

铜铁钨酸盐电极制备及其降解医药废水的研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.4009

肖旭贤¹ 李甜甜¹

蒋鑫¹ 罗文贞¹

何迟迟²

1. 中南大学

化学化工学院

湖南 长沙 410000

2. 暨南大学附属第五医院

广东 河源 517000

摘要: 采用水热合成法和煅烧法在碳纸基底上制备出铜铁钨酸盐/碳纸电催化复合电极, 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 对其进行表征分析, 运用线性扫描伏安法 (LSV) 和交流阻抗法 (EIS) 测试其电化学性能, 之后以双氯芬酸钠为医药废水污染物, 使用制备出的电极对其进行电催化氧化降解实验。结果表明: 纳米级的铜铁钨酸盐已经生成, 并成功负载在碳纸的碳纤维表面; 复合电极的析氧电位高于聚多巴胺修饰的碳纸电极; 铜铁钨酸盐/碳纸复合电极 EIS 图的半圆弧半径比较小, 说明电荷转移电阻小, 电极反应速率比较大; 当电极表面的 $n(\text{铜}):n(\text{铁})=1:1$ 时, 对有机物的降解速率优于其他铜铁比例的电极材料; 在降解实验中, 当电流密度为 50 mA/cm^2 、双氯芬酸钠初始浓度为 2 mmol/L 、电解质浓度为 0.08 mol/L 、pH 值为 7 时, 复合电极对双氯芬酸钠的降解率和化学需氧量 (COD) 去除率都超过 90%。因此, 该电极在医药废水处理领域具有较好的应用前景。

关键词: 钨酸盐; 电催化氧化; 双氯芬酸钠; 医药废水处理

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)04-0068-08

引文格式: 肖旭贤, 李甜甜, 蒋鑫, 等. 铜铁钨酸盐电极制备及其降解医药废水的研究 [J]. 包装学报, 2025, 17(4): 68-75.

1 研究背景

随着现代工业的快速演进, 生产废水污染已经成为全球环境治理的关键问题。特别是医药废水, 由于其污染负荷重、成分复杂及治理技术难度大, 被认为是工业废水处理中的“难题”。这些废水如果未经处理就排放到自然水体或土壤中, 将对生态系统和人类健康带来潜在的危害^[1-3]。因此, 开发新的高效医药废水处理技术迫在眉睫。电化学氧化技术以其在常温常压条件下即可运行, 降解效率高且无二次污染等特

点, 已经成为废水处理领域的重要技术手段^[4-6]。L. Perea 等^[7]制备了 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 复合电极, 并将其应用于头孢氨苄的降解, 获得了较好的效果; V. Thai 等^[8]制备了一种石墨烯量子点掺杂的沸石咪唑骨架-67 (GQDs@ZIF67) 复合电极, 并将其应用于环丙沙星的降解, 去除率达到 90%; 吕洪侠^[9]制备了一种负载钨钛金属层的镍原子限域碳纳米管复合电极, 其对左氧氟沙星的降解率达到了 90%; 李斌斌^[10]采用共沉积方法制备出一种纳米 ZrO_2 改性 PbO_2 电极, 用其降解头孢曲松钠, 降解率达到 92.27%。然而, 电化

收稿日期: 2025-05-22

基金项目: 暨南大学医学联合基金项目 (YXZY2024002)

作者简介: 肖旭贤, 男, 副教授, 博士, 主要从事新能源材料、三废处理、表面处理技术研究, E-mail: 308558692@qq.com

通信作者: 何迟迟, 男, 主治医师, 主要从事神经系统疾病、公共卫生预防与管理-医疗三废处理研究,

E-mail: hechichi0849@163.com

学氧化技术在实际推广过程中仍存在各种制约因素, 如: 稀贵金属的掺入导致电极价格较高, 析氧电位降低, 伴随较多的副反应, 耗电显著, 并且电极在运行后性能表现出不稳定性。因此, 开发具有优异催化活性的电极材料, 对于提高废水处理效果、改善水体环境质量具有决定性作用。本研究先采用水热法在碳纸表面原位合成铜铁钨酸盐前驱体, 然后通过煅烧制备出铜铁钨酸盐/碳纸复合电极, 并采用该复合电极对药物双氯芬酸钠进行催化降解性能研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂

无水乙醇、丙酮、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、浓盐酸、氢氧化钾、氯化钾、罗丹明 B、三羟甲基氨基甲烷、盐酸多巴胺(PDA)、九水合硝酸铁、五水合硫酸铜、磷钨酸、对苯二甲酸, 国药集团化学试剂有限公司; 碳纸, 勒顿电化学公司。

