

硼掺杂金刚石薄膜电极电催化降解双酚 A

吕江维^{1,2}, 冯玉杰¹, 曲有鹏^{1,3}, 刘峻峰¹, 崔福义¹

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨商业大学 药学院, 150076 哈尔滨;
3. 哈尔滨工业大学 生命科学与技术学院, 150080 哈尔滨)

摘要: 针对水环境中环境激素双酚 A (bisphenol A, BPA) 的污染, 采用直流等离子体化学气相沉积方法制备了硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜电极, 利用高效液相色谱法和液相色谱质谱联用的方法, 对 BPA 在 BDD 电极上的降解规律及降解历程进行研究。结果表明: 不同初始质量浓度的 BPA 在电极上均能被完全降解, 降解规律符合准一级反应动力学, 初始质量浓度 100 和 10 mg · L⁻¹ 时的表观反应速率常数分别为 0.494 和 0.700 h⁻¹; 电流密度从 10 mA · cm⁻² 提高到 40 mA · cm⁻² 时, 表观反应速率常数增大 50.61%, 去除率提高 11.26%。BPA 的降解过程检测到 7 种中间产物, 降解主要分为两个途径: 一是 BPA 的一侧苯环先开环降解, 最后完全矿化; 二是 BPA 的两个苯环同时开环, 然后逐级降解直至矿化。

关键词: 硼掺杂金刚石; 电催化; 电极; 双酚 A; 电化学降解

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)12-0032-06

Electrochemical degradation of bisphenol A at boron-doped diamond electrodes

LÜ Jiangwei^{1,2}, FENG Yujie¹, QU Youpeng^{1,3}, LIU Junfeng¹, CUI Fuyi¹

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2.School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, 150076 Harbin, China; 3.School of Life Science and Technology,
Harbin Institute of Technology, 150080 Harbin, China)

Abstract: To solve the pollution of bisphenol A (BPA) which was considered as an environmental endocrine, boron-doped diamond (BDD) electrodes were prepared by direct current plasma chemical vapor deposition (DC-PCVD) system. Mechanisms and reaction pathways of electrochemical degradation of bisphenol A (BPA) at BDD electrode was investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) and liquid chromatography-mass spectrometer (LC-MS). The results showed that BPA with different initial concentrations were completely mineralized to CO₂ at BDD electrode, following the pseudo-first-order rate kinetics. The apparent reaction rate constant for BPA with initial concentrations of 100 and 10 mg · L⁻¹ were 0.494 and 0.700 h⁻¹, respectively. When the current density was increased from 10 to 40 mA · cm⁻², the apparent reaction rate constant and the removal rate were increased by 50.61% and 11.26%, respectively. Seven intermediate products were detected in the degradation process, and two different degradation pathways were discovered. One pathway was that BPA was decomposed readily into one-ring aromatic compounds first and eventually mineralized by electrolysis to CO₂, another was that both of the aromatic rings in BPA molecular structure underwent ring breakage simultaneously and then continuously oxidized to CO₂ till the end of the reaction.

Key words: boron-doped diamond; electrocatalysis; electrode; bisphenol A; electrochemical degradation

收稿日期: 2013-01-31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308171 和 51209061); 中国博士后科学基金资助项目(2011M500671).

作者简介: 吕江维(1982—), 女, 讲师, 博士后;
冯玉杰(1966—), 女, 教授, 博士生导师;
崔福义(1958—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 冯玉杰, yujief@hit.edu.cn.

环境激素会导致人体发育障碍、生殖异常、器官病变、畸胎率增加、母乳减少、男性精子数下降、精神、情绪等方面问题, 对其的治理成为目前研究的热点^[1-3]. 双酚 A (bisphenol A, BPA) 及其衍

