

金属Pd修饰复合电极的制备及对水环境中四环素的降解

姜雨婷, 包文兵*, 成国坤, 苟银寅, 袁丽, 蒙洪涛

贵州省检测技术研究应用中心, 贵州 贵阳

收稿日期: 2022年5月14日; 录用日期: 2022年6月20日; 发布日期: 2022年6月28日

摘要

随着医药行业和生活水平的快速发展, 越来越多的人开始滥用抗生素, 这对我们的水体环境和身体健康带来了严重的危害。及时处理抗生素类有机污染物对水体造成的污染问题, 已经迫在眉睫。本文通过恒电流电沉积法制备金属Pd修饰的Pd-PANI/ITO复合电极, 通过SEM、XRD、FTIR及XPS对电极的形貌、晶体结构和官能团组成等理化性质进行了表征分析, 表征结果证明Pd和PANI成功负载到了ITO上。并以四环素废水的降解率为指标, 筛选出制备Pd-PANI/ITO复合电极时的最佳参数条件: PANI的最佳沉积电流为2 mA, 最佳沉积时间为10 min。Pd的最佳沉积电流为2 mA, 沉积时间为10 min。将复合电极应用于对含有典型抗生素即四环素废水的电催化降解研究。降解过程中考察了四环素废水在不同时段的降解情况。研究了Pd-PANI/ITO电极的电催化活性及在不同降解电流条件下对四环素废水的降解性能, 且结果表明Pd-PANI/ITO复合电极对四环素废水的电降解遵循准一级反应。

关键词

四环素废水, 电催化降解, 聚苯胺, 氧化铟锡, 复合电极

Preparation of Metal Pd Modified Composite Electrode and Degradation of Tetracycline in Aqueous Environment

Yuting Jiang, Wenbing Bao*, Guokun Cheng, Yinyin Gou, Li Yuan, Hongtao Meng

Guizhou Province Testing Technology Research and Application Center, Guiyang Guizhou

Received: May 14th, 2022; accepted: Jun. 20th, 2022; published: Jun. 28th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 姜雨婷, 包文兵, 成国坤, 苟银寅, 袁丽, 蒙洪涛. 金属 Pd 修饰复合电极的制备及对水环境中四环素的降解[J]. 环境保护前沿, 2022, 12(3): 587-599. DOI: 10.12677/aep.2022.123077

Abstract

With the rapid development of the pharmaceutical industry and living standards, more and more people have begun to use antibiotics, which has brought serious harm to our water environment and physical health. It is urgent to deal with the pollution caused by antibiotics organic pollutants in time and make it recyclable. In this paper, metal Pd-modified Pd-PANI/ITO composite electrodes were prepared by galvanostatic electrodeposition. The morphology, crystal structure and functional group composition of the electrodes were characterized by SEM, XRD, FTIR and XPS. Pd and PANI were successfully loaded onto ITO. Using the degradation rate of tetracycline wastewater as an index, the optimal parameters for the preparation of Pd-PANI/ITO composite electrodes were screened out: the optimal deposition current of PANI was 2 mA, and the optimal deposition time was 10 min. The optimum deposition current for Pd was 2 mA and the deposition time was 10 min. The composite electrode was applied to the electrocatalytic degradation of wastewater containing typical antibiotics, namely tetracycline. During the degradation process, the degradation of tetracycline wastewater at different time periods was investigated. The electrocatalytic activity of Pd-PANI/ITO electrode and the degradation performance of tetracycline wastewater under different degradation current conditions were studied, and the results showed that the electrodegradation of tetracycline wastewater by Pd-PANI/ITO composite electrode followed a pseudo-first-order reaction.

Keywords

Tetracycline Wastewater, Electrocatalytic Degradation, Polyaniline, Indium Tin Oxide, Composite Electrode

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 简介

抗生素作为一种能抑制和杀灭细菌的药物,已被广泛用于医疗卫生、畜禽养殖、农业生产等行业。抗生素的滥用会诱导细菌产生抗体,大量累积后会对水体环境的生态平衡和人类健康有着十分严重的危害。四环素是一种典型的抗生素,其中含有许多羟基、烯醇羟基及羰基,在中性条件下能与多种金属离子形成不溶性螯合物[1] [2]。若大量的在水体环境中残留,将会对生物体造成“三致”(致癌、致畸、致突变),所以对这一类抗生素的去除十分重要。

目前,国内外已有了几种对四环素废水的传统处理方法,分别是微生物法,物理法和化学法等[3]。但是这些常规的处理方法存在一些无法克服的问题。例如,虽然微生物法投资和运行成本最低,且条件温和,但该方法对水质和环境要求较高,反应条件不易控制,从而限制了微生物法的应用[4]。物理吸附法可以将四环素有效地转移,但是吸附剂的去除率不高,需要多次吸附,并且不能从根本上去除四环素[5]。化学法反应条件不温和,需要添加其他试剂,容易对环境造成二次污染[6]。鉴于上述几种传统处理方法的不足,本文采用电催化法降解四环素,该方法的优点是:1) 反应条件温和,一般在室温下进行。2) 成本较低,反应条件易于控制。3) 环保,在反应中无需添加其他试剂,一般在水相中进行,无二次污染。电催化法不仅结合了上述传统方法的优点,而且弥补了缺点。近年来,电催化法已被广泛用于抗生素的研究领域,并将继续带来新的突破。

电极材料是实现电催化降解过程的重要因素。目前,国内外用于电催化的电极材料主要是贵金属改性钢丝,钛板,活性炭纤维等[7] [8] [9]。这些材料的比表面积小,溶液稳定性差,限制了降解效果。本研究中所使用的 Pd-PANI/ITO 复合电极是一种利用电沉积法将 PANI 和金属 Pd 粒子依次负载到 ITO 基体上所形成的具有良好的导电性、比表面积活性和溶液稳定性等优点的电极材料。

PANI 因其结构独特,比表面积大,表面官能团丰富和分布均匀的特点,能使带正电的阳离子更易于进入中间层,这有利于纳米粒子的成功负载,同时还有效转移了电荷并改善了电极性能[10]。零价金属 Pd 作为精细的催化剂,并且由于其独特的结构而具有良好的质子还原能力[11]。因此, Pd 修饰电极在电催化领域具有巨大优势[12]。PANI 和 Pd 的耦联可以提高四环素的电降解性能。ITO 由于其良好的导电性,表面活性和可加工性而成为极好的电极基体材料[13] [14]。因此,本文是以 ITO 导电玻璃为电极基体,通过电化学沉积将 PANI 和 Pd 分别负载在 ITO 表面,制备了 PANI 和 Pd 共同修饰 ITO 的新型复合电极,如图 1 所示。最后采用电催化的方式降解四环素废水,使其再生利用。这种组合不仅可以提高 Pd 和 PANI 的单独使用价值,而且在降解抗生素方面也有了新的尝试。