2.1.2 主要仪器

X射线衍射仪(XRD), MiniFlex699-C, 日本 Rigaku 公司; 直流稳压电源, PS-3005D-II, 深圳市兆信电子仪器设备有限公司; 电化学工作站, CHI600F, 上海辰华仪器有限公司; 场发射扫描电镜(SEM), JSM-7610FPlus, 日本电子株式会社; 电制冷能谱仪(EDS), Oxford X-Max50, 牛津仪器科技(上海)有限公司; 高效液相色谱仪(HPLC), Agilent1200, 安捷伦科技有限公司。

2.2 材料制备

2.2.1 聚多巴胺改性碳纸的制备

取 50 mL Tris-HCl 缓冲溶液于烧杯中, 用分析天平称量 0.05 g 盐酸多巴胺, 再加入碳纸, 使碳纸浸没在溶液中, 搅拌 24 h, 制备出包裹聚多巴胺的碳纸(PDA/CP), 用去离子水冲洗 3~5 次, 常温下干燥, 即得产品 PDA/CP。

2.2.2 前驱体的制备

称取 2 mmol 九水合硝酸铁、2 mmol 五水合硫酸铜, 依次溶于 5 mL 去离子水中, 标记为溶液 A。取 0.34 g 对苯二甲酸溶解于 26 mL 混合溶液中($V(\text{DMF}):V(\text{乙醇}):V(\text{去离子水})=10:2:1$) 标记为溶液 B。将溶液 A 和 B 混合搅拌 15 min 后, 与 0.5 g 磷钨酸、PDA/CP 一起放于磁力搅拌器上搅拌至溶解, 再置于带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 180 °C 的温度下水热

反应 12 h。水热反应完毕, 用去离子水清洗产物 3~5 次, 在 60 °C 下干燥。

2.2.3 铜铁钨酸盐/碳纸的制备

将上述产品放入瓷舟中, 置于管式炉的中央, 在 Ar 气氛中 700 °C 下煅烧 2 h, 自然冷却至室温。将样品命名为 CuFe/1-1。改变金属离子的配比, 将加入 2 mmol 五水硫酸铜和 1 mmol 九水合硝酸铁所得样品命名为 CuFe/2-1, 将加入 1 mmol 五水硫酸铜和 2 mmol 九水合硝酸铁所得样品命名为 CuFe/1-2。

2.3 材料表征

采用 XRD 对样品物相进行分析表征。通过 SEM 与 EDS 对所得样品的形貌、微观结构进行表征。

2.4 电化学性能测试

在电化学工作站上, 以汞/氧化汞作为参比电极、石墨棒作为对电极、制备的样品作为工作电极、1 mol/L KOH 溶液作为电解液, 通过三电极体系研究所制备的催化剂的电化学性能, 进行线性扫描伏安测试(LSV)、循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)。

2.5 化学分析

双氯芬酸钠浓度采用反向高效液相色谱法进行检测, 色谱柱为反向 c18 柱(46 mm × 150 mm), 流动相为冰醋酸和甲醇混合物即 $V(5\% \text{ 的冰醋酸}):V(\text{甲醇})=20:80$, 进样量为 20 L, 流速为 1 mL/min, 柱温为 25 °C, 测定波长为 275 nm。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)测定依据的是中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 399—2007《水质化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》^[11]。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

取少量样品 CuFe/1-1 进行 XRD 表征, 并将得到的图谱与钨酸亚铜(Cu_2WO_4)和钨酸亚铁(FeWO_4)标准图谱做比较(见图 1), 分析样品组成。由图 1 可知, 样品在衍射角(2θ)为 26.62°、30.50°及 43.34°显示出衍射峰, 这些衍射峰分别归属于 FeWO_4 的 (110)、(020)、(210) 的晶面衍射, 且在衍射角为 26.62° 时的峰强度较大, 样品的结晶度高。这与文献 [12-14] 报道的数据基本一致。样品在衍射角约为 23.6°、28.7°、36.4°、38.6° 的主要衍射峰符合 Cu_2WO_4 的 (0-11)、(-1-11)、(021) 和 (-120) 晶面衍射。在 Cu、Fe 离子比例为 1:1 的复合材料 XRD 图谱中, 可以观察到 Cu_2WO_4 、

FeWO_4 和 C 三者所有衍射峰, 这表明铜铁钨酸盐 / 碳纸复合材料成功合成。

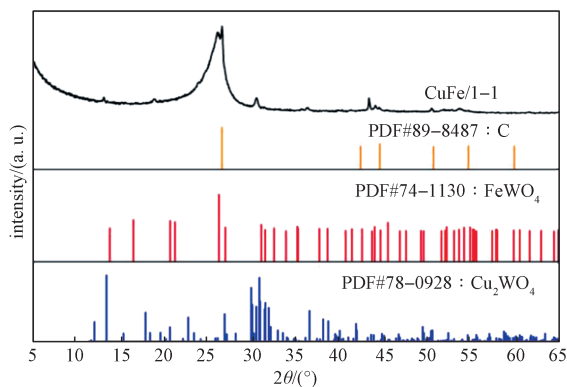


图 1 铜铁钨酸盐 / 碳纸电极材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Copper iron tungstate/ carbon paper electrode

