

MnO_x 掺杂纳米石墨阴极的制备及其 对盐酸四环素的降解

石宇¹, 杨晓婷², 兰贵红^{1*}, 邱海燕¹, 徐波¹

[1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 长兴化学工业(成都)有限公司, 四川 邛崃 611534]

摘要: 采用溶胶-凝胶法和热压法制备了锰氧化物掺杂的纳米石墨(NG)(MnO_x/NG)电极, 以其为工作电极, 构建了处理水中盐酸四环素(TCH)的阴极电化学体系。运用 SEM、XRD、XPS、CV 和 EIS 对样品及电极进行了表征。结果表明, MnO_x 的掺杂可以明显提高 NG 电极的导电性、电化学稳定性和电化学活性, 从而大幅提升 TCH 的降解效果。在 TCH 初始质量浓度为 20 mg/L、电流密度为 30 mA/cm²、溶液初始 pH 为 5.0、极板距离为 10 mm、反应 60 min 时, MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效率最佳, 为 59.27%, 比 NG 电极提高了 18.70%。此外, MnO_x/NG 的阴极电化学体系的处理效能明显高于传统 RuO₂-IrO₂/Ti 和钛网阴极。当反应时间延长至 270 min 时, MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效率达到了 93.37%, 使用 7 次时, 电化学反应 60 min 后 TCH 的降解效率仍可达 48.19%。

关键词: 溶胶-凝胶法; 盐酸四环素; 锰氧化物; 电化学氧化; 降解; 水处理技术

中图分类号: X703; O643.36; O646.541 文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0798-08 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation of nano graphite cathode doped with MnO_x and its degradation for tetracycline hydrochloride

SHI Yu¹, YANG Xiaoting², LAN Guihong^{1*}, QIU Haiyan¹, XU Bo¹

[1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China;
2. Eternal Chemical (Chengdu) Co., Ltd., Qionglai 611534, Sichuan, China]

Abstract: Manganese oxide doped nano-graphite (NG) (MnO_x/NG) electrode was prepared by sol-gel method and hot pressing method. Then, a cathodic electrochemical system capable of efficiently treating tetracycline hydrochloride (TCH) in water was constructed. The samples and MnO_x/NG electrode were characterized by SEM, XRD, XPS, CV and EIS. The results demonstrated that MnO_x doping could significantly improve the electrical conductivity, electrochemical stability and electrochemical activity of NG electrode, thereby significantly enhancing the degradation efficiency of TCH. Under the conditions of initial TCH mass concentration of 20 mg/L, current density of 30 mA/cm², initial solution pH of 5.0, electrode plate distance of 10 mm and reaction time of 60 min, the degradation efficiency of TCH by MnO_x/NG electrode was the highest (59.27%), 18.70% higher than that by NG electrode. Furthermore, the cathodic electrochemical system of MnO_x/NG exhibited obviously higher treatment efficiency than that of conventional RuO₂-IrO₂/Ti cathode and titanium mesh cathode. The degradation efficiency of TCH by MnO_x/NG cathode reached 93.37% when the reaction time was increased to 270 min. When being used seven times, the degradation efficiency of TCH could still reach 48.19% after 60 min of electrochemical reaction.

Key words: sol-gel method; tetracycline hydrochloride; manganese oxides; electrochemical oxidation; degradation; water treatment technology

收稿日期: 2021-09-05; 定用日期: 2021-11-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210895

作者简介: 石宇(1996—), 女, 硕士生, E-mail: 976018782@qq.com。联系人: 兰贵红(1976—), 男, 副教授, E-mail: guihonglan416@sina.com。

四环素具有稳定的化学性质,常规方法难以将其完全去除,极易影响水体生态系统,也会破坏环境中微生物种群结构,使生态系统失衡;并且长时间接触四环素会使人体病菌耐药性增加,身体机能遭到破坏^[1]。因此,亟需开发一种高效的四环素处理技术。

电化学氧化降解的能力与电极材料的性能密切相关,通过改性电极材料进而提高抗生素的降解是当下的研究热点。NAIHARA等^[2]采用双面Ti-Pt/ β -PbO₂阳极对环丙沙星进行电化学降解。在0.10 mol/L Na₂SO₄中质量浓度50 mg/L环丙沙星在2 h内被去除。MI等^[3]采用水热自组装法制备了RGO/MoS₂/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂(RMC)阴极,质量浓度50 mg/L环丙沙星在5 h后被完全降解。GUO等^[4]采用溶胶-凝胶法和热压法制备了SnO₂-TiO₂/纳米石墨(NG)电极,2.0 V偏压下反应120 min,对质量浓度10 mg/L头孢曲松钠的降解效率为98.7%。然而,较差的导电性和低比表面积限制了金属氧化物的应用。NG具有比表面积大、导电性好、化学稳定性高等优点,金属氧化物和NG的协同作用能够改善电极材料的性能^[5-6]。研究发现,锰氧化物(MnO_x)具有较强的解吸表面氧的能力,并且Mn能够通过转换氧化态形成活性结构缺陷。因此,MnO_x在高级氧化中显示出优越的催化活性^[7]。将MnO_x作为催化材料分散在NG表面来制备MnO_x/NG电极,可提高电极材料的导电性、稳定性和催化氧化性能,进而提高抗生素降解效率。

本文拟采用溶胶-凝胶法和热压法制备MnO_x/NG电极,对其表面形貌、组成、晶体结构和电化学性能进行表征,将其作为阴极,铱钉电极(RuO₂-IrO₂/Ti)为阳极构建电化学体系;以盐酸四环素(TCH)为目标污染物,考察不同实验条件下MnO_x/NG电极对TCH去除效果,探索电极的稳定性,评价电极对TCH电化学氧化的效能,旨在通过MnO_x的催化氧化作用改善NG电极的电化学氧化能力,提升电极材料对于生物难降解的有机污染物的电催化降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TCH(C₂₂H₂₅N₂O₈Cl),美国药典(USP),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NG,AR,前海吉圣雅(深圳)科技有限公司;高锰酸钾、聚乙二醇400(PGE400)、无水乙醇、无水硫酸钠、硫酸银、硫酸汞、重铬酸钾,AR,成都市科隆化学品有限公司;聚四氟乙烯(PTFE)乳液,质量分数60%,大金氟化工(中国)有限公司;乙酸锰,AR,天津市

