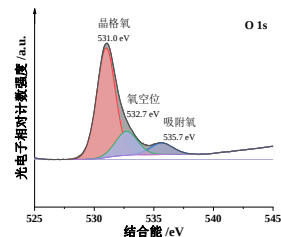


(a) XRD图

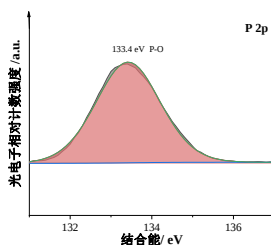
(b) XPS全谱图



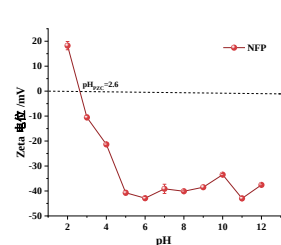
(c) Fe 2p图谱



(d) O 1s图谱



(e) P 2p图谱



(f) NFP的Zeta电位图

图2 NFP的XRD、XPS及Zeta电位图

Figure 2 XRD pattern, XPS spectra and Zeta potential plot of NFP

析, $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PMS浓度为最佳条件。催化剂投加量也是影响PMS活化的重要因素,如图3(c)所示,投加 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NFP,AMP去除率约76%,当NFP投加量升高到 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,AMP去除率升高到95%。随着NFP投加量进一步提升至 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,AMP去除率仅提升至97%,这说明过量催化剂所提供的活性位点在PMS浓度为 0.5 mM 时达到饱和。故本研究选择 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为后续催化剂投加量。

pH会显著影响PMS的活化过程^[17]。本研究探究了pH值对NFP活化PMS降解AMP效能的影响。由图3d可以看出,当pH为9.0时,NFP/PMS体系内AMP降解不到10%;当pH为7.0时,AMP在NFP/PMS体系内的去除率仅为30%。而当pH为4.5和5.5时,该体系中AMP的降解率明显提高,且在pH 4.5条件下AMP去除率最高,反应10 min,可达到95%。随着pH的升高,氧化剂氧化NFP中Fe的难度会显著增高^[18]。此外,碱性条件下,根据图2f,此时NFP表面所带电荷为负电荷,而

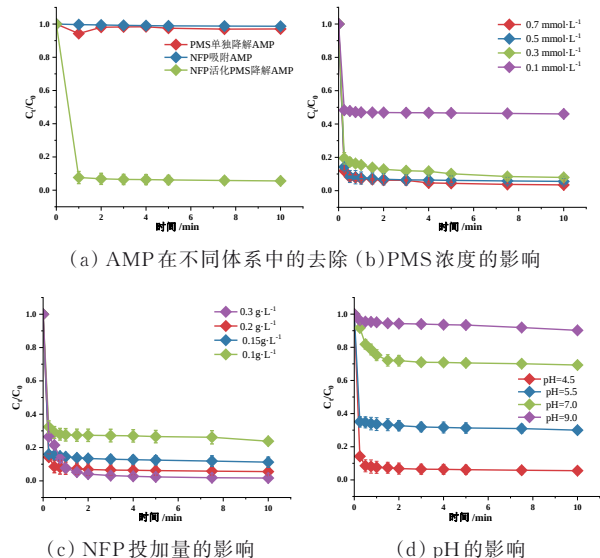


图3 AMP在不同反应条件下的去除

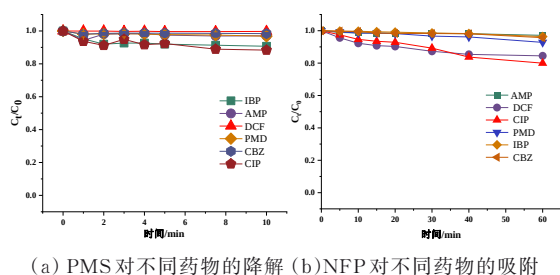
Figure 3 Removal of AMP under different reaction conditions

PMS主要以 SO_5^{2-} 形式存在,这会增加NFP与PMS之间的静电斥力,导致PMS活化速率下降。为了确保最佳AMP去除效果,后续研究选择pH 4.5作为反应条件。

