

# 两种石墨毡阴极在 E-Fenton 体系中的应用研究

郭泓凯<sup>1</sup>, 徐 虎<sup>1</sup>, 赵成文<sup>1</sup>, 郝相忠<sup>2</sup>, 杨子元<sup>2</sup>, 徐卫军<sup>1\*</sup>  
(1. 兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070;  
2. 甘肃郝氏碳纤维有限公司, 甘肃 白银 730900)

**摘要:**分别以聚丙烯腈(PAN)基石墨毡(GF)和粘胶基石墨毡为固体催化电极,通过不同阴极电位下电化学生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的浓度表征2种电极氧还原反应(ORR)的活性,考察了在最佳电位下,2种电极对亚甲基蓝(MB)的降解效果。利用扫描电镜(SEM)、视频光学接触角测量仪、X射线衍射仪(XRD)和拉曼光谱表征2种石墨毡的表面结构和石墨化程度,利用电化学阻抗测试(EIS)、线性扫描伏安法(LSV)和循环伏安法(CV)分析2种石墨毡的电化学性质。结果表明,石墨化程度较大的粘胶基石墨毡表面惰性强,降低了氧活性物质的积聚,阻碍了ORR的进行。而PAN基石墨毡具有更大的电活性面积,从而有利于ORR的发生。在溶液pH为3、Fe<sup>2+</sup>浓度为0.3 mmol/L、外加电位为-0.85 V、氧气流量为300 mL/min条件下,90 min时PAN基石墨毡的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产量可达160.7 mg/L,对100 mg/L亚甲基蓝的矿化率为58%。

**关键词:**石墨毡;石墨化程度;亚甲基蓝;氧还原反应

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)04-0154-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.029

## Application of two kinds of graphite felt cathodes in E-Fenton system

GUO Hong-kai<sup>1</sup>, XU Hu<sup>1</sup>, ZHAO Cheng-wen<sup>1</sup>, HAO Xiang-zhong<sup>2</sup>, YANG Zi-yuan<sup>2</sup>, XU Wei-jun<sup>1\*</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2.Gansu Haoshi Carbon Fiber Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

**Abstract:** Polyacrylonitrile (PAN)-based graphite felt (GF) and viscose-based graphite felt are respectively used as solid catalytic electrodes, their activities in oxygen reduction reaction (ORR) are characterized through electrochemical generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration at different cathode potentials. The degradation efficiencies of methylene blue (MB) by these two electrodes are investigated at the optimum potential. The surface structure and graphitization degree of two kinds of graphite felt are characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), optical contact angle measuring instrument, X-ray diffractometer and Raman spectroscopy. The electrochemical properties of graphite felts are analyzed by means of electrochemical impedance measurement (EIS), linear sweep voltammetry (LSV) and cyclic voltammetry (CV). It is shown that viscose-based graphite felt with high graphitization degree has a strong surface inertia, which reduces the accumulation of oxygen active substances and hinders the progress of ORR. In contrast, PAN-based graphite felt has a larger electroactive area, which is conducive to ORR. The production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over PAN-based graphite felt can reach 160.7 mg·L<sup>-1</sup> and the mineralization rate of 100 mg·L<sup>-1</sup> methylene blue by PAN-based graphite felt reaches 58% when pH=3, the concentration of Fe<sup>2+</sup> is 0.3 mmol·L<sup>-1</sup>, the applied potential is -0.85 V, the flow rate of oxygen is 300 mL·min<sup>-1</sup>, and the reaction lasts for 90 min.

**Key words:** graphite felt; graphitization degree; methylene blue; oxygen reduction reaction

目前全球有机染料种类超过10万种,在染色过程中有大约20%的染料最终会以废水的形式排放到自然水体中,从而导致水体中的化学需氧量(COD)增高,对水资源造成巨大危害<sup>[1-4]</sup>。近年来,电芬顿(EF)水处理技术作为先进氧化技术(AOPs)的一种,成为处理高浓度有机废水的有效手段<sup>[5]</sup>。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的生成速度是影响EF-AOPs处理废水效率的关键因素,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度越快,生成的氧化活性物种数目越多,降解效率越高。Adimi等<sup>[6]</sup>采用多孔纳米铝电极处理石化废水,90 min时H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的质量浓度为1.93 mg/L,COD去除率为65%。邱珊等<sup>[7]</sup>通过3D打印技术设计出一种气体扩散电极用于焦

