

•高级氧化技术在新污染物治理中的未来•

DOI:10.12454/j.jsuese.202400133



本刊网刊

新型自支撑铈锡氧化物电极氧化降解阿特拉津性能研究

王雪^{1,2,3}, 谢佳芳^{2,3}, 张健^{2,3}, 李丁^{2,3}, 赵全保^{2,3*}, 董四君¹

(1.河北大学 生命科学学院, 河北 保定 071000; 2.中国科学院 城市环境研究所, 福建 厦门 361021;
3.中国科学院 污染物转化重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要:阿特拉津(ATZ)作为农业领域广泛应用的除草剂,其分子结构稳定,残留周期长,难以通过自然途径有效降解,长期积累对生态环境及人类健康构成显著威胁。当前,Sb掺杂SnO₂(ATO)电极被广泛应用于电化学氧化降解污染物领域,但目前基于ATO材料制备电极通常是在平面基底上涂覆催化剂层,由于传质受限且电荷转移阻抗较大,ATO电极的反应速率受限,有机污染物去除速率较慢。鉴于此,开发新型高效稳定的电极材料成为解决上述问题的关键。为提升ATO电极的传质性能与结构稳定性,以果糖为成孔剂,采用压片成型与高温烧结技术,成功制备了一体成型的自支撑3维多孔ATO(Fru-ATO)阳极。利用扫描电子显微镜(SEM)与X射线衍射分析仪(XRD)等设备对电极的形貌特征与结晶性能进行详尽表征,并系统研究了不同烧结温度对阳极结构及其性能的影响。此外,通过调整溶液初始pH值、电解质浓度及施加电流密度等条件,进一步优化了ATZ的电化学降解效果。结果表明,随着烧结温度的升高,Fru-ATO阳极材料的颗粒尺寸逐渐增大,XRD图谱显示其结晶度显著提升,峰形更尖锐且峰强增强,同时析氧电位正向移动,对ATZ的降解效率也显著提高。在优化的实验条件下(pH=6, Na₂SO₄电解质溶液浓度为0.1 mol/L,电流密度为10.0 mA/cm²),1 000℃下烧结6 h所得Fru-ATO(1 000-Fru-ATO)阳极在30 min内可降解90%的ATZ(20 mg/L),60 min内降解效率达到99%,且经10次循环实验后仍保持优异的循环稳定性。进一步通过液相色谱-三重四极杆质谱联用技术,鉴定出ATZ降解过程中的17种中间产物,并据此提出了3条可能的降解路径。成功制备了具有高结晶度与3维多孔结构的Fru-ATO阳极,该电极不仅内部氧化锡结构排列有序,促进了电催化氧化过程中的电荷转移,而且其多孔结构有效暴露了更多活性位点,显著提高了传质效率。这种传质与电荷转移的双重增强机制,极大地促进了活性氧物种(尤其是单线态氧¹O₂)的生成,从而实现了ATZ的快速高效降解。

关键词: SnO₂-Sb; 电催化; 阳极氧化; 阿特拉津(ATZ); 废水处理

中图分类号: X592; X703

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2024)04-0046-11

农药在保护中国农作物健康和增产丰收中起着重要作用。但随着农药生产工业的发展,各类农药生产废水的排放也日渐增多^[1]。阿特拉津(ATZ)是一种三嗪类除草剂,能有效抑制农田中阔叶杂草的生长^[2-4]。由于其水溶性强,分子结构稳定、很难完全自然分解,其代谢物在河流、湖泊和水库中广泛存在^[5-7],且含量逐年增加,威胁着生态系统和人类社会的安全与可持续发展^[8-10]。因此,高效、快速地去ATZ已成为当务之急。

目前已研发出多种技术去除废水中的ATZ及其

代谢物^[11-13],常用的方法主要有物理法、生物修复法和化学法及其组合工艺等^[14-17]。在化学法中,电化学氧化技术可利用可再生电能驱动有机物在阳极表面发生直接或间接氧化,具有处理效率高、二次污染小、能有效降解各种持久性有机化合物等特点,是研究最早、应用最广泛的高级氧化技术之一^[18]。掺杂Sb的SnO₂(ATO)材料因导电性高、析氧电位高、成本低等特点被广泛应用于电化学氧化领域。传统基于ATO粉末的电极制备方法通常是在平面基底上涂覆催化剂层^[19],因此传质受限较明显,限制反应速率。且由

收稿日期:2024-02-27 修回日期:2024-04-08 网络出版日期:2024-05-22

基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2021YFA1202700);国家重大科研仪器研制项目(52027815)

作者简介:王雪(1997—),女,硕士。研究方向:污水处理材料。E-mail: xuewang@iue.ac.cn

*通信作者:赵全保,副研究员, E-mail: qbzhao@iue.ac.cn

于基底和催化剂材料结合力不同,这种异质结构在工作条件下容易发生催化剂脱落,使得电极寿命有限。相比之下,通过压片烧结催化剂粉末制成的自支撑多孔阳极具有均匀的成分和结合力,稳定性更高。加上其多孔结构可促进传质,因此更有利于快速稳定地进行电化学反应。已有研究^[20-21]表明,以微米碳纤维颗粒为造孔剂制备得到的自支撑多孔阳极能在120 min内降解100%环丙沙星合成废水,证明了以微米造孔剂制备的自支撑多孔阳极高效去除持久性有机化合物的可行性。

果糖(Fru)颗粒成分简单、易分解,高温烧结后无残留且成本低。因此,以果糖颗粒为成孔剂,混合ATO纳米颗粒压片烧结制备了自支撑3维多孔氧化铈锡阳极。研究了烧结温度对Fru-ATO阳极电催化性能和循环稳定性的影响,并以模拟废水中的ATZ为目标污染物,找到最优实验条件。通过液相色谱-三重四极杆质谱联用仪技术鉴定了ATZ降解过程中的17种中间产物,提出3条可能的降解路径。通过淬灭实验与电子顺磁共振光谱(EPR)验证了体系中起作用的自由基活性物种,为制备的新型自支撑SnO₂-Sb阳极用于处理ATZ农药废水提供一定的理论和实验基础。

1 材料和方法

1.1 实验材料

阿特拉津为分析纯,由西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产;果糖、纳米氧化铈锡粉末、硫酸钠、糠醇、对苯醌均为分析纯,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲酸,色谱纯,由上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲醇、乙腈均为色谱纯,由瑞典欧森巴克化学公司生产;叔丁醇,为分析纯,由国药化学试剂有限责任公司生产。若非特别说明,实验中均使用超纯水。

1.2 实验装置

电化学工作站(CHI 1140C)为上海辰华仪器有限公司生产;马弗炉(VBF-1200X)为合肥科晶材料技术有限公司生产;透射电子显微镜(TEM)为日本赛默飞公司生产;扫描电子显微镜(SEM, JEOL S-4800型)为日本日立公司生产;X射线衍射分析仪(XRD)为荷兰帕纳科公司生产;高效液相色谱仪(HELIC, Primaide)为日本日立公司生产;液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(UPLC-MS/MS)为美国应用生物公司生产。