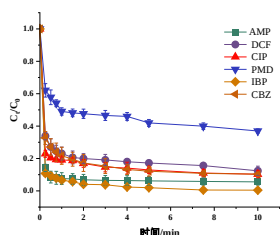
2.2.2 NFP活化PMS降解其他药物

本研究探明最优工艺条件基础上,进一步探究了NFP/PMS体系的普适性。本研究选择双氯芬酸(DCF)、环丙沙星(CIP)、扑米酮(PMD)、布洛芬(IBP)和卡马西平(CBZ)作为目标污染物,测试了NFP/PMS体系对这些药物的降解效能。

如图4(a)和(b)所示,除CIP外,单独PMS对其



(a) PMS对不同药物的降解 (b)NFP对不同药物的吸附



(c) NFP活化PMS对不同药物降解

图4 不同药物的去除

Figure 4 Removal of various drugs

余五种有机物在10 min的去除率均未超过10%,而单独PMS降解CIP 10 min,去除率也仅为12%。此外,NFP对DCF和CIP在10 min内的吸附率分别可达15%和20%,而其余药物的吸附率均未超过10%。这主要归因于DCF与CIP分子中均含有可与Fe位点发生强金属配位作用的羧基(COO^-);其中CIP还可通过吡啶环氮与哌嗪环氮与Fe位点形成多齿螯合,提升了吸附速率与吸附强度。IBP虽同样含有羧基,但分子结构中异丁基带来较大空间位阻,阻碍了羧基与活性位点的有效接触,配位能力较弱,因此吸附效果显著弱于DCF和CIP。如图4(c)所示,NFP活化PMS对IBP的去除率最高,10 min可以达到99%;对AMP、CIP、CBZ和DCF的降解效果次之,反应10 min去除率分别为95%,90%,89%和88%,而PMD降解效果较差,10 min的去除率只能达到63%。不同有机物降解效果的差异可归因于不同分子结构药物与活性物种的反应速率差异^[19]。但总体而言,NFP活化PMS对药物去除具有普适性。

2.2.3 NFP活化PMS反应机理探究

为验证pH=4.5时的AMP快速去除是否为NFP中的铁浸出导致的均相反应,利用ICP测定反应后铁的实际浸出量($7.6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),同时也计算出NFP中Fe的理论全部浸出量($6.4 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。然后用等量的 Fe^{2+} 在pH=4.5条件下活化PMS降解AMP,如图5所示,当体系初始 Fe^{2+} 为 $7.6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6.4 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,10 min对AMP的去除率分别为11%和65%,均未超过0.2 g·L⁻¹的NFP活化PMS对AMP的去除率(95%)。可以排除NFP活化PMS降解AMP均相反应的贡献。NFP优异的催化活性不仅源于其丰富的 Fe^{2+} 活性位点,还与其独特的开放骨架结构和聚阴离子电子调控效应密切相关。NFP具有开放的钠离子扩散晶格通道^[20]。这种三维开放骨架结构可有效降低PMS和污染物分子在固-液界面的扩散阻力,从而缓解非均相催化体系中普遍存在的传质限制^[21]。此外, PO_4^{3-} 聚阴离子基团具有较强的电负性,可通过Fe-O-P的桥接作用调控Fe位点的电子云密度和配位环境^[22],降低 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对的电子转移能垒,加速电子从 Fe^{2+} 向表面吸附的PMS分子的传递,从而快速生成高活性的反应氧物种(ROS)。因此,NFP的高催化活性可归因于开放骨架促进传质、聚阴离子加速电子传递以及丰富 Fe^{2+} 位点提供反应驱动力的三重协同效应。

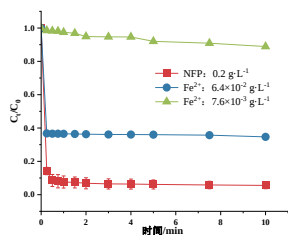


图5 均相反应及非均相反应的对比

Fig. 5 A Comparison of Homogeneous and Heterogeneous Reactions

电子顺磁共振(EPR)常用来检测各类自由基和单线态氧等活性物种。如图6(a)所示,NFP活化PMS体系中存在明显的羟基自由基信号。由于硫酸根自由基极容易转化为羟基自由基,所以EPR未能检测到明显的硫酸根自由基信号。图6(b)表明NFP活化PMS体系中超氧阴离子自由基的信号很弱,基本不存在超氧自由基。图6(c)表明NFP活化PMS体系中单线态氧的信号强于单独的PMS体系,表明体系中可能产生单线态氧。但有机物的降解取决于何种活性物种还有待进一步研究。

