

高分子聚合物基碳纳米膜的电催化降解污水性能及机理

张慧颖^{a,b,c} 于淑艳^{*,a,b,c} 李从举^{*,a,b,c}^(a) 北京大学 能源与环境工程学院 北京 100083)^(b) 北京大学北京市工业典型污染物资源化重点实验室 北京 100083)^(c) 北京市高校节能与环保工程研究中心 北京 100083)

摘要 目前的电催化高级氧化技术普遍使用平板电极, 因为传质受阻在降解污染物方面具有降解不彻底的缺点, 限制了其在电催化降解污染物的应用. 多孔碳纳米膜作为一种新型电极, 因其较大的比表面积, 提供较多反应活性位点, 可以有效地改善传质效率, 从而克服此传统技术的缺点, 在近年来得到广泛应用. 本文首先综述了使用高分子聚合物制备碳纳米膜的方法, 主要包括静电纺丝技术(EST)、化学气相沉积法(CVD)和模板法, 分别介绍了每种技术的原理和操作方法, 并展示每种方法的实际应用的实例. 其中静电纺丝技术具有可以制备取向碳纳米纤维并有助于碳纳米纤维改性的优点. 其次总结了碳膜电催化降解含抗生素、染料分子和其他有机物的污水的研究进展, 对不同条件下电催化降解有机物的效果进行综述, 大部分研究均通过在碳纳米膜上添加金属、金属氧化物和金属有机框架(MOF)来使电极的性能得到优化. 最后阐述了电化学高级氧化的机理、电极效应及主要的检测自由基的方法, 分别从直接氧化和间接氧化两个方面介绍了电化学高级氧化的机理, 并通过公式进行具体论证; 列举了电催化过程中可能产生的电极效应对有机物降解的影响; 检测自由基的方法主要总结了淬灭法和探针法, 并阐述了其原理和争议, 并对碳纳米膜电催化降解废水的发展进行展望.

关键词 高分子聚合物基; 碳膜; 电化学氧化; 污水处理; 机理

Electrocatalytic Degradation of Wastewater by Polymer-based Carbon Nanomembranes and Mechanism

Zhang, Huiying^{a,b,c} Yu, Shuyan^{*,a,b,c} Li, Congju^{*,a,b,c}^(a) School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)^(b) Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China)^(c) Energy Conservation and Environmental Protection Engineering Research Center in Universities of Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract Advanced electrocatalytic oxidation technology generally uses plate electrodes, because the hindered mass transfer has disadvantages of incomplete degradation, which limits the application of electrocatalytic degradation of pollutants. As a new type of electrode, porous carbon nanomembranes can effectively improve the mass transfer efficiency, thereby overcoming the shortcomings of traditional technology, it have been widely used in recent years. In this paper, the methods for preparing carbon films are reviewed, including electrospinning technology (EST), chemical vapor deposition (CVD) and template method, the principles and operating methods of the different techniques are introduced separately, and examples of the practical application of each method are given. Among them, electrospinning technology has the advantages of facilitating the modification of carbon films and the preparation of oriented carbon membranes. Secondly, the research on the electrocatalytic degradation of wastewater containing antibiotics, dye molecules and other organic compounds by carbon membrane is summarized, the universality of electrocatalysis is illustrated from the effective degradation results of carbon membranes for different organic compounds, the high efficiency, cleanliness and reproducibility of carbon membranes as electrodes for electrocatalytic degradation of wastewater are further demonstrated by different studies. These studies have further improved the performance of carbon membrane as electrodes by adding metals, metal oxides and metal-organic frameworks to the carbon membranes. Finally, the mechanism of electrochemical advanced oxidation, effect of electrode and main detection methods of free radicals are described, the mechanism of electrochemical advanced oxidation is introduced in terms of direct and indirect oxidation, and specific demonstration is made through equations, the possible electrode effects and their influence on electrocatalytic degradation of wastewater are cited as example. The methods of detecting free radicals are mainly introduced as quenching method and probe method, the principles and controversies are explained, and the development of carbon film electrocatalytic degradation of wastewater is prospected.

* E-mail: yushuyan@ustb.edu.cn; congjuli@126.com

Received January 1, 2023; published March 23, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52103070), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. FRF-TP-20-057A1, 06500100), and the "Ten thousand plan"-National High-level personnel of special support program.

国家自然科学基金(No. 52103070)、中央高校基本科研基金(Nos. FRF-TP-20-057A1, 06500100)和“万人计划”——国家高层次人才专项支持计划.

Keywords polymer-based; carbon membrane; electrochemical oxidation; wastewater treatment; mechanism

1 引言

由于近年来工业的快速发展和人们环保意识缺乏,大量的废水、废气、废渣被排入环境中,但环境只能负载一定量的污染物,当环境负载超过其最大可容纳量时,就会导致自然修复能力降低,造成环境污染^[1]. 污染物排放到水体中并残留会导致严重的不利影响,超负荷的污染物对水生生物、自然水环境、人类健康等都有危害,因此,去除水体中的污染物对于保护生态环境、资源可持续、以及人类未来健康发展都具有重要意义.

去除水体中污染物的方法包括吸附^[2]、电催化^[3]、光催化^[4]、膜过滤^[5]等,其中,电催化由于其具有降解速率快、不需要另外添加催化剂、不产生二次污染物、可循环使用等优点,近年来在污水处理中得到广泛应用. 电催化是通过在电极附近发生直接或间接的氧化反应来降解有机物的一种方法. 直接氧化通过在电极上直接发生电化学反应降解有机物,间接氧化通过电极产生的自由基实现有机物的降解,其中间接氧化在降解过程中发挥主要作用^[6-7]. 电极上产生的自由基主要有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等,通常采用淬灭法、探针法、电子自旋捕获等方法确定发挥主要作用的自由基,并进一步探究电催化的机理. 电催化的活性和每个反应中间体同自由基的反应速率、自由基在溶液中的停留时间、电极材料上的吸附/解吸活性位点和电子传输效率等均相关^[8],因此电催化降解过程的效率、成本、能耗等都与电极材料密切相关,故电催化降解污水的关键在于寻找高效、耐用的电极材料^[9].

为了进一步提升电极材料的各项性能,研究者开发出碳膜作为新型电极材料. 碳膜是由前驱体作为碳源,经过预氧化和高温碳化后形成的具有纳米纤维结构的膜. 通常使用聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)等^[10]作为前驱体. 碳膜可以通过静电纺丝技术(EST)、化学气相沉积(CVD)、模板法等方法制备,通过在碳膜中加入金属^[11]、金属氧化物^[12]、金属有机框架(MOFs)^[13]等可以进一步优化碳膜的导电性能、稳定性、几何形貌以及自由基结合率等,其中MOF 因其在高温热解后依然可以维持其原本的骨架结构同时其中含有的金属原子可以分散在碳纳米膜中,因此得到广泛的应用^[13]. 碳膜作为电极材料具有良好的导电性和可重复利用性,具有较多的活性位点,是电催化降解污水中优秀的电极材料,在未来降解污水方面具有广阔的应用前景.

目前已有大量的关于碳膜在电催化降解水中污染物如抗生素、染料废水、药物、氯酚类物质等难降解有机物的研究,并且证实了以碳膜为电极材料电催化氧化有机物具有良好效果^[14]. 本文综述了近年来通过碳膜

电催化降解污水的应用现状,首先对于碳膜的基本情况和表征方法做出简要介绍,阐述了制备碳纳米膜的不同方法并分析其优势和挑战,其次总结了关于电催化氧化机理的研究进展,简要综述了检测自由基的方法,这是对于碳膜在电催化降解有机物的应用进行的更深入的总结,最后对于降解污水中的有机物进行了详细的分类和说明,并且对于碳膜电催化降解污水的前景和挑战进行分析和展望,为以后对于碳膜电催化降解污水的研究提供参考.

2 碳膜及其表征

碳本身的结构导致其容易与其他化学元素如 H 等形成共价键,从而形成长链或环状结构^[15]. 碳膜作为由微孔碳纳米纤维碳化后形成的高碳材料,具有可吸附性、高导电性、高渗透性、高化学稳定性等优秀的机械和电催化特性,因此碳膜被广泛地应用于电催化降解有机废水. 图 1 总结了碳膜发展的主要进程,1934 年 Formhals Anton^[16]首先提出静电纺丝技术,此后静电纺丝技术被用于制备碳纳米纤维膜;1971 年, Qin 等^[17]使用 CVD 制备出碳纳米管,其后可以通过相转化法制备碳纳米管掺杂的平板膜;2002 年, Feng 等^[18]使用模板法制备出碳膜,但由于模板法的缺点,并未得到广泛应用. 近年来研究学者们通过在碳纳米膜中掺杂氮、MOF 等材料用于增强碳膜的机械性能^[19-20],使其在电催化降解废水方面得到广泛的应用.