3.2 SEM 分析

图 2 为样品 CuFe/1-1 的 SEM 图。由图 2 可知, 碳纸中的碳纤维呈现棒状结构; 钨酸盐在煅烧后形成纳米大小颗粒, 散布在碳纤维表面, 小部分团聚, 大部分分散性好; 碳纸仍然存在大量孔隙。这些嵌入多孔碳骨架中的纳米钨酸盐颗粒, 一方面由于碳纤维的阻挡作用防止了团聚现象的发生, 另一方面也有助于更多催化活性中心的充分暴露, 从而增强电催化过程的性能^[15]。此外, 多孔碳骨架也可以提高电导率,

提升电催化性能。

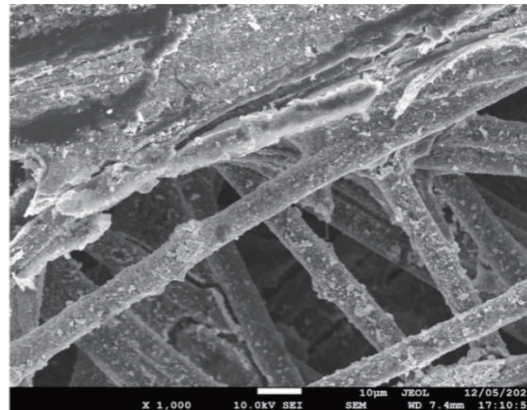


图 2 铜铁钨酸盐 / 碳纸电极的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Copper iron tungstate/ carbon paper electrode

3.3 EDS 分析

图 3 为样品 CuFe/1-1 的 EDS 图谱。由图 3 可知, 复合电极材料的组成元素为 C、O、W、Fe、Cu、N, 并且各元素较均匀地分布在碳纤维表面。其中 C 元素占比最大, 为 53.3%, 其主要原因是碳纸由碳元素构成, 作为电极基体时, 其表面没有完全被钨酸盐覆盖。占比依次减少的元素是 O、W、Fe、Cu、N。碳纤维表面检测到较多的 W、Fe、Cu 元素, 且未检测到其他杂质元素, 这表明铜铁钨酸盐已成功负载到碳纸, 材料合成纯度较高。