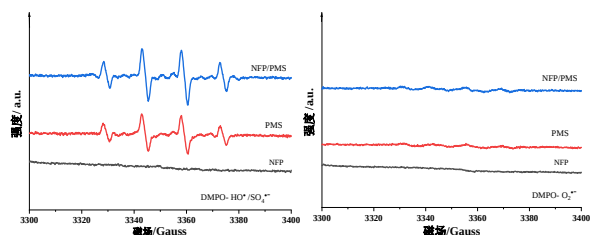
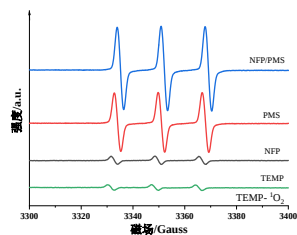
(a) DMPO-SO₄^{•-}/•OH EPR图谱 (b) DMPO-O₂^{•-} EPR图谱(c) TEMP-¹O₂ EPR图谱

图6 不同体系的EPR测试结果

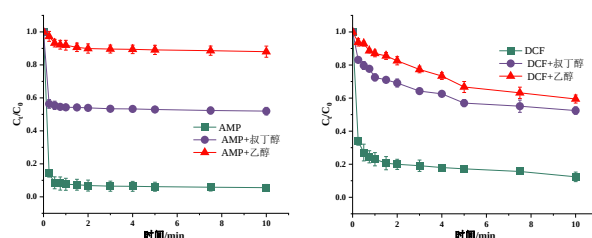
Figure 6 EPR measurement for different systems

为进一步确定NFP/PMS体系中主导有机物降解的活性物种,本研究使用乙醇常为羟基自由基和硫酸根自由基的淬灭剂,叔丁醇作为羟基自由基的淬灭剂进行了自由基淬灭实验。如图7所示,在反应体系中添加250mmol·L⁻¹叔丁醇时,AMP、PMD、DCF、IBP、CBZ和CIP降解速率分别为48%、34%、48%、62%、63%和82%。添加250mmol·L⁻¹乙醇时,AMP、PMD、DCF、IBP和CBZ的降解效率为

12%、9%、41%、28%和8%,而CIP为73%。这说明羟基自由基和硫酸根自由基在AMP、PMD、IBP和CBZ降解过程中起到了主导作用。NFP可通过使PMS键断裂的方式产生羟基/硫酸根自由基,如公式(1)-(3):

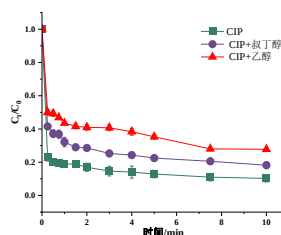
$$\begin{aligned} \text{NaFePO}_4 + \text{HSO}_5^- &\rightarrow \text{FePO}_4 + \bullet\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Na}^+ \dots\dots\dots (1) \\ \text{NaFePO}_4 + \text{HSO}_5^- &\rightarrow \text{FePO}_4 + \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- + \text{Na}^+ \dots\dots\dots (2) \\ \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

此外,DCF的降解虽然受到了乙醇的明显抑制作用,但去除率仍能保持在40%以上。CIP的降解基本没受到叔丁醇和乙醇的抑制,说明除了自由基以外,可能存在其他活性物种。

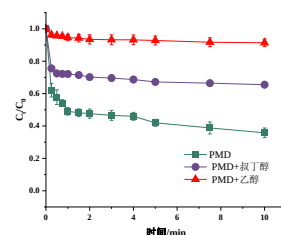


(a) 对AMP降解影响

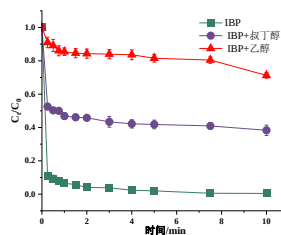
(b) 对DCF降解影响



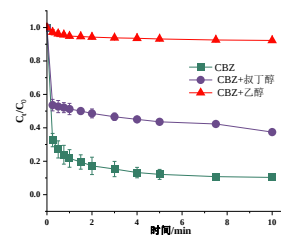
(c) 对CIP降解影响



(d) 对PMD降解影响



(e) 对IBP降解影响



(f) 对CBZ降解影响

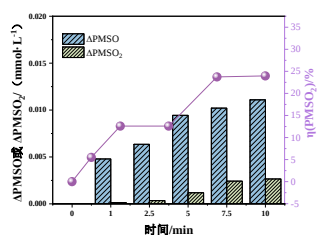
图7 叔丁醇和乙醇对NFP/PMS降解不同药物的影响

Figure 7 Influence of tert-butanol and ethanol on the degradation of different drugs in NFP/PMS system