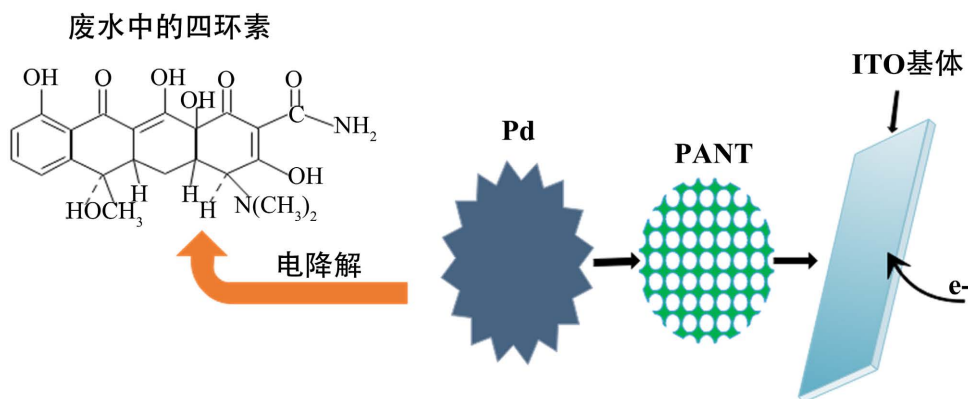


Figure 1. Structure diagram of Pd-PANI/ITO composite electrode
图 1. Pd-PANI/ITO 复合电极结构图

2. 国内外研究现状的调研

对于抗生素类有机污染物的降解,国内外用到的技术主要有生物处理法、物理法、化学法以及电催化法:

生物法处理抗生素废水主要采用活性污泥法,主要利用污泥中丰富的微生物代谢来实现污水中抗生素的降解和利用。李冰等人[15]采用活性污泥法在淡水和盐水两种不同条件下处理了 11 种抗生素,结果表明,其中一种 β -内酰胺和 2 种磺酰胺类抗生素被生物降解。Chau Minh Vinh 等[16]从海洋鱼类养殖场的淤泥中选出可以降解氨苄青霉素、强力霉素、土霉素(土霉素)和甲砒霉素的菌株。

物理法处理抗生素废水主要有膜分离技术和吸附法,陈晓轩等[17]采用双模式方法处理抗生素废水,结果表明,废水的 COD 从 2539 mg/L 降至 50 mg/L 以下,电导率由 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降到 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,浊度由 1287 NTU 下降到 0.2 NTU 以下,取得了显著的效果。张甜等[18]使用天然矿物材料(例如火山渣)和资源转化材料(例如骨炭和真菌糠)作为吸附剂,以去除低温水中的磺酰胺类抗生素。经比较发现,磺酰胺类抗生素对真菌残留的吸收最大,吸附量可达 1.6 mg/g,最佳吸附 pH 为 4~6。

化学法处理抗生素废水主要有 Fenton 氧化法、氯化法及光催化法。陈瑞骞等[19]用 Fenton 氧化法降解水溶液中的磺胺二甲嘧啶钠抗生素,结果表明最佳反应条件为 $\text{pH} = 4$, Fe^{2+} 与 H_2O_2 摩尔比 1:25。2 小时内,87.4%的间甲氧嘧啶钠被降解。李宏伟等[20]研究了使用氯化作用降解 3 种 β -内酰胺(青霉素,阿莫

西林, 头孢拉定) 抗生素的方法。Tudela 等[21]用 TiO_2 降解水中的 3 种喹诺酮类抗生素, 优化参数为: 抗生素的初始浓度为 10 mg/L, TiO_2 的用量为 1.0 g/L, $\text{pH} = 7$, 80 分钟后, 三种喹诺酮类抗生素的降解率超过 95%。

用于治疗抗生素的化学方法通常还包括电化学催化, 电催化是指抗生素被阴极上的电子直接降解的过程。一些研究人员研究了强力霉素、土霉素、金霉素和半合成衍生物间苯二酚、二甲基氨基四环素等的电催化降解[22]。

本文在目前国内外对抗生素废水的降解研究基础上, 制备了高效稳定的新型复合电极材料, 利用电催化降解技术, 对四环素废水进行了降解研究。

3. 实验部分

3.1. 实验材料与试剂

ITO 导电玻璃(10 mm × 40 mm × 1.1 mm, $\leq 6 \Omega/\text{cm}^2$, 华南湘城科技有限公司); 铂片(99.99%, 上海兢纬电子科技发展有限公司); 无水乙醇(分析纯, 天津市北联精细化学品开发有限公司); Na_2SO_4 、 H_2SO_4 、 NaCl 、 PdCl_2 和苯胺(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验用水均为超纯水。

3.2. Pd-PANI/ITO 复合电极的制备

现将 ITO 玻璃用无水乙醇和超纯水各超声 15 min, 以此进行预处理, 然后放入 60℃ 的烘箱中烘干备用。采用阳极氧化法负载聚苯胺中间层, 配置 1 mL 苯胺与 99 mL, 0.5 mol/L H_2SO_4 的混合溶液作为电沉积溶液。将烘干的 ITO 导电玻璃作工作电极接到可编程直流电源正极, 电流为 2 mA, 浸入溶液面积为 10 mm × 20 mm, 用铂片作对电极接到电源负极, 保证两电极之间的间距为 2 cm, 再将装置放入磁力搅拌器中, 使其沉积 10 min, 沉积完成后使其自然风干, 制成了 PANI/ITO 支撑电极。

PANI 中间层负载完成后, 可观察到 ITO 玻璃上有一层均匀的墨绿色的催化层, 然后再使 PANI/ITO 支撑电极负载上金属 Pd。以 0.01 mmol/L PdCl_2 与 0.5 mol/L NaCl 的混合溶液作为电沉积溶液, 采用阴极氧化法, 将 ITO 玻璃接到电源负极, 铂片接到电源正极, 电流为 2 mA, 沉积 10 min 后, 可观察到 ITO 玻璃表面出现一层均匀的浅黑色物质, 以此便制备成了 Pd-PANI/ITO 复合电极。