1.3 电极制备

首先,将1.2 g纳米氧化铈锡粉末和0.36 g果糖混合均匀,加入一定量的液体石蜡作为黏结剂进行充

分混合。然后,将均匀的混合物缓慢地加入到一个圆形模具(直径2.5 cm)中。最后,用液压机施加约20 MPa的单轴压力后,将成型的电极片前驱体置于马弗炉中,在一定温度(600、800、1 000 °C)下烧结6 h,得到自支撑3维多孔氧化铈锡(Fru-ATO)阳极。根据烧结温度的不同,所得电极分别命名为600-Fru-ATO、800-Fru-ATO和1 000-Fru-ATO。

1.4 电极材料表征

在15 kV的加速电压下,利用SEM对所制备样品的表面形貌和形态进行表征。利用XRD对所制备样品的晶体结构进行测定,步长为0.026°,扫描范围为20°~80°。利用TEM对所制备样品微观结构进行表征。反应体系中产生的自由基活性物种通过EPR进行检测。

1.5 电极材料电化学性能测试

所有实验均在电化学工作站驱动的传统三电极体系中进行,采用100 mL的单室电解池,降解体系为ATZ模拟废水。Fru-ATO阳极为工作电极,2.0 cm×2.0 cm的铂片为对电极,Ag/AgCl(饱和KCl溶液)为参比电极。电解液体积为70 mL,添加0.1 mol/L的硫酸钠(Na₂SO₄)作为支持电解质,线性伏安扫描测试(LSV)在0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液中进行。电化学阻抗谱测试(EIS)使用10 mV振幅和10⁻¹~10⁵ Hz范围的频率评估阳极电阻。所有电化学测试均在室温常压下进行。

1.6 电催化降解ATZ实验及分析方法

1.6.1 实验方法

电催化降解ATZ的实验在单室电解池和连续磁搅拌模式下进行,采用电化学工作站控制恒定电流密度或恒定电位。工作电极为3种不同烧结温度制备的Fru-ATO阳极,铂片电极为对电极,工作电极和对电极的间距为20 mm。以20 mg/L ATZ作为目标污染物,将其加入到Na₂SO₄电解质支持溶液中。通过在溶液中加入硫酸(0.1 mol/L)或氢氧化钠(0.1 mol/L)来调整初始pH值。降解实验取样时,从电解液中取1 mL溶液,经0.45 μm聚醚砜滤膜过滤后进行分析。所有实验至少重复两次,显示的数据为平均值。

为探究电催化氧化降解ATZ实验条件的选择对降解ATZ效率的影响,分别对溶液初始pH值、电解质浓度和施加电流密度进行调节,在测试范围内找到降解ATZ的最优实验条件。

每次循环实验结束后,首先对电极进行超纯水淋洗,然后在0.1 mol/L硫酸钠电解质中,在0.1 A电流下氧化10 min,去除表面可能残留的污染物,以便进行后续循环实验。

采用高效液相色谱仪测定降解前后的ATZ浓度,配备DAD检测器和C18色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),检测波长为223 nm。采用UPLC-MS/MS对降

解过程中的中间产物进行分析,使用正离子模式下的电喷雾电离(ESI⁺)进行分析,流动相由超纯水(A: 0.1%甲酸)和乙腈(B: 0.1%甲酸)组成,流速为0.25 mL/min,扫描质荷比范围为50~500 kg/C。

1.6.2 分析方法

Fru-ATO阳极的催化性能主要通过ATZ的降解率(R)和速率常数(k)进行评价。 R 和 k 的计算如式(1)~(2)所示。

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (2)$$

式中: t 为降解时间, min; C_0 为初始污染物浓度, mg/L; C_t 为降解时间 t 时污染物的浓度, mg/L。

能耗是评价污水处理系统可行性的主要参数之一。电催化氧化消耗的能量采用电能(E_{EO} , kW·h/m³)估算。一般来说, E_{EO} 值由式(3)计算:

$$E_{EO} = \frac{EIt}{V \lg \left(\frac{C_0}{C_t} \right)} \quad (3)$$

式中: E 为电极槽压, V; I 为当前时刻的电流, A; V 为溶液体积, L。

2 结果与讨论

2.1 Fru-ATO阳极表征

对原始ATO粉末和不同烧结温度所得Fru-ATO阳极进行SEM扫描,结果如图1所示。原始的纳米氧化锑锡粉末的粒径最小,随着烧结温度的升高,纳米颗粒发生团聚,电极中颗粒的粒径也逐渐增大。其中,

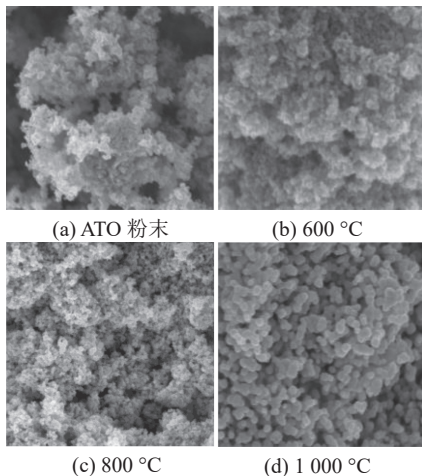
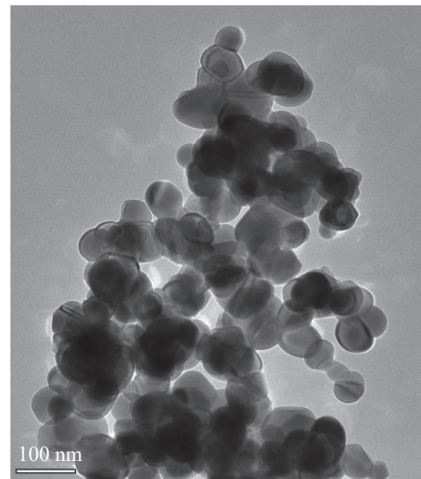


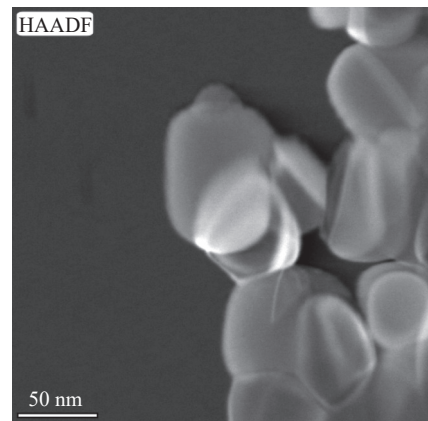
图1 原始ATO粉末和不同烧结温度所得Fru-ATO阳极的SEM图像

Fig. 1 SEM images for pristine ATZ powder and the as-prepared Fru-ATO anodes at different sintering temperatures

1 000-Fru-ATO阳极中的颗粒尺寸最大,达到约100 nm。采用TEM分析1 000-Fru-ATO阳极的微观结构,如图2所示,纳米氧化锑锡颗粒尺寸在100 nm左右,呈现部分紧密堆积的现象,证实1 000-Fru-ATO阳极中晶体氧化锑锡颗粒烧结在一起形成了整体多孔阳极。扫描电镜能谱(图2(b)、附录A图A1)显示O、Sn和Sb在1 000-Fru-ATO阳极中均匀分布。烧结处理会使不同颗粒之间形成稳定化学键,固固相界面逐渐消失,有利于降低电荷转移阻抗,从而提高电极降解阿特拉津的效果和速率^[22-23]。此外,更高的烧结温度使压片电极中的颗粒之间形成更多的稳定化学键,有利于提高电极的稳定性。