生物^[4-5] 是环境激素之一, 是重要的有机化工原料、苯酚和丙酮的重要衍生物, 主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂、聚苯醚树脂、不饱和聚酯树脂等高分子材料。广泛用于杀真菌剂、燃料及机械仪表、医疗器械、电讯器材、罐头内包装、食品包装材料、饮料容器内衬材料、餐具、婴儿奶瓶等的生产。BPA 可以通过生产加工等过程排放的废液进入水体, 对水环境造成污染^[6]。我国天津、青岛、上海、武汉和广州等经济较发达地区水环境中均有 BPA 的检出报道^[7]。BPA 在垃圾渗滤液^[8]、污水处理厂的出水及其污泥和沉积物^[9] 中均能检出, 且其质量浓度一般都较地表水中大。

电化学方法是处理 BPA 污染的有效方法, 利用具有催化活性的阳极材料将高毒性、难生物降解的有机污染物彻底矿化为 CO_2 或转化为可生物降解的物质, 是一种安全、快速、有效的环境友好技术^[10]。硼掺杂金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜由于具有高催化活性、良好的导电性和高物理及化学稳定性, 在电化学水处理技术中有良好的应用前景, 是一种新型高效的电催化电极材料^[11-12]。本文以 BPA 作为水中环境激素的代表, 研究 BPA 在 BDD 电极上的电化学降解规律及历程, 探讨其反应机理, 以期为水中环境激素的彻底无害化提供理论依据。

1 实验

1.1 BDD 电极的制备

采用直流等离子体化学气相沉积方法, 以 CH_4 、 H_2 和 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 为反应气体, 硅为衬底材料制备 BDD 电极, $V(\text{CH}_4) : V(\text{H}_2) : V(\text{B}(\text{OCH}_3)_3) = 5 : 190 : 10$, 基片温度 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。电极制备的实验装置及方法见文献^[13]。

1.2 BPA 降解实验

以 BPA 为电极电催化降解的目标物, 考察不同质量浓度和电流密度条件下 BPA 在 BDD 电极上的电化学降解特性。以 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为支持电解质, 溶液体积 $85\ \text{mL}$ 。将已制备的 BDD 电极作阳极, 电极有效催化面积 $4\ \text{cm}^2$, 不锈钢作阴极, 测定降解过程中 BPA 质量浓度变化, 同时测量溶液 pH 值 (pHS-3C, 上海雷磁仪器厂) 和 TOC (TOC 5000A, 日本 Shimadzu 公司)。实验得到的数据点均为 2 次测量的平均值, 误差棒为 2 次测量结果的标准偏差。

1.3 BPA 及降解中间产物的测定

采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定降解过程中 BPA 的质量浓度, 色谱仪为 Waters 515 (美国

Waters), 色谱柱 Symmetry 300TM C18 柱 (美国 Waters)。采用紫外检测器, 测定波长 $275\ \text{nm}$, 流动相 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 50 : 50$, 流速为 $0.5\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 $10\ \mu\text{L}$ 。

采用 Waters 公司的 Xevo TQ MS 质谱仪分析 BPA 的降解中间产物。液相色谱仪为 ACQUITY Ultra performance LC, 色谱柱为 ACQUITY UPLC[®] BEH C18 柱, $1.7\ \mu\text{m}$, $2.1 \times 100\ \text{mm}$ 。流动相为 $V(\text{乙腈}) : V(0.01\% \text{ 乙酸溶液}) = 60 : 40$, 流速为 $0.4\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 BPA 质量浓度对降解效果的影响

对不同初始质量浓度 BPA 溶液在电流密度 $10\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下进行降解, 降解曲线如图 1 所示。可以看出, 两个质量浓度的 BPA 均能被完全降解, 但降解速度有差别, 低质量浓度 $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降解 5 h 的去除率达 97.38%, 高质量浓度 $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降解 5 h 的去除率为 87.89%, 降解 10 h 的去除率为 99.36%。为了确定 BPA 被降解去除后, 溶液中是否还有降解中间产物的积累, 对初始质量浓度为 $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 溶液降解 10 h 终点时刻的溶液 TOC 进行测定, 结果为 $(5.08 \pm 0.37)\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 去除率为 93.56%, 说明 BPA 基本可以在 BDD 电极上完全矿化, 主要发生的是“电化学燃烧”反应^[14]。