3.3. 电极的表征

利用 SEM 对未负载的 ITO、制备的 PANI/ITO 电极和 Pd-PANI/ITO 复合电极在 20 kV、放大 5000 倍的条件下进行了表征。电极的晶体结构和晶相的测定采用 XRD 进行, 其中管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV, X 射线源为 Cu 靶 K 射线。最后, 用 XPS 分析了电极表面的元素组成。X 射线源为 Al 靶 K 射线(参数: 100.0 eV, 15 kV, 150 W), 精密电子能量分析器为半球型, 模式为选择固定通过能。

3.4. 电极的电化学测量

3.4.1. 电极的交流阻抗测试

在室温下采用电化学工作站分别对 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 进行了交流阻抗测试。以 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 三组电极分别作工作电极, 铂片作对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在三电极体系装置中进行测试, 电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液。在开路电位稳定的情况下, 分别进行了交流阻抗测试, 测量频率范围为 1 Hz~10000 Hz, 交流振幅为 10 mV。

3.4.2. 电极的电催化活性测试

在室温下采用电化学工作站分别测试了 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 的阴极极化曲线, 反应体系

仍为三电极体系，以 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 分别作工作电极，铂片作对电极，饱和甘汞电极作参比电极，电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液。在开路电位稳定的情况下，进行电催化活性测试，扫描速度为 0.17 mV/s。

3.5. 四环素废水的降解及分析方法

采用电催化活性最好的复合电极 Pd-PANI/ITO 对四环素废水进行降解。将制备好的 Pd-PANI/ITO 电极作为工作电极接到直流电源负极，铂片作为对电极接到电源正极，通过连续的磁力搅拌，在室温下电催化降解四环素废水。四环素废水的初始浓度为 20 mg/L，电解质溶液为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液。在降解过程中，每隔 20 min 取样用 UV-vis 检测其吸收峰的变化，并采用 HPLC 液相分析测定四环素废水溶液的浓度，检测波长为 286 nm，流动相为甲醇和水，体积比为 5:5，流速为 0.5 ml/min，柱温为 35℃，进样体积为 20 μL ，去除效率按如下公式[23] (1)计算：

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： η ——四环素的去除率(%)；

C_0 ——四环素的初始浓度(mg/L)；

C ——四环素的最终浓度(mg/L)。

4. 结果与分析

4.1. Pd-PANI/ITO 电极的表征结果

4.1.1. 电极的 SEM 分析

图 2 为在相同放大倍数下，未负载的 ITO 导电玻璃、PANI/ITO 支撑电极和 Pd-PANI/ITO 复合电极的扫描电镜(SEM)图。

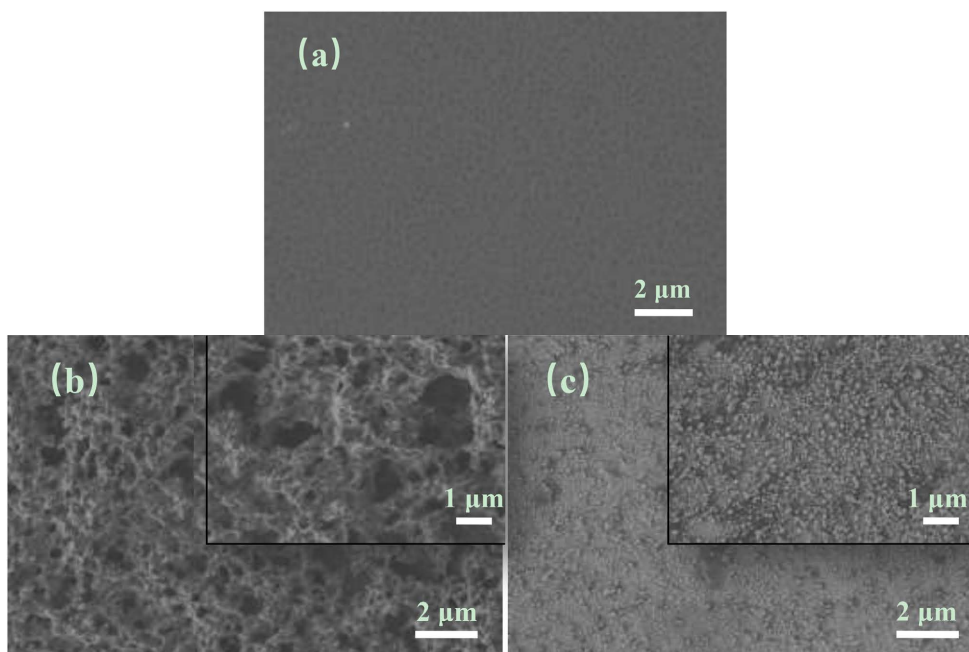


Figure 2. (a) SEM images of ITO glass; (b) PANI/ITO supporting electrode; (c) Pd-PANI/ITO electrode
图 2. (a) ITO 玻璃；(b) PANI/ITO 支撑电极；(c) Pd-PANI/ITO 电极 SEM 图

从图 2(a)中可看出未负载的 ITO 导电玻璃表面较干净光滑, 当沉积上聚苯胺后, 如图 2(b)所示, 可以明显的看到 ITO 导电玻璃表面的片层结构, 并且聚苯胺片层结构厚薄程度比较均匀, 基体上负载了聚苯胺这样的中间催化层, 会缩短充放电过程中的离子传输通道, 促使电解液离子能够快速扩散到电极表面和电极体相中[24], 从而提高聚苯胺纳米阵列的电化学响应, 同时这种结构有效的增大了电极的比表面积, 增加了空间延伸, 使钯颗粒的沉积更均匀。

图 2(c)中可明显观察到电极表面负载上了一层钯, 钯颗粒较小, 与 PANI 结合呈现纤维网状结构, 分布均匀, 有很明显的空间扩展效果, 并且比表面积增加, 同时也增加了催化活性位点并且提高了钯在聚苯胺催化层上的利用率[25]。聚苯胺中间层增加了 ITO 导电玻璃表面的活性和粘附性, 使钯颗粒能稳定负载在中间层上并能得到较好的分散。钯的负载提高了电极表面上的电荷传质过程, 有利于电极表面对目标污染物的扩散。

4.1.2. 电极的红外光谱分析

由于样品负载在电极表面, 不能使用 KBr 压片法, 因此采用漫反射法对 Pd-PANI/ITO 电极进行红外光谱分析[26], 以研究其支撑电极表面聚苯胺的官能团。漫反射法测试固体样品十分方便且有效。图 3 所示为 Pd-PANI/ITO 电极的红外光谱图。