(a) 透射电镜



(b) 扫描电镜能谱

图2 1 000-Fru-ATO阳极的透射电镜和扫描电镜能谱
Fig. 2 TEM and EDS maps of 1 000-Fru-ATO anode

通过XRD对不同烧结温度的ATO阳极的晶体结构进行表征,结果如图3所示。由图3可知,电极在衍射角(2θ)为26.58°、33.91°、37.95°、51.80°和54.76°处显示出特征衍射峰。这些特征衍射峰与标准卡(PDF #01-088-2348)中的特征衍射峰十分吻合,分别对应于氧化锡相的(110)、(101)、(200)、(211)和(220)晶面,此外未观察到其他的杂质峰。随着烧结温度的

升高, (110)、(101)、(200)、(211)和(220)晶面的峰强度逐渐增加。1 000-Fru-ATO阳极的衍射峰强度最高且最尖锐, 表明电极结晶度高, 电极内部氧化锡结构排列最有序^[24], 有利于电氧化过程中的电荷转移。

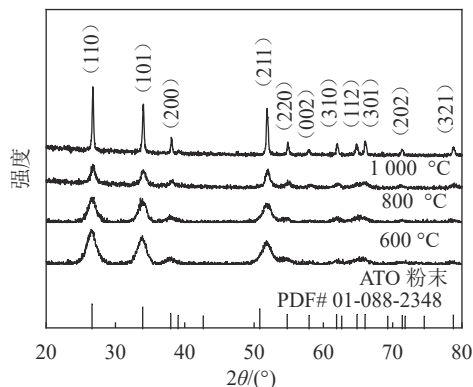
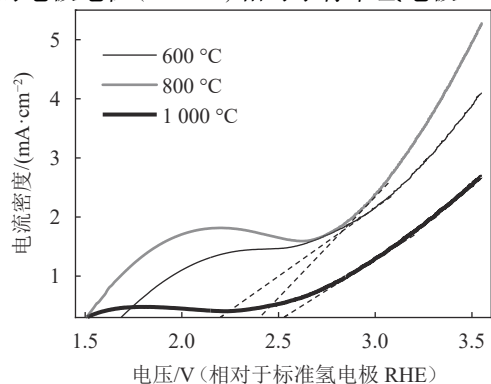


图3 不同烧结温度的Fru-ATO阳极的XRD图谱

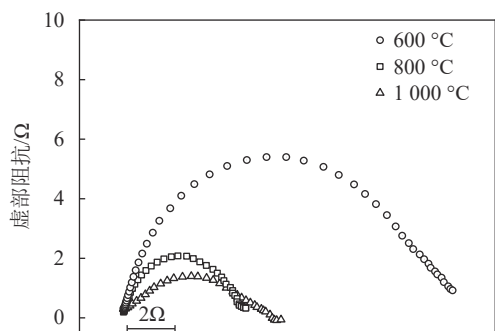
Fig. 3 XRD patterns of Fru-ATO anodes at different sintering temperatures

2.2 Fru-ATO阳极电化学性能分析

Fru-ATO阳极在0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液中的极化曲线如图4(a)所示。由图4(a)可知, 1 000-Fru-ATO阳极的电极电位(2.53 V, 相对于标准氢电极RHE)高



(a) 极化曲线



(b) 交流阻抗图谱

图4 不同烧结温度的Fru-ATO阳极的极化曲线和交流阻抗图谱

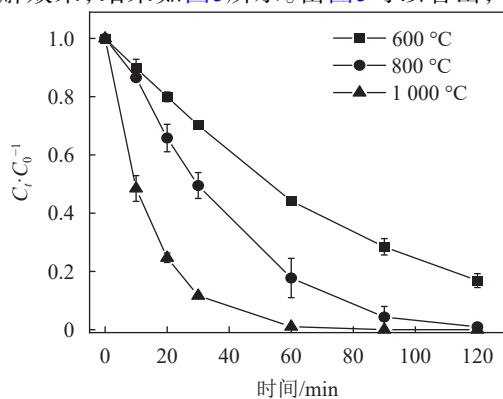
Fig. 4 LSV curves and EIS curves of Fru-ATO anodes at different sintering temperatures

于800-Fru-ATO阳极(2.38 V, 相对于标准氢电极RHE)和600-Fru-ATO阳极(2.21 V, 相对于标准氢电极RHE), 表明升高烧结温度可抑制电极的析氧催化活性。高的析氧电位意味着副反应消耗的电荷更少, 电荷更多地转移至羟基自由基(HO·)的生成过程, 因此降解性能提高, 有利于降低能耗^[25-26]。因此, 1 000-Fru-ATO阳极有望更高效地降解ATZ。

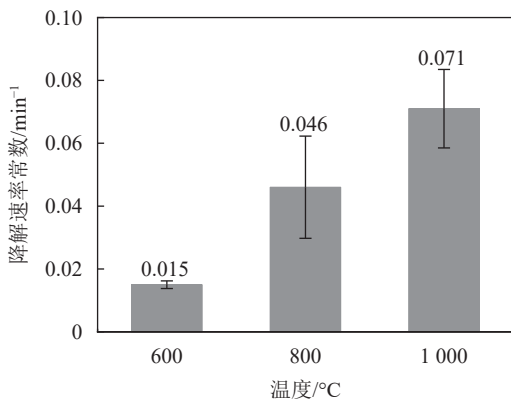
Fru-ATO阳极的交流阻抗图谱如图4(b)所示。半圆直径大小可表征电极表面和电解液之间的反应电荷传递过程的难易程度, 半径越大说明电荷传递过程越难发生, 电极的催化活性越差^[27]。由图4(b)可知, 600-Fru-ATO阳极的半圆直径最大, 而800-Fru-ATO阳极的半圆直径接近1 000-Fru-ATO阳极。因此, 与600-Fru-ATO阳极相比, 800-Fru-ATO阳极和1 000-Fru-ATO阳极具有更低的电荷转移阻抗, 有利于更高效地降解ATZ。

2.3 Fru-ATO阳极电催化降解ATZ性能

测试3种不同烧结温度下的Fru-ATO阳极对ATZ的降解效果, 结果如图5所示。由图5可以看出, 使用



(a) 降解率



(b) 降解速率常数

图5 不同烧结温度下Fru-ATO阳极对ATZ的降解率和降解速率常数

Fig. 5 ATZ degradation rates and degradation rates constant of Fru-ATO anodes at different sintering temperatures

600-Fru-ATO阳极时,在120 min内ATZ去除率为83%,降解速率常数仅为 0.015 min^{-1} ;800-Fru-ATO阳极可以在120 min内去除100%的ATZ,降解速率常数达到 0.046 min^{-1} ,是600-Fru-ATO阳极的3倍;当使用1 000-Fru-ATO阳极时,ATZ的降解速率常数进一步提高,达到 0.071 min^{-1} ,几乎是600-Fru-ATO阳极的5倍,在30 min内即可去除90%的ATZ。结果表明,提高烧结温度可以明显提高Fru-ATO阳极对ATZ的去除率和降解速率常数。因此,在后续优化电解条件时均采用性能最佳的1 000-Fru-ATO阳极。

