

SnO₂-Sb 电催化膜对左氧氟沙星的去除性能研究

赵黄凯, 施荣凯, 马祥博, 朱子建, 魏永*
(常州大学城市建设学院, 江苏常州 213164)

摘要:通过电沉积-水热法改性制备了 CM/SnO₂-Sb 电催化膜,并优化了电催化降解左氧氟沙星的条件。采用 FESEM (场发射扫描电镜)、EDS (能量色散光谱)、XRD (X 射线衍射)、XPS (X 射线光电子能谱)以及 LSV (线性扫描伏安法)、EIS (电化学阻抗谱)、CV (循环伏安法)等手段对电催化膜进行表征与分析。结果表明,制备条件为 6 V-30 min 时,SnO₂-Sb 能很好的负载至炭膜 (Carbon membrane, CM) 表面,SnO₂-Sb 的掺杂为 CM 提供了更大的比表面积,为降解 LEV 提供了更多反应位点;相比于 CM 其比电容从 430 F/g 提升至 1721.04 F/g,电化学阻抗由 672 Ω 降至 185 Ω。通过单因素试验考察了 LEV 浓度、电压和电解质浓度的最优范围;通过响应面法优化了最佳运行条件:LEV 浓度 72.4 mg/L、工作电压 2.6 V、电解质浓度 7.4 g/L,此时 LEV 去除率可达 95.91%,膜压差变化值 (ΔTMP) 仅为 0.390 kPa。

关键词:电沉积;电催化;膜制备;左氧氟沙星;响应面法

中图分类号:X505

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0194-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.031

Research on the removal performance of levofloxacin by SnO₂-Sb electrocatalytic membrane

ZHAO Huang-kai, SHI Rong-kai, MA Xiang-bo, ZHU Zi-jian, WEI Yong*
(School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The electrocatalytic membranes of CM/SnO₂-Sb were prepared by electrodeposition-hydrothermal modification, and the conditions for electrocatalytic degradation of levofloxacin were optimized. FESEM (Field emission scanning electron microscope), EDS (Energy dispersive spectrometer), XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), LSV (Linear sweep voltammetry), EIS (Electrochemical impedance spectroscopy), CV (Cyclic voltammetry) and other methods were used to characterize and analyze the electrocatalytic membranes. The results indicate that under preparation conditions of 6 V for 30 minutes, SnO₂-Sb is well loaded onto the surface of the carbon membrane (CM). The doping of SnO₂-Sb provides a larger specific surface area for the CM, offering more reaction sites for the degradation of LEV; compared to CM, its specific capacitance increases from 430 F/g to 1721.04 F/g, and the electrochemical impedance decreases from 672 Ω to 185 Ω. The optimal range of LEV concentration, voltage and electrolyte concentration was investigated by single factor experiment. The optimal operating conditions were optimized by the response surface: LEV concentration of 72.4 mg/L, operating voltage of 2.6 V, and electrolyte concentration of 7.4 g/L, at which the LEV removal rate could reach 95.91% and the membrane differential pressure change value (ΔTMP) was only 0.390 kPa.

Key words: electrodeposition; electrocatalysis; membrane preparation; levofloxacin; response surface methodology

抗生素是由微生物在代谢过程中产生或通过化学合成的生理活性物质^[1]。据统计,我国每年抗生素产量约 2.2×10^5 t,其中氟喹诺酮类(FQs)以年使用量超 3×10^4 t,位列前 3^[2]。作为第 3 代氟喹诺酮代表药物,左氧氟沙星(Levofloxacin, LEV)由于具有抗菌谱广、副作用少、吸收效果好等优点被广泛应用^[3]。然而,LEV 的化学稳定性高,很难被微生物

降解,导致在污水处理厂出水口、河流和湖泊等地方大量检测出其成分^[4]。环境中的 LEV 不仅会显著抑制藻类生长,还能诱导微生物产生抗性基因,进而形成耐药细菌,增加超级细菌出现的风险,从而破坏水生生态环境和威胁人类身体健康^[5]。

水体中抗生素的处理技术主要有生物降解^[6]、吸附^[7]、膜分离和电化学氧化^[8]等,但这些方法均

收稿日期:2025-05-13;修回日期:2025-12-05

基金项目:常州市重点研发计划(产业前瞻与关键核心技术,CE20230036);常州市 2025 年度高层次人才“双岗互聘计划”(202537884);常州大学大学生创新创业训练计划项目(X202510292244)

作者简介:赵黄凯(2000-),男,硕士生,研究方向为水处理理论与技术研究,2635535668@qq.com;魏永(1975-),男,博士,副教授,研究方向为水处理理论与研究,通讯联系人,weiyong@cczu.edu.cn。

具有一定的缺陷,比如吸附法运行成本高且存在二次污染的风险;生物处理法则存在周期长、菌群特异性强等特点;膜处理法则存在膜污染等问题。相对而言,电化学高级氧化技术凭借其高效催化能力、环境兼容性及操作便捷等优势备受关注^[9]。其中,电催化膜是一种将电化学高级氧化与膜分离耦合的技术,它不仅可以提升系统的去除效率、减轻膜污染,还能降低能耗、减少运行成本^[10]。该系统的核心在于导电催化膜兼具分离介质与阳极功能,通过直流电场作用形成协同处理机制,膜组件凭借其截留特性实现对污染物的初步分离,当施加适度电场时,导电膜会展现出电催化性能,可以直接氧化矿化污染物或者通过膜产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基等活性基团间接氧化^[11]。当前使用较多的导电膜有炭膜、钛膜等;但相较于钛膜,炭膜具有较大的比表面积和三维多孔结构,这为电子传输提供了高效通道;炭基骨架形成的网络结构表现出优异的机械稳定性和化学惰性,在腐蚀性环境中仍能保持性能稳定,同时炭膜的成本远低于钛膜,可以大规模使用。

本研究以家用活性炭滤芯为炭基膜(CM),通过电沉积-水热法改性制备 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电催化膜,并考察了其最佳制备条件,此外,通过单因素分析不同运行条件下电催化膜对 LEV 去除效果和膜污染情况,最后通过响应面法优化其运行参数。

1 材料及方法

1.1 实验材料及仪器

炭基膜购于河北百饮环保科技有限公司,孔径 $(0.5\pm 0.05)\mu\text{m}$;钛网购于清河县明轩金属材料购销处。左氧氟沙星($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$, $\geq 98\%$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$)、氯化亚锡二水合物($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$)、氯化锑(SbCl_3 , $\geq 99\%$)等均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 性能表征

采用场发射扫描电镜(FESEM, Zeiss-Supra55)分析膜材料表面形态结构;能谱仪(EDS)分析样品元素组成及含量比例;X射线衍射(XRD, Smartlab9)分析膜的组成和结构;通过X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)表征膜表面元素组成和化学态。线性伏安扫描(LSV),扫描速率为 20 mV/s ,扫描电压范围为 $0\sim 2.5\text{ V}$;电化学阻抗谱曲线(EIS),测试电压为 5.0 mV 开路电压,频率范围为 $0.05\sim 10\text{ kHz}$;循环伏安扫描(CV),扫描速率

