



碳基材料电芬顿降解污染物的研究进展

沈意, 杨靖依, 朱超, 许俊杰, 宋爽*

浙江工业大学环境学院, 杭州 310032

*通讯作者, E-mail: ss@zjut.edu.cn

收稿日期: 2021-06-23; 接受日期: 2021-08-30; 网络版发表日期: 2021-09-29

国家自然科学基金(编号: 22006131, 22076168)、浙江省自然科学基金(编号: LQ20B070010)、中国博士后科学基金(编号: 2020T130598, 2019M662106)和浙江省“万人计划”领军人才项目(编号: 2018R52013)资助

摘要 电芬顿法是处理水中有机污染物的简便有效方法之一。碳材料是阴极电化学过程中二电子还原 O_2 原位生成 H_2O_2 的有效电极, 在电芬顿催化剂作用下, H_2O_2 可进一步分解产生强氧化性羟基自由基以快速矿化有机污染物。本综述基于碳基电极主要电芬顿过程的分析, 从强化 O_2 传质和Fenton反应两个方面系统论述各类碳基电极材料的改性方法, 并进一步论述碳基电极电芬顿去除有机污染物的应用及经济成本分析。基于此, 提出目前碳基电极材料的发展趋势及其在电芬顿控制污染物领域的未来研究方向。

关键词 碳基材料, 电芬顿, 传质, 反应, 污染控制

1 引言

随着全球环境污染的加剧, 特别是各行业废水排放的增多, 采用电化学高级氧化技术处理废水受到了广泛关注^[1~4]。在各电化学技术中, 电芬顿(EF)被认为是最有前途的工艺之一^[5,6]。与传统芬顿工艺不同, 电芬顿在反应器阴极原位电催化生成过氧化氢(H_2O_2), 并通过芬顿反应产生羟基自由基($\cdot OH$)。由于 $\cdot OH$ 的标准氧化还原电位($E^0=2.8$ V/SHE)仅次于氟($E^0=3.05$ V/SHE)^[7], 对有机污染物的矿化效率高达80%~100%^[8~11]; 同时, Fe^{2+} 在整个反应体系中可循环再生, 几乎不产生铁泥, 可大大减少二次污染。电芬顿法因具有反应设备简单、易于控制、无二次污染、降解效率高以及原位产生 H_2O_2 从而避免试剂储存运输等优点而具有广阔的应用前景^[12,13]。碳材料是阴极电芬顿过程中生成 H_2O_2

的有效电极^[6,14~17], 已在电芬顿催化降解水体和气体中污染物方面拥有较多研究^[18~21]。本综述主要概述了碳基材料电芬顿原理、主要过程和碳基电极分类, 并基于电芬顿过程的传质、反应和协同作用三个方面阐述如何对碳基电极进行改性以提升其电芬顿效率, 重点论述了碳基电极在电芬顿工艺中去除有机污染物的应用和经济成本分析, 并就该领域的发展提出了展望。

2 碳基材料电芬顿主要过程

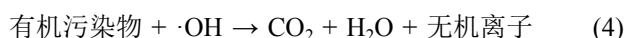
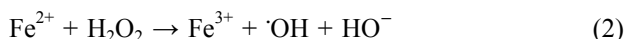
选择阴极作为电芬顿过程的工作电极, 合适的阴极材料是关键。较之其他电极, 碳基电极具有清洁、廉价、催化活性高等优势。其中, H_2O_2 的生成取决于 O_2 的扩散速率和双电子氧还原反应(ORR)的选择性, 这主要受碳基电极物化性质影响。

引用格式: Shen Y, Yang J, Zhu C, Xu J, Song S. Research progress of carbon-based materials for electro-Fenton degradation of pollutants. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 452–464, doi: 10.1360/SSC-2021-0149

双电子ORR过程所需的电势($E^0 = -0.67$ V/SHE)小于四电子ORR($E^0 = -1.23$ V/SHE), 因为产生 H_2O_2 的双电子途径仅需打破氧分子的 π 键而保留 σ 键^[22], 而产生 H_2O 分子的四电子途径则需打破氧分子的强 $\text{O}=\text{O}$ 双键^[23]. 其中, 双电子ORR反应反应路径如下:



生成的 H_2O_2 和溶液中的 Fe^{2+} 发生芬顿反应, 产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 其与有机污染物发生反应, 进一步将其矿化. 产生的 Fe^{3+} 进一步通过阴极还原再生 Fe^{2+} , 电芬顿过程如图1所示^[24].



由上可知, 电芬顿过程涉及三个主要步骤: (1) O_2 在阴极表面通过双电子氧还原反应(ORR)原位生成 H_2O_2 ; (2) Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应有效生成 $\cdot\text{OH}$; (3) 阴极表面再生 Fe^{2+} . 其中, 高效并选择性地产生 H_2O_2 尤为重要, 能促进 $\cdot\text{OH}$ 形成从而有效降解有机污染物. O_2 传质、阴极反应界面上的电子传递以及催化剂的选择性是实现高效电生 H_2O_2 的三个重要因素^[25]. 针对电芬顿的限速步骤, 即 O_2 传质和对产生 H_2O_2 的选择性, 可对碳材料进行改性从而进一步提高阴极的 O_2 传质效率和电催化活性.

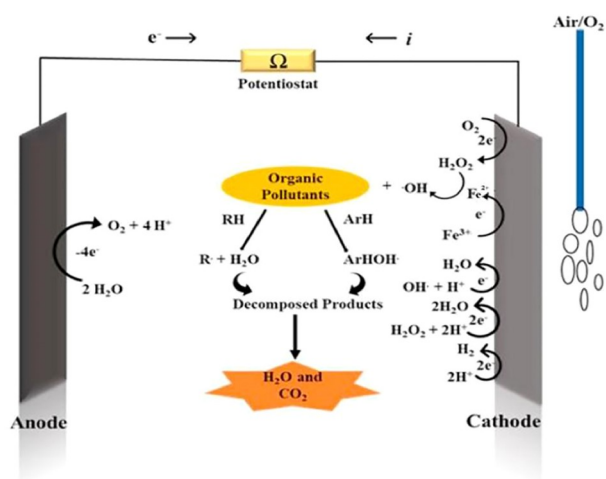


图1 有机污染物矿化为 CO_2 和 H_2O 的电芬顿反应示意图^[6] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic of EF reaction for the mineralization of organic pollutants towards CO_2 and H_2O [6] (color online).

3 碳基电极材料分类

传统的电芬顿碳材料电极可分为石墨电极^[26]、三维多孔电极^[23,27,28](石墨毡、碳纤维、网状玻璃碳等)以及碳-聚四氟乙烯气体扩散电极等^[20,29], 如图2所示^[30]. 石墨电极具有良好的导电性和化学/机械稳定性, 但因石墨阴极具有 O_2 液相传质缓慢和电生 H_2O_2 效果不佳等缺点逐渐被淘汰^[31,32]. 相比石墨电极, 三维多孔电极通常在作为电芬顿阴极生成 H_2O_2 以及再生 Fe^{2+} 方面更有效, 并且其三维结构对于抵消二维电极电化过程中中空时产率和低空间速率的限制非常有效^[1,33]. 其中, 碳毡(CF)电极的高比表面积有利于快速生成/再生芬顿试剂的两种组分(H_2O_2 和 Fe^{2+}), 再通过芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$, 且没有明显的 H_2O_2 积累^[34]. 碳纤维(ACF)作为一种典型的三维碳材料, 其较高的吸附容量、较好的导电性和较强的机械性, 使其成为稳定电极并产生相对较大的 H_2O_2 积累^[35]. 网状玻璃碳, 作为一种微孔玻璃碳材料, 具有低密度、高热膨胀性、良好导电率和刚性结构等特点, 也有利于 H_2O_2 的产生. 此外, 气体扩散电极(GDEs)由于其高 H_2O_2 产率, 被证明是矿化不同有机污染物最有效的电芬顿阴极之一^[36], 其多孔结构有利于固体、液体和气体三相的有效接触^[37], 促进 O_2 快速还原和 H_2O_2 大量积累.

4 碳基电极材料改性方法

针对碳基电极材料进行电芬顿的过程, 主要从强化传质、强化均相反应和强化非均相反应(协同作用)三个方面阐述如何对碳基电极进行改性从而提升其电芬顿效率, 如图3所示.

