DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.051
开放科学(资源服务)标识码OSID:

碳纤维锚定铁锰双金属电催化剂构筑及噻虫嗪高效降解机制

冯尧[1],邱金丽[2],卢慧芳[1],刘福强[1]
(1. 南京大学 环境学院,南京 210023; 2. 南京师范大学 环境学院,南京 210023)

摘　要:双金属电催化剂能发挥协同作用,高效催化降解新烟碱类杀虫剂,但其应用受限于金属纳米颗粒团聚导致的活性位点减少。利用静电纺丝将金属物种锚定于纳米纤维,进一步通过热处理实现金属氧化物与碳纤维的原位紧密结合,成功构建碳纤维锚定铁锰双金属电催化剂(FM@N-CNF),其中金属氧化物平均粒径仅6 nm。电化学表征测试结果证实FM@N-CNF具有优于单金属的电化学活性表面积和电子传输能力。以FM@N-CNF为阴极材料,在−0.5 V vs. SCE电压下,90 min内可完全降解噻虫嗪,10次循环降解率均高于80%。在污染物浓度为5~100 mg/L、pH值为3~11和常规无机盐共存条件下,FM@N-CNF具有良好耐受性。淬灭实验及电子顺磁共振波谱结果均表明其主要活性氧物种为$^1O_2$。液相色谱-质谱联用分析表明,噻虫嗪降解过程主要包括羧基化和羰基化反应。

关键词:双金属氧化物;静电纺丝;电催化;噻虫嗪;单线态氧
中图分类号:X703.5　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**2096-6717(2026)04-0220-12

Construction of carbon fiber-anchored ferromanganese bimetallic electrocatalyst and efficient degradation mechanism of thiamethoxam

FENG Yao[1], QIU Jinli[2], CHAN Huifang[1], LIU Fuqiang[1]
(1. School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China; 2.School of the Environment, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: Bimetallic electrocatalysts have been shown to exhibit synergistic effects, facilitating the efficient catalysis of neonicotinoid pesticides degradation. However, their application is constrained by diminished active sites arising from the aggregation of metal nanoparticles. By anchoring metallic species onto nanofibres through electrospinning and achieving the in-situ integration of metal oxides with carbon fibres via thermal treatment, we successfully constructed a carbon fiber-anchored ferromanganese bimetallic electrocatalyst (FM@N-CNF), featuring uniformly dispersed metal oxides with an average particle size of 6 nm. Electrochemical

收稿日期:2025-02-19
基金项目:太湖水污染治理专项资金(第十期)(TH2016202)
作者简介:冯尧(2000-),女,主要从事电催化水处理技术研究,E-mail:fengyaoWIND@163.com。
刘福强(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:lfq@nju.edu.cn。
Received: 2025-02-19
Foundation item: Taihu Lake Water Pollution Treatment Special Funds (Tenth Phase) (No. TH2016202)
Author brief: FENG Yao (2000-), main research interest: electrocatalytic water treatment technology, E-mail: fengyaoWIND@163.com.
LIU Fuqiang (corresponding author), professor, doctorial supervisor, E-mail: lfq@nju.edu.cn.

characterisation confirmed that FM@N-CNF exhibited a superior electrochemically active surface area and electron transfer capability compared with monometallic catalysts. When employed as a cathode material at −0.5 V vs. SCE, FM@N-CNF achieved complete degradation of thiamethoxam within 90 minutes and maintained degradation rates above 80% over 10 consecutive cycles. The catalyst demonstrated favorable tolerance under the conditions of pollutant concentrations ranging from 5～100 mg/L, pH values of 3～11, and the coexistence of common inorganic salts. Quenching experiments in combination with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy consistently identified singlet oxygen ($^1O_2$) as the predominant reactive oxygen species. Liquid chromatography-mass spectrometry analysis revealed that the degradation pathway of thiamethoxam primarily involves carboxylation and carbonylation reactions.

Keywords: bimetallic oxides; electrospinning; electrocatalysis; thiamethoxam; singlet oxygen

新烟碱类杀虫剂通过选择性作用于昆虫中枢神经系统,广泛应用于城市绿化及农业系统[1-3]。噻虫嗪作为第二代新烟碱类杀虫剂,具有高水溶性和持久性,对水生态环境构成潜在威胁。采用传统生化法处理水中新烟碱类杀虫剂的降解速率与转化率不佳,物理吸附法仅转换污染物的存在形式,容易对环境造成二次污染[4-5]。高级氧化法通过化学反应使污染物被降解为低毒中间产物甚至矿化,为水中新烟碱类杀虫剂降解提供了有效途径[6]。

凭借高效、清洁以及操作简便等优势,电催化水处理技术在水中新烟碱类杀虫剂净化领域展现出显著应用潜力[7-9]。Meijide 等[10]构建碳毡阴极-掺硼金刚石阳极体系,在 300 mA 电流下 15 min 内完全降解了噻虫嗪(pH=2.8),但由于投加了 0.2 mmol/L 的 Fe^{2+},体系无法适用碱性环境。Yao 等[9]采用三维多孔 PbO_2-CeO_2 电极在 90 min 内完全降解了噻虫嗪,单次反应 Pb^{2+} 浸出量达 0.68 mg/L,存在重金属污染风险。过渡金属-碳复合电催化剂通过可控组装策略实现了高活性金属物种与碳基载体的灵活调配,有望提升反应活性和环境耐受性[11-12]。Guo 等[13]构建了 MnO_x-in-CNT 流通式阴极,限域效应能有效保护 MnO_x 位点,但后掺杂制备策略易引发金属不可控团聚,制约其本征催化活性。Zhao 等[14]通过 ZIF-8 前驱体制备单原子 FeCuSA-NPC 作为阴极,降解对氯苯酚的反应动力学常数(k值)达 5.4 h^{-1},但由于其金属载量受限,活性位点的动态失活对降解性能影响较大。因此,开发兼具高活性和高稳定性的过渡金属-碳复合电催化剂已成为提升电催化污染物降解应用效能的关键突破方向。

碳纤维因优异的化学稳定性和导电性被认为是酶和催化剂的高效载体[15]。笔者采用铁锰双金属离子盐与聚丙烯腈纺丝液共混策略,通过静电纺丝-原位碳化耦合技术实现金属一步掺杂,成功构筑了氮掺杂碳纤维锚定铁锰双金属电催化剂(FM@N-CNF)。碳纤维的限域锚定效应策略能有效保障金属纳米颗粒分散度,增强金属与碳基底的结合力,从而提升 FM@N-CNF 的活性与稳定性。将 FM@N-CNF 作为气体扩散电极的阴极,可有效活化 O_2,高效降解噻虫嗪。

1　材料与方法

1.1　实验材料与仪器

实验材料:聚丙烯腈(PAN,重均分子量 150 000)、乙酸铁、乙酸锰、无水硫酸钠、噻虫嗪、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)和甲基苯基砜(PMSO)为分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、苯甲酸、乙腈、磷酸二氢钾、超氧化物歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT)均为色谱级,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、甲醇(MeOH)和无水乙醇为色谱级,购自南京化学试剂股份有限公司;Nafion(DUPONT D520,5%)购自苏州晟尔诺科技有限公司。

