

电化学方法去除重金属的研究进展

叶静宏¹ 吴庆川² 宗志强¹ 张小江¹ 蔡冬清¹ 王冬芳^{*1}

¹(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

²(中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230000)

摘 要 重金属离子具有毒性且不可降解, 对生态环境、生物多样性及人类健康构成严重威胁。电化学方法是一种处理重金属废水的有效方法, 而电极材料是影响重金属去除效果的关键。本文综述了电吸附、电化学氧化还原和电沉积 3 种电化学方法去除重金属离子的原理、效果和规律, 探讨了电极材料对去除重金属的影响, 并展望了电化学方法去除重金属的发展方向和电极材料的发展趋势。

关键词 电化学; 重金属去除; 电极材料; 废水; 评述

近年来, 重金属污染不断加剧, 严重威胁生态平衡和人类健康, 逐渐引起广泛关注。典型有毒重金属包括铜、砷、汞、镉、铅和铬等, 重金属污染主要来源于金属电镀、采矿、纺织、制革、电池、造纸等工业生产排放的废水^[1-4]。与有机污染物不同的是, 重金属有毒且难以生物降解, 同时会随着食物链在人体内积累。过量的重金属会引起皮疹、畸形, 对胃肠道、肾脏和肝脏造成严重损害^[5-6], 并削弱免疫系统, 甚至引发肺癌等恶性肿瘤^[7], 导致人体产生严重的健康问题。因此, 重金属污染修复迫在眉睫, 发展经济、高效的重金属去除方法已成为环境领域的重要研究课题。

在过去几十年中, 研究者相继开发了物理、生物、化学等重金属修复方法, 具体包括吸附、膜分离、植物修复、微生物修复、化学沉淀、离子交换及电化学等^[8-12]。这些方法可不同程度地去除重金属, 但在实际应用中仍存在一些局限性。吸附、膜分离、化学沉淀、离子交换等常规水处理方法普遍存在成本高和二次污染的风险; 而生物修复虽然成本低, 不会造成二次污染, 但修复周期长, 并且不能完全消除高毒性重金属对环境的污染^[13]。

电化学技术比传统的重金属修复方法更具优势, 近二十余年得到飞速发展。电化学技术是通过在特定的电化学反应器中外加电场, 使电子及污染物在电场作用下定向移动, 最终发生特定的物理及化学反应, 从而达到去除的目的^[14]。首先, 电化学方法不会产生废渣, 不会造成二次污染; 其次, 电化学方法可以高效去除重金属, 即使在高浓度重金属污染环境中也表现出优异的去除能力^[15]; 此外, 电化学技术反应条件温和, 有较好的可靠性和稳定性^[13]。目前, 电化学方法已被广泛应用于去除环境中重金属离子的研究, 主要包括三类方法: 电吸附法、电化学氧化还原法和电沉积法。在这三类方法中, 电极是重金属发生反应以及生成活性物质的主要场所, 选择合适的电极材料不仅可以减少能耗和节省成本, 而且可以提高重金属去除效率^[16]。本文综述了三类方法在去除重金属方面的研究进展, 介绍了其电化学方法的原理, 总结了电极材料的主要类型, 并展望了电化学方法去除重金属研究的发展方向。

1 电吸附法

1.1 电吸附法原理

电化学吸附即电吸附, 是电化学技术与吸附技术相结合的一种新型水处理技术, 常用于去除有机物、重金属离子和盐离子等^[17-19]。在去除重金属过程中, 基于非法拉第反应的电吸附又称为电容去

2021-12-30 收稿; 2022-01-27 接受

国家自然科学基金项目 (No. 520000025)、广东重点研发计划项目 (No. 2020B0202010005)、内蒙古自治区重点研发计划项目 (No. 2021GG0300) 和宁夏回族自治区重点研发计划项目 (No. 2018BBF02021) 资助。

Email: dfwang@dhu.edu.cn

离子法(CDI),其原理是在电极两端施加电压形成静电场,使溶液中的重金属离子向电性相反的电极移动,被吸附到多孔电极表面形成双电层,并被存储在双电层中^[5]。被吸附的重金属离子可以通过施加反向电压释放到电解质中,使电极得到再生^[17]。通过在碳电极前引入离子交换膜(IEM)构建膜电容去离子化系统(MCDI),由于MCDI使用IEM消除共离子效应,展现出更高的电吸附性能^[20-21]。与单纯依赖双电层进行吸附的电容性电极相比,引入基于法拉第反应的伪电容,在电场作用下,通过改变电极材料表面的结构和电荷,实现对金属离子的选择性吸附并提高吸附能力及吸附速率^[16,22]。电吸附原理如图1所示。

电吸附的工作电压通常为0.6~2.0 V,因此能耗低,成本效益好^[23];在去除重金属过程中可储存部分能量,能量利用率高,节能环保;电极材料可以再生,使用寿命较长。然而,样品经电吸附法处理后,仍会存在重金属离子残留,因此,电吸附可作为其它分离技术的前处理方法。