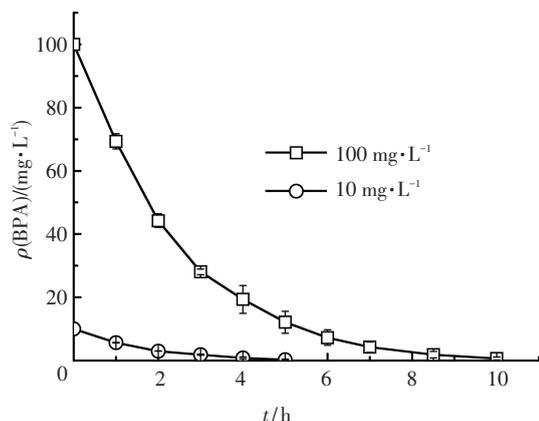
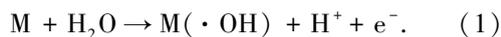
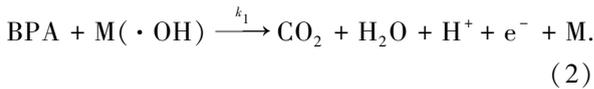


图 1 不同初始质量浓度 BPA 的降解曲线

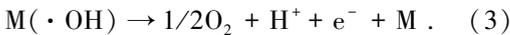
对 BPA 降解反应进行动力学研究。一般认为, 在高于析氧电位的条件下进行氧化, 首先发生水电解形成吸附羟基自由基的反应, 即



在 BDD 电极表面上, 吸附的 $\cdot\text{OH}$ 与电极表面相互作用较弱, 当 BPA 存在于电极表面附近时, $\cdot\text{OH}$ 会进攻 BPA 并经过一系列的断链反应, 将 BPA 彻底分解为 CO_2 , 即发生“电化学燃烧”反应, 最终的反应结果为



未与 BPA 发生氧化反应多余的 $\cdot\text{OH}$ 会发生析氧副反应,即



根据式(2)得 BPA 降解反应速率方程为

$$\frac{d[\text{BPA}]}{dt} = -k_1[\text{BPA}] \cdot [\cdot\text{OH}]. \quad (4)$$

反应体系中 $[\cdot\text{OH}]$ 相对于 BPA 过量,则

$$\frac{d[\text{BPA}]}{dt} = -k'_1[\text{BPA}]. \quad (5)$$

其中 $k'_1 = k_1 \cdot [\cdot\text{OH}]$, 为表观反应速率常数.

研究发现, BPA 质量浓度的对数与反应时间具有较高的线性相关程度(图 2), 说明 BPA 的降解反应遵循表观准一级反应动力学方程, 利用直线拟合得到 BPA 降解的表观反应速率常数, 见表 1. 可以看出, 降低 BPA 初始质量浓度, 表观反应速率常数变大. 与 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 的表观反应速率常数相比, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的速率常数提高了 41.70%.

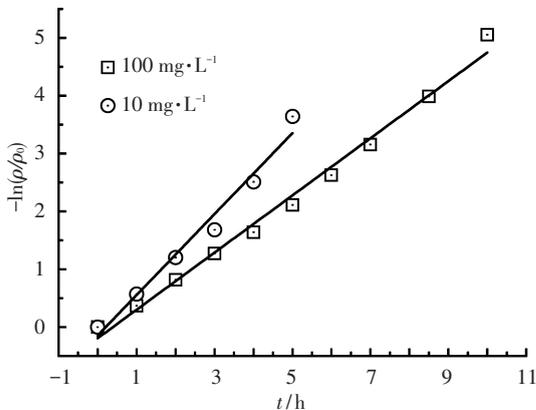


图 2 不同初始质量浓度 BPA 降解的拟合

表 1 不同初始质量浓度 BPA 降解的动力学常数

$\rho_{\text{初始}}(\text{BPA}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	BPA 降解表观反应速率常数/ h^{-1}	BPA 降解反应相关系数 R^2
100	0.494	0.989 7
10	0.700	0.971 4