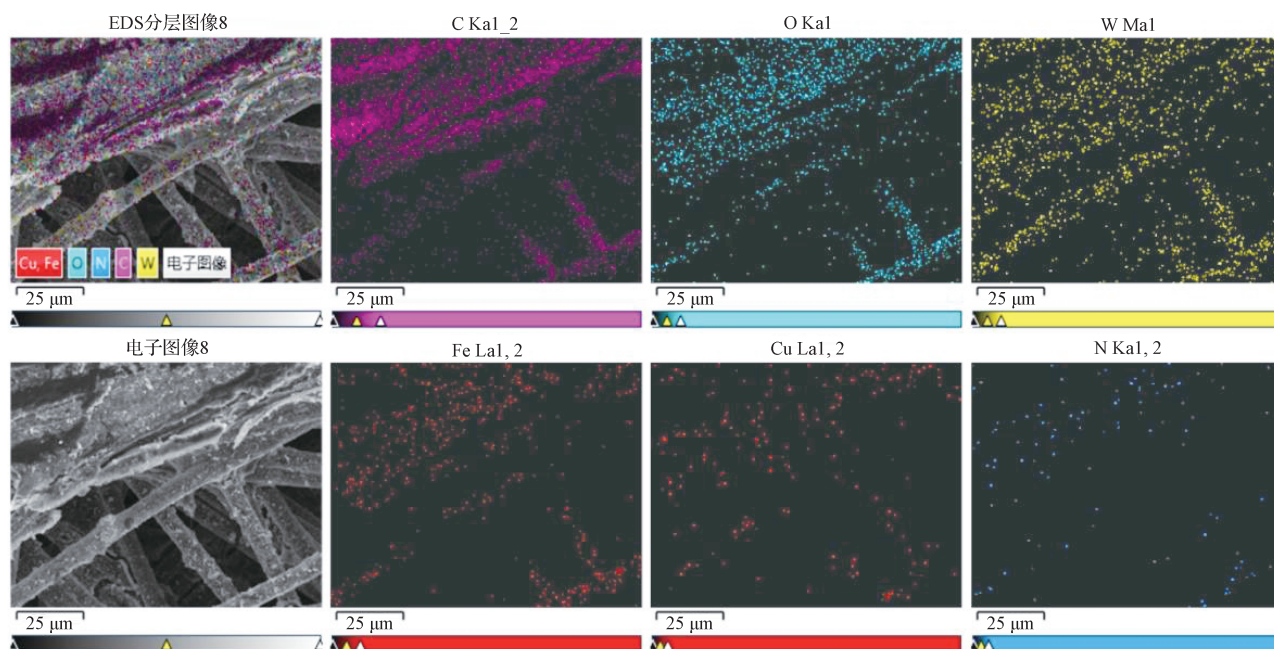


图 3 铜铁钨酸盐 / 碳纸电极的 EDS 图

Fig. 3 EDS elemental mapping of Copper iron tungstate/ carbon paper electrode

3.4 电化学性能分析

3.4.1 极化曲线分析

为研究材料在碱性电解液中的析氧性能(oxygen evolution reaction, OER), 在 1 mol/L 的 KOH 溶液中利用极化曲线方法原位分析了铜铁钨酸盐复合电极材料 CuFe/1-1、聚多巴胺/碳纸电极(PDA/CP)的电催化氧化性能。在浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 两种样品的 LSV 曲线如图 4 所示。由图 4 可知, CuFe/1-1 比 PDA/CP 的电催化活性更显著。在 10 mA/cm² 的电流密度下, CuFe/1-1 的过电位为 239 mV, 低于 PDA/CP。过电位越小, 催化性能越好, 表明铜基复合材料覆盖在碳纸上使得电催化性能得到显著提升。这主要是因为铜铁钨酸盐复合电极材料不仅提供了高效催化的铜铁活性位点, 而且提供了更大的活性表面积。此外, 铜铁钨酸盐复合电极比聚多巴胺/碳纸电极的析氧电位要高, 能有效防止通电过程中阳极发生析氧反应, 从而避免电流利用率下降及污染物处理效果的降低。

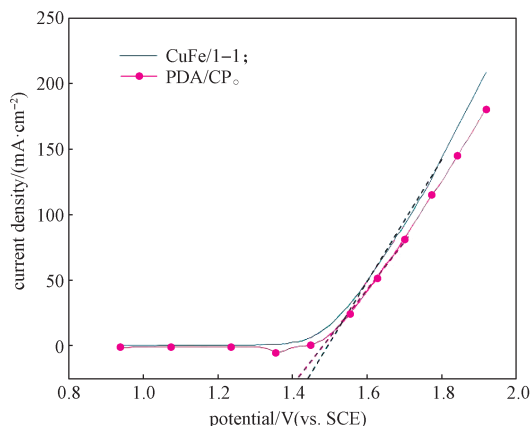


图 4 在 1 mol/L 的 KOH 溶液中, CuFe/1-1 和 PDA/CP 电极的 LSV 曲线

Fig. 4 LSV curves of CuFe/1-1 electrode and PDA/CP electrode in the 1 mol/L KOH solution

3.4.2 EIS 分析

铜铁钨酸盐复合电极 CuFe/1-1 的 EIS 图及其等效电路图如图 5 所示。由图 5 可知, CuFe/1-1 的阻抗图谱为半圆弧, 说明此时催化材料催化反应是由电化学步骤控制的, 受其他的影响较小。半圆弧的大小可以表征电极与电解液中的电荷传递过程, 半径越小, 说明电荷转移电阻越小, 电催化活性越高, 电催化性能越好。CuFe/1-1 电极的阻抗图谱半圆弧半径远小于文献 [16] 报道的改性 PbO₂ 电极, 也小于文献 [17] 报道的聚苯胺中间层改性 Ti/PbO₂ 电极, 这

说明 CuFe/1-1 电极拥有较小的欧姆电阻和电荷传递电阻, 有益于提高电极活性、电催化性能。根据 EIS 数据拟合出等效电路图并得到相应的模拟参数值, 欧姆电阻 R_1 、电荷转移电阻 R_2 分别为 2.564, 61.71 Ω , 其均低于文献 [11] 报道的值, 表明 CuFe/1-1 电极具有更快的电子转移速率。

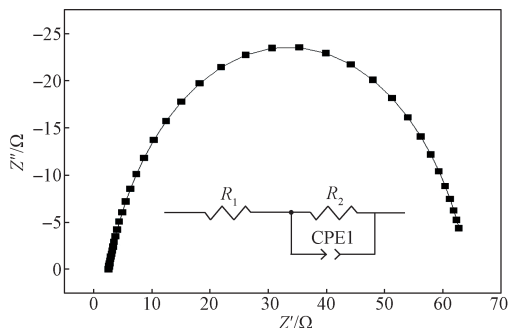


图 5 铜铁钨酸盐/碳纸电极的 EIS 图谱及其等效电路图

Fig. 5 EIS spectras and equivalent circuit diagram of Copper iron tungstate/carbon paper electrode

3.5 电催化降解双氯芬酸钠的条件分析

3.5.1 不同铜铁配比电极对双氯芬酸钠降解效果的影响

为探究金属离子配比对降解双氯芬酸钠的影响, 在相同条件下制备 3 种不同配比的电极材料: CuFe/1-1、CuFe/2-1、CuFe/1-2。这些电极材料在 pH 值为 7.0、转速为 600 r/min、温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、初始污染物浓度为 2 mmol/L、电解质浓度为 0.08 mol/L 的条件下, 对双氯芬酸钠的降解性能如图 6 所示。由图 6 可知, 当 $n(\text{铜离子}):n(\text{铁离子})=1:1$ 时, CuFe/1-1 对双氯芬酸钠的降解速率最快。这是因为适量的铁铜离子配比能提高催化性能, 进而可以提升活性分子 $\cdot\text{OH}$ 产率。