1.2 电极材料及应用

在电吸附过程中,CDI电极材料的电吸附容量是决定性因素之一,选择比表面积大、孔径合适、导电性良好的材料制作电极,可显著提高重金属离子的去除效率^[14,24-26]。碳材料通常具备高比表面积和高电导率等优点,常用作电极的碳材料主要有碳纳米管(CNTs)、石墨烯和活性炭(AC)等^[27-30]。CNTs具有空心管状结构,具有良好的导电性、高比表面积、高拉伸强度、优异的热稳定性和化学稳定性^[13]。石墨烯呈现二维平面薄片结构,具有大比表面积、高断裂强度、高导热率和良好的导电性能^[31-32]。氧化石墨烯(GO)是一种改性石墨烯,具有丰富的含氧官能团(如羧基、羟基、羰基和环氧基等),易与重金属离子发生螯合作用,可高效吸附重金属离子^[33]。

为了进一步提高碳材料的导电性和对重金属离子的吸附性能,通常采用修饰或掺杂的方法对其进行改性。Dai等^[34]提出采用AC和还原石墨烯-铁复合材料(Fe-rGO)的混合物(Fe-rGO@AC)作为电极。结果表明,Fe-rGO@AC电极中AC具有较好的电吸附性能,而Fe-rGO有利于As(V)的化学吸附。Gaikwad等^[35]采用热改性方法制备了木苹果壳活性炭(LASAC),并将其作为电极组装在MCDI系统中,用于同时去除Cr(VI)和氟化物。当在Cr(VI)和氟化物浓度为10 mg/L时,最大电吸附容量分别为0.8086和0.7805 mg/g,去除率分别为92.2%和89.23%。Bharath等^[36]通过热解花生壳制备了介孔活性炭(PSAC),进而水热合成Fe₃O₄/PSAC纳米复合材料。Fe₃O₄/PSAC具有大比表面积(680 m²/g)、高电容量(10 mV/s时为610 F/g)、强电吸附能力(pH=6.5时达到24.5 mg/g)。此外,在Fe₃O₄晶格中存在的Fe(II)可将Cr(VI)还原为Cr(III)。使用Fe₃O₄/PSAC作为CDI阴极材料,对Cr(VI)的去除率高达99.9%;并且在连续10次吸附-解吸附操作后,Fe₃O₄/PSAC对Cr(VI)的去除率仍可达到78%,表现出良好的稳定性。

在碳材料中掺杂过渡金属化合物可提供额外的表面羟基和羧基,以增强或调节电吸附行为。研究表明,过渡金属硫化物(TMS)的比容量/电容通常比碳基材料高数倍^[6],修饰TMS可为电荷存储提供丰富的反应位点,促进电子/离子传输^[37-38]。用过渡金属氧化物对电极材料表面进行改性,可获得较高的过渡金属氧化物比电容,并为碳材料提供大量的表面羟基和羧基,以增强电吸附行为^[39-40]。Jin等^[6]在碳毡(CF)上修饰ZnS和FeS,获得了两种新型CDI阴极材料。其中,ZnS可使CF的电化学电容增大、表面积增加、润湿性提高,ZnS-CF在-0.2 V下对铜离子的去除能力为27.4 mg/g,显著高于FeS-CF(18 mg/g)和CF(12 mg/g)。Wang等^[40]利用对苯二甲酸和氯化铁溶剂热碳化制备均匀的Fe₂O₃@C电极。Fe₂O₃颗粒在碳化基底中均匀分散,增加了Fe₂O₃@C的比表面积(1832 m²/g)和比电容(115.6 F/g)。以Fe₂O₃@C为CDI电极,对Pb(II)的吸附容量达到830.17 mg/g。

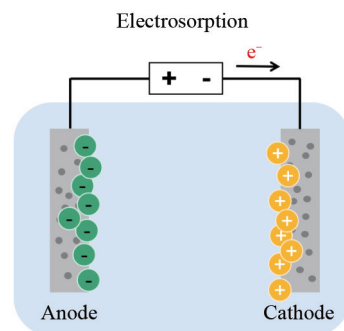


图1 电吸附原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrosorption

与 CDI 相比, 伪电容的能量储存依赖于氧化还原反应, 并伴随着碱金属离子和 H^+ 在电极材料上的插入-移出^[41]。常见的法拉第材料包括过渡金属化合物(如 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 SnO_2 和 MoS_2) 和导电聚合物, 对重金属离子的吸附具有优异的选择性^[42]。二氧化锰(MnO_2) 具有良好的重金属吸附能力、低零电荷点、较大的电容值、良好的循环稳定性、低成本和环境友好等特性, 常被用于制备超级电容器的电极^[17,43-45], 其中, 水钠锰矿是最常见的氧化锰矿物。Amaray 等^[46]在氧化锡上电沉积锰氧化物作为电极($Na-MnO_2/SnO_2$), 用于电吸附去除 $Cd(II)$; 在低电位(0.2 V)下, 最高电吸附容量为 946.9 mg/g。Peng 等^[41]基于沸石优异的吸附性能, 在沸石上负载水钠锰矿作为电极, 从水溶液中去除 $Cd(II)$ 。结果表明, $Cd(II)$ 吸附在水钠锰矿的表面和夹层中, 水钠锰矿对 $Cd(II)$ 的最大电吸附容量达到 900.7 mg/g。Liu 等^[47]合成了水钠锰矿/碳纳米管纳米复合材料(HB/CNTs), 并以其作为伪电容电极去除水溶液中 $Zn(II)$ 和 $Ni(II)$ 。结果表明, HB/CNTs 对 $Zn(II)$ 和 $Ni(II)$ 的去除能力分别为 155.6 和 158.4 mg/g, 经 5 次循环后, 对 $Zn(II)$ 和 $Ni(II)$ 去除能力仍高达 90.0% 和 88.0%。然而, 在电池充放电过程中, 金属离子的不完全可逆插入-移出以及较低的 pH 反应条件等均会导致 $Mn(II)$ 的释放和溶解, 使得电极比电容下降, 可逆性降低^[41,46]。因此, 电极材料的耐腐蚀性和再生性需要进一步改善, 以减少二次污染、降低运行成本^[48]。