为 15 mV/s ,扫描电压范围为 $0\sim 1.5\text{ V}$,以上3种电化学测试均采用 CS350M 型电化学工作站,测试溶液均为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。

1.3 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 制备

采用电沉积-水热法制备 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极,如图1所示,具体步骤如下:首先对CM进行表面预处理,依次用质量分数为10%的 H_2SO_4 溶液酸洗、10%的 NaOH 溶液碱洗以去除表面杂质,随后经去离子水反复冲洗至中性并干燥。将 13.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$ 溶解于 500 mL 去离子水中制备柠檬酸溶液;再将 5.17 g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体溶解于适量盐酸溶液中形成透明前驱液;然后把 0.57 g SbCl_3 分散于上述柠檬酸溶液中以抑制锑盐水解;最后将上述两种溶液混合并磁力搅拌 2 h ,获得 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电解液。

以预处理后的CM作为阴极、钛网为阳极,固定电沉积时间,调节电沉积电压($3, 6, 9\text{ V}$),制备出不同电沉积电压条件下的 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$;然后固定电沉积电压,调节电沉积时间($10, 30, 50\text{ min}$),制备出不同电沉积时间条件下的 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 。将制备好的电催化膜经去离子水冲洗干净,随后转移至 80°C 恒温水浴中进行 1 h 加热处理,再于烘箱中干燥 2 h ,最终获得 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电催化膜(图1)。

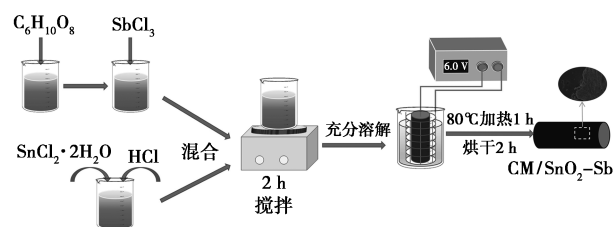


图1 $\text{CM}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电催化膜制备流程

1.4 电催化降解 LEV

试验操作流程如图2所示,将预先配置一定浓度的 LEV 溶液注入烧杯中。控制膜通量不变,保持一定浓度的电解质(Na_2SO_4)浓度、一定的工作电压及极板间距(5 mm)。蠕动泵采用间歇循环方式运

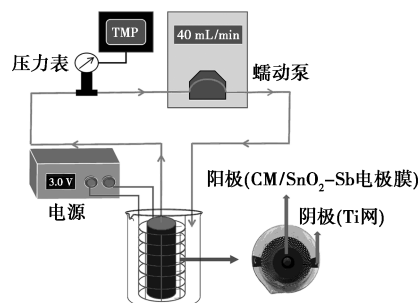


图2 试验装置运行流程图

行:运行 8 min 后暂停 2 min。每组试验平行 3 次,取均值。LEV 的去除率采用公式(1)计算。

$$LEV_r(\%) = [(LEV_0 - LEV_t) / LEV_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, LEV_r 为 LEV 去除率, %; LEV_0 为初始 LEV 浓度, mg/L; LEV_t 为运行 t 时间后膜出水 LEV 浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 理学性能表征

2.1.1 FESEM 分析

图 3 为 CM 和 6 V-30 min 条件下改性的 CM/SnO₂-Sb 的 FESEM 图。原始 CM[图 3(a)、(c)]膜表面平整且光滑;相比之下,经 Sn 和 Sb 元素掺杂改性的 CM/SnO₂-Sb[图 3(b)、(d)]表面呈现出絮状的沉积物,增加了 CM 的粗糙度及电催化活性物种。同时粗糙度的增大提高了催化膜的比表面积,为电化学反应提供了更多的活性位点,从而提升电极的催化活性^[12]。

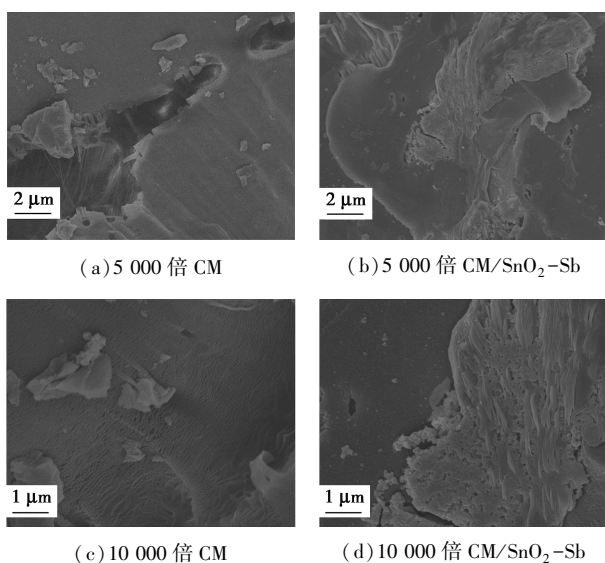


图 3 FESEM 图像

2.1.2 EDS 分析

为了进一步分析 CM 和 6 V-30 min 条件下 CM/SnO₂-Sb 上负载粒子的各个元素的含量,进一步做了 EDS 能谱元素分析,结果如图 4 和表 1 所示。根据 EDS 分析结果,CM 中 C 元素含量达 99.05%,氧含量仅为 0.95%,而在 CM/SnO₂-Sb 中,C 元素相较于 CM 下降了 13.8%,同时氧含量上升至 13.07%,并检测到 1.04%的 Sn 元素和 0.64%的 Cl 元素,表明 SnO₂ 成功负载在碳材料表面。氧含量的增加主要来源于 Sn 被氧化生成的 SnO₂,Cl 的存在可能源于电沉积液中的氯酸盐和盐酸^[13]。未

