

# 掺杂石墨烯气体扩散电极电芬顿氧化 降解三氯生废水模拟

宋燕, 陈捷, 张国权, 杨凤林

(大连理工大学 环境学院 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 为了解决水中个人护理品难以处理的问题,以具有优良氧还原催化活性的掺杂石墨烯气体扩散电极(rGO/C-PTFE GDE)为阴极,构建了均相电芬顿氧化体系,探讨了石墨烯掺杂量、电流密度、电解质浓度等因素对rGO/C-PTFE GDE原位生成 $H_2O_2$ 的产率和电流效率的影响,确定了电生成 $H_2O_2$ 的最优化条件,即石墨烯与片状石墨的质量比为1:8,电流强度为 $2.0\text{ mA/cm}^2$ ,电解液浓度为 $0.05\text{ mol/L}$ 。该条件下经180 min电解 $H_2O_2$ 积累浓度可达到 $187.1\text{ mg/L}$ 。以rGO/C-PTFE GDE为阴极构建了均相电芬顿氧化体系,并应用于含三氯生模拟废水的氧化降解,研究了电解液pH值和外加 $Fe^{2+}$ 浓度对三氯生去除效果的影响。结果表明:对于初始浓度为 $45\text{ mg/L}$ 的三氯生,在pH值为3.0,外加 $Fe^{2+}$ 浓度 $0.75\text{ mmol/L}$ 的条件下,经过180 min均相电芬顿氧化的处理,73.9%的三氯生可被氧化降解。

**关键词:** 石墨烯; 气体扩散电极; 电-Fenton体系;  $H_2O_2$ ; 三氯生废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2014)02-0049-05

## Electro-fenton degradation of simulation wastewater of triclosan by use of graphene doped gas-diffusion electrode

SONG Yan, CHEN Jie, ZHANG Guoquan, YANG Fenglin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (MOE), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** In order to resolve the problem of personal care product being difficult to be dealt with, the paper constructed an undivided electro-Fenton system with the reduced graphene oxide (rGO)-doped gas diffusion electrode (rGO/C-PTFE GDE) as cathode to achieve the electrocatalytic oxidation degradation of personal care products (PPCPs)-triclosan. The influence of additive amount of graphene, current densities and electrolyte concentration on electrochemical generation of  $H_2O_2$  and current efficiency were investigated in detail. The most optimum conditions of producing  $H_2O_2$  are that the mass ratio of graphene and graphite equals 1:8, current density is  $2.0\text{ mA/cm}^2$ , electrolyte concentration is  $0.05\text{ mol/L}$ . The accumulation concentration of  $H_2O_2$  electrode after 180 minutes reaches  $187.1\text{ mg/L}$  under which conditions. The homogeneous electro-Fenton oxidation system was constructed to degrade triclosan simulation wastewater. The influences of electrolyte pH and  $Fe^{2+}$  concentration on the removal rate of triclosan were investigated. The triclosan of 73.9% of can be removed under the optimal conditions of pH 3.0 and  $0.75\text{ mmol/L } Fe^{2+}$  electrolyzed after 180 minutes.

**Key words:** graphene; gas diffusion cathode; electro-Fenton system;  $H_2O_2$ ; triclosan

药品及个人护理品(Pharmaceutical and personal care products, PPCPs)在畜牧业生产与人体健康方面做出了重大贡献,例如,三氯生(TCS)作为一种广谱的高效抗菌剂,具有良好的除臭和抑菌功能,浓度为

1%或2%的TCS水溶液在30 s至3 min的时间内即可以达到良好的杀菌效果。然而,PPCPs经过人体或动物体使用后,大部分仍以原形或转化成具有生物学效应的代谢产物,通过地下水道或污水处理系统最终

收稿日期:2013-11-04; 修回日期:2013-11-24

基金项目:国家自然科学基金项目(21177017);中国博士后科学基金项目(2011M500560);中央高校基本科研业务费专项(DUT13LK50)