导电聚合物(ICP)包括聚苯胺(PANI)和聚吡咯(PPy)等, 其导电性能与半导体和金属等无机材料类似^[26]。PANI 具有较高的导电性和环境稳定性^[49], 同时, 由于存在氮基团, 在中性状态下自然吸附金属阳离子; 但当 PANI 被氧化时, 其较高的正电荷会排斥阳离子, 从而产生释放机制^[1]。Kim 等^[1]通过界面聚合法制备了聚苯胺纳米纤维电极(PNE), 并以 S—C 键功能化 PANI 主链, 获得了含硫螯合基团的 PNE-S, 对 $Hg(II)$ 和 $Pb(II)$ 的选择性去除率分别为 99% 和 67%。

除此之外, 对电极材料进行 N、S 掺杂, 可显著提高掺杂碳材料的化学反应活性、自旋密度及电荷转移能力^[50-52]。Wei 等^[50]以二硫苏糖醇为硫源和还原剂制备了 S 掺杂的三维石墨烯气凝胶(S-3DGA)、L-半胱氨酸作为硫源和氮源的 S,N -3DGA、以及尿素作为氮源的 N-3DGA, 用于电吸附去除有毒重金属离子。根据软硬酸碱的概念, 与 N 原子相比, 软度较高的 S 有利于与软质的金属离子(如 $Cd(II)$ 和 $Hg(II)$) 相互作用, 所以 S-3DGA 在 3 种材料中表现出最佳的电吸附性能。Gao 等^[53]制备了 $FeS_2@N$ 、S 共掺杂碳($FeS_2@NSC$)材料, 作为电极材料用于选择性电吸附 $Cu(II)$, 在 1.0 V 下达到 508.5 mg/g 的电吸附容量。由于 $Cu(II)$ 与 FeS_2 之间发生法拉第反应, 所以 $FeS_2@NSC$ 电极对 $Cu(II)$ 具有选择性电吸附行为。Lin 等^[54]以碳酸氢钠和尿素为活化剂和氮源, 煅烧腐殖酸钠合成氮掺杂生物炭(NBC)。N 掺杂增加了生物炭基体的 π -电子密度, 从而提高了其对重金属的吸附能力。结果表明, NBC 对 $Cd(II)$ 的电吸附容量达到 79.0 mg/g, 对 As 的去除率达到 94.0%。

2 电化学氧化还原法

2.1 电化学氧化还原法的原理

电化学氧化处理重金属是指废水中的低价金属离子失去电子被氧化为高价低毒金属离子, 一般用于去除废水中的 As(III) 或 Sb(III)。其机理包括在阳极或微电极表面直接氧化和在溶液中生成的氧化剂或活性氧自由基进行间接氧化^[55]。电化学还原处理重金属是将废水中的高价金属离子还原为低价金属离子, 一般用于去除废水中的 Cr(VI)。电化学还原机理包括重金属离子在阴极表面被直接还原或被原位生成的高活性中间体还原为低毒形态^[16]。电化学氧化和还原的原理如图 2 所示。

与传统的氧化还原方法相比, 电化学氧化还原法具有能耗小、成本低、对重金属具有选择性等优势, 因此受到广泛关注。但是, 该方法也存在一些瓶颈问题, 如在反应过程中, 原位生成的活性物质(H_2O_2 、 $HO\cdot$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 等) 相对较少且不稳定^[56-57]。

2.2 电极材料及应用

电化学氧化还原法常用的电极材料主要包括具有官能团和良好氧化还原特性的金属氧化物、有机聚合物和合金等^[55,57]。为了提高电极材料的稳定性, 通常将其修饰在碳材料、不锈钢材料等高稳定

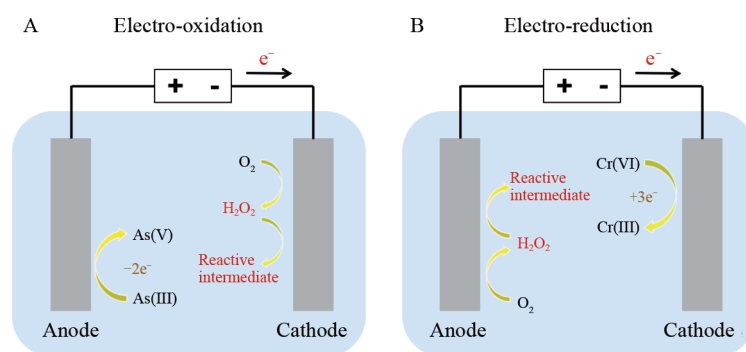


图2 电化学氧化(A)和电化学还原(B)原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of electro-oxidation (A) and electro-reduction (B)