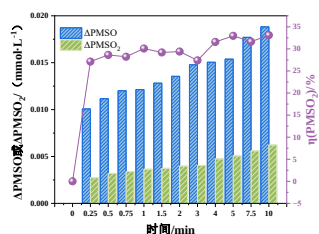
2.2.4 非自由基路径的鉴定

高价铁是铁基材料活化PMS体系中一种常见的非自由基活性物种,可以把PMSO特异性氧化为产物PMSO₂。本研究把0.1mmol·L⁻¹PMSO在NFP/PMS体系中进行降解,通过分析PMSO₂的产率判断该体系中高价铁的生成情况^[23]。如图8(a)

所示,单独 PMS 降解 PMSO 产生 PMSO_2 的浓度在 10 min 最高达到约 $0.0025 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, PMSO_2 转化率最高为 24%。如图 8(b) 所示,在 NFP/PMS 体系中, PMSO_2 的浓度在 10 min 最高达到约 $0.005 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, PMSO_2 转化率稳定在 30%,说明在 NFP/PMS 体系产生的 PMSO_2 主要来自于 PMS 的氧化,证明该体系中产生的高价铁可以忽略不计。



(a) 单独 PMS 降解 PMSO 和 PMSO_2 的转化率



(b) NFP 活化 PMS 降解 PMSO 和 PMSO_2 的转化率

图 8 不同体系中 PMSO 的降解率及 PMSO_2 的生成

Figure 8 Degradation of PMSO and formation of PMSO_2 in different systems

电子转移路径依靠 PMS 在催化剂表面形成配合物 PMS^* 的形式接受污染物的电子从而实现污染物的分解,预先混合催化剂和 PMS 能够增强该路径^[24]。但根据预混实验结果发现,提前混合 NFP 和



之前的研究证实,不同有机物降解的路径差异是由于其分子结构存在差异^[19]。CIP 降解受自由基淬灭剂影响较小,这可能是由于 CIP 的哌嗪环能够被单线态氧特异性攻击^[28]。同样,有研究证实 DCF 的亚氨基易受到单线态氧的选择性攻击生成双氯芬酸-2,5-亚氨基醌^[29];相比之下,IBP、PMD 和 CBZ 缺乏类似的特异性反应基团,难以被非自由基活性物种有效氧化。在乙醇存在下,IBP、PMD 和

PMS 反而抑制了 AMP 的去除,这说明该体系中并不存在电子转移路径(图 9)。

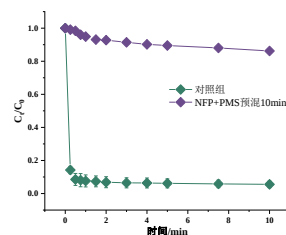
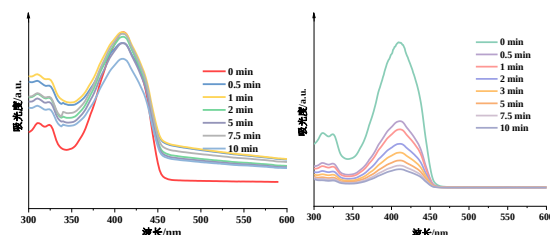


图 9 预混合 NFP+PMS 实验去除 AMP

Figure 9 AMP removal in the pre-mixed NFP/PMS system

单线态氧也是常见的活性物种,1,3-二苯基异苯并呋喃(DPBF)是一种荧光探针,该物质能够特异性结合 ${}^1\text{O}_2$,使 415nm 处的特征吸收峰减弱^[25]。如图 10(a)所示,PMS 单独存在时 DPBF 基本不降解。而根据图 10(b)的结果,NFP 能够活化 PMS 快速去除 DPBF。尽管有研究表明 DPBF 也能与其他 ROS 发生反应^[26],这使得 DPBF 鉴定出的 ${}^1\text{O}_2$ 结果被高估。但排除电子转移与高价金属的贡献后,可以推断 CIP 的去除主要来自于 ${}^1\text{O}_2$ 的氧化,羟基自由基和硫酸根自由基的氧化起次要作用,这也解释了为何 DCF 在乙醇的影响下仍能保持 41% 的去除率。由于体系中不存在超氧自由基,可排除超氧自由基歧化产生单线态氧的路径。此外,NFP 中 Fe 为二价,无法从 PMS 处得到电子从而使 PMS 分解为 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,故而可以排除两个 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 聚合形成 ${}^1\text{O}_2$ 的过程。故单线态氧的产生可能依赖于 NFP 中两个邻近 Fe 位点表面吸附 PMS 分子后形成的两个表面吸附态 O^* 重组的过程^[27],如公式(4)-(7)所示:



