

# Application of Element Doping Modified Electrode Materials for Treatment of the Wastewater in Environment

Yigang Liu<sup>1</sup>, Jingjing Han<sup>2\*</sup>, Xianghai Meng<sup>1</sup>, Yi Li<sup>2#</sup>, Peng Zhao<sup>1</sup>, Suge Zhang<sup>2</sup>, Yanan Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>China National Offshore Oil Corporation, Tianjin Branch, Tianjin

<sup>2</sup>School of Science, Tianjin University, Tianjin

Email: \*812255165@qq.com, #liy@tju.edu.cn

Received: Dec. 6<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 26<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Electro-Fenton technology is subordinate to advanced electrochemical oxidation technology. In the treatment of environmental wastewater, it is important to modify electrode material by element doping. In this paper, we investigated the research and development of cathode and anode materials and influence factors for the treatment of wastewater in electro-Fenton process, and its development tendency is forecast.

## Keywords

The Electro-Fenton Process, Electrode Materials, Environmental Wastewater

---

# 元素掺杂改性电极材料在环境废水处理中的应用

刘义刚<sup>1</sup>, 韩晶晶<sup>2\*</sup>, 孟祥海<sup>1</sup>, 李轶<sup>2#</sup>, 赵鹏<sup>1</sup>, 张素鸽<sup>2</sup>, 李亚楠<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中海石油有限公司天津分公司, 天津

<sup>2</sup>天津大学理学院, 天津

Email: \*812255165@qq.com, #liy@tju.edu.cn

收稿日期: 2017年12月6日; 录用日期: 2017年12月19日; 发布日期: 2017年12月26日

---

## 摘要

电芬顿技术隶属于电化学高级氧化技术, 在环境废水处理方面, 其核心和关键是电极材料的元素掺杂改  
\*#通讯作者。

文章引用: 刘义刚, 韩晶晶, 孟祥海, 李轶, 赵鹏, 张素鸽, 李亚楠. 元素掺杂改性电极材料在环境废水处理中的应用 [J]. 环境保护前沿, 2017, 7(6): 518-526. DOI: 10.12677/aep.2017.76066

性。本文就电芬顿技术中阴极材料和阳极材料的研究进展以及电化学氧化效率的影响因素几个方面做了介绍, 并对其发展趋势进行了展望。

## 关键词

电芬顿技术, 电极材料, 环境废水

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

水是维持生物生存所必需的物质。虽然水在地球上很丰富(大约 14 亿  $\text{Km}^3$ ), 但是大约 97% 的水来自海洋的盐水, 只有 1% 的淡水用于人类和动植物的生存。随着工农业和经济的发展, 用水量日益增加, 污水量也相应急剧增加, 特别是大量抗生素、农药、染料以及含污染物多、组成复杂、毒性大的工业废水的排放加剧了水体的污染。经研究发现, 在水生态系统中, 已被检测到的抗生素含量达到  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\sim\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 染料废水中的染料浓度达到  $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [1]。由于其致癌性、毒性和致突变特性, 严重影响了人类健康和其它生物的正常生长, 导致了人类生存环境和自然环境的恶化。因此, 废水处理日益引起人们的关注。

高级氧化技术(AOPs)可以有效地去除来自地面和废水中的难生物降解的有机污染物[2]。这个技术包括利用 $\cdot\text{OH}$ 氧化性的臭氧、UV/臭氧和UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , 以及能够产生具有氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 和还原性的水合电子( $e\text{-(aq)}$ )和氢原子( $\cdot\text{H}$ )的 $\text{TiO}_2$ 非均相催化剂、超声波分解技术或电子束熔炼法。 $\cdot\text{OH}$ 能够无选择性地与难降解有机污染物发生反应, 并将其降解为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 和无机离子。其中, 由于对毒性和/或生物难降解有机污染物的有效降解性、环境友好性和可计算性以及广泛应用性[3], 电化学高级氧化技术(EAOPs)得到了广泛的关注。电芬顿技术属于电化学高级氧化技术中的一种。它利用的原理是: 1) 在酸性溶液中溶解氧或空气在阴极表面通过氧还原反应连续产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2) 然后溶液中加入的 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成强氧化剂羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ , 同时得到 $\text{Fe}^{3+}$ ; 3) 进而溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 在阴极上得到一个电子被还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 。