溶液的初始pH值对有机污染物的性质和催化剂表面官能团的形成有显著影响,进而可能影响催化降解性能。溶液初始pH对ATZ降解率和降解速率常数的影响如图6所示。由图6(a)可知,随着反应溶液初始pH的增加,ATZ的去除率呈减小的趋势,当pH为3~11时,图6(b)对应的降解速率常数也随pH增加而逐渐减小。pH为3时,电极具有最高降解速率常数(0.096 min^{-1}),在30 min时即可去除91%的ATZ,60 min时去除99% ATZ。当pH升高至11时,电极的降解速率常数降低至 0.034 min^{-1} ,在30 min时仅去除87%的ATZ,即使在120 min也残留6% ATZ未去除。当pH为6,

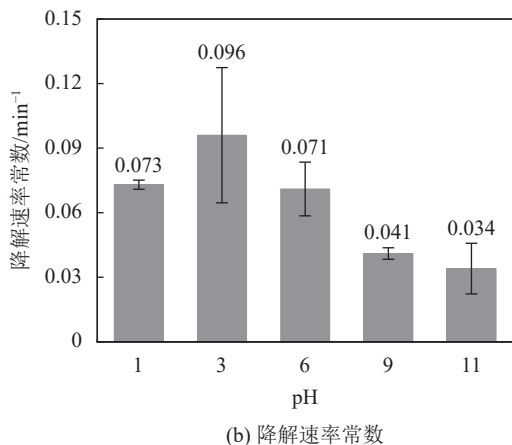
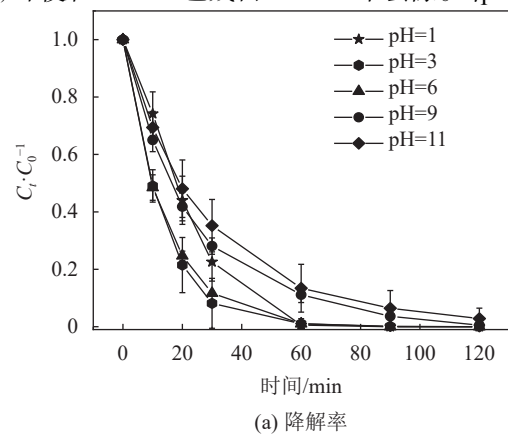


图6 溶液初始pH对ATZ降解率和降解速率常数的影响

Fig. 6 Effects of initial pH of solution on degradation rate and degradation rate constant of ATZ

即未调节溶液的初始pH值时,虽然降解速率常数有所降低,降为 0.071 min^{-1} ,但同样能在30 min去除90%的ATZ,60 min去除99%的ATZ,且降解后溶液的pH为7.2。实验结果表明,1 000-Fru-ATO阳极在酸性和中性环境中能更有效地降解ATZ。鉴于实际水体和应用过程中的强酸性环境较少,因此选择pH=6的实验条件降解ATZ。

电解质对提高溶液的导电性起着至关重要的作用,进而影响电催化降解过程^[28]。采用 Na_2SO_4 作为支撑电解质,以提高溶液的导电性。在不调节溶液pH值和电流密度(10 mA/cm^2)的条件下,考察了不同浓度的 Na_2SO_4 (0.01、0.05、0.10和0.15 mol/L)对ATZ去除率的影响,结果如图7所示。由图7可知:随着 Na_2SO_4 浓度的增加,ATZ的去除率增加; Na_2SO_4 浓度为0.10和0.15 mol/L时,ATZ的去除率没有显著增加;浓度为0.10 mol/L Na_2SO_4 溶液的降解速率常数最高。因此,选择0.10 mol/L Na_2SO_4 溶液降解ATZ。

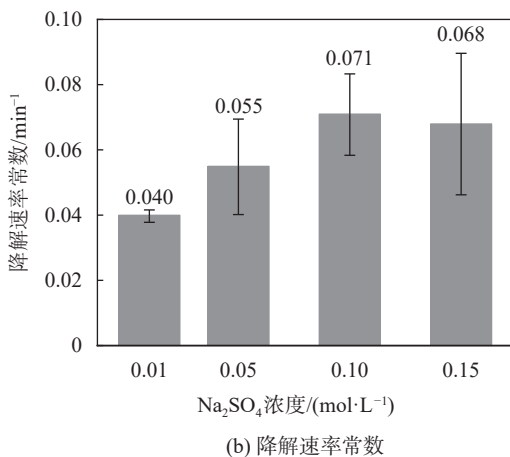
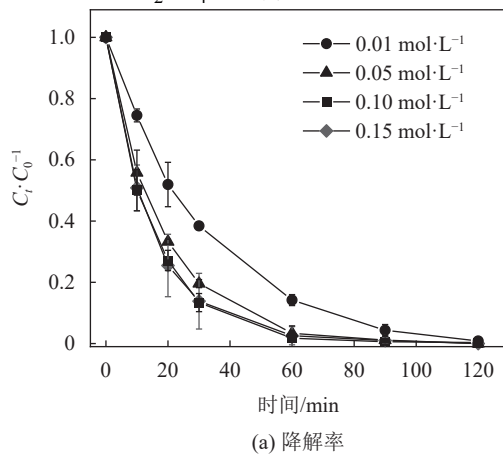
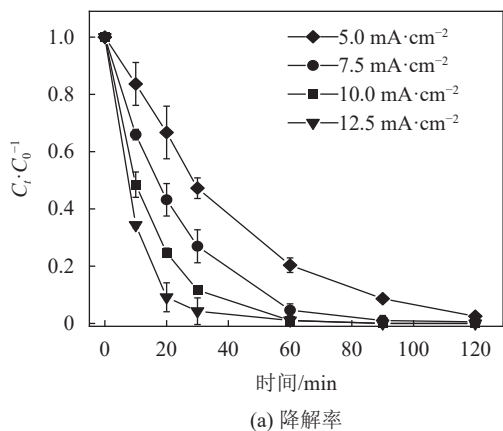
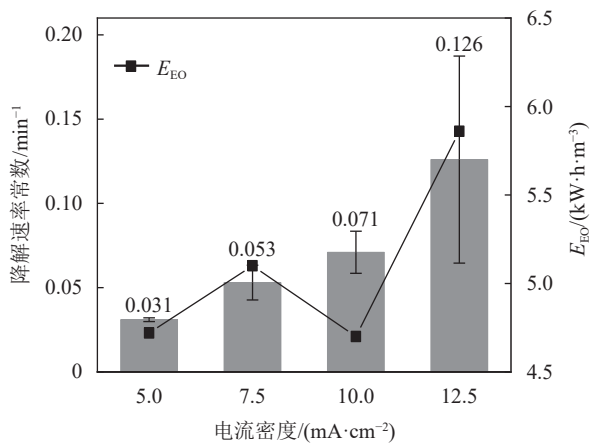


图7 电解质溶液浓度对ATZ降解率和降解速率常数的影响
Fig. 7 Effects of electrolyte solution concentration on degradation rate and degradation rate constant of ATZ