(a) 单独 PMS 降解 DPBF (b) NFP 活化 PMS 降解 DPBF

图 10 不同体系中的 DPBF 去除

Figure 10 Degradation of DPBF via different systems

CBZ降解几乎完全被抑制,证实其降解高度依赖自由基。AMP则具有酚羟基位点,能够与 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\cdot\text{OH}$ 发生亲电加成/取代反应从而去除。综上,污染物在NFP/PMS体系中的主导氧化路径由其分子结构决定。

2.2.5 NFP稳定性鉴定

本研究进行了5次NFP活化PMS的循环性能测试。如图11(a)所示,随着循环次数增加,催化性能逐渐衰减,在第五次循环中30 min内仅能去除60%的AMP。但前四次的复用中NFP仍实现了80%的AMP去除率,证明NFP具备作为催化剂活化PMS去除药物类污染物的潜力。为了进一步探究其失活机理,对反应后的催化剂进行了ICP、XRD、SEM和测试,ICP结果如图11(b)所示,使用后NFP中的 Na^+ 几乎完全浸出。根据图11(c)中的XRD结果, Na^+ 浸出后NFP的晶格逐渐转变为 FePO_4 ,而 FePO_4 中的 Fe^{3+} 位点对PMS的活化效果远不如NFP的 Fe^{2+} 位点,从而导致NFP失活。图11(d)中的SEM结果显示反应前后NFP的形貌变化不大,反应后表面出现少量颗粒团聚的现象,这可能影响了复用实验中PMS的活化。

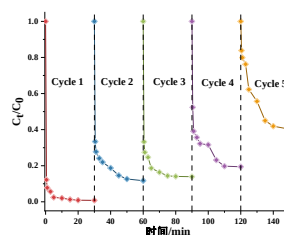
2.2.6 退役钠电池磷酸铁钠正极材料的组分变化及对催化性能及应用的影响

本研究采用的NFP为商业电池级材料,其为NFP的理想状态。然而,如果是退役钠离子电池正极材料的资源化利用,则需考虑其在实际服役过程中的组分演变。已有研究表明, NaFePO_4 在长期循环中可能发生 Na^+ 脱嵌引起的非化学计量相变及Fe价态变化^[30, 31],同时表面可能残留电解液分解产物或SEI膜组分^[32]。这些变化可能影响其活化PMS的性能:一方面, Fe^{2+} 位点的减少或表面覆盖可能降低催化活性;另一方面,循环诱导的晶格缺陷或颗粒纳米化可能暴露更多活性位点以及改善传质效率^[33]。因此,未来研究需系统考察不同老化状态下NFP的物相组成、表面化学状态与催化活性的构效关系,以期真正实现“退役钠电池正极材料→高效催化剂”的资源化升级路径。

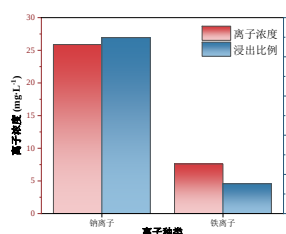
3 结 论

(1)根据反应参数对NFP活化PMS去除AMP的影响结果,NFP/PMS体系的最适反应条件为:pH 4.5,PMS浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,催化剂投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;