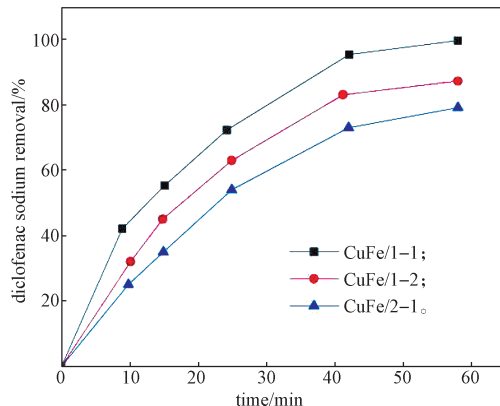


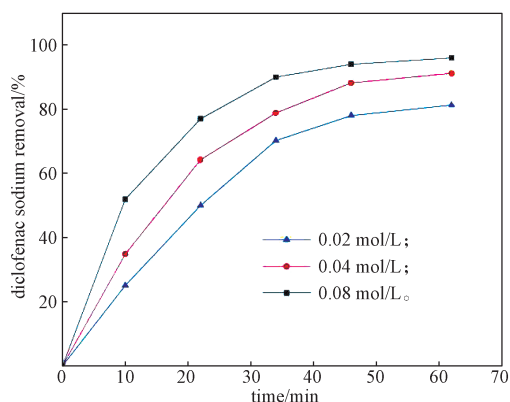
图 6 不同离子配比的电极对双氯芬酸钠降解率的影响

Fig. 6 The effect of electrodes with different ion ratios on the degradation rate of diclofenac sodium

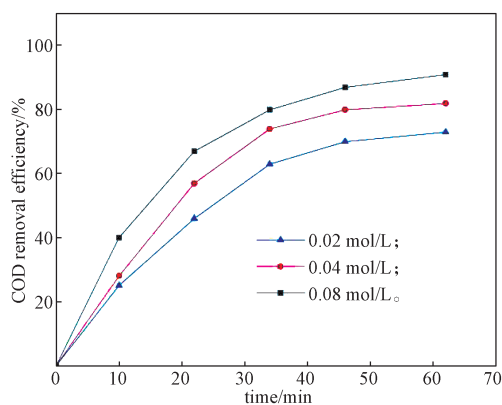
3.5.2 电解质浓度对双氯芬酸钠降解效果的影响

电解质可以增加溶液的导电性,提高电流的传递效率。在电化学降解系统中,电解质浓度的增加会导致溶液电阻的降低,使得电流增大,对污染物的氧化作用也更强。电解质浓度的变化还会影响电极表面的电位分布和反应动力学。适当增加电解质浓度可以优化电极表面的电化学反应,提高污染物降解速率^[18-20]。

为探究电解质浓度对降解双氯芬酸钠的影响,在 pH 值为 7.0、转速为 600 r/min、温度为 25 ℃、初始污染物浓度为 2 mmol/L 的条件下,将电极材料 CuFe/1-1 分别浸入浓度为 0.02, 0.04, 0.08 mol/L 的电解质溶液中,进行双氯芬酸钠降解测试,结果如图 7 所示。



a) 双氯芬酸钠降解率



b) COD 去除率

图 7 电解质浓度对双氯芬酸钠降解率和 COD 去除率的影响

Fig. 7 The effect of electrolyte concentration on the degradation rate of diclofenac sodium and COD removal efficiency

由图 7a 可知,随着电解质浓度升高,电解双氯芬酸钠的降解速率也随之提高。当电解质浓度为 0.08

mol/L 时,电解双氯芬酸钠的降解速率最快,反应 1 h 后,电解双氯芬酸钠的降解率达到 93.2%。这是由于电解质浓度的升高会使电导率提高,进而使电流传递效率提升,氧化降解双氯芬酸钠的速率也提高。由图 7b 可知, COD 去除过程与双氯芬酸钠降解过程类似,也是在电解质浓度为 0.08 mol/L 时去除率达到最大。

3.5.3 双氯芬酸钠初始浓度对降解效果的影响

研究表明,有机污染物的初始浓度是影响电催化氧化效率的关键因素之一^[21],初始浓度的变化会影响污染物降解产物的量、分布及降解速率。在电流密度为 50 mA/cm²、电解质浓度为 0.08 mol/L、pH 值为 7.0 的条件下,不同双氯芬酸钠初始浓度对降解效果的影响如图 8 所示。