大茂化学试剂厂;钛网(20目)、RuO₂-IrO₂/Ti电极,苏州舒尔泰工业科技有限公司。所有实验用水均为去离子水。

YP-20TB油压式粉末压片机,鹤壁市利鑫仪器仪表有限公司;PHS-3C型pH计,上海化科实业有限公司;CS310H电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司;SS-L303SPL可编程线性电源,东莞市不凡电子有限公司;JPBJ-608溶解氧测定仪,上海仪电科学仪器股份有限公司;UV-1800紫外-可见分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司;K-Alpha X射线电子能谱仪,深圳市骏辉腾科技有限公司;D8 Advance X射线衍射仪,布鲁克(北京)科技有限公司;SU3500扫描电子显微镜,日本日立高新技术有限公司。

1.2 电极制备

20目钛网(5 cm×5 cm)先用0.5 mol/L硝酸超声20 min,然后用石油醚超声20 min,最后用二次蒸馏水超声清洗20 min后干燥备用。

将0.1593 g乙酸锰溶于3 mL去离子水中,边搅拌边依次加入12 mL PEG400和0.75 g NG。混合均匀后加入6.4 mL 0.1 mol/L高锰酸钾溶液[n(乙酸锰):n(高锰酸钾)=1:1]。将混合液置于80 °C恒温水浴中反应30 min后过滤出沉淀物。得到的沉淀物分别用去离子水和无水乙醇反复清洗并在80 °C下烘干,最后在400 °C下煅烧2 h,得到粉末状MnO_x/NG。

将3.0 g MnO_x/NG与0.75 mL PTFE乳液、5 mL无水乙醇混合,利用超声使组分分散均匀并于80 °C干燥12 h,再使用压片机在15 MPa下将粉末复合物压到钛网上。将上述制得的电极置于去离子水中煮沸60 min后于80 °C下干燥2 h后取出备用。

1.3 电极的表征及性能测试

SEM测试:工作电压15 kV。XRD测试:靶材Cu,管电流40 mA,扫描范围为5°~90°。XPS测试:靶材Al,电压15 kV,束流15 mA。电化学性能测试:采用三电极体系,分别以MnO_x/NG电极、NG负载的玻碳电极(GCE,直径3 mm)和电极为工作电极,铂电极(Pt)为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,在质量浓度20 mg/L TCH溶液与0.1 mol/L Na₂SO₄的测试溶液中进行循环伏安(CV)测试[扫描速率为2 mV/s,扫描电位范围为-0.2~+0.9 V(vs. SCE)]和电化学交流阻抗(EIS)测试(正弦波为5 mV,扫描正弦波频率为1.0×10⁵~1.0×10² Hz)。

1.4 测定方法

实验装置如图1所示。电解槽为5 cm×6 cm×5 cm的有机玻璃槽,电解槽底部设不同距离的卡槽,用来调节极板距离,磁力加热搅拌器以保证传质均匀。以

铱钌电极 (RuO₂-IrO₂/Ti) 为阳极, MnO_x/NG 电极为阴极 (每块极板有效面积为 20 cm²), 0.1 mol/L Na₂SO₄ 为电解质, 可编程线性电源 (SS-L303SPL) 作电源, 恒温 (25 °C) 磁力搅拌, TCH 初始质量浓度 20 mg/L、电流密度 30 mA/cm²、极板距离 10 mm、溶液初始 pH=5, 150 mL TCH 溶液, 反应时间 60 min, 每间隔 10 min 取 1 mL 反应液, 使用紫外-可见分光光度计测定 0.45 μL 微孔滤膜过滤后溶液在 276.4 nm 处的吸光度。

以 TCH 质量浓度 (ρ, mg/L) 为横坐标、吸光度 (A) 为纵坐标绘制的标准曲线拟合得线性回归方程为 A=0.0358ρ-0.0093, R²=0.99961。由式 (1) 计算 TCH 降解效率:

$$\eta / \% = \frac{\rho_0 - \rho_i}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为 TCH 降解效率, %; ρ₀ 和 ρ_i 分别为 TCH 溶液的初始和降解后的质量浓度, mg/L。

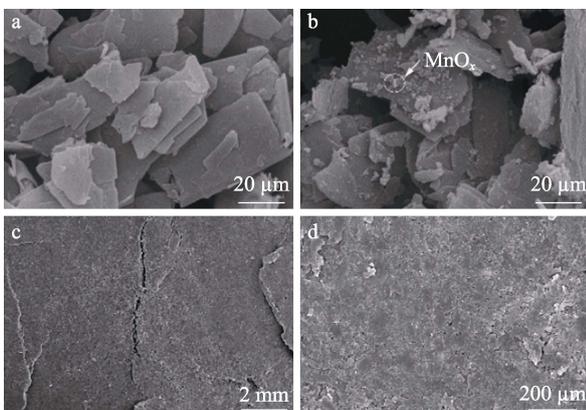
参照 HJ 505—2009 和 HJ/T 399—2007 测定溶液的 5 日生化需氧量 (BOD₅) 和化学需氧量 (COD_{Cr})。