总之, 电芬顿技术就是发生一系列链式反应, 从而降解有机污染物。与传统的芬顿法相比, 电芬顿技术具有独特的优点: 1) 实现原位产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 有效避免了试剂在运输和存储方面存在的风险; 2) 利用高氧化还原电位的羟基自由基氧化水中有机物选择性小、反应速度快、氧化能力强, 其氧化能力仅次于氟, 可有效的降解多种不同污染物; 3) 对温度和压力无要求, 操作简单, 只需要控制电流和电压, 可实现自动化控制; 4) 无需二次加入化学试剂, 处理过程清洁, 减少了污泥产量, 几乎不存在二次污染, 属绿色化学过程; 5) 除了主要的羟基自由基的氧化作用外, 还有阳极氧化、电吸附等协同过程, 提高了降解效率。

## 2. 电芬顿技术处理环境废水中电极材料的研究进展

### 2.1. 阳极材料的研究进展

电催化高级氧化法处理有机污染试样的效果主要取决于电极材料的性质, 其在很大程度上影响着处

理过程的选择性和效率。其中, 阳极材料(M)对电芬顿技术的有效性有着重要影响[4], 高析氧过电位材料变得尤为重要。这种阳极材料的使用可以在其表面通过  $\text{H}_2\text{O}$  的氧化产生羟基自由基( $\text{M}(\cdot\text{OH})$ ) [5]。

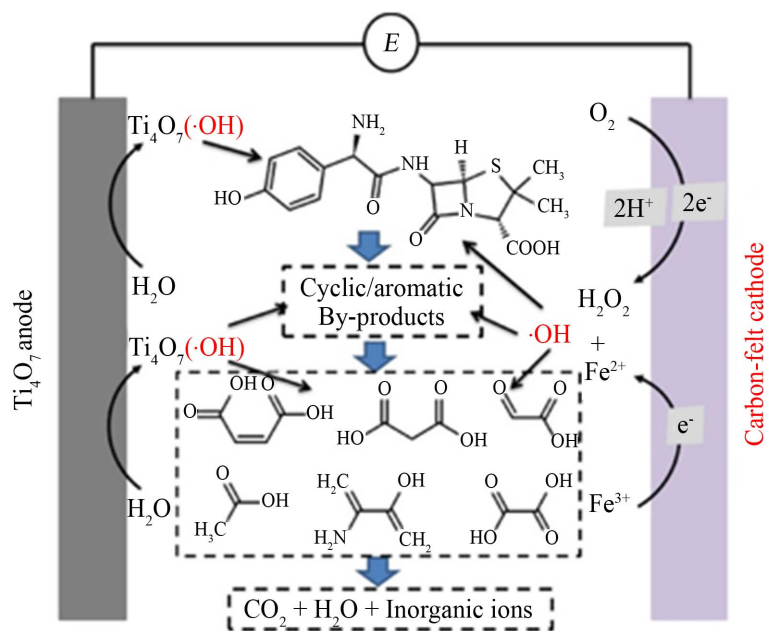


在电芬顿技术中, 通常用的阳极材料包括 Pt、硼掺杂金刚石(BDD)和 DSA ( $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ )等。但它们也存在着缺陷, 因此对阳极材料的改造在国内外也特别受到关注。如 Sopaj F.等[4]人发现石墨毡(GF)分别做阳极和阴极时, 在低电流密度下对抗生素磺胺甲嘧啶有较高的降解效率, 电解 90 min 后, 降解效率达到了 100 %。Oturán N.等[6]人在电芬顿技术中用新型的亚化学计量氧化钛( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ )作为阳极材料来降解抗生素阿莫西林, 研究表明, 该阳极可以产生大量具有物理和化学吸附性极低的  $\text{Ti}_4\text{O}_7(\cdot\text{OH})$ , 其可以高效的与  $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生的 $\cdot\text{OH}$ 共同降解和矿化阿莫西林(如图 1 所示), 并且发现在同样的实验条件下, $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 与 BDD 有同样的氧化效率和矿化电流效率, 并且  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 阳极材料的价格要比 BDD 便宜很多。