4.1 碳基材料强化传质方法

在电芬顿反应中, 双电子ORR发生的前提在于 O_2 溶解于电解质形成溶解氧. 通常情况下, 电化学反应进行时, 随着外加电位的增加, 电子转移速率提高. 但当电极极化到一定程度时, 由于 O_2 在常温常压下的溶解度较低($\sim 8 \text{ mg L}^{-1}$), 将受 O_2 传质影响, 从而导致双电子ORR动力学缓慢^[38]. 因此, 强化 O_2 传质对加速电芬顿反应及其重要.

碳基材料中, 采用GDEs是目前应用最广泛的提高ORR过程 O_2 传质效率的策略. GDEs允许 O_2 从外部直

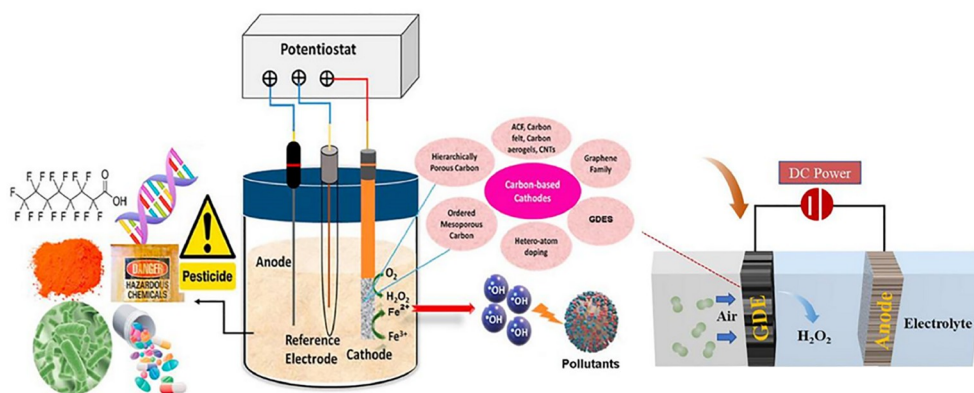


图2 碳基电极材料的分类^[6,30] (网络版彩图)

Figure 2 Classification of carbonaceous electrode materials ^[6,30] (color online).

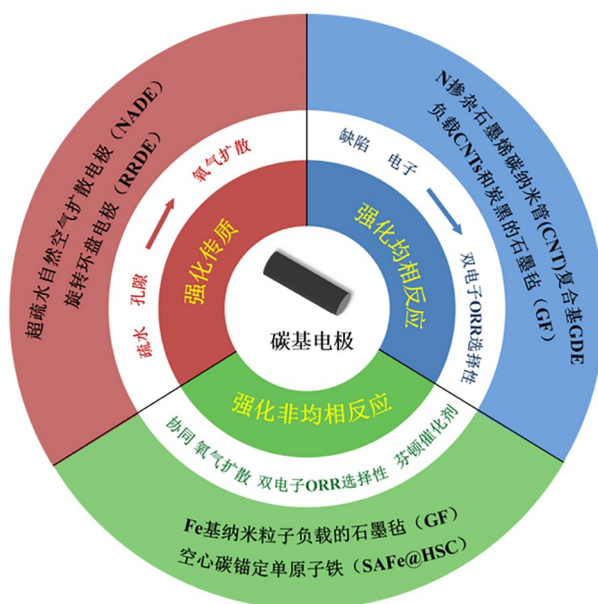


图3 基于电芬顿反应的碳基电极改性(网络版彩图)

Figure 3 Modifications of carbonaceous electrode for EF (color online).

接供应至阴极表面, 而无需先在电解液中溶解, 从而促进电生 H_2O_2 效率^[39]. 常规GDEs由炭黑(CB)和聚四氟乙烯(PTEE)组成, PTEE作为黏结剂和疏水剂, 赋予电极疏水特性. GDEs疏水且多孔的结构有利于提高 O_2 传质效率, 从而加速 O_2 还原反应. Zhang等^[38]制备了一种超疏水自然空气扩散电极(NADE), NADE允许 O_2 自然扩散到反应界面, 不需泵送 O_2 /空气以克服气体扩散层阻力, 从而有效提升 H_2O_2 生成速率($101.67 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)和 O_2 利用率(44.5%~64.9%). 与常规GDE相比, O_2 在该电

极中的扩散系数提高了5.7倍. 如图4所示, 在相同条件下, 疏水侧与大气连接的NADE系统表现出最高的电流和最佳的电生 H_2O_2 性能. 除GDEs及其衍生电极之外, Yu等^[40]提出了一种旋转环盘电极(RRDE), 以特殊的方式向系统提供 O_2 , 从而促进电极表面和电解质之间更好的传质. 随着转速的增加, 电极与 O_2 的接触面积增加, 从而提高 H_2O_2 产量.

4.2 碳基材料强化反应方法

4.2.1 均相反应

根据催化剂的物理性质, 电芬顿反应可分为均相反应和非均相反应. 均相反应主要指通过向电解液直接添加 Fe^{2+} 从而使反应均在液相中进行. 然而, 该过程的双电子ORR选择性较低. 因此, 需要对碳材料进行改性以提高其ORR选择性电生 H_2O_2 的能力.

杂原子掺杂是优化碳基电极均相反应过程中电生 H_2O_2 的方法之一. 该方法通过改变材料的电子结构提高双电子ORR的选择性^[41,42]. 杂原子的引入可改变电中性碳材料基体, 诱导电荷重新分布, 从而改变碳原子的电子结构, 为ORR生成 H_2O_2 提供更多的活性位点^[43~46]. Liu等^[47]开发了一种N掺杂石墨烯碳纳米管(CNT)复合基GDE, 在初始pH为3.0, Fe^{2+} 浓度为 0.05 mmol L^{-1} 的条件下, 其生成 H_2O_2 的ORR活性显著提高, 主要表现在电流密度的增加和过电位的降低. N掺杂碳材料中, N原子比C原子具有更强的电负性, 因此N原子周围的C原子具有更高的正电荷密度, 从而改变 O_2 在催化剂上的化学吸附模式, 导致O—O键强度削弱. 增加碳材料中的N含量会促进ORR双电子反应途

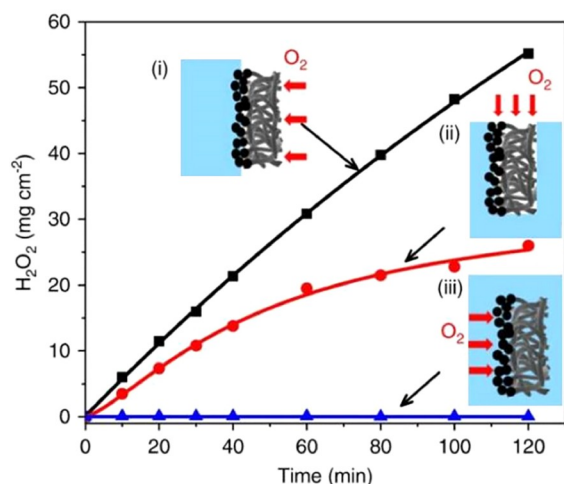


图4 不同体系电生 H_2O_2 浓度: (i) 电极不完全浸没, O_2 由超疏水侧供给; (ii) 电极全浸没, O_2 由超疏水侧供给; (iii) 电极全浸没, 氧由溶解氧供给^[38] (网络版彩图)

Figure 4 The concentration of H_2O_2 production by different systems: (i) the electrode is incompletely immersed in the solution and O_2 is supplied from the superhydrophobic side; (ii) the electrode is completely immersed in the solution and O_2 is supplied from the superhydrophobic side; (iii) the electrode is completely immersed in the solution and O_2 is supplied from dissolved oxygen^[38] (color online).

径已被多项研究证实^[48,49].