实验仪器:高效液相色谱仪(LC-2040C),日本岛津公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 8000)、透射电子显微镜(Talos F200S)、X 射线光电子能谱仪(K-Alpha),美国赛默飞世尔科技公司;电化学工作站(CHI760E),上海辰华仪器有限公司;全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP 2460),麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司;X 射线衍射分析(MiniFlex600),日本理学公司;电子自旋共振谱仪(EMX-10/12),德国布鲁克公司;液相色谱-质谱仪(1290Uplc-Qtof6550),安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2　实验方案与测试方法

1.2.1　材料制备

如图 1 所示,将 0.4 g 乙酸铁、0.4 g 乙酸锰溶解于 8.5 g DMF 中,加入 1.4 g PAN,搅拌至完全溶解

后,移入注射器,在高压电场下,溶剂迅速挥发,聚丙烯腈固化为长纤维并锚定双金属物种,制得纤维原丝(静电纺丝参数设置为:电压20 kV,纺丝液流速1.0 mL/min;纺丝针尖到滚筒的距离为15 cm,滚筒转速为800 r/min)。在空气气氛下将纤维原丝以2 ℃/min的速率升温至250 ℃,保温1.5 h进行预氧化处理。在氩气气氛下将预氧化后的棕黑色纤维以5 ℃/min的速率升温至800 ℃并保温2 h,得到碳纤维锚定铁锰双金属电催化剂(FM@N-CNF)。其他条件相同,制备过程不投加铁盐和锰盐,所得产物记为N-CNF;不投加锰盐,所得产物记为Fe@N-CNF;不投加铁盐,所得产物记为Mn@N-CNF。

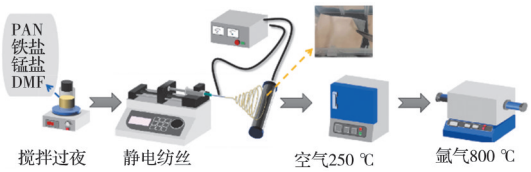


图1 电催化剂的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of electrocatalyst preparation

制备工作电极:将油墨(6 mg上述制得材料,6 μL Nafion,100 μL纯水和400 μL无水乙醇)滴涂于直径约2.8 cm的疏水碳布上(台湾碳能科技有限公司),常温干燥,制得负载电催化剂的工作电极。

1.2.2 降解性能测试

污染物降解实验:采用气体扩散反应器,将制得的工作电极作为三电极体系阴极。反应过程中持续通入O_2,从未负载催化剂的一侧流过,流速设置为10 mL/min。以0.05 mol/L Na_2SO_4溶液作为电解液,10 mg/L噻虫嗪作为污染物,反应体系为15 mL,反应温度为室温,不进行搅拌操作。溶液pH值通过NaOH和H_2SO_4进行调节,如果没有特别说明,实验使用初始pH值。设置恒定电压为−0.5 V vs. SCE,间隔取0.2 mL样品于1 mL甲醇溶液中淬灭。将所取样品经0.22 μm微孔膜过滤器过滤,采用高效液相色谱分析噻虫嗪浓度。

淬灭实验:向反应初始溶液中投加定量淬灭剂并分散均匀。其中,以MeOH/TBA、FFA、SOD、CAT、PMSO分别作为·OH、$^1O_2$、$\cdot O_2^-$、H_2O_2、高价金属氧物种的淬灭剂。

1.2.3 电化学表征测试

将4 mg催化剂超声分散在15 μL Nafion和800 μL无水乙醇中;用氧化铝在麂皮上打磨玻碳电极至光滑;取10 μL分散液滴加到玻碳电极导电层上,自然风干。以负载催化剂的玻碳电极为工作电极,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,在N_2或O_2饱和的0.05 mol/L Na_2SO_4电解液中,采用电化学工作站进行测试。

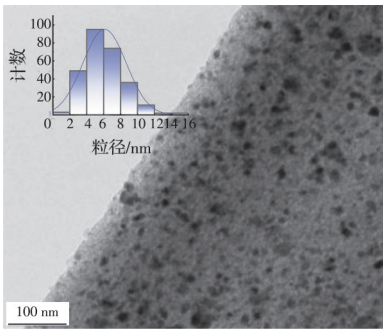
为比较不同催化剂的电化学活性表面积(ECSA),在N_2饱和下,选择非法拉第区间(0~−0.1 V vs. SCE)并在不同扫描速度下(5~50 mV/s)进行循环伏安测试,以确定双层电容(C_{dl});在开路电压和N_2饱和条件下,采用100 kHz至0.1 Hz测试频率范围进行电化学阻抗测试(EIS);在O_2饱和的电解质溶液中,使用旋转圆盘电极测试转速1 600 r/min下0~0.7 V vs. RHE区间范围的线性扫描伏安测试(LSV)曲线,确定二电子氧还原反应($2e^-$ ORR)选择性。

2 实验结果与讨论

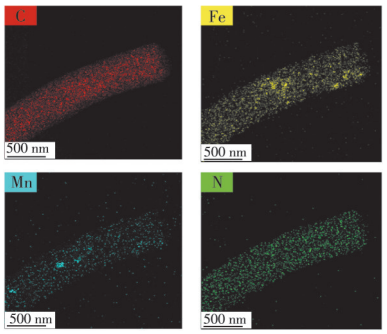
2.1 材料表征

2.1.1 微观形貌

为明确碳基底锚定和金属受限生长模式对减少金属团聚的作用,测试FM@N-CNF的透射电镜图(TEM)见图2。图2(a)显示,大量金属氧化物纳米颗粒(平均粒径约6 nm)分布在FM@N-CNF碳纤维基底上。从能量色散X射线谱图(图2(b))中可以看出,Fe和Mn元素在整个碳基底上均有分布,结合TEM可知FM@N-CNF双金属在高载量下的高度分散特性。这归因于二者在元素周期表中位



(a) FM@N-CNF的TEM与纳米颗粒粒径计数图



(b) FM@N-CNF的能量色散X射线谱图

图2 FM@N-CNF的微观结构图

Fig. 2 Microstructure diagram of FM@N-CNF

置相邻且原子半径相近，在氧化物形成过程中更容易互相稳定，从而降低尺寸[16]。FM@N-CNF 的 N 元素来源于 PAN 前体。研究表明，O_2 的侧向吸附易导致生成 H_2O 路径，降低 $^1O_2$ 生成的选择性；而 N-M-O（M 代表过渡金属）位点与 O_2 的“端接”吸附构型可促进•OOH 中间体的形成[17]。通过 N_2 吸附-解吸法测试 FM@N-CNF 的比表面积和孔隙结构，如图 3 所示。N-CNF 平均孔径为 9.44 nm，FM@N-CNF 平均孔径则减小至 4.78 nm，呈现出典型介孔结构特征。N-CNF 孔体积为 0.019 cm^3/g，远小于 FM@N-CNF（0.21 cm^3/g）。此外，双金属掺杂后，FM@N-CNF 的 BET 比表面积从 203.11 cm^2/g 增加至 350.99 cm^2/g，归因于金属氧化物生长过程中体积膨胀带来的部分孔隙。FM@N-CNF 较大的比表面积和孔体积为 O_2 和噻虫嗪的传输和反应提供了充足空间[18]。