2 结果与讨论

2.1 电极形貌、晶体结构表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为样品的 SEM 图。由图 1a 可见, NG 微观形貌为片状。由图 1b 可见, NG 表面负载了许多颗粒物。NG 为 MnO_x 晶核形成提供了大面积的附着点^[5], 使 MnO_x 均匀地分布在 NG 表面且生长良好。由图 1c 可见, MnO_x/NG 电极表面有一些不均匀的凹槽和间隙, 但 NG 的层状结构尚未区分, 说明电极在轧制过程中复合良好。由图 1d 可见, 未压实的凹槽和间隙内部结构具有丰富的通道结构, 不仅可以增加比表面积, 还能形成良好的导电网络, 有助于促进阴极室中 H₂O₂ 的生成^[5]。



a—NG; b—MnO_x/NG; c—100 倍 MnO_x/NG 电极板; d—1000 倍 MnO_x/NG 电极板

图 1 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of samples

2.1.2 XRD 分析

NG 和 MnO_x/NG 的 XRD 谱图见图 2。

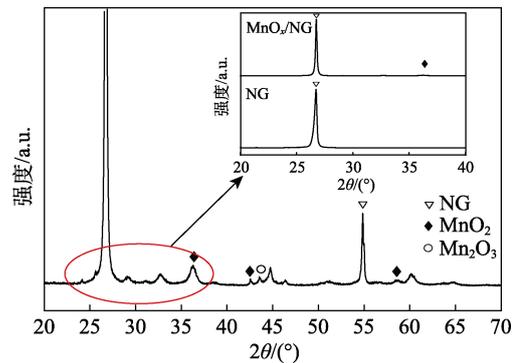


图 2 MnO_x/NG 和 NG 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MnO_x/NG and NG

由图 2 可知, NG 在 2θ=26.9° 和 55.0° 处出现了典型特征峰。MnO_x/NG 不仅存在 NG 的特征峰, 还在 2θ=36.2°、42.5°、57.5° 处出现 MnO₂ 的特征衍射峰^[8], 在 2θ=43.4° 处出现 Mn₂O₃ 的特征衍射峰^[9]。这与 SEM 分析中 MnO_x 成功地负载在 NG 表面上的结论相吻合。对比可知, MnO₂ 是 MnO_x 存在的主要成分。

2.1.3 XPS 分析

使用 XPS 研究了 MnO_x/NG 中各元素的化学组成和化合价态, 结果见图 3 和表 1。

由图 3a 可知, MnO_x/NG 含有 C 1s、O 1s、Mn 2p 和 Mn 3s 特征峰, 表明样品中存在 C、O 和 Mn 3 种元素。在图 3b 中, Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 分别在结合能 641.28 和 652.93 eV 处形成了特征峰, 同时, 表 1 显示在 11.35 和 11.75 eV 之间波动的化学位移 (ΔE_{2p}) 是 MnO_x^[10], 表明 Mn₂O₃ 和 MnO₂ 成功地掺杂到 NG 中^[11-12]。

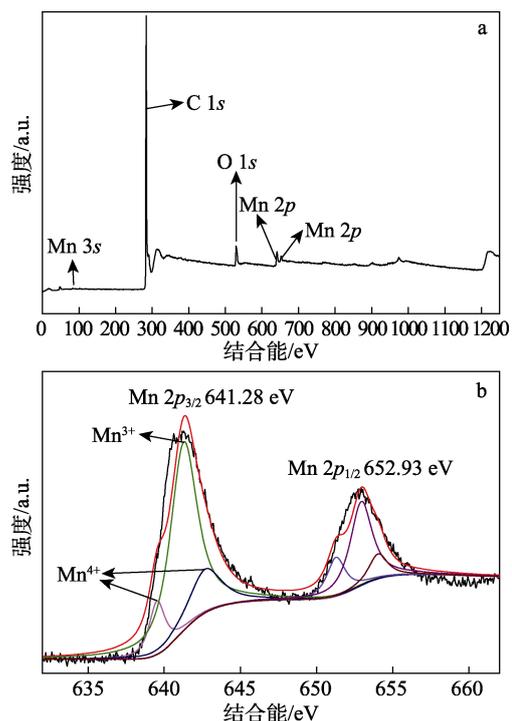
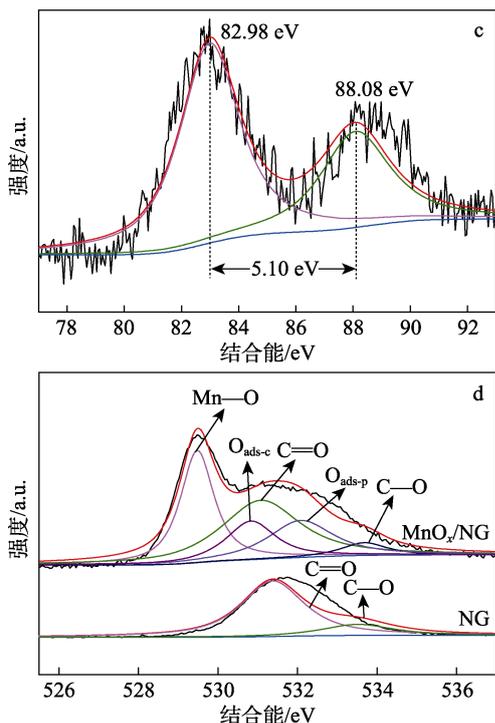


图 1 样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of samples



a—总能谱图; b—Mn 2p 高分辨率 XPS 谱图; c—Mn 3s 高分辨率 XPS 谱图; d—O 1s 高分辨率 XPS 谱图

图 3 MnO_x/NG 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of MnO_x/NG

表 1 Mn 2p 的 XPS 结果
Table 1 XPS results of Mn 2p

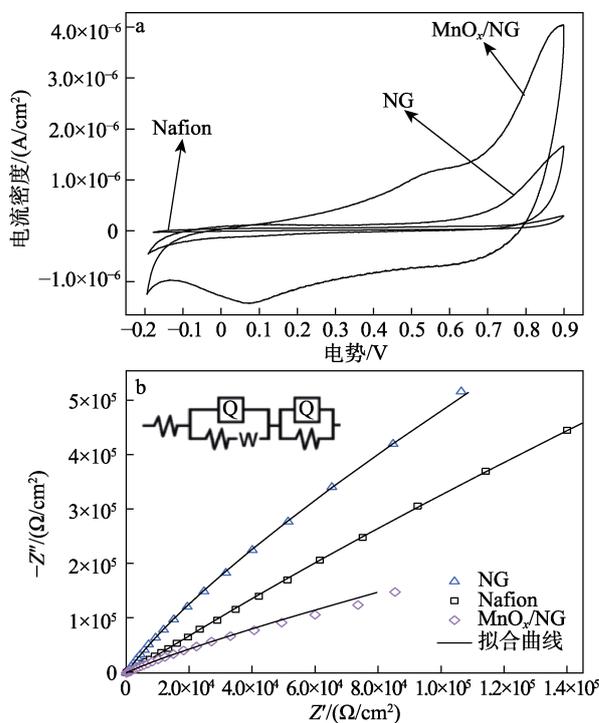
	2p _{1/2} /eV	2p _{3/2} /eV	ΔE _{2p} /eV	摩尔分数/%
Mn ⁴⁺	651.28	639.53	11.75	7.28
Mn ³⁺	652.93	641.28	11.65	65.37
Mn ⁴⁺	654.03	642.68	11.35	27.35