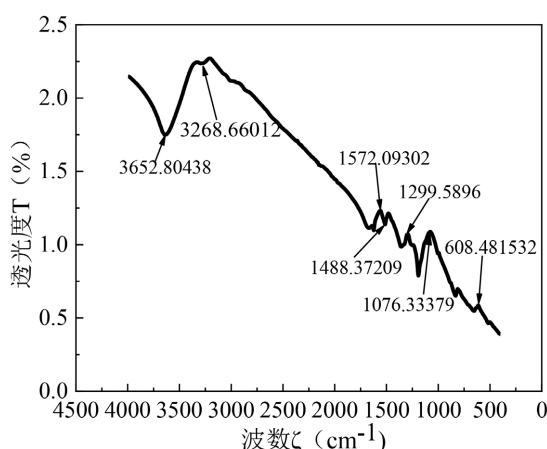


Figure 3. Infrared spectrum of Pd-PANI/ITO electrode
图 3. Pd-PANI/ITO 电极红外光谱图

由图 3 可以看出, 在 3652 cm^{-1} 附近处的峰对应于 N-H 振动峰, 1299 cm^{-1} 的峰对应于芳香环的 C-N 振动峰, 在 3268 cm^{-1} 附近为不饱和碳上的 C-H 伸缩振动区, 在 1076 cm^{-1} 的峰属于 C-H 面内弯曲振动峰, 在 608 cm^{-1} 的峰对应于 C-H 面外弯曲振动峰。在 1572 cm^{-1} 和 1488 cm^{-1} 的峰分别对应于 PANI 的醌式结构(N=Q=N)和苯式结构(N-B-N)。由这些结果可以看出, PANI 已经成功负载在 ITO 电极上, 并且醌式结构和苯式结构的存在也说明了制备的 PANI 为掺杂态, 即本实验制备的 PANI 具有良好的导电性[27]。

4.1.3. 电极的晶相结构分析

采用 X-射线衍射仪(XRD)对 Pd-PANI/ITO 电极的晶相结构进行了分析, 分析结果如图 4 所示:

由图 4 可说明, Pd-PANI/ITO 电极上有 In、Pd 和 C 的衍射峰。其中, In 的衍射峰最强烈, Pd 和 C 的衍射峰相对较弱, 且不明显, 这主要是因为 Pd 的含量比 ITO 基体中成分 In 的含量少很多。复合电极上存在 Pd 的衍射峰, 2θ 为 38.89° 、 46.39° 、 67.51° 时出现的衍射峰, 与标准卡片对比后, 确定这些峰分别位于 Pd 的 111 衍射, 200 衍射和 220 衍射, 且发现 Pd 的 111 衍射相对强烈, 电极上主要以 Pd(111)晶面存在。 2θ 为 43.32° 和 62.26° 时的峰为 C(101)和 C(103)晶面的衍射峰[28] [29]。

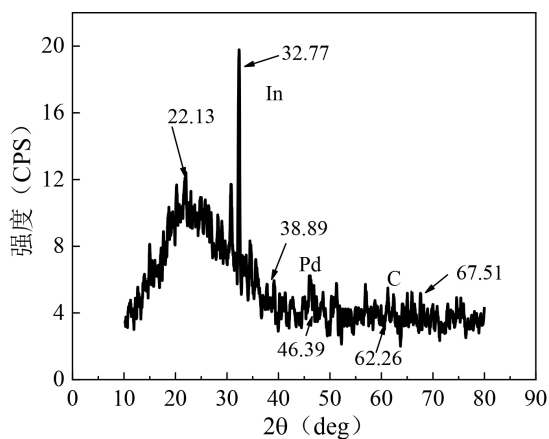


Figure 4. XRD pattern of Pd-PANI/ITO electrode

图 4. Pd-PANI/ITO 电极 XRD 分析图

4.1.4. 电极的元素价态分析

为了考察 Pd-PANI/ITO 电极上的元素状态, 对 Pd-PANI/ITO 电极进行 X-射线光电子能谱分析, 并使用 XPSPEAK4.1 软件对 XPS 窄扫描峰结果进行拟合, 拟合的结果见图 5。