作者简介:宋燕(1987-),女,山东青岛人,在读硕士研究生,主要从事功能电极材料制备及应用研究工作。

通讯作者:张国权(1976-),男,河北承德人,副教授,主要从事电催化和电化学高级氧化技术应用研究工作。

释放到水体<sup>[1]</sup>。研究表明,厌氧环境下 PPCPs 难以生物降解。而传统的饮用水和废水处理厂没有专门针对 PPCPs 的处理工艺,现有的处理工艺并不能将其完全去除。因此,迫切需要开发和研究水中 PPCPs 的处理技术,从而降低其不可预测的长期风险。

近年来,电芬顿高级氧化废水处理技术越来越受到国内外的广泛关注。与传统芬顿技术相比,电芬顿高级氧化技术具有如下优点<sup>[2-4]</sup>:①所需  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  可原位生成;②适用的 pH 范围较宽;③ $\text{Fe}^{2+}$  可阴极再生并循环使用,减少了铁泥的产量。对电芬顿技术而言,研发具有更高催化活性的阴极材料,进一步提升阴极催化氧化还原反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率和电流效率,是该高级氧化技术处理难降解有机废水工业化应用的前提和关键。

石墨烯(Graphene)因具有优良的导电性和特殊的单原子层平面二维结构及高比表面积<sup>[5-6]</sup>,使其成为理想的催化电极材料。本文以掺杂石墨烯气体扩散电极为阴极,构建了电芬顿高级氧化体系来降解三氯生模拟废水,探讨了石墨烯掺杂比例、电流密度、电解质浓度等因素对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度和电流效率的影响,并优化了电解液 pH 值和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度等工艺参数,为实际应用提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 石墨烯改性气体扩散电极的制备

以天然磷片状石墨为原料,采用改进的 Hummers 方法合成氧化石墨烯(GO)<sup>[7-8]</sup>,以水合肼为还原剂制备石墨烯(rGO)。首先将石墨粉,制备的 rGO 与 60% 聚四氟乙烯(PTFE)乳液按 8:1:2(质量比)的比例混合,室温超声 15 min 使其混合均匀,置于烘箱中 80℃ 烘至糊状,然后固定在不锈钢网面上,15 MPa 压力下冷压制成直径为 4 cm、厚度约为 1.5 mm 的薄片,再经 300℃ 煅烧 2 h,即可制得石墨烯改性气体扩散电极(记为 rGO/C-PTFE GDE),如图 1 所示。为了对比,以相同步骤制备其他石墨烯掺杂比例的气体扩散电极。

### 1.2 rGO/C-PTFE GDE 的性能研究

室温下,原位电化学生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的实验在 200 mL,0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为电解液的三电极体系中进行,rGO/C-PTFE GDE(12  $\text{cm}^2$ )为工作电极,铂片电极(0.12  $\text{cm}^2$ )为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,极间距为 3 cm。操作电流由恒电位仪(DJS-292,上海)控制,氧气流率为 2.2 L/min。间隔一定时间,

取样 2 mL 采用硫酸氧钛分光光度法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度。法拉第电流效率依据公式(1)计算:

$$CE = \frac{CVnF}{34 \times 3600It} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $n$  为氧还原过程中转移的电子数目( $n = 2$ ); $F$  为法拉第常数,96486 C/mol; $C$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度,mg/L; $V$  为电解液体积,L; $I$  为电流强度,A; $t$  为电解时间,h。

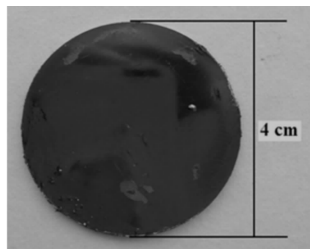


图1 石墨烯改性气体扩散电极的照片

### 1.3 rGO/C-PTFE GDE 的应用研究

利用上述三电极电解池构建电芬顿高级氧化体系,研究体系对三氯生的降解情况。三氯生溶液的初始浓度为 45 mg/L, $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液的浓度为 0.05 mol/L,溶液 pH 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{NaOH}$  调节。电流密度控制在 2.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。间隔一定时间取样,采用分光光度法测定三氯生的浓度,测定波长为 293 nm。总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)采用日本 SHIMADZU TOC-VCPH 分析仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 rGO/C-PTFE GDE 电催化氧化还原性能