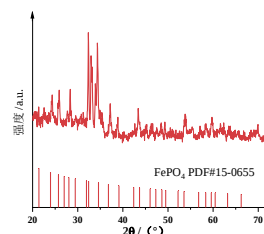
(2)对不同药物的降解实验结果表明NFP/



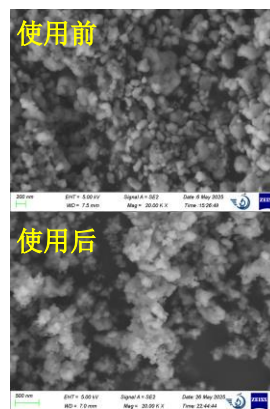
(a) NFP/PMS降解AMP循环实验



(b) 离子浸出结果



(c) 反应后NFP的XRD图



(d) 反应前与反应后NFP的SEM图

图11 NFP的循环复用测试

Figure 11 NFP Cyclic Reuse Test

PMS体系可高效降解多种药物,具备普适性;

(3)根据EPR检测及自由基猝灭实验结果,NFP活化PMS生成的羟基自由基和硫酸根自由基在对乙酰氨基酚、布洛芬、扑米酮以及卡马西平降解中起主导作用;单线态氧与自由基均可氧化降解双氯芬酸,但在环丙沙星降解中单线态氧起主要作用。

(4)根据循环使用实验、XRD及ICP分析结果,NFP在五次循环内保持了60%以上的AMP去除率。由于Na的浸出及Fe的氧化,NFP被氧化为 FePO_4 ,催化性能出现一定程度的衰减。

本研究对钠电池阳极材料NFP活化PMS催化降解药物效能进行了分析,并对工艺条件进行了优化,同时对NFP活化过一硫酸盐降解药物反应机理进行解析,最后分析了NFP的循环复用能力。研究

结果可为NFP的资源化利用和药物类有机物废水处理提供了一定理论参考和技术支持。

参考文献:

- [1] 尹鑫磊,王磊,蔡柏岩. 农田土壤中抗生素对有机磷生物矿化的抑制作用[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(06): 119-32.
- [2] SALAZAR H, MARTINS P M., FERNÁNDEZ D R, et al. Remediation strategies for pharmaceutical contaminants of emerging concern – quo vadis? [J]. Journal of Hazardous materials, 2026, 501: 140858.
- [3] 孔慧敏,赵晓辉,徐琬,等. 我国地下水环境抗生素赋存现状及风险评价[J]. 环境工程, 2023, 41(02): 219-26.
- [4] WRONSKI A R., BROOKS B W. Global occurrence and aquatic hazards of antipsychotics in sewage influents, effluent discharges and surface waters [J]. Environmental Pollution, 2023, 320: 121042.
- [5] ZHOU J. L., ZHANG Z. L., BANKS E., et al. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water [J]. Journal of Hazardous materials, 2009, 166 (2) : 655-61.
- [6] HOU Jun, WANG Kemeng, YANG Zijun, et al. Carbon-based catalytic membranes for the removal of organic pollutants from water using persulfate advanced oxidation technology: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 72: 107466.
- [7] WU Shaohua, ZHAO Yijuan, SUN Rongrong, et al. Chemistry, generation and regulation of reactive species in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 515: 163588.
- [8] PAN Tong, LI Beile, ZHOU Mingzhu, et al. Nanoconfined Catalysts for Persulfate-Based Fenton-Like Oxidation: Mechanisms, Selectivity, and Environmental Applications [J]. Small, 2025, 21(36): 2506005.
- [9] HOU Kunjie, PI Zhoujie, YAO Fubing, et al. A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127078.
- [10] DONG Yulian, XU Changfan, ZHAO Huaping, et al. Interface Engineering Strategies for Realizing Anode-Free Sodium Batteries: A Review [J]. Advanced Energy Materials, 2026, 16(8): 2500407.
- [11] MATHIALAGAN K, RAJA R, SHIN D, et al. Research progress in sodium-iron-phosphate-based cathode materials for cost-effective sodium-ion batteries: Crystal structure, preparation, challenges, strategies, and developments [J]. Progress in Materials Science, 2025, 151: 101425.
- [12] 潘文涛,余新玲,杨续来,等. 钠离子电池正极材料磷酸铁钠的研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(07): 153-61.
- [13] LIANG Jianxing, LI Kan, SHI Feng, et al. Constructing High-Performance Cobalt-Based Environmental Catalysts from Spent Lithium-Ion Batteries: Unveiling Overlooked Roles of Copper and Aluminum from Current Collectors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63 (32) : e202407870.
- [14] KOWALKIŃSKA M, HUPKA Ł, OSTROWSKI A, et al. Valorization of size-fractionated black mass from spent lithium-ion batteries for catalytic peroxymonosulfate activation [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2026, 48: e02085.
- [15] 毕祥,仇钰豪,李欣颖,等. TiO_2 /聚苯胺复合光电阳极的制备及降解对乙酰氨基酚溶液性能研究[J]. 化学与粘合, 2025, 47(06): 635-9+65.
- [16] ZHANG Chi, WANG Yongjie, TAO Ying, et al. Ultrahigh Peroxymonosulfate Utilization Over a Single-Atom Iron-N-C Catalyst for Efficient Fenton-Like Chemistry via Surface-Bound Reactive Complexes [J]. Small, 2025, 21(23): 2501267.
- [17] ZHANG Yuanyuan, HAO Jingchen, WANG Zhenyu, et al. Cu-doped ZnFe_2O_4 activating peroxymonosulfate for the degradation of organic contaminants: Reaction kinetics, molecular structure- and pH-dependent reaction mechanisms [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, 383: 126039.
- [18] LI Yongjian, DONG Liping, SHI Pei, et al. Selective recovery of lithium from lithium iron phosphate [J]. Journal of Power Sources, 2024, 598: 234158.
- [19] ZHANG Yuanyuan, CUI Miaoying, CUI Jiahao, et al. Identification of reactive species and functional groups determining the selective oxidation of organic contaminants in Bismuth ferrate/peroxymonosulfate system [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 376: 125447.
- [20] ZHU Xiaobo, MOCHIKU T, FUJII H, et al. A new sodium iron phosphate as a stable high-rate cathode material for sodium ion batteries [J]. Nano Research, 2018, 11(12): 6197-205.
- [21] ZOU Zheyi, MA Nan, WANG Aiping, et al. Relationships Between Na^+ Distribution, Concerted