图8为不同电流密度(5.0、7.5、10.0和12.5 mA/cm^2)对ATZ降解率和降解速率常数的影响。由图8(a)可知,在电流密度为12.5 mA/cm^2 时,1 000-Fru-ATO阳



(a) 降解率



(b) 降解速率常数

图8 电流密度对ATZ降解率和降解速率常数的影响

Fig. 8 Current density effect on degradation rate and degradation rate constant of ATZ

极仅需电解30 min即可去除95.74%的ATZ。由图8(b)可知,随着电流密度的增大,ATZ降解过程的速率常数从0.031 min⁻¹逐渐增加到0.125 min⁻¹。增大电流密度可显著加快活性物种(如HO·)的产生速率和产量^[29],从而加快ATZ及其中间产物的降解速率。然而,过高的电流密度同时意味着阳极表面生成的O₂增加,不仅导致能量损失增加,造成能量浪费,而且O₂会堵

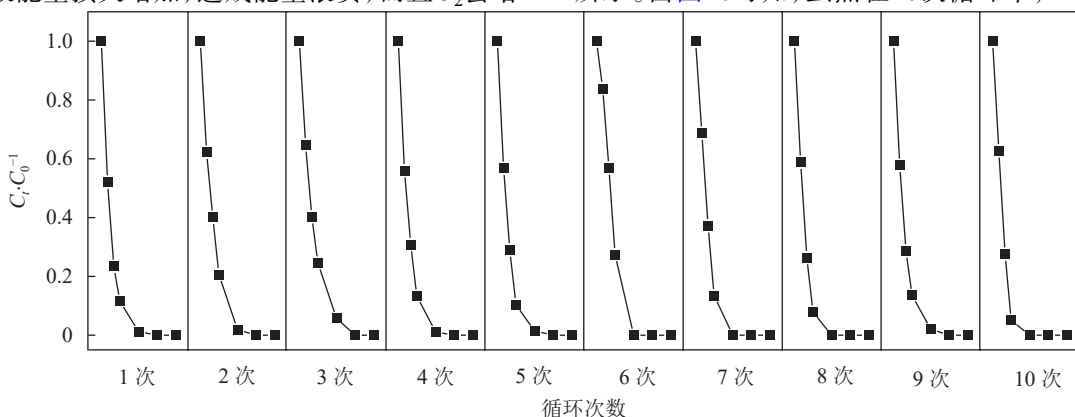


图10 1000-Fru-ATO阳极的循环稳定性测试

Fig. 10 Cyclic stability test for 1000-Fru-ATO anode

塞孔隙,限制溶液与多孔阳极之间及多孔电极内部的反应物种和电解质的传质^[30]。综合考虑能耗和去除效果,选定最佳施加电流密度为10.0 mA/cm²。

2.4 Fru-ATO阳极处理实际水体性能分析

分别以超纯水、去离子水、自来水和福建省厦门市集美区杏林湾水为背景基质,考察1 000-Fru-ATO阳极处理实际水体中ATZ的效果,结果如图9所示。由图9可知,在最佳实验条件(pH=6、10.0 mA/cm²电流密度、0.1 mol/L电解质)下,除杏林湾水体仅降解90.2%的ATZ外,其他都能降解近100%的ATZ污染物。这说明1 000-Fru-ATO阳极在实际应用过程中具有良好的降解效果和可应用性。

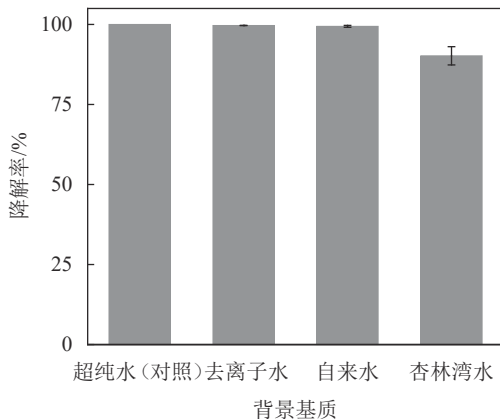


图9 不同背景基质对ATZ降解率的影响

Fig. 9 Influence of different background matrices on the degradation rate of ATZ

2.5 Fru-ATO阳极循环稳定性分析

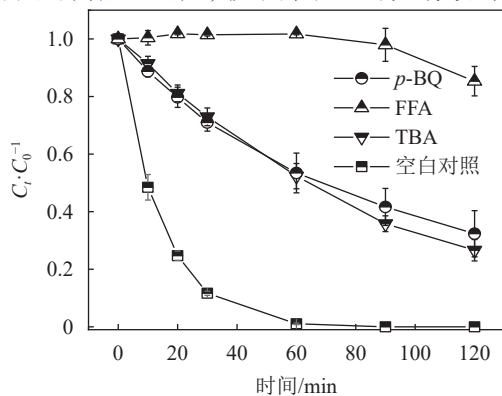
在最佳实验条件(pH=6、10 mA/cm²电流密度、0.1 mol/L电解质)下,用同一片1 000-Fru-ATO阳极连续进行10次降解实验(每次120 min),以评估其可循环性。每次循环实验结束后,首先对电极进行超纯水淋洗,然后在高电流下(0.1 A)氧化10 min进行残留污染物的去除(0.1 mol/L电解质),测定结果如图10所示。由图10可知,虽然在10次循环中,ATZ的降解

速率变化趋势有轻微波动,但10次循环中ATZ的去除率均达到了100%。因此,Fru-ATO阳极展示出了良好的稳定性和重复使用性。

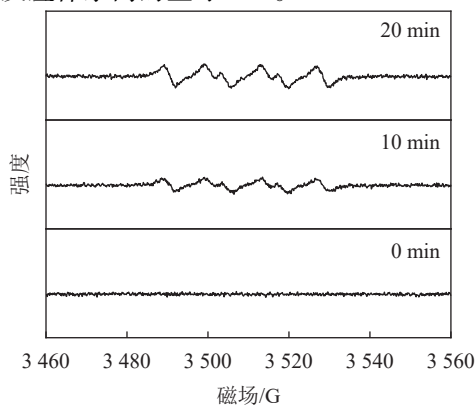
2.6 Fru-ATO阳极催化氧化降解反应机制分析

为探究1 000-Fru-ATO阳极电催化降解ATZ的机理,通过淬灭实验确定ATZ在1 000-Fru-ATO阳极电化学氧化降解过程中的活性氧(ROS):羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、超氧自由基($\text{O}_2\cdot^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等,结果如图11所示。由图11可知,叔丁醇(TBA)是有效的

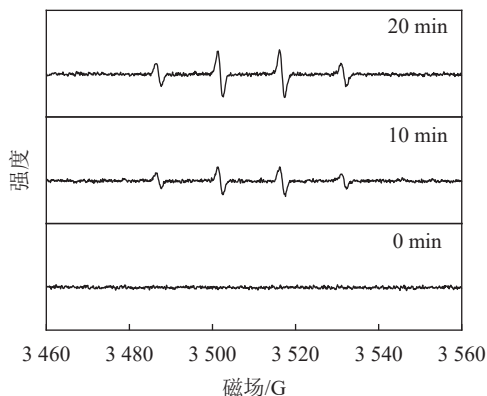
$\text{HO}\cdot$ 清除剂^[31],当电极反应120 min后,TBA的存在将ATZ的去除率降低到73.5%,这表明 $\text{HO}\cdot$ 是参与电催化降解ATZ过程的自由基。对苯醌($p\text{-BQ}$)和糠醇(FFA)分别被用作 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的清除剂^[32-33],在 $p\text{-BQ}$ 的存在下,ATZ的降解效率下降到73.4%,这表明 $\text{HO}\cdot$ 是参与电催化降解ATZ过程的自由基;当加入FFA后,ATZ的降解率明显降低至19.60%,表明FFA对该反应体系具有强烈的抑制作用,这也表明 $^1\text{O}_2$ 是该反应体系内的主导ROS。