在 pH 值为 3.0,氧气饱和的 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解液中,操作电流密度为 2.0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的条件下,分别考察了不同石墨烯掺杂比例的 rGO/C-PTFE GDE 电催化氧化还原反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度,结果如图 2(a)所示。由图可见经 180 min 的电解,石墨烯与石墨比例为 1:8 的 rGO/C-PTFE GDE 电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度约为 187.1 mg/L,是无改性气体扩散电极产生量的近 4 倍。这是由于石墨烯的掺杂不仅增加了工作电极的比表面积和电催化活性位点,而且加快了溶解氧和电极界面间的电子传输速率。

各电极上电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电流效率由图 2(b)所示,石墨烯与石墨掺杂比例为 1:8 时 rGO/C-PTFE GDE 2 h 内的平均电流效率为 55% 左右,其电流效率值始终高于其他掺杂比例的电极。电流效率下降主要由  $\text{H}_2\text{O}_2$  的进一步还原(式 2)、在阳极上的氧化

分解(式 3)和其他消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$  的副反应(式 4)造成的, 电流效率随电解时间延长而降低的现象从另一角度也说明了  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  上的原位电化学生成。

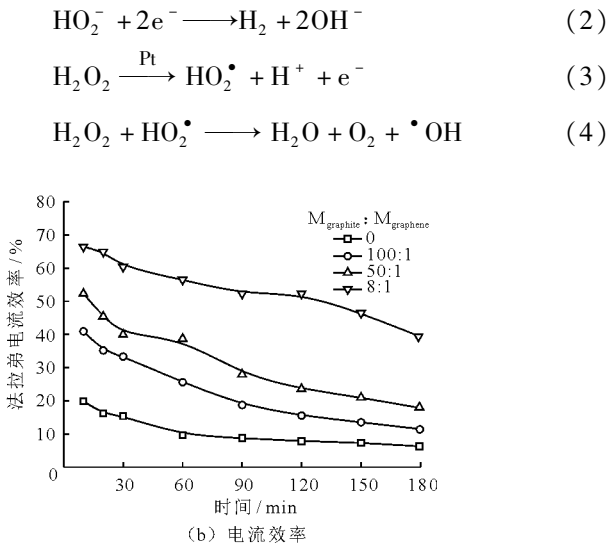
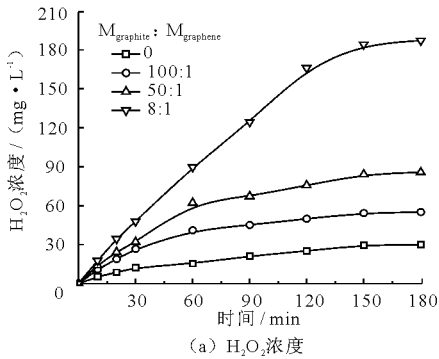


图 2 石墨烯与石墨质量比对  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度和电流效率的影响

电流密度对  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  原位电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  积累浓度的影响如图 3 所示。电流密度为  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度达到峰值。然而, 随着电流密度的逐渐增大,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度呈现出先增加后降低的变化趋势。这主要是由于电流密度增大,  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  的阴极极化程度亦随之增大, 即阴极电位负移, 虽然电解过程中消耗更多的电量, 但这不仅会引起电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的进一步还原和析氢副反应的发生, 而且还有可能发生溶解氧的四电子还原过程生成水(如式 5 所示)<sup>[9]</sup>, 因此降低了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度和电流效率。