El-Kacemi S.等人采用新型的石墨毡(GF)- $\text{ZnO-TiO}_2$  复合材料薄膜作为阳极和 GF 作为阴极降解重氮染料氨基黑 B10(AB10B), 发现 AB10B 在 1 h 后被完全降解, 在 6 h 后矿化效率达到了 91%。因此, 对阳极材料的发展至关重要。目前, 对阳极材料的研究较多, 并且较为成熟, 而对阴极材料的研究还有待进一步完善。

## 2.2. 阴极材料的研究进展

在电芬顿技术中, 提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量是提高有机污染物的降解和矿化效率的首要条件。各种各样的阴极材料被广泛尝试, 例如活性炭、活性碳纤维、石墨毡、碳毡、炭黑、纳米管、和石墨烯等。由于石墨毡和碳毡具有较大的活性表面积和机械完整性, 它们是最广泛使用的阴极材料之一。但是, 它们也具有较差的润湿性、动力学和可逆性, 其作为阴极时不能产生足够的  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7]。所以, 我们可以对它们进行改性。



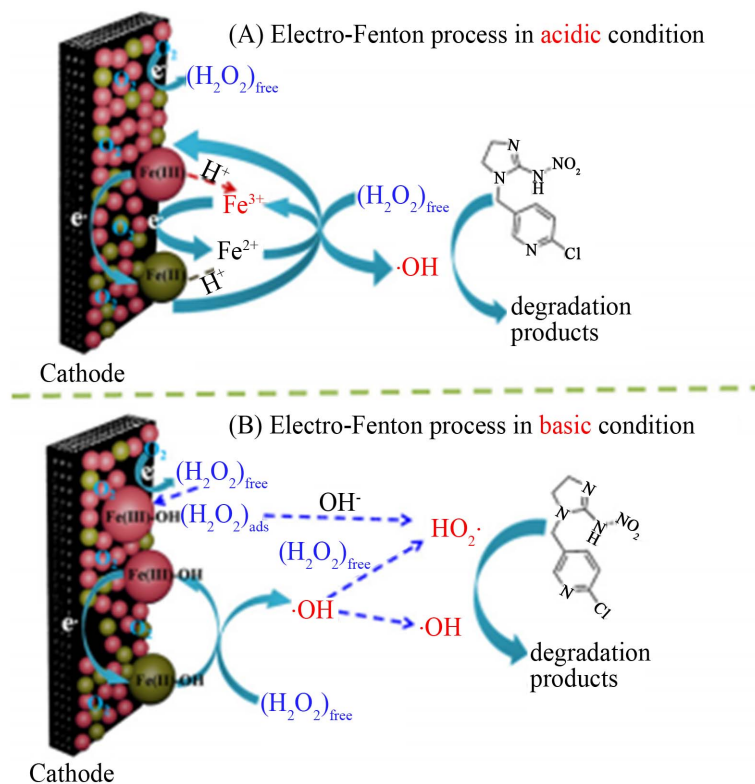
**Figure 1.** Degradation mechanism of amoxicillin using sub-stoichiometric  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  as the cathode

**图 1.** 用新型的亚化学计量氧化钛( $\text{Ti}_4\text{O}_7$ )作为阳极时, 抗生素阿莫西林的降解机理

### 2.2.1. 掺杂过渡金属元素对阴极材料改性的研究

近年来, 随着电化学法处理难降解有机废水研究的不断深入, 为了提高电极的电催化性能, 过渡金属元素掺杂改性阴极材料的研究也得到进一步发展。元素掺杂可以使电极涂层内部形成缺陷, 在禁带间形成与中间化合物具有强烈作用的电子表面态, 从而大幅度提升半导体的导电性。此外, 经元素掺杂改性的电极表现出较高的析氧、析氢过电位, 对有机物的降解反应极为有利。因为过渡金属元素有着特殊的核外电子结构, 所以在电催化领域被广泛应用在电极材料制备中。