性基底上,以获得更好的电化学性能。 TiO_2 的介电常数较高,在酸性和碱性溶液中稳定性好,成本低、无毒,因此适合用作电极材料。其中,纳米多孔 TiO_2 具有更大的表面积和更多的反应位点^[56],因此备受研究者关注。Sriram等^[56]以 TiO_2 纳米管(TNT)为阴极、碱性尿素为阳极,在5 V、 $\text{pH}=1\sim 2$ 的条件下电解15 min, Cr(VI) 的还原效率高达98%; TNT电极在电解还原 Cr(VI) 后有轻微溶解,使得电流密度降低。Sarkar等^[58]制备了具有纳米异质结构的 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$ 阳极,用于电化学氧化低浓度 As(III) (50~200 $\mu\text{g/L}$)。在1 V(vs. Ag/AgCl)电压条件下,76%以上的 As(III) (100 $\mu\text{g/L}$)在5 min内被氧化为 As(V) 。在相同的电压条件下,200 $\mu\text{g/L}$ As(III) 溶液在低强度可见光下,转化率提高到85%以上。并且, $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$ 的纳米异质结构中n型半导体之间的界面能带排列有利于空穴从 TiO_2 迁移到 MnO_2 ,最终进入水溶液中氧化 As(III) 。Gao等^[59]以MIL-125(Ti)为模板煅烧合成羧基功能化 $\text{TiO}_2\text{@C}$,在酸性溶液中共同催化 Cr(VI) 还原和 As(III) 氧化。 $\text{TiO}_2\text{@C}$ 催化剂不仅降低了氧化还原反应的活化能,而且催化剂上的羧基可提供 As(III) 和 Cr(VI) 的结合位点,使电子从 As(III) 直接转移到 Cr(VI) 。

对于铁氧化物电极,通常使用磁铁矿作为电极材料处理含高价重金属离子的废水,由于其晶格中存在 Fe(II) ,可将高价态重金属离子还原为低价态。然而,磁铁矿的自氧化反应会产生 Fe(III) 氧化物(如针铁矿和磁赤铁矿)钝化层,很大程度上限制了重金属离子的还原和去除^[57]。Yang等^[57]以磁铁矿为电极,通过直接电化学还原及 Fe(II) 的化学还原,将磁铁矿表面的 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 。结果表明,在添加 KNO_3 后, Cr(VI) 的还原率达到93.7%, Cr 的去除能力达到514.7 mg/g。当使用 KNO_3 和 KCl 作支持电解质时,磁铁矿表面形成易于分离的 Cr(OH)_3 沉淀,但沉淀的生成也会抑制电化学还原反应。同时,发现 pH 值和电势的降低有利于 Cr(VI) 的还原和去除。Wang等^[60]将 $\text{Fe/Fe}_3\text{C}$ 纳米颗粒封装在N、O共掺杂的CNT内,并固定在碳化木材上,以此作为电极,协同电芬顿氧化反应和电吸附作用去除 As(III) 。结果表明,阴极上的非均相电芬顿反应促进了 As(III) 氧化为 As(V) ,阳极上的电吸附有利于 As 的固定,在90 min内微量 As(III) (1 mg/L)被去除。

有机聚合物电极具有较好的柔韧性和导电性^[61]。Su等^[62]将多壁CNTs和聚乙炔基二茂铁(PVF)通过滴铸法制备成PVF-CNT纳米电极。结果表明,PVF-CNT电极对 Cr 的吸附容量大于100 mg/g,并可将 Cr(VI) 还原为毒性较小的 Cr(III) 。PPy具有高导电性、可逆的电化学氧化还原性、易于合成等特性,并且带有正电荷氮原子,对 Cr(VI) 具有良好的吸附能力^[7,63-64]。Zhang等^[7]合成聚吡咯/氧化石墨烯气凝胶(PGAs),并将其作为颗粒电极,用于三维电极系统中同时还原 Cr(VI) 及氧化双酚A(BPA)。结果表明,在30 min内, Cr(VI) 的去除率达到98.5%,BPA的去除率达到98.0%。在去除过程中,首先通过PGAs的静电引力和离子交换吸附 Cr(VI) ,进而借助PPy和BPA将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 。Kim等^[65]以PVF-CNT为吸附电极,以2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)为基底制备的聚甲基丙烯酸酯/碳纳米管复合材料(PTMA-CNT)为氧化电极,构建了一种双氧化还原不对称体系,并研究了其对低浓度 As(III) (100 $\mu\text{g/L}$)的选择性捕获及脱毒效果。结果表明,在捕获过程中,PVF-CNT选

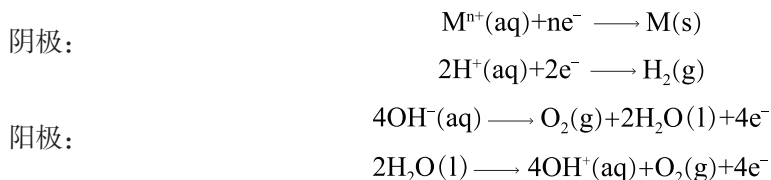
择性地吸附低浓度 As(Ⅲ) (>100 mg/g), 在释放过程中, PTMA-CNT 将超过 90% 的 As(Ⅲ) 转化为 As(V)。