从表 1 相关系数的平方值可以看出, 在一定的近似范围内, BPA 的初始质量浓度对反应级数没有影响. 反应遵循准一级反应动力学, 这使得反应物初始质量浓度降低, 而反应速率常数增加, 这一结果与经典的一级反应动力学理论不同. 一级反应动力学理论认为反应速率常数是温度、压力的函数, 与反应物质的质量浓度变化无关. 产生这种偏离的原因是电催化反应体系在反应过程中涉及的相互作用十分复杂, 包括活性自由基物种的引发、促进、抑制、终止和相互淬灭作用, 反应物的

传质作用, 以及目标反应物和反应中间产物与自由基的竞争作用等, 这些作用过程都是动态的可逆过程, 彼此关联, 互为消长. 方程(5)只是给出总体表观反应的变化规律. 当反应物初始质量浓度发生变化时, 在大体上能维持原有准一级动力学规律的前提下, 各中间产物的有效质量浓度和每个分步反应的速率常数等将发生转变, 综合的作用结果体现在总表观反应速率常数发生了改变^[15].

降解过程中, 溶液 pH 变化趋势也是帮助判断降解历程的一个辅助指标. BPA 结构中有两个苯环, 苯环被氧化断键开环后会形成各种有机酸, 有机酸含量越多则 pH 降低越明显. 当有机酸被氧化含量降低时, 溶液 pH 会逐渐恢复中性. 从图 3 可以看出, 初始时刻溶液的 pH 在 8.1 左右, 偏碱性. 而降解过程中 BPA 氧化开环形成的有机酸使得溶液 pH 降至 4 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 6 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 左右, 而降解结束, pH 又升高接近中性, 表明中间产物有机酸也被氧化降解.

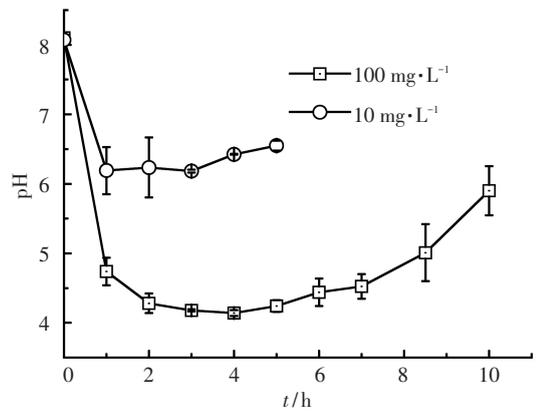


图 3 不同初始质量浓度 BPA 降解的 pH 曲线

2.2 电流密度对降解效果的影响

对初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 溶液分别在电流密度 $10, 40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下进行降解, 降解曲线如图 4 所示. 可以看出, 两个电流密度条件下降解终点 BPA 的去除率分别为 99.36% 和 97.80%. 降解 5 h 时, 电流密度 $10, 40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下 BPA 的去除质量浓度分别为 87.90 和 $97.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度提高了 4 倍, 去除率仅提高了 11.26%, 这与高电流密度下电极上发生析氧副反应有关. 电流越大, 析氧副反应越明显. 提高电流密度可以加快污染物的降解, 但会降低反应的电流效率. 因此, 在实际工程应用中应当根据污染物的质量浓度选择适宜的电流密度, 兼顾反应时间和实际电能消耗两个因素.

同样对 BPA 降解反应进行拟合(图 5), 得到不同电流密度下 BPA 降解的表观反应速率常数,

见表 2. 可以看出, 电流密度提高 4 倍, 表观反应速率常数增大了 50. 61%.