在过去的几十年中, 非均相催化剂的应用已被广泛研究。 $\text{Fe}$  元素是电芬顿技术中必不可少的过渡金属元素, 因为它与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生的芬顿反应是产生  $\cdot\text{OH}$  的主要反应。通常铁是以  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的形式存在于电解质溶液中, 即我们称为均相电芬顿技术。但是, 其要求  $\text{pH} = 3$  和适量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 否则将生成铁污泥[8]。因为非均相电芬顿技术可以避免以上问题, 所以其在废水处理中很流行。各种各样铁的氧化物和铁的氢氧化物, 如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-FeOOH}$  已经被用于改性活性炭纤维、石墨毡和碳毡等, 这些材料在电芬顿技术中可用作阴极来活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。Ding X. 等人[9]将核壳  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  纳米线负载在活性炭纤维上 ( $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3/\text{ACF}$ )作为阴极降解农药莠去津, 发现  $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$  能通过芬顿反应活化分子氧生成更多  $\cdot\text{OH}$ , 从而使莠去津通过三氮化环的开环机理降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无机离子。Tian J. 等人采用聚四氟乙烯/铁磁性纳米颗粒/炭黑改性的石墨毡作为阴极材料在中性  $\text{pH}$  和无外部曝气条件下矿化罗明丹 B, 发现在 270 min 后其矿化效率达到了 89.52%。Zhao H. 等人用  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /活性炭气凝胶作为阴极氧化降解杀虫剂吡虫灵, 发现其有很高的催化活性, 并且在  $\text{pH} = 3\sim 9$  范围下芬顿反应都可以产生大量的  $\cdot\text{OH}$  (如图 2 所示), 使吡虫灵在 30 min 完全降解, 并且在 60 min 其矿化效率达到了 90%。

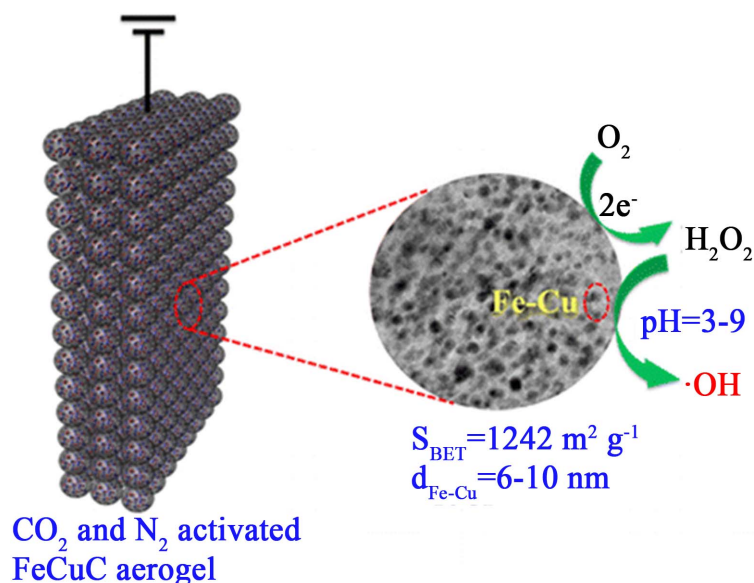


**Figure 2.** Schematic illustration of electro-Fenton oxidation mechanisms with  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACA}$  cathode in (A) acidic and (B) basic condition

**图 2.** 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ACA}$  为阴极时, 分别在酸性(A)和碱性(B)条件下的电-Fenton 氧化机理

由于  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  之间的氧化还原, 使其具有较强的储氧能力, 并且  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  可发生类芬顿反应产生强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  [10], 所以 Ce 元素得到了国内外的广泛关注。Assumpção M.H. 等人制备了炭黑和纳米  $\text{CeO}_2$  复合材料, 并通过圆盘电极测试比较了炭黑材料与添加二氧化铈的复合材料的电化学行为。结果表明, 在转移电子数相同的电化学体系中, 当只有炭黑时过氧化氢的量为 41%; 而当添加的  $\text{CeO}_2$  含量为 4% 时, 产生过氧化氢的量为 44%。这一研究结果证明了掺杂适量的二氧化铈有利于促进体系中的氧气发生两电子反应。刘勇等人将过渡金属氧化物  $\text{CeO}_2$  负载到石墨毡上, 制备出复合石墨毡阴极材料, 修饰后的石墨毡电荷传输阻力变小, 氧化还原电流强度显著增强, 活性表面积增大 8 倍, 电流密度是未改性前的 8.5 倍, 20 min 时甲基橙脱色率达到 96.8%。与未改性石墨毡相比, 去除率提高 133.2 倍, 显著提高了其电催化氧化性能。由于纯的  $\text{CeO}_2$  较差的热稳定性, 可掺杂过渡金属对其进行改性, 形成  $\text{Ce}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{A}$  = 过渡金属) 复合材料。当掺杂过渡金属后, 铈离子会被过渡金属离子所取代, 从而产生一些晶格缺陷, 这使得晶格中氧离子的迁移通道变得比较大, 从而有效地降低了晶格中氧的扩散阻力, 提高了氧活性。并且过渡金属离子不同价态之间的转化也有助于形成氧空位, 从而提高  $\text{CeO}_2$  的电催化活性。我们课题组采用 3D  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{RGO}$  复合材料作为阴极材料降解环丙沙星, 在 5 h 和 6.5 h 时其降解效率和矿化效率分别达到 100% 和 96.38%。除此之外, 我们对  $\text{Ce}_x\text{A}_{1-x}\text{O}_2/\text{CF}$  ( $\text{A}$  = Zr, Cu and Ni) 三种阴极材料进行了对比, 发现复合材料  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{CF}$  作为阴极材料时, 在 1 h 后环丙沙星被降解完全, 在 6 h 时其矿化效率达到 97.45%。