对于合金电极, Sun 等^[66]合成了一种颗粒电催化剂 AuPd/CNTs, 应用于三维电极系统中协同氧化还原 As(Ⅲ) 和 Cr(VI)。AuPd/CNTs 促进活性 Pd 面暴露, 高效生成 H₂O₂, 进而通过 Cr(V)/H₂O₂ 类芬顿反应产生活性自由基 HO• 和 O₂⁻, 以及 Cr(V) 的重要中间体, 使 Cr(VI) 的还原效率高达 99.6%, As(Ⅲ) 的氧化效率高达 99.7%。

3 电沉积法

3.1 电沉积法原理

电沉积是在水溶液、非水溶液或熔融盐体系中, 将电流引入电极时, 阳极发生氧化反应和阴极发生还原反应的过程, 即体系中重金属离子在阴极处被还原成单质形态, 并沉积在阴极表面^[67], 基本原理见图 3。电沉积是一种“清洁”的单步方法, 不会产生二次污染, 可以通过金属间的电位差选择性地分离各种金属离子, 从溶液中生产高质量的金属沉积物, 适合用于回收电位较高的金属(如 Ni²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ag⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Au⁺), 而电位较低的金属则难以回收(如 Zn²⁺、Cd²⁺)^[23,67-68]。电沉积过程中主要反应及副反应为:



应用电沉积技术从废水中回收金、铜、铂等贵金属元素具有重要的经济和生态意义^[16,23]。然而, 反应过程中存在一些问题, 如在酸性条件下电极腐蚀严重、离子运输缓慢、析氢和析氧等副反应使得产品质量、回收性能和电流效率较低^[23,69]。

3.2 电极材料及应用

电沉积系统的电极主要包括碳基材料和金属基材料两类, 其中阴极通常由金属铜、铝、碳材料、不锈钢、金属氧化物和钛等导电材料制成, 阳极通常选用不锈钢和石墨等材料^[23]。电沉积反应在阴极主要经历两个过程: (1) 目标金属离子在阴极还原形成沉积物; (2) 氢离子放电形成氢气。过多副反应发生会使系统的电子利用效率下降, 导致电流效率及金属回收率低。

石墨具有较大的比表面积和较强的导电性能, 并且廉价易得, 因此经常用作电极。与石墨相比, 碳纳米管、石墨烯、活性炭纤维等新型碳材料, 具有更高的电导率和更大的比表面积, 并且表面含有大量的活性基团, 已成为高效的电极材料。Hannula 等^[68]以 CNT 薄膜为工作电极, 采用电沉积方法从工业废水中提取得到高纯度的铜, 此方法具有较低的能耗。Liu 等^[70]使用氧化石墨烯修饰的碳毡电极(CF-GO)电沉积回收 Cu、Cd 和 Pb。以直流电处理低浓度重金属废水, 可同时去除 3 种重金属离子; 而使用交流电可以从高浓度重金属废水中选择性地分步回收 3 种重金属离子。Wang 等^[20]利用活性炭纤维(ACF)为阴极, 并引入 MCDI 装置, 协同电吸附/电沉积从混合溶液(含 Cu²⁺ 和 Zn²⁺)中回收铜。结果表明, 随着电压从 0.8 V 增加到 1.0 V, Cu²⁺ 的吸附量从 52.5 mg/g 增加到 70.3 mg/g, 但此时 Zn²⁺ 还原消耗更多电流, 因此 Cu/Cu⁺ 的回收率略有下降。考虑到回收率、电流效率和比能耗, 该系统选择性还原和回收 Cu 的最佳电压为 0.8 V。

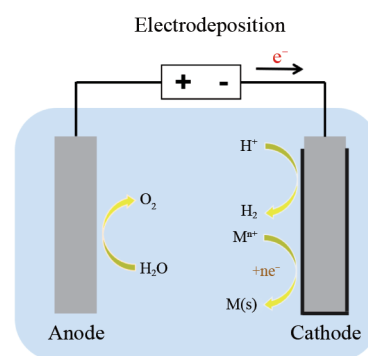


图3 电沉积原理示意图

Fig.3 Schematic diagram of electrodeposition

不锈钢板和铝板等金属基材料具有较高的氢过电位, 作为电极时有利于重金属离子的沉积, 然而其稳定性不佳, 易被腐蚀^[67,71-73]。Gonzalez等^[15]制备了锌/铝、镁/铝两类水滑石化合物(LDHs), 实现了 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除。Lou等^[74]使用低成本的不锈钢阴极电沉积铜, 发现添加亚铁氰化钾和2,2'-联吡啶后, 铜的电沉积效率显著提高。Su等^[75]使用不锈钢阴极, 并采用圆柱状湍流电池从酸性溶液(2.0 g/L Cu^{2+} 和0.3 g/L Se^{4+})中去除回收铜和硒。通过对比发现, 使用圆柱状湍流电池在电流密度350 A/m²下工作60 min后, 铜和硒回收率分别达到93.2%和97.6%, 电流效率为81.3%, 产物中氧化铜的含量为3%, 证实圆柱状湍流电池体系具有良好的质量传输能力。Jin等^[76]使用 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极和不锈钢箔阴极, 采用两段工艺法从酸性硫酸盐工业废水中分步回收铜和铋。该电池体系首先在较低电流密度(75 A/m²)下工作90 min, 得到铜-铋粉末; 然后在高电流密度(350 A/m²)下工作20 min, 得到高纯度(98%)铋粉, 表明该电池体系对铜和铋具有良好的回收能力。