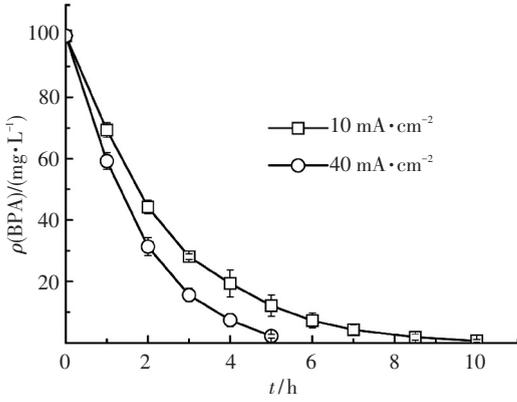


图 4 不同电流密度条件下 BPA 的降解曲线

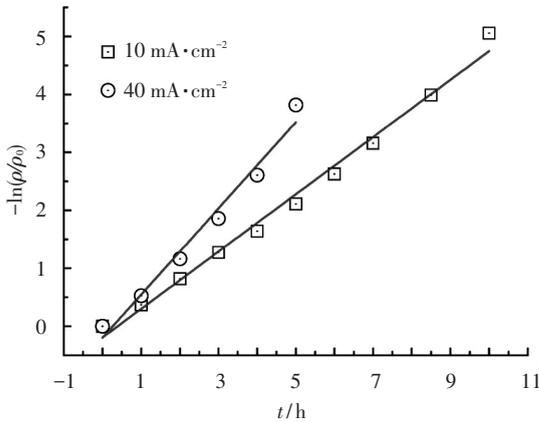


图 5 不同电流密度条件下 BPA 降解的拟合

表 2 不同电流密度下 BPA 降解的动力学常数

$J/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	BPA 降解表观反应 速率常数/ h^{-1}	BPA 降解反应 相关系数 R^2
10	0.494	0.989 7
40	0.744	0.974 1

从图 6 可以看出, 两个电流密度条件下溶液 pH 变化也是先降低后升高接近中性. 由于低电流密度下 BPA 的降解比高电流密度缓慢, 降解过程中酸性中间产物的积累量较大, 使得 pH 的降低较大, 在 4 左右.

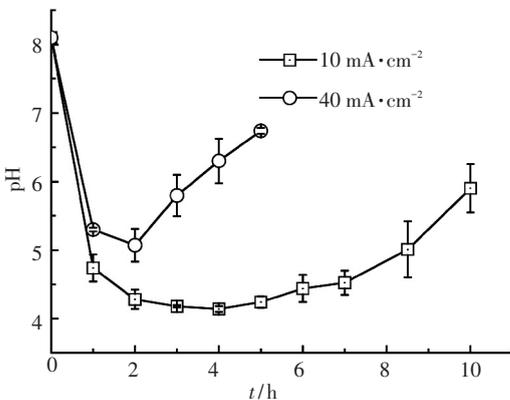
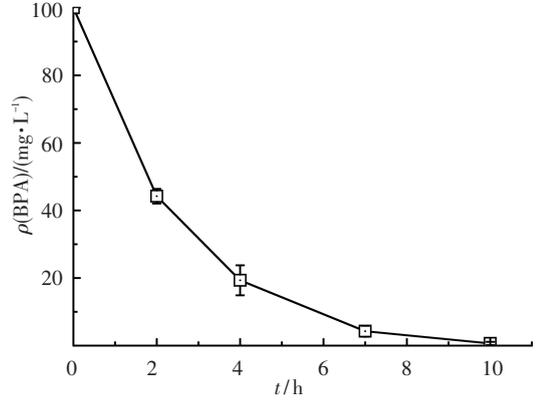