检测到 Sb 元素,可能由于掺杂量低或被 SnO₂ 粒子所包裹。

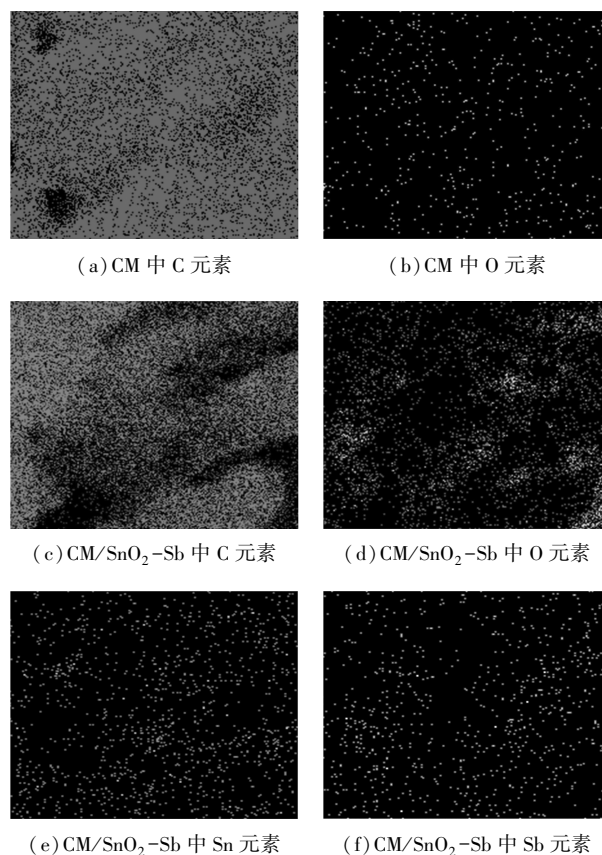


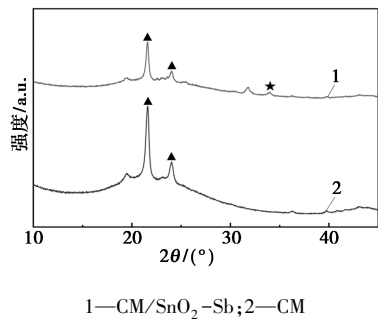
图 4 CM 和 CM/SnO₂-Sb 的 EDS 能谱图

表 1 CM、SnO₂/CM 的元素占比表

| CM | | CM/SnO ₂ -Sb | |
|-----|--------|-------------------------|--------|
| 元素 | 质量分数/% | 元素 | 质量分数/% |
| C k | 99.05 | C k | 85.25 |
| O k | 0.95 | O k | 13.07 |
| | | Cl k | 0.64 |
| | | Sn k | 1.04 |

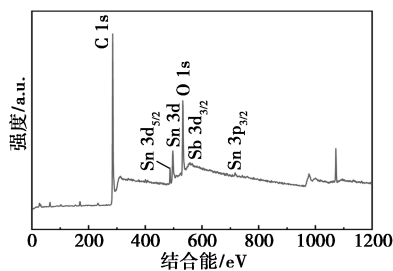
2.1.3 XRD 分析

图 5 为 CM 和 6 V-30 min 制备条件下 CM/SnO₂-Sb 的 XRD 分析图,CM 在 20~30°出现的 2 个明显的衍射峰,对应的是碳在(002)和(100)晶面的反射的衍射峰,表明炭膜本体以石墨化的晶体结构为主^[14]。相比之下,CM/SnO₂-Sb 除了保留碳的特征衍射峰外,在 $2\theta = 33.8^\circ$ 处新出现一个较弱的衍射峰,对应于 SnO₂ 的(101)晶面,由于掺杂了锡,晶格参数略有变化。这也证实了改性膜是结晶性的,由于 Sb 元素被 Sn 元素所包裹,没有检测出 Sb 的衍射峰^[15]。

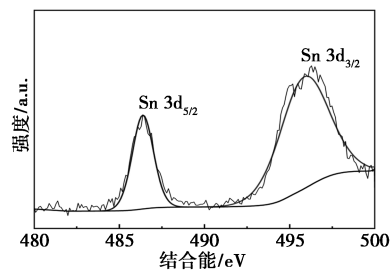
图5 CM和 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 的XRD分析图

2.1.4 XPS分析

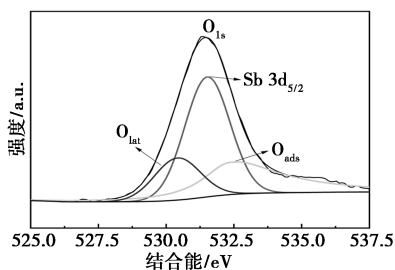
图6(a)为6 V-30 min条件下 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 的XPS全谱图。由图6(a)可知, $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 具有典型的C 1s, Sn 3d_{5/2}, Sn 3d, O 1s, Sb 3d_{3/2}, Sn 3p_{3/2}特征峰,表明其由C, Sn, Sb和O元素组成,证明Sb元素成功负载。图6(b)为 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 中Sn 3d的XPS谱图,图中两个峰分别对应着Sn 3d_{5/2}和Sn 3d_{3/2},其氧化峰的结合能分别为486.58 eV和495.48 eV。Sn的两个峰位置与原 SnO_2 相比发生了偏移,证明Sb离子被置换进 SnO_2 晶格中,这与



(a) 全谱图



(b) Sn 3d 峰



(c) Sb 3d 峰

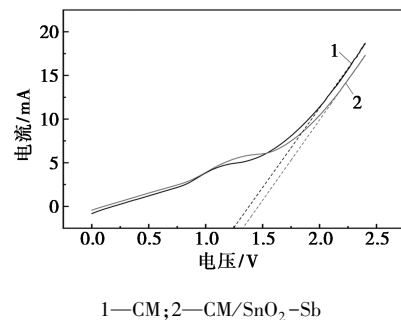
图6 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 的XPS谱图

XRD的结果相一致^[16]。图6(c)为 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 中Sb 3d的XPS谱图,通过曲线拟合后,Sb 3d_{3/2}峰的结合能为531.4 eV,Sb主要以 Sb^{5+} 的形式存在,而O 1s光谱被解析为低结合能晶格氧(O_{lat})和吸附氧(O_{ads}),与晶格氧(O_{lat})相比,吸附氧(O_{ads})越多,代表其产生的活性位点越多,在电催化反应中能生成更多的自由基^[17]。

2.2 电化学性能表征

2.2.1 LSV分析

为探究 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 掺杂对电极材料电催化性能的影响,采用LSV对改性前后的电催化膜进行了表征,表征结果如图7所示。结果显示,当电压达到1.5 V后,随着电压继续的升高,电流迅速增加,表明系统中发生了析氧反应。通过曲线切线的反向延长线与横轴的交点,可以确定析氧电位。从结果可以看出, $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 掺杂后电极的析氧电位有所提高,说明负载 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 有助于抑制析氧副反应的发生,进而提升电极对有机物电催化氧化的效率。

图7 CM和 $\text{CM/SnO}_2\text{-Sb}$ 的线性伏安曲线

2.2.2 EIS分析

图8展示了不同制备条件下电催化膜的电化学阻抗分析图,电化学阻抗分析用于确定电催化膜的电子传递阻抗。圆弧的直径大小反映了电化学阻抗的强弱,直径越大,电化学阻抗越强^[18]。图8(a)为不同电沉积电压下的EIS曲线,可以看出,电沉积6 V (185Ω)条件下的电阻抗最小,电沉积3 V (293Ω)的电阻抗次之。这是因为较低电压下, $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 无法很好地附着于电催化膜表面,导致电化学阻抗较大。而在9 V (726Ω)条件下,电阻抗大于CM (672Ω),原因是过高的电压会导致膜表面发生腐蚀,破坏炭膜原有结构,从而使阻抗大于原始炭膜^[13]。图8(b)为不同电沉积时间下的EIS曲线。可以看出,在电沉积时间为30 min时,电催化膜的阻抗最小,表现出最佳的电化学性能。这是因为沉积时间过短导致沉积不充分;沉积时间过长,则使得