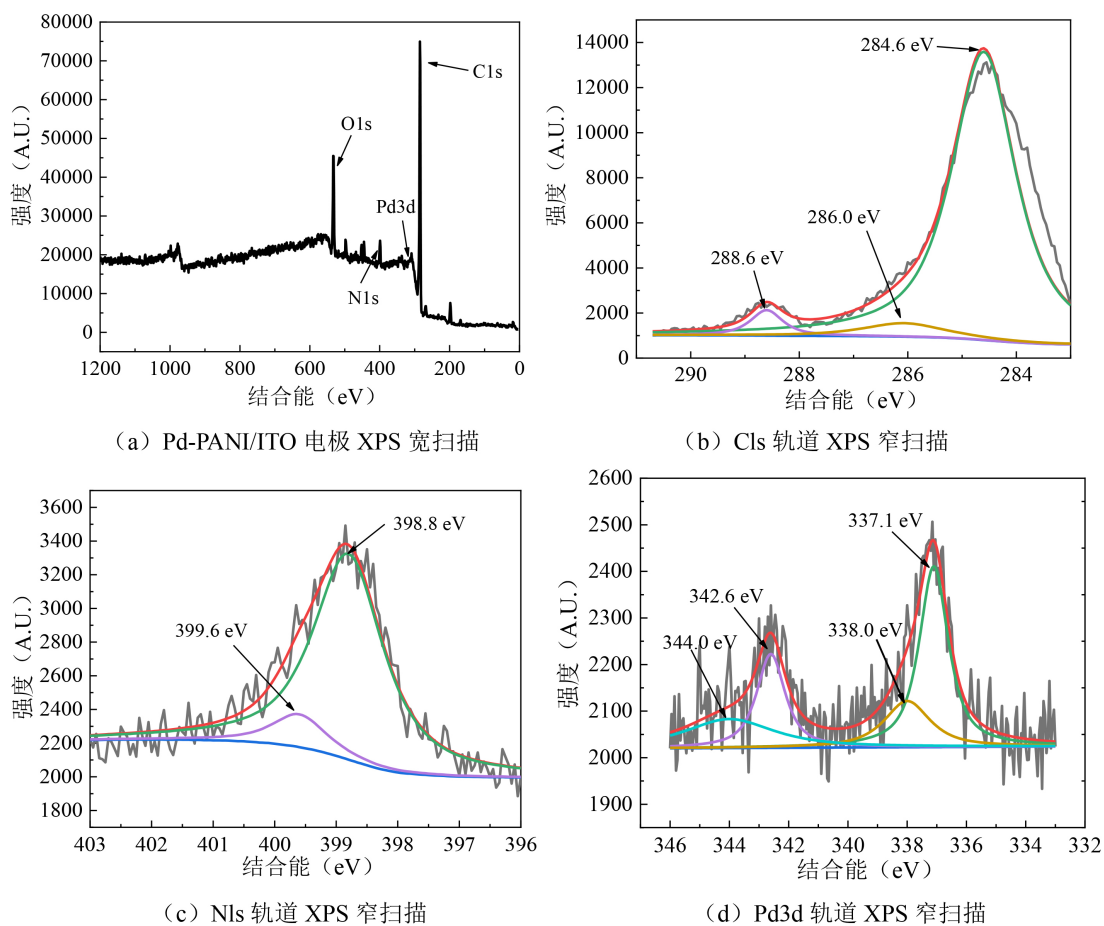


Figure 5. XPS analysis of Pd-PANI/ITO electrode

图 5. Pd-PANI/ITO 电极的 XPS 分析

从上图 5(a) 可看出, Pd-PANI/ITO 电极有明显的 C、N、Pd 峰。在 C 的窄扫描谱图 5(b) 中, 可以分出 C 的四个典型峰, 包括 C=C 键的 284.6 eV 处的 sp^2 杂化峰, C-N 键的 288.6 eV 峰, C-H 的 286.0 eV 峰。峰面积表示相对丰度, 并且 C=N 键峰的面积最大, 表明 Pd-PANI/ITO 电极表面上的含氮基团中的氨基含量是最高的。图 5(c) 中, 氮元素的峰比较宽, 结合能在 398.8 eV 和 399.6 eV 的峰分别对应于硝态氮(-N-) 和亚胺氮(-NH-); 图 5(d) 中可以看出, Pd 元素有两种价态结合能分别在 337.7 eV 和 342.6 eV 的 Pd(3d 5/2) 和 Pd(3d 3/2), 以零价 Pd 为主。该结果证明苯胺处于聚合态, 即聚苯胺的形式存在[30]。

4.2. 电极的电化学测量分析

4.2.1. 交流阻抗分析

如图 6 所示分别为室温下 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 三个电极的交流阻抗图, 在三电极体系装置中, 电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液, 测量频率范围为 1 Hz~10,000 Hz, 交流振幅为 10 mV。

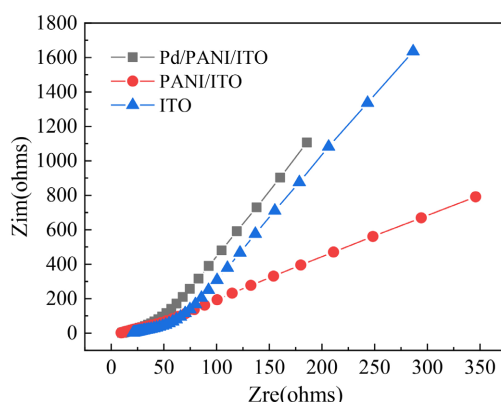


Figure 6. AC impedance plot of different electrodes
图 6. 不同电极的交流阻抗图

从图可以看出, 在开路电位稳定的情况下, 未负载任何物质的 ITO 基体电极析氢反应电阻最大, 只负载了 PANI 的 PANI/ITO 电极阻抗居中, 而负载了 PANI 和 Pd 的复合电极 Pd-PANI/ITO 析氢反应电阻最小, 证明 Pd-PANI/ITO 复合电极具有较高的析氢活性, 进一步说明, Pd 和 PANI 的负载, 能有效的减小电极的阻抗, 使得电极的电催化活性提高。

4.2.2. 电极的阴极极化曲线分析

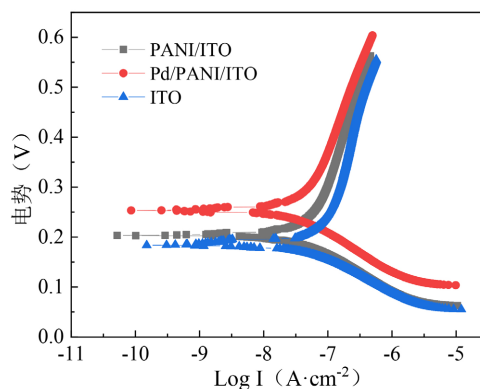


Figure 7. Polarization curves of different electrodes
图 7. 不同电极的极化曲线

如图 7 所示分别为室温下 ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 三个电极的极化曲线，曲线上半部分为阴极极化曲线。在相同体系中，电解液仍为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液，扫描速度为 0.17 mV/s。

图中上半部分为不同电极的阴极极化曲线，由图中阴极极化曲线可以看出析氢电位依次正移，Pd-PANI/ITO 电极最先正移，随后 PANI/ITO 正移，最后为 ITO。在相同条件下电极的析氢电位越正，其析氢活性就越高，电催化性能越好。例如，当 $\text{Log } I$ 为 -7.4 A/cm^2 时，ITO、PANI/ITO、Pd-PANI/ITO 三个电极对应的电位分别为 0.21 V、0.23 V、0.27 V。由此证明负载了 Pd 和 PANI 制成的 Pd-PANI/ITO 复合电极电催化活性最好，而未负载任何物质的 ITO 电极基体，析氢活性最差，即电催化性能最差。

4.3. 降解电流对四环素废水降解率的影响

降解时的电流强度直接决定了 Pd-PANI/ITO 电极对四环素废水的降解效率。该实验研究了不同降解电流对 Pd-PANI/ITO 电极性能的影响。在实验过程中，四环素废水的初始浓度为 20 mg/L，电解质溶液为 0.5 mol/L NaCl 溶液。降解电流为 1 mA 到 5 mA，然后为 10 mA 和 15 mA。电压 5 V，在室温下降解 20 分钟。结果如图 8 所示。