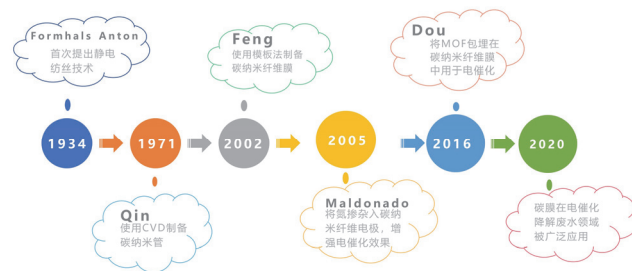


图1 碳纳米膜的发展历史

Figure 1 Development history of carbon nanomembranes

碳纳米膜通常使用扫描电子显微镜(SEM),电子透射显微镜(TEM)进行形貌上的表征,SEM 主要展示样品的表面形貌,TEM 可以观察到样品的内部结构,如图 2 为 Ni 掺杂的碳纳米纤维(CNF)的 SEM 和 TEM 图像,从图 2(a)中可以观察到碳纳米纤维的形貌光滑,取向性较差,图 2(b)可以观察到 Ni 在碳纳米纤维上的负载情况;通过 X 射线衍射(XRD),红外光谱分析(FT-IR)等可以对碳膜的特征峰和表面官能团进行表征,碳膜在 XRD 和 FT-IR 上会出现不明显的石墨特征峰,但是当碳膜掺杂其他材料时,通过 XRD 和 FT-IR 检测到负载材料的特征

峰则可以证明目标负载材料已经生长在碳膜上,如图3(a)分别在 610 cm^{-1} 和 690 cm^{-1} 处出现 Fe—O 和 Co—O 的特征峰,图3(b)分别反映了石墨材料和 Fe/Co MOF 的特征峰,这就可以证明 Fe/Co MOF 在碳纳米纤维上的生长状况良好。

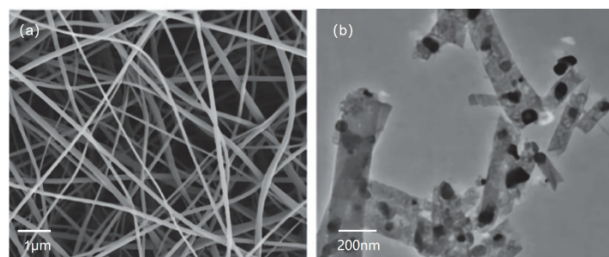


图2 Ni掺杂的碳纳米纤维的SEM(a)和TEM(b)图像^[21]

Figure 2 SEM (a) and TEM (b) images of Ni-doped carbon nanofibers^[21]

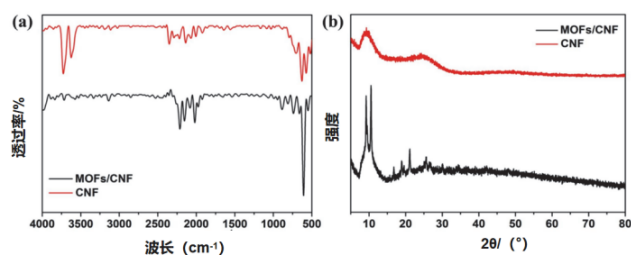


图3 CNF和MOFs/CNF的FT-IR(a)和XRD(b)图^[22]

Figure 3 FT-IR (a) and XRD (b) images of CNF and MOFs/CNF^[22]

3 碳膜的制备方法

碳膜由普通的纳米纤维膜经过碳化后形成,碳化后膜的表面结构、物理性质、化学性质等都会发生变化,这种变化有利于其作为电化学反应的电极对污染物进行去除。碳膜的制备方法包括静电纺丝技术、化学气相沉积法、模板法等多种方法。其中静电纺丝技术和模板法均需要在碳化后才可以最终得到碳膜,化学气相沉积法在基体上成核生长后可以直接得到碳膜,静电纺丝技术由于其便于对碳膜进行改性、可以制备取向性的碳膜等特殊优点被广泛使用^[23]。

3.1 静电纺丝技术(EST)

静电纺丝装置如图4所示,该装置由推进泵、高压电源、注射器和接收装置四部分组成,静电纺丝是通过推进泵挤压注射器,高压电源一端连接喷丝头,另一端连接接收装置,注射器中的聚合物溶液从喷丝头射出,在高压电源的作用下形成锥状物(称为“泰勒锥”),在压力和电场的作用下喷射到接收装置上,到达接收装置后固化形成无规则的纳米纤维^[24]。

纳米纤维膜经过预氧化和碳化过程后形成碳膜。碳化根据温度不同分为低温碳化和高温碳化。低温碳化温度在 $400\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温碳化过程主要发生热分解反应,

过程中会释放出大量气体,如 CO_2 、 NH_3 、 HCN 等;高温碳化温度为 $900\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$,高温碳化过程会发生芳香类化合物或大有机物的交联或聚合反应,反应过程中会释放出 H_2 、 H_2O 、 N_2 等。碳膜在碳化过程中会在其表面形成微晶碳,并使孔结构扩大,这会使碳膜的表面积得到增加,碳化会增加碳膜的稳定性,对其力学、电学等性质等都有所帮助^[25-28]。

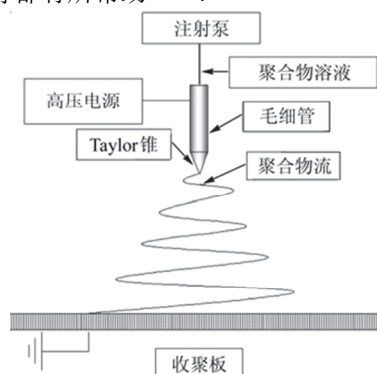


图4 静电纺丝装置示意图^[29]

Figure 4 Schematic diagram of electrospinning device^[29]

传统静电纺丝的接收装置多为金属板,而射流到金属板接收装置上的纳米纤维排列杂乱^[30],并且无机导电颗粒分散在溶液中,由于静电纺丝时间较长,所以不能保证混合液的均匀性,可能导致制备出的纳米纤维表面有颗粒堆积,不光滑。胡沛然等^[31]通过对 $\text{SnO}_2\text{-Sb(ATO)}$ 进行改性,改性后的纳米纤维表面光滑且粗细均匀,煅烧后纳米纤维变弯曲导致电阻率变高,但是由于在纺丝液中加入改性后的导电金属离子,且纳米纤维相互交叠,创造了更多的导电点,其电导率可达 2.6 S/m 。

研究人员通过改进其接收装置可以得到具有取向性的纳米纤维,如使用滚筒式、圆盘式接收装置收集或外加电磁场进行收集^[32]。

如图5(a)所示, Sultanov 等^[33]使用由廉价铝箔作为收集器组成的“H型”静电纺丝装置制备了平行取向的 $\text{SrTiO}_3/\text{PAN}$ 纤维(如图5(b)所示),由于喷丝头和收集板之间的电场分布会影响纳米纤维的排列,使用这种类型的收集器可以改变其电场分布,从而使纳米纤维均匀地从一端向另一端沉淀,得到分布均匀的取向纳米纤维,使得 SrTiO_3 颗粒均匀地分布在纳米纤维中,增大了整个

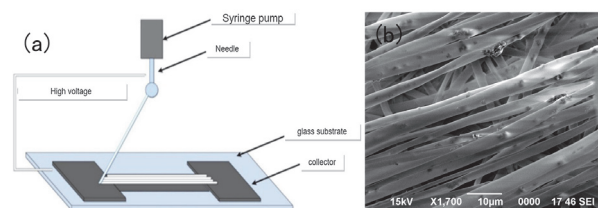


图5 静电纺丝装置(a)和取向 $\text{SrTiO}_3/\text{PAN}$ 的SEM图(b)^[33]

Figure 5 (a) Electrospinning device (b) SEM diagram oriented to $\text{SrTiO}_3/\text{PAN}$ ^[33]

碳膜的比表面积, 对于电子的传输和收集有良好的改善作用.

同其他制备碳膜的技术相比, 静电纺丝技术具有如下优点^[34]:

- (1) 静电纺丝技术受温度的影响较小, 一般常温下即可进行, 可以避免有些材料受热易分解.
- (2) 静电纺丝技术装置简单, 使用能耗低.
- (3) 静电纺丝技术制备出的纳米纤维分布均匀且直径较小, 有利于反应进行.

3.2 化学气相沉积法(CVD)

化学气相沉积法是一种通过将气体沉积在催化剂上析出固体的方式获得碳纳米膜的方法. Hoogenraad 等^[35]提出了如图 6 所示的成核和生长模型. 甲烷气体在金属表面裂解析出氢和碳, 氢原子形成氢气溢出, 碳原子附着在金属表面和金属原子反应生成碳化物, 几分钟后, 由于碳化物不稳定, 故其分解成更为稳定的石墨和金属原子, 石墨层将金属颗粒包裹起来, 金属原子由于其液态性质被挤压出去, 重新暴露在甲烷中, 开始新一轮的生长, 最后, 形成脉冲生长或平滑生长的直纤维. 碳源气体一般采用甲烷、乙烯、乙炔等, 起催化作用的金属一般为铁、铜、镍等.