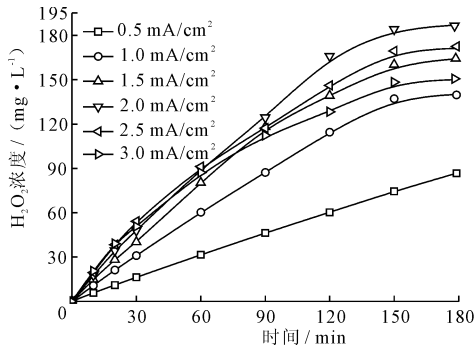
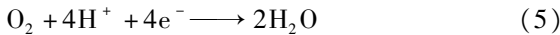


图 3 电流密度对  $\text{H}_2\text{O}_2$  积累浓度的影响

当施加的电流密度过低时, 阴极极化作用小, 不足以提供足够的阴极电势来实现电催化氧还原反应, 即电催化反应速率较低, 严重影响  $\text{H}_2\text{O}_2$  在阴极区的积累浓度。因此, 确定  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  为最佳的电流密度。

此外, 还考察了  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  电催化性能的稳定性, 见图 4, 经过 10 次反复使用(每次电解

180 min),  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度从  $187.1 \text{ mg/L}$  下降至  $174.6 \text{ mg/L}$ , 这表明  $\text{rGO/C-PTFE GDE}$  对氧还原反应具有较好的电催化稳定性, 可以应用到水处理工艺中。

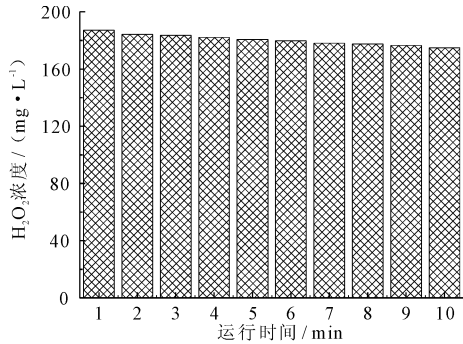


图 4  $\text{GO/C-PTFE GDE}$  电生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的稳定性

## 2.2 电芬顿体系的氧化降解三氯生性能

电极材料和溶液 pH 对溶解氧的电催化还原反应起着至关重要的作用, 而电芬顿体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电化学形成直接影响着体系的氧化降解能力和效率。本文首先考察了电解液 pH 对电芬顿体系氧化降解三氯生性能的影响。如图 5 所示, pH 为 3.0 的溶液中电芬顿的氧化能力最强, 经 180 min 的电解, 大约有 73.9% 的三氯生被氧化去除。这一现象与电芬顿氧化过程的最佳介质条件 pH 为 2.8 ~ 3.0 的结论相符<sup>[2-4,9]</sup>。

在不同 pH 溶液中, 电芬顿氧化的初始阶段三氯生的去除效率均很快, 但 90 min 后其去除率趋于平缓。造成这一现象的原因可解释为: ①最初阶段水溶液中产生大量的  $\cdot\text{OH}$  使三氯生被迅速地氧化去除; ②随电解的进行, 最初投加的  $\text{Fe}^{2+}$  被逐渐消耗, 此时体系的氧化降解性能主要依靠类芬顿

( $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 反应。

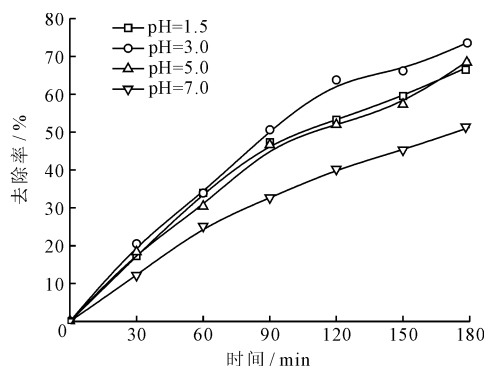


图5 电解液 pH 值对三氯生去除效率的影响

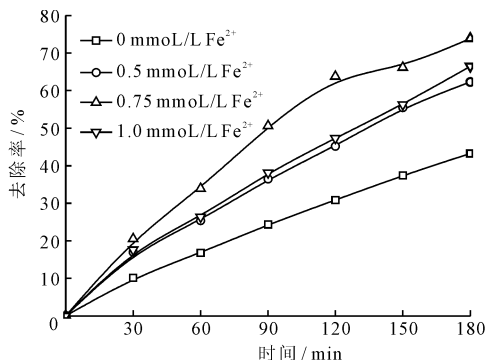
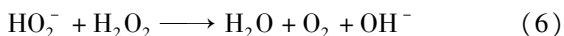