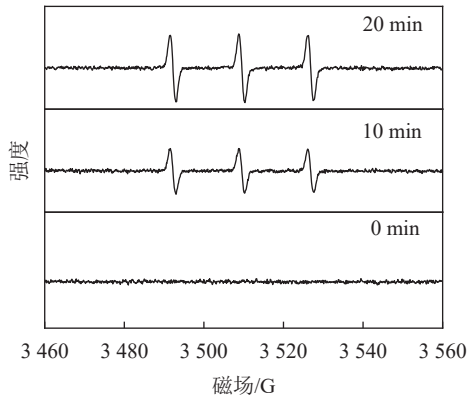
(a) 不同清除剂对ATZ降解率的影响



(b) $\text{O}_2\cdot^-$



(c) $\text{HO}\cdot$



(d) $^1\text{O}_2$

图 11 不同清除剂对ATZ降解率的影响及反应体系中ROS检测的3种活性物种的EPR光谱

Fig. 11 Effects of different scavengers on the degradation rate of ATZ and the detection of ROS in the reaction system, EPR spectra of three active species

为进一步证明淬灭实验的结果,利用电子自旋共振(EPR)光谱证实了上述活性物种在电催化氧化系统中的存在。使用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基环氧乙烷(TEMP)分别捕获 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。

在反应过程中,记录到了DMPO—($\text{HO}\cdot$)、DMPO—($\text{O}_2\cdot^-$)和TEMP—($^1\text{O}_2$)的EPR特征信号。图11(b)~(d)的EPR光谱清晰地显示出3个特征峰,分别对应 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 。随着反应时间的延长(0、10和20 min),这些物种的信号强度也不断增加。

反应体系中3种活性物种的定量检测如图12所

示。由图12可知,当反应进行到20 min时, $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 这3种活性物质的信号强度分别为 1.629×10^{-5} 、 1.318×10^{-5} 和 3.383×10^{-5} mol/L。该结果与淬灭实验一致,这也表明在1 000-Fru-ATO阳极电催化氧化降解ATZ体系中, $^1\text{O}_2$ 含量最高,且对ATZ的降解起主导作用。结合实验结果和已有研究^[34]可知, $^1\text{O}_2$ 可能由 $\text{O}_2\cdot^-$ 转化而来或通过激活1 000-Fru-ATO阳极上的析氧产物而产生。

在制备的自支撑3维多孔 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 阳极中,1 000-Fru-ATO阳极的结晶度高,电极内部氧化锡结构排列有序,有利于电催化氧化过程中的电荷转移。此外,

电极具备的3维多孔结构暴露出更多的活性位点,提高了传质效率,更有利于ROS的生成,因此降解性能提高了。

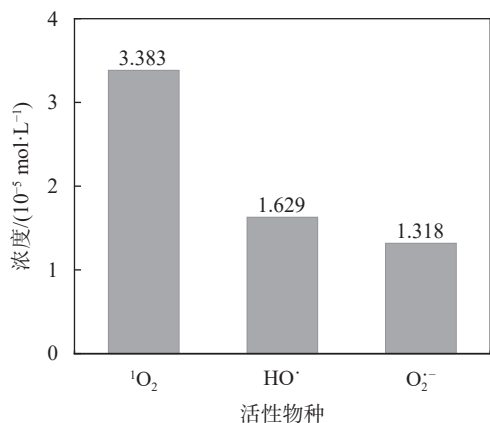


图 12 反应体系中3种活性物种的定量检测

Fig. 12 Quantitative detection of three active species in the reaction system

2.7 1 000-Fru-ATO阳极降解阿特拉津的路径分析

为深入探究ATZ的降解机制过程,利用UPLC-MS/MS技术鉴定ATZ降解过程的中间产物。根据精确测量碎片峰的碎片模式、质荷比,以及参考已有的研究成果,提出了现有降解产物的分子结构组成,其可能的降解路径如图13所示。图13中括号内的数值为各物质质荷比,单位为kg/C。

由图13可知,1 000-Fru-ATO阳极电催化氧化ATZ系统中的降解路径涉及6个主要的反应过程,包括脱烷基反应、烷基羟基化反应、烷基氧化反应、羟基化反应、脱氯反应和脱氯羟基化反应。ATZ的降解主要有3种路径:1)在路径I中,ATZ首先通过烷基羟基化反应生成P1(231.0)。随后,P1分别经过烷基氧化和脱烷基化生成P2(230.0)和P3(189.0)。P2和P3进一步进行侧链脱氯羟基化和脱烷基化生成中间体P5(126.0),P5将通过羟基化反应继续降解,生成产物P7(113.0)。2)在路径II中,ATZ的侧链被脱烷基化生成了P8(173.0)和P10(188.0)^[35],P8经过侧链脱烷基化和脱氯羟基化产生中间产物P5(126.0),再通过羟基化进一步降解生成P7(113.0)。同时,P10的一小部分通过烷基羟基化和脱氯羟基化最终生成产物P12(167.0)。3)在路径III中,ATZ首先通过脱氯反应降低生态毒性,甲基取代三嗪环上的氯生成P13(195.1)。然后,P13脱烷基生成P14(182.9),进一步脱甲基和羟基化生成P15(172.0)和P16(154.0),最后开环生成P17(100.0)^[36]。考虑到系统的中间体转化过程的复杂性,每种路径中的中间体都有可能相互转化,并最终氧化降解为小分子有机物或被完全矿化为 CO_2 和 H_2O ,共同促成了从初始状态到最终目标产物的转换。