收稿日期:2022-04-23;修回日期:2023-02-04

基金项目:白银市重大科技项目(2020-1-6G);甘肃省科技专员专项(22CX8GA064)

作者简介:郭泓凯(1998-),男,硕士研究生,研究方向为电催化污水处理,guokaiqi520@126.com;徐卫军(1962-),男,博士,教授,主要研究方向为金属、碳纤维材料,通讯联系人,clxyxuweijun@163.com。

化废水的处理,电流为 250 mA、180 min 时  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度可达 450 mg/L。但生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的同时也会发生很多伴生反应,导致体系能耗升高,且阴极材料制备复杂,难以进行工业化生产。为此,电化学废水处理领域急需研究出一种成本低、效率高、循环性能优良的电芬顿阴极材料。

研究表明,GF 阴极材料生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  时副反应较少,且具有对  $\text{Fe}^{2+}$  阴极有效还原、较高的析氢过电位和商业可用性等特点,是理想的固体催化电极材料之一<sup>[8-11]</sup>。Zhou 等<sup>[12]</sup>利用水合肼和乙醇溶液对 GF 进行化学改性,用于对硝基苯酚的处理。实验表明,120 min 时  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度为 175.8 mg/L,经过 10 次循环实验后,矿化率达到 45%。Xu 等<sup>[13]</sup>采用阳极氧化法,分别利用氢氧化钠、碳酸氢铵和硫酸溶液氧化改性 GF 电极。其中,硫酸改性 GF 电极在 120 min 时, $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度最高为 110.5 mg/L,经过 5 次循环测试后,对罗丹明 B 的矿化率仍高达 88.7%。种类不同的 GF 材料在电芬顿体系中的作用效果存在很大差异。因此,对不同 GF 作为电芬顿阴极材料的研究是必要的。

笔者以 PAN 基 GF 和粘胶基 GF 作为电芬顿阴极材料,通过 SEM、接触角、XRD 和拉曼光谱研究了 2 种 GF 的表面形貌结构与缺陷程度。通过 EIS、LSV 和 CV 测试了 2 种 GF 电极材料的电化学性能。以 MB 为模拟污染物,通过紫外-可见分光光度计和总有机碳分析仪测试了溶液的降解吸光度和矿化率,分析对比 2 种 GF 电极的催化降解效果。最后,提出了 2 种 GF 产生不同降解效果的机理,为 GF 在电芬顿阴极材料领域的发展提供参考。

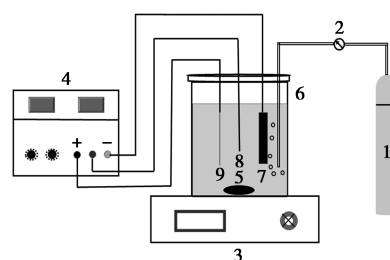
## 1 实验部分

### 1.1 材料

无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸、乙醇、硫酸亚铁、铁氰化钾、亚甲基蓝、氯化钾、草酸钛钾,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;PAN 基、粘胶基 GF,甘肃郝氏碳纤维有限公司生产。

### 1.2 实验装置

250 mL 的有机玻璃电解池为反应装置,电化学工作站为直流稳压电源,外接氧气瓶为氧气源。以 GF 为阴极、铂丝为阳极、饱和甘汞电极作为参比电极构成三电极体系,阴、阳两极间距为 3 cm,参比电极与阴、阳两极间距为 2 cm。实验装置如图 1 所示。



1—高纯氧气瓶;2—转子流量计;3—磁力搅拌器;  
4—电化学工作站;5—磁力转子;6—电解池;  
7—石墨毡阴极;8—饱和甘汞参比电极;9—铂丝阳极

图 1 实验装置图

### 1.3 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的生成及 MB 降解实验

首先将 PAN 基 GF (P-GF) 和粘胶基 GF (V-GF) 分别切成尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm、质量为 0.18 g 的块状样品,先后置于乙醇溶液中各超声处理 1 h,再用大量去离子水清洗,在 70℃ 下干燥 24 h 后备用。