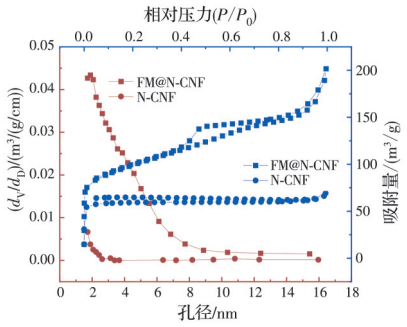


图 3　FM@N-CNF 的孔径分布和 N_2 吸附解吸曲线

Fig. 3　Pore size distribution and N_2 adsorption-desorption profiles of FM@N-CNF

2.1.2　组分表征

采用 X 射线衍射分析（XRD）测试来揭示 FM@N-CNF 在高温处理过程中的复杂相变行为。如图 4 所示，不同煅烧温度下，制备的 FM@N-CNF 均在 2θ=26°处出现一个宽峰，对应于碳纤维（002）晶面，该晶面层间距为 3.4 Å[19]。35.5°和 40.4°处的特征峰分别归属于 Fe_3O_4 和 MnO，表明金属氧化物成功嵌入了碳基体中[20-21]。当碳化温度为 600 ℃时，FM@N-CNF 中铁氧化物主要以在预氧化阶段形成的 Fe_3O_4 形式存在。当煅烧温度超过 700 ℃时，生成了部分 Fe_3C。当温度超过 800 ℃时，通过 XPS 可观察到 FM@N-CNF 具有 Fe—C 键的特征峰（图 4），表明部分铁与碳基底通过金属-碳共价键形成强界面结合，Fe_3C 的存在加强了碳基体与金属物种的电子传输作用[22]。同时，PAN 预氧化纤维中直链分子和环状分子进一步发生交联、环化和缩合反应，伴随 CO 和 H_2 等还原性气体释放。这些气体在高温下对生成锰氧物种起到关键作用[23]。

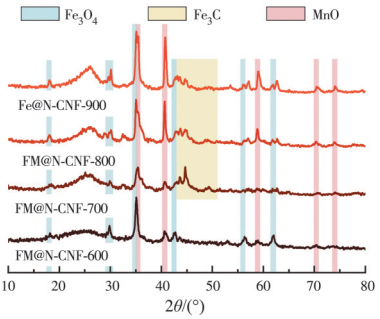


图 4　不同温度煅烧材料的 XRD 光谱图

Fig. 4　XRD spectra of materials calcined at different temperatures

通过 X 射线光电子能谱（XPS）分析确定 FM@N-CNF 中元素化学组成及价态，结果见表 1。由 XPS 总谱可以确定 Fe 在 FM@N-CNF 中的占比约 4.1%，Mn 占比约 3.5%，二者最终的含量占比与投加比例接近。对氮物种进一步分析可得，N-CNF 吡咯氮与吡啶氮比值约 0.85。相比之下，Fe@N-CNF、Mn@N-CNF 和 FM@N-CNF 的比值分别增加至 2.35、2.40 和 2.20，表明吡咯氮在金属氧化物稳定过程中发挥了重要作用。此外，热解过程中生成了氧空位（O_V）。Mn@N-CNF 和 FM@N-CNF 中 O_V 的占比分别为 44% 和 45%，而 Fe@N-CNF 中 O_V 的占比仅 25%，可见，O_V 的生成与 MnO 密切相关。

表 1　材料的 XPS 分析结果

Table1　XPS analysis results of materials

材料	金属价态	吡咯氮/吡啶氮	O_V 占比/%
N-CNF		0.85	16
Fe@N-CNF	Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)	2.35	25
Mn@N-CNF	Mn(Ⅱ)	2.40	44
FM@N-CNF	Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)	2.20	45

在 FM@N-CNF 的 Fe $2p_{3/2}$ 精细谱中（图 5），结合能为 710.22、711.34 eV 处的峰分别对应 Fe(Ⅱ) 和 Fe(Ⅲ)，707.41 eV 处的特征峰则对应 Fe-C 键[22]。Mn $2p_{3/2}$ 精细谱中，641.50 eV 处的峰归因于 Mn(Ⅱ)[24]。FM@N-CNF 在 642.9 eV 处的峰归因于 Mn(Ⅲ)，XRD 中并未出现 Mn_2O_3 的峰值，可能是因为其含量不高且结晶度低。Fe_3C 仅在 FM@N-CNF 中出现，而 Fe@N-CNF 中没有，这归因于 Mn 推动 Fe 与周围的碳基质结合，促进了 Fe_3C 的形成[25]。值得注意的是，Fe@N-CNF 中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)峰的结合能相较 FM@N-CNF 更大，分别为 710.78、712.68 eV，表明在 FM@N-CNF 中由于 Mn 的掺杂使 Fe 2p 结合能负移。故可推断 FM@N-CNF 发生了电子结构