除单一杂原子掺杂, 多种杂原子的共掺杂是新研究方向^[50]. Zhu等^[51]针对电芬顿中ORR的低反应活性和选择性, 在碳基阴极中同时引入N和S原子. 在pH为3, Fe^{2+} 为 0.2 mmol L^{-1} 的条件下, O_2 在不同原子掺杂石墨烯的吸附能如图5所示. 其中, N原子掺杂调节电子性质从而实现 O_2 的“端对端”吸附, S原子通过改变自旋密度调节-OOH的结合能力. 优化后的N和S共掺杂阴极提高了42.47%的 H_2O_2 积累量($7.95 \pm 0.02 \text{ mg L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

其他碳成分修饰的碳基复合材料也能在均相过程中起强化选择性电生 H_2O_2 的作用, 从而提升其对污染物的氧化能力. 研究表明, 氧化石墨烯(GO)修饰的碳基电极能显著提高生成 H_2O_2 的性能. GO的特征是具有高密度的活性氧官能团, 导致其 sp^2 杂化的碳骨架具有丰富的氧缺陷, 这些缺陷作为活性中心, 通过增强双电子ORR的选择性加速产生 H_2O_2 ^[52]. Garcia-Rodriguez等^[53]使用被电化学剥离的(经PTEE处理)石墨烯碳布GDEs参与反应, 在pH为3、电流密度为 29 mA cm^{-2} 、 Fe^{2+} 浓度为 0.2 mmol L^{-1} 的条件下, 其电解液中 H_2O_2 浓度高达 495 mg L^{-1} . Nazhir等^[54]采用一锅水热法制备单壁还原氧化石墨烯(CNT/rGO)气凝胶,

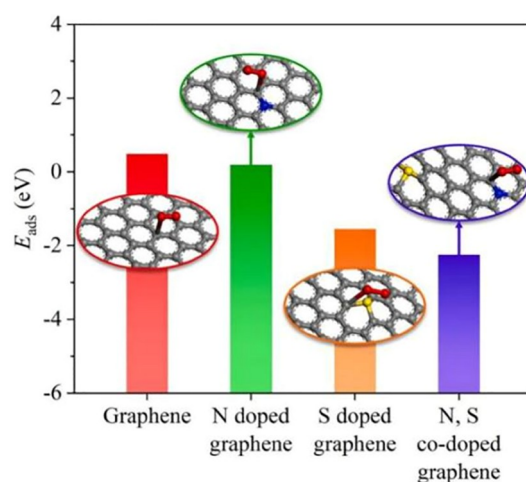


图5 O_2 在不同石墨烯上的吸附能(E_{ads}). 灰色、蓝色、黄色和红色分别代表C, N, S和O原子^[51] (网络版彩图)

Figure 5 The adsorption energy (E_{ads}) of O_2 on different graphene. Gray, blue, yellow and red represent carbon, nitrogen, sulfur and oxygen atoms, respectively^[51] (color online).

如图6所示. 该气凝胶作为阴极, 用于电芬顿体系对亚甲基蓝(MB)和棕榈油厂废水(POME)的脱色. 与不能完全降解MB的未含碳纳米管的rGO气凝胶相比, 其性能大大增强. 其中的CNTs增加了rGO的比表面积、孔容和电导率, 从而提高其作为电芬顿阴极对MB和POME的降解性能. Yu等^[55]制备了负载CNTs和炭黑的石墨毡(GF)电极, 以提高 H_2O_2 产量. 如图6所示, CNTs与炭黑的最佳质量比为3:2, 其比表面积和孔容提高近30倍, 产生的 H_2O_2 最高, 是CNT-CB-(0)电极产生 H_2O_2 的两倍. 同时, 石墨烯的三维形貌以及微孔和介孔数量的增加促进了气体分子在碳材料中的扩散. 改性后的电极在30 min内污染物去除率几乎是原GF电极的4倍.

碳原子的电子结构决定了其氧基官能团作为活性中心对含氧中间体的吸附性能, 从而影响双电子ORR的选择性. 氧基官能团在碳材料表面上产生了相对强的正电效应, 导致末端 O_2 吸附模式形成^[52]. 氧基官能团(-COOH、-C=O、-OH、C-O-C等)作为 O_2 电化学还原活性位点已被频繁报道^[56]. 有研究发现, 具有亲水性的氧基官能团(-COOH、-COH、-COO-、R-OH、>C=O), 易于接触电极表面产生溶解 O_2 ^[57]. 同时, 氧基官能团浓度和 H_2O_2 产量之间存在明显线性相关性^[58,59]. Lu等^[60]评估了具有不同数量表面氧基官能团氧化炭黑(OCB)的ORR活性. 结果表明, 与CB相比,

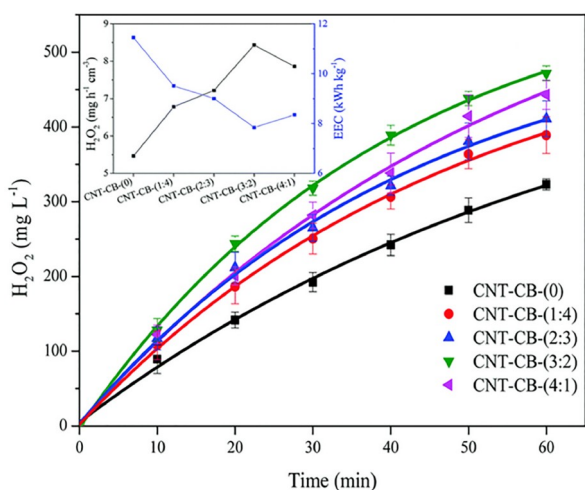


图6 不同碳纳米管和炭黑比例石墨毡电生 H_2O_2 的产率及能耗: 电流密度为 20 mA cm^{-2} , Na_2SO_4 浓度为 0.05 mol L^{-1} , pH 7^[55] (网络版彩图)

Figure 6 Dependence of CNT to CB ratio on the production of H_2O_2 : current density: 20 mA cm^{-2} , concentration of Na_2SO_4 : 0.05 mol L^{-1} , and pH 7^[55] (color online).

OCB对双电子途径的活性显著提高, 进一步证明羧基($-COOH$)和羰基($-C=O$)均有助于氧的双电子反应途径, 而且, $-COOH$ ($k_{-COOH} = 1.34 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1}$)的活性高于 $-C=O$ ($k_{-C=O} = 0.25 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1}$). 不同的碳材料被用于进一步揭示单个氧基官能团对双电子ORR的贡献. Zhu等^[61]发现用KOH水溶液处理的氧化石墨烯(GO)对双电子ORR非常有效. 与 KBH_4 处理的GO相比, KOH处理的还原氧化石墨烯(RGO-KOH)表面具有更多的醚键($C-O-C$)和更大的电化学活性表面积, 从而提高了双电子ORR途径的选择性($\sim 100\%$). Xue等^[62]发现在锯齿形边缘引入 $C-O-C$ 会增加碳催化剂对 $\cdot OOH$ 的吸附自由能. 此外, 在许多电化学应用中, $-OH$ 基团被认为起主要作用. Pan等^[63]通过实验证明在多孔石墨烯边缘形成的 $-OH$ 基团是电催化反应的活性位点, 并可以促进反应内部电子转移. 醌基官能团对双电子ORR也具有潜在的活性作用. 醌类物质(Q)可以作为活性位点, 通过形成半醌自由基阴离子(Q^-)和超氧化物中间体(O_2^-)加速 H_2O_2 的生成^[64]. Han等^[65]制备了富含醌基的碳材料, 发现其具有很高的双电子ORR选择性和活性, H_2O_2 产率高达97.8% (0.75 V vs. RHE).

4.2.2 非均相反应

尽管通过对碳基电极材料进行改性可以一定程度

地提高ORR选择性电生 H_2O_2 的能力, 但均相电芬顿技术仍存在问题, 阻碍其大规模应用. 比如, 在溶液中添加铁盐会导致反应最终废液的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 浓度偏高, 且无法对已使用的催化剂进行有效回收, 从而不利于催化剂的重复使用; 再者, 反应受到强酸性条件(pH 2.8~3.5)的限制, 需要对处理之后的废水进行中和. 针对均相反应存在的问题, 开发相关电极进行高效非均相芬顿反应至关重要, 即构建的电极除碳材料本身外, 还可通过负载Fe金属或金属氧化物, 避免向溶液中投加 Fe^{2+} . 近年来, 金属或金属氧化物修饰碳材料受到了广泛关注, 将其作为非均相电芬顿催化剂, 可达到良好的协同作用: 不仅促进了 O_2 传质, 也加速了 H_2O_2 的生成反应, 从而提升 $\cdot OH$ 对有机污染物的矿化率, 并同时提高电极的重复利用性.