$\text{H}_2\text{O}_2$  生成实验:准确配置 225 mL 0.05 mol/L 硫酸钠溶液为电解液。通氧气 10 min,使溶液中氧气达到饱和,然后每隔 15 min 取 1 mL 的反应液,采用草酸钛钾法测量溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度<sup>[14]</sup>。

MB 降解实验:在 0.05 mol/L 硫酸钠溶液中加入 MB 使其质量浓度为 100 mg/L,在氧气饱和后再向其中加入 0.3 mmol/L 七水合硫酸亚铁溶液。实验中每隔 15 min 取 1 mL 溶液测量吸光度。所有实验过程中都用磁力搅拌器搅拌,转速为 320 r/min,氧气流量为 300 mL/min,温度为 25℃,初始 pH 为 3。

### 1.4 表征分析

利用 GeminiSEM 500 型扫描电镜进行表面形貌分析,放大倍数分别为 1 000、5 000 倍;利用 OCA 25 视频光学接触角仪测量静态接触角,液滴为超纯水,静置时间为 0.5 s;利用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行小角度测试,使用 Cu 靶,发射电压为 40 kV;利用 InVia 型激光拉曼光谱仪进行拉曼分析,5 145 nm  $\text{Ar}^+$  激光线为激发源,氮气保护;利用 EIS 进行阻抗分析,开路电压为初始电压,高频率为  $10^5$  Hz,低频率为 0.01 Hz,振幅为 0.01 V;利用 LSV 进行 ORR 电荷传递速率分析,电势范围为 -0.2 ~ -1.8 V,扫速为 0.1 V/s;利用 CV 分析电活性面积,电势范围为 -0.4 ~ 0.8 V,扫速为 0.01 V/s;利用 N4 紫外-可见分光光度计测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  及 MB 降解时的吸光度,测定波长分别为 358、664 nm;利用 MULTI

N/C 2100 型总有机碳/总氮分析仪分析计算降解液的矿化率和总矿化电流效率(MCE)<sup>[15]</sup>：

$$\text{TOC 去除率} = \frac{(\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t)}{\text{TOC}_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $\text{TOC}_0$ 、 $\text{TOC}_t$  分别为初始和  $t$  时刻 MB 溶液中总有机碳质量浓度，mg/L。

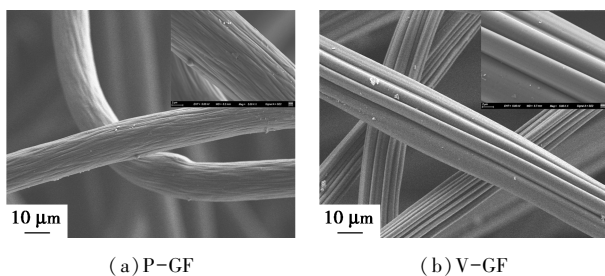
$$\text{MCE} = \frac{[nFV\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}]}{(4.32 \times 10^7 mIt)} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $n$  为矿化反应消耗的总电子数； $F$  为法拉第常数； $V$  为溶液体积，L； $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$  为 TOC 去除质量浓度，mg/L； $m$  为有机物的含碳原子总数； $I$  为电流，A； $t$  为电分解时间，h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌与结构分析

2 种 GF 的 SEM 图如图 2 所示。

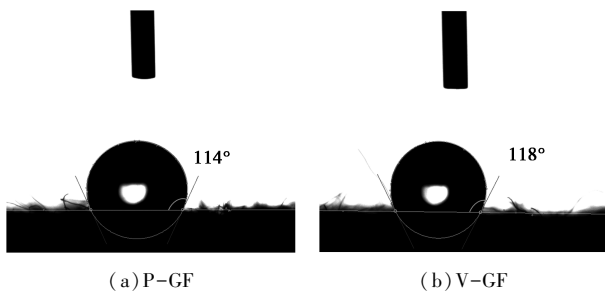


(a) P-GF (b) V-GF

图 2 P-GF 及 V-GF 的 SEM 图

由图 2 可知，P-GF、V-GF 由直径 12~20 μm 左右的纤维束交织而成，纤维表面的白色颗粒是未完全去除的浆料。从单根纤维上来看，纤维表面都存在着大小不一的沟壑。P-GF 表面沟壑的距离相距较小，呈无规律分布，整体表面粗糙度大；而 V-GF 表面沟壑沿径向均匀分布，取向度高且数量少。粗糙的表面能为电化学反应提供更多的活性位面积，加速反应进行。