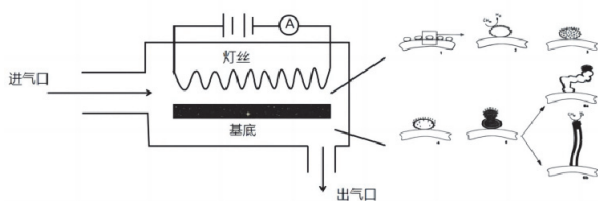


图 6 CVD 制备碳纳米纤维成核和生长示意图^[35-36]

Figure 6 Schematic diagram of carbon nanofiber nucleation and growth prepared by CVD^[35-36]

化学气相沉积法一般分为 3 个过程: (1) 碳源气体输送进入反应器内, 到达催化剂附近. (2) 碳源气体同金属颗粒发生反应形成碳纳米管和氢气. (3) 气体从尾部排除, 直到碳覆盖在催化剂表面, 停止生长.

通过 CVD 制备的碳膜在去除沸水中的污染物方面也具有优异的性能. Maphutha 等^[37]通过 CVD 合成碳纳米管(CNT)后采用相转化法将碳纳米管共混在浇筑膜的聚合物复合溶液中, 制备了聚乙烯碳纳米管一体化的聚合物复合膜, 并将其用于含油废水的油水分离, 由于聚合物材料中具有的 CNT, 使其拉伸强度增加了 119%, 并具有优异的通过量和 95%以上的去除率.

3.3 模板法

模板法根据使用模板的性质、特征和与材料的作用方式不同, 可以分为硬模板和软模板. 硬模板所使用的材料多为具有相对刚性的材料, 在硬模板法合成过程中, 相当于给合成材料提供一个孔道, 合成材料只能通过孔道的一端进入, 按照孔道的路径发展(如图 7 所示);

软模板所使用的材料多为聚合物, 合成时相当于给合成材料提供一个空腔, 空腔处于动态平衡, 合成材料可以通过空腔表面进入内部, 按照空腔的内部结构合成目标材料^[38-40].

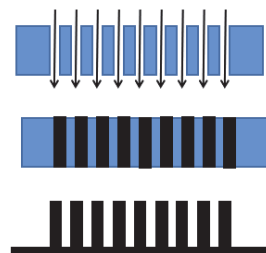


图 7 模板法示意图^[41]

Figure 7 Schematic diagram of the template method^[41]

Feng 等^[18]通过模板法以阳极氧化铝膜为模板制备了均匀的聚丙烯腈(PAN)膜, 将 PAN 膜在空气中 220 °C 下预氧化 1 h, 再在氮气氛围中 900 °C 条件下烧结 1 h 得到纳米结构碳膜. 通过 SEM 图(图 8)可以观察到纳米纤维排列均匀, 表面粗糙.

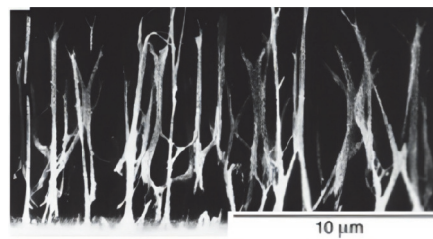


图 8 合成的 PAN 纳米纤维的横截面示意图^[42]

Figure 8 Cross-sectional schematic of synthesized PAN nanofibers^[42]

对于使用静电纺丝技术、化学气相沉积法和模板法制备碳纳米纤维膜的优势和挑战进行总结和分析(如表 1), 其中静电纺丝技术具有利于反应进行等较大的优势同时其面临的挑战较小, 也因此制备碳纳米纤维膜中得到广泛的应用, 而模板法由于其制备出的碳纳米纤维直径大等不利于电催化反应的缺陷, 因而很少使用该方法制备碳纳米纤维膜.

表 1 不同方法的优势和挑战对比

Table 1 Comparison of advantages and challenges of different methods

制备方法	优势	挑战
EST	可以制备取向性的碳纳米纤维; 生产出的纳米纤维直径小, 利于反应进行; 设备成本低; 制备出的纳米纤维表面光滑且粗细均匀	对其进行改性时需要考虑纳米纤维的直径限制; 反应时溶剂需要进一步处理; 纺丝过程受到纺丝液、电压、接收距离等的影响
CVD	生长条件可控; 制备出的碳纳米纤维强度高; 沉积速率高; 制备出的材料纯度高	反应后的余气中可能含有有毒物质; 设备成本高
模板法	制备方法简单	碳纳米纤维直径大; 密度低

4 碳膜在电催化降解废水中的应用

由于全球各种行业的大量生产和消费, 产生了许多新型污染物, 如抗生素、染料废水、药物、尿素等被排入水中, 由于各种污染物的处理不完全, 导致污染物在水体中累积, 影响水生生物正常生命活动, 容易发生生物富集现象, 进入生物圈后对于生态环境和人类生命健康造成不利影响^[43]. 通过大量的研究可以证明, 碳膜可以作为电极对污染物进行有效的电催化降解(图 9). 在电催化过程中通过电极直接氧化和生成自由基, 最终将有机物降解成 H_2O 和 CO_2 等对环境无害的物质, 通过高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)可以捕获直接产物, 验证电催化降解过程中不产生有毒的中间产物. 此外, 通过在碳膜中加入金属或金属氧化物, 可以提高碳膜对污染物的降解效率^[44-46].

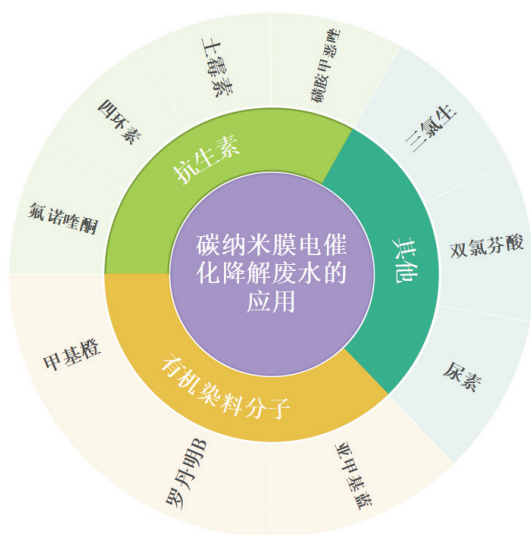


图 9 碳膜电催化降解污水的应用

Figure 9 Application of carbon film electrocatalytic degradation of wastewater

4.1 抗生素

抗生素作为一种广谱类抗菌药物, 由于其价格低廉而被广泛应用于医疗行业、养殖业、畜牧业等, 通常可以通过生活污水、工业废水、动物排泄等多种方式进入环境, 可能会导致产生抗生素耐药菌株, 使残留抗生素通过多种形式进入食物链, 降解不彻底的抗生素将会污染环境, 并且危害人类健康, 因此, 开发能够高效并彻底去除水中抗生素的技术具有重要意义^[43].

环境中的抗生素主要包括四环素类、氟喹诺酮类、磺胺类等. 研究发现, 通过碳膜电催化降解抗生素可以达到理想效果. 如图 10 所示, Xie 等^[11]采用硝酸钴和硝酸铁混合静电纺丝聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 直接煅烧 PVP 复合纳米纤维通过静电纺丝技术制备了结合有铁/钴合金纳米颗粒的碳纳米纤维(Fe/Co-CNFs), 该碳膜对

四环素的初始降解率(DP%)接近 100.00%, 10 次循环后, 在没有铁或钴离子浸出的情况下, DP%达到 97.55%, 具有良好的循环性(图 11). 该研究探究了四环素的降解途径, 发现 Fe/Co-CNFs 催化四环素降解彻底, 不产生二次污染物, 且不产生有毒中间体.

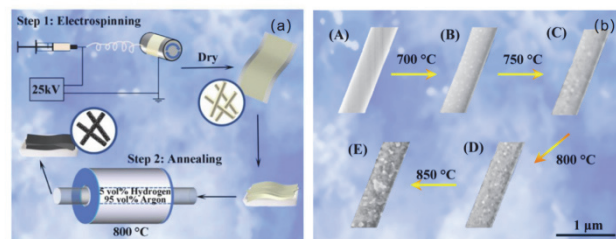


图 10 静电纺丝制备 Fe/Co-CNFs (a) 和 Fe/Co-CNFs 的碳化过程(b)示意图^[11]

Figure 10 Schematic diagram of Fe/Co-CNFs prepared by electrospinning (a) and the carbonization process (b)^[11]

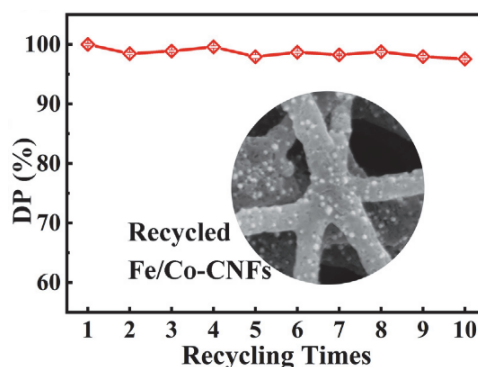


图 11 回收的 Fe/Co-CNFs 对于四环素的降解效果及回收 10 次的 Fe/Co-CNFs SEM 图^[11]

Figure 11 Degradation effect of recovered Fe/Co-CNFs on tetracyclines and SEM diagram of Fe/Co-CNFs recovered ten times^[11]