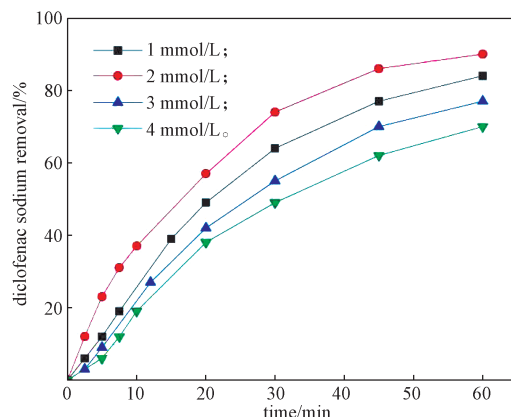


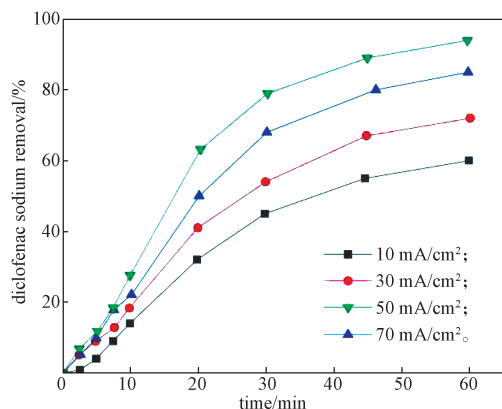
图 8 初始浓度对双氯芬酸钠降解率的影响

Fig. 8 The effect of initial concentration on the degradation rate of diclofenac sodium

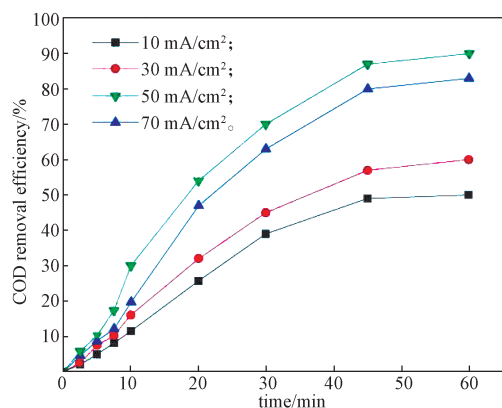
由图 8 可知,在不同初始浓度下,随着降解反应时间的延长,双氯芬酸钠的降解率不断提升。反应 60 min 后,初始浓度为 1, 2, 3, 4 mmol/L 的双氯芬酸钠溶液的降解率分别是 83.07%、92.18%、78.12%、68.21%。当有机物初始浓度从 1 mmol/L 升高到 2 mmol/L 时,双氯芬酸钠的降解率提高,但随有机物浓度继续增大,其降解率却降低。这可能是因为在低浓度有机物溶液中,发生电催化氧化过程时,电极表面产生的羟基自由基,与扩散至电极表面附近的有机物发生氧化还原反应,从而降解有机物;当有机物溶液浓度过高时,反应过程中产生大量的中间产物积累在电极表面,也与羟基自由基反应,这样只有部分羟基自由基与有机物反应,降低了电极的利用效率,从而使有机污染物的去除率降低。以上结论与文献^[18, 23]报道一致。

3.5.4 不同电流密度对双氯芬酸钠降解效果的影响

在电解质浓度为 0.08 mol/L 的条件下, 不同电流密度对双氯芬酸钠的降解效果如图 9a 所示。图 9b 为不同电流密度对 COD 去除率的影响。



a) 双氯芬酸钠降解率



b) COD 去除率

图 9 电流密度对双氯芬酸钠降解率和 COD 去除率的影响

Fig. 9 The effect of current density on the degradation rate of diclofenac sodium and COD removal efficiency

由图 9a 可知, 不同电流密度下, 均是随着反应时间的增加, 双氯芬酸钠降解率逐渐增大。在电催化开始时间段 (10 min 内), 双氯芬酸钠降解率小, 且不同电流密度对双氯芬酸钠的降解率差别不是很明显。这可能是因为反应才开始, 电流密度虽然有增大, 但因电极的面积小, 短时间内双氯芬酸钠的降解量除总量后的比率变化不大。可见, 不同电流密度对双氯芬酸钠的降解率密集在一个区域内。之后的反应中, 不同电流密度下的降解率差别显现出来, 且在电流密度为 50 mA/cm² 时, 双氯芬酸钠的降解率最大, 反应 1 h 后达到 93%。这是因为, 随着电流密度的增大, 电极上的氧化动力学反应也加速,

羟基自由基等活性氧化物的生成量也增加, 进而使双氯芬酸钠的降解率提高, 但电流密度继续增加, 也会增加阳极析氧副反应发生, 导致电极能量消耗等, 从而降低电极的降解效率。这与文献 [15] 报道的基本一致。同时对不同电流密度下双氯芬酸钠的降解率数据进行拟合计算, 发现在实验电流密度范围内, 所有的反应均符合一级反应动力学。这与文献 [18, 23] 报道一致。图 9b 与图 9a 的变化规律类似, 也是在 50 mA/cm² 时, COD 去除率最大, 反应 1 h 后达到 90.2%。