其他过渡金属元素也常被选择对阴极材料进行改性。Liang L. 等人选择了 Co、Ce、Cu 和 Fe 元素分别对石墨毡进行改性, 发现在同样的实验条件下, 在甲基橙的降解过程中, GF-Co 具有最高的催化活性, 并且在  $\text{pH} = 3$  和 9, 当反应 2 h 后, 分别有 99% 和 82% 的甲基橙被降解, 还发现在  $\text{pH} = 3$  条件下, 反应 2 h 后 93.8% 的甲基橙被矿化, 而 GF 为阴极时, 其矿化效率只有 12.3%。Zhao H. 等人[11]合成了新颖的 3D FeCuC 气凝胶作为阴极材料(如图 3 所示), 并通过  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  混合气体的预处理, 发现通过  $\text{CO}_2$  的活化, 气凝胶的孔增大, 并且  $\text{N}_2$  的活化扩大了孔隙度, 重新生成了纳米零价铁( $\text{Fe}^0$ )和还原碳。而且  $\text{Cu}^0$  作为还原启动子, 使界面电子快速转移, 从而大大提高了降解效率和矿化效率, 并且增大了降解  $\text{pH}$  范围, 以及 1 h 后甲基绿降解完全。



**Figure 3.** Schematic diagram of FeCuC aerogel and its Fenton reaction mechanism

**图 3.** FeCuC 气凝胶的结构示意图及其芬顿反应过程

虽然过渡金属元素掺杂对电极材料改性很有效,但目前的研究并不系统,尤其对过渡金属元素掺杂改性电极的机理方面的研究还不够深入,有必要对过渡金属元素掺杂改性电极进行系统的研究,探明其对电极的改性机理,明确高性能电极制备的目标和方向,加速电催化高级氧化法处理难降解有机废水的研究进程,尽快实现这一技术的大规模工业化应用。

### 2.2.2. 掺杂非过渡金属元素对阴极材料改性的研究

非过渡金属元素对阴极材料改性也很常见。由于炭黑和石墨烯有很好的导电性,它们经常被用作对阴极材料进行改性。Yang W.等人用炭黑改性的石墨毡可以大大提高过氧化氢的产率,比原材料提高了10倍(大约  $2.2 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。他们通过电化学的方法制备出了片状石墨烯,让其代替炭黑,发现过氧化氢的生成率提高到  $7.7 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,大概是炭黑的3.5倍。

由于导电聚合物的环境稳定性,易聚合性,在水溶液中的高稳定性以及在室温下高导电性,使其受到了国内外的广泛关注。聚吡咯是导电聚合物的一种,其作为电极材料,在执行器、电化学传感器和电子器件等方面显示出良好的电催化活性。Babaei-Sati R.等人[12]采用电化学合成的聚吡咯/碳纳米管复合材料修饰石墨阴极,其电催化活性和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度都有很大的提高(如图4所示),在电芬顿过程中,10 min时碱性蓝41完全脱色。可见,只要物质可导电,都可对阴极材料进行改性。