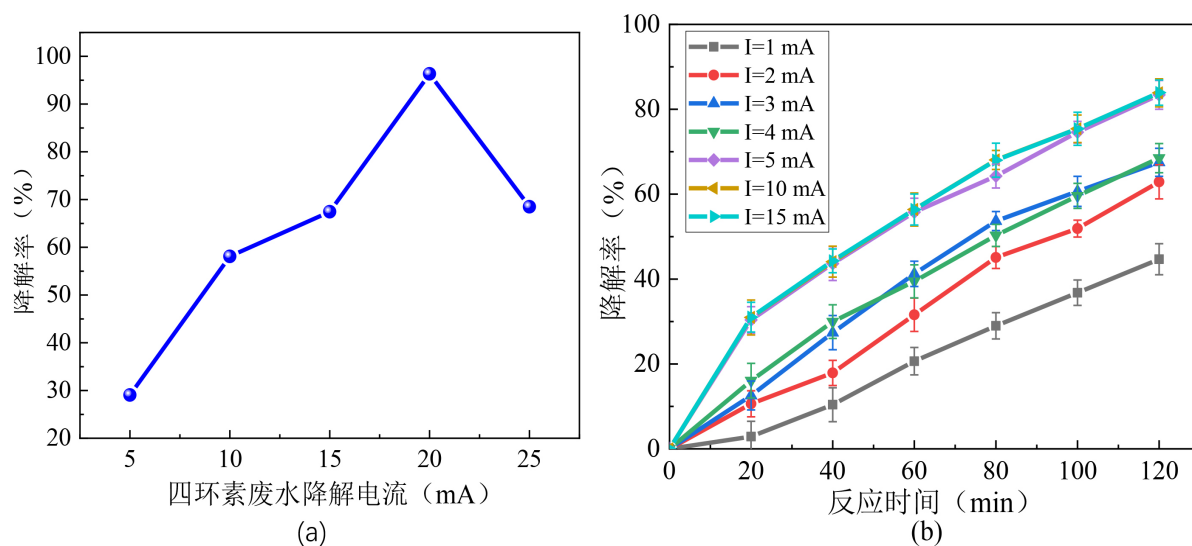


Figure 8. Effect of degradation current on the degradation rate of tetracycline wastewater
图 8. 降解电流对四环素废水降解率的影响

从图 8(a)和图 8(b)中可以清楚地看出，在反应的 120 min 内，1 mA 到 5 mA 对四环素废水的降解效率分别为 44.68%、62.89%、67.5%、68.5%到 83.4%。当电流强度从 1mA 增加到 5 mA 时，我们发现 Pd-PANI/ITO 电极对四环素得是的去除率随着电流强度的增加逐渐增大。当电流增加到 10 mA、15 mA 时，四环素废水的去除率仅略微提高，分别为 83.86%和 83.94%。这是因为此时电流强度的增加对降解率的贡献较小，所以当电流升到 10 mA 后降解率的增值减小。

4.4. Pd-PANI/ITO 电极的重复使用性

为了考察 Pd-PANI/ITO 复合电极的重复使用性，在相同实验条件下，对四环素废水进行了重复 4 次的电降解实验，在 120 min 内，每一次降解的情况如图 9 所示。从图中可看出，电极重复使用 4 次后，电催化活性基本没有下降，在最佳参数条件下，降解率的变化范围在 6.1%以内，说明电极在使用范围内有较高的电催化活性及良好的重复使用性。

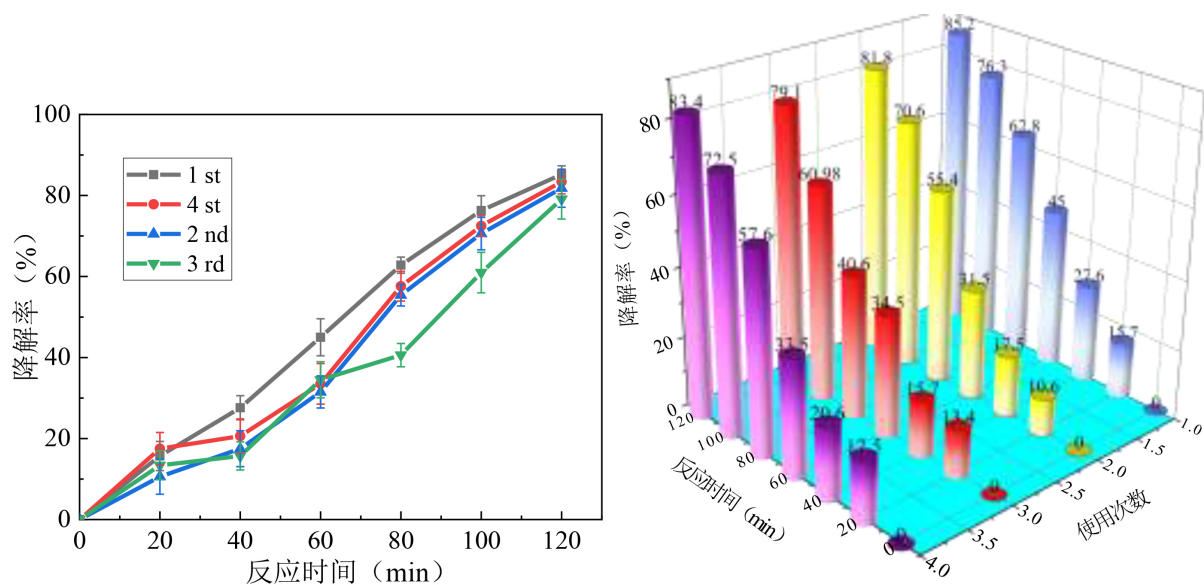


Figure 9. The effect of repeated use of Pd-PANI/ITO electrodes
图 9. Pd-PANI/ITO 电极的重复使用效果

4.5. 四环素电催化降解机理的研究

采用 LC-MS 联用技术对复合电极电催化降解四环素过程的中间产物进行了分析, 结果如图 10 所示。

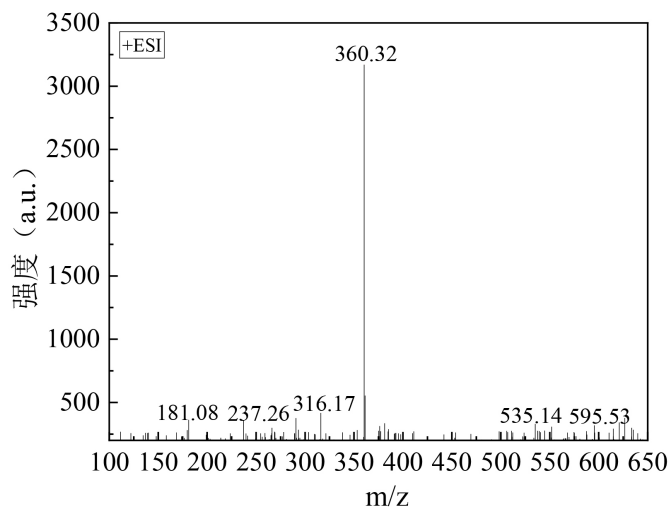


Figure 10. Mass spectrogram of tetracycline electrocatalytic degradation
图 10. 四环素电催化降解质谱图

