

孙浩然,殷明明,唐海亮,等.基于 ClO^- — HO_2^- 平衡机制的氯介导电催化 $^1\text{O}_2$ 机理探究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(1):167-174.

Sun H R, Yin M M, Tang H L, et al. Mechanism exploration for chlorine-mediated electrocatalytic generation of $^1\text{O}_2$ based on the equilibrium between ClO^- and HO_2^- [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):167-174.

基于 ClO^- — HO_2^- 平衡机制的氯介导电催化 $^1\text{O}_2$ 机理探究

孙浩然,殷明明,唐海亮,王立章* (中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221116)

摘要: 鉴于单线态氧($^1\text{O}_2$)氧化能力强、对环境友好等特点,进一步揭示电化学过程中氯介导产生 $^1\text{O}_2$ 的反应机理不仅能够提高废水处理效果,还可以减少活性氯带来的副作用.因此,采用电化学测试、罗丹明 B(RhB)模拟废水处理等手段评估 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极的性能,并探讨不同条件(Cl^- 浓度、电极析氯活性、外加 H_2O_2 、通入 O_2)对电化学产生 $^1\text{O}_2$ 的影响.结果表明,以 $^1\text{O}_2$ 为主导的电化学体系能够去除超过 96%的 RhB 且可缩短降解路径.高效生成 $^1\text{O}_2$ 的基础是维持体系中产生的次氯酸根(ClO^-)与过氧氢根(HO_2^-)之间的平衡,任何一方过量都会抑制 $^1\text{O}_2$ 的产生.本研究以期为促进不同环境情况下 $^1\text{O}_2$ 的生成和电极的定向制备与改性提供理论依据.

关键词: 氯介导; 电化学产生 $^1\text{O}_2$; RhB 去除; ClO^- — HO_2^- 平衡

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)01-0167-08

Mechanism exploration for chlorine-mediated electrocatalytic generation of $^1\text{O}_2$ based on the equilibrium between ClO^- and HO_2^- . SUN Hao-ran, YIN Ming-ming, TANG Hai-liang, WANG Li-zhang* (School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 167-174

Abstract: Because of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$)'s strong oxidation capability and environmental friendliness, understanding the mechanism of chlorine-mediated $^1\text{O}_2$ generation in electrochemical processes can enhance wastewater treatment efficiency and minimize the side effects of active chlorine. Thus, electrochemical tests and treatment of Rhodamine B (RhB) simulated wastewater were used to assess the performance of Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes. The effects of different conditions (Cl^- concentration, chlorine evolution activity of electrodes, H_2O_2 addition, O_2 aeration) on electrochemical $^1\text{O}_2$ generation were also explored. The results demonstrated that the $^1\text{O}_2$ -dominated electrochemical system can remove over 96% of RhB and shorten degradation pathways. Efficient $^1\text{O}_2$ production depends on balancing hypochlorite (ClO^-) and hydroperoxyl (HO_2^-) in the system, as an excess of either suppresses $^1\text{O}_2$ generation. This study provides a theoretical framework for enhancing $^1\text{O}_2$ generation under various conditions and the targeted preparation and modification of electrodes.

Key words: chlorine-mediated; electrochemical formation of $^1\text{O}_2$; RhB removal; ClO^- — HO_2^- balance

电化学氧化技术因其高效、对环境友好及易于管理等优点在有机染料废水处理领域备受关注^[1-3].有报道表明,水体中的 Cl^- 在电化学过程中会促使活性氯的产生,其仅能去除部分有机污染物,且有产生难降解的氯化化合物的风险,抑制了电化学有机废水的降解效果^[4-6].但近期,研究人员发现溶液中的 Cl^- 能够通过一系列反应转化为氧化能力强、对水溶液中化合物的电子具有较好捕获作用的单线态氧($^1\text{O}_2$),不仅提高了有机废水处理效果,还避免了活性氯带来的负面影响^[7-9].因此,探究 $^1\text{O}_2$ 的高效电化学生成机理至关重要.

在含氯环境下, $^1\text{O}_2$ 可由阳极氧化产生的次氯酸根(ClO^-)和阴极还原产生的过氧氢根(HO_2^-)之间反应生成^[10].Tian 等^[11]发现在阴极上产生的 H_2O_2 可以

与 ClO^- 发生反应,从而提高 $^1\text{O}_2$ 的产量,因为 H_2O_2 可以分解产生 HO_2^- ^[12].Cheng 等^[13]通过提高溶液中的 Cl^- 浓度来促进 ClO^- 生成,进而带动 $^1\text{O}_2$ 产量的增加.这些结果阐明了促进 $^1\text{O}_2$ 产生的部分手段,但阳极与阴极上产物的关系是割裂的,仍需探索不同环境条件下的互作机制对生成 $^1\text{O}_2$ 的影响,并进一步阐明电催化产生 $^1\text{O}_2$ 的反应机理.

