

FeOOH/石墨烯复合气凝胶三维电极 氧化脱除污水有机物的研究

张嘉烜, 赵宗彬*, 孙洋, 王爽, 胡晓静, 邱介山

(大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 辽宁省能源材料化工重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要:利用 Fe^{2+} 对氧化石墨烯(GO)进行原位还原和沉积,采用低温水热-冷冻干燥方法制备负载羟基氧化铁的石墨烯气凝胶复合材料($\text{FeOOH}/\text{r-GO}$)。通过X射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、扫描电镜、透射电镜等分析手段对其形貌、结构、组成进行表征,并构筑三维电极用于含亚甲基蓝污水的氧化处理。结果发现,石墨烯三维复合电极降解有机物的能力优于二维电极以及石墨烯气凝胶作粒子电极的三维电极。 $\text{FeOOH}/\text{r-GO}$ 复合气凝胶材料可用于废水中有机污染物的有效氧化脱除。

关键词:石墨烯气凝胶; FeOOH ; 三维电极; 亚甲基蓝; 电化学降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0092-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.021

Preparation of three-dimensional FeOOH/r-GO composite aerogel electrodes and their application in oxidation of organics in wastewater

ZHANG Jia-xuan, ZHAO Zong-bin*, SUN Yang, WANG Shuang, HU Xiao-jing, QIU Jie-shan

(Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: FeOOH/r-GO aerogel composites are prepared through the hydrothermal and freeze-drying methods, in which graphene oxide (GO) is reduced and deposited in-situ by Fe^{2+} . The morphology, compositions and structure of the composites are characterized by XRD, Raman spectra, FT-IR, SEM and TEM. Three-dimensional electrodes based on FeOOH/r-GO aerogel are constructed for the degradation of methylene blue in water. It is revealed that the degradation capacity of FeOOH/r-GO aerogel against organics surpasses those of two-dimensional electrodes and three-dimensional electrodes with r-GO aerogel. Test results suggest that FeOOH/r-GO can be used in the efficient oxidation removal of organic pollutants in wastewater.

Key words: graphene aerogel; FeOOH; three-dimensional electrode; methylene blue; electrochemical degradation

随着我国工业化进程的不断发 展,染料等各类有机废水排放日益增加,传统降解方法存在着效率低、造价高、会造成二次污染等缺点^[1],因此各种新型的污水处理技术应运而生,如光催化降解法、湿法氧化技术、膜分离技术等,其中,深度氧化技术通过氧化性极强的·OH对有机物进行氧化从而使其矿化^[2-5]。传统的二维电极由于比表面积小、传质能力差、能耗高等缺点,未能在实际中得到广泛应用。近年来,研究者将金属、碳材料、高岭土和膨润土等材料用作粒子电极,构建三维电极氧化有机污染物取得了良好的处理结果,其中,碳基材料由于高比表面积以及高导电性,作为三维电极优势明显,因此,备受关注。Shen等^[6]采用石墨颗粒作为粒子电极来降解含雌三醇的生物废水。铁基石墨烯复合气凝

胶由于其催化性能优良且无毒无害得到了一些研究者的关注。Wu等^[7]采用醋酸铁、聚吡咯与氧化石墨混合,180℃水热,600℃焙烧得到负载 Fe_3O_4 的石墨烯气凝胶。Fan等^[8]将铁屑与氧化石墨混合,在酸性条件下,将氧化石墨剥离还原得到石墨烯片层。而Liu等^[9]通过 Fe^{2+} 低温诱导还原氧化石墨以及碳纳米管,得到负载定向 FeOOH 纳米棒的石墨烯-碳纳米管气凝胶,构筑芬顿试剂对污水中的有机物进行氧化处理。Liu等^[10]将 FeCl_3 、抗坏血酸钠、氧化石墨在酸性环境下,95℃水浴得到负载 FeOOH 的石墨烯气凝胶,构筑芬顿试剂用于降解含邻苯二甲酸二甲酯的污水。到目前为止,三维电极走向实际应用主要存在氧化效率偏低和粒子电极难以回收等问题,需要开展更加深入的研究。