## 3. 影响因素

在电芬顿技术中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率是最主要的因素,所以要不断地优化电芬顿技术的反应条件来更高效地提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率,以产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 来氧化处理有机污染物。其主要的影响因素包括:pH值、电流密度、 $\text{Fe}^{2+}$ 原始浓度和催化剂负载量等。

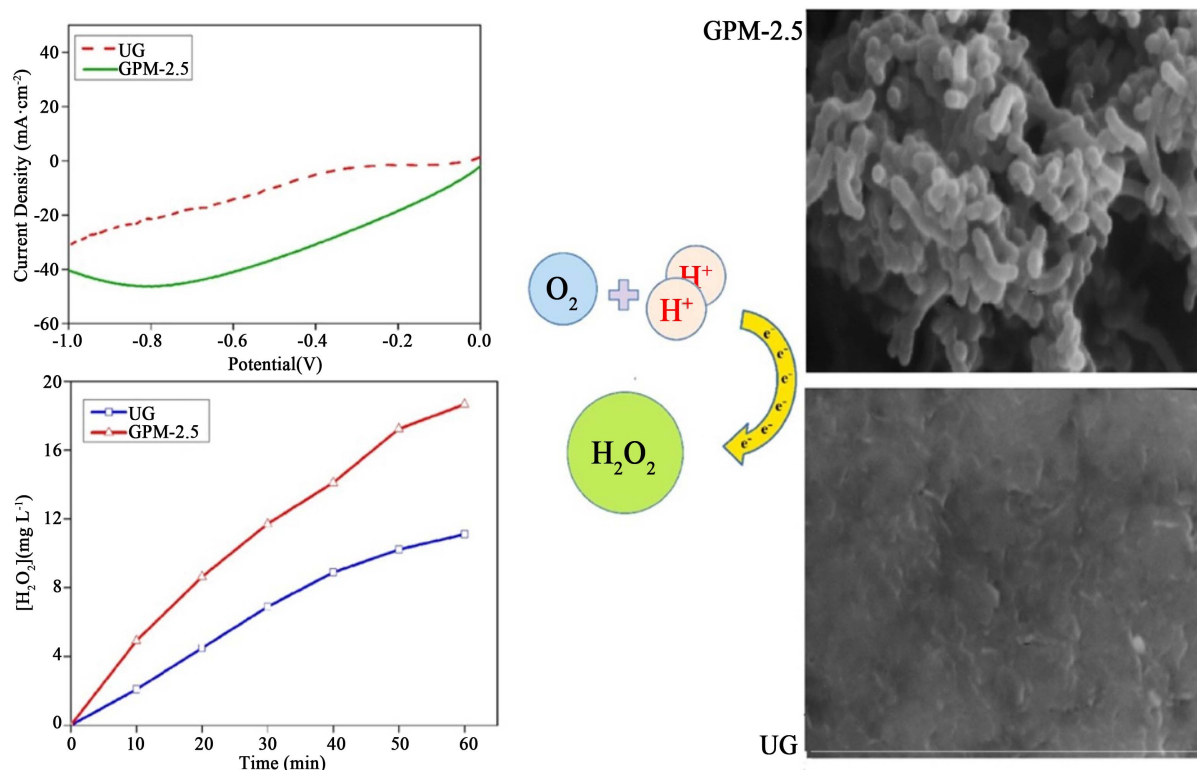


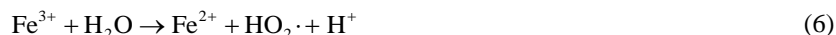
Figure 4. CV,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and SEM of the polypyrrole/carbon nanotubes cathode  
图4. 聚吡咯/碳纳米管复合材料修饰石墨阴极的 CV、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度和 SEM

### 3.1. 溶液 pH 值

在电芬顿技术中, pH 值对有机污染物降解效率的影响较大, 在酸性条件下发生两电子还原反应(1)和(5), 如下所示:



但是, 如果酸性过高时会发生下列副反应:



因此, 使 $\cdot\text{OH}$ 的产量大大减少。在碱性条件下, 阴极会发生下列反应:



使得反应(1)和(8)形成竞争, 不利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成。并且生成的 $\text{OH}^-$ 易与 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 生成沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 从而使铁离子的浓度减少, 不利于实验。