4 总结与展望

本文介绍了近年来电吸附、电化学氧化还原和电沉积这3种电化学方法在去除重金属离子方面的研究进展, 重点介绍了其工作原理, 综述了相关电极材料的种类、改性方法以及对于重金属离子的去除效果, 并总结了各自的优缺点。电化学处理技术具有可控性强、选择性高、反应条件温和等优点, 可用于处理一些传统方法不能有效处理的污染物, 具有广阔的应用前景。然而, 电流效率低、处理能耗高及电极材料昂贵等问题限制了电化学方法的实际应用^[14]。未来电化学水处理技术的发展趋势将聚焦以下方面: (1) 电极材料是电化学技术处理污染物的关键, 设计和开发功能电极和高效反应器是未来研究的重点。如开发具有密度活性位点多、选择性高、催化能力强、稳定性好的电极材料以实现更高的处理效率和电子利用效率, 降低成本, 以及开发高电解质流速的反应器以显著增强电化学的传质过程(如旋转或湍流电极/流)^[23,76]。(2) 废水中贵金属资源的回收利用。利用电化学技术回收废水中高附加值的重金属资源, 在去除污染物的同时回收资源, 以解决当前的环境污染问题, 并可缓解能源紧缺问题, 这将是水污染控制技术研究的重要方向。然而, 电化学法回收金属也存在许多瓶颈, 如金属离子的浓差极化、离子运输缓慢、副反应和较多杂质导致的回收过程中能耗高、效率低、产物不纯等问题。因此, 应精确控制电解质类型、电流密度、电解时间等电化学参数, 以提高金属的回收率和纯度。(3) 光电技术和生物电技术的工艺开发。随着水质标准和要求日趋严格, 电化学水处理技术通常需要组合其它技术, 以进一步提升水质和处理效率并降低成本。例如, 利用光电技术和生物电技术协同去除污染物^[77-79], 从而以更小的过电位处理并回收难降解污染物, 在废水净化和资源回收方面具有很大的应用潜力。

References

- [1] KIM Y, LIN Z, JEON I, VAN VOORHIS T, SWAGER T M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(43): 14413-14420.
- [2] NADERI A, DELAVAR M A, GHORBANI Y, KABOUDIN B, HOSSEINI M. *Appl. Clay Sci.*, 2018, 158: 236-245.
- [3] BEHBAHANI E S, DASHTIAN K, GHAEDI M. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 410: 124560.
- [4] ZHENG J, XIA L, SONG S. *RSC Adv.*, 2017, 7(38): 23543-23549.
- [5] CHEN R, SHEEHAN T, NG J L, BRUCKS M, SU X. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2020, 6(2): 258-282.
- [6] JIN W, HU M. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(2): E29-E34.
- [7] ZHANG Y, ZHANG D, ZHOU L, ZHAO Y, CHEN J, CHEN Z, WANG F. *Chem. Eng. J.*, 2018, 336: 690-700.
- [8] ALLIOUX F M, KAPRUWAN P, MILNE N, KONG L, FATTACCIOLI J, CHEN Y, DUMEE L F. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 194: 26-32.
- [9] PAN L, WANG Z, YANG Q, HUANG R. *Nanomaterials*, 2018, 8(11): 957.
- [10] WANG X, WANG Z, CHEN H, WU Z. *J. Hazard. Mater.*, 2017, 339: 182-190.
- [11] WU Q, WANG D, CHEN C, PENG C, CAI D, WU Z. *J. Environ. Manage.*, 2021, 290: 112626.