收稿日期:2019-04-16;修回日期:2020-01-13

基金项目:国家自然科学基金(U1610255,51672033,U1703251)

作者简介:张嘉烜(1994-),男,硕士研究生,研究方向为三维石墨烯制备及其污水处理,jiaxuan_z@126.com;赵宗彬(1965-),男,博士,教授,研究方向为碳素材料,通讯联系人,zbzhao@dlut.edu.cn。

笔者通过低温水热-冷冻干燥的方法制备了FeOOH/r-GO复合气凝胶材料,通过XRD、拉曼光谱、红外光谱、扫描电镜、元素mapping以及透射电镜对其形貌、结构进行了表征,将FeOOH/r-GO作为粒子电极构筑三维电极反应器用于含亚甲基蓝污水的处理,结果表明,其具有氧化效率高、方便回收等优点,具有构建三维电极处理污水有机物的潜能。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

试剂及材料:氧化石墨采用改进的Hummers法制得;FeSO₄·7H₂O、Na₂SO₄,均为分析纯;亚甲基蓝,生物染色剂;不锈钢电极,天津中盛钢铁有限公司生产;实验用水均为去离子水。

仪器:101-0A电热鼓风干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产;LGJ-10冷干机,北京松源华兴科技发展有限公司生产;DF-101B集热式恒温磁力搅拌器,河南省巩义市英峪予华仪器厂生产;H-1650台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产;AL-204分析电子天平,梅特勒-托利多中国公司生产;IT6700数控直流电源,艾德克斯电子有限公司生产。

1.2 石墨烯气凝胶的制备

将一定量的FeSO₄·7H₂O溶于去离子水中,逐滴加入氧化石墨分散液中,边加边搅拌,配置成15 mL的3 mg/mL的氧化石墨溶液,继续搅拌1 h后,将氧化石墨溶液置于反应釜中,在95℃的烘箱中水热反应6 h,得到负载羟基氧化铁的石墨烯水凝胶(FeOOH/GH),用去离子水水洗3遍后放于冰箱中冷冻6 h,最后将样品冷冻干燥48 h得到负载羟基氧化铁的石墨烯气凝胶(FeOOH/r-GO)。将一定量的FeSO₄·7H₂O溶于去离子水中,配置成15 mL的FeSO₄溶液,置于反应釜中,在95℃的烘箱中水热反应6 h,得到单纯的铁氧化物。向15 mL的3 mg/mL氧化石墨溶液中滴加20 μL乙二胺溶液,超声10 min后,将其置于反应釜中,在95℃烘箱中水热反应6 h,冷冻6 h,随后冷冻干燥48 h得到石墨烯气凝胶(r-GO)。

为了考察FeOOH载量对于材料性能的影响,通过控制七水硫酸亚铁加入量,制备了不同FeOOH负载量的石墨烯气凝胶,氧化石墨烯与七水硫酸亚铁的质量比分别为1:20、1:30、1:40,得到的材料分别

命名为FeOOH/r-GO-20, FeOOH/r-GO-30和FeOOH/r-GO-40。未标明情况下,FeOOH/r-GO复合气凝胶的铁载量为1:30。

1.3 实验装置

石墨烯气凝胶实验装置如图1所示。实验装置为容积180 mL的长方体水槽,材质为有机玻璃,阴阳极分别为6 cm×5 cm的不锈钢片,极板间距为5 cm。利用直流电源将直流电压加到两电极板上,通过曝气装置向溶液中通入空气,以起到补充氧气和搅拌作用,将整个装置置于磁力搅拌中使溶液混合均匀,并在装置下部装有分布均匀直径为5 mm的筛板,将转子与粒子电极隔开,防止其在降解过程中被机械粉碎。