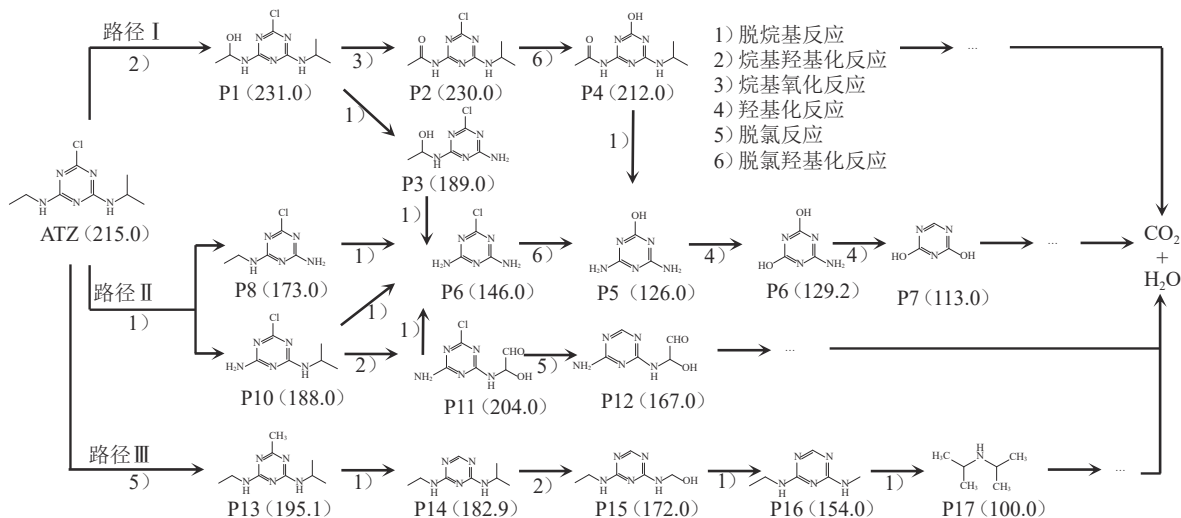


图 13 ATZ在1 000-Fru-ATO阳极上可能的降解路径

Fig. 13 Proposed degradation pathways of ATZ on 1 000-Fru-ATO anode

3 结论

本文以结构简单、价格低廉的果糖为造孔剂,采用压片和烧结的方法制备了自支撑的3维多孔Fru-ATO阳极,并探究了烧结温度对电极的影响,发现1 000-Fru-ATO阳极在降解ATZ污染物中具有优异的电催化氧化性能。主要结论如下:

1)随着烧结温度的增加,电极降解ATZ性能提升。1 000-Fru-ATO阳极形成了排列规律的晶体结构,有利于电催化氧化过程中的电荷转移且氧化电位更高,因此比600和800 °C烧结所得材料降解效果更好。

2)1 000-Fru-ATO阳极在中性和偏酸性的pH环境,电解质溶液为0.1 mol/L Na_2SO_4 及施加电流密度为10 mA/cm^2 条件下有较好的降解效果。在最佳条件

下,1 000-Fru-ATO阳极能够在30 min降解约90%的ATZ(20 mg/L),且在10次循环测试中展示出良好的循环稳定性。

3)1 000-Fru-ATO阳极具备的3维多孔结构使污染物分子与催化剂活性位点充分接触,提高传质效率;结合高效的电荷转移,共同促进了 $^1\text{O}_2$ 的高效生成,从而实现ATZ的快速降解。

4)利用UPLC-MS/MS技术鉴定了ATZ降解过程中的17种中间产物,提出3条可能的降解路径。

研究结果可为氧化铈锡自支撑3维多孔阳极在应用于处理阿特拉津农药废水方面提供一定的理论和实验基础。

附录见本刊网络版,扫描标题旁的二维码可阅读网络全文。

参考文献:

- [1] Liu Yucan, Dong Jinkun, Qin Hao, et al. Research progress on removal of organic pesticides from water[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(24): 45–53. [刘玉灿, 董金坤, 秦昊, 等. 水中有机农药的去除方法研究进展[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 45–53.]
- [2] Wu Shaohua, He Huijun, Li Xiang, et al. Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene: Performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 126–136.
- [3] Yang Weichun, Wang Qiquan, Liu Weiping. Adsorption of herbicide atrazine on soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2000, 21(4): 94–97. [杨炜春, 王琪全, 刘维屏. 除草剂莠去津(atrazine)在土壤-水环境中的吸附及其机理[J]. *环境科学*, 2000, 21(4): 94–97.]
- [4] Lebaron H M, Lebaron H, Mcfarland C J, et al. The Triazine Herbicides: 50 years revolutionizing agriculture[M]. 2008, Elsevier.
- [5] Yu Xiaolong, Jin Xu, Wang Nan, et al. UV activated sodium percarbonate to accelerate degradation of atrazine: Mechanism, intermediates, and evaluation on residual toxicity by metabolomics[J]. *Environment International*, 2022, 166: 107377.
- [6] Marchetti G, Minella M, Maurino V, et al. Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: Laboratory measures and modelling[J]. *Water Research*, 2013, 47(16): 6211–6222.
- [7] Liu Chun, Yu Changfu, Zhang Jing, et al. Operation performance of a bioaugmented membrane-aerated biofilm reactor treating atrazine wastewater[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 3101–3107. [刘春, 于长富, 张静, 等. 膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3101–3107.]
- [8] Lv Liuliu. Study on adsorption removal of atrazine in water by modified activated carbon[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2022, 48(8): 90–93. [吕柳柳. 改性活性炭吸附去除水体中阿特拉津研究[J]. *化工设计通讯*, 2022, 48(8): 90–93.]
- [9] Poonia K, Hasija V, Singh P, et al. Photocatalytic degradation aspects of atrazine in water: Enhancement strategies and mechanistic insights[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 133087.
- [10] Alonso L L, Demetrio P M, Agustina Etchegoyen M, et al. Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampas region in Argentina[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 89–96.
- [11] Agbekodo K M, Legube B, Dard S. Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: Influence of natural organic matter concentration[J]. *Water Research*, 1996, 30(11): 2535–2542.
- [12] Vieira dos Santos E, Sáez C, Cañizares P, et al. Reversible electrokinetic adsorption barriers for the removal of atrazine and oxyfluorfen from spiked soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 413–420.
- [13] Li Wanting, Shan Ruifeng, Fan Yuna, et al. Effects of tall fescue biochar on the adsorption and desorption of atrazine in different types of soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(4): 4503–4514.
- [14] Lin Zhong, Zhen Zhen, Liang Yanqiu, et al. Changes in atrazine speciation and the degradation pathway in red soil during the vermiremediation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 710–719.
- [15] Domínguez-Garay A, Boltes K, Esteve-Núñez A. Cleaning-up atrazine-polluted soil by using Microbial Electroremediating Cells[J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 365–371.
- [16] Phillips R B, James R R, Magnuson M L. Electrolyte selection and microbial toxicity for electrochemical oxidative water treatment using a boron-doped diamond anode to support site specific contamination incident response[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 135–141.
- [17] Li Ming, Zhao Feiping, Sillanpää M, et al. Electrochemical degradation of 2-diethylamino-6-methyl-4-hydroxypyrimidine using three-dimensional electrodes reactor with ceramic particle electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 588–595.
- [18] Malpass G R P, Miwa D W, Machado S A S, et al. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 565–572.
- [19] Chaplin B P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications[J]. *Environ Sci: Processes Impacts*, 2014, 16(6): 1182–1203.