优化,双金属复合使得Fe的d带中心下移[26],有效降低对•OOH*的过度吸附,促进其脱附为$^1O_2$[27]。

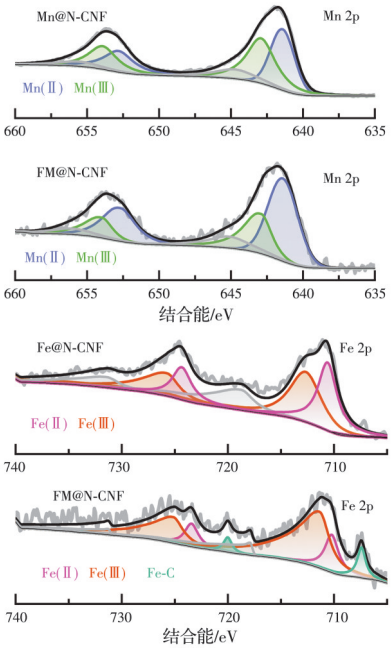


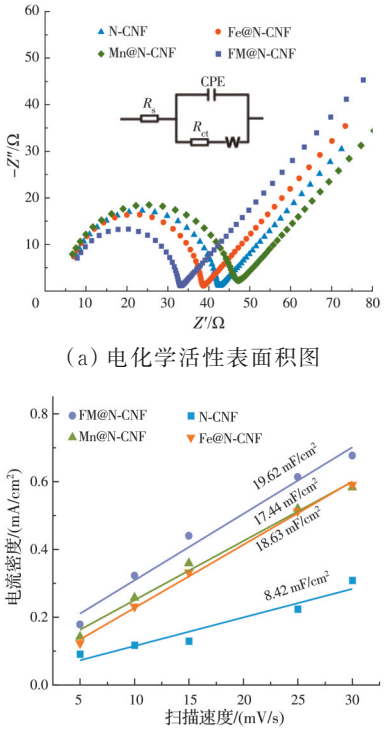
图5 材料的XPS精细谱图

Fig. 5 XPS fine spectra of materials

2.2 电化学性能

电催化本征活性由ECSA和电荷转移电阻(R_{ct})表征[28]。如图6(a)所示,将扫描速度与电流密度线性拟合,其斜率即为C_{dl}。由C_{dl}与ECSA的相关关系可知,N-CNF的ECSA最低,而FM@N-CNF因双金属协同效应具有最高的ECSA,证实了金属掺杂可有效提升活性[29]。EIS谱图中,高频区半圆直径反映R_{ct}的大小[30]。如图6(b)所示,N-CNF、Fe@N-CNF、Mn@N-CNF和FM@N-CNF的拟合R_{ct}分别为36.84、32.76、41.91、26.6 Ω。FM@N-CNF和Fe@N-CNF的电荷转移电阻均低于N-CNF,这归因于Fe物种(Fe_3O_4和少量Fe_3C)加速了电子传输。锰掺杂导致R_{ct}升高,可能与MnO生成伴随的O_V及孔隙结构相关。

在阴极电催化系统中,多数研究聚焦$2e^-$ ORR生成H_2O_2,H_2O_2被进一步活化产生·OH[31-32]。采用旋转环盘电极在1 600 r/min转速下测试了LSV曲线,以验证FM@N-CNF的H_2O_2生成能力[33]。如图6(c)所示,Mn@N-CNF的H_2O_2选择性最高,在−0.45 V vs. SCE条件下达39.4%,较N-CNF有所提升。然而,Fe@N-CNF和FM@N-CNF的H_2O_2选择性较低,在同电位下仅约10%。这种低选择性表明,FM@N-CNF难以通过$2e^-$ ORR生成H_2O_2。因此,FM@N-CNF在电催化阴极反应中产生的活性氧物种不依赖于H_2O_2,存在其他活化O_2的反应路径。



(a) 电化学活性表面积图

(b) 电化学阻抗图

(c) 产H_2O_2的选择性

图6 材料的电化学性能

Fig. 6 Electrocatalytic properties of materials

2.3 降解性能及其影响因素

2.3.1 FM@N-CNF的降解性能

双金属协同效应通过对照实验验证(图7),空白碳布对噻虫嗪的降解贡献可忽略(k=0.004 min^{-1})。N-CNF的k值为0.013 min^{-1},而单金属掺杂Fe@N-CNF和Mn@N-CNF的k值分别提升至0.019、0.020 min^{-1}。双金属掺杂的FM@N-CNF表现出显著性能提升,k值达0.049 min^{-1},约为纯碳纤维的3.8倍。通过测试FM@N-CNF在不同时间的TOC降解率来明确结构性转化与矿化程度。在反应最初45 min内,TOC去除率仅10.2%,表明该阶段主要发生目标物的结构性转化;至120 min时矿化率为33.2%(图8)。

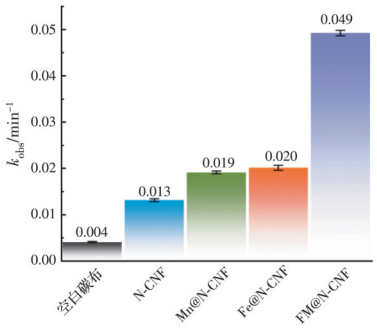


图 7　FM@N-CNF 双金属协同促进噻虫嗪降解

Fig. 7　Bimetallic synergistic of FM@N-CNF for promoting thiamethoxam degradation

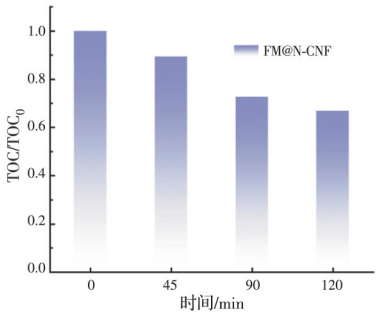
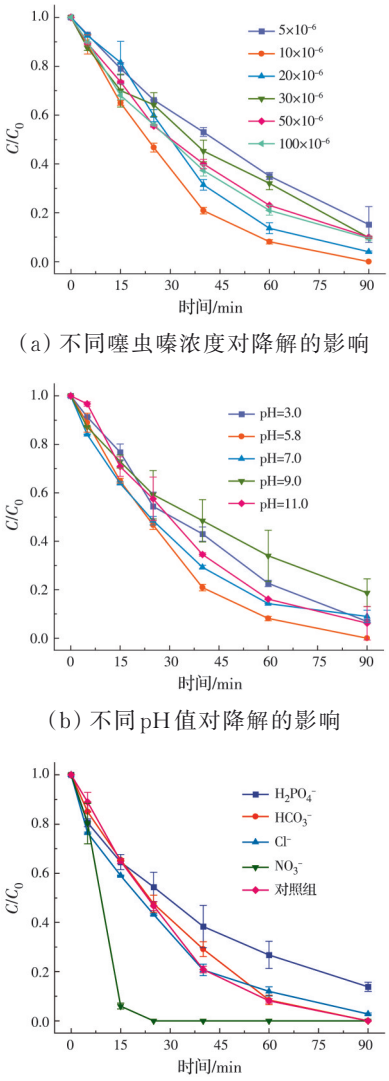


图 8　FM@N-CNF 降解噻虫嗪不同时间的 TOC 降解率

Fig. 8　TOC degradation rate of thiamethoxam by FM@N-CNF at different times

2.3.2　噻虫嗪降解的影响因素

以噻虫嗪为代表的新烟碱类农药废水通常具有高浓度、高盐度和强碱性等特点[34]。鉴于此，对 FM@N-CNF 催化活性与污染物初始浓度、pH 值变化以及盐分共存条件的关系进行验证。如图 9(a)所示，由于过低浓度的不利扩散与过高浓度的活性位点竞争作用，FM@N-CNF 对 10 mg/L 的噻虫嗪降解速率最高。噻虫嗪初始浓度在 5～100 mg/L 范围内，FM@N-CNF 对其降解率稳定在 85% 以上，表明 FM@N-CNF 能针对不同浓度的噻虫嗪进行有效降解。与此类似，FM@N-CNF 在不同 pH 值条件下均展现出卓越的催化活性，即使在强碱性条件(pH 值为 11)下，对噻虫嗪的降解率仍达到 93.8%(图 9(b))。常规无机盐(HCO_3^-、Cl^-、NO_3^-和$H_2PO_4^-$)对噻虫嗪降解性能的影响如图 9(c)所示，在加入 100 mmol/L 的 HCO_3^-后，噻虫嗪降解基本不受影响；加入 Cl^-后，噻虫嗪的降解率较对照组仅降低了 2.8%。而当相同浓度 $H_2PO_4^-$共存时，噻虫嗪的降解率略有降低，约 86.2%，这可能归因于 $H_2PO_4^-$竞争吸附于活性位点或其在材料表面形成的钝化层[35]。NO_3^-共存对降解噻虫嗪表现出显著促进作用，这可能与硝酸盐还原反应中间产物的促进效应有关[36]。综上，FM@N-CNF 适用于复杂水环境中噻虫嗪的高效降解。