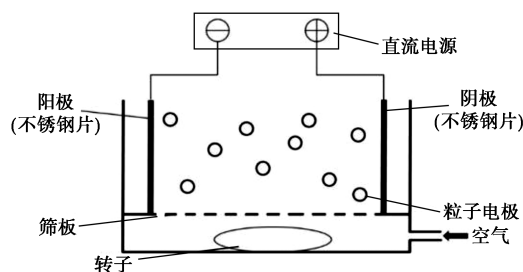


图1 三维电极氧化污水有机物实验装置

1.4 含亚甲基蓝污水的降解实验

配置20 mg/L亚甲基蓝和0.01 mol/L Na₂SO₄混合溶液用作模拟污水。取180 mL模拟污水于装置中,然后将一定量的FeOOH/r-GO加到阴阳极之间,采用直流电源向阴阳极施加一定的电压,将电解槽置于磁力搅拌装置上持续搅拌,并通过曝气装置向其中通入空气。整个处理过程持续1.5 h,每隔15 min取样6 mL于10 mL离心管中。将其在10 000 r/min的离心速率下离心10 min,取5 mL上清液进行一系列的后续测试。亚甲基蓝的最大吸收波长为664 nm,利用紫外可见分光光度计(普析通用)检测不同反应阶段的溶液最大吸收波长处的吸光度,以反映溶液浓度的变化。并用C/C₀表示降解效率的高低,其中,C₀为反应前底物溶液的浓度,C为反应不同时间下的底物溶液浓度。

2 实验结果

2.1 FeOOH/r-GO的结构与组成

2.1.1 FeOOH/r-GO的形貌表征

通过低温水热-冷冻干燥的方法制备了直径约2.5 cm、高1 cm的FeOOH/r-GO,为了观察样品形貌,对其进行扫描电镜(SEM)以及透射电镜(TEM)表征,结果如图2所示。