- [20] Yang Chao, Fan Yiang, Li Pu, et al. Freestanding 3-dimensional macro-porous SnO₂ electrodes for efficient electrochemical degradation of antibiotics in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130032.
- [21] Yang Chao, Fan Yiang, Shang Shanshan, et al. Fabrication of a permeable SnO₂-Sb reactive anodic filter for high-efficiency electrochemical oxidation of antibiotics in wastewater[J]. *Environment International*, 2021, 157: 106827.
- [22] Anwar U, Faizan J, Rehman U, et al. Effect of sintering temperature on impedance and EMI shielding of carbon modified CoFe₂O₄ nanofibers via electrospinning[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23): 38847–38854.
- [23] Kour S, Mahajan H, Mukherjee R. Influence of sintering temperature on impedance and modulus spectroscopy of nickel-substituted cobalt ferrite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(7): 594.
- [24] Shao Cairu, Cao Hongyang, Duan Lijuan, et al. Electrochemical activation of peroxydisulfate by Ti/ATO electrode: Performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120800.
- [25] Chen Fengyang, Wu Zhenyu, Adler Z, et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design[J]. *Joule*, 2021, 5(7): 1704–1731.
- [26] Feng Yujie, Cui Yuhong, Logan B, et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1629–1636.
- [27] Deng Songjian, Dai Yi, Yue Situ, et al. Preparation of nano-sheet-based spherical Ti/SnO₂-Sb electrode by *in-situ* hydrothermal method and its performance in the degradation of methylene blue[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 398: 139335.
- [28] Kornienko G V, Kenova T A, Kornienko V L, et al. Indirect electrochemical oxidation of aniline in acid electrolyte with active oxygen species[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(10): 1612–1618.
- [29] Yang Chao, Shang Shanshan, Li Xiaoyan. Oxygen-vacancy-enriched substrate-less SnO_x/La-Sb anode for high-performance electrocatalytic oxidation of antibiotics in wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129212.
- [30] Duan Pingzhou, Hu Xiang, Ji Zongyuan, et al. Enhanced oxidation potential of Ti/SnO₂-Cu electrode for electrochemical degradation of low-concentration ceftazidime in aqueous solution: Performance and degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2018, 212: 594–603.
- [31] Guan Yinghong, Ma Jun, Li Xuchun, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9308–9314.
- [32] Zheng Qinmin, Xu Enshi, Park E, et al. Looking at the overlooked hole oxidation: Photocatalytic transformation of organic contaminants on graphitic carbon nitride under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 262–269.
- [33] Hu Shaozheng, Ma Lin, You Jiguang, et al. A simple and efficient method to prepare a phosphorus modified g-C₃N₄ visible light photocatalyst[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(41): 21657–21663.
- [34] Yang Chao, Lin Lin, Shang Shanshan, et al. Packed O_v-SnO₂-Sb bead-electrodes for enhanced electrocatalytic oxidation of micropollutants in water[J]. *Water Research*, 2023, 245: 120628.
- [35] Ji Yuefei, Dong Changxun, Kong Deyang, et al. New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 491–500.
- [36] Deng Yaocheng, Zhou Zhanpeng, Zeng Hao, et al. Phosphorus and kalium Co-doped g-C₃N₄ with multiple-locus synergies to degrade atrazine: Insights into the depth analysis of the generation and role of singlet oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121942.

Self-supporting Sb-doped SnO₂ Anode for Oxidative Degradation of Atrazine

WANG Xue^{1,2,3}, XIE Jiafang^{2,3}, ZHANG Jian^{2,3}, LI Ding^{2,3}, ZHAO Quanbao^{2,3*}, DONG Sijun¹

(1. School of Life Sci., Hebei Univ., Baoding 071000, China;

2. Inst. of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China;

3. Key Lab. of Urban Pollutant Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract:

Objective Highly active and stable anodes are crucial for efficiently removing persistent organic pollutants such as atrazine (ATZ) using electro-oxidation technology. Sb-doped SnO₂ (ATO) materials exhibit high oxygen evolution potential, but commonly prepared planar ATO electrodes face removal rate and stability limitations due to slow mass transfer and large charge transfer impedance. This study proposes a compression-sintering method using fructose as a pore-forming reagent to prepare self-supporting 3-dimensional porous ATO (Fru-ATO) anodes for highly efficient and stable ATZ removal.

Methods The Fru-ATO anode is initially prepared using fructose particles as the pore-forming reagent through compression and sintering. The

effect of sintering temperature on the anode's structure and performance is investigated by characterizing the electrode morphology and crystallinity with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analyzer (XRD) and analyzing their electro-oxidation performance. Secondly, the optimization of initial solution pH, electrolyte concentration, and applied current density is conducted to achieve a better degradation rate of ATZ. Under optimized conditions, the performance of 1000-Fru-ATO in actual water and cycling tests is investigated. Finally, the reactive oxygen species generated on 1000-Fru-ATO are investigated through quenching experiments and *in-situ* electron paramagnetic resonance characterization. In addition, intermediate products in the degradation process of ATZ and possible degradation pathways are proposed based on liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS).

Results and Discussions With the increase in sintering temperature, the size of particles in the anode increases, the XRD peak becomes sharper and higher, the potential for oxygen evolution reaction gradually shifts positively, and the performance in catalyzing ATZ degradation improves. Based on the 1000-Fru-ATO anode, acidic and neutral initial solutions showed higher ATZ degradation rates, with the corresponding k for pH = 6 reaching 0.071 min^{-1} . The concentration of Na_2SO_4 electrolyte exerts a volcano-like influence on the ATZ degradation rate, with the highest k of 0.071 min^{-1} in 0.1 mol/L. The ATZ degradation rate increases monotonically as the applied current density rises, while the lowest energy consumption is observed at 10 mA/cm^2 . Under the optimized condition of 0.1 mol/L Na_2SO_4 electrolyte solution at the initial solution pH and an applied current density of 10 mA/cm^2 , the 1000-Fru-ATO anode degrades 90% of ATZ (20 mg/L) within 30 min and 99% within 60 min and maintains good cycling stability in a ten-cycle test. With actual water from Xinlin Bay, Xiamen, the 1000-Fru-ATO anode still degrades 90.2% of ATZ (20 mg/L) within 60 min. In addition, the quenching experiment and *in-situ* electron paramagnetic resonance showed that singlet oxygen is the dominant reactive oxygen species for the rapid ATZ degradation on the 1000-Fru-ATO anode. In addition, 17 intermediates of the ATZ degradation process are identified by UPLC-MS/MS, based on which three possible degradation pathways are proposed. Five reaction processes are mainly involved in ATZ degradation on the 1000-Fru-ATO anode, including dealkylation, dechlorohydroxylation, alkyl hydroxylation, alkyl oxidation, and hydroxylation. The electrode possesses a 3-dimensional porous structure that exposes more active sites and improves mass transfer efficiency. As a result, the simultaneous enhancement of mass transfer and charge transfer and the suppressed oxygen evolution promotes the generation of three reactive oxygen species, especially singlet oxygen, leading to the effective and rapid degradation of ATZ.

Conclusions The results demonstrate the feasibility of the proposed method with fructose pore-forming reagent to prepare highly active and stable ATO anodes for efficiently and stably electro-oxidizing ATZ. This method can also be extended to other catalyst anode preparations and other persistent organic pollutant removals and would inspire more advances in preparing self-supported 3D porous electrodes with organic powder of small molecular weight as pore-forming reagents.

Key words: $\text{SnO}_2\text{-Sb}$; electrocatalysis; anodic oxidation; atrazine (ATZ); wastewater treatment

(编辑 陈雪)

引用格式: Wang Xue, Xie Jiafang, Zhang Jian, et al. Self-supporting Sb-doped SnO_2 anode for oxidative degradation of atrazine[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2024, 56(4):46-56. [王雪, 谢佳芳, 张健, 等. 新型自支撑锡氧化物电极氧化降解阿特拉津性能研究[J]. *工程科学与技术*, 2024, 56(4):46-56.]