(a) 不同噻虫嗪浓度对降解的影响

(b) 不同 pH 值对降解的影响

(c) 常规无机盐对降解的影响

图 9　FM@N-CNF 降解噻虫嗪的影响因素探究

Fig. 9　Investigation of factors affecting thiamethoxam degradation by FM@N-CNF

2.4　反应机理

2.4.1　FM@N-CNF 对 O_2 的吸附能力

通过氧程序升温脱附监测材料表面吸附 O_2 随温度变化的脱附行为。如图 10 所示，在 100～200 ℃，N-CNF 出现了一个较弱的脱附峰，这主要归因于 O_2 在碳材料表面的物理吸附，此类吸附结合能较低，仅能提供有限的 O_2 储存能力；而 FM@N-CNF 在中低温区(200～350 ℃)表现出明显脱附峰，代表 Fe/Mn 的 d 轨道电子与 O_2 分子的 π 轨道相互作用形成的化学吸附态，其结合能远高于物理吸附。进一步，在中高温区(350～550 ℃)，FM@N-CNF 仍存在一个明显的脱附峰，归因于 O_2 在缺陷位点上的解离吸附。这种强吸附能力为电催化过程中 O_2 活化提供了稳定的基础。

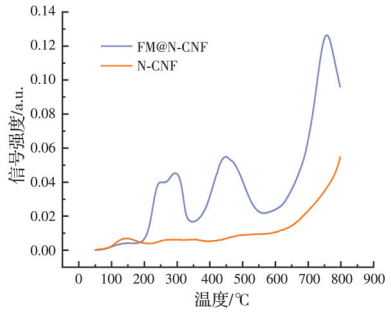


图 10 FM@N-CNF 和 N-CNF 的氧程序升温脱附曲线

Fig. 10 O_2 temperature-programmed desorption profiles of FM@N-CNF and N-CNF

2.4.2 活性氧物种鉴定

通过电子顺磁共振波谱(EPR)对反应体系中活性氧物种进行鉴定。当 TEMP 作为 EPR 捕获剂时,FM@N-CNF 电催化体系出现明显三重峰信号,证明体系存在 $^1O_2$(图 11),未检测到·OH 和 $\cdot O_2^-$ 信号。利用苯甲酸定量不同体系·OH 的产量,结果表明,N-CNF 产量最高(图 12),FM@N-CNF、Mn@N-CNF 和 Fe@N-CNF 产量接近,90 min 的·OH 产量仅约 5 μmol/L。Mn@N-CNF 表现出最高的 H_2O_2 选择性(39.4%),其 H_2O_2 产量最高。然而,Mn@N-CNF 的·OH 生成量低于其他样品,表明 Mn@N-CNF 对 H_2O_2 的活化能力较弱,H_2O_2 难以通过类芬顿反应转化为强氧化性·OH,因此对噻虫嗪降解的直接贡献有限。

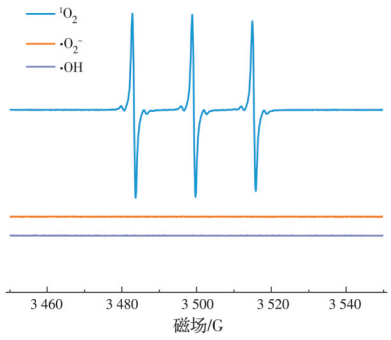


图 11 FM@N-CNF 电催化反应的 EPR 测试

Fig. 11 EPR test of FM@N-CNF electrocatalytic reaction

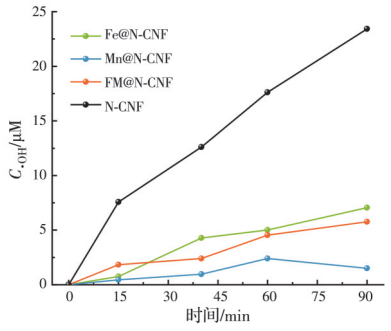


图 12 FM@N-CNF 的·OH 产量

Fig. 12 ·OH yields of FM@N-CNF

为进一步明确体系中起主导作用的活性氧物种,进行了淬灭实验(图 13)。向反应体系中加入 500 mmol/L 淬灭剂(MeOH/TBA)后,降解未受到显著抑制,表明·OH 在降解过程中几乎不起作用。CAT 能够催化分解体系中的 H_2O_2,即使投加过量 CAT,对反应抑制效果也十分有限,证实了其降解机制为非 H_2O_2 依赖的反应路径,与 H_2O_2 选择性测试结果相符。投加 25 mmol/L 的 FFA 后,90 min 对噻虫嗪的降解率仅为 39.5%,提高 FFA 浓度至 50 mmol/L,90 min 降解率进一步降低至 16.5%,表明 $^1O_2$ 是实现高效降解的关键。在投加 SOD 后,90 min 后仍有约 30% 的噻虫嗪未被降解,表明存在部分抑制。但 EPR 并未检测到 $\cdot O_2^-$ 信号,表明其主要存在于材料表面,并转化为 $^1O_2$。加入 PMSO 对降解抑制有限,排除 Fe(Ⅳ)=O 或者 Mn(Ⅴ)=O/Mn(Ⅵ)=O 对降解噻虫嗪的贡献。根据 Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)(1.51 V)和 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)(0.77 V)的标准氧化还原电位可知,Mn(Ⅲ)可以热力学氧化 Fe(Ⅱ)。推测体系中的反应过程为

$$Fe(Ⅱ)+Mn(Ⅲ)\rightarrow Mn(Ⅱ)+Fe(Ⅲ)$$

$$*O_2+e^-\rightarrow \cdot O_2^-$$

$$\cdot O_2^-+H^+\rightarrow \cdot OOH$$

$$\cdot O_2^-/\cdot OOH+Mn(Ⅲ)\rightarrow Mn(Ⅱ)+{}^1O_2$$

$$\cdot O_2^-/\cdot OOH+Fe(Ⅲ)\rightarrow Fe(Ⅱ)+{}^1O_2$$

$$\cdot O_2^-+\cdot OH\rightarrow H_2O+{}^1O_2$$

$$*O_2+\cdot OOH\rightarrow {}^1O_2$$

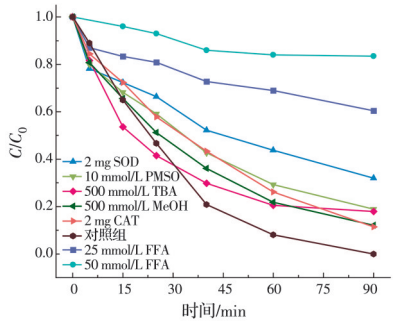


图 13 FM@N-CNF 降解噻虫嗪的淬灭实验

Fig. 13 Quenching experiments of thiamethoxam degradation by FM@N-CNF

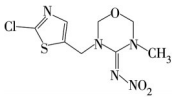
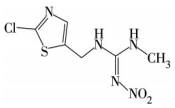
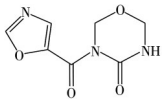
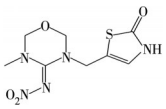
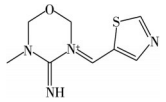
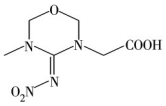
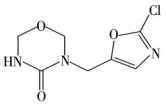
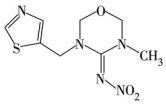
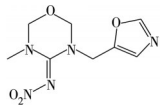
2.4.3 噻虫嗪降解的中间产物分析