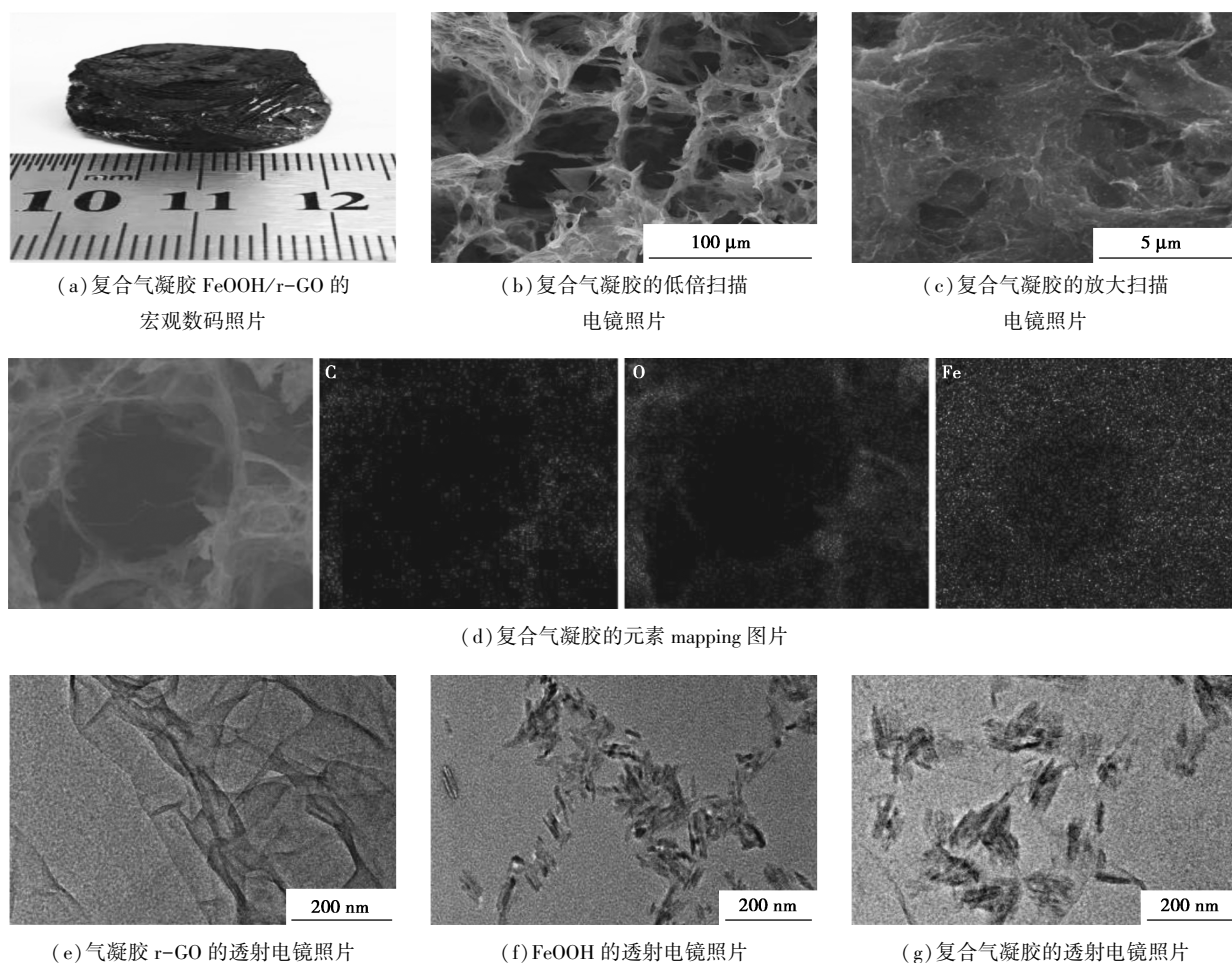


图 2 复全气凝胶 FeOOH/r-GO 的 SEM 以及 TEM 图

图 2(a) 是柱状复合气凝胶的数字照片, 而且可以根据具体要求采用水热法制备任何形状的复合气凝胶。从图 2(b)、图 2(c) 中可以发现, 石墨烯片层间相互交联形成三维网状结构, 形成了丰富的大孔结构, 孔径尺寸从几十微米到几百微米不等, 这为其提供了良好的吸附能力以及优异的传质通道。而从图 2(b) 中可以看出, 石墨烯片层的卷曲和堆叠构成了纤维状的结构, 布满了石墨烯气凝胶孔壁。图 2(d) 显示, C、O、Fe 3 种元素在气凝胶上分布均匀。进一步的透射电镜表征显示, r-GO 气凝胶石墨烯片层之间呈现交联结构[图 2(e)], 而 FeOOH 呈棒状形貌[图 2(f)], 复合气凝胶之中纳米棒状 FeOOH 均匀地分布于气凝胶石墨烯的片层表面之上, 说明 FeOOH/r-GO 被成功制备。

2.1.2 FeOOH/r-GO 的 X 射线衍射、拉曼光谱以及红外光谱表征

为确定氧化石墨烯在水热过程中还原、交联形成石墨烯气凝胶以及 FeOOH 的成功制备, 对其进行

X 射线衍射、拉曼光谱以及红外光谱表征, 结果如图 3 所示。

从图 3(a) 中可以看出, 复合材料中含有 FeOOH 的(020)、(110)、(111)、(130) 晶面的特征峰, 但 26° 左右处石墨的特征峰不明显, 表明复合气凝胶中有 FeOOH 存在, 石墨烯层片间堆积受到抑制, 即得到了 FeOOH/r-GO 复合气凝胶。从图 3(b) 拉曼光谱中可以看出, r-GO 和 FeOOH/r-GO 均在 1350 cm^{-1} 左右以及 1580 cm^{-1} 左右处出现碳材料的特征峰 D 峰和 G 峰。r-GO 的 I_D/I_G 值为 1.08, 而 FeOOH/r-GO 的 I_D/I_G 值提高到了 1.18, 这是由于 FeOOH 负载在石墨烯片层表面引入了更多的杂原子, 造成缺陷位增加, 从而导致碳材料结构有序度下降。由图 3(c) 红外谱图中可以看出, r-GO 和 FeOOH/r-GO 均出现 3406 cm^{-1} 处 O—H 伸缩振动峰、 1728 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰、 1050 cm^{-1} 处的 C—O 变形振动峰, FeOOH 和 FeOOH/r-GO 均在 $799、877\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Fe—O—H