- Migration, and Diffusion Properties in Rhombohedral NASICON [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (30): 2001486.
- [22] THANASUWANNAKUL N, YANG C, PRAPAMONTON P, et al. Insight into the oxygen evolution reaction mechanism catalyzed by phosphate-substituted FeCo_2O_4 nanosheets: proton-coupled electron transfer assisted adsorbate evolution mechanism investigated by in situ NAP-XPS [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13 (36): 29900-10.
- [23] 李杰. 单原子铁基催化剂的制备及其活化过硫酸盐降解卡马西平的性能研究 [D]; 北京化工大学, 2023.
- [24] YANG Liu, YANG Hongyong, HUANG Zhenrong, et al. Synergy of free radicals and ETP enables enhanced Fenton-like degradation of carbamazepine by CQDs modified CoFe_2O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 530: 173249.
- [25] ZHANG Huiping, YI Qian, GUAN Xinyu, et al. Metal-Organic Frameworks Enable Spontaneous Singlet Oxygen Generation Without Light Irradiation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(27): e202507349.
- [26] ENTRADAS T, WALDRON S, VOLK M. The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2020, 204: 111787.
- [27] WANG Yichuan, ZHENG Jianfeng, ZHOU Tianlin, et al. Confinement-Modulated Singlet-Oxygen Nanoreactors for Water Decontamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(12): 6341-51.
- [28] NIDHEESH P V, BOCZKAJ G, GANIYU S O., et al. Generation, properties, and applications of singlet oxygen for wastewater treatment: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2025, 23 (1): 195-240.
- [29] BI Qiang, ZHANG Yumiao, ZHANG Cai, et al. Precise control of cobalt active site size to switch ROS pathways: Millimeter-scale carbon beads derived from dual MOFs for targeted degradation of drug pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, 383: 126046.
- [30] GAUBICHER J., BOUCHER F., MOREAU P., et al. Abnormal operando structural behavior of sodium battery material: Influence of dynamic on phase diagram of Na_xFePO_4 [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 38: 104-6.
- [31] XIAO Jingchao, CHEN Zhihao, SI Juntao, et al. Identifying the β -to- α phase transition during the long cycling process in $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103781.
- [32] FANG Zhengkeng, FENG Qiru, DING Sizhong, et al. Iron-Based phosphate cathode materials for sodium-ion batteries: advances, challenges, and future perspectives [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, 319: 118349.
- [33] MENG Xianghao, TIAN Weiya, WANG Xiaoling, et al. Recycling of spent LiFePO_4 batteries with an acid-free process to high-rate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7\text{@C}$ cathodes for sodium-ion storage [J]. *Green Chemistry*, 2026, 28 (26): 11147-61.