FM@N-CNF 降解噻虫嗪的中间产物如表 2 所示,图 14 展示了不同中间产物出现的时间以及丰度。在 FM@N-CNF 降解噻虫嗪的过程中,羧基化和羰基化反应起到主导作用。P1 是噻虫嗪的 1,3,5-噁二嗪环裂解后的产物,是新烟碱类杀虫剂的一种(噻虫胺)。在测得中间产物中,仅 P1 和 P6 的一级质谱展现出结构中含 Cl 的特征。P3 是反应初期的

产物，仅在 15 min 出现，此时仍保留硝基胍基团。P2 发生羰基化反应同时脱去氯和硝基胍基团。P4 的硝基被还原为氨基，这是典型的氨基化反应。通过羧基化反应，噻虫嗪脱去氯代噻唑环（P5），这是 90 min 时主要存在的物质，这种羧酸类化合物可继续被氧化最终生成 CO_2 和 H_2O。

表 2　中间体的质荷比及结构式

Table 2　m/z and structural formulae of intermediates

产物	*m/z*	结构式	保留时间/min	参考文献
噻虫嗪	292		3.07	
P1 噻虫胺	250		4.58	[37]
P2	198		6.17	
P3	274		20.78	[38]
P4	211		3.07	[39]
P5	219		7.10	[40]
P6	218		9.11	
P7	258		21.78	[41]
P8	242		6.18	[42]

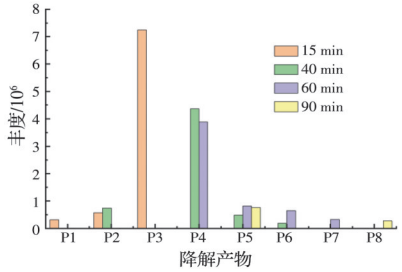


图 14　不同中间产物的出现时间与丰度

Fig. 14　Occurrence time and abundance of different intermediates

2.5　应用潜力

为验证 FM@N-CNF 在复杂水体环境中的实际应用潜力，考察了其在真实湖水及自来水体系中的催化性能（图 15）。在模拟实际水处理条件下，自来水体系与去离子水体系降解效率无显著差异。天然湖水未经过滤直接使用，其成分包含自然存在的微生物群落、腐殖酸及多种无机离子（如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}）。湖水体系中噻虫嗪的降解率与去离子水体系差异小于 5%。

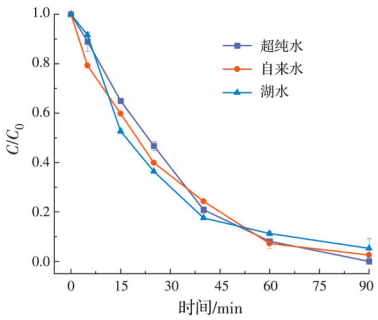


图 15　FM@N-CNF 在不同水质下的降解性能

Fig. 15　Degradation performance of FM@N-CNF under different water qualities

为评估 FM@N-CNF 的稳定性和可重复使用性，以 90 min 为一个周期，每次反应后仅用清水简单洗涤，进行循环实验。在 10 次循环中噻虫嗪降解率均保持在 80% 以上（图 16），证明 FM@N-CNF 多次使用后仍能保持较高催化活性。对每次循环尾样分析发现，铁离子（Fe^{2+}/Fe^{3+}）和锰离子（Mn^{2+}）的浓度均保持在极低水平（图 17），单次循环最大泄漏量分别为 0.011、0.156 mg/L。表明碳包覆结构有效减少了金属活性组分浸出，能确保 FM@N-CNF 长期稳定性和环境安全性。此外，电催化产生 $^1O_2$ 这一路径能避免传统电芬顿对 H_2O_2 的过度依赖，减少对 pH 值变化的敏感性，拓宽体系在实际废水处理中的应用范围[43-44]。进一步对循环前后材料进行 XRD 表征（图 18），结果表明，Fe/Mn 的组分不