作为非均相芬顿催化剂, 金属或金属氧化物在碳材料缺陷结构的构建中发挥重要作用. 从形貌调控角度看, 它们能促使碳材料形成丰富的多孔结构, 有利于 O_2 扩散; 从分子结构调控角度看, 它们有助于形成碳缺陷和氧空位, 增加ORR的活性位点, 从而提高 H_2O_2 产率. 与此同时, 金属或金属氧化物作为芬顿催化剂可以加快电芬顿过程的电子传递, 提高催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的电子活性并加速 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的循环^[66-69]. 此外, 非均相电芬顿反应还可以解决铁泥的生成和电解液pH有效范围窄的问题^[70,71]. 催化剂物理化学性质的改进, 如减小孔径和增加比表面积等, 还可通过纳米颗粒负载实现. 其中, 负载磁性纳米颗粒能够简化催化剂与反应介质的分离过程以便于重复使用. 因此, 新兴纳米颗粒在碳基材料上的负载可以促进非均相催化剂在电芬顿体系中的应用^[72].

金属氧化物与碳材料表面的C会发生一系列氧化还原反应, 从而产生丰富的氧空位和碳缺陷. Lian等^[73]采用温和的水热法制备得到负载 Fe_3O_4 纳米颗粒的石墨毡电极, 不仅为电芬顿提供了铁源, 而且其具有丰富裂纹的 Fe_3O_4 嵌入结构也为反应提供了丰富的活性位点, 有助于提高反应速率. 此外, 反应中 Fe_3O_4 的化学腐蚀协同电极的电芬顿反应可进一步形成多孔结构, 增加电极比表面积从而增加碳材料缺陷含量. Shen等^[74]制备了一种PdFe纳米合金负载的碳气凝胶. 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像显示尺寸约为10 nm的超细PdFe纳米颗粒均匀分散在碳气凝胶基质中. 同时, 褶皱纳米片的堆积有利于碳缺陷的产生. 该材料作为

复合阴极用于电芬顿工艺中矿化卤代污染物, 运行6 h后3-氯酚完全脱氯并基本矿化; 去除饮用水中卤代乙酰胺的动力学速率常数为 $0.21\sim 0.41\text{ h}^{-1}$, 这源于PdFe纳米合金的原位形成和作为关键活性位点的碳缺陷在碳气凝胶基电极形成过程中的相互诱导: 双金属既是脱氯催化剂又是芬顿催化剂, 而碳缺陷选择性地促进双电子ORR途径, 不仅促进了还原位点 $[\text{H}]_{\text{ads}}$ 的生成, 也加快了电子转移. Lu等^[75]以铁基金属有机骨架材料和聚苯胺为原料, 制备具有良好电芬顿活性和稳定性的氧化铁/N/碳多孔复合材料($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N-C}$), 如图7所示, 吡啶-N和吡咯-N官能团的引入使其具有良好的双电子ORR通路, 可显著促进电生 H_2O_2 反应过程. 同时, 在介孔碳基体中均匀分散的 Fe_2O_3 纳米颗粒能够有效活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$. Ghanbarlou等^[76]通过简单的一步退火工艺合成了N掺杂石墨烯-Fe基颗粒电极, 物理化学表征显示其为一种新型覆盆子状氧化铁晶体纳米结构和由高度石墨化石墨烯片包覆的颗粒. 与其他电化学处理过程相比, 该电极在非均相电芬顿过程中具有较高的电催化活性, 且可在较宽的pH范围内保持较好的降解性能, 较之传统均相电芬顿工艺, 铁浸出率低. 其优异性能归因于电极的高度石墨化、丰富的N掺杂和Fe负载, 三者的协同作用提高了电极的ORR活性.

由于负载在碳基材料上的含铁颗粒通常表现出一般的非均相电芬顿活性和较差的稳定性, 同时还具有较差的耐酸腐蚀性和载体黏合性. 近年来, 单原子催化剂(SACs)由于金属原子的最大原子利用率而备受关注, 其继承了均相催化剂和非均相催化剂的优点^[77], 如基于单原子Co^[78]、Mo^[79]或Fe^[80,81]的MSACs对生成 H_2O_2 的ORR表现出优越选择性. C、Cl配位不饱和且具有分散单原子铁的缺陷三维多孔碳(AD-Fe/3DPC), 可有效影响多电子氧还原过程, 从而实现 O_2 到 $\cdot\text{OH}$ 的

高效转化^[82]. AD-Fe/3DPC生成的 $\cdot\text{OH}$ 比纳米颗粒氧化铁催化剂高两个数量级.

5 碳基电极电芬顿降解污染物

碳基材料电芬顿及电芬顿联合技术在农药废水、抗生素废水和制药废水处理等方面均有应用, 如表1所示^[83-87]. 电芬顿工艺作为一种环境友好的污染物处理技术, 其产生的非选择性 $\cdot\text{OH}$ 能将大部分难降解有机物矿化, 生成 CO_2 和 H_2O .

5.1 单一电芬顿工艺

在世界各地废水和饮用水中越来越多地检测到医药产品(如磺胺甲噁唑、甲氧苄氨嘧啶、双氯芬酸等)、杀虫剂(如硼酸、二嗪农、滴滴涕等)、抗生素抗性基因和个人护理产品等新型污染物^[88-91]. 由于新型污染物的涌现, 碳基材料电芬顿工艺得到广泛应用. 因此, 目前碳基材料的电芬顿工艺除了降解常规有机污染物, 更多地被应用到这些难溶持久性有机污染物的降解中, 具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 可以非选择性地攻击这些有机化合物, 最终达到矿化的目的.

在碳基材料电芬顿降解污染物过程中, 其矿化效率受外加电压、电解液性质、碳材料和芬顿催化剂的合成比例、碳基支撑材料性质及污染物特性等参数的影响. 通过对这些参数进行优化, 可达到最佳矿化效率和最低能源成本. 其中, 碳基材料电芬顿过程中的一个至关重要的因素是外加电压和电流. Qi等^[33]利用蚀刻石墨毡(EGF)作为电芬顿降解敌草隆的阴极, 如图8所示, 当外加电极电位从 -0.3 V/SCE 增加到 -0.9 V/SCE 时, 矿化率显著提高. 但在更高电极电位(低于 -0.9 V/SCE)下, 受限于 H_2O_2 生成, 矿化速率提高并不显著, 且

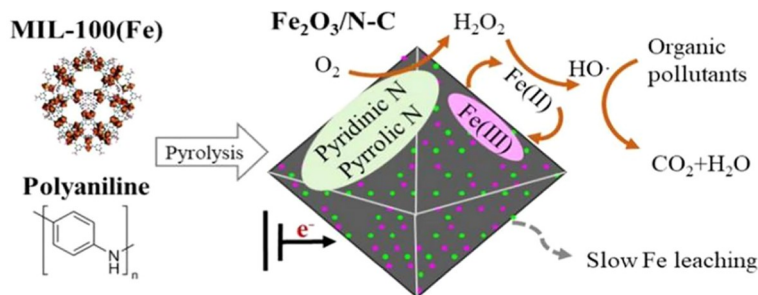


图7 协同强化非均相电芬顿机理^[75] (网络版彩图)

Figure 7 Mechanism of synergetic enhancement of heterogeneous electro-Fenton [75] (color online).

表 1 碳基材料电芬顿矿化污染物

Table 1 Mineralization of pollutants with carbonaceous materials using EF

类型	碳基电极	运行条件	H ₂ O ₂ 产量	污染物	运行时间	矿化率(%)	参考文献
均相电芬顿	多孔碳毡 (porous CF)	20 mA cm ⁻² pH 3	24.6 mg L ⁻¹	0.1 mmol L ⁻¹ 扑热息痛	10 h	94	[83]
	N掺杂多孔碳 (NPC)	-0.75 V/SCE pH 1~5	52.3 mmol L ⁻¹ h ⁻¹	50 μmol L ⁻¹ 奥卡西平	60 min	90.7	[84]
	ZIF-8/ACF	32 mA cm ⁻² pH 7	1545.1 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹ 四环素	20 min	82.6	[85]
非均相电芬顿	CoFe-LDH(层状 双氢氧化物)/CF	8 mA cm ⁻² pH 3~9	1.1 mmol L ⁻¹	0.1 mmol L ⁻¹ 诺氟沙星	8 h	98.6	[68]
	FeO _x 嵌入Cu, N-共掺杂中空多孔碳	-0.6 V vs. SCE pH 4~10	—	30 mg L ⁻¹ 阿特拉津	90 min	61.3	[80]
	Fe ₃ O ₄ -NP-碳纳米纤维	-0.345 V pH 7	—	1 mg L ⁻¹ 卡马西平	3 h	100	[18]
	铁碳气凝胶 (FCA)	10 mA cm ⁻² pH 6	—	500 mg L ⁻¹ 甲霜灵	4 h	98	[86]
	三维多孔铁/Fe ₃ C@CNTs/CW (碳化木材)	-0.2 V pH 6	—	1 mg L ⁻¹ 亚砷酸盐	90 min	99.9 去除率	[87]
	SAFe@HSC	20 mA cm ⁻² pH 7	120.7 mmol g ⁻¹ h ⁻¹	20 mg L ⁻¹ 甲硫霉素	2 h	85	[77]