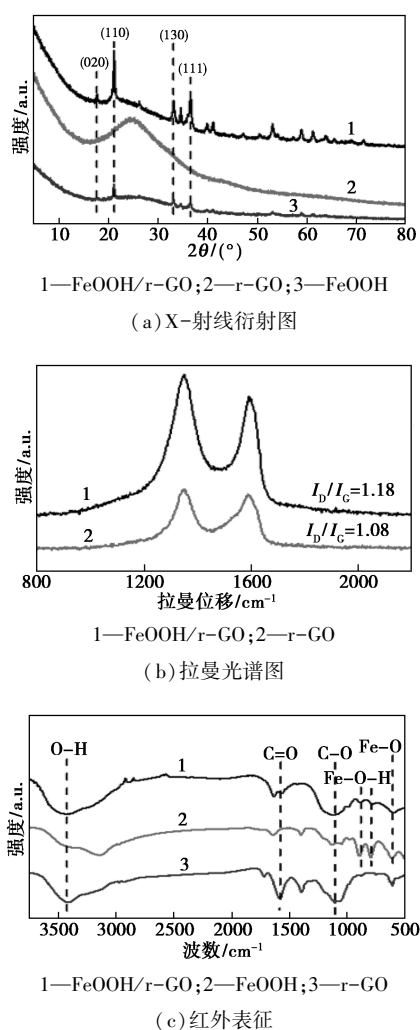


图3 r-GO、FeOOH及FeOOH/r-GO的X-射线衍射图、拉曼光谱图及红外表征

键的弯曲振动峰和 597 cm^{-1} 处的Fe—O键的伸缩振动峰,说明FeOOH的成功制备和负载于石墨烯之上。

2.2 三维电极对含亚甲基蓝污水的降解

2.2.1 FeOOH/r-GO 粒子电极对含亚甲基蓝污水降解

以FeOOH/r-GO为粒子电极构筑三维电极反应器,对含亚甲基蓝模拟污水进行降解,结果发现,随着处理时间的增加,溶液的颜色逐渐变浅,1.5 h后溶液几乎透明。通过紫外可见漫反射光谱和紫外可见分光光度计对降解结果进行评估,结果如图4所示。

由图4(a)中可以看出,664 nm处亚甲基蓝的特征吸收峰峰强逐渐减小,1.5 h后特征峰几乎消失不见,说明溶液中的亚甲基蓝被逐渐降解。二维电极(2D)、r-GO作粒子电极的三维电极[3D(r-

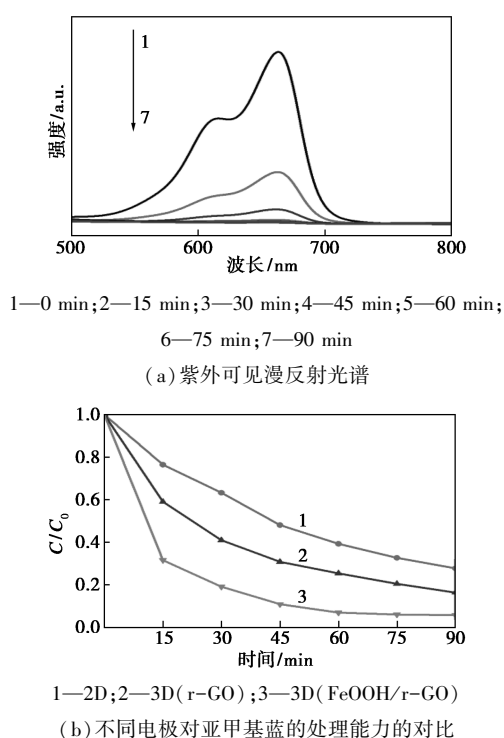
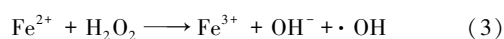
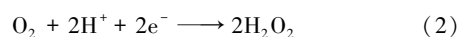
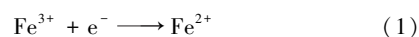