在 pH 为 2.8 时, 电芬顿反应产生的羟基自由基最多。Brillas E. 等人[5]以碳毡材料作为阴极, 通入纯氧进行氧还原反应, 生成的过氧化氢与 $\text{Fe}^{2+}$ 构成电芬顿体系降解难降解有机污染物。实验研究了溶液 pH 值对降解效果的影响, 结果表明, 在 pH 值为 3 时, 电芬顿降解污染物的效果最好。所以在以 $\text{Fe}^{2+}$ 为催化剂的电芬顿反应中, 一般选择的 pH 值为 3。

### 3.2. 电流密度

电解水中的溶解氧生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应要求适合的电流密度。而且对于不同铁氧化物和铁的氢氧化物作为电极材料时, 电流密度的大小也会直接影响反应过程中 $\text{Fe}^{2+}$ 的溶出速率[13]。Yahya M.S. 等人在碳毡为阴极的电芬顿反应体系中降解环丙沙星的试验中研究了电流密度对其降解效果的影响。研究发现随着电流密度的增加, 环丙沙星的降解效率相应提高, 这是因为随着电流密度增加, 在阴极 $\text{O}_2$ 还原产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的量相应提高。但是当电流密度超过一定电流密度, 不利于环丙沙星的降解, 因为会发生以下反应[5]:



### 3.3. $\text{Fe}^{2+}$ 原始浓度

在合适的 pH 下, 在电芬顿反应体系中加入适量的 $\text{Fe}^{2+}$ 可以提高 $\cdot\text{OH}$ 的产量。芬顿反应是电芬顿技术最关键的一步, 所以控制 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度至关重要。Long Y. 等人[14]分别用碳毡和 BDD 作为阴极和阳极降解铜绿微囊藻, 研究了 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度对其降解效率的影响。研究发现随着 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的提高, 降解效率越高, 但当超过最佳的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度时, 降解效率降低, 主要因为额外的 $\text{Fe}^{2+}$ 将消耗 $\cdot\text{OH}$ 发生以下反应:



### 3.4. 催化剂的负载量

在电芬顿技术中, 对石墨烯、石墨毡和碳毡的改性过程中, 负载适量的催化剂对提高 $\cdot\text{OH}$ 的产量是很重要的。如果负载量少, 则在催化剂表面吸附的 $\text{O}_2$ 少, 进而导致在阴极还原生成的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 少; 如果负载的量多, 则会堵住三维材料中的孔, 进而导致 $\text{O}_2$ 和有机污染物无法进入, 从而不能有效地产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和高效地降解有机污染物[15]。并且不合适的负载量, 可以导致电极材料的电化学活性降低, 不利于反应。如我们课题组采用 3D  $\text{CeO}_2/\text{RGO}$  复合材料作为阴极材料降解环丙沙星, 研究发现当 $\text{CeO}_2$ 负载量少时,  $\text{CeO}_2/\text{RGO}$  复合阴极电催化低; 当 $\text{CeO}_2$ 负载量为 30 mg 时, 在 6.5 h 后 CIP 降解效率达到了 100%; 当

CeO<sub>2</sub> 负载量为 40 mg 时, 造成 CeO<sub>2</sub> 大量团聚, 从而堵塞了 RGO 的孔, 使 CIP 和 O<sub>2</sub> 无法进入, 从而使电催化性降低。Zhuo Z. 等人制备和合成了 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 当 GO 负载量少时, 获得的是单层结构的 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 并且 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(3/20) 时, 在 3 h 后靛红的去除率达到了 95%; 进一步增加 GO 的负载量, 则 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(4/20) 纳米片堆积, 使催化活性下降, 从而降解效率降低。Sun M. 等人通过电沉积方法合成一系列氧化铁(FeOOH、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 负载在石墨毡上降解罗丹明 B, 发现负载量过少或过多都会导致阴极电催化活性降低, 不利于降解实验的进行。

#### 4. 结语与展望

因为电芬顿技术具有易操作、高效和清洁等优点, 所以在处理难降解有机污染物方面引来越来越多的关注。但是其仍存在着电流效率低、耗电量大以至于运行成本高等缺点, 因此需要开发更好的阳极材料和阴极材料。阳极材料应具有对 O<sub>2</sub> 物理吸附低, 阴极材料应具有较高的两电子氧还原活性。同时电极材料也应该具有较好的抗腐蚀性, 使其更节能、高效。电极材料也应该从寻找低碳能源入手, 防止我们的材料对环境造成二次污染。由于太阳能能源的环境友好性, 使用太阳能方案的氧化技术可对环境的影响降低 90% 以上。同时, 太阳能可为光电芬顿反应提供光子, 为光电芬顿提供补充或者替代辐射能源。