通过图 10 可以看出, 四环素电催化降解过程中出现了质荷比(m/z)分别为 597、532、360、315、237 和 181 的目标物质峰。显然, $m/z = 360$ 处质谱峰为原始目标物四环素的物质峰[31]。从图可以看出, 四环素在降解过程中不断生成小分子有机物, 且匹配度较高。实验过程中生成的中间产物大部分是含有苯环的低分子量有机物, 中间产物的含量很低, 容易降解, 使四环素水溶液的可生化性提高, 能达到有机污染物的降解要求, 且处理成本合理。

随着四环素结构被破坏, 反应的组分变得更加复杂, 生成了如图 11 所示等物质。

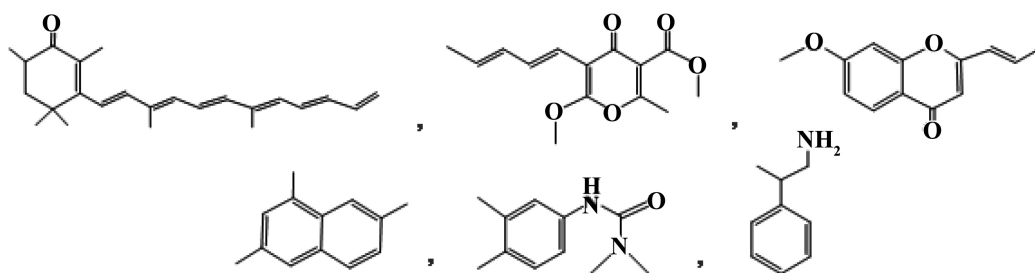


Figure 11. Structure of intermediates in the degradation process of tetracycline
图 11. 四环素降解过程中间产物结构

这些物质构成了四环素降解过程中的中间产物。中间产物的产生主要由于四环素分子结构中环的裂解，并且将会被分解成小分子有机物等。此外，在电催化降解四环素的过程中，复合电极表面有电荷生成，使得产生的 $\cdot\text{OH}$ 加入芳香环而裂解，最终氧化成无机离子、 CO_2 和 H_2O 。

4.6. 四环素废水 UV-vis 吸收光谱的分析

在四环素废水的电降解过程中，紫外可见扫描光谱能反应出是否有新的吸收峰生成，从而来考察四环素的结构是否被破坏。如图 12 为在 120 min 内，四环素废水每隔 20 min 取样在 250~475 nm 处的紫外可见扫描光谱随时间的变化情况。

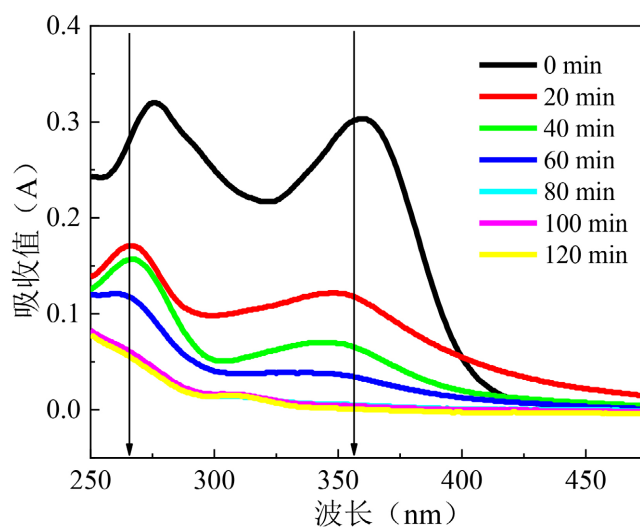


Figure 12. Changes in UV-vis absorption spectra during the degradation of tetracycline wastewater
图 12. 四环素废水降解过程中 UV-vis 吸收光谱的变化

从图 12 可看出，四环素废水的 UV-vis 光谱在 265 nm 和 357 nm 处均呈现特征吸收峰，在反应过程中，特征吸收峰都有明显降低的现象。降解 120 min 后，特征吸收峰逐渐平缓直到完全消失，并且在降解过程中，没有形成其它新的吸收峰，这表明在电降解过程中，并无其它物质生成。

4.7. 四环素废水降解反应动力学

从降解电流和降解时间之间的关系可以得出，Pd-PANI/ITO 电极对四环素废水的降解符合拟一级反应动力学。如图 13 所示，当电流强度为 1 mA 时，降解反应动力学为 $1.02 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，当电流强度为 5

mA 时, 动力学常数为 $2.81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。是 1 mA 电流时的 2.8 倍。当降解电流为 15 mA 时, 动力学常数为 $2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 变化很小。

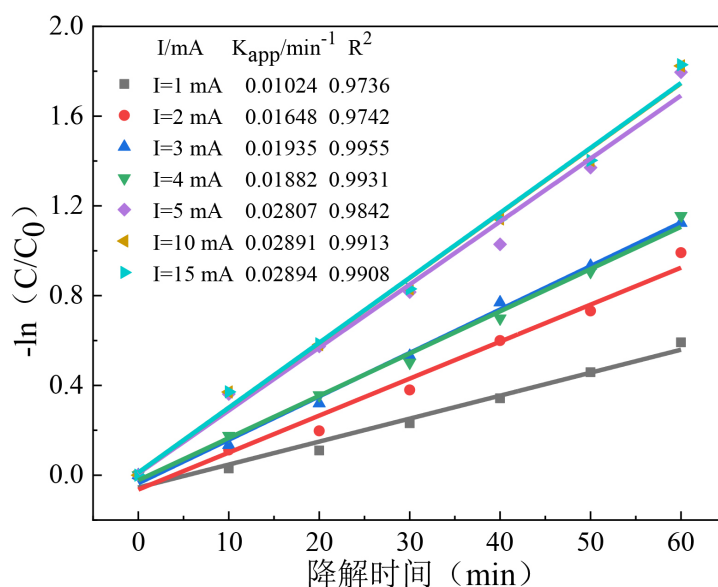


Figure 13. Kinetics of Pd-PANI/ITO electrode degradation of tetracycline wastewater

图 13. Pd-PANI/ITO 电极降解四环素废水的动力学

5. 结论

本文采用电沉积的方法将 Pd 与 PANI 偶联, 对 ITO 进行修饰, 形成一种新型 Pd-PANI/ITO 复合电极。然后对电极的表面形貌、晶体特征和元素官能团进行了表征分析。并通过降解电流对四环素废水的降解率来考察 Pd-PANI/ITO 复合电极的性能, 得出结论是, 当电流升到 10 mA 后, 电流强度的增加对降解率的贡献较小, 降解率的增值减小。并且 Pd-PANI/ITO 复合电极对四环素废水的降解率符合拟一级反应动力学。