在图 3c 中, Mn 3s 的特征峰能量间隔为 5.10 eV, 高于 MnO₂ 的特征峰能量间隔 (4.70 eV), 但低于 Mn₂O₃ 的特征峰能量间隔 (5.30 eV), 也进一步证明了 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 的共存^[13]。图 3d 显示, NG 在 531.13 和 532.48 eV 处有 C=O 和 C—O 的特征峰; 与 NG 的 O 1s 相比, MnO_x/NG 的 O 1s 明显在 529.48 eV 处有 MnO_x 晶体中的晶格氧 (Mn—O), 在 530.83 eV 处有化学吸附氧 (O_{ads-c}) 如 O⁻ 和 O²⁻^[14], 在 532.08 eV 处有物理吸附氧 (O_{ads-p}) 如物理吸附的 O₂ 或分子水^[15], 说明 MnO_x 的掺杂提高了 O₂ 与电极之间的相互作用, 有助于自由基的产生。

2.2 电极电化学性能分析

对 MnO_x/NG 电极的电化学性能进行了测试, 结果见图 4。由图 4a 可知, MnO_x/NG 电极的电流密度峰值为 4.06×10⁻⁶ mA/cm², NG 电极的电流密度峰值为 1.66×10⁻⁶ mA/cm², 并且 MnO_x/NG 电极在约 0.54 V 处的氧化峰电流密度比 NG 电极在约 0.40 V 处的氧化峰电流密度更高。说明 MnO_x/NG 电极的氧化峰电流和氧气析出电位 (OEP) 比 NG 电极高。氧化峰

电流越高, 表明产生 •OH 和 •O₂ 的能力越强; 同时 OEP 的高低与析氧副反应发生的可能性大小成反比, 与电化学氧化有机物的电流效率成正比, 并且 OEP 越高, 催化剂越不容易从 NG 上剥落^[16]。因此, MnO_x/NG 电极的电化学氧化性能强于 NG 电极。通过图 4b 中等效电路对 EIS 数据进行拟合^[17], 计算出各电极的极化电阻大小顺序为: Nafion (4481 Ω) > MnO_x/NG (129.5 Ω) > NG (70.1 Ω), 表明引入 MnO_x 能显著提高 MnO_x/NG 电极的催化性能, 而导电性能的改善主要归因于使用了 NG。综上, 相较于 NG, MnO_x/NG 电极具有较高的电子转移能力和电化学氧化性能。



a—CV 曲线; b—EIS 曲线

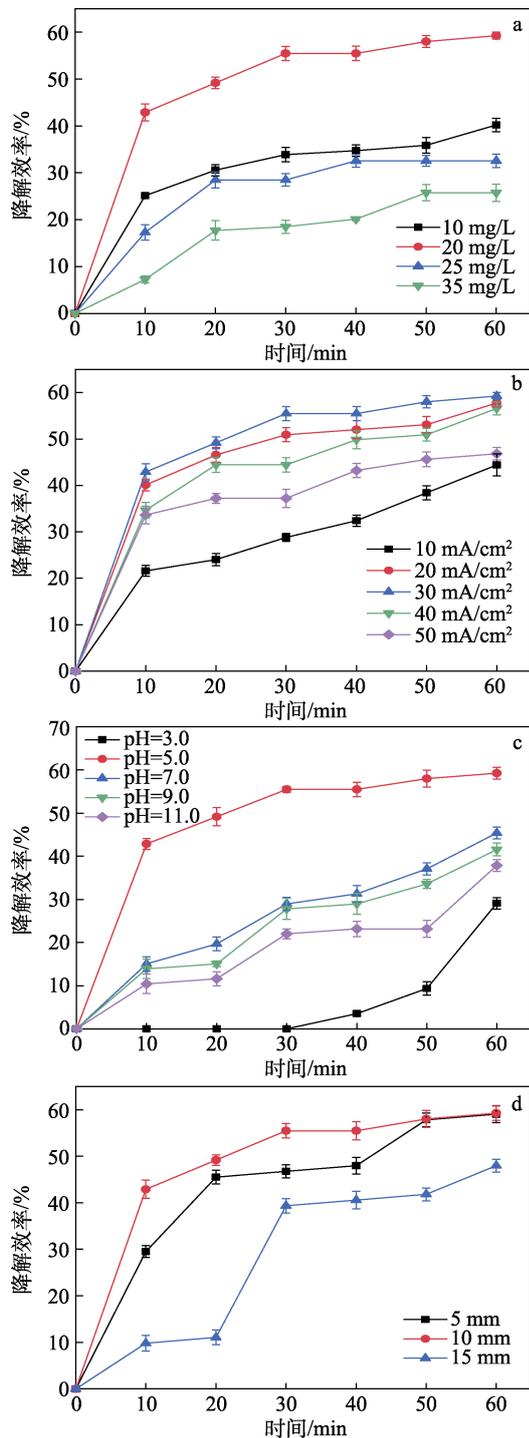
图 4 MnO_x/NG 电极电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performances of MnO_x/NG electrode