图4 紫外可见漫反射光谱及不同电极对亚甲基蓝处理能力

GO)]及FeOOH/r-GO作粒子电极的三维电极[3D(FeOOH/r-GO)]对亚甲基蓝处理能力的对比如图4(b)所示。由图4(b)可以看出,1.5 h后,以FeOOH/r-GO为粒子电极的三维电极对含亚甲基蓝污水的降解率达94%,高于以石墨烯气凝胶为粒子电极的三维电极的降解率(84%)和二维电极的降解率(72%),且以FeOOH/r-GO为粒子电极的三维电极在反应15 min时降解率已达68.4%,说明其响应能力要远优于上述二者。原因是由于石墨烯气凝胶优异的吸附能力将污染物吸附到其表面,同时在电流的极化作用下形成了大量微小电极,这些粒子电极和主极板的阴阳极所起到的作用相同,即发生一系列氧化还原反应,大大缩短了传质距离,提高了电化学降解效率,增强了处理能力。而石墨烯气凝胶片层上的 Fe^{3+} 在阴极被还原为 Fe^{2+} ,如反应方程式(1)所示,与此同时 O_2 在阴极被还原为 H_2O_2 ,如反应方程式(2)所示,两者形成芬顿试剂,如反应方程式(3)所示,产生大量的具有强烈氧化能力的羟基自由基,对污染物的处理起到了较大的降解作用。



2.2.2 不同 FeOOH 的负载量对有机物氧化的影响

样品中 FeOOH 的负载量会对其构筑的三维电极处理能力产生一定的影响。通过改变氧化石墨烯与七水硫酸亚铁的质量比来调控样品中 FeOOH 负载量, FeOOH/r-GO-20、FeOOH/r-GO-30 和 FeOOH/r-GO-40 复合气凝胶的扫描电镜照片如图 5 所示。

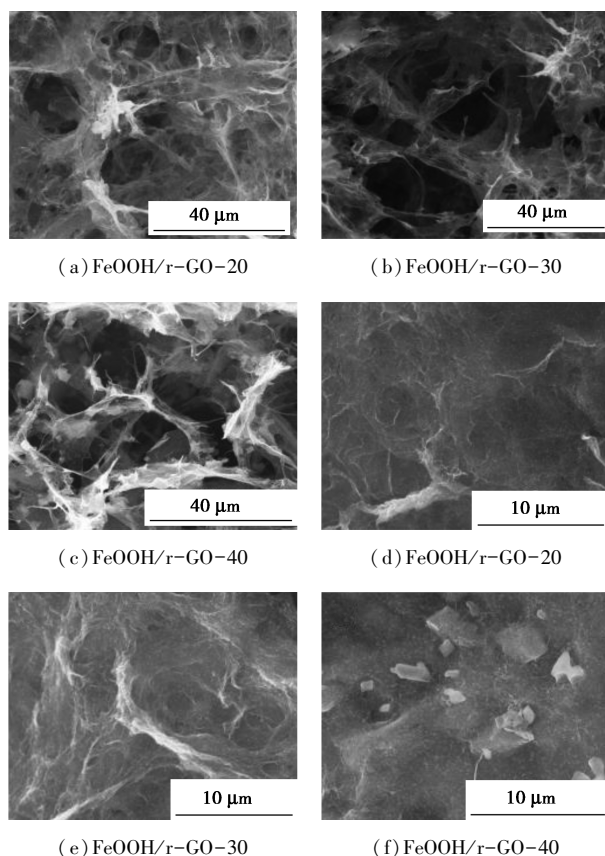
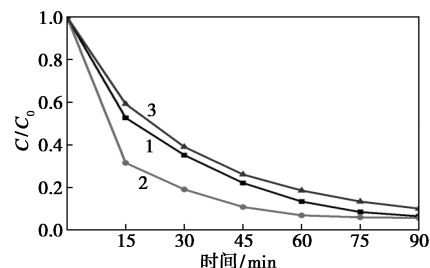