基于此,本文选择表现出较高电催化活性的两种钛基金属氧化物涂层电极(DSA)——Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 作为阳极,Ti 板作为阴极,将典型的偶氮类染料

收稿日期: 2024-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978654);江苏省自然科学基金-金资助项目(BK20211248)

* 责任作者,教授, wlzh0731@126.com

罗丹明 B(RhB)作为目标污染物,支持电解质为氯化钠(NaCl)来进行废水处理实验;通过电化学测试和密度泛函理论(DFT)计算分析两种电极的析氯活性,探讨 Cl⁻浓度、析氯活性、外加 H₂O₂、通入 O₂ 等影响因素对废水降解效果的影响,并分析电催化产生 ¹O₂ 的机理,为不同环境中促进 ¹O₂ 的生成以及电极的定向制备与改性提供理论指导。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂及材料

本研究所用试剂均为分析纯(AR)级.叔丁醇(TBA)、糠醇(FA)购自上海麦克林生化科技有限公司;对苯醌(BQ)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;30wt%的过氧化氢(H₂O₂)购自国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B(RhB)购自天津市光复精细化工研究所;Pt/Ti 电极以及 Ir-Ta/Ti 电极购自陕西泰安诺新材料科技有限公司。

1.2 电化学测试

使用三电极体系在型号为 CS310 的电化学工作站上进行循环伏安曲线(CV)和线性伏安曲线(LSV)分析.工作电极为 Pt/Ti (2cm×3cm)和 Ir-Ta/Ti (2cm×3cm),对电极为 Pt 片(4cm×4cm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),测试溶液为 NaCl (0.8wt%)+RhB (200mg/L).CV 和 LSV 测试的电势窗口分别为 0~1.8V 和 0~2V。

1.3 实验程序

分别以 Pt/Ti 电极(5cm×5cm)和 Ir-Ta/Ti 电极(5cm×5cm)作为阳极,以 Ti 板作为阴极,极板间距为 2cm;目标降解溶液为 200mg/L 的 RhB 溶液,支持电解质为不同质量浓度(0.4,0.8,1.2,1.6wt%)的 NaCl 以及 0.8wt%的 Na₂SO₄,溶液体积为 200ml.直流电源的型号为 MS-155DS,可提供 0~15V 的电压和 0~5A 的直流电源.整体反应以 75mA 的恒流模式在 200mL 的玻璃烧杯中进行,反应过程中持续用型号为 SR-MS-H300D 的磁力搅拌器以 800r/min 的转速进行搅拌.进行淬灭实验时,在打开电源前加入不同量的淬灭剂(FA 和 TBA 为 100mmol/L,BQ 为 5mmol/L),其余操作与正常水处理实验相同.进行通入 O₂ 的水处理实验时,O₂ 的流速为 5mL/min.采用 UV-1780 型紫外可见分光光度计对 RhB 染料溶液进行全谱扫描(200~800nm),并记录下特征峰(554nm)的吸光度。

在每个时间节点上至少采集了 2 个水样进行平行检测,以避免取样和测试造成的潜在误差。

1.4 密度泛函理论(DFT)计算

采用 DFT 计算确定两种阳极的析氯性能.所有结果均基于 Vienna Ab-initio Simulations Package (VASP)模拟软件包获得.计算过程中,采用投影增强波描述赝势^[14-15],以 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函确定交换关联能^[16-17];结构优化过程中,总能量收敛精度小于 1×10⁻⁵eV,各方向最大作用力均小于 0.02eV·Å;布里渊区的 Monkhorst-Pack 网格设置为 2×2×1^[18-19]。

2 结果与讨论

2.1 电化学测试结果解析

2.1.1 CV 分析 图 1(a)和(b)为两种电极的多扫速 CV 测试结果.Ir-Ta/Ti 电极的 CV 曲线没有明显的氧化还原峰,证明在电解过程中没有发生直接氧化.而 Pt/Ti 电极的 CV 图则含有微弱的氧化还原峰,说明反应过程包含间接和部分直接反应,这可能是电极的析氯活性差异所致.研究表明^[20],总伏安电量(q_t^*)表示电极活性位点数量,包括电极外部活性伏安电量(q_o^*)和电极内部惰性伏安电量(q_i^*),可通过对 CV 曲线进行积分,由如下公式计算^[21]:

$$q_t^* = q_o^* + q_i^* \quad (1)$$

$$q_o^* = q_o^* + k_1 v^{-1/2} \quad (2)$$

$$(q_i^*)^{-1} = q_i^* + k_1 v^{-1/2} \quad (3)$$

式中: v 代表扫速; q_o^* 的数值与有机物氧化效能直接相关.在图 1(c),(d)和表 1 中,当 v 趋近于 ∞ 时,Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 的 q_o^* 分别为 0.073 和 0.005C,前者远大于后者,说明 Ir-Ta/Ti 电极在含氯体系下的催化性能高于 Pt/Ti 电极.而当 v 趋近于 0 时,Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极的 q_i^* 分别为 0.21 和 0.66C,表明 Pt/Ti 电极的活性位点总量多于 Ir-Ta/Ti 电极,但其有效活性点位比值(q_o^*/q_i^*)远低于后者,进一步说明 Ir-Ta/Ti 电极良好的析氯活性。

2.1.2 LSV 分析 图 2 是两种电极的 LSV 测试曲线.在电压分别超过 1.3 和 1.64V 后,电流急剧上升,这是发生析氯反应所致^[22].相同电压下,Ir-Ta/Ti 电极的响应电流密度高于 Pt/Ti 电极,这一现象在高浓度 Cl⁻环境下尤为明显,佐证了 Ir-Ta/Ti 电极析氯活性较强的结论.此外,Ir-Ta/Ti 电极的催化起始电位