2.3 MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解

按照 1.4 节实验方法, 保持其他条件不变, 改变单一因素 (TCH 初始质量浓度、电流密度、溶液初始 pH、极板间距) 来考察 MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效率, 结果如图 5 所示。从图 5a 可知, 随着 TCH 初始质量浓度的增大, 降解效率先增大后减小。这是因为, 降解效率与生成的 H₂O₂ 相关。在一定条件下, H₂O₂ 生成的数量是一定的, 因反应过程受传质影响, 当 TCH 初始质量浓度过低时, 就不易接近电极表面, 与自由基接触的可能性减小, 所以降解效率小^[18-19]; 而初始质量浓度过高时, TCH 分子之间会形成竞争关系, 并且中间产物也会与 TCH 发生竞争关系, 从而导致降解效率下降^[20]。所以, TCH 初始质

量浓度为 20 mg/L 时, 60 min 时 TCH 的降解效率最大, 为 59.27%。



a—不同 TCH 初始质量浓度; b—不同电流密度; c—不同溶液初始 pH; d—不同极板距离

图 5 MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效能

Fig. 5 Degradation efficiency of TCH by MnO_x/NG electrode

由图 5b 可知, 当电流密度 < 30 mA/cm² 时, TCH 降解效率随电流密度的增大而增大; 电流密度 > 30 mA/cm² 时, TCH 降解效率随电流密度的增大而减小。TCH 降解主要依靠 •OH、•O₂、H₂O₂ 等活性物质, 而电流

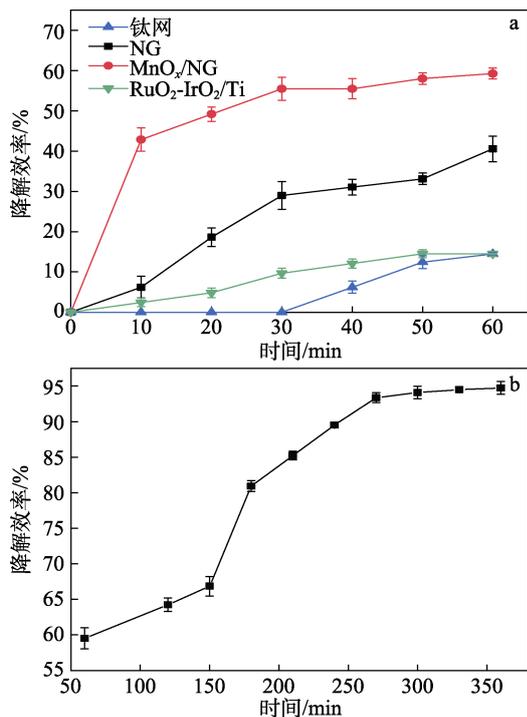
密度决定其生成速率。当溶液中的氧充足时, 电流密度增加能有效促进 2e⁻ 转移, 增加 H₂O₂ 的生成量, 促进 •OH 和 •O₂ 产生^[19]; 同时溶液传质阻力降低, TCH 分子运动速度加快, 最终 TCH 的降解效率增加^[21]。但是, 当电流密度过大时, 会发生 O₂ 在阴极还原生成水、析氢等副反应, 使 H₂O₂ 生成量降低和在阳极表面分解, 降低 •OH 和 •O₂ 的含量^[22]。所以, 最优电流密度为 30 mA/cm²。如图 5c 所示, 当溶液初始 pH 从 3.0 升高到 5.0 时, 60 min 时 TCH 的降解效率增加了 30.17%; 随着 pH 继续升高, 降解效率逐渐减小。这是由于溶液过酸、过碱都会影响 H₂O₂ 的产生。根据电极氧化工艺原理可知: 当溶液呈现弱酸时, 会促进 H₂O₂ 的产生, 进而增加 •OH 和 •O₂ 的数量; 但 pH 过小时, 产生 HO₂• 的反应受到抑制, 与 H₂O₂ 反应产生 •OH 和 •O₂ 的 HO₂• 数量减小, 进而导致 TCH 的降解效率下降; 当溶液 pH 高时, 产生 H₂O₂ 的反应受到抑制, H₂O₂ 的产量减少, 使能降解 TCH 的 •OH 和 •O₂ 数量减少, 降解效率下降^[23]。最优的 pH 溶液初始 pH 为 5.0。由图 5d 可知, 极板间距为 10 mm 时, TCH 降解效率最大。这是由于间距减小, 电极间电阻减小, 有效电流密度增大, 溶液的传质阻力减小, TCH 分子向极板扩散距离变短, 运动速度加快, 降解效果增强^[23]。但间距过小, 不仅会使极板间出现对电流效应, 造成极板间温度升高, 还会出现短路现象, 缩减电极的寿命, 不利于电极的循环使用。相反, 间距过大, 有效电流密度减小, 溶液传质阻力增加, 同时 TCH 和中间产物沉积在极板表面, 使极板的反应位点减少, 最终降低降解效果^[24-25]。此外, 过大的间距还会增加能耗。因此, 最优的电极板间距为 10 mm。

综上, TCH 降解的最优条件为: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L, 电流密度为 30 mA/cm², 极板距离为 10 mm, 溶液初始 pH 为 5.0。在此条件下反应 60 min 后, TCH 的降解效率为 59.27%

2.4 电极板催化性能研究

为了进一步研究 MnO_x/NG 电极对 TCH 的电催化氧化性能, 在上述最佳条件下, 以 RuO₂-IrO₂/Ti 作阳极, 对钛网、RuO₂-IrO₂/Ti 电极、NG 电极和 MnO_x/NG 电极作阴极对 TCH 的降解效果进行了对比, 结果见图 6a。由图 6a 可知, 随着反应的进行, 4 种极板的 TCH 降解效率都不断增大, 但是钛网电极在 30 min 后才开始反应; MnO_x/NG 电极的降解效率总是高于其余 3 种极板。在电化学降解 60 min 后, MnO_x/NG 电极的降解效率比 NG 电极、RuO₂-IrO₂/Ti 电极和钛电极分别高出 18.70%、44.74% 和 44.78%。为了研究 MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效果, 探讨了时间对 TCH 的降解效果的影