过高电极极化将导致部分电子被用于参与H⁺、H₂O和H₂O₂还原,造成能量浪费.该研究选择产H₂O₂电流效率最高的外加电压(-0.7 V/SCE)降解敌草隆,50 min内可完全去除20 mg L⁻¹敌草隆,同时发现其对多种污染物均有良好的降解效果,且具有极高的稳定性.另外,电解液pH也是维持电芬顿有效性的重要控制参数.Divyapriya等^[92]制备了二茂铁功能化石墨烯基电极,并考察了初始pH在酸性(pH 3.0)、中性(pH 7.0)和碱性(pH 9.0)条件下对降解环丙沙星的影响.如图8所示,在pH为3.0时,15 min时的去除率高达99.96%;当pH在中性条件下,90 min后去除率为94.5%,180 min之内为99.94%;当pH值为9.0时,180 min反应后去除率为90%.反应动力学速率常数也是酸性条件(0.222 min⁻¹)大于碱性条件(0.014 min⁻¹),这是因为H₂O₂在碱性条件下不稳定,易分解为H₂O和O₂,导致矿化所需的·OH缺乏;而在酸性条件下H⁺多,H₂O₂的产量高,因此活性物种多,矿化效率高.Zhang等^[77]开发了一种源自金属有机骨架的空心海胆形碳锚定单原子铁(SAFe@HSC)作为双功能电芬顿催化剂,用于将O₂电还原为H₂O₂,再原位活化为·OH.受益于独特的电极结构和分散的单原子铁,电芬顿体系可以在pH 3~11范围内表现出高反应速率.SAFe@HSC对难降解的甲硫霉素

(TAP)的降解速率常数高达4506 min⁻¹ g_{Fe}⁻¹ (pH 3)、4099 min⁻¹ g_{Fe}⁻¹ (pH 5)、4037 min⁻¹ g_{Fe}⁻¹ (pH 7)、2974 min⁻¹ g_{Fe}⁻¹ (pH 9)和2595 min⁻¹ g_{Fe}⁻¹ (pH 11).在静态反应体系中,TAP去除率在40 min内可达到近100%,总有机碳(TOC)去除率在2 h内高达85% (pH 7, *j*=20 mA cm⁻², C₀=20 mg L⁻¹, 催化剂含量1.5 mg).在已报道的污染物降解催化剂中,SAFe@HSC具有最高的电芬顿活性(pH>5).此外,Yu等^[85]制备了ZIF-8/ACF电极,探究了不同Fe²⁺浓度(0~1 mmol L⁻¹)下降解50 mg L⁻¹四环素的效果:在不添加Fe²⁺的情况下,60 min内四环素的去除率仅为57.8%,说明阳极氧化或H₂O₂直接氧化不能有效去除四环素;在添加0.40、0.60、0.80和1.00 mmol L⁻¹ Fe²⁺时,可在20 min内完全去除四环素,表明该阴极具有良好的电芬顿性能.然而,当Fe²⁺浓度大于0.6 mmol L⁻¹时,对四环素的去除率并没有提高,这可能是由于额外的Fe²⁺消耗了·OH,导致污染物的矿化效率下降.碳材料和芬顿催化剂的合成比例对电芬顿效率同样有不容忽视的影响.Wang等^[86]合成了一系列不同铁碳比的气凝胶(FCA)作为电芬顿阴极,如图8所示,5%含铁量的FCA在整个处理阶段表现出更高的处理效率,运行4 h后对甲霜灵的矿化率达到98%,是氧化铁负载电极的1.5倍.在碳基支撑

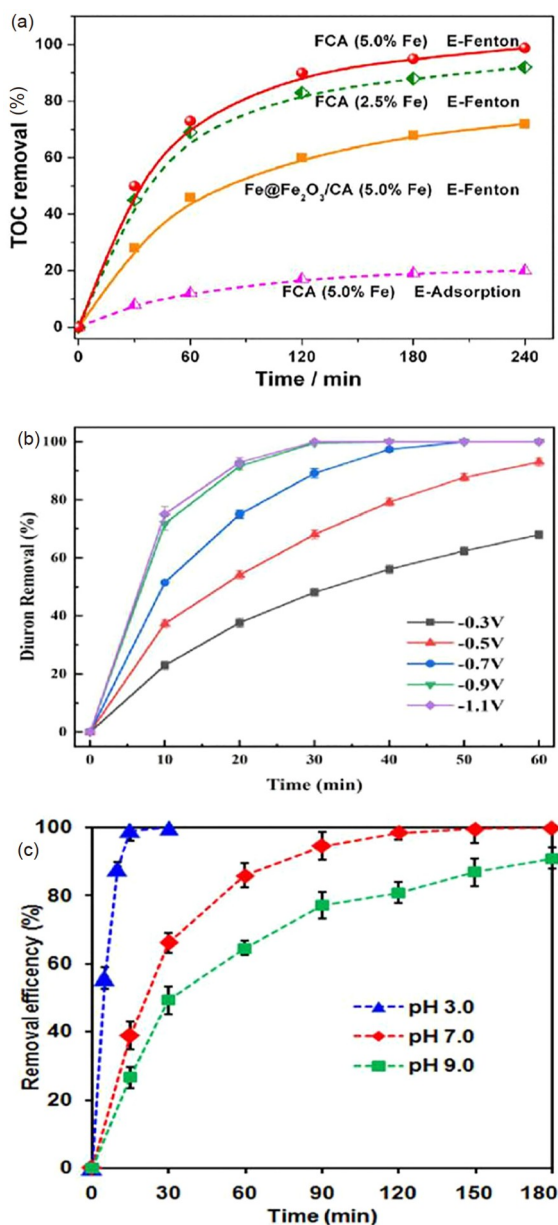


图8 碳基材料电芬顿降解污染物效果. (a) 不同电极下甲霜灵矿化效果^[86]; (b) 不同过电位条件下敌草隆降解效果^[33]; (c) 不同pH条件下环丙沙星降解效果^[92] (网络版彩图)

Figure 8 Degradation of pollutants using carbonaceous materials as the cathode of EF. (a) Removal TOC of metalaxyl with different cathodes ^[86]; (b) the effect of applied potentials on the removal of diuron ^[33]; (c) the effect of solution pH on the removal of ciprofloxacin ^[92] (color online).

材料性质方面, Chen等^[22]采用热处理法对GO进行改性, 研究了温度(250和1000℃)退火对H₂O₂产率和MB降解的影响. 结果表明, 与1000℃退火和未退火rGO相

比, 用250℃退火rGO(G250)制备的电极对污染物的降解速率及对双电子ORR的选择性最高. 这可归因于G250中氧官能团的存在和σ键的保存. Zhao等^[93]以金属有机骨架(MIL-53)制备的含氟多孔炭(FPC)电催化剂为例, 研究了氟(F)掺杂对电芬顿降解有机污染物的影响, 结果表明, 在-0.2~0.6 V条件下, 所得F掺杂多孔炭的H₂O₂产率为22.4~64.5 mmol L⁻¹, 对阿特拉津的降解动力学常数为0.10~0.31 min⁻¹. 对炼油厂实际二级出水(COD为92 mg L⁻¹)的处理结果表明可达到国家污水综合排放标准(COD<50 mg L⁻¹), 比能耗为6.38 kW h kg⁻¹ COD⁻¹. 因此, 通过掺杂高电负性的F原子能有效调节碳材料的电子结构, 为电生H₂O₂提供活性位点. 除此之外, 在碳材料中掺杂F会引起电荷极化, 改变费米能级, 从而在一定程度上影响电子转移性质, 有利于Fe³⁺还原过程中Fe²⁺的再生^[94].