(拐点电位)比 Pt/Ti 电极更低,意味着析氯反应所需的过电位较小^[23],有利于析氯反应的进行。

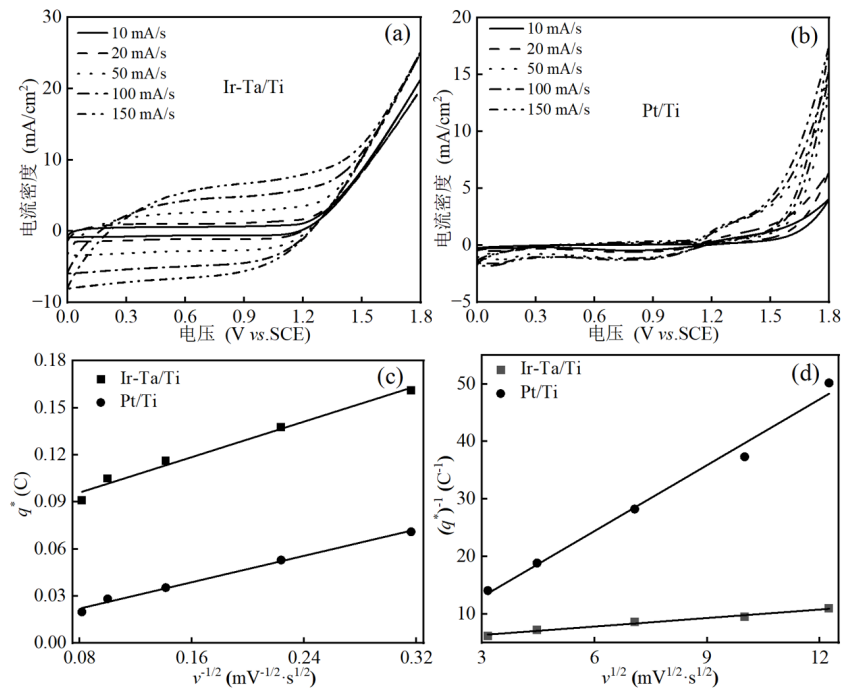


图 1 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极在不同扫速下的 CV 测试结果以及 q^* 与 $v^{1/2}$ 和 $(q^*)^{-1}$ 与 $v^{1/2}$ 之间的关系曲线

Fig.1 Results of CV testing for Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes at different scanning rates and relationship curves of q^* with $v^{1/2}$ and $(q^*)^{-1}$ with $v^{1/2}$

表 1 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极的福安电量拟合数据

Table 1 Fitting data of voltammetry charge for Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes

电极	q^*_o (C)	q^*_i (C)	q^*_t (C)	q^*_o/q^*_t
Ir-Ta/Ti	0.073	0.21	0.137	0.347
Pt/Ti	0.005	0.66	0.655	0.008

2.1.3 DFT 分析 图 3 为两种电极的 DFT 计算模型.利用如下公式计算对活性氯自由基的吸附能^[24],进一步确定电极在析氯反应中的不同作用:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{slab}}^{\text{ads}} - E^{\text{ads}} - E_{\text{slab}} \quad (4)$$

式中: ΔE_{ads} , $E_{\text{slab}}^{\text{ads}}$, E^{ads} 和 E_{slab} 分别代表自由基吸附能,表面吸附自由基后的能量,自由基的能量以及光滑表面的能量.计算结果显示,Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极对活性氯自由基的吸附能分别为 -214.634 和 -265.042KJ/mol ,表明 Pt/Ti 电极更具吸附活性氯自由基的倾向.与 Pt/Ti 电极相比,活性氯自由基更易从 Ir-Ta/Ti 电极表面脱附,从而参与其他反应.DFT 计算和电化学测试结果证明,Ir-Ta/Ti 电极在活性氯的析出和解吸上更具优势,可在相同反应环境中生成更多的活性氯等物质参与反应。

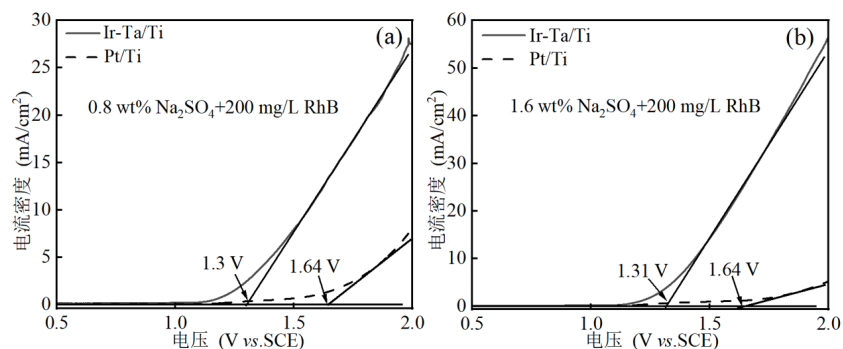


图 2 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极在不同 Na_2SO_4 浓度条件下的 LSV 曲线

Fig.2 LSV curves in different Na_2SO_4 concentrations for Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes

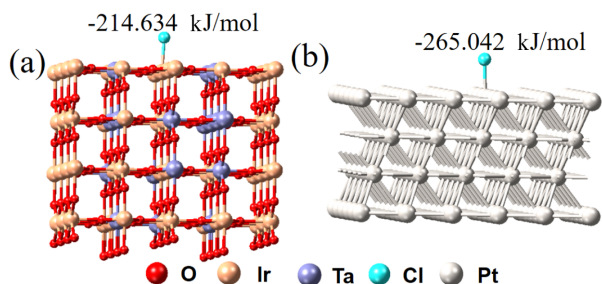
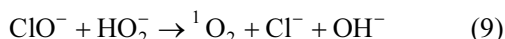
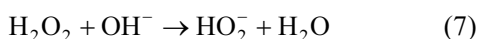
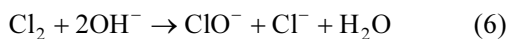
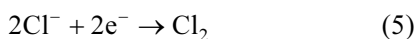


图3 Ir-Ta/Ti和Pt/Ti电极吸附活性氯的结构模型

Fig.3 Structural model of Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes for active chlorine adsorption

2.2 电化学氧化RhB实验研究

2.2.1 不同电化学体系下RhB的去除率 图4为两种电极在不同环境下对RhB的去除结果.同为0.8wt%浓度的条件下,Ir-Ta/Ti和Pt/Ti电极在Na₂SO₄体系中分别去除了25%和20%的RhB,远低于在NaCl体系中的74%和52%,突显了含氯体系下去除RhB的优势.然而,在NaCl体系中额外加入H₂O₂后,去除效果不增反降,且体系在引入H₂O₂后反应电压急剧降低,随后缓慢回升.已有研究指出阴极产生的H₂O₂可以分解为有助于产生¹O₂的HO₂⁻[12],生成¹O₂的具体反应为:



外加H₂O₂造成去除效率降低的可能原因如

下:(1)短期过量的H₂O₂加入导致体系内额外释放大离子和质子,降低反应电压,不利于析氯等反应进行;(2)过量的HO₂⁻可能会扰乱反应式(9)的平衡,阻碍¹O₂产生.因此,若想通过H₂O₂分解产生更多的HO₂⁻来催生¹O₂,相比于外加H₂O₂,改性阴极材料以促进H₂O₂的产生更易调控.

2.2.2 淬灭实验 进行淬灭实验验证主要活性物种在两种电极去除RhB过程中的贡献,结果如图5所示.在图5(a)和(b)中,对Ir-Ta/Ti电极体系使用TBA、BQ和FA淬灭·OH、·O₂⁻和¹O₂,抑制效果分别为0.4%、32.4%和36%,说明¹O₂起主导作用,·O₂⁻其次,·OH无效.在Pt/Ti电极中(图5(c)和(d)),·OH同样未起作用,淬灭·O₂⁻和¹O₂后对RhB去除效率的抑制效果分别为28%和13%,表明·O₂⁻占主导地位,¹O₂次之.相同条件(0.8wt% NaCl)下,¹O₂在Ir-Ta/Ti电极中产量更高,是因为相比于Pt/Ti电极,Ir-Ta/Ti电极具有更强的析氯活性,能够促使更多的ClO⁻参与产生¹O₂的反应.Ir-Ta/Ti电极析氯活性更强的原因如下:在含氯体系下的CV测试中,Ir-Ta/Ti电极的*q*_o^{*}更大;LSV测试中,相同电压下Ir-Ta/Ti电极的电流密度更大;DFT计算结果显示,活性氯等物质更容易从Ir-Ta/Ti电极的表面脱附.这些结果综合表明,Ir-Ta/Ti电极在活性氯的析出和脱附上更具优势,具备更好的析氯活性.此外,·O₂⁻的地位变化表明ClO⁻会影响O₂在反应过程中的选择性.ClO⁻产量较高时,O₂倾向于被转化为HO₂⁻来参与生成¹O₂的反应;反之,则更易于转化为·O₂⁻直接与污染物分子发生反应.

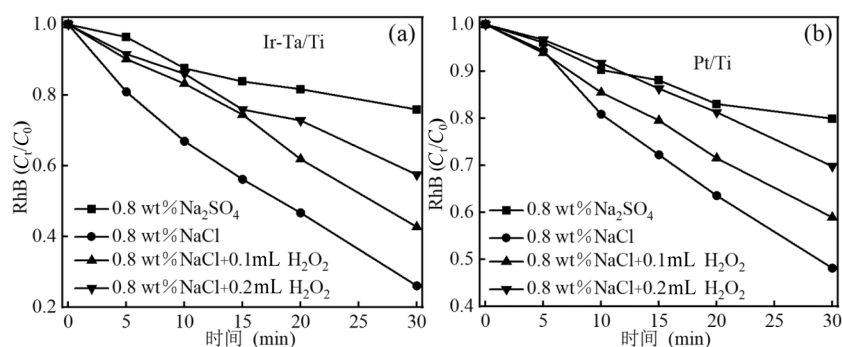


图4 Ir-Ta/Ti电极和Pt/Ti电极在不同电化学体系下对RhB的去除效果

Fig.4 RhB removal efficiency of Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes in different electrochemical systems

2.2.3 不同Cl⁻浓度下RhB的去除效果 图6(a)和(b)所示为不同NaCl浓度下两种电极对RhB的去除效果.随着NaCl浓度从0.4wt%增至1.2wt%,

Ir-Ta/Ti电极对RhB的去除率从52%增至94%(图6(a)),这不仅是由于电导率提高所致,还因高Cl⁻浓度有利于Cl₂和ClO⁻形成,从而促进¹O₂产生.然而,