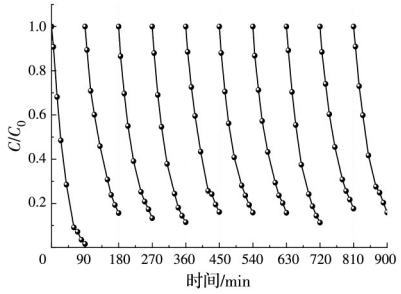


图 16　FM@N-CNF 降解噻虫嗪的循环实验

Fig. 16　Cycling experiments on the degradation of thiamethoxam by FM@N-CNF

变,仅含量和结晶度略有降低,证明FM@N-CNF具有优异的稳定性。

不同催化体系对新烟碱类杀虫剂的降解性能及多种双金属-碳复合催化剂的性能差异如表3所示。表3表明,FM@N-CNF催化剂在降解效率和循环稳定性方面均具优势。

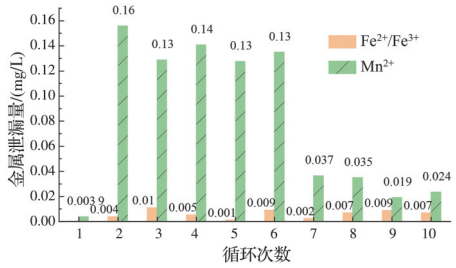


图17 FM@N-CNF的10次循环降解金属泄漏量

Fig. 17 Metal leaching amout from FM@N-CNF over ten degradation cycles

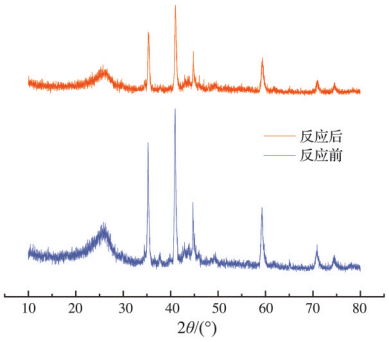


图18 反应前后FM@N-CNF的XRD谱图

Fig. 18 XRD spectra of FM@N-CNF before and after reaction

表3 FM@N-CNF降解性能的系统对比

Table 3 Systematic comparison of degradation performance of FM@N-CNF

催化体系	材料	污染物	操作条件	k/ min^{-1}	pH值	稳定性	参考文献
电催化	FM@N-CNF	10 mg/L噻虫嗪	−0.5 V vs. SCE	0.049	6	10次循环降解率大于80%	本文
电催化	3D/PbO_2-CeO_2	10 mg/L噻虫嗪	30 mA/cm^2	0.049	6	单次反应Pb^{2+}浸出0.68 mg/L	[9]
电催化	BDD	0.29 mg/L噻虫嗪	20 mA/cm^2	0.033	7		[45]
电催化	MnO_x-in-CNT	6.4 mg/L双酚A	−2.5 V	0.05	6.5	5次循环降解率大于90%	[13]
电催化	ZVI	30 mg/L二氯吡啶酸	50 mA/cm^2	0.028	5.2		[46]
电催化	FeCuSA-NPC	20 mg/L对氯苯酚	−0.6 V	0.058	5	5次循环降解率100%	[14]
电催化	Fe/Ni@C	10 mg/L土霉素	60 mA	0.037	3	4次循环降解率大于90%	[47]
光催化	SO_4-Ag_3PO_4	5 mg/L噻虫嗪	0.8 g/L材料;1 mW/cm可见光	0.008			[48]
PMS氧化	Mn-NC	1 mg/L噻虫嗪	0.05 g/L材料;0.75 mmol/L PMS	0.026			[49]
H_2O_2氧化	Meso-$CuFe_2O_4$	10 mg/L吡虫啉	0.3 g/L材料;40.0 mmmol/L H_2O_2	0.017	3	5次循环降解率大于100%	[50]

3 结论

基于静电纺丝一步掺杂策略成功制备了介孔结构FM@N-CNF催化剂,其锚定的铁锰双金属氧化物平均粒径为6 nm,表现出优异的电化学性能(R_{ct}=26.6 Ω,C_{dl}=19.62 mF/cm^2)。FM@N-CNF作为气体扩散阴极在−0.5 V vs. SCE条件下可在90 min内完全降解噻虫嗪,其降解动力学常数(k=0.049 min^{-1})分别是单金属Fe@N-CNF和Mn@N-CNF的2.45倍和2.58倍。经过10次循环使用后,FM@N-CNF对噻虫嗪的降解率仍可达84.1%,且单次循环中铁、锰最大浸出量仅0.011、0.156 mg/L,显示出良好的结构稳定性。在复杂水质条件下(污染物浓度5~100 mg/L、pH值3~11、共存无机盐),FM@N-CNF对噻虫嗪的降解表现出优异的环境耐受性。FM@N-CNF在阴极活化O_2生成$^1O_2$,通过羧基化和羰基化路径实现噻虫嗪的降解与矿化。

参考文献

[1] Hladik M L, Main A R, Goulson D. Environmental risks and challenges associated with neonicotinoid insecticides[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3329-3335.

[2] Roodt A P, Huszarik M, Entling M H, et al. Aquatic-terrestrial transfer of neonicotinoid insecticides in riparian food webs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 455: 131635.

[3] Stehle S, Ovcharova V, Wolfram J, et al. Neonicotinoid insecticides in global agricultural surface waters: exposure, risks and regulatory challenges[J]. Science of The Total Environment, 2023, 867: 161383.

[4] 陈星茹, 方诗琦, 万爽, 等. 可降解新烟碱类杀虫剂微生物及其代谢途径的研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(12): 4462-4497.

Chen X R, Fang S Q, Wan S, et al. Microorganisms capable of degrading neonicotinoids and their metabolic pathways: a review[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2022, 38(12): 4462-4497. (in Chinese)

[5] Yang Y, Ma X X, Li Z F, et al. ZIF-8 and humic acid modified magnetic corn stalk biochar: a efficient, magnetically stable, and eco-friendly adsorbent for imidacloprid and thiamethoxam removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142788.

[6] Zhao R R, Chen D Y, Liu H L, et al. $FePO_4$/WB as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for rapid removal of neonicotinoid insecticides: ROS quantification, mechanistic insights and degradation pathways[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 476: 135068.

[7] Guo D, Guo Y B, Huang Y X, et al. Preparation and electrochemical treatment application of Ti/Sb-SnO_2-Eu & rGO electrode in the degradation of clothianidin wastewater [J]. Chemosphere, 2021, 265: 129126.

[8] Sun Y J, Zhu S C, Sun W Q, et al. Degradation of high-chemical oxygen demand concentration pesticide wastewater by 3D electrocatalytic oxidation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(4): 103276.

[9] Yao Y W, Huang C J, Yang Y, et al. Electrochemical removal of thiamethoxam using three-dimensional porous PbO_2-CeO_2 composite electrode: electrode characterization, operational parameters optimization and degradation pathways[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 960-970.

[10] Meijide J, Gómez J, Pazos M, et al. Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 319: 43-50.

[11] Tan M L, He T, Liu J, et al. Supramolecular bimetallogels: a nanofiber network for bimetal/nitrogen Co-doped carbon electrocatalysts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(18): 8227-8232.

[12] Zhang L, Jiang H, Tang M, et al. Multifunctional carbon armor: Synchronously improving oxygen reaction kinetics, mass transfer dynamics, and robustness of transition metal alloy based hybrid catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 354: 124151.

[13] Guo D L, Jiang S T, Jin L M, et al. CNT encapsulated MnO_x for an enhanced flow-through electro-Fenton process: The involvement of Mn(Ⅳ)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(30): 15981-15989.

[14] Zhao K, Quan X, Su Y, et al. Enhanced chlorinated pollutant degradation by the synergistic effect between dechlorination and hydroxyl radical oxidation on a bimetallic single-atom catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(20): 14194-14203.

[15] 徐虎, 郭泓凯, 柴昌盛, 等. 碳纤维类材料用于电芬顿体系电极的研究现状[J]. 化工进展, 2022, 41(7): 3707-3718.
Xu H, Guo H K, Chai C S, et al. Carbon fiber materials used for the electrode of electro-Fenton system: a critical review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(7): 3707-3718. (in Chinese)

[16] He Y Z, Qin H, Wang Z W, et al. Fe-Mn oxycarbide anchored on N-doped carbon for enhanced Fenton-like catalysis: importance of high-valent metal-oxo species and singlet oxygen[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 340: 123204.

[17] Xie L B, Wang P F, Li Y, et al. Pauling-type adsorption of O_2 induced electrocatalytic singlet oxygen production on N-CuO for organic pollutants degradation [J]. Nature Communications, 2022, 13: 5560.

[18] Yang L J, Cheng H M, Li H, et al. Atomic confinement empowered CoZn dual-single-atom nanotubes for H_2O_2 production in sequential dual-cathode electro-Fenton process[J]. Advanced Materials, 2024, 36(44): 2406957.

[19] Shi C D, Yu S Y, Li C J. Fabrication of aligned carbon nanofiber doped with SnO_2-Sb for efficient electrochemical removal of tetracycline[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 136052.