碳膜在电催化降解污水中还具有可循环利用的优点. Shi 等^[45]将连续流系统应用于电化学膜反应器中, 并使用静电纺丝工艺在 1500 r/min 的接受速度下制备了取向 PAN 基碳纳米纤维膜, 在降解四环素/土霉素过程中使用四层碳膜, 5 次循环后效率仅降低了 5%, 说明该膜具有良好的循环性能, 降解浓度为 40 mg/L 的混合溶液 120 min 后降解率可以达到 80%, 说明该膜可以短时间内去除污水中含有的混合抗生素, 为降解废水中的混合抗生素提供了参考. Chen 等^[12]制备了 $rGO@Ti/SnO_2-Sb$ 复合电极, 并通过对氟喹诺酮类抗生素诺氟沙星(NOR)的降解效率来评估电极的电催化氧化活性, 研究发现由于 $rGO@Ti/SnO_2-Sb$ 膜具有更致密的表面结构, 且其初始电压和变化电压都较低, 使得电极的催化性和稳定性都得到了增强. 降解 NOR 结果显示, 0.04% (w) $rGO@Ti/SnO_2-Sb$ 的降解率可以达到 96.28%, 通过直接电解和间接电解将 NOR 降解为 H_2O , CO_2 , F^- , NO_x^- 对环境无害的物质(图 12). Yu 等^[46]制备的石墨烯/二氧化锡/碳纳米纤维($GO/SnO_2/CFs$)阳极膜用于降解磺胺甲噁唑,

由于石墨烯和二氧化锡的加入使得该碳膜的导电性增加, 并且该复合纳米纤维膜提供了较大的比表面积作为电化学反应的活性位点, 因此可以完成磺胺甲噁唑的高效降解, 增加碳膜的层数对于降解效果提升也有所帮助。

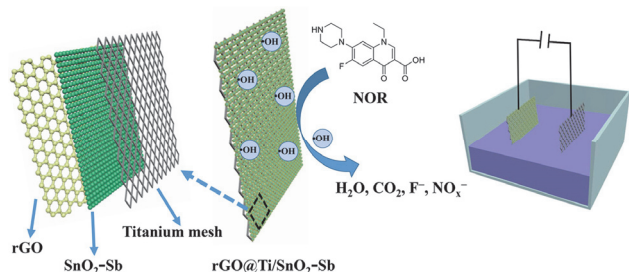


图 12 rGO@Ti/SnO₂-Sb 降解 NOR 原理图^[12]

Figure 12 Schematic diagram of the degradation of NOR by rGO@Ti/SnO₂-Sb^[12]

以上研究说明通过碳膜电催化降解抗生素可以达到很好的效果, 除这几种抗生素外, 碳膜还可以被应用于降解其他的抗生素类污染物, 均可以达到清洁、不产生二次污染、降解最终产物无毒害的目的, 以上研究为进一步探索新型膜降解其他污染物提供了参考。

4.2 有机染料分子

印染、纺织、化妆品、塑胶等行业均会排放大量印染废水到环境中, 印染废水中含有浓度较高的化学需氧量(COD), 并且印染废水的生化需氧量(BOD)/COD 值普遍较小, 其可生化程度低, 印染废水中还含有许多的副产物等难降解物质, 如卤化物、无机盐类等, 这也增加了染料废水的去除难度. 电化学由于去除染料分子具有效率高、去除效果彻底、反应过程中不会产生有毒中间物质等优点, 受到广泛关注^[47].

使用碳膜作为电极材料可以达到很好的降解去除染料废水的效果. Sun 等^[48]通过静电纺丝的方法在原位加入碳纳米管(CNTs)制备活性炭纤维(ACF)电极用于去除甲基橙染料(MO), 将碳纳米管修饰的 ACF 电极(e-CNT/ACF)复合材料附着在 Fe 板上作为阳极, 通过产生 Fe²⁺ 作为催化剂降解 MO. 由于电纺制备的 e-CNT/ACF 相比于 ACF 具有更小的直径和更大的比表面积, 使其具有更高的导电性, 这也使得 e-CNT/ACF 对 MO 的降解效率得到进一步提高. 如图 13 所示, 使用 e-CNT/ACF 作为电极时, 在 60 min 内可以有 90% 的 MO 被降解, 150 min 时 MO 几乎完全降解.

Liu 等^[49]采用静电纺丝和后续煅烧制备了 BaTiO₃ 纳米纤维(BTO NFs), 通过水热合成制备了 BTO 纳米碳化物(NCs)和溶胶-凝胶煅烧制备出 BTO 纳米颗粒(NPs)用于降解罗丹明 B (RhB)(图 14), 并对这三种材料的性能进行对比, BTO NFs 表现出比另外两种材料更高的压电催化降解性能, BTO NFs 在第三个循环 110 min 对于 7.5 mg/L RhB 的降解率仍可达到 97.6%, 该碳膜表现出

优秀的降解效果和循环重复利用性能, 体现了 BTO NFs 水修复方面的应用潜力。

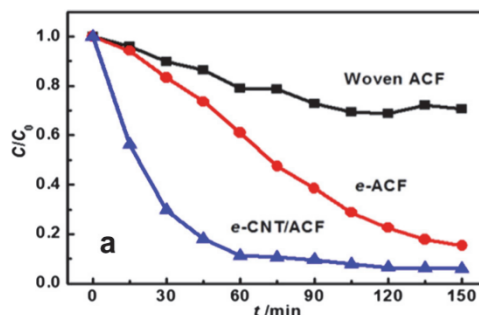


图 13 ACF、e-ACF 和 e-CNT/ACF 作为电极时的 MO 降解曲线^[48]

Figure 13 MO degradation curves of ACF, e-ACF and e-CNT/ACF as electrode^[48]

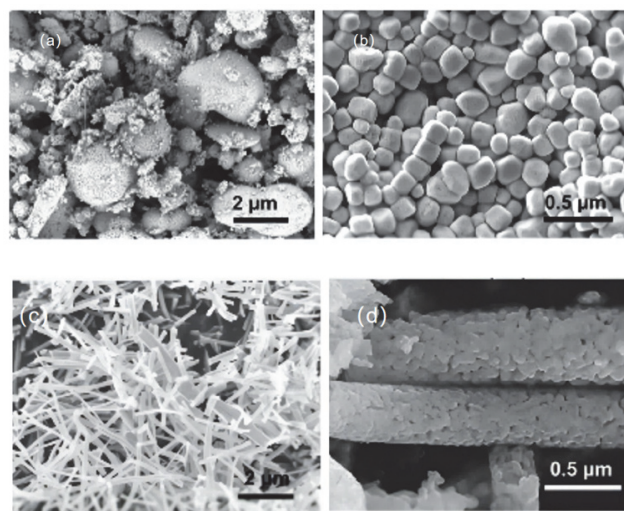


图 14 NPs (a), NCs (b) 和 NFs (c, d) 的 SEM 图^[49]

Figure 14 SEM images of NPs (a), NCs (b) and NFs (c, d)^[49]

碳膜的孔径结构使其具有节约能耗的优势. 裴姝钊等^[50]通过静电纺丝高温还原制备得到亚氧化钛碳纳米纤维膜(TiSO-ME)电极, 采用穿流式操作(ME)处理印染工业废水. TiSO-ME 电极具有大孔径结构, 在不外加压力条件下使膜通量增加, 比不存在膜通量时的电能消耗降低了 32.99%, 更加节能环保, 在静态废水实验中, TiSO-ME 电极电解 90 min 可以使印染废水中的 sCOD 降解 96.07%, 这得益于穿流式实验操作和电极性能的改善. Qaseem 等^[1]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/碳膜用于降解亚甲基蓝(MB)的研究, 在停留时间为 5.7 min 时, 溶液中 COD 去除率为 83.6%, 颜色去除率为 99.9%. 这是由于整个碳膜上都有 Ti 原子的存在, Ti 原子的出现使得整个膜都具有催化位点, TiO₂ 负责电子的转移和形成自由基空穴, TiO₂ 和碳膜的结合形成了新的化学键, Ti 的均匀分布形成了碳基质-TiO₂ 结, 促进了电子转移, 也得益于电催化氧化和膜分离的协同效应。

由此可见, 碳膜的高导电性和大孔径结构为氧化自

由基的产生和催化位点的形成提供了条件, 这使染料分子在可以被更加彻底降解的前提下, 可以节约能耗并实现清洁降解. 上述举例可以说明碳膜在电催化氧化染料废水方面具有普适性, 碳膜电催化降解染料废水方面的研究已经较为完善.

4.3 其他有机物

除抗生素、染料分子等有机物外, 废水中还含有其他有机物, 如氯酚类化合物、尿素等. 氯酚类化合物包括氯酚(CP)、二氯苯酚(DCP)、三氯生(TCS)、四氯酚(TeCP)等, 其中 TCS 可以作为抗菌剂应用于肥皂等卫生用品, 双氯芬酸被应用于抗炎药物^[51-54]; 尿素在某种途径下分解产生氨气^[55], 溶解的氨可以被转化为硝酸盐或氮氧化物中间体, 这些物质都可以通过人体代谢、生产使用等途径流入环境中, 并对人类健康产生影响, 因此需要对其进行有效处理.