浓度进一步增加至 1.6wt%时,RhB 的去除率不增反降,与之前报道的现象相似^[12].这是由于 Cl^- 浓度

过高,在短时间内产生过多的活性氯,导致副反应的发生^[25]:

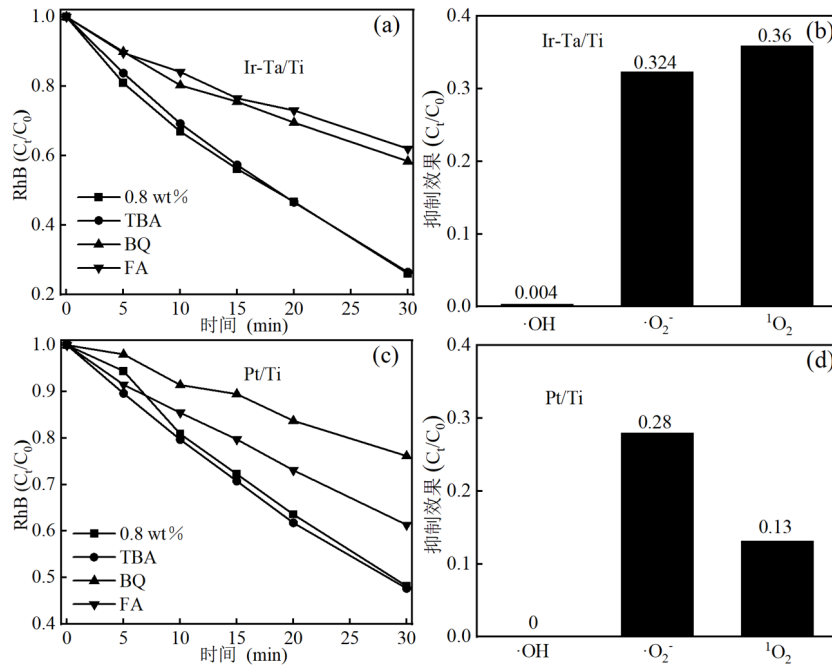


图 5 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极在 0.8wt%NaCl 条件下的淬灭实验结果以及不同活性物种淬灭对去除效率的抑制效果
Fig.5 Quenching experiment results of Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes under 0.8wt% NaCl condition and the inhibition effect on removal efficiency by quenching different reactive species

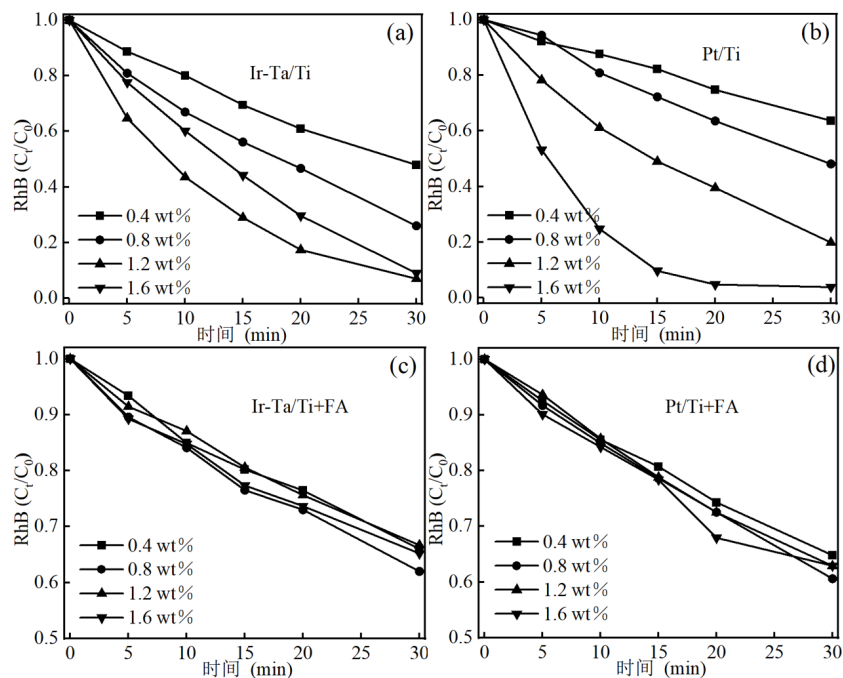
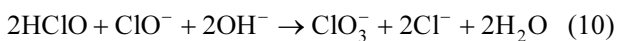


图 6 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极在不同 NaCl 浓度下对 RhB 的去除效果以及淬灭 $^1\text{O}_2$ 后的去除效果
Fig.6 RhB removal efficiency by Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes at different NaCl concentrations and after quenching of $^1\text{O}_2$



因此,过高的 Cl^- 浓度反而会使得 ClO^- 内耗,从而

抑制 $^1\text{O}_2$ 的产生.相比之下,Pt/Ti 电极对 RhB 的去除率(从 36.5%到 96%)随 NaCl 浓度(从 0.4wt%到

1.6wt%)的提高而增加(图 6(b)),这是 Pt/Ti 电极析氯活性较低所致.尽管环境条件相同,Pt/Ti 电极体系在 1.6wt%的 NaCl 浓度下产生的 ClO^- 并不会过量,仍能有效生成 $^1\text{O}_2$.