[20] Lu J, Zhou Y, Zhou Y B. Efficiently activate peroxymonosulfate by Fe_3O_4@MoS_2 for rapid degradation of sulfonamides[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130126.

[21] Wu X Y, Gao X P, Xu L P, et al. Mn_2O_3 doping induced the improvement of catalytic performance for oxygen reduction of MnO[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 16087-16093.

[22] Guo C Y, Chen C F, Lu J Y, et al. Stable and recyclable Fe_3C@CN catalyst supported on carbon felt for efficient activation of peroxymonosulfate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 219-226.

[23] Zhang H H, Yang D, Ma T Y, et al. Flash-induced ultrafast production of graphene/MnO with extraordinary supercapacitance[J]. Small Methods, 2021, 5(7): 2100225.

[24] Li W J, Gao X, Chen Z Y, et al. Electrochemically activated MnO cathodes for high performance aqueous zinc-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 125509.

[25] 韩小雪, 陈妍希, 赵俏, 等. 碳限域铁基费托合成催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 1917-1927.
Han X X, Chen Y X, Zhao Q, et al. Advances in carbon-confined iron-based catalysts for Fischer-Tropsch

synthesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 1917-1927. (in Chinese)

[26] Hu C, Xing G Y, Han W T, et al. Inhibiting demetalation of Fe—N—C via Mn sites for efficient oxygen reduction reaction in zinc-air batteries[J]. Advanced Materials, 2024, 36(32): 2405763.

[27] Wang K Y, Dai J, Zhan G M, et al. Superior singlet oxygen electrosynthesis via neighboring dual molecular oxygen coactivation for selective tetracycline detoxification[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(47): e202412209.

[28] 付荟雯, 张博, 胡宏苏, 等. 石墨烯复合活性碳纤维气体扩散电极对甲基橙的降解性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(12): 4066-4075.
Fu H W, Zhang B, Hu H S, et al. Degradation of methyl orange using reduced graphene combined activated carbon fiber gas diffusion electrode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(12): 4066-4075. (in Chinese)

[29] Sun Y K, Lu D W, Zhang H, et al. Titanium oxide electrocatalytic membrane filtration: "Two faces" of oxygen vacancies in generation and transformation of reactive oxygen species[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(35): 13226-13235.

[30] Cheng S, Liu Y T, Liu X Y, et al. Co_3O_4 nanosheets modified by Ni@C nanoparticles as effective flow-through electrode for electro-activation of PMS: Ni@C as electron shuttle for accelerated Co^{3+}/Co^{2+} cycle in bulk Co_3O_4[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 145084.

[31] Zhang Z T, Chen W B, Chu H K, et al. Fe-O_4 motif activated graphitic carbon via oxo-bridge for highly selective H_2O_2 electrosynthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(39): e202410123.

[32] 王婷婷, 张国权, 周玉菲, 等. MIL-101前体制备多孔铁碳材料构建高效异相电芬顿体系[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 20-29.
Wang T T, Zhang G Q, Zhou Y F, et al. Efficient heterogeneous electro-Fenton cathode based on the porous FeC material derived from a MIL-101 precursor [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(1): 20-29. (in Chinese)

[33] 张彦文, 牛泽辉, 董志帅, 等. 石墨毡负载NiOOH的高选择性H_2O_2生成及其在电芬顿中的应用[J]. 太原理工大学学报, 2023, 54(6): 1030-1037.
Zhang Y W, Niu Z H, Dong Z S, et al. Highly selective H_2O_2 electrogeneration with NiOOH-supported graphite felt and its application in electro-Fenton[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2023, 54(6): 1030-1037. (in Chinese)

[34] El-Kammah M, Elkhatib E, Gouveia S, et al. Enhanced removal of thiamethoxam from wastewater using waste-derived nanoparticles: Adsorption performance and mechanisms[J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 28: 102713.

[35] Wang Y C, Deng Y C, Gong D X, et al. Visible light excited graphitic carbon nitride for efficient degradation of thiamethoxam: removal efficiency, factors effect and reaction mechanism study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105739.

[36] Zhang Z H, Niu A H, Lv Y X, et al. NbC nanoparticles decorated carbon nanofibers as highly active and robust heterostructural electrocatalysts for ammonia synthesis [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63 (30): e202406441.

[37] Wu J X, Zhuang M, Zou Z Y, et al. Efficient degradation of clothianidin and thiamethoxam in contaminated soil by peroxymonosulfate process[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(16): 48211-48219.

[38] Gomez-Herrero E, Lebik-Elhadi H, Ait-Amar H, et al. Thiamethoxam removal by Fenton and biological oxidation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 95(4): 913-921.

[39] Xiang X Z, Yi X H, Zheng W B, et al. Enhanced biodegradation of thiamethoxam with a novel polyvinyl alcohol (PVA)/sodium alginate (SA)/biochar immobilized *Chryseobacterium* sp H5[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130247.

[40] Wang H J, Zhan J H, Gao L W, et al. Kinetics and mechanism of thiamethoxam abatement by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 390: 122180.

[41] Chen A W, Li W J, Zhang X X, et al. Biodegradation and detoxification of neonicotinoid insecticide thiamethoxam by white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126017.

[42] 钟丽坤. 新烟碱杀虫剂噻虫嗪在环境水体中的光降解动力学及机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
Zhong L K. Photodegradation kinetics and mechanism of thiamethoxam in environmental water[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022. (in Chinese)

[43] Guo D L, Liu Y B, Ji H D, et al. Silicate-enhanced heterogeneous flow-through electro-Fenton system using iron oxides under nanoconfinement[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(6): 4045-4053.

[44] Xie M J, Zheng W T, Sun M, et al. Sustainable water

decontamination in a fluidic sequential electrochemical reactor[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 345: 123708.

[45] Domínguez J R, González T, Correia S. BDD electrochemical oxidation of neonicotinoid pesticides in natural surface waters. Operational, kinetic and energetic aspects [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 298: 113538.

[46] Barbosa-Ferreira M, Souza F L, Muñoz-Morales M, et al. Clopyralid degradation by AOPs enhanced with zero valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122282.

[47] Liu E Y, Hu T, Al-Dhabi N A, et al. MOF-derived Fe/Ni@C marigold-like nanosheets as heterogeneous electro-Fenton cathode for efficient antibiotic oxytetracycline degradation[J]. Environmental Research, 2024, 247: 118357.

[48] Lee Y J, Kang J K, Park S J, et al. Photocatalytic degradation of neonicotinoid insecticides using sulfate-doped Ag_3PO_4 with enhanced visible light activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126183.

[49] Guo R N, Zhang H, Guo C S, et al. Degradation of neonicotinoids with different molecular structures in heterogeneous peroxymonosulfate activation system through different oxidation pathways[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(9): 109413.

[50] Wang Y B, Zhao H Y, Li M F, et al. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 534-545.

（编辑　王秀玲）