Sn 和 Sb 的过度沉积和团聚,活性位点减少,从而导致其电导性和电催化活性下降^[19]。

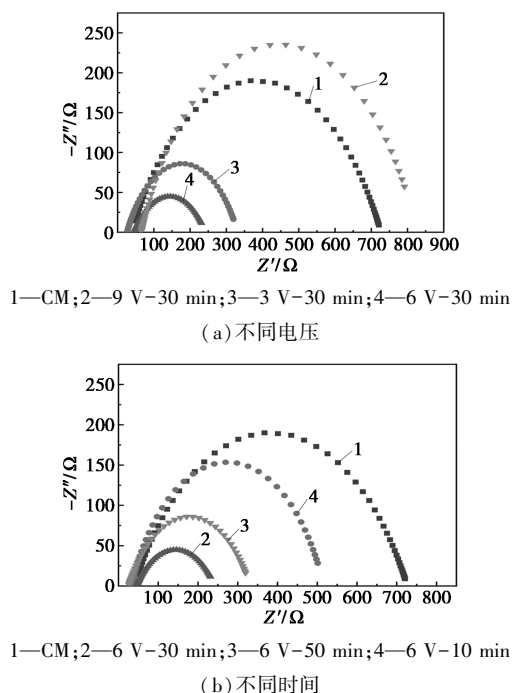


图 8 不同制备条件下的电化学阻抗图

2.2.3 CV 分析

对于交流电而言,相同频率下,电容越大,其对电流的阻碍越小^[20]。通过 CV 曲线分析电极的电化学行为,并对曲线进行积分可获得伏安电荷量 q^* ,该参数可用于表征电极的电催化活性面积, q^* 值越大,说明电极的电催化活性越高^[21]。如图 9 所

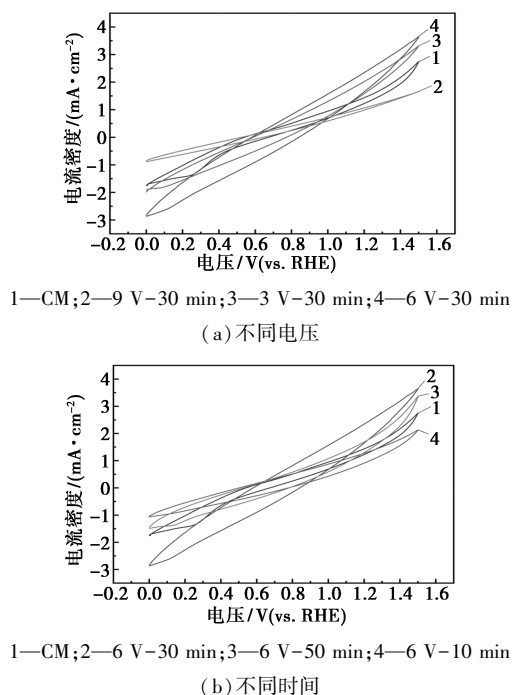


图 9 CM 和 CM/SnO₂-Sb 的循环伏安曲线

示,分别测试了不同制备条件下的 CV 曲线。根据式(2)计算,不同制备条件下的比电容分别为:CM 为 430 F/g,3 V-30 min 为 1 310.7 F/g,6 V-30 min 为 1 721.04 F/g,9 V-30 min 为 249.66 F/g,6 V-10 min 为 1 035.75 F/g,6 V-50 min 为 781.25 F/g。其中,在 6 V-30 min 条件下比电容最大,表明该条件下电极具有最佳的电催化性能;而在 9 V-30 min 条件下,比电容反而低于 CM,说明电极性能下降,这与 EIS 分析结果相一致。

$$C_p = A/[2(V_2 - V_1) \times m \times k] \quad (2)$$

式中 C_p 为比电容, F/g; A 为 CV 曲线面积, AV ; m 为电极质量, g; k 为 CV 曲线的扫描速率, V/s; $(V_2 - V_1)$ 为 CV 测试的扫描点位范围。

2.3 CM/SnO₂-Sb 制备条件优化

2.3.1 电沉积电压

图 10(a)、(b)展示了在电沉积时间为 30 min 的条件下,不同电沉积电压对炭膜电极去除 LEV 的效果和对膜压差变化值 (ΔTMP) 的影响。结果显示,电压为 6 V 时电极对 LEV 的去除率最高,同时其 ΔTMP 最低,说明该电极在具有优异电催化活性的同时,有效减缓了膜污染。这是因为较高的电压有助于加快电沉积过程,促进电极表面晶体的成核,形成较小的晶体颗粒,从而提高了电极的电催化活性。而 9 V 因过高电压导致膜表面晶体过度生长,形成疏松多孔结构,易引发电化学腐蚀并使活性层剥落,最终降低电极性能并加剧膜污染。因此,6 V 是制备高性能 CM/SnO₂-Sb 电催化膜的最优电压条件。

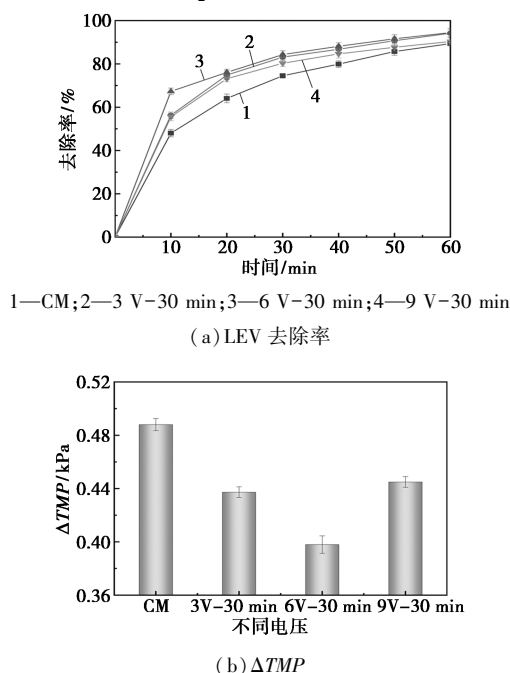


图 10 不同电沉积电压下的 LEV 去除率和 ΔTMP

2.3.2 电沉积时间

图 11(a) 展示了在电沉积电压为 6 V 的条件下,不同电沉积时间对炭膜电极去除 LEV 效果及膜分离性能的影响。当电沉积时间为 10、30、50 min 时,改性电极对污染物的最终去除效果相差不大。然而,从 0~60 min 的去除率曲线可以看出,随着电沉积时间的增加,去除率曲线呈现先增大后减小的趋势,在电沉积 30 min 时,电极对 LEV 的去除效果最佳。这是因为随着电沉积时间的延长,镀层厚度逐渐增加,电极表面的活性位点增多,催化活性增强^[22],但时间过长反而会导致过度沉积,使得电催化性能降低。进一步结合图 11(b) 中 ΔTMP 的变化可以发现,30 min 所制备电极的跨膜压差最低,说明该电极在高效去除污染物的同时,还具有更优的抗污染能力。因此,30 min 为制备兼具高催化活性和抗污染能力的改性炭膜电极的最优电沉积时间。