5.2 协同电芬顿工艺

为使电芬顿发挥更好的效果, 许多研究者提出电芬顿联合技术, 即通过其他工艺协同耦合电芬顿技术, 以使两者协同发挥更高的效应. 例如, Yang等^[95]设计了一种新型电芬顿膜生物反应器: 将PC、CNTs和Fe²⁺制备成中空纤维膜(Fe-PC-CHFM), 同时作为阴极和滤芯, 运行机制如图9所示. 在Fe-PC-CHFM表面负载Fe²⁺后即可原位生成H₂O₂, 并进一步诱导·OH生成, 又可有效实现Fe³⁺/Fe²⁺循环, 以避免Fe²⁺的不断补充. 此系统在水力停留时间为8 h条件下, 运行100多天后, 电芬顿膜生物反应器的有机物去除率仍高达93%, 氨氮去除率为88%. 运行结束时, 生物反应器的电芬顿膜仍呈现明显的网状结构, 与初始形貌变化不大. 更重要的是, 在-0.8 V的工作电压下, 仅15 min即可完全恢复被污染Fe-PC-CHFM的渗透通量, 膜污染控制能耗仅为8.64×10⁻⁵ kW h m⁻³. Liu等^[96]制备负载Fe₃O₄的石墨阴极, 对比电芬顿和光电芬顿氧化降解四环素工艺, 结果显示, 在70 mA cm⁻²的电流密度条件下, 10 h后60 μg L⁻¹四环素在电芬顿和光电芬顿体系中的TOC分别去除55.5%和84.3%, 由此可见光电芬顿体系对污染物的矿化程度更高.

除阴极外, 合适的阳极亦会产生·OH, 同时增强电芬顿过程^[97,98]. 碳基材料作为阴极的电芬顿工艺和阳极氧化的联合技术也被应用于污染物降解. Oturan等^[99]使用碳毡作为电芬顿阴极, 结合导电金刚石阳极

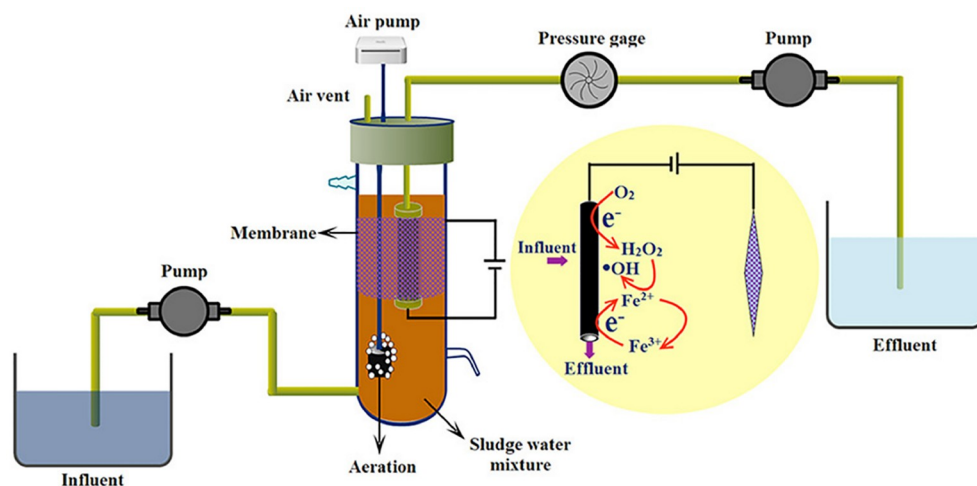


图9 以Fe-PC-CHFM作为阴极和钛网作为阳极的电芬顿膜生物反应器示意图^[95] (网络版彩图)

Figure 9 Schematic representation of electro-Fenton membrane bioreactor using Fe-PC-CHFM as cathode and titanium mesh as anode ^[95] (color online).

(BDD)对阿特拉津进行降解, 其降解性能获得显著改善. 在相同条件下, 联用导电金刚石电极作为阳极的电芬顿工艺与未联用BDD阳极的工艺相比, TOC去除率提高了15%以上. 这是因为 $\cdot\text{OH}$ 既可以在阳极表面通过 H_2O 氧化产生, 又能通过电催化生成的芬顿试剂产生, 导致氧化和矿化能力大大增强.

5.3 经济成本分析

为实际评估不同电芬顿体系的经济效益以及应用前景, 需对电芬顿工艺的处理成本进行估算. 总运行成本(A)包括能源消耗量(I)、电极材料消耗量(II)、化学品消耗量(III), 以及其他成本(IV): 如劳动力、维护等. 根据文献报道^[100], 以每立方米废水中每千克COD的去除为例:

$$A = aI + bII + cIII + IV$$

其中, A 是运行成本($\text{元 m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ COD}$ 去除); I 是电能消耗($\text{kWh m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ COD}$); II 是电化学反应器的电极消耗($\text{kg m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ COD}$); III 是化学品消耗($\text{kg m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ COD}$). 系数 a 、 b 和 c 分别为电能(元 kWh^{-1})、电极材料(元 kg^{-1})和化学品(元 kg^{-1})价格.

能源消耗量(I)的计算公式为

$$I = \frac{U \times I \times t}{C_{\text{MO}} \times X \times V \times 1000}$$

其中, U 为外加电压(V); I 为电流(A); t 为反应时间(h);

C_{MO} 为初始污染物浓度(kg m^{-3}), X 为处理时间内的去除率, V 为废水体积(m^3).

电极材料消耗量(II)的计算公式为

$$II = \frac{M_{\text{W}} \times I \times t}{C_{\text{MO}} \times X \times Z \times F \times V}$$

其中 M_{W} 是电极分子量(kg mol^{-1}), Z 是电子转移数($Z_{\text{Fe}} = 3$), F 是法拉第常数(96487 C mol^{-1}), t 是反应时间(s).

目前工程应用中, 单独使用电芬顿技术处理废水的实例较少, 大多作为预处理单元与其他工艺联用, 以达到初步降低废水COD浓度, 提高可生化性的目的. 根据上述成本计算方案, 对现有电芬顿工艺作为预处理单元在工程应用中的经济性进行评估. 黄新文等^[101]采用有效容积为 7.5 m^3 的电芬顿反应器对产生量为 $120 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ 的茶多酚废水进行预处理. 该反应器阳极采用不锈钢, 阴极采用石墨板, 同时配备600 W的可调式直流电源作为能源, 预处理后的COD去除率为50.2%, 处理费用为 $0.426 \text{ 元 kg}^{-1} \text{ (COD)}$. 乐晨等^[102]采用 $1.2 \text{ m} \times 1.1 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$ 的电催化设备, 对反渗透膜生产企业的DMF废水进行预处理以提高可生化性和深度处理以进一步降低COD. 工程实际运行结果表明, 预处理后废水的COD去除率为26%, 深度处理后废水的COD去除率为16.7%, 电芬顿处理成本为 $0.895 \text{ 元 kg}^{-1} \text{ (COD)}$. 邓鹏^[103]采用电催化氧化工艺将玻璃纤维生产废水的BOD/COD比值从0.1提升至0.3以上. 实际工程运行过程中, 电催化氧化工艺对日处理量为 $1200 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$

的废水COD去除为30%，电芬顿处理成本为0.995元 kg^{-1} (COD)。

电芬顿工艺对于废水的脱色率比较高(>86.5%)，且可以在较短的时间内实现。然而，废水矿化需要较长时间，这依赖于废水种类、矿化路径和反应机制，这也是电芬顿工艺中高耗电的一部分原因^[100,104]。如电芬顿工艺需要较长电解时间，需加入额外 H_2O_2 以缩短电解时间并提高染料降解率，从而导致废水处理工艺成本变化。

根据经济技术分析方法，结合工程应用实例可以得出，电芬顿工艺的运行成本大约为0.4~1.0元 kg^{-1} (COD)，主要来自电极材料和电能消耗^[24]。因此，降低电芬顿技术的工业应用成本可通过制备高活性和稳定性电极实现。与大多数电化学技术类似，电芬顿技术可以在大规模的模块化组装中应用。多个所需单元可以在压滤式配置中堆叠，以保留在小规模试验中的最优条件^[105]。

6 总结与展望

综上所述，碳基电极因其优良的性质，已被证明是电芬顿工艺产 H_2O_2 和降解污染物的有效阴极，在废水处理领域已显现出良好的发展前景。尽管碳基材料的应用已取得一定成效，但现有研究仍存在诸多局限性。首先，基于碳基材料的电芬顿技术虽然可用于大多数