- [12] WANG H, ZHANG H, ZHANG X, LI Q, CHENG C, SHEN H, ZHANG Z. *Environ. Res.*, 2020, 186: 109582.
- [13] ZHANG Y N, NIU Q, GU X, YANG N, ZHAO G. *Nanoscale*, 2019, 11(25): 11992-12014.
- [14] ZHANG Rui, ZHAO Xia, LI Qing-Wei, WEI Jin-Fei, LI Zi-Han. *Technol. Water Treatment*, 2019, 45(4): 11-16.
张瑞, 赵霞, 李庆维, 魏晋飞, 李子涵. *水处理技术*, 2019, 45(4): 11-16.
- [15] GONZALEZ M A, TROCOLI R, PAVLOVIC I, BARRIGA C, LA MANTIA F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18(3): 1838-1845.
- [16] YANG L M, HU W B, CHANG Z W, LIU T, FANG D F, SHAO P H, SHI H, LUO X B. *Environ. Int.*, 2021, 152: 106512.
- [17] HU C, LIU F, LAN H, LIU H, QU J. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, 446: 359-365.
- [18] WANG P S, MA W T, XUE S, WANG L, CHEN Y, WANG Y L. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, 276: 119336.
- [19] SON M, JEONG K, YOON N, SHIM J, PARK S, PARK J, CHO K H. *Chemosphere*, 2021, 276: 130133.
- [20] WANG C, CHEN L, LIU S. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 548: 160-169.
- [21] DORJI P, PHUNTSO S, KIM D I, LIM S, PARK M J, HONG S, SHON H K. *Chemosphere*, 2021, 287: 132169.
- [22] SU X, HATTON T A. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, 244: 6-20.
- [23] JIN W, ZHANG Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, 8(12): 4693-4707.
- [24] ZHANG C, HE D, MA J, TANG W, WAITE T D. *Water Res.*, 2018, 128: 314-330.
- [25] KALFA A, SHAPIRA B, SHOPIN A, COHEN I, AVRAHAM E, AURBACH D. *Chemosphere*, 2020, 241: 125003.
- [26] WANG Z, XU X, KIM J, MALGRAS V, MO R, LI C, LIN Y, TAN H, TANG J, PAN L, BANDO Y, YANG T, YAMAUCHI Y. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(7): 1433-1437.
- [27] CAI Y, WANG Y, HAN X, ZHANG L, XU S, WANG J. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, 768: 72-80.
- [28] WANG L, WANG M, HUANG Z, CUI T, GUI X, KANG F, WANG K, WU D. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(45): 18295-18299.
- [29] YANG Z, JIN L, LU G, XIAO Q, ZHANG Y, JING L, ZHANG X, YAN Y, SUN K. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(25): 3917-3925.
- [30] ZHU Y, ZHANG G, XU C, WANG L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(26): 29706-29716.
- [31] WANG Lei, YU Fei, MA Jie. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2017, 33(7): 1338-1353.
王雷, 于飞, 马杰. *物理化学学报*, 2017, 33(7): 1338-1353.
- [32] AL RADI M, SAYED E T, ALAWADHI H, ABDELKAREEM M A. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2021, DOI10.1080/10643389.2021.1902698.
- [33] XU X, LIU Y, WANG M, YANG X, ZHU C, LU T, ZHAO R, PAN L. *Electrochim. Acta*, 2016, 188: 406-413.
- [34] DAI M, ZHANG M, XIA L, LI Y, LIU Y, SONG S. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5(8): 6532-6538.
- [35] GAIKWAD M S, BALOMAJUMDER C. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, 195: 305-313.
- [36] BHARATH G, RAMBABU K, BANAT F, HAI A, ARANGADI A F, PONPANDIAN N. *Sci. Total Environ.*, 2019, 691: 713-726.
- [37] LIU Y, QIAO Y, ZHANG W, LI Z, HU X, YUAN L, HUANG Y. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(45): 24026.
- [38] WANG B, PARK J, SU D, WANG C, AHN H, WANG G. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(31): 15750.
- [39] YIN H, ZHAO S, WAN J, TANG H, CHANG L, HE L, ZHAO H, GAO Y, TANG Z. *Adv. Mater.*, 2013, 25(43): 6270-6276.
- [40] WANG H Y, HE Y J, CHAI L Y, LEI H, YANG W C, HOU L J, YUAN T, JIN L F, TANG C J, LUO J. *Carbon*, 2019, 153: 12-20.
- [41] PENG Q, LIU L, LUO Y, ZHANG Y, TAN W, LIU F, SUIB S L, QIU G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(50): 34405-34413.
- [42] SU X, TAN K J, ELBERT J, RÜTTIGER C, GALLEI M, JAMISON T F, HATTON T A. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(5): 1272-1283.