Qu 等^[56]使用碳纳米管掺杂碳/聚四氟乙烯(CNTs-C/PTFE)气体扩散电极对 TCS 进行降解, 在最适宜条件下, 60 min 内就可以去除 98% 的 TCS, 相比于传统的电氧化和泡沫镍阴极(HER-EO)在 60 min 内对 TCS 的去除率仅达到 80%. 该研究使用液相色谱结合高分辨率混合四极杆飞行时间质谱(LC-Q-TOF-MS)对降解中间体进行识别, 并通过前沿电子密度(FED)评估 TCS 的降解(图 15), 初步提出了降解机理, 认为该有机物的降解是因为 $\bullet\text{OH}$ 对于醚键和苯环的攻击, $\bullet\text{OH}$ 为氧化过程中的主要自由基. Kumar 等^[57]采用悬浮聚合法制备了新型铜-还原氧化石墨烯电极(Cu-rGO-PC)用于去除污水中的双氯芬酸(DCF), 在 -0.5、0.0 和 0.5 V 电压下, DCF 在 1 h 内降解约 73%、85% 和 92%, 在 1.0 V 偏置电压下, DCF 几乎完全降解; 在 1.0 V 偏置电压下对材料进行降解效果测试, 反应时间为 1 h, PC、rGO-PC 和 Cu-PC 电极的 DCF 降解率分别约为 38%、72% 和 87%, Cu-rGO-PC 可以实现完全降解; 连续循环 6 次使用 Cu-rGO-PC 降解 DCF, 6 次后电极活性下降不超过 6%, Cu-rGO-PC 的制备不仅达到了彻底降解 DCF 的目标, 还使电极寿命得到延长.

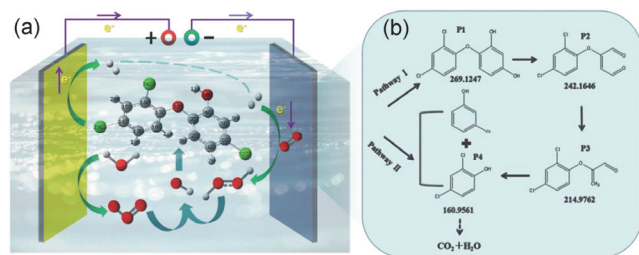


图 15 TCS 的降解方式(a)及路径(b)^[56]

Figure 15 Degradation mode (a) and path (b) of TCS^[56]

Alajmi 等^[58]通过静电纺丝制备了掺杂镍(Ni)和锰(Mn)的碳纳米纤维膜用于尿素氧化, 在仅包含 1 g Ni 的参比样品(图 16a)中, 起始电位几乎为 520 mV, 尿素浓

度为 3 mol/L 时电流密度达到约 32 mA/cm². 负载 Mn 含量不同的碳膜在 1 mol/L 尿素浓度下的循环伏安曲线如图 16b 所示, Mn 的加入明显提高了电流密度并降低了起始电位, 因此认为负载有 Mn、Ni 的纳米纤维可以作为电催化尿素氧化的有效阳极材料. 综上所述, 碳膜可以对污水中的有机物实现有效去除, 并且通过在碳膜中掺杂金属可以实现电极寿命的延长和电催化性能的优化.

综上所述, 碳膜在电催化处理污水中具有广泛的应用和良好的效果, 通过表 2 可以明显看出不同的碳膜作为电极时进行电催化对污染物的去除效果大多在 90% 之上, 有些可以达到完全去除, 尽管使用的电极和去除的目标物各不相同, 但是都具有高去除率和较短的降解时间, 碳膜在电催化降解废水方面具有的普遍性和非选择性使其在该领域被广泛应用.

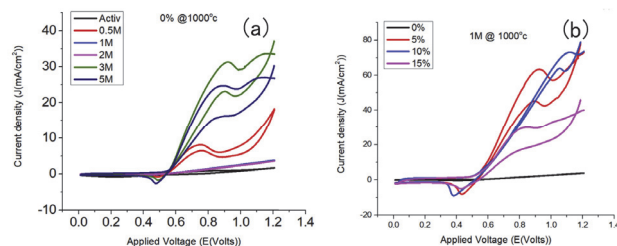


图 16 1000 °C 下煅烧含有 0% MnAc 的纳米纤维在不同尿素浓度下(a)和含有不同 Mn 含量的纳米纤维在 1 mol/L 尿素溶液中(b)的循环伏安图^[58]

Figure 16 Cyclic voltammetry of nanofibers containing 0% MnAc at different urea concentrations (a) and nanofibers containing different Mn content in 1 mol/L urea solution (b) at 1000 °C^[58]

表 2 不同电极的性能对比

Table 2 Performance comparison of different electrodes

电极	有机物	初始浓度	降解效果	文献
Fe/Co-CNFs	TC	30 mg/L	12 h 去除率 100.0%	[11]
ACFs	TC/OTC	40 mg/L	2 h 去除率 80%	[45]
rGO@Ti/SnO ₂ -Sb	NOR	100 mg/L	1.5 h 去除率 96.3%	[12]
G/SnO ₂ /CFs	SMX	15 mg/L	8 h 去除率 85%	[46]
e-CNT/ACF	MO	25 mg/L	1 h 去除率 90%	[48]
BTO NFs	RhB	7.5 mg/L	75 min 去除率 99%	[49]
TiO ₂ /CM	MB	200 mg/L	12 h 去除率 99.9%	[1]
CNTs-C/PTFE	TCS	50 mg/L	1 h 去除率 98%	[56]
Cu-rGO-PC	DCF	20 mg/L	1 h 去除率 100%	[57]

TC 为四环素, OTC 为土霉素, SMX 为磺胺甲噁唑.

5 电催化降解污水机理及探究方法

5.1 电催化降解污水

5.1.1 直接氧化和间接氧化

电催化降解污水一般分为直接氧化和间接氧化(图 17). 直接氧化是通过电极上直接发生电化学燃烧和电化学反应使有机物被降解为无机物或其他小分子物质, 溶液中的 H₂O 或 OH⁻ 等会在电极表面形成 $\bullet\text{OH}$, 羟基自

由基和电极发生物理吸附或进入金属氧化物电极的晶格中生成化学吸附的“活性氧”^[59]；间接氧化是通过阳极在电化学氧化过程中产生强氧化活性物质作为中间体，如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 O_3 、 $\text{Cl}\cdot$ 等，由中间体和有机物反应降解有机物^[60]。其中 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的氧化电位，能与大多数污染物进行反应，由于 $\cdot\text{OH}$ 可以快速生成 H_2O_2 ，所以间接氧化反应的发生位置仅位于阳极和溶液相互接触的极薄的交界处。

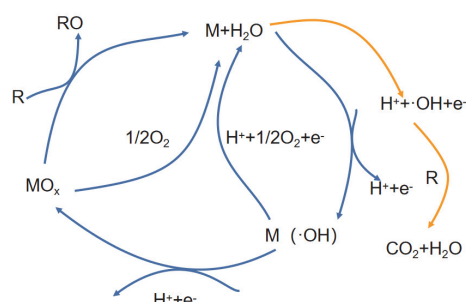
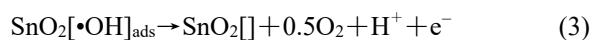
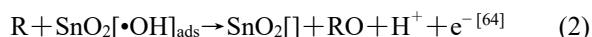
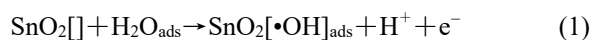


图 17 电化学氧化机理示意图(直接氧化: 蓝色, 间接氧化: 黄色)^[61-62]

Figure 17 Schematic diagram of electrochemical oxidation mechanism (Direct oxidation: blue, indirect oxidation: yellow)^[61-62]

Shi 等^[63]阐述了在 $\text{SnO}_2\text{-Sb/ACFs}$ 膜上发生的间接氧化过程原理, 式中 $\text{SnO}_2[\cdot]$ 为阳极的电活性位点, R 为有机物, RO 为有机氧化物,



根据式(1)~(3)可以看出, SnO_2 仅为羟基自由基的物理吸附提供活性位点, 并不参与氧化过程, 吸附的羟基自由基起到促进氧化的作用。产生羟基的必要条件之一是阳极具有高析氧电位, 裴姝钊等^[50]制备的亚氧化钛膜电极(TiSO-ME)的析氧电位为 2.5 V(和标准氢电位相比), 同条件下石墨的析氧电位为 1.5 V; 并且 TiSO-ME 和石墨的欧姆内阻几乎相同, 说明 TiSO-ME 和石墨一样具有良好的导电性, TiSO-ME 的高析氧电位和良好的导电性都有助于 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 为降解污水提供了有利条件。碳纳米纤维膜电催化降解污水中的有机物一般以间接氧化为主, Shi 等^[45]通过测量碳膜的 CV 曲线发现其上并未出现明显峰, 说明氧化过程中未出现直接氧化, 即污水降解主要依赖于间接氧化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 。

5.1.2 电极效应

在电化学高级氧化过程中, 电极通电后在电极表面会产生一些新的电极效应, 如焦耳热(IJH)效应、双电层(EDL)效应等, 这些由于电流通过电极所带来的温度、反应性物质浓度等变化都会对自由基的生成或扩散造成影响, 从而影响电化学氧化的过程和效果。