有机污染物的完全去除，但仍有部分难降解污染物不能被完全矿化，其中间体可能比原污染物的毒性更强。所以需要更多的研究关注其污染物降解中间产物带来的潜在环境风险，并继续探索提高其 O_2 传质能力和双电子ORR反应的选择性的改性方法以期提高污染物矿化能力。其次，较之成熟的金属基催化剂，碳基电催化剂的物化表征及结构改进仍处于初级阶段，对碳基材料孔隙、活性位点和缺陷等特性的优化仍需要被持续关注。近来，X射线衍射、红外吸收光谱、拉曼光谱等技术的快速发展为解决这些问题提供了有效途径。然而，目前大部分研究仍停留在形貌调控阶段，对碳基材料的原子结构及电子排布等更深入的研究较少。因此，可采用纳米结构工程选择性地暴露活性晶面，引入空位和晶界等缺陷，从而提高电化学活性。当催化剂的尺寸从宏观尺寸缩小至纳米尺寸时，其比表面积将显著增加，为电化学反应创造更多的活性位点。再者，相对于传统金属催化剂，SACs拥有最大原子效率和低配位金属中心，具有均匀的几何结构和活性位点。在电芬顿过程中，SACs可以与反应物产生匹配的电子配置及相应的诱导效应，在提高电芬顿效率方面拥有较高潜力。此外，碳基电极的大规模应用仍具有挑战性，其不同体系中的稳定性、环境影响及能源消耗还应进行深度研究和工程试验。总之，碳基材料作为电芬顿工艺阴极在污染控制中具有广阔发展空间和应用潜力。

参考文献

- Brillas E, Sirés I, Oturan MA. *Chem Rev*, 2009, 109: 6570–6631
- Ganiyu SO, Huang Le TX, Bechelany M, Oturan N, Papirio S, Esposito G, van Hullebusch E, Cretin M, Oturan MA. *Chem Eng J*, 2018, 350: 844–855
- Olvera-Vargas H, Rouch JC, Coetsier C, Cretin M, Causserand C. *Sep Purif Tech*, 2018, 203: 143–151
- Wang J, Zhuan R. *Sci Total Environ*, 2020, 701: 135023
- Deng F, Olvera-Vargas H, Garcia-Rodriguez O, Qiu S, Yang J, Lefebvre O. *Chemosphere*, 2018, 201: 687–696
- Nair KM, Kumaravel V, Pillai SC. *Chemosphere*, 2021, 269: 129325
- Nidheesh PV, Divyapriya G, Oturan N, Trelu C, Oturan MA. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2124–2142
- Amali S, Zarei M, Ebratkhahan M, Khataee A. *Chemosphere*, 2021, 273: 128581
- Su H, Chu Y, Miao B. *Environ Science Pollu R*, 2021, 28: 33570–33582
- Yang Y, Liu Y, Fang X, Miao W, Chen X, Sun J, Ni BJ, Mao S. *Chemosphere*, 2020, 243: 125423
- Liu Y, Li K, Xu W, Du B, Wei Q, Liu B, Wei D. *Sci Total Environ*, 2020, 700: 134536
- Ai Z, Lu L, Li J, Zhang L, Qiu J, Wu M. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 4087–4093
- Exposito E, Sanchez-Sanchez CM, Montiel V. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: E116

- 14 Mousset E, Frunzo L, Esposito G, Hullebusch ED, Oturan N, Oturan MA. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 180: 189–198
- 15 Nidheesh PV, Gandhimathi R. *Desalination*, 2012, 299: 1–15
- 16 Nidheesh PV, Gandhimathi R, Sanjini NS. *Sep Purif Tech*, 2014, 132: 568–576
- 17 Pozzo AD, Palma LD, Merli C, Petrucci E. *J Appl Electrochem*, 2005, 35: 413–419
- 18 Liu K, Yu JCC, Dong H, Wu JCS, Hoffmann MR. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 12667–12674
- 19 Liu Y, Chen S, Quan X, Yu H, Zhao H, Zhang Y. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 13528–13533
- 20 Petrucci E, Da Pozzo A, Di Palma L. *Chem Eng J*, 2016, 283: 750–758
- 21 Tang H, Zhu Z, Shang Q, Tang Y, Zhang D, Du Y, Liu M, Yin K, Liu C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 1414–1422
- 22 Chen CY, Tang C, Wang HF, Chen CM, Zhang X, Huang X, Zhang Q. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1194–1199
- 23 Han L, Sun Y, Li S, Cheng C, Halbig CE, Feicht P, Hübner JL, Strasser P, Eigler S. *ACS Catal*, 2019, 9: 1283–1288
- 24 Monteil H, Péchaud Y, Oturan N, Oturan MA. *Chem Eng J*, 2019, 376: 119577
- 25 Wang J, Chen R, Zhang T, Wan J, Cheng X, Zhao J, Wang X. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 10364–10372
- 26 Oloman C, Watkinson AP. *Can J Chem Eng*, 1975, 53: 268–273
- 27 Lan H, He W, Wang A, Liu R, Liu H, Qu J, Huang CP. *Water Res*, 2016, 105: 575–582
- 28 Ramírez-Pereda B, Álvarez-Gallegos A, Rangel-Peraza JG, Bustos-Terrones YA. *J Environ Manage*, 2018, 213: 279–287
- 29 Lacasa E, Cañizares P, Walsh FC, Rodrigo MA, Ponce-de-León C. *Electrochim Acta*, 2019, 308: 45–53
- 30 Lu J, Liu X, Chen Q, Zhou J. *Sep Purif Tech*, 2021, 265: 118493
- 31 George SJ, Gandhimathi R, Nidheesh PV, Ramesh ST. *Environ Eng Sci*, 2013, 30: 750–756
- 32 Wang CT, Hu JL, Chou WL, Kuo YM. *J Hazard Mater*, 2008, 152: 601–606
- 33 Qi H, Sun X, Sun Z. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126270
- 34 Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, Oturan MA. *Environ Chem Lett*, 2003, 1: 38–44
- 35 Lei H, Li H, Li Z, Li Z, Chen K, Zhang X, Wang H. *Proc Saf Environ Protect*, 2010, 88: 431–438
- 36 Solano AMS, Martínez-Huitle CA, Garcia-Segura S, El-Ghenymy A, Brillas E. *Electrochim Acta*, 2016, 197: 210–220
- 37 Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 8336–8367
- 38 Zhang Q, Zhou M, Ren G, Li Y, Li Y, Du X. *Nat Commun*, 2020, 11: 1731
- 39 Wang J, Li C, Rauf M, Luo H, Sun X, Jiang Y. *Sci Total Environ*, 2021, 759: 143459
- 40 Yu F, Zhou M, Zhou L, Peng R. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 320–324
- 41 Fellinger TP, Hasché F, Strasser P, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4072–4075
- 42 Roldán L, Truong-Phuoc L, Ansón-Casas A, Pham-Huu C, García-Bordejé E. *Catal Today*, 2018, 301: 2–10
- 43 Gong K, Du F, Xia Z, Durstock M, Dai L. *Science*, 2009, 323: 760–764
- 44 Hasché F, Oezaslan M, Strasser P, Fellinger TP. *J Energy Chem*, 2016, 25: 251–257
- 45 Jiang Y, Ni P, Chen C, Lu Y, Yang P, Kong B, Fisher A, Wang X. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801909
- 46 Zhang J, Dai L. *ACS Catal*, 2015, 5: 7244–7253
- 47 Liu T, Wang K, Song S, Brouzgou A, Tsiakaras P, Wang Y. *Electrochim Acta*, 2016, 194: 228–238
- 48 Zhang G, Zhou Y, Yang F. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: H357–H365
- 49 Zhao F, Liu L, Yang F, Ren N. *Chem Eng J*, 2013, 230: 491–498
- 50 Hu C, Dai L. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804672
- 51 Zhu Y, Deng F, Qiu S, Ma F, Zheng Y, Lian R. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123950
- 52 Tan X, Tahini HA, Smith SC. *Mater Horiz*, 2019, 6: 1409–1415
- 53 Garcia-Rodriguez O, Lee YY, Olvera-Vargas H, Deng F, Wang Z, Lefebvre O. *Electrochim Acta*, 2018, 276: 12–20
- 54 Nazhif MAMN, Chia CH, Hashimi AS, Chin SX, Khiew PS, Zakaria S, Azmi A, Lau KS, Razali NF. *RSC Adv*, 2019, 9: 16472–16478
- 55 Yu F, Chen Y, Ma H. *New J Chem*, 2018, 42: 4485–4494
- 56 Zhou W, Xie L, Gao J, Nazari R, Zhao H, Meng X, Sun F, Zhao G, Ma J. *Chem Eng J*, 2021, 410: 128368
- 57 Zhou L, Zhou M, Zhang C, Jiang Y, Bi Z, Yang J. *Chem Eng J*, 2013, 233: 185–192
- 58 Lu Z, Chen G, Siahrostami S, Chen Z, Liu K, Xie J, Liao L, Wu T, Lin D, Liu Y, Jaramillo TF, Nørskov JK, Cui Y. *Nat Catal*, 2018, 1: 156–162
- 59 Zhou W, Rajic L, Meng X, Nazari R, Zhao Y, Wang Y, Gao J, Qin Y, Alshawabkeh AN. *Chem Eng J*, 2019, 364: 428–439