为深入分析两种电极在不同 NaCl 浓度下的降解机理,进行了 $^1\text{O}_2$ 淬灭实验.从图 6(c)和(d)及表 2 可见,在 Pt/Ti 电极中,随着 NaCl 浓度的增加,淬灭 $^1\text{O}_2$ 对 RhB 去除率的抑制效果由 1.1%增至 59.1%.而在 Ir-Ta/Ti 电极中,淬灭 $^1\text{O}_2$ 在 NaCl 浓度为 1.2wt%时达到最高的抑制效果(59.7%).当 NaCl 浓度继续增加, $^1\text{O}_2$ 的作用减弱.这些结果佐证了 Cl^- 浓度和电极析氯活性对 $^1\text{O}_2$ 产量的影响.

2.2.4 通入 O_2 对 RhB 去除效果的影响 除 Cl^- 浓度和 H_2O_2 外, O_2 也是影响 $^1\text{O}_2$ 产生的重要环境因素. O_2 能够在阴极被转化为生成 $^1\text{O}_2$ 所需的 HO_2^- ,且相比于 H_2O_2 , O_2 更易于缓慢、均匀地加入反应体系.因此,在 NaCl 浓度为 1.6wt%的条件下缓慢通入 O_2 后,两种电极对 RhB 的去除效率如图 7 所示.在 Ir-Ta/Ti 电极中,通入 O_2 后 RhB 去除效率显著提高(图 7(a));而在 Pt/Ti 电极中,效果截然相反(图 7(b)).原因分析如下:在 1.6wt%NaCl 溶液中,Ir-Ta/Ti 电极由于析氯活性较好,体系中产生的 ClO^- 相较于 HO_2^- 来说是过量的,此时额外加入 O_2 可转化为更多 HO_2^- 与 ClO^- 反应,更接近最佳的反应平衡,有益于 $^1\text{O}_2$ 的产生.而 Pt/Ti 电极的析氯活性比 Ir-Ta/Ti 电极低,在相同 Cl^- 浓度下体系中产生的 ClO^- 并未过量,额外通入 O_2 会产生更多无法与 ClO^- 反应的 HO_2^- ,进一步打

破反应平衡,不利于 $^1\text{O}_2$ 的产生.这也证明生成 $^1\text{O}_2$ 所需的 ClO^- 与 HO_2^- 是否过量是相对的,而不是绝对的.

表 2 不同 NaCl 电解质浓度下淬灭 $^1\text{O}_2$ 在 Ir-Ta 和 Pt/Ti 电极去除 RhB 中产生的抑制作用

Table 2 Inhibitory effect of quenched $^1\text{O}_2$ on RhB removal by Ir-Ta and Pt/Ti electrodes under different NaCl electrolyte concentrations

电极	0.4wt%	0.8wt%	1.2wt%	1.6wt%
Pt/Ti	0.011	0.125	0.431	0.591
Ir-Ta/Ti	0.181	0.359	0.597	0.562

基于上述分析,可对电化学氯介导产 $^1\text{O}_2$ 的反应机理进行进一步推导,并提出在不同环境下促进 $^1\text{O}_2$ 产生的策略:在各类环境情况下,由于待处理废水已溶有少量 O_2 且阳极不可避免地会发生析氧副反应,低 Cl^- 浓度体系中 ClO^- 产量较少, HO_2^- 过剩,大量 O_2 被迫转化为 $\cdot\text{O}_2^-$ 直接与污染物分子反应,阻碍了 $^1\text{O}_2$ 生成.此时提高 ClO^- 产量可有效催生 $^1\text{O}_2$,方法如下:(1)增加溶液中 Cl^- 的浓度;(2)通过对阳极改性或比选,使用析氧电位高、析氯电位低的阳极.而高 Cl^- 浓度体系中 ClO^- 会过量产生, HO_2^- 不足,导致 ClO^- 大量内耗,从而降低 $^1\text{O}_2$ 的产量.此时促进 $^1\text{O}_2$ 产生的关键是生成更多的 HO_2^- ,方法如下:(1)以适当流速向体系中通入 O_2 ;(2)通过对阳极改性或比选,使用析氧电位低、析氯电位高的阳极;(3)通过对阴极改性或比选,选择产 H_2O_2 性能较高的阴极.外加 H_2O_2 由于投加量难以把控、成本较高等问题,故不推荐使用.

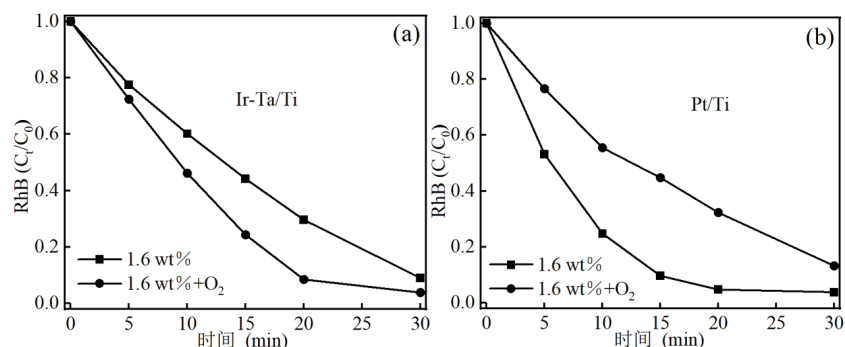


图 7 Ir-Ta/Ti 和 Pt/Ti 电极在 1.6wt%NaCl 条件下缓慢通入 O_2 后的 RhB 去除效果

Fig.7 RhB removal efficiency of Ir-Ta/Ti and Pt/Ti electrodes with a slow O_2 flow under 1.6wt% NaCl