图6  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对三氯生去除效率的影响

在 pH 为 3.0 的溶液中,随电解的进行溶液中 will 形成越来越多的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , 而  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  是电芬顿氧化处理过程中有效的物种<sup>[4]</sup>, 能够促进溶液中  $\cdot\text{OH}$  的生成。而在较高 pH 值溶液中 (pH = 5.0 和 7.0),  $\text{Fe}^{3+}$  将生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  铁污泥。尽管  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  具有絮凝沉降作用,但其大量生成不仅减少了  $\text{Fe}^{2+}$  的再生,而且通过在 rGO/C-PTFE GDE 表面的沉积阻碍了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电化学生成,从而降低了电芬顿体系的氧化效率和三氯生的去除率。另一方面,在 pH 较高的溶液介质中,过氧氢根离子 ( $\text{HO}_2^-$ ) 形成的趋势增大,产生的  $\text{HO}_2^-$  催化了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解 (式 6), 导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度和电流效率随电解时间的延长而降低,从而降低了电芬顿体系的氧化降解能力。

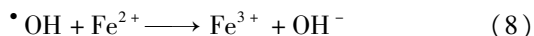


而在 pH 为 1.5 溶液中,电化学生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  会与质子反应形成水合  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  离子 (式 7)<sup>[4,9]</sup>, 这增加了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的稳定性而降低了其氧化还原反应活性,从而降低了电芬顿体系的氧化性能和三氯生的去除率。



电芬顿氧化过程不仅依赖于  $\text{H}_2\text{O}_2$  在阴极的高

效形成,而且也受溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的控制。图 6 是不同初始  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度对电芬顿氧化降解三氯生效果的影响情况。由图可见,当初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度从 0 增加到 0.75 mmol/L 时,三氯生的氧化去除速率逐渐增加。这说明低的初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度减少了溶液中  $\cdot\text{OH}$  的形成,从而降低了电芬顿体系的氧化降解能力。另一方面,尽管高的初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度能有效地促进其在阴极的再生,但随电解的进行,溶液中会形成大量不易被  $\cdot\text{OH}$  完全氧化降解的  $\text{Fe}^{3+}$  羧酸复合物<sup>[2,4,9-10]</sup>; 此外,过多的  $\text{Fe}^{2+}$  会消耗  $\cdot\text{OH}$  (式 8),从而降低了电芬顿过程的氧化能力和效率。



因此,当  $\text{Fe}^{2+}$  的初始投加浓度达到 1.0 mmol/L 时,经 180 min 的电解三氯生的氧化去除速率反而下降至约 60%。由以上实验结果可知,高的初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度能有效地促进  $\cdot\text{OH}$  的形成和  $\text{Fe}^{2+}$  在阴极的再生,进而提高电芬顿体系对三氯生的去除效率,但只有合适的初始  $\text{Fe}^{2+}$  浓度才能保证电芬顿体系最佳的氧化降解能力和效率。

尽管 rGO/C-PTFE GDE 对溶解氧还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应具有较高的电催化能力,但该电极对  $\text{Fe}^{2+}$  再生的电催化能力较差,导致溶液中  $\cdot\text{OH}$  的浓度下降以及溶液中形成大量不易被  $\cdot\text{OH}$  完全氧化的  $\text{Fe}^{3+}$  短链羧酸复合物<sup>[2,4,9-10]</sup>,致使 TOC 的去除率逐渐降低。因此,该电芬顿体系未能实现三氯生的完全矿化 (图 7)。