图 5 不同 FeOOH 负载量 FeOOH/r-GO 的扫描电镜照片

从图 5 中可以看出,当氧化石墨烯与七水硫酸亚铁质量比为 1:20 时,样品 FeOOH/r-GO-20 负载的 FeOOH 较少;而质量比为 1:40 的样品 FeOOH/r-GO-40, FeOOH 的负载量过多,且发生了较为严重的团聚现象;质量比为 1:30 时, FeOOH/r-GO-30 石墨烯片层上的 FeOOH 分布比较均匀,且保持了较高的负载量。

不同 FeOOH 负载量的 FeOOH/r-GO 对亚甲基蓝处理能力如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当氧化石墨烯与七水硫酸亚铁的质量比为 1:30 时,其构筑的三维电极对含亚甲基蓝污水的处理能力最佳,结合不同 FeOOH 负载量样品的扫描电镜表征结果,推测 FeOOH/r-GO-20 的样品中负载的 FeOOH 较少,

置于三维电极反应器中,所形成的芬顿试剂浓度较低,从而降低了其降解能力;而 FeOOH/r-GO-40 的样品中负载的 FeOOH 团聚现象严重,同时样品表面缺陷较多,导电性较差,导致其处理能力下降。因此,当氧化石墨烯与七水硫酸亚铁的质量比为 1:30 时,以 FeOOH/r-GO 作粒子电极构筑三维电极反应器对含亚甲基蓝污水的处理能力最佳。



1—FeOOH/r-GO-20;2—FeOOH/r-GO-30;3—FeOOH/r-GO-40

图 6 不同 FeOOH 负载量的 FeOOH/r-GO 对亚甲基蓝处理能力

3 结论

(1) 以氧化石墨烯和亚铁盐为前驱体,通过低温水热-冷冻干燥法制备负载羟基氧化铁的石墨烯气凝胶(FeOOH/r-GO),并将其用作粒子电极构筑三维电极反应器用于含亚甲基蓝污水的处理,其处理性能远优于二维电极及以石墨烯气凝胶作粒子电极的三维电极的处理性能。

(2) 通过探索不同 FeOOH 负载量的样品发现,当氧化石墨烯和七水硫酸亚铁质量比为 1:30 时,以 FeOOH/r-GO 作粒子电极构筑三维电极反应器对含亚甲基蓝污水的处理性能最佳。原因是 FeOOH 负载量较低时,所形成的芬顿试剂的浓度较低,对污染物的降解较差;而 FeOOH 负载量较高时,FeOOH 团聚严重,造成复合气凝胶降解能力的下降。

参考文献

- [1] Li W, Li D, Meng S, *et al.* Novel approach to enhance photosensitized degradation of rhodamine B under visible light irradiation by the $Zn_x Cd_{1-x} S/TiO_2$ nanocomposites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 2987-2993.
- [2] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, 24(7): 1077-1091.
- [3] 薛权峰, 张有贤, 徐腾. 非均相类 Fenton 催化剂处理马铃薯淀粉废水的实验研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 149-152.

(下转第 102 页)

为 $\text{LaC}_8\text{H}_5\text{NO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 以 2-氨基对苯二甲酸镧为 PVC 的热稳定剂, PVC 样品的抗变色性能不好, 但长期稳定性良好, 稳定时间达到了 21 min; 以 2-氨基对苯二甲酸镧为主稳定剂, 与硬脂酸锌、季戊四醇进行复配, 得到最佳复合稀土热稳定剂, 当 $n(2\text{-氨基对苯二甲酸镧}):n(\text{硬脂酸锌}):n(\text{季戊四醇})=4:2:4$ 时, 该复合稳定剂作用效果最佳, PVC 热稳定时间达到了 58 min。