响, 结果见图 6b。由图 6b 可以发现, 随着时间的延长, TCH 降解效率不断增大, 在 360 min 时 TCH 降解效率高达 94.74%。并且在 270 min 后 TCH 的降解效率趋于稳定, 达到了 93.37% 的降解效率。由此可以说明, MnO_x/NG 电极对 TCH 有较好的降解效果。这主要是因为 MnO_x 中的 Mn 能通过不同氧化形态的转换在极板上形成活性位点, 进而氧空位的迁移也更容易发生^[26]。NG 的多孔结构为 O₂ 提供大量的活性位点, 也使电解质的扩散更加快速; 同时其良好的导电性能也提高了电子在极板间的传输效率, 进而促进自由基的产生。另外, NG 作为骨架支撑 MnO_x 结构, MnO_x 与 NG 间密切接触提高了电极催化性能的持久性和稳定性^[27]。由此可见, MnO_x 的掺杂能有效增加 NG 电极的电催化氧化性能, 使 MnO_x/NG 电极在反应过程中表现出优异的导电性、稳定性和催化氧化性能, 进一步增强对 TCH 的电化学降解。



a—不同阴极电极; b—MnO_x/NG 电极
图 6 TCH 的降解效果
Fig. 6 Degradation effect of TCH

2.5 电极稳定性和重复利用性

对 MnO_x/NG 电极进行了电化学降解 TCH 的循环实验, 结果见图 7。每次实验使用相同的优化条件, 反应 60 min 后将电极从电解槽中取出, 去离子水清洗电极表面, 80 °C 干燥 2 h 后进行后续循环实验。由图 7 可知, MnO_x/NG 电极使用 7 次时, TCH 降解效率从 59.27% 降低到 48.19%, 这可能是因为电极表面的一部分活性位点被 TCH 或中间体所覆盖, 使参

与反应的活性位点减少; 另外, 在循环使用过程中, 电极被多次清洗-烘干, 同时电极被长时间施加电流、处于强氧化环境中以及一些物理损耗, 使黏合剂失去活性, 进而使少量活性成分从电极上释放出来, 最终导致电极板的电催化活性降低^[28]。稳定的 NG 骨架和嵌入其中的 MnO_x 使电极中的活性成分不易流失。使用 7 次后, TCH 的降解效率没有明显降低, 表明 MnO_x/NG 电极具有良好的稳定性和重复使用性。

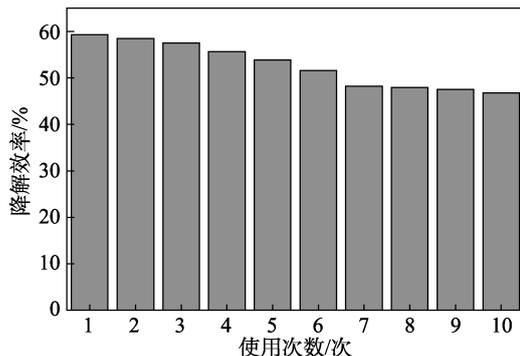


图 7 MnO_x/NG 电极稳定性测试
Fig. 7 Stability test of MnO_x/NG electrode

2.6 TCH 降解分析

为了阐明电化学反应过程中 TCH 的降解变化, 检测了初始质量浓度 20 mg/L TCH 随电解时间变化的紫外吸收光谱, 结果见图 8a。TCH 分子具有两个发色团, 由苯环、烯醇和酮基组成, 在 276.4 和 358.6 nm 附近有两个明显的吸收带^[29]。

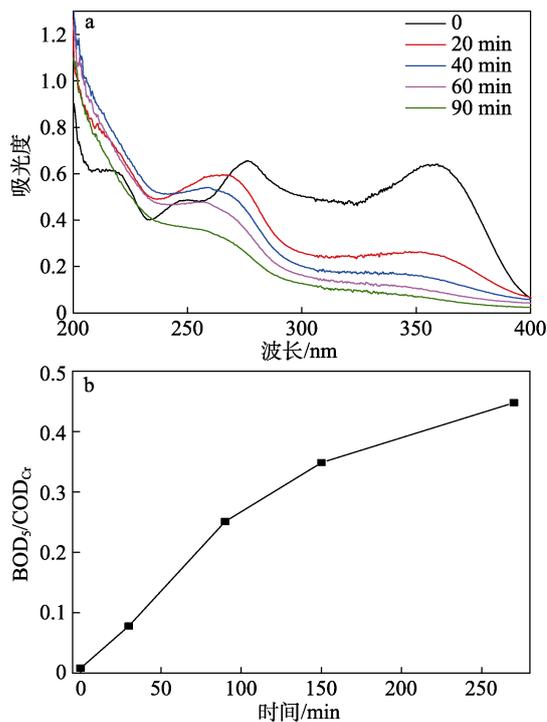


图 8 TCH 的紫外吸收光谱 (a) 和 BOD₅/COD_{Cr} (b)
Fig. 8 Ultraviolet absorption spectrum (a) and BOD₅/COD_{Cr} (b) of TCH

由图 8a 可见,吸收带的强度随着电化学反应的进行而逐渐变弱,其中 358.6 nm 处的峰强明显减弱,而 276.4 nm 处出现蓝移。这主要是由于电化学反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 破坏 TCH 结构中一些官能团(如苯环、酚基)^[30],产生了一些中间体,其化学结构与 TCH 相似。电解 90 min 后,两处的紫外吸收峰还存在,表明 TCH 的发色团并没有完全被破坏,但是随着电解时间的延长,中间产物的结构和官能团被不断产生的活性物质破坏,形成小分子有机物,而这些小分子产物最终会被矿化为二氧化碳、水和其他无机离子。还探究了电化降解后的 TCH 废水的生化性,结果见图 8b。由图 8b 可知, TCH 废水初始 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 为 0.008,随着电化学反应的进行,270 min 时 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 增加到 0.450,此时 TCH 废水的可生化性较好,从而可满足后续生化系统处理的要求。这可能是因为在电化降解过程中自由基等活性物质攻击了 TCH 的结构和官能团。而物质的抗药性、生物毒性等一系列化学性质与结构和官能团相关联^[31]。因此,经 MnO_x/NG 阴极电化体系降解后的 TCH 废水的可生化性和生物毒性得到了很大的改善。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 MnO_x/NG , MnO_x 成功地负载在 NG 上,且 MnO_2 是 MnO_x 的主要成分。 MnO_x 的掺入有效减小了电极的电阻,增加了电极的导电性和电化稳定性,也为电催化氧化反应提供了更多的活性位点。