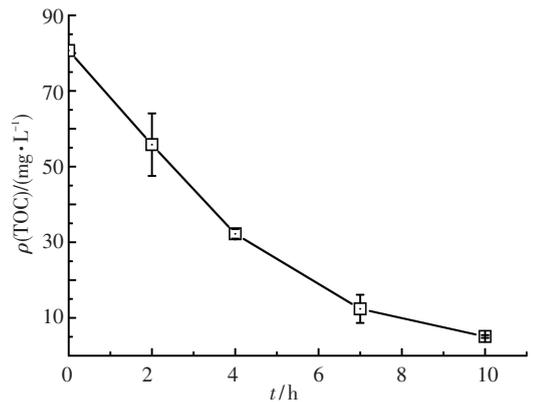
图 6 不同电流密度条件下 BPA 降解的 pH 曲线

2.3 BPA 降解历程分析

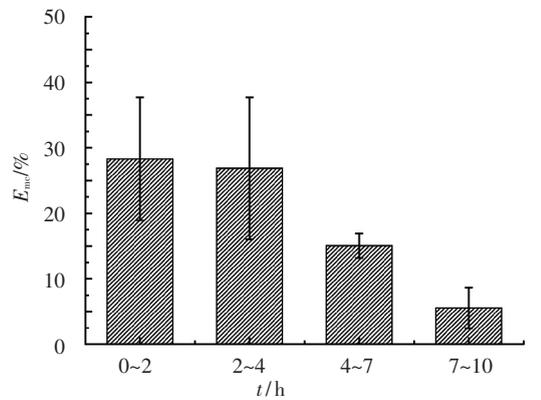
对初始质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 溶液在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下进行降解, 测定降解过程中 BPA 质量浓度、溶液 TOC, 并计算矿化电流效率 (mineralization current efficiency, E_{mc}), 如图 7 所示.



(a) BPA 质量浓度变化



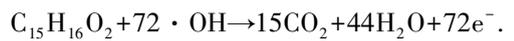
(b) TOC 变化



(c) 电流效率曲线

图 7 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 降解过程中 BPA、TOC 和电流效率变化

假定理想的 BPA 矿化反应为



(6)

根据式(1), 以 TOC 去除为指标表征 BPA 氧化过程中的 E_{mc} , 则给定时间内的 E_{mc} 为^[16]

$$E_{mc} = \frac{nFV_s \Delta \rho_{exp}(TOC)}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100. \quad (7)$$

式中: n 为矿化过程中消耗的电子数(72); F 为法拉第常数($96\,487\text{ C} \cdot \text{L}^{-1}$); V_s 为电解液体积(L); $\Delta \rho_{exp}(TOC)$ 为降解过程中 TOC 变化($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 4.32×10^7 为换算因数($3\,600\text{ s} \cdot \text{h}^{-1} \times 12\,000\text{ mg}$); m 为 BPA 分子中碳原子数(15); I 为电流(A); t 为时间间隔(h).

从图 7(c) 可以看出,降解初期 0~2 h, E_{mc} 接近 30%, 而随着降解进行 E_{mc} 逐渐降低. 这是由于 BPA 在 BDD 电极上的氧化反应速度较快, 电化学反应速率高于液相传质速率, 因此, 电极过程主要受液相传质控制, 随着溶液中有机的不断减少, E_{mc} 呈逐渐降低的趋势.

对降解 0、0.5、1、2、4 和 7 h 的溶液进行 LC-MS 分析, 根据不同离子模式下获得的含量较大物质质谱峰的 m/z 数据, 推测中间产物的结构式, 得到 BPA 电催化氧化可能的降解历程如图 8 所示, 由于篇幅限制, 只给出其中有代表性的 LC-MS 图谱, 如图 9 所示.

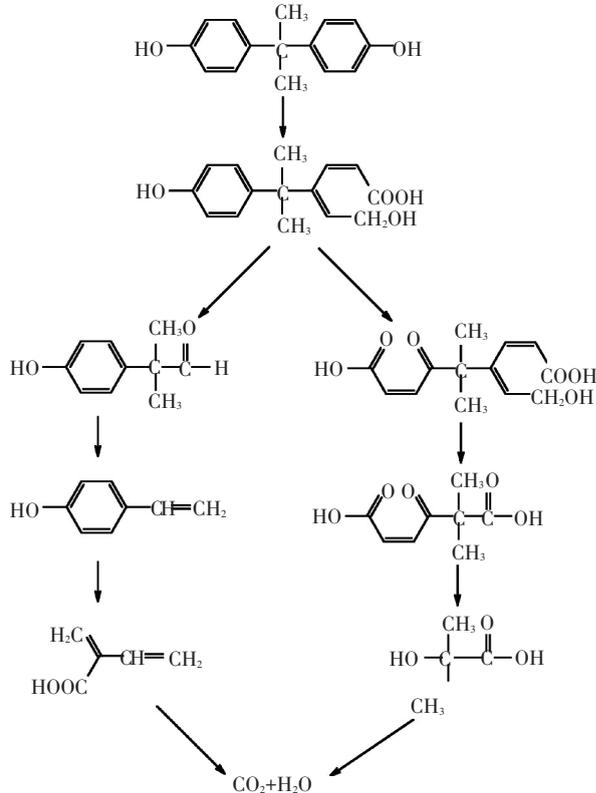


图 8 电催化 BPA 可能的降解历程

从图 8 可以看出, BPA 降解主要产生 7 种中间产物, 降解反应先是破坏一侧苯环, 之后主要分成两个途径: 一是 BPA 的一侧苯环继续降解, 最后完全矿化; 二是 BPA 的两个苯环同时开环, 然后逐级降解直至矿化.