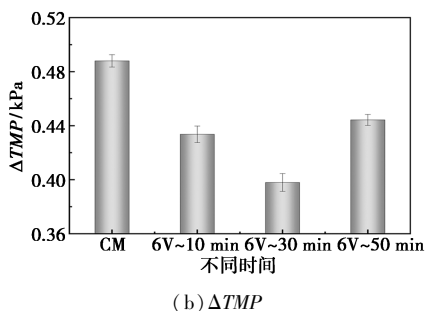
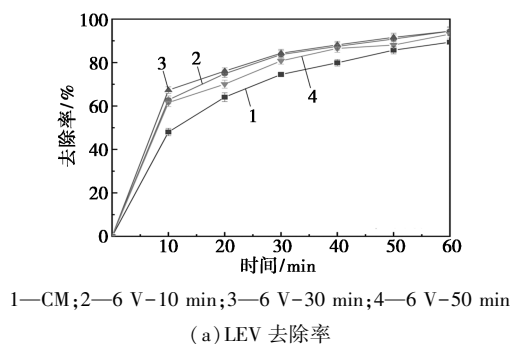


图 11 不同电沉积时间下的 LEV 去除率和 ΔTMP

通过试验和表征,确定 CM/SnO₂-Sb 电催化膜的最佳制备条件为 6 V-30 min,并以该条件下制备的电催化膜为基础,进一步优化 LEV 的降解条件。

2.4 LEV 降解条件的优化

2.4.1 电解质种类对去除率和 ΔTMP 的影响

在电催化反应过程中,比较常见的电解质种类有 Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaNO₃、NaCl,其中 NaCl 使用较多,但是,在使用 NaCl 作为电解质降解污染物的过程中,Cl⁻会产生有毒性的副产物,对环境带来潜在

危害的同时,还可能引发水体的二次污染^[23]。因此,本次试验考察了 Na₂SO₄、Na₂CO₃、NaNO₃ 这 3 种电解质。试验条件为:LEV 浓度 100 mg/L、工作电压 3 V、电解质浓度 9 g/L。如图 12 所示,经过 60 min 反应后,Na₂SO₄ 体系下的 LEV 去除率最高,达 94.62%,而 Na₂CO₃ 和 NaNO₃ 体系分别为 90.33% 和 87.67%;同时,对应的 ΔTMP 分别为 0.397 kPa、0.451 kPa 和 0.491 kPa,显然 Na₂SO₄ 体系的去除率最高,且膜污染最轻。当以 Na₂SO₄ 作为电解质时,系统不仅会产生 $\cdot OH$,还会产生 $\cdot SO_4^-$,加速对 LEV 的降解,且溶液电压更加稳定。当以 NaNO₃ 和 Na₂CO₃ 为支持电解质时,溶液中的 $\cdot OH$ 会与 NO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 发生反应[式(3)、(4)],消耗掉一部分 $\cdot OH$ ^[24]。加入 Na₂CO₃,还会导致溶液呈碱性,增加析氧副反应发生^[25]。因此,后续试验选取 Na₂SO₄ 作为电解质。

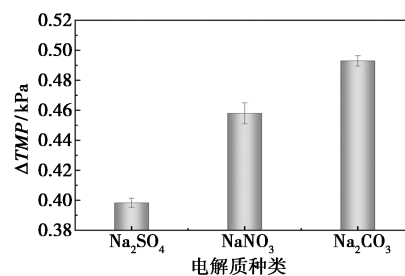
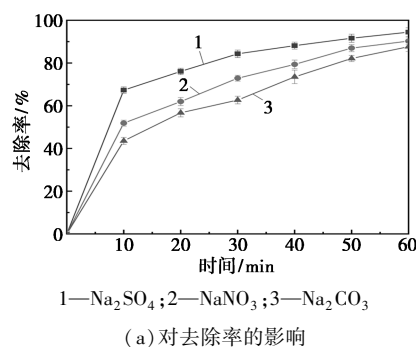
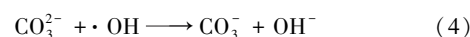
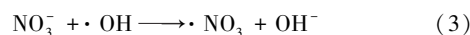
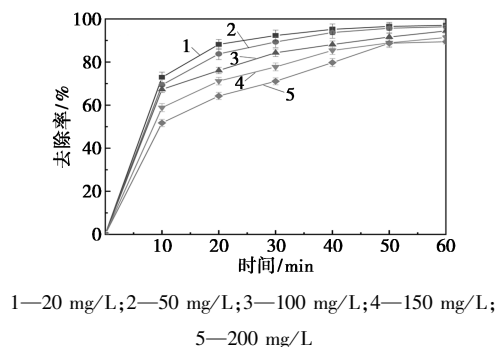


图 12 电解质种类的影响

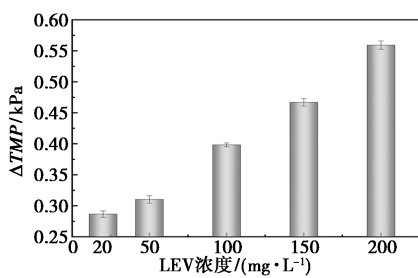
2.4.2 LEV 浓度对去除率和 ΔTMP 的影响

在工作电压为 3 V、Na₂SO₄ 浓度为 9 g/L 的条件下,图 13(a) 与图 13(b) 展示了不同初始 LEV 浓度对污染物去除效率和 ΔTMP 的影响。如图 13(a) 所示,随着 LEV 浓度的升高,LEV 的去除率逐渐下降,尤其在浓度超过 100 mg/L 后去除率下降非常显著;当 LEV 浓度达到 200 mg/L 时,去除率降至 90% 以下。这主要是因为体系中自由基数量有限,当

LEV 浓度过高时,超出该体系中自由基的有效降解能力,导致去除效率骤降。而图 13(b) 显示,LEV 浓度越高,ΔTMP 越大,特别是在 150 mg/L 和 200 mg/L 时,膜压差急剧上升,说明膜污染加剧。这是因为随着 LEV 浓度的增加,电催化膜在氧化 LEV 过程中中间产物的生成量也随之增加,这些中间产物与 LEV 分子竞争有限的自由基,导致污染物在炭膜表面大量积聚,使得 ΔTMP 上升,致使膜污染并降低去除率。虽然 LEV 浓度越低去除率越高,但 LEV 浓度为 100 mg/L 时,去除率仍保持在 94% 以上。根据前人的研究,LEV 浓度为 100 mg/L 更贴近实际废水处理情况,因此,后续试验将采用 LEV 浓度为 100 mg/L 进行进一步研究^[26];响应面的取值为 50~100 mg/L。