TCH 降解实验的最优条件为: TCH 初始质量浓度为 20 mg/L,电流密度为 30 mA/cm²,极板距离为 10 mm,溶液初始 pH 为 5.0。

MnO_x 纳米颗粒增强了 NG 电极的电化性能,提高了 NG 电极对 TCH 的电化氧化能力,使 MnO_x/NG 电极对 TCH 的降解效果高于 NG 电极,也远高于常规的电极。随着反应的进一步进行,360 min 时, TCH 的降解效率上升至 94.74%。使用 7 次时, MnO_x/NG 电极电化反应 60 min 后, TCH 仍有 48.19% 的降解效率,继续循环使用, TCH 降解效率没有明显降低,表明 MnO_x/NG 电极具有良好的稳定性和重复使用性。 MnO_x/NG 电极将 TCH 降解为一些中间体和小分子有机物,很大程度上改善了废水的可生化性能、生物毒性等化学性质。

新制备的 MnO_x/NG 电极可作为一种廉价、易操作、性能稳定、实用性强的电化阴极,用于抗生素废水的处理,具有广阔的应用前景。但是对于 TCH 在电化降解过程中的具体产物的分析和各产物毒

性的研究,后续需要进行更深层次的研讨。

参考文献:

- [1] WANG R (王冉), LIU T Z (刘铁铮), WANG T (王恬). The fate of antibiotics in environment and its ecotoxicology: A review[J]. *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2006, 26(1): 265-270.
- [2] NAIHARA W, AQUINO J M, MARINA D, *et al.* Optimization of the electrochemical degradation process of the antibiotic ciprofloxacin using a double-sided $\beta\text{-PbO}_2$ anode in a flow reactor: Kinetics, identification of oxidation intermediates and toxicity evaluation[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2019, 26: 4438-4449.
- [3] MI X Y, YANG M Z, XIE L B, *et al.* RGO/MoS₂/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ electro-Fenton cathode with higher matching and complementarity for efficient degradation of ciprofloxacin[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 371-378.
- [4] GUO X L, LIN Y H, WAN J F, *et al.* Study on preparation of SnO₂-TiO₂/nano-graphite composite anode and electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 421-429.
- [5] YU X J, SUN T Y, WAN J F. Preparation for Mn/nanographite materials and study on electrochemical degradation of phenol by Mn/nanographite cathodes[J]. *Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14(9): 6835-6840.
- [6] YU X J, QIANG L W. Preparation for graphite materials and study on electrochemical degradation of phenol by graphite cathodes[J]. *Advances in Materials Physics & Chemistry*, 2012, 2(2): 63-68.
- [7] ZHANG X B, LI L T, SUN Z X, *et al.* A simple physical mixing method for MnO₂/MnO nanocomposites with superior Zn²⁺ storage performance[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(12): 3347-3355.
- [8] SUN M, FANG L M, LIU J Q, *et al.* Electro-activation of O₂ on MnO₂/graphite felt for efficient oxidation of water contaminants under room condition[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 269-276.
- [9] SONG J J (宋佳佳). Synthesis of manganese oxides, silicon oxides electrode materials and their electrochemical properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2021.
- [10] WANG W M, YU J, ZOU J L, *et al.* Mechanism for enhancing biodegradability of antibiotic pharmacy wastewater by *in-situ* generation of H₂O₂ and radicals over MnO₂/nano-G/2-EAQ/AC cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 426-434.
- [11] DELIMARAIS D, IOANNIDES T. VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 84(1): 303-312.
- [12] LI Y, XU Z Y, WANG D W, *et al.* Snowflake-like core-shell $\alpha\text{-MnO}_2$ @ $\delta\text{-MnO}_2$ for high performance asymmetric supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 344-354.
- [13] SUN M, FANG L M, LIU J Q, *et al.* Electro-activation of O₂ on MnO₂/graphite felt for efficient oxidation of water contaminants under room condition[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 269-276.
- [14] GOPI T, SWETHA G, SHEKAR S C, *et al.* Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing $\delta\text{-MnO}_2$ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 92: 51-55.
- [15] MAO L G, CHEN Z Z, WU X Y, *et al.* Plasma-catalyst hybrid reactor with CeO₂/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for benzene decomposition with synergetic effect and nano particle by-product reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 347: 150-159.
- [16] TEHARE K K, ZATE M K, NAVALE S T, *et al.* Electrochemical supercapacitors of cobalt hydroxide nanoplates grown on conducting cadmium oxide base-electrodes[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(4): 515-522.
- [17] WANG H Z, GUO W Q, LIU B H, *et al.* Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: An electron transfer mechanism[J]. *Water Research*, 2019, 160: 405-414.
- [18] DAI Q Z, SHEN H, XIA Y J, *et al.* The application of a novel Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PTFE-La-Ce- $\beta\text{-PbO}_2$ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 104: 9-16.