#### 基金项目

国家科技重大专项子课题(No.2016ZX05058-003-004)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, **36**, 1202-1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- [2] Mezyk, S.P., Landsman, N.A., Swancutt, K.L., Bradford, C.N., Cox, C.R., Kiddle, J.J. and Mezyk, S.P. (2007) Free Radical Chemistry of Advanced Oxidation Process Removal of Nitrosamines in Water. *Environmental Science & Technology*, **41**, 5818-5823.
- [3] Shukla, S. and Oturan, M.A. (2015) Dye Removal Using Electrochemistry and Semiconductor Oxide Nanotubes. *Environmental Chemistry Letters*, **13**, 157-172. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0501-y>
- [4] Sopaj, F., Oturan, N., Pinson, J., Podvorica, F. and Oturan, M.A. (2016) Effect of the Anode Materials on the Efficiency of the Electro-Fenton Process for the Mineralization of the Antibiotic Sulfamethazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, **199**, 331-341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035>
- [5] Brillas, E., Sires, I. and Oturan, M.A. (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, **9**, 6570-6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- [6] Oturan, N., Ganiyu, S.O., Raffy, S. and Oturan, M.A. (2017) Sub-Stoichiometric Titanium Oxide as a New Anode Material for Electro-Fenton Process: Application to Electrocatalytic Destruction of Antibiotic Amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, **217**, 214-223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.062>
- [7] Gonzalez, Z., Sanchez, A., Blanco, C., Granda, M., Menendez, R. and Santamaría, R. (2011) Enhanced Performance of a Bi-Modified Graphite Felt as the Positive Electrode of a Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochemistry Communications*, **13**, 1379-1382.
- [8] Garcia-Segura, S., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. and Brillas, E. (2012) Mineralization of Flumequine in Acidic Medium by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. *Water Research*, **46**, 2067-2076. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.019>
- [9] Ding, X., Wang, S., Shen, W., Mu, Y., Wang, L., Chen, H. and Zhang, L. (2017) Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Promoted Electrochemical Mineralization of Atrazine via a Triazinon Ring Opening Mechanism. *Water Research*, **112**, 9-18. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.024>
- [10] Heckert, E.G., Seal, S. and Self, W.T. (2008) Fenton-Like Reaction Catalyzed by the Rare Earth Inner Transition Metal Cerium. *Environmental Science & Technology*, **42**, 5014-5019. <https://doi.org/10.1021/es8001508>
- [11] Zhao H, Qian L, Guan X, Wu D, Zhao G. (2016) Continuous Bulk FeCuC Aerogel with Ultradispersed Metal Nanoparticles: An Efficient 3D Heterogeneous Electro-Fenton Cathode over a Wide Range of pH 3-9. *Environmental*



*Science & Technology*, **50**, 5225-5233. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00265>

- [12] Babaei-Sati, R., Parsa, J.B. (2017) Electrogeneration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using Graphite Cathode Modified with Electrochemically Synthesized Polypyrrole/MWCNT Nanocomposite for Electro-Fenton Process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **52**, 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.056>
- [13] 王爱民, 曲久辉, 史红星, 茹加, 刘会娟, 雷鹏举. 活性碳纤维阴极电芬顿反应降解微囊藻毒素研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(9): 1669-1672.
- [14] Sun, Y. and Pignatello, J.J. (1993) Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Iron(3+)/Hydrogen Peroxide/UV. *Environmental Science & Technology*, **27**, 304-310. <https://doi.org/10.1021/es00039a010>
- [15] Li, Y., Han, J.J., Xie, B.R., Li, Y.N., Zhan, S.H. and Tian, Y. (2017) Synergistic Degradation of Antimicrobial Agent Ciprofloxacin in Water by Using 3D CeO<sub>2</sub>/RGO Composite as Cathode in Electro-Fenton System. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **784**, 6-12. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.057>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)