(a) 对去除率的影响



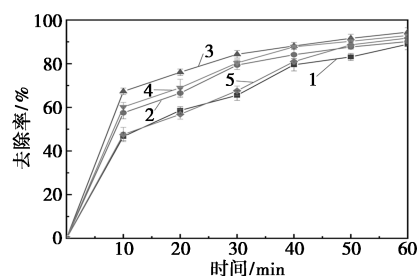
(b) 对 ΔTMP 的影响

图 13 LEV 浓度因素的影响

2.4.3 工作电压对去除率和 ΔTMP 的影响

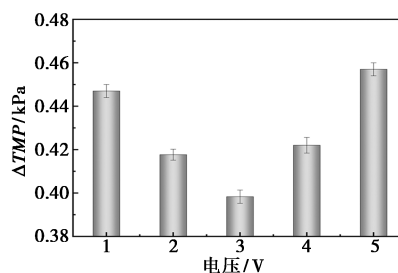
在 Na₂SO₄ 浓度为 9 g/L、LEV 浓度为 100 mg/L 的条件下,图 14(a) 和图 14(b) 展示了不同工作电压对 LEV 去除率和 ΔTMP 的影响。如图 14(a) 所示,随着工作电压的增大,LEV 的去除率先升高后下降。当工作电压达到 3 V 时,LEV 的去除率达到了最高值,超过 94%。然而,当工作电压继续升高至 4 V 和 5 V 时,去除率出现下降趋势。图 14(b) 显示 ΔTMP 在 1~3 V 区间内逐渐下降,在 3 V 处达到最低,之后随着电压进一步升高至 4 V 和 5 V,ΔTMP 显著上升,表明膜污染加剧。这是因为适中的

电压有利于促进自由基的大量生成,提高氧化反应效率,从而提升 LEV 的去除效果,并有效减缓膜污染情况。然而,当电压过高时,炭膜表面有气泡产生。此时,析氧反应占主导地位,导致自由基产生量减少,进而降低催化氧化效率,加速膜污染^[27]。因此,后续试验中工作电压设定为 3 V;响应面取值为 2~4 V。



1—1 V;2—2 V;3—3 V;4—4 V;5—5 V

(a) 对去除率的影响



(b) 对 ΔTMP 的影响

图 14 工作电压的影响

2.4.4 电解质浓度对去除率和 ΔTMP 的影响

在工作电压 3 V、LEV 浓度 100 mg/L 的条件下,图 15(a) 和图 15(b) 展示了不同 Na₂SO₄ 浓度对 LEV 去除率和 ΔTMP 的影响。如图 15(a) 所示,LEV 去除率随着 Na₂SO₄ 浓度的增大而增大,当电解质浓度从 3 g/L 提升至 6 g/L 时,LEV 去除率由 90.44% 提升至 91.8%,当电解质浓度继续提升到 9 g/L 时,LEV 去除率达到 94% 以上,这是因为 Na₂SO₄ 可以增加溶液的导电性,同时还能促进·SO₄⁻ 的生成,加速体系对 LEV 的分解。当电解质浓度从 9 g/L 提升至 15 g/L 时,其效果不明显,甚至出现负面效果,这是因为过量的·SO₄⁻ 可能会生成低氧化活性的 S₂O₈²⁻,进而降低电催化氧化效率^[28]。如图 15(b) 所示,随着 Na₂SO₄ 浓度的上升,ΔTMP 先降低后升高。在 9 g/L 浓度下,ΔTMP 达到最低值,表明此时膜污染最轻。浓度超过 9 g/L 时,膜压差升高,可能是由于中间产物的积聚加剧了膜污染。这也与 LEV 去除率结果一致。因此,将电解质浓度设定为 9 g/L;响应面取值为 6~12 g/L。

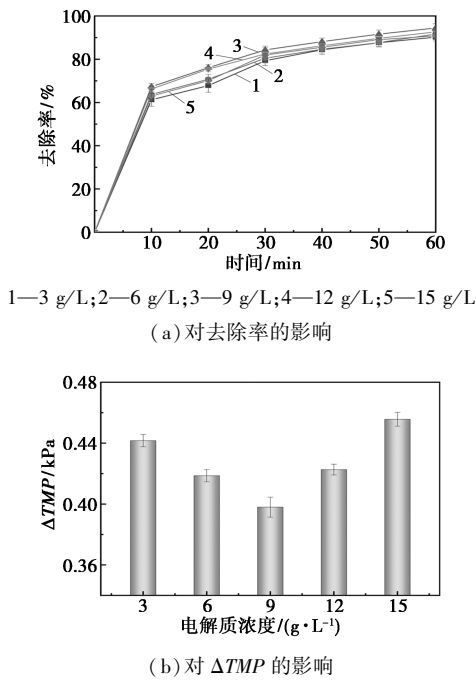


图 15 Na₂SO₄ 浓度的影响

2.5 响应面法优化 (Response Surface Methodology, RSM)

根据上述实验以 LEV 浓度、电压、电解质浓度作为影响 LEV 去除率的 3 个因素, 基于 Box-Behnken 设计三水平三因素实验, 实验设计结果如表 2 所示。

表 2 试验因素和水平编码

| | A: LEV 浓度/(mg·L ⁻¹) | B: 电压/V | C: 电解质浓度/(g·L ⁻¹) |
|----|---------------------------------|---------|-------------------------------|
| -1 | 50 | 2 | 6 |
| 0 | 100 | 3 | 9 |
| 1 | 150 | 4 | 12 |

采用 BBD 试验设计方法, 总试验次数为 17 次, 各试验条件以及所得的去除率如表 3 所示。

表 3 试验条件

| | A: LEV 浓度/ (mg·L ⁻¹) | B: 电压/ V | C: 电解质浓度/ (g·L ⁻¹) | 去除率/ % | ΔTMP / kPa |
|---|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------|
| 1 | 50 | 2 | 9 | 95.10 | 0.408 |
| 2 | 100 | 2 | 6 | 92.80 | 0.441 |
| 3 | 100 | 3 | 9 | 94.62 | 0.397 |
| 4 | 50 | 3 | 12 | 95.03 | 0.401 |
| 5 | 50 | 4 | 9 | 95.06 | 0.396 |
| 6 | 100 | 3 | 9 | 94.62 | 0.397 |
| 7 | 150 | 4 | 9 | 90.64 | 0.461 |
| 8 | 100 | 3 | 9 | 94.62 | 0.397 |
| 9 | 150 | 3 | 6 | 91.23 | 0.421 |

| | | | | | |
|----|-----|---|----|-------|-------|
| 10 | 100 | 4 | 12 | 92.67 | 0.448 |
| 11 | 100 | 3 | 9 | 94.62 | 0.397 |
| 12 | 100 | 4 | 6 | 92.77 | 0.442 |
| 13 | 100 | 3 | 9 | 94.62 | 0.397 |
| 14 | 100 | 2 | 12 | 91.27 | 0.435 |
| 15 | 150 | 3 | 12 | 90.97 | 0.455 |
| 16 | 150 | 2 | 9 | 92.60 | 0.439 |
| 17 | 50 | 3 | 6 | 95.25 | 0.394 |

对试验数据使用 DesignExpert-12 进行拟合, 建立二次多项式拟合模型, 分析 LEV 去除。各因素经回归拟合后, 得二次多项回归方程如式 (5)、(6) 所示:

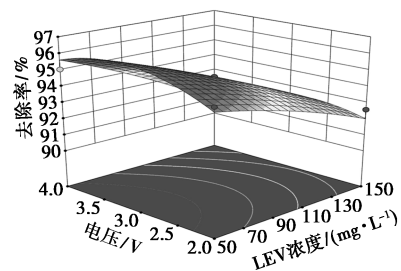
$$Y_1 = 94.62 - 1.87A - 0.0787B - 0.2637C - 0.48AB - 0.01AC + 0.3575BC - 0.2638A^2 - 1.01B^2 - 1.24C^2 \quad (5)$$

$$Y_2 = 0.397 + 0.0221A - 0.003B + 0.0051C + 0.0085AB - 0.0068AC - 0.003BC + 0.0026A^2 + 0.0264B^2 + 0.0181C^2 \quad (6)$$

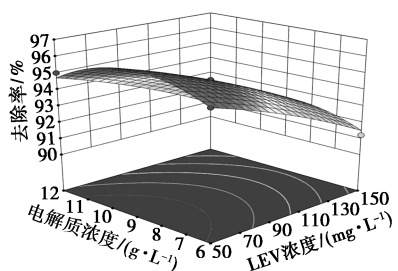
两个回归方程的相关系数 R^2 为 0.960 0 和 0.975 0, 校正系数 R_{adj}^2 分别为 0.908 6 和 0.942 8, 表明方程拟合程度良好, 预测值与实际值之间具有较好的相关性。

2.6 响应面法分析

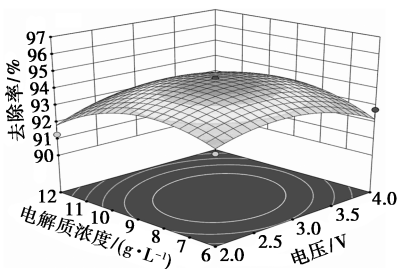
图 16 为各因素交互作用影响的 3D 图。交互作用的 3D 图可以有效地表现两个因素之间的交互关系, 3D 图出现的曲面较为陡峭, 说明两个因素之间的交互影响较大, 反之则较小^[29]。从图 16(a)、16(d) 中可以看出, 当电压为 2.5~3.5 V、LEV 浓度为 50~110 mg/L 时, LEV 的去除效果较好和膜污染程度较轻, 在此范围之外, LEV 的去除率和 ΔTMP 分别都有不同程度的变化。图 16(b)、16(e) 所示的交互 3D 图中可以看出, 当电解质浓度在 7~11 g/L、LEV 浓度为 50~110 mg/L 时, LEV 的去除效果较好和膜污染程度较轻, 随着 LEV 浓度的增大, LEV 去除率展现出下降的趋势; ΔTMP 则表现出增大的趋势, 这与单因素的试验结果一致。图 16(c)、16(f)



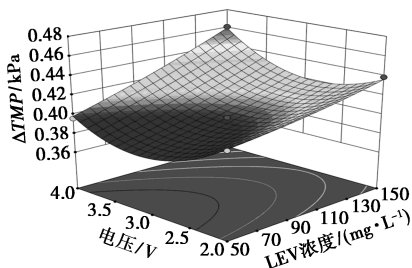
(a) 工作电压与 LEV 浓度交互作用对 LEV 去除率影响 3D 图



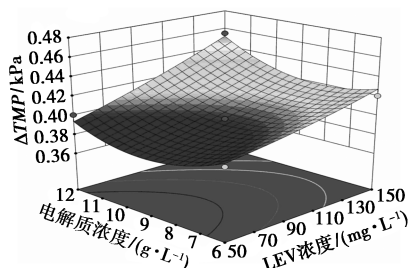
(b) 电解质浓度与 LEV 浓度交互作用对 LEV 去除率影响 3D 图



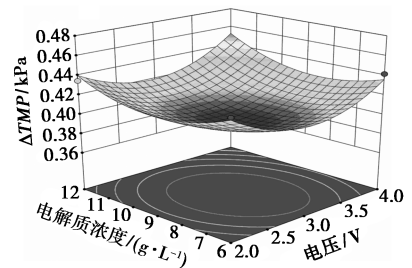
(c) 电解质浓度与工作电压交互作用对 LEV 去除率影响 3D 图



(d) 工作电压与 LEV 浓度交互作用对 ΔTMP 影响 3D 图



(e) 电解质浓度与 LEV 浓度交互作用对 ΔTMP 影响 3D 图



(f) 电解质浓度与工作电压交互作用对 ΔTMP 影响 3D 图

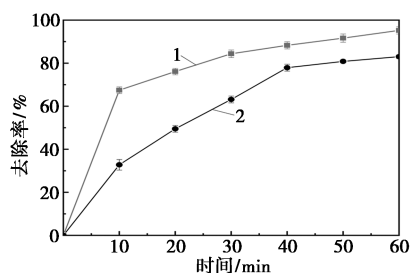
图 16 各因素对 LEV 去除率和 ΔTMP 影响的响应面图

显示电压与电解质浓度二者的交互作用,当电压为 2.5~3.5 V、电解质浓度在 7~11 g/L 时,LEV 的去除率较高和膜污染程度较轻,在此范围之外,LEV 的去除率较低和 ΔTMP 相对较大。

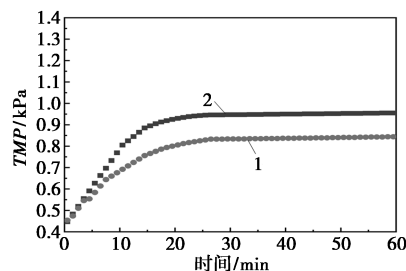
在 RSM 响应面的基础上,对反应条件进行优化,计算得出,电解质浓度 7.4 g/L、电压 2.6 V、LEV 浓度 72.4 mg/L 为最优条件,在此试验条件下 LEV 去除率为 95.6%、ΔTMP 为 0.392 kPa。采用优化参数进行验证试验,实际处理后 LEV 去除率为 95.91%、ΔTMP 为 0.390 kPa,符合误差。

2.7 通电与不通电 LEV 去除率和 TMP 对比

如图 17(a) 所示,选取 6 V-30 min 条件下制备的 CM/SnO₂-Sb 电催化膜进行了对比试验。在通电条件下前 30 min 的 LEV 去除率远高于不通电条件下,在试验进行 30 min 后去除率逐渐趋于平稳。从图 17(b) 看出,通电条件下的 TMP 始终低于不通电条件,其对应的 ΔTMP 为 0.390 kPa 和 0.508 kPa。该现象说明膜发挥了电催化作用,将部分污染物成功氧化分解,降低了污染物在膜表面的沉积与累积,从而使得膜污染情况得到有效缓解。