- [19] WU D (吴丹). Electrodegradation of antibiotic wastewater by Fe₃O₄/biomass carbon cathode[D]. Harbin: Heilongjiang University (黑龙江大学), 2018.
- [20] DUAN P, GAO S H, LEI J W, *et al.* Electrochemical oxidation of ceftazidime with graphite/CNT-Ce/PbO₂-Ce anode: Parameter optimization, toxicity analysis and degradation pathway[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263(Part B): 114436.
- [21] HU J S (胡俊生), LI Y (李越), HAO L T (郝苓汀). The effect of supporting electrolyte to the electrolysis of acid scarlet wastewater[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2011, 37(4): 80-83.
- [22] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Fe₃O₄/multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(2): 678-685.
- [23] LIN H, NIU J F, DING S Y, *et al.* Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes[J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2281-2289.
- [24] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Degradation of sulfamethazine antibiotics in Fenton-like system using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as catalyst[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(6): 1743-1753.
- [25] FATAHI A, MALAKOOTI R, SHAHLAEI M. Electrocatalytic oxidation and determination of dexamethasone at an Fe₃O₄/PANI-Cu II microsphere modified carbon ionic liquid electrode[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(19): 11322-11330.
- [26] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H Q, *et al.* Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5882-5887.
- [27] JIANG L L (蒋玲玲). Synthesis and investigation on the electrocatalytic performance of manganese oxide and its composites[D]. Changchun: Northeast Normal University (东北师范大学), 2020.
- [28] TANG B, DU J N, FENG Q M, *et al.* Enhanced generation of hydroxyl radicals on well-crystallized molybdenum trioxide/nanographite anode with sesame cake-like structure for degradation of bio-refractory antibiotic[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 517: 28-39.
- [29] WU J, ZHANG H, OTURAN N, *et al.* Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(6): 614-620.
- [30] LIU H Y (刘海洋). Study on distribution and electrocatalytic degradation of typical antibiotics, antibiotic resistant bacteria and resistance genes in wastewater[D]. Changchun: Northeast Normal University (东北师范大学), 2020.
- [31] ZHAO R (赵瑞). Study on electrochemical degradation of antibiotic organic matter[D]. Jinan: Qilu University of Technology (齐鲁工业大学), 2019.
- (上接第 664 页)
- [49] JIANG S X, LADEWIG B P. Green synthesis of polymeric membranes: Recent advances and future prospects[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 32(21): 1-8.
- [50] ETSCHMANN M M W, SELL D, SCHRADER J. Production of 2-phenylethanol and 2-phenylethylacetate from L-phenylalanine by coupling whole-cell biocatalysis with organophilic pervaporation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2010, 92(5): 624-634.
- [51] GAO B T, KONNO T, ISHIIHARA K. Fabrication of a live cell-containing multilayered polymer hydrogel membrane with micrometer scale thickness to evaluate pharmaceutical activity[J]. *Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition*, 2015, 26(18): 1372-1385.
- [52] GAO H (高豪), LU J S (陆家声), ZHANG W M (章文明), *et al.* The application of material-mediated cell immobilization technology in biological fermentation[J]. *Chemical Industry Progress (化工进展)*, 2020, 1587(10): 1-11.
- [53] CHEN C C, LAN C C, PAN C L, *et al.* Repeated-batch lactic acid fermentation using a novel bacterial immobilization technique based on a microtube array membrane[J]. *Process Biochemistry*, 2019, 87(3): 25-32.
- [54] LING Y B, RUBIN J, DENG Y T, *et al.* A cell-laden microfluidic hydrogel[J]. *Lab on a Chip*, 2007, 7(5): 756-762.
- [55] YOUN W J, JI Y K, JOOHOUC P, *et al.* Single-cell nanoencapsulation: From passive to active shells[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(35): 1-17.
- [56] RICHARDSON J J, BJORNMALM M, CARUSO F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. *Science*, 2015, 348(6233): 2491-2504.
- [57] YANG S H, CHOI J, PALANIKUMAR L, *et al.* Cytocompatible *in situ* cross-linking of degradable LbL films based on thiol-exchange reaction[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(4): 4698-4703.
- [58] LEE J, YANG S H, HONG S P, *et al.* Chemical control of yeast cell division by cross-linked shells of catechol-grafted polyelectrolyte multilayers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(17): 1351-1356.
- [59] KONNOVA S A, LVOV Y M, FAKHRULLIN R F. Nano shell assembly for magnet-responsive oil-degrading bacterial[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2016, 32(12): 12552-12558.
- [60] GUEDRI H, DURRIEU C. A self-assembled monolayers based conductometric algal whole cell biosensor for water monitoring[J]. *Microchimica Acta*, 2008, 163(1): 179-184.
- [61] ZHUANG M Y, WANG C, XU M Q, *et al.* Using concanavalin A as a spacer for immobilization of *E. coli* onto magnetic nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104(1): 63-69.
- [62] STOJKOVI G, PLAZL P Z. Continuous synthesis of l-malic acid using whole-cell microreactor[J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(7): 1102-1107.
- [63] FAN X M, SHEN J J, XU Y Y, *et al.* Metabolic integration of azide functionalized glycan on *Escherichia coli* cell surface for specific covalent immobilization onto magnetic nanoparticles with click chemistry[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 324(1): 124689-124696.
- [64] NI K F, WANG H L, ZHAO L, *et al.* Efficient production of (R)-(-)-mandelic acid in biphasic system by immobilized recombinant *E. coli*[J]. *Journal of Biotechnology*[J]. *Journal of Biotechnology*, 2013, 167(4): 433-440.
- [65] ARNO M C. Engineering the mammalian cell surface with synthetic polymers: Strategies and applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(18): 1-11.
- [66] PATELA S K, SINGHA R, KUMAR A, *et al.* Biological methanol production by immobilized methylocella tundrae using simulated biohythane as a feed[J]. *Bioresour Technol*, 2017, 241(10): 922-927.
- [67] GORDEGIR M, SULTAN O, YEZER I, *et al.* Cells-on-nanofibers: Effect of polyethyleneimine on hydrophobicity of poly-ε-caprolacton electrospun nanofibers and immobilization of bacteria[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2019, 126(2): 24-31.
- [68] SYGA L, SPAKMAN D, PUNTER C M, *et al.* Method for immobilization of living and synthetic cells for high resolution imaging and single particle tracking[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 13789-13880.
- [69] YOUN W J, JI Y K, JOOHOUC P, *et al.* Single-cell nanoencapsulation: From passive to active shells[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(35): 1-17.
- [70] RIVERO C C, GARCÍA N S, LUCAS J F, *et al.* Green production of cladribine by using immobilized 20-deoxyribosyltransferase from *Lactobacillus delbrueckii* stabilized through a double covalent/entrapment technology[L]. *Biomolecules*, 2021, 657(11): 1-16.
- [71] CAI T, SUN H B, QIAO J, *et al.* Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1523-1527.