2.3 RhB 降解路径分析

为研究 RhB 的降解历程,本次工作对 Pt/Ti 电极在不同环境下去除 RhB 的 UV 全谱进行检测,结果

见图 8(a)和(b).在 554nm 处有明显的特征吸收峰,对应 RhB 的蒽醌结构^[26];305nm 处的肩峰代表有机小分子等不饱和体系的吸收峰^[27].200~300 以及 355nm

处的特征峰代表二乙氨基($-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)结构.在低 Cl^- 浓度环境下,随着反应的进行,各吸收峰缓慢减弱,未出现新的特征峰,表明成功破坏了分子结构.而在高 Cl^- 浓度环境下,各特征吸收峰的降低速率显著增加,充分展示了 $^1\text{O}_2$ 降解 RhB 的优越性.结合 UV 光谱变化及以往研究^[28-29],推测 RhB 的分解包括以下 4 个步骤:(1)去乙基化;(2)发光基团裂解;(3)开环;(4)矿化,可能的降解途径如图 8(c)所示.在高 Cl^- 浓度环

境下,反应进行 10min 后,一些短波长处的吸收峰几乎消失,表明裂解后的发光基团可能会直接转化为 CO_2 和 H_2O ,进一步验证了利用 $^1\text{O}_2$ 降解的巨大潜力.

2.4 研究局限与未来研究方向

总览上述实验结果,尽管现有结论表明维持 ClO^- 与 HO_2^- 之间的反应平衡有益于电催化 $^1\text{O}_2$,但不同情况下的最佳平衡比尚未定量,仍需要在未来的工作中进一步探索,以便提供更加精确的理论指导.

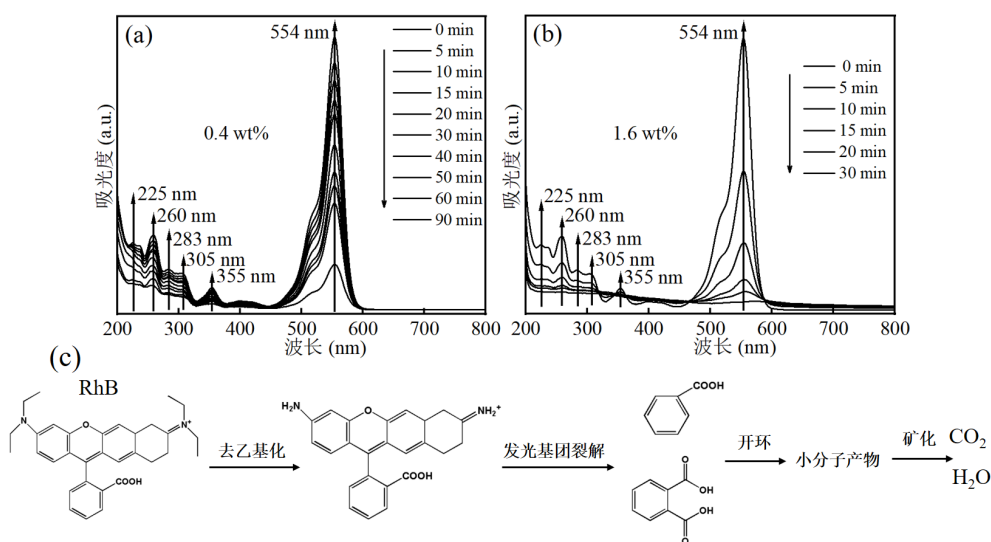


图 8 Pt/Ti 电极在 0.4wt%NaCl 和 1.6.wt%NaCl 环境下去除 RhB 的 UV 全谱扫描结果以及 RhB 可能的降解途径
Fig.8 UV full spectrum scan results of RhB degradation under 0.4wt%NaCl and 1.6wt%NaCl for Pt/Ti electrode and the possible degradation pathway of RhB

3 结论

3.1 电化学测试和 DFT 计算结果表明,相比于 Pt/Ti 电极,Ir-Ta/Ti 电极在活性氯的析出和脱附方面更具优势.

3.2 以 $^1\text{O}_2$ 为主导的电化学降解体系中,在低施加电流下对 RhB 的去除效率可达 96%以上且降解路径变短,极具研究和实用价值.

3.3 高效产生 $^1\text{O}_2$ 的基础是保持体系中产生的 ClO^- 与 HO_2^- 之间的平衡,任何一方过量都会抑制 $^1\text{O}_2$ 的生成.

3.4 Cl^- 浓度较低时,宜选择析氯活性高且析氧活性低的阳极,阴极应避免 H_2O_2 产生; Cl^- 浓度较高时,阳极应具备高析氧活性和低析氯活性,阴极则应具有高产 H_2O_2 的能力.

参考文献:

[1] Isaev A B, Shabanov N S, Magomedova A G, et al. Electrochemical

oxidation of azo dyes in water: A review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2023,21:2863-2911.