IJH 效应在 $\cdot\text{OH}$ 介导的低温氧化中可以改变其反应速率和传质过程, 检测 IJH 效应对于电极附近和主体溶液的温度影响可以通过红外成像仪和热电偶, 实验表明^[65], 由这两种方法测得的电极附近和溶液主体的温度均升高, 且电极温度远高于溶液主体温度(图 18), 由于 $\cdot\text{OH}$ 主要存在于电极和溶液之间的极薄的交界面上, 所以当电流密度达到可以促使 IJH 效应发生时, 就会对 $\cdot\text{OH}$ 和污染物的反应产生影响。IJH 效应导致的电极附近温度升高使 $\cdot\text{OH}$ 可以扩散到离阳极更远的地方, 增加了反应层的厚度, 使污染物可与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应的区域增大; 并且温度的升高也会导致污染物降解的伪一级反应速率常数增大, 这都是 IJH 效应对于电催化降解污染物带来的正面影响^[66]。

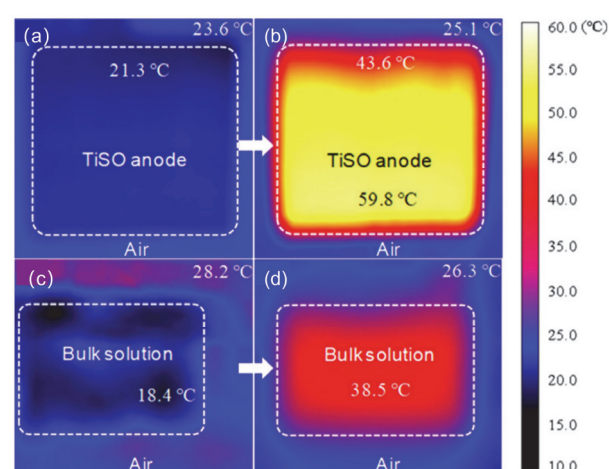


图 18 电极表面电解 120 min 前(a)、后(b)和主体溶液电解 120 min 前(c)、后(d)的热成像图^[65]

Figure 18 Thermal imaging image of electrode surface before (a) and after 120 min (b) of electrolysis and thermal imaging image of the bulk solution before (c) and after 120 min (d) of electrolysis^[65]

阳极通电过程中会在阳极附近产生 EDL, 在通常的电化学氧化中一般采用直流电流(DC), 由于 EDL 的存在, DC 不间断地通电会吸引溶液中的无机阴离子靠近, 并且由于污染物被扩散过程限制, EDL 内的反应性物质逐渐减少, 不利于降解; 而采用脉冲电流(PC)一方面可以在通电期间对 $\cdot\text{OH}$ 进行补充, 又可以在静止期间满足反应性物质向阳极扩散, 非反应性物质远离; 另一方面在通电的瞬间由于电流的突然增大, 可能会促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[67]。上述研究表明, 采用 PC 进行电化学氧化, 其降解速率和降解效果都优于直接电化学氧化。

5.2 电催化过程中自由基检测方法

检验间接氧化过程中起主要作用的自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 O_3 、 $^1\text{O}_2$ 等, 通常通过淬灭法和探针法。淬灭法主要通过加入淬灭剂对某种自由基反应途径进行阻断, 从而判断反应过程中起主要作用的为哪一种自由基。但是由于淬灭法大多无法保证投入使用的自由基淬灭剂只能针对某一单一自由基, 不改变反应机理, 即不与其他自由

或其他物质发生反应, 故近年提出使用探针法进一步探索间接氧化过程中发挥主要作用的自由基. 探针法通过向反应体系中加入极微量药剂来测算反应过程中产生的自由基量, 由于探针法加入药剂量为 $\mu\text{g/L}$, 对反应过程不会有影响, 为确定电催化氧化反应中起主要作用自由基提供了一种更加有效可行的方式^[68].

5.2.1 淬灭法

淬灭法是通过向溶液中加入高浓度淬灭剂, 淬灭目标活性物种后, 比较去除有机物的变化, 以此来定量评估目标自由基对于污染物去除的贡献. 不同的自由基对应不同的淬灭剂, 假定这种淬灭剂仅和目标自由基反应^[69]. 通常通过对在反应时间内检测加入淬灭剂和未加淬灭剂时的有机物去除率进行对比, 说明目标自由基的贡献, 一般建立 C/C_0-t 曲线图加以说明.

Liu 等^[70]为了验证 $\text{Sb-SnO}_2/\text{CM}$ 的电催化氧化机理, 在电解液中加入叔丁醇(TBA)用作 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂, 苯醌(BQ)用作 $\cdot\text{O}_2^-$ 淬灭剂, 添加 TBA 后 $\text{Sb-SnO}_2/\text{CM}$ 的四环素去除率降低了 24.7%, 而添加 BQ 仅略微降低了 3%, 由此可以说明羟基自由基在氧化过程中起到重要作用, 在阻止 $\cdot\text{OH}$ 生成后, 仍然有部分四环素被降解, 表明发生了直接氧化, 因而 TC 的高降解率归因于直接氧化和间接氧化的共同作用. 如图 19 所示, 在 FeOOH/CF 为电极的电芬顿降解磺胺嘧啶(SMR)系统加入 TBA、氯仿、组氨酸分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂, 检测加入淬灭剂后的 SMR 去除率, 通过和未加入淬灭剂的溶液进行对比, 确定 $\cdot\text{OH}$ 自由基为主要贡献自由基, $\cdot\text{O}_2^-$ 有轻微贡献, 加入组氨酸后和未加时的降解率几乎相同, 因此认为 $^1\text{O}_2$ 对于降解 SMR 无贡献^[71].

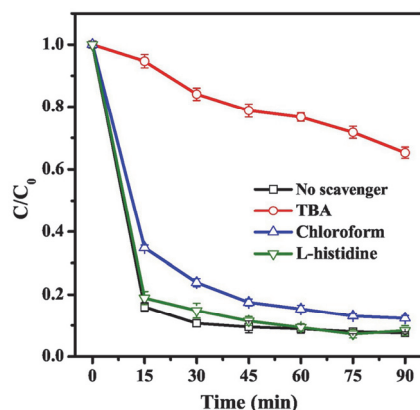


图 19 电 fenton 系统中的自由基清除测试^[71]

Figure 19 Free radical scavenging test in electric fenton system^[71]

5.2.2 探针法

探针法是通过向溶液中加入微量的探针药剂来评估自由基暴露量的一种方法. 相比于淬灭法需要向溶液中投加过量的淬灭剂, 探针法投加的药剂极少量, 因此探针法加入探针分子后对污染物的最终降解效果并不会产生太大影响. 对于计算自由基的暴露量通常使用如下公式^[68]:

$$\ln([P_0]/[P]) = k_{R_1} \int [R_1] dt + k_{R_2} \int [R_2] dt + k_{R_3} \int [R_3] dt + k_{ad} \quad (4)$$

$[P]$ 为有机物浓度, $[P_0]$ 为有机物初始浓度, k_{R_i} 为有机物和第 i 种自由基的二阶反应速率常数, R_i 为第 i 种自由基, k_{ad} 为吸附速率常数, t 为时间, $\int [R_i] dt$ 为 t 时间内第 i 种自由基的暴露量.

由于在时间 t 内第 i 种自由基的浓度难以测得, 所以通常向溶液中加入不同的探针分子, 测定时间 t 内溶液中探针分子的浓度, 联立多个方程组对于不同的自由基暴露量进行计算.

自由基暴露量与该自由基和反应速率常数的乘积为该自由基的贡献.

Gao 等^[72]使用阿特拉津(ATZ)、扑米酮(PMD)作为探针, 检测 15 min 内过氧单硫酸盐(PMS)、ATZ、PMD 在溶液中的浓度(图 20a), 通过联立公式(5)、(6)求得 PMS、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的暴露量(图 20b).

$$-\ln[\text{ATZ}]/[\text{ATZ}]_0 = k_{\text{PMS,ATZ}} [\text{PMS}] dt + k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{ATZ}} [\text{SO}_4^{\cdot-}] dt + k_{\cdot\text{OH,ATZ}} [\cdot\text{OH}] dt \quad (5)$$

$$-\ln[\text{PMD}]/[\text{PMD}]_0 = k_{\text{PMS,PMD}} [\text{PMS}] dt + k_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{PMD}} [\text{SO}_4^{\cdot-}] dt + k_{\cdot\text{OH,PMD}} [\cdot\text{OH}] dt \quad (6)$$

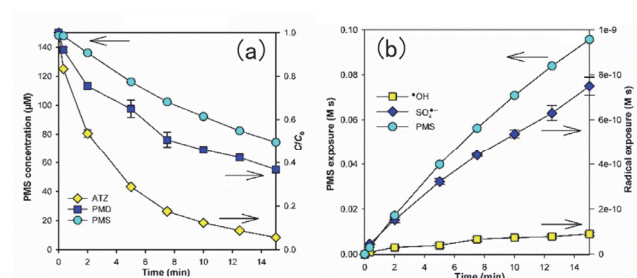


图 20 PMS、ATZ、PMD 在合成溶液中的消耗(a)及 PMS、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的暴露量(b)^[72]