- 60 Lu X, Wang D, Wu KH, Guo X, Qi W. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 573: 376–383
- 61 Zhu J, Xiao X, Zheng K, Li F, Ma G, Yao HC, Wang X, Chen Y. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 153: 6–11
- 62 Xue L, Li Y, Liu X, Liu Q, Shang J, Duan H, Dai L, Shui J. *Nat Commun*, 2018, 9: 3819
- 63 Pan M, Wang J, Hua M, Gao G, Wang X, Chew JW. *Curr Alzheimer Reson*, 2019, 154: 384–390
- 64 Hsieh CT, Teng H. *Curr Alzheimer Reson*, 2002, 40: 667–674
- 65 Han GF, Li F, Zou W, Karamad M, Jeon JP, Kim SW, Kim SJ, Bu Y, Fu Z, Lu Y, Siahrostami S, Baek JB. *Nat Commun*, 2020, 11: 2209
- 66 Hajiahmadi M, Zarei M, Khataee A. *J Indust Eng Chem*, 2021, 96: 254–268
- 67 Puga A, Rosales E, Pazos M, Sanromán MA. *Proc Saf Environ Protect*, 2020, 144: 100–110
- 68 Yu D, He J, Wang Z, Pang H, Li L, Zheng Y, Chen Y, Zhang J. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129240
- 69 Zhao H, Qian L, Guan X, Wu D, Zhao G. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 5225–5233
- 70 Chen L, Ma J, Li X, Zhang J, Fang J, Guan Y, Xie P. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3925–3930
- 71 Shen C, Cheng S, Jiang B, Li J, Liu F. *Environ Sci Technol*, 2020, 43: 25–31 (in Chinese) [沈晨, 程松, 姜笔存, 李杰, 刘福强. 环境科学与技术, 2020, 43: 25–31]
- 72 Poza-Nogueiras V, Rosales E, Pazos M, Sanromán MÁ. *Chemosphere*, 2018, 201: 399–416
- 73 Lian T, Huang C, Liang F, Li X, Xi J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 45692–45701
- 74 Shen X, Xiao F, Zhao H, Chen Y, Fang C, Xiao R, Chu W, Zhao G. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4564–4572
- 75 Lu JY, Yuan YR, Hu X, Liu WJ, Li CX, Liu HQ, Li WW. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 1800–1808
- 76 Ghanbarlou H, Nasernejad B, Nikbakht Fini M, Simonsen ME, Muff J. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125025
- 77 Zhang D, Yin K, Tang Y, Wei Y, Tang H, Du Y, Liu H, Chen Y, Liu C. *Chem Eng J*, 2022, 427: 130996
- 78 Zhang Q, Tan X, Bedford NM, Han Z, Thomsen L, Smith S, Amal R, Lu X. *Nat Commun*, 2020, 11: 4181
- 79 Tang C, Jiao Y, Shi B, Liu JN, Xie Z, Chen X, Zhang Q, Qiao SZ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9171–9176
- 80 Cao P, Zhao K, Quan X, Chen S, Yu H. *Sep Purif Tech*, 2020, 238: 116424
- 81 Jiang K, Back S, Akey AJ, Xia C, Hu Y, Liang W, Schaak D, Stavitski E, Nørskov JK, Siahrostami S, Wang H. *Nat Commun*, 2019, 10: 3997
- 82 Cao P, Quan X, Zhao K, Chen S, Yu H, Su Y. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 12662–12672
- 83 Le TXH, Charmette C, Bechelany M, Cretin M. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 378–384
- 84 Zhang D, Liu T, Yin K, Liu C, Wei Y. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123184
- 85 Yu F, Wang L, Ma H, Pan Y. *Sep Purif Tech*, 2020, 237: 116342
- 86 Wang Y, Zhao G, Chai S, Zhao H, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 842–852
- 87 Wang Y, Li W, Li H, Ye M, Zhang X, Gong C, Zhang H, Wang G, Zhang Y, Yu C. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128925
- 88 Shen Y, Zhu C, Chen B, Chen J, Fang Q, Wang J, He Z, Song S. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 1525–1538
- 89 Shen Y, Zhu C, Chen J, Fang Q, Chen W, He Z, Xu H, Song S. *Chem Eng J*, 2020, 395: 125074
- 90 Shen Y, Zhu C, Song S, Zeng T, Li L, Cai Z. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 9091–9101
- 91 Zhang Y, Wang A, Ren S, Wen Z, Tian X, Li D, Li J. *Chemosphere*, 2019, 221: 423–432
- 92 Divyapriya G, Nambi I, Senthilnathan J. *Chemosphere*, 2018, 209: 113–123
- 93 Zhao K, Quan X, Chen S, Yu H, Zhang Y, Zhao H. *Chem Eng J*, 2018, 354: 606–615
- 94 Ju Z, Zhang S, Xing Z, Zhuang Q, Qiang Y, Qian Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 20682–20690
- 95 Yang Y, Qiao S, Zhou J, Quan X. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 7669–7676
- 96 Liu S, Zhao X, Sun H, Li R, Fang Y, Huang Y. *Chem Eng J*, 2013, 231: 441–448
- 97 Oturan MA. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2021, 25: 100925
- 98 Wang Q, Liu M, Zhao H, Chen Y, Xiao F, Chu W, Zhao G. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122071
- 99 Oturan N, Brillas E, Oturan MA. *Environ Chem Lett*, 2011, 10: 165–170
- 100 Suhan MBK, Shuchi SB, Anis A, Haque Z, Islam MS. *Environ Nanotechnol Monitoring Manage*, 2020, 14: 100335
- 101 Huang X, Yi X, Chu J, Mei S, Zeng T, Song S, Zhu S. *China Water Wastewater*, 2019, 35: 100–103 (in Chinese) [黄新文, 伊欣欣, 诸晶晶, 梅书昌, 曾滔, 宋爽, 朱舒懿. 中国给水排水, 2019, 35: 100–103]
- 102 Le C, Zhang Q, Zhang L, Niu C. *Modern Mach*, 2020, 2: 85–88 (in Chinese) [乐晨, 张其盛, 张林, 钮成超. 现代机械, 2020, 2: 85–88]
- 103 Deng P. *Chem Fiber Textile Technol*, 2021, 50: 54–56 (in Chinese) [邓鹏. 化纤与纺织技术, 2021, 50: 54–56]

104 Jain B, Singh AK, Kim H, Lichtfouse E, Sharma VK. *Environ Chem Lett*, 2018, 16: 947–967

105 Li D, Zheng T, Liu Y, Hou D, He H, Song H, Zhang J, Tian S, Zhang W, Wang L, Ma J. *Chem Eng J*, 2020, 394: 125033

Research progress of carbon-based materials for electro-Fenton degradation of pollutants

Yi Shen, Jingyi Yang, Chao Zhu, Junjie Xu, Shuang Song^{*}

College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

^{*}Corresponding author (email: ss@zjut.edu.cn)

Abstract: Electro-Fenton process is one of the simple and effective methods for the treatment of organic pollutants in water. Carbon-based material serves as a robust cathode for *in-situ* formation of H₂O₂ via the two-electron O₂ reduction reaction. With the help of electro-Fenton catalysts, the generated H₂O₂ decomposed into strong oxidizing hydroxyl radicals for efficient mineralization of organic pollutants. Based on the analysis of the main electro-Fenton processes on carbon-based materials, this review systematically summarizes the modification of various carbon-based electrode in an attempt to enhance O₂ mass transfer and Fenton reaction. Moreover, the practical application and economic cost of carbon-based electrode in electro-Fenton degradation of organic pollutants are described. Finally, the current development trend of carbon-based electrode materials and foreseeable future research direction in the field of electro-Fenton pollution control are pointed out.

Keywords: carbon-based materials, electro-Fenton, mass transfer, reaction, pollution control

doi: [10.1360/SSC-2021-0149](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0149)