[2] Ren Y C, Lu P, Qu G F, et al. Study on the mechanism of rapid degradation of Rhodamine B with Fe/Cu@antimony tailing nano catalytic particle electrode in a three dimensional electrochemical reactor [J]. Water Research, 2023,244:120487.

[3] 周紫璇,卓琼芳,Ghulam Y,等.Fe,Co/NPs@GO 双金属三维粒子电极电催化氧化卡马西平 [J]. 中国环境科学, 2024,44(8):4632-4640. Zhou Z X, Zhuo Q F, Ghulam Y, et al. Catalytic oxidation of carbamazepine by Fe, Co/NPs@GO bimetallic three-dimensional particle electrode [J]. China Environmental Science, 2024,44(8):4632-4640.

[4] Wan D, Wang H Y, Sharma V K, et al. Mechanistic investigation of enhanced photoreactivity of dissolved organic matter after chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55:8937-8946.

[5] Deborde M, Gunten U V. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review [J]. Water Research, 2008,42:13-51.

[6] Deng Y, Zhu X, Chen N, et al. Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme [J]. Science of the Total Environment, 2020,745:140768.

- [7] Luo R, Li M Q, Wang C H, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition [J]. *Water Research*, 2019,148:416-424.
- [8] Imamura K, Tada Y, Tanaka H, et al. Removal of proteinaceous soils using hydroxyl radicals generated by the electrolysis of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002,250:409-414.
- [9] Koppenol W H, Stanbury D M, Bounds P L. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2010,49:317-322.
- [10] Teixeira L A C, Arellano M T C, Sarmiento C M, et al. Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 50-51:57-63.
- [11] Tian S C, Li Y B, Zeng H B, et al. Cyanide oxidation by singlet oxygen generated via reaction between H_2O_2 from cathodic reduction and OCl^- from anodic oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016,482:205-211.
- [12] Yu F Y, Zhou Y J, Tan H Q, et al. Versatile photoelectrocatalysis strategy raising up the green production of hydrogen peroxide [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023,13:2300119.
- [13] Cheng Y, Zhao H Q, Ding A Q, et al. Singlet oxygen-dominated electrocatalytic oxidation treatment for the high-salinity quaternary ammonium compound wastewater with $Ti/(Ru_xIr_y)O_2$ anode [J]. *Environmental Research*, 2022,209:112815.
- [14] Ishida H. Surface-embedded Green-function method: A formulation using a linearized-augmented-plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 2001,63:165409.
- [15] Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996,54:11169-11186.
- [16] Perdew J P, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [J]. *Physical Review B*, 1996,54:16533-16539.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996,77:3865-3868.
- [18] Froyen S. Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations [J]. *Physical Review B*, 1989,39:3168-3172.
- [19] Ren S Y, Dow J D. Special points for superlattices and strained bulk semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1988,38:1999-2001.
- [20] Wang L Z, Kong Y, Wei D Y, et al. Toward the quantitative evaluation of an activated carbon particle electrode performance in a packed-bed system [J]. *Chemelectrochem*, 2017,4:2464-2468.
- [21] Man S S, Ge X T, Xu K, et al. Fabrication of a Ti/PbO_2 electrode with Sb doped SnO_2 nanoflowers as the middle layer for the degradation of methylene blue, norfloxacin and p-dihydroxybenzene [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,280:119816.
- [22] 许春蕾. $RuO_2-SnO_2-Sb/SnO_2-Sb/Ti$ 阳极制备及其电催化氧化氨氮与有机物协同机理研究 [D]. 徐州:中国矿业大学, 2022.
- Xu C L. Preparation of $RuO_2-SnO_2-Sb/SnO_2-Sb/Ti$ Anode and Synergistic Mechanism of Electrocatalytic Oxidation of Ammonia Nitrogen and Organics [D]. Xu Zhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [23] Zhang Z Y, Liu J Q, Ai H Y, et al. Construction of the multi-layer $TiO_2-NTs/Sb-SnO_2/PbO_2$ electrode for the highly efficient and selective oxidation of ammonia in aqueous solution: Characterization, performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11:109834.
- [24] Liu Y C, Sun H R, Hou J, et al. A coupling mechanism of anodic oxygen evolution reaction during organic pollutants oxidation [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023,943:117608.
- [25] 薛娟琴,张立华,于丽花.电化学氧化法处理含盐苯醌模拟废水 [J]. *环境工程学报*, 2019,13(3):607-615.
- Xue J Q, Zhang L H, Yu L H. Treatment of simulated wastewater with salinity and benzoquinone by electrochemical oxidation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019,13(3):607-615.
- [26] Akinbami O, Moepya R, Ngubeni G N, et al. Lead-free Rudorffite-type $Cs_3Bi_2Br_9$ nanoparticles for photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021,419:113460.
- [27] Radon A, Lonski S, Warski T, et al. Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes [J]. *Applied Surface Science*, 2019,487:1018-1025.
- [28] He Z, Sun C, Yang S G, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi_2WO_6 with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,162:1477-1486.
- [29] Yu H Y, Liu Y Z, Xu M, et al. Hydroxylamine facilitated heterogeneous fenton-like reaction by nano micro-electrolysis material for rhodamine B degradation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021,316:128136.

作者简介: 孙浩然(1997-),男,江苏徐州人,博士研究生,主要从事电化学水处理理论与技术研究.发表论文 7 篇.tb22160026a41@cumt.edu.cn.