3.5.5 电解溶液初始 pH 值对双氯芬酸钠降解效果的影响

pH 值不仅会影响双氯芬酸钠在溶液中的存在形态, 还会影响电极与溶液界面的电化学性质, 影响双氯芬酸钠在电极表面上的吸附, 影响电极与溶液界面的电子双分子层和电极析氧电位^[23, 24], 最终会影响双氯芬酸钠在电极表面的电催化氧化反应。为了验证电解质溶液初始 pH 值对双氯芬酸钠降解效果的影响, 分别对电解质溶液的初始 pH 值为 7.0, 8.5, 10.0 时, 进行了相关的电催化氧化实验。实验结果如图 10 所示。由图 10 可知, 当 pH 值为 7.0 时, 双氯芬酸钠的降解率最高; 随着 pH 值的增大, 双氯芬酸钠的降解率反而降低。这是因为在碱性条件下, 析氧副反应会增多, 其会与电催化氧化反应相竞争, 导致电催化氧化反应中产生的活性分子羟基自由基减少, 进而使有机物的降解率下降。该观点与文献 [23] 所述相吻合。

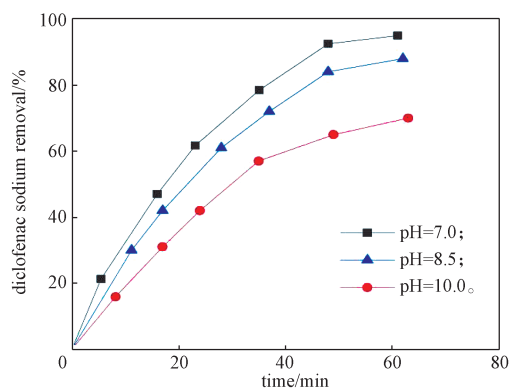


图 10 不同初始 pH 值对双氯芬酸钠降解率的影响

Fig. 10 The effect of different initial pH values on the degradation rate of diclofenac sodium

4 结论

本研究采用水热合成法和高温煅烧法制备出铜

铁钨酸盐/碳纸复合电极,从电极的形貌特征、物相、元素分析、电化学性能等方面对复合电极进行了考察,并采用此复合电极作为阳极,对双氯芬酸钠模拟的医药废水电催化降解效果进行了较为系统地研究。所得结论如下:

1) XRD、SEM及EDS测试结果表明,纳米级的钨酸铜、钨酸铁晶相已经生成并负载在碳纸里的碳纤维表面,使得碳纤维表面更加粗糙。

2) 电化学测试结果表明,铜铁钨酸盐/碳纸复合电极的析氧电位明显高于聚多巴胺修饰的电极,同时复合电极的欧姆电阻和电荷转移电阻较小,使其具备更高的电化学反应活性。

3) 降解双氯芬酸钠的实验结果表明,当铜铁比为1:1时,电极的电催化氧化性能最强;当电解质浓度为0.08 mol/L、双氯芬酸钠初始浓度为2 mmol/L、电流密度为50 mA/cm²、初始pH值为7.0时,复合电极对双氯芬酸钠的降解率最高。反应1 h后,COD去除率也超过90%。

由此可见,铜铁钨酸盐/碳纸复合电极作为新型电极电催化氧化处理医药废水切实可行,具有很大的应用价值。

参考文献:

- [1] ADAMU H, BELLO U, IBRAHIMTAFIDA U, et al. Harnessing Bio and (Photo)Catalysts for Microplastics Degradation and Remediation in Soil Environment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122543.
- [2] JING H L, YANG H T, YU X H, et al. Treatment of Organic Matter and Ammonia Nitrogen in Wastewater by Electrocatalytic Oxidation: A Review of Anode Material Preparation[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8(2): 226–248.
- [3] BHANDARI G, CHAUDHARY P, GANDOLA S, et al. A Review on Hospital Wastewater Treatment Technologies: Current Management Practices and Future Prospects[J]. *JWPE*, 2023, 56: 104516.
- [4] OTURAN N, VAN HULLEBUSCH E D, ZHANG H, et al. Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12187–12196.
- [5] PANG T T, WANG Y, YANG H, et al. Dynamic Model of Organic Pollutant Degradation in Three Dimensional Packed Bed Electrode Reactor[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 107–114.
- [6] ZHANG J J, DJELLABI R, ZHAO S, et al. Recovery of Phosphorus and Metallic Nickel Along with HCl Production from Electroless Nickel Plating Effluents: The Key Role of Three-Compartment Photoelectrocatalytic Cell System[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122559.
- [7] PEREA L A, PALMA-GOYES R E, VAZQUEZ-ARENAS J, et al. Efficient Cephalixin Degradation Using Active Chlorine Produced on Ruthenium and Iridium Oxide Anodes: Role of Bath Composition, Analysis of Degradation Pathways and Degradation Extent[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 377–387.
- [8] THAI V A, NGUYEN T B, HUANG C P, et al. Graphene Quantum Dots (GQDS) Decorated Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF67) Electrode for the In-Situ Oxidation of Ciprofloxacin in Water[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 30: 103039.
- [9] 吕洪侠. 医疗废水中典型抗生素左氧氟沙星的电催化氧化深度处理技术研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2022.
- [10] 李斌斌. 共沉积纳米ZrO₂改性PbO₂阳极用于高效降解头孢曲松钠[D]. 上海: 华东理工大学, 2024.
- [11] 王泽毅. 改性钛基PbO₂形稳阳极电催化降解水中典型抗生素的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2024.
- [12] 张 晓, 胡孔诚. 钨酸铁的超声合成及表征[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2011, 32(1): 25–29.
- [13] 李 月, 李晓干, 唐祯安. 基于YSZ的钨酸铁氢气传感器气敏特性研究[J]. *中国科学: 技术科学*, 2017, 47(11): 1207–1213.
- [14] 马 骁, 陈华林, 陈全亮. FeWO₄/g-C₃N₄复合材料的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解研究[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(6): 581–587.
- [15] SUÁREZ D J, GONZÁLEZ D Z, BLANCO D C, et al. Graphite Felt Modified with Bismuth Nanoparticles as Negative Electrode in a Vanadium Redox Flow Battery[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(3): 914–918.
- [16] 黄钊杰. 改性PbO₂电极的制备及其电催化降解有机废水研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- [17] 赵媛媛, 刘文静, 董 培, 等. 聚苯胺中间层改性Ti/PbO₂电极的制备及其降解性能[J]. *化工进展*, 2019, 38(12): 5478–5486.
- [18] 邢俊涛. 碳纳米管改性三维多孔钛基体PbO₂电极制备及其电催化性能研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.

- [19] 杨凡. 掺杂改性 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及其电催化氧化罗丹明 B 的研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
- [20] 林雪. MOF 衍生碳基电极及电化学氧化降解罗丹明 B [D]. 大庆: 东北石油大学, 2024.
- [21] DARGAHI A, MORADI M, HASANI K, et al. Improved Degradation of Tetracycline Antibiotic in Electrochemical Advanced Oxidation Processes(Eaops): Bioassay Using Bacteria and Identification of Intermediate Compounds[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2023, 21(2): 205–223.
- [22] 李文龙. 电化学降解典型吡唑类医药化合物的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [23] 张惠灵, 徐亮, 农佳莹, 等. Ti/MnO₂/PbO₂ 电极的制备及电催化降解罗丹明 B [J]. 化工环保, 2008, 28(4): 300–303.
- [24] AMANGELSIN Y, SEMENOVA Y, DADAR M, et al. The Impact of Tetracycline Pollution on the Aquatic Environment and Removal Strategies[J]. Antibiotics, 2023, 12(3): 440.

(责任编辑: 邓彬)

Preparation of Copper Iron Tungstate Electrode and Its Application in Degradation of Pharmaceutical Wastewater

XIAO Xuxian¹, LI Tiantian¹, JIANG Xin¹, LUO Wenzhen¹, HE Chichi²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410000, China;

2. The Fifth Affiliated Hospital of Jinan University, Heyuan Guangdong 517000, China)

Abstract: Copper iron tungstate/carbon paper electrocatalytic composite electrode was prepared on carbon paper substrate by hydrothermal synthesis method and calcination method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The electrochemical performance was tested by linear sweep voltammetry (LSV) and AC impedance spectroscopy (EIS). After that, diclofenac sodium was used as a pollutant in pharmaceutical wastewater, and the prepared electrode was used for electrocatalytic oxidation degradation test. The results showed that nano copper iron tungstate had been formed and successfully loaded on the carbon fiber surface of carbon paper. The oxygen evolution potential of copper iron tungstate/carbon paper composite electrode was higher than that of polydopamine modified carbon paper electrode. The radius of semicircular arc in EIS diagram was relatively small, indicating that the charge transfer resistance was small and the electrode reaction rate was relatively large. When the Cu: Fe ratio on the electrode surface was 1:1, the degradation rate of organic compounds was better than that of other electrode materials with Cu: Fe ratio. In the degradation experiment, it was found that when the current density was 50 mA/cm², the initial concentration of diclofenac sodium was 2 mmol/L, the electrolyte concentration was 0.08 mol/L, and the pH value was 7, the degradation rate of diclofenac sodium and COD removal rate by the composite electrode were more than 90%. Therefore, the electrode has a good application prospect in the field of pharmaceutical wastewater treatment.

Keywords: tungstate; electrocatalytic oxidation; diclofenac sodium; medical wastewater treatment