- [43] QIAO Q, YANG X, LIU L, LUO Y, TAN W, LIU C, DANG Z, QIU G. J. Hazard. Mater., 2020, 390: 122165.
- [44] LIU Fang-Yuan, HU Cheng-Zhi, LI Yong-Feng, LIANG Qian-Wei. J. Environ. Sci., 2015, 36(2): 552-558.
刘方园, 胡承志, 李永峰, 梁乾伟. 环境科学, 2015, 36(2): 552-558.
- [45] LI M, PARK H G. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(3): 2442-2450.
- [46] AMARRAY A, EL GHACHTOULI S, SAMIH Y, DAHBI M, AZZI M. Desalination, 2022, 521: 115307.
- [47] LIU L H, QIU G H, SUIB S L, LIU F, ZHENG L R, TAN W F, QIN L H. Chem. Eng. J., 2017, 328: 464-473.
- [48] LI N, AN J, WANG X, WANG H, LU L, REN Z. Desalination, 2017, 419: 20-28.
- [49] BAKER C O, HUANG X W, NELSON W, KANER R B. Chem. Soc. Rev., 2017, 46(5): 1510-1525.
- [50] WEI Y, XU L, YANG K, WANG Y, WANG Z, KONG Y, XUE H. J. Electrochem. Soc., 2017, 164(2): E17-E22.
- [51] LI Y, QI J, LI J, SHEN J, LIU Y, SUN X, SHEN J, HAN W, WANG L. ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5(8): 6635-6644.
- [52] LUO J Y, TIAN D C, DING Z B, LU T, XU X T, PAN L K. J. Electroanal. Chem., 2019, 855: 113488.
- [53] GAO Y, LI Z, FU Z, ZHANG H, WANG G, ZHOU H. Sep. Purif. Technol., 2021, 262: 118336.
- [54] LIN S, YANG X, LIU L, LI A, QIU G. J. Environ. Manage., 2022, 301: 113921.
- [55] TAN K J, SU X, HATTON T A. Adv. Funct. Mater., 2020, 30(15): 1910363.
- [56] SRIRAM S, NAMBI I M, CHETTY R. Electrochim. Acta, 2018, 284: 427-435.
- [57] YANG X, LIU L, ZHANG M, TAN W, QIU G, ZHENG L. J. Hazard. Mater., 2019, 374: 26-34.
- [58] SARKAR A, SARKAR A, PAUL B, KHAN G G. ChemCatChem, 2018, 10(19): 4369-4379.
- [59] GAO K, CHEN J, LIU Z, LI Y, WU Y, ZHAO J, NA P. Chem. Eng. J., 2019, 360: 1223-1232.
- [60] 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.
- [61] BHOSALE M E, CHAE S, KIM J M, CHOI J Y. J. Mater. Chem. A, 2018, 6(41): 19885-19911.
- [62] SU X, KUSHIMA A, HALLIDAY C, ZHOU J, LI J, HATTON T A. Nat. Commun., 2018, 9: 4701.
- [63] WANG H, YUAN X, WU Y, CHEN X, LENG L, WANG H, LI H, ZENG G. Chem. Eng. J., 2015, 262: 597-606.
- [64] XU Y, CHEN J, CHEN R, YU P, GUO S, WANG X. Water Res., 2019, 160: 148-157.
- [65] KIM K, COTTY S, ELBERT J, CHEN R, HOU C H, SU X. Adv. Mater., 2020, 32(6): 1906877.
- [66] SUN M, ZHANG G, QIN Y, CAO M, LIU Y, LI J, QU J, LIU H. Environ. Sci. Technol., 2015, 49(15): 9289-9297.
- [67] YU Dong, LUO Qing, SU Wei, WANG Liang-Liang, SUN Yu-Wei, ZHANG Zhong-Guo. Chem. Ind. Eng. Prog., 2020, 39(5): 1938-1949.
于栋, 罗庆, 苏伟, 王亮亮, 孙宇维, 张忠国. 化工进展. 2020, 39(5): 1938-1949.
- [68] HANNULA P M, KHALID M K, JANAS D, YLINIEMI K, LUNDSTRÖM M. J. Cleaner Prod., 2019, 207: 1033-1039.
- [69] JIN W, SU J, ZHENG S, LEI H. J. Electrochem. Soc., 2017, 164(12): D723-D728.
- [70] LIU C, WU T, HSU P C, XIE J, ZHAO J, LIU K, SUN J, XU J, TANG J, YE Z, LIN D, CUI Y. ACS Nano, 2019, 13(6): 6431-6437.
- [71] DOUGLAS F C, MATTHEW D M, BRUCE E L. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(7): 2179-2183.
- [72] KULEYIN A, UYSAL H E. Int. J. Electrochem. Sci., 2020, 15(2): 1474-1485.
- [73] WANG C, LI T, YU G, DENG S. Chemosphere, 2021, 263: 128208.
- [74] LOU W, CAI W, LI P, SU J, ZHENG S, ZHANG Y, JIN W. Powder Technol., 2018, 326: 84-88.
- [75] SU J, LIN X, ZHENG S, NING R, LOU W, JIN W. Sep. Purif. Technol., 2017, 182: 160-165.
- [76] JIN W, LAFOREST P I, LUYIMA A, READ W, NAVARRO L, MOATS M S. RSC Adv., 2015, 5(62): 50372-50378.
- [77] WANG K, MO Z, TANG S, LI M, YANG H, LONG B, WANG Y, SONG S, TONG Y. J. Mater. Chem. A, 2019, 7(23): 14129-14135.

- [78] WANG D, LI Y, PUMA G, LIANOS P, WANG C, WANG P. J. Hazard. Mater., 2017, 323: 681-689.
- [79] YANG Z, LI J, CHEN F, XU L, JIN Y, XU S, WANG J, SHEN X, ZHANG L, SONG Y. Sci. Total Environ., 2021, 798: 149327.

Progress in Removal of Heavy Metal Ions by Electrochemical Method

YE Jing-Hong¹, WU Qing-Chuan², ZONG Zhi-Qiang¹, ZHANG Xiao-Jiang¹,
CAI Dong-Qing¹, WANG Dong-Fang^{*1}

¹(School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

²(Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230000, China)

Abstract Heavy metal ions (HMIs) are toxic and non-degradable, possessing a serious threat to the ecological environment, biodiversity and human health. Electrochemical method is an effective method for treating HMIs wastewater, and electrode materials are the critical components in the removal of HMIs. This work reviewed the mechanism of HMIs in the process of electrochemistry, such as electrosorption, electro-oxidation, electro-reduction, and electrodeposition. In addition, the effect of electrode materials on the removal of HMIs was also discussed, including removal efficiency, removal mechanism and current efficiency. At last, the development trends of electrochemical methods and electrode materials were prospected according to the advantages and bottlenecks of HMIs removal.

Keywords Electrochemistry; Heavy metal ions removal; Electrode materials; Wastewater; Review

(Received 2021-12-30; accepted 2022-01-27)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52000025), the Key Research and Development Program of Guangdong Province, China (No. 2020B0202010005), the Key Research and Development Program of Inner Mongolia Autonomous Region, China (No. 2021GG0300) and the Key Research and Development Program of Ningxia Hui Autonomous Region, China (No. 2018BBF02021).