(a) 去除率



(b) ΔTMP

1—通电;2—不通电

图 17 通电与不通电条件下 LEV 去除率和 TMP 对比

基于上述结果,推断了 CM/SnO₂-Sb 电催化膜的运行机理,如图 18 所示。

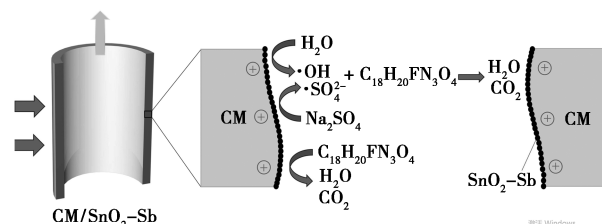


图 18 CM/SnO₂-Sb 电催化膜电催化氧化机理

由图 18 所示,在蠕动泵的驱动下,溶液中的 LEV 分子随着水流移动到膜表面,CM/SnO₂-Sb 电催化膜会拦截部分 LEV 分子富集在膜表面和孔道,由于 CM/SnO₂-Sb 电催化膜表现出出色的电催化活性(直接氧化和间接氧化),因此 LEV 到达膜表面附近或孔通道时会发生电催化氧化,从而降低膜表面的 LEV 和中间产物浓度,有效降低膜污染情况。

3 结论

在本研究中,通过 Sn-Sb 改性制备了 CM/SnO₂-Sb 电催化膜,并考察了去除 LEV 的最佳运行条件。

(1) 当改性条件为 6 V-30 min 时,CM/SnO₂-Sb 膜具有最好的电催化性能。SnO₂-Sb 的掺杂为其提供了更粗糙的表面及更多活性反应位点,Sb 以 Sb⁵⁺ 形式稳定存在,使其膜表面吸附氧提升;比电容从 430 F/g 提升至 1 721.04 F/g,电化学阻抗由 672 Ω 降至 185 Ω。

(2) 通过响应面法优化,确定最佳运行条件为:电解质浓度为 7.4 g/L,电压为 2.6 V,LEV 浓度为 72.4 mg/L,在此试验条件下 LEV 去除率为 95.91%,ΔTMP 为 0.390 kPa。

(3) 改性后的 CM/SnO₂-Sb 电催化膜,充分发挥其电催化作用,提高了去除效率,并有效地减少了膜污染。

参考文献

- [1] Zhang Q,Zhang G,Liu D, *et al.* A dataset of distribution of antibiotic occurrence in solid environmental matrices in China[J]. *Scientific Data*, 2022, 9(1): 276.
- [2] 温丽联,宋金明,李学刚,等.氟喹诺酮类合成药物的生物地球化学行为及生态环境效应[J]. *应用生态学报*, 2023, 34(6): 1680-1692.
- [3] 神舒晴,梁仪,马嘉伟,等.环境微生物降解氟喹诺酮类药物的研究进展[J]. *农业生物技术学报*, 2024, 32(6): 1440-1451.
- [4] Huang F, An Z, Moran M J, *et al.* Recognition of typical antibiotic residues in environmental media related to groundwater in China (2009 = 2019) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 122813.
- [5] 卢洪斌,卢少勇,曾泽泉,等.湿地植物黄花鸢尾对左氧氟沙星的降解机制[J]. *环境科学与技术*, 2025, 48(3): 163-168.
- [6] Mandal S, Islam M, Ghosh P, *et al.* Reliable detection of fluoroquinolones in pharma-effluents; Increasing exposure in environment triggers rise of antimicrobial resistance [J]. *Chemistry Select*, 2023, 8(2): e202203353.
- [7] Shi Y J, Yang L, Liao S F, *et al.* Responses of aerobic granular sludge to fluoroquinolones; Microbial community variations, and antibiotic resistance genes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125527.
- [8] De O S Santos G, Vasconcelos V M, Da Silva R S, *et al.* New laser-based method for the synthesis of stable and active Ti/SnO₂-Sb anodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135478.
- [9] Sun Y, Cheng S, Yu Z, *et al.* Elucidating deactivation mechanisms of Pd-doped and un-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155184.
- [10] 李苹.碳材料电化学过滤法对水中氟苯尼考的降解研究[D].青岛:青岛理工大学, 2023.
- [11] 李冰青.电催化-膜一体化反应器处理工业废水典型污染物性能[D].西安:陕西科技大学, 2023.
- [12] 张海澜.电沉积与溶胶-凝胶法结合制备 Gd 掺杂锡铈电极及其性能研究[D].北京:北京化工大学, 2022.
- [13] 张新奇,朱孟府,邓橙,等. PTFE/Bi-SnO₂-CNT 电催化膜的结构及性能表征[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(1): 34-40.
- [14] 魏永,郭子寅,袁学锋,等. Bi-SnO₂ 电催化膜的制备及对饮用水中卡马西平的强化去除 [J]. *中国环境科学*, 2024, 44(5): 2543-2553.
- [15] 杨凡.掺杂改性 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及其电催化氧化罗丹明 B 的研究 [D]. 西安:西安科技大学, 2022.
- [16] 王艺谋.高性能 Ti/SnO₂-Sb 阳极的制备及其苯酚降解性能研究 [D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2022.
- [17] 路森. Ti/SnO₂-SbO_x 基复合电极对钾浮选剂的电催化降解行为与机制 [D]. 西宁:中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2024.
- [18] 李雪燕. Bi-SnO₂/GO 电催化膜的制备及对大肠杆菌去除性能研究 [D]. 天津:天津科技大学, 2020.
- [19] 徐慧敏,赵蕾,何峰,等. Sb-SnO₂/OMC 电催化膜对水中大肠杆菌的去除效果 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(3): 36-39, 45.
- [20] 侯志炎.含镍电镀污泥制备超级电容器电极材料及其电催化性能研究 [D]. 乌鲁木齐:新疆大学, 2021.
- [21] 李成才. 柞木基活性炭的制备及其电催化性能研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2021.
- [22] 杨卫华,王鸿辉,付芳,等.电沉积条件对 Ti/Sb-SnO₂/β-PbO₂ 电极性能的影响 [J]. *华侨大学学报:自然科学版*, 2010, 31(3): 297-301.
- [23] Duan P, Gao S, Lei J, *et al.* Electrochemical oxidation of ceftazidime with graphite/CNT-Ce/PbO₂-Ce anode; Parameter optimization, toxicity analysis and degradation pathway [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114436.
- [24] Wang J, Wang S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128392.
- [25] Yao Y, Teng G, Yang Y, *et al.* Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO₂ electrodes; Electrode characterization, influencing factors and degradation pathways [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 456-466.
- [26] 孔畏煜.电催化臭氧深度处理废水中氧氟沙星关键参数及性能研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2024.
- [27] 符远航.负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极电催化氧化双酚 A [D]. 重庆:西南大学, 2022.
- [28] 郭春会,黄雨欣,唐彬彬,等.负载多壁碳纳米管的 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极电催化降解水中左氧氟沙星 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(1): 242-251.
- [29] 刘欣语,王玉婷,邵广鑫,等.响应面法优化姜黄素凝胶剂及其稳定性评价 [J]. *常熟理工学院学报*, 2024, 38(2): 51-56. ■