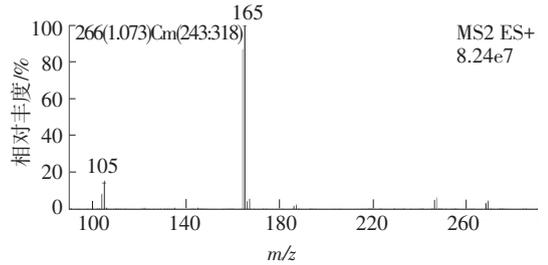


图 9 BPA 降解 0.5 h 时 LC-MS 谱图

3 结论

1) BPA 在 BDD 电极上可以完全矿化, 主要发生的是“电化学燃烧”反应.

2) 不同初始质量浓度和电流密度下的降解反应符合准一级反应动力学.

3) 降解过程主要产生 7 种中间产物, 降解反应先是破坏一侧苯环, 之后主要可以分成两个途径: 一是 BPA 的一侧苯环继续降解, 最后完全矿化; 二是 BPA 的两个苯环同时开环, 然后逐级降解直至矿化.

参考文献

- [1] WANG L, SUN H W, ZHANG G H, *et al.* Application of ionic liquids for the extraction and passive sampling of endocrine-disrupting chemicals from sediments [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(2): 450-459.
- [2] CECCHI A, ROVEDATTI M G, SABINO G. Environmental exposure to organophosphate pesticides: assessment of endocrine disruption and hepatotoxicity in pregnant women [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 80: 280-287.
- [3] WAN Q J, CAI H, LIU Y, *et al.* Graphene nanoplatelets: electrochemical properties and applications for oxidation of endocrine-disrupting chemicals [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2013, 19(10): 3483-3489.
- [4] ROGERS J A, METZ L, YONG V W. Review: endocrine disrupting chemicals and immune responses; a focus on bisphenol A and its potential mechanisms [J]. *Molecular Immunology*, 2013, 53(4): 421-430.
- [5] MAFFINI M V, RUBIN B S, SONNENSCHN C, *et al.* Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A [J]. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 2006, 254: 179-186.
- [6] SUZUKI T, NAKAGAWA Y, TAKANO I, *et al.* Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(8): 2389-2396.
- [7] JIN X L, JIANG G B, HUANG G L, *et al.* Determination of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and

- bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11): 1113-1119.
- [8] YAMAMOTO T, YASUHARA A, SHIRAISHI H, *et al.* Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates [J]. *Chemosphere*, 2001, 42(4): 415-418.
- [9] FROMME H, KUCHLER T, OTTO T, *et al.* Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1429-1438.
- [10] CUI Y H, FENG Y J, LIU J F, *et al.* Comparison of various organic compounds destruction on rare earths doped Ti/Sb-SnO₂ electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239: 225-232.
- [11] CAVALCANTI E B, GARCIA-SEGURA S, CENTELLAS F, *et al.* Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1803-1815.
- [12] VAHID B, KHATAEE A. Photoassisted electrochemical recirculation system with boron-doped diamond anode and carbon nanotubes containing cathode for degradation of a model azo dye [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 614-620.
- [13] FENG Y J, LV J W, LIU J F, *et al.* Influence of boron concentration on growth characteristic and electrocatalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(8): 3433-3439.
- [14] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [15] 赵雷, 马军, 孙志忠, 等. 催化臭氧化水中硝基苯速率常数的影响因素 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(8): 1227-1232.
- [16] GUINEA E, ARIAS C, CABOT PL, *et al.* Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 499-511.

(编辑 刘 彤)