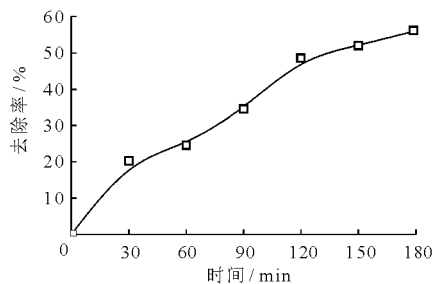


图7 最佳条件下模拟三氯生废水的 TOC 变化情况

### 3 结 语

rGO/C-PTFE GDE 对溶解氧的两电子还原反应具有优良的电催化活性和稳定性,该电极上原位电化学生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的最佳工艺条件为:石墨烯与石墨的质量比例为 1: 8, 电流密度 2.0 mA/cm<sup>2</sup>, 电解液  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度 0.05 mol/L。在最优化条件下,经 180 min 电解  $\text{H}_2\text{O}_2$  的积累浓度可达 187.1 mg/L。以此 rGO/C-PTFE GDE 为阴极构建的均相电芬顿氧化体

系,在 pH 为 3.0、0.75 mmol/L  $\text{Fe}^{2+}$  和电流密度为  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  的条件下,经过 180 min 电解可实现 73.9% 三氯生的降解,这为电芬顿处理水中药品及个人护理品污染提供了理论基础。

## 参考文献:

- [1] Meshko V, Markovska L, Mincheva M, et al. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite [J]. Water Research, 2001, 35(14): 3357–3366.
- [2] Martinez – Huitle C A, and Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3): 105–145.
- [3] Rosales E, Pazos M, and Sanromán M A. Advances in the electro-fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds [J]. Chemical Engineering Technology 2012, 35(4): 609–617.
- [4] Brillas E, Sireś I, and Oturan M A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry [J]. Chemistry Reviews, 2009, 109(12): 6570–6631.

- [5] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324: 1530–1534.
- [6] Geim A K, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306: 666–669.
- [7] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [8] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer – by – layer assembly of ultrathin composite films from micron – sized graphite oxide sheets and polycations [J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771–778.
- [9] Flox C, Ammar S, Arias C, et al. Electro-fenton and photoelectro-fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(1–2): 93–104.
- [10] Brillas E, Mur E, Sauleda R, et al. Anline mineralization by AOPs: anodic oxidation, photocatalysis, electro – Fenton and photo – Fenton processes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16(1): 31–42.

(上接第 48 页)

时,会导致水环境容量浪费较大。利用模型对水体循环净化系统的水量负荷进行优化,可使水体达到 IV 水质标准且水环境容量得以充分利用。

## 参考文献:

- [1] 王秀朵. 北方缺水城市景观水体污染控制 [J]. 给水排水, 2011, 37(7): 1–3+46.
- [2] 关代宇, 贾海瀛. 天津泰达再生水景观水体构建技术及工程示范 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(3): 33–37.
- [3] 彭澄瑶, 张杰, 李冬, 等. 城市水资源可持续利用新模式研究——以中新天津生态城为例 [J]. 北京工业大学学报, 2011, 37(5): 753–759.
- [4] 逢勇, 陆桂华, 吴泽毅, 等. 水环境容量计算理论及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.

- [5] 黄真理, 李玉梁, 李锦秀, 等. 三峡水库水环境容量计算 [J]. 水利学报, 2004, 35(3): 7–14.
- [6] 姜欣, 许士国, 练建军, 等. 北方河流动态水环境容量分析与计算 [J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(4): 409–414.
- [7] 赵显波, 雷晓云, 沈志伟, 等. 蘑菇湖水库水环境容量总量控制研究 [J]. 灌溉排水学报, 2007, 26(2): 86–89.
- [8] 杨杰军, 王琳, 王成见, 等. 中国北方河流环境容量核算方法研究 [J]. 水利学报, 2009, 40(2): 194–200.
- [9] 陈丁江, 吕军, 沈晔娜, 等. 饮用水水源保护区河流水环境容量计算模型 [J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2437–2440.
- [10] 王玉敏, 周孝德, 李家科. 湖泊水环境容量迭加计算方法研究 [J]. 干旱区资源与环境, 2005, 19(6): 108–112.