Figure 20 Consumption of PMS, ATZ, PMD in synthetic solution (a) and PMS, $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ exposure (b)^[72]

6 总结与展望

使用碳膜电催化降解污染物已经取得较好的效果, 通过在碳膜中加入不同的金属、金属氧化物、有机骨架等可以对实现单一碳膜的性能优化, 优化后的碳膜具有更高的导电性、更大的比表面积、更长的使用寿命、更强的稳定性和更好的降解效果, 达到降解产物无害化、降解过程清洁化和使用材料可循环的效果, 碳膜对于废水中的抗生素、染料分子、氯酚类有机物、尿素等有机物的有效降解已经被实验验证. 提高碳膜电催化降解污水中有机物的效果宏观上是通过改变电极结构实现, 从机理上是增加参与反应的自由基, 因此对于电化学氧化的机理研究也很重要. 电化学氧化主要是通过溶液中的自由基氧化污染物, 电极材料、电极效应、溶液的 pH、温度等都会对自由基的生成产生影响, 对于确定主要降解污染物的自由基可以通过淬灭法、探针法等方法, 但是这两种方法的使用存在争议, 对于机理的研究还有待

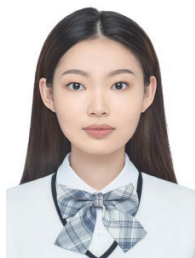
完善.

目前碳膜在其应用方面已经发展的较为完善,除了用于电催化,还被应用于光催化、气体分离、燃料电池、碳捕集等方面,但是在制备碳膜时普遍需要高温对其进行碳化,为了降低能耗和实现可持续发展,未来还需要寻找更温和的技术;碳膜在实验室阶段虽然已经可以降解高浓度的有机废水,但是实际应用较少,在实际应用中还需要考虑是否能避免废水中的其他离子沉积或与有机物竞争自由基对电催化过程产生的干扰;对于电催化降解有机物的机理中检测自由基的方法目前仍存在争议,未来还需要对其机理进行更深一步的探究.

致谢

感谢国家环境与能源国际科技合作基地的支持.

作者简介



张慧颖, 于 2022 年获得青岛科技大学学士学位, 2022 年至今在于淑艳老师的指导下攻读硕士学位. 研究兴趣是探究静电纺丝电催化高效碳纤维微滤膜研制及其降解废水性能.



于淑艳讲师, 硕士生导师. 于 2013 年获得山东大学双学士学位, 2018 年获得新加坡南洋理工大学博士学位, 2020 年获得清华大学博士后, 现为北京科技大学讲师. 研究兴趣是探究静电纺丝电催化高效碳纤维微滤膜研制及其降解废水性能.



李从举教授, 博士生导师. 于 2004 年获得中国科学院化学研究所博士学位, 现任北京科技大学教授. 2017 年获得国家“万人计划”科技创新领军人才称号. 研究重点是环境纳米材料与技术.

References

- [1] Qaseem, S.; Dlaminiabe, D. S.; Zikalala, S. A.; Teshaab, J. M.; Hunsaine, M. D.; Wang, C. H.; Jiang, Y. M.; Wei, X.; Vilakati, J. D.; Li, J. X. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *603*, 125270.
- [2] Tan, Y. X.; Wen, Q. X.; Li, M.; Yang, B. X.; Tang, Y. C.; Li, A.; Chen, Z. Q. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *303*, 122227.
- [3] Xu, L.; Sun, Y. K.; Du, L. S.; Zhang, J. J. *Desalination* **2014**, *352*, 58.
- [4] Qi, Y. F.; Zhou, X. Y.; Li, Z. J.; Yin, R. L.; Qin, J. H.; Li, H. S.; Guo, W. Q.; Li, A. J.; Qiu, R. L. *Catalysts* **2022**, *12*, 1327.
- [5] Kimura, K.; Yamakawa, M.; Hafuka, A. *Chemosphere* **2021**, *277*, 130244.
- [6] Ma, X.-Y.; Sun, Z.-R. *Modern Chemical Industry* **2018**, *38*, 42 (in Chinese). (麻晓越, 孙治荣, 现代化工, **2018**, *38*, 42.)
- [7] Zhou, Y.-J.; Ji, Q.-H.; Hu, Z.-C.; Qu, J.-H. *Journal of Civil and Environmental Engineering* **2022**, *44*, 104 (in Chinese). (周雨娟, 吉庆华, 胡承志, 曲久辉, 土木与环境工程学报, **2022**, *44*, 104.)
- [8] Li, Y. L.; Jia, B. M.; Fan, Y. Z.; Zhu, K. L.; Li, G. Q.; Su, C. Y. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702048.
- [9] Barbari, K.; Delimi, R.; Benredjem, Z.; Saaidia, S.; Djemel, A.; Chouchane, T.; Oturan, N.; Oturan, M. A. *Chemosphere* **2018**, *203*, 1.
- [10] Zhu, J. H.; Zhang, Q.; Zhao, Y. J.; Zhang, R. Y.; Liu, L. F.; Yu, J. Y. *Carbon* **2022**, *202*, 13.
- [11] Xie, W. H.; Shi, Y. L.; Wang, Y. X.; Zheng, Y. L.; Liu, H.; Hu, Q.; Wei, S. Y.; Gu, H. B.; Guo, Z. H. *Chem. Eng. J.* **2020**, *405*, 126585.
- [12] Chen, Y. Y.; Li, F. L.; Dong, X. C.; Guo, D.; Huang, Y. X.; Li, S. P. *J. Alloys Compd.* **2021**, *869*, 159258.
- [13] Huang, G.; Chen, Y.-Z.; Jiang, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113 (in Chinese). (黄刚, 陈玉贞, 江海龙. 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [14] Hu, F.-P.; Zhu, J.-H.; Zhan, P.; Wang, X.-Y.; Long, L.-L.; Xu, L.; Xu, G.-P. *Modern Chemical Industry* **2021**, *41*, 19 (in Chinese). (胡锋平, 朱建华, 占鹏, 王晓英, 龙兰兰, 许莉, 许高平, 现代化工, **2021**, *41*, 19.)
- [15] Yadava, D.; Aminib, M.; Ehrmann, A. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138*, 109963.
- [16] Anton, F. *US 1975504A*, **1934**.
- [17] Qin, L. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 457.
- [18] Feng, L.; Yang, Z. L.; Zhai, J.; Song, Y. L.; Liu, B. Q.; Ma, Y. M.; Yang, Z. Z.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4217.
- [19] Maldonado, S.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4707.
- [20] Dou, S.; Li, X.; Tao, L.; Huo, J.; Wang, S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9727.
- [21] Ding, Q.; Liu, M.; Miao, Y.; Huang, Y.; Liu, T. *Electrochim. Acta* **2015**, *159*, 1.
- [22] Wang, Y.; Zhao, M.; Hou, C.; Chen, W.; Li, S.; Ren, R.; Li, Z. *Chem. Eng. J.* **2021**, *414*, 128940.
- [23] Li, K.-H.; Cai, J.-W.; Zhang, Z.-H.; Tao, J.-T.; Wu, J.-L.; Zeng, S.-Y.-Y.; Wu, S.-P. *J. Funct. Mater.* **2021**, *52*, 8 (in Chinese). (李亢悔, 蔡佳伟, 张自航, 陶江涛, 吴加龙, 曾诗喻瑶, 吴述平, 功能材料, **2021**, *52*, 8.)
- [24] Xue, C.; Hu, Y.-Y.; Huang, Z.-M. *Polym. Bull.* **2009**, *6*, 10 (in Chinese). (薛聪, 胡影影, 黄争鸣, 高分子通报, **2009**, *6*, 10.)
- [25] Li, Q.; Li, X.-X.; Xie, F.-F.; Zhou, W.-L.; Chen, K.-Y.; Liu, Y.-Q. *J. Text. Res.* **2022**, *43*, 178 (in Chinese). (李琴, 李兴兴, 解芳芳, 周文龙, 陈恺宜, 刘宇清, 纺织学报, **2022**, *43*, 178.)
- [26] Wei, X.-Y.; Zhang, W.-J.; Chen, L.-W.; Liu, C.-Z.; Lin, Q.-F.; Jiang, Y.-M.; Wang, X.-J. *Mater. Rev.* **2022**, *36*, 51 (in Chinese). (卫新宇, 张文瑾, 陈龙威, 刘成周, 林启富, 江贻满, 王晓洁, 材料导报, **2022**, *36*, 51.)
- [27] Chen, H.; Ren, L.-L.; He, J.-Y.; Yao, Y.-X.; Ma, X. *Modern Chemical Industry* **2022**, *42*, 82 (in Chinese). (陈慧, 任玲玲, 贺建芸, 姚雅萱, 马旭, 现代化工, **2022**, *42*, 82.)
- [28] Song, Y.-L.; Zhao, F.; Li, Z.-Z.; Huang, H.-J. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **2021**, *40*, 2770 (in Chinese). (宋一龙, 赵芳, 李志尊, 黄红军, 硅酸盐通报, **2021**, *40*, 2770.)
- [29] Huang, Z.-B.; Gao, D.-S.; Li, Z.-H.; Lei, G.-T.; Zhou, J. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1007 (in Chinese). (黄再波, 高德淑, 李朝晖, 雷钢铁, 周姬, 化学学报, **2007**, *65*, 1007.)
- [30] Liu, Y. *Ph.D. Dissertation*, Donghua University, Shanghai, **2008** (in Chinese). (刘雍, 博士论文, 东华大学, 上海, **2008**.)
- [31] Hu, P.-R.; Wang, H.-Z.; Li, Y.-G.; Zhang, Q.-H. *Bull. Chin. Ceram.*