(3) 2-氨基对苯二甲酸镧的稳定机理为: 吸收 PVC 降解过程中放出的 HCl, 反应生成了 LaCl_3 , 减少了 HCl 对 PVC 降解的催化作用。

参考文献

- [1] 于淑娟, 陆树文, 罗振静, 等. 一种复合型光稳定剂的合成及其在 PVC 材料中的应用[J]. 塑料科技, 2017, 45(2): 81-85.
- [2] 孙宏达, 张国栋, 邱月, 等. PVC 热稳定剂的研究现状及发展趋势[J]. 辽宁化工, 2017, 46(6): 600-602.
- [3] Li D, Xie L, Fu M, *et al.* Synergistic effects of lanthanum-pentaerythritol alkoxide with zincstearates and with β -diketone on the thermal stability of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 114(1): 52-59.
- [4] Fang L, Song Y, Zhu X, *et al.* Influence of lanthanum stearate as a co-stabilizer on stabilization efficiency of calcium/zinc stabilizers to polyvinyl chloride [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(5): 845-850.
- [5] 杨占峰, 张玉玺, 于晓丽, 等. 一种新型稀土复合热稳定剂在 PVC 型材中的应用研究[J]. 稀土, 2016, 3(6): 46-51.
- [6] 石孟孟. 稀土芳香羧酸配位聚合物微纳结构的合成、表征及其性能研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2015.
- [7] Xie L, Li D, Zhang J. The effect of pentaerythritol-aluminum on the thermal stability of rigid poly(vinyl chloride) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 130(5): 3704-3709.
- [8] 李梅, 姜在勇, 柳召刚, 等. 镧铈稀土 PVC 热稳定剂的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(1): 101-104.
- [9] 于静, 李敏贤, 李德玲. 羧酸对复合羧酸镧热稳定剂性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(1): 60-65.
- [10] 李先铭, 张宁. PVC 硬脂酸轻稀土热稳定剂的复配与应用研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(3): 349-354.
- [11] 施珣若. PVC 塑料助剂的现状和展望[J]. 橡塑技术与装备, 2016, (18): 10-16.
- [12] Wang M, Xia J, Jiang J, *et al.* A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 133: 136-143.
- [13] 聂小安, 夏建陵, 沈卫锋, 等. 环保型钙/锌 PVC 热稳定剂的发展现状[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(1): 41-46.
- [14] Liu Y B, Liu W Q, Hou M H. Metal dicarboxylates as thermal stabilizers for PVC [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(8): 1565-1571.
- [15] Es D S V, Steenwijk J, Frissen G E, *et al.* The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implications for plate-out [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(1): 50-58.
- [16] 许家友, 谢琼, 龙金凤, 等. 多元醇对 PVC 热稳定和色泽的影响[J]. 塑料, 2011, 40(4): 75-77.
- [17] 陈焕章, 李花, 李宏, 等. 季戊四醇锌热稳定剂的制备与应用[J]. 中国塑料, 2015, 29(10): 78-82.
- [18] Li M, Liang Y D, Wu Y X, *et al.* Synergistic effect of complexes of ethylenediamine double maleamic acid radical and lanthanum(III) with pentaerythritol on the thermal stability of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2017, 140: 176-193.
- [19] Politi L S, Godi C, Cammarata G, *et al.* A novel zinc-containing additive for the long-term thermal stabilization of poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2014, 107(4): 113-119.
- [20] 王晓萌. 热稳定体系研究及其对 PVC 综合性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [21] 崔小明. PVC 稀土热稳定剂的作用机理及应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2015, 23(9): 44-47. ■
- [8] Fan Z J, Kai W, Yan J, *et al.* Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *ACS Nano*, 2011, 5: 191-198.
- [9] Liu Y Y, Liu X M, Zhao Y P, *et al.* Aligned α -FeOOH nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 74-86.
- [10] Liu R L, Xu Y M, Chen B L. Self-assembled nano-FeO(OH)/reduced graphene oxide aerogel as a reusable catalyst for photo-fenton degradation of phenolic organics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 7043-7053. ■

(上接第 96 页)

- [4] 张蕴, 刘志英, 张永建, 等. Cu-Fe 尖晶石型催化剂催化 H_2O_2 处理苯酚废水的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 109-113.
- [5] 吴勇, 鲍扬, 朱兆连, 等. 河底泥陶粒负载 Sn-Sb-TiO₂ 电极处理 2,4-二硝基甲苯废水[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 71-74.
- [6] Shen B, Wen X H, Huang X. Enhanced removal performance of estrin by a three-dimensional electrode reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 597-607.
- [7] Wu Z S, Yang S B, Feng X L, *et al.* 3D Nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 9082-9085.