通过电化学工作站测试的交流阻抗和阴极极化曲线可知, Pd-PANI/ITO 复合电极的电催化性能最好, 且在重复实验中, 也验证了 Pd-PANI/ITO 复合电极具有较好的重复性和稳定性。

通过 LC-MS 技术对四环素降解过程进行了机理分析, 分析了中间产物的结果变化。通过数据库匹配得知中间产物主要为含有苯环的低分子量有机物。这是由于四环素分子结构中环被裂解, 生成了小分子有机物。并通过 UV-vis 紫外可见扫描光谱验证了四环素废水在降解过程中并无其它物质生成, 最后结构被破坏, 达到了成功降解的目的。

参考文献

- [1] 李娜, 靳书刚, 李喜旺, 等. 牛源大肠杆菌四环素类抗生素耐药相关基因的筛选及鉴定[J]. 中国预防兽医学报, 2021, 43(4): 440-443.
- [2] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308.
- [3] 钱盛. 钛基 PbO_2 电极电催化降解废水中的四环素类抗生素[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [4] Zhang, J., Jiang, Y., Wang, B., et al. (2020) Preparation of Pd/GO/Cu Electrode and Its Electrochemical Degradation for 2,4-Dichlorophenol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 3604-3609. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17416>
- [5] 李金花, 莫秋蕾, 袁涛, 等. 水环境中四环素污染物的吸附行为[C]//中国化学会. 第五届全国环境化学大会会议

论文集. 2008: 37.

- [6] 李倩, 燕志琴, 王晓琳. 纳滤分离特性及其在水净化和高度浓缩分离过程中的应用[C]//中国膜工业协会, 中国环境科学研究院, 膜生物反应器产业技术创新联盟. 第二届膜法城镇新水源技术研讨会论文集. 2015: 25-32.
- [7] 陈庆光, 袁若, 柴雅琴, 等. Fe_3O_4 交联聚苯胺纳米颗粒修饰的 ITO 电极用于甲胎蛋白免疫传感器的研究[J]. 化学传感器, 2011(1): 23-27.
- [8] 韩松, 张兴旺, 余青霓, 等. B 掺杂 TiO_2/ITO 薄膜电极的 MOCVD 制备及其可见光催化活性研究[J]. 高校化学工程学报, 2013(3): 488-493.
- [9] 徐斌, 彭涛, 管明艳, 等. 石墨烯硒化钼异质结的制备与光电特性研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2019, 36(4): 23-27.
- [10] 范芳芳. 离子液体中聚苯胺修饰电极的合成及对产电细菌催化电化学反应的影响[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2009.
- [11] 蔡迪. Pd 金属/二维纳米材料复合催化剂的制备及其光/电催化产氢性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2017.
- [12] 徐明丽. 电沉积 Pd-Fe 合金镀层的工艺及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
- [13] 奚栋. 快速电沉积制备 PANI 纳米材料及其电化学特性研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2013.
- [14] Zhang, J., Jiang, Y., Zhang, J., *et al.* (2020) Preparation of Pd/GO/ITO Composite Electrode and Degradation of 2,4-Chlorophene. *Journal of Materials Science*, **55**, 1525-1535. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04108-0>
- [15] 李冰, 王强, 张玲霞, 等. 用于光电化学分解水的三维贯通纳米多孔 Ta_3N_5 薄膜: 厚度调控与稳定性研究[J]. 中国科学: 材料科学(英文版), 2021, 64(8): 1876-1888.
- [16] Vinh, D.C.M., Quoc, N.D., Trung, N.K., *et al.* (2019) TiO_2 and Au- TiO_2 Nanomaterials for Rapid Photocatalytic Degradation of Antibiotic Residues in Aquaculture Wastewater. *Materials*, **12**, Article No. 2434. <https://doi.org/10.3390/ma12152434>
- [17] 陈晓轩, 李方旭, 杨敬坡. 抗生素废水处理技术的研究进展[J]. 绿色科技, 2020(4): 23-26.
- [18] 张甜, 姜博, 邢奕, 等. 吸附法去除水中抗生素研究进展[J]. 环境工程, 2020, 39(3): 29-39.
- [19] 陈瑞骞, 魏东斌, 杜宇国. Fenton 氧化法降解洛美沙星的研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(21): 1671-1815.
- [20] 李宏伟, 丁顺克, 肖融, 等. Fe^{3+} 对氯胺消毒体系中碘代消毒副产物生成影响研究[J]. 给水排水, 2021, 41(2): 27-34.
- [21] Ignacio, T., Zhang, Y., Madan, P., *et al.* (2015) Ultrasound-Assisted Electrodeposition of Thin Nickel-Based Composite Coatings with Lubricant Particles. *Surface and Coatings Technology*, **276**, 89-105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.030>
- [22] 赵雪辉. 改性 TiO_2 对四环素类抗生素降解研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2015: 1-64.
- [23] 邹继颖, 宫婉婷, 翁士睿, 等. 秸秆 DOM 对光催化降解四环素废水的影响[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2021, 22(1): 102-105.
- [24] 王艳坤, 吴崇珍. Nd 掺杂 ZnO/ITO 导电玻璃复合材料的发光特性[J]. 河南教育学院学报(自然科学版), 2017, 26(3): 29-31.
- [25] 张涛. 多聚磷酸掺杂聚苯胺的制备、性能、结构及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2013.
- [26] 黄匡正, 刘守清. 钴掺杂硫化钼近红外光光催化降解氨氮[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2020, 37(2): 48-54.
- [27] Benea, L., Bonora, P.L., Borello, A., *et al.* (2001) Composite Electrodeposition to Obtain Nanostructured Coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, C461-C465. <https://doi.org/10.1149/1.1377279>
- [28] 赵强, 吕满庚. 三维有序结构聚苯胺/石墨烯纳米复合材料的制备及其在超级电容器电极中应用[J]. 精细化工, 2016, 33(6): 635-642.
- [29] 张贵荣, 徐承天, 张爱健, 等. 在线紫外-可见光谱研究 ITO 导电玻璃电极上苯胺与对苯二胺的电化学共聚及其产物的表征[J]. 化学学报, 2008, 66(3): 376-384.
- [30] Zhu, X., Chen, X., Yang, Z., *et al.* (2018) Investigating the Influences of Electrode Material Property on Degradation Behavior of Organic Wastewaters by Iron-Carbon Micro-Electrolysis. *Chemical Engineering Journal*, **338**, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.091>
- [31] 徐玮玮, 赵金金, 吕敏, 等. 氧化钨/聚苯胺纳米复合材料的制备及其电化学行为[J]. 常熟理工学院学报, 2009, 23(4): 45-47.