- Soc.* **2012**, *31*, 6 (in Chinese). (胡沛然, 王宏志, 李耀刚, 张青红, 硅酸盐通报, **2012**, *31*, 6.)
- [32] Shi, C.-D.; Yu, S.-Y.; Li, C.-J. *Fine Chemicals* **2020**, *37*, 9 (in Chinese). (施成东, 于淑艳, 李从举, 精细化工, **2020**, *37*, 9.)
- [33] Sultanov, F.; Daulbayev, C.; Bakbolat, B.; Daulbayev, O.; Bigaj, M.; Mansurov, Z.; Kuterbekov, K.; Bekmyrza, K. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *737*, 136821.
- [34] Qiao, H.; Yang, X.; Wei, J.-Z. *Technology & Market*. **2010**, *6*, 13 (in Chinese). (肖金凤, 杨笑, 魏金柱, 技术与市场, **2010**, *6*, 13.)
- [35] Geus, J. W.; Van Dillen, A. J.; Hoogenraad, M. S. *MRS Online Proceedings Library* **1994**, 368, 87.
- [36] Xiao, J.-L. *M.S. Thesis*, Chongqing University, Chongqing, **2002** (in Chinese). (肖金龙, 硕士论文, 重庆大学, 重庆, **2002**.)
- [37] Maphutha, S.; Moothi, K.; Meyyappan, M.; Lyuke, S. E. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1509.
- [38] Chen, Z.-X.; Zheng, B.-Y.; Li, X.-X.; Fu, M.-L.; Xie, S.-G.; Deng, C.; Hu, Y.-H. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2010**, *29*, 94 (in Chinese). (陈彰旭, 郑炳云, 李先学, 傅明连, 谢署光, 邓超, 胡衍华, 化工进展, **2010**, *29*, 94.)
- [39] Wu, X.-H.; Hong, X.-T.; Nan, J.-M.; Li, L.-S.; Chen, H.-Y. *Mater. Rev.* **2012**, *26*, 61 (in Chinese). (吴小辉, 洪孝挺, 南俊民, 李来胜, 陈红雨, 材料导报, **2012**, *26*, 61.)
- [40] Ma, M.-J.; Zhang, A.-Y. *J. Henan Polytech. Univ., Nat. Sci.* **2008**, *27*, 696 (in Chinese). (马名杰, 张爱芸, 河南理工大学学报: 自然科学版, **2008**, *27*, 696.)
- [41] Cai, B.; Hu, Y.; Du, B.-J.; Li, J.-J. *Mater. Rev.* **2010**, *24*, 107 (in Chinese). (蔡彬, 胡炜, 杜宝吉, 李健江, 材料导报, **2010**, *24*, 107.)
- [42] Feng, L.; Li, S. H.; Li, H. J.; Zhai, J.; Song, Y. L.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1221.
- [43] Gao, L.-H.; Shi, Y.-L.; Li, W.-H.; Liu, J.-M.; Cai, Y.-Q. *Environ. Chem.* **2013**, *32*, 15 (in Chinese). (高立红, 史亚利, 厉文辉, 刘杰民, 蔡亚岐, 环境化学, **2013**, *32*, 15.)
- [44] Man, S. S.; Ge, X. T.; Xu, K.; Yang, H. F.; Bao, H. B.; Sun, Q.; He, M.; Xie, Y. T.; Li, A. Q.; Mo, Z. H.; Yang, W. J.; Li, X. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *280*, 119816.
- [45] Shi, C. D.; Yu, S. Y.; Wang, L.; Zhang, X. L.; Lin, X. Q.; Li, C. J. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2021**, *9*, 106540.
- [46] Yu, S.; Gao, Y.; Kjan, R.; Liang, P.; Zhang, X.; Huang, X. J. *Membr. Sci.* **2020**, *614*, 118368.
- [47] Zhang, L.-S.; Jiang, L.-L. *Environ. Prot. Chem. Ind.* **2000**, *20*, 5 (in Chinese). (张林生, 蒋岚岚, 化工环保, **2000**, *20*, 5.)
- [48] Sun, Y. Y.; Wang, G.; Dong, Q.; Qian, B. Q.; Meng, Y. L.; Qiu, J. S. *Chem. Eng. J.* **2014**, *253*, 73.
- [49] Liu, D. M.; Jin, C. C.; Shan, F. K.; He, J. J.; Wang, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *9*, 17443.
- [50] Pei, S.-Z.; Zhu, L.; Zhang, Z.-M.; Teng, J.; Liu, X.-F.; You, S.-J. *Acta Sci. Circumstantiae* **2020**, *40*, 3658 (in Chinese). (裴姝钊, 朱琳, 张梓萌, 滕洁, 刘雪峰, 尤世界, 环境科学学报, **2020**, *40*, 3658.)
- [51] Xiang, Q.; Xie, S.-Y.; Zhang, J.-L.; Yu, L.-J.; Shen, H.-Y.; Hu, M.-Q.; Dong, X.-Y. *Ind. Water Treat.* **2017**, *37*, 5 (in Chinese). (项奇, 谢晟瑜, 张佳丽, 俞林佳, 沈昊宇, 胡美琴, 董新艳, 工业水处理, **2017**, *37*, 5.)
- [52] Vieno, N.; Sillanpää, M. *Environ. Int.* **2014**, *69*, 28.
- [53] Zhou, X. Y.; Guo, J.; Zhang, W.; Zhou, P.; Deng, J. J.; Lin, K. F. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 273, 27.
- [54] Naidoo, V.; Swan, G. E. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* **2009**, *149*, 269.
- [55] Kojima, S.; Bohner, A.; Von Wirén, N. *J. Membr. Biol.* **2006**, *212*, 83.
- [56] Qu, C.; Ren, N.; Zhang, S. J.; Li, Y. G.; Meng, S. J.; Li, X. H.; Wang, S. S.; Liang, D. W.; Li, A. R. *Chemosphere* **2021**, *272*, 129453.
- [57] Kumar, A.; Omar, R. A.; Verma, N. *Chemosphere* **2020**, *248*, 126030.
- [58] Alajami, M.; Yassin, M. A.; Ghouri, Z. K.; Al-Meer, S.; Barakat, N. A. M. *Int. J. Hydrogen. Energy*. **2018**, *43*, 5561.
- [59] Martinez-Huitle, C. A.; Ferro, S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1324.
- [60] Feng, Y.-J.; Cui, Y.-H.; Sun, L.-X.; Liu, J.-F.; Cai, W.-M. *Journal of Harbin Institute of Technology* **2004**, *36*, 450 (in Chinese). (冯玉杰, 崔玉虹, 孙丽欣, 刘峻峰, 蔡伟民, 哈尔滨工业大学学报, **2004**, *36*, 450.)
- [61] Comminellis, C. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1857.
- [62] Singh, S.; Lo, S. L.; Srivastava, V. C.; Hiwarkar, A. D. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2911.
- [63] Shi, C. D.; Yu, S. Y.; Li, C. J. *Chem. Eng. J.* **2022**, *441*, 136052.
- [64] Chen, Y.; Hong, L.; Xue, H. M.; Han, W. Q.; Wang, L. J.; Sun, X. Y.; Li, J. S. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648*, 119.
- [65] Pei, S.; Shen, C.; Zhang, C.; Ren, N.; You, S. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 4406.
- [66] Pei, S. Z.; Teng, J.; Ren, N. Q.; You, S. J. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 4573.
- [67] Pei, S. Z.; You, S. J.; Zhang, J. N. *ACS EST. Eng.* **2021**, *1*, 1502.
- [68] Guo, Y.; Long, J. F.; Huang, J.; Yu, G.; Wang, Y. J. *Water Res.* **2022**, *215*, 118275.
- [69] Lu, C.-L.; Chang, H.; Sun, F.-H. *J. Environ. Eng. Technol.* **2022**, *12*, 70 (in Chinese). (卢成龙, 常红, 孙福红, 环境工程技术学报, **2022**, *12*, 70.)
- [70] Liu, Z. M.; Zhu, M. F.; Zhao, L.; Deng, C.; Ma, J.; Wang, Z.; Liu, H. B.; Wang, H. *Chem. Eng. J.* **2017**, *314*, 59.
- [71] Lv, F. J.; Zhao, X. Y.; Pan, S. L.; Cao, W. X.; Zuo, X. J.; Li, Y. J. *Water Process Eng.* **2022**, *48*, 102883.
- [72] Gao, L. W.; Guo, Y.; Huang, J.; Wang, B.; Deng, S. B.; Yu, G.; Wang, Y. J. *Chem. Eng. J.* **2022**, *441*, 135970.

(Cheng, B.)