2 种 GF 的静态接触角如图 3 所示。



(a) P-GF (b) V-GF

图 3 P-GF 及 V-GF 的接触角

接触角越小说明其亲水效果更好，与溶液的接触面积更大。从图 3 中可以看出，P-GF 的接触角为 114°，V-GF 的接触角为 118°，说明 P-GF 在溶液

中的浸润效果更好，更利于溶液与电极之间的电子与电活性物质的转移。

P-GF 及 V-GF 的 XRD 分析结果如图 4 所示。

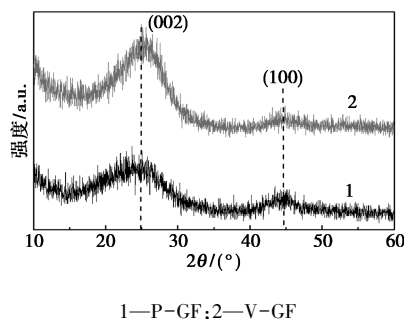


图 4 P-GF 及 V-GF 的 XRD 图

从图 4 可知，2 种 GF 在 25° 和 44° 左右均存在 2 种特征峰，分别对应着 (002) 和 (100) 晶面，证明了其具有类石墨结构。此外，(100) 晶面代表着石墨化碳，(002) 晶面表示无序碳等缺陷 V-GF 的 (100) 晶面衍射峰强度更强，说明其石墨晶体结构的有序性；而 P-GF 的 (002) 晶面的衍射强度更强，证明其晶体结构较为紊乱。

拉曼光谱是准确表征碳基材料缺陷和元素掺杂的有效方法，P-GF 及 V-GF 的拉曼光谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出，在一级拉曼序区内主要有 2 个响应峰，分别是位于 1 360  $\text{cm}^{-1}$  处的 D 峰和 1 580  $\text{cm}^{-1}$  处的 G 峰。D 峰是由石墨片层边缘  $\text{sp}^3$  杂化的碳原子发生  $\text{A}_{1g}$  振动引起的，代表着无序、缺陷结构；G 峰是由石墨晶格  $\text{sp}^2$  杂化的 C—C 单键发

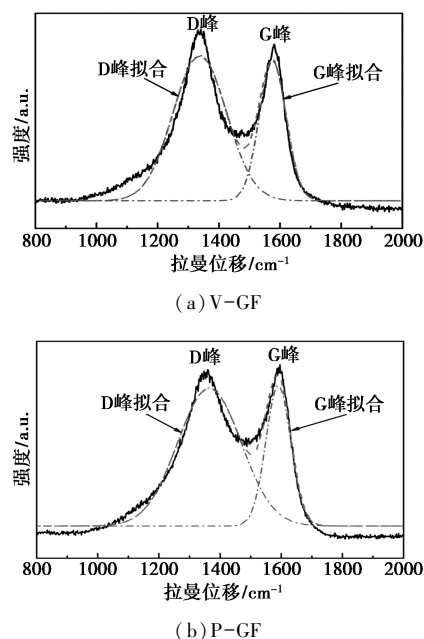


图 5 V-GF 和 P-GF 的拉曼光谱

生  $E_{2g}$  振动引起的,代表着石墨结构。拉曼光谱对石墨材料的石墨化程度可以通过无序结构的 D 峰和石墨结构的 G 峰之间的积分面积比 ( $R$ ) 来定义。 $R$  值越小,GF 的石墨化程度越高,证明表面缺陷结构越少。在电芬顿体系中,阴极材料的表面缺陷能提供大量活性位点,提高对溶解氧 (DO) 的吸附程度,从而促进 ORR 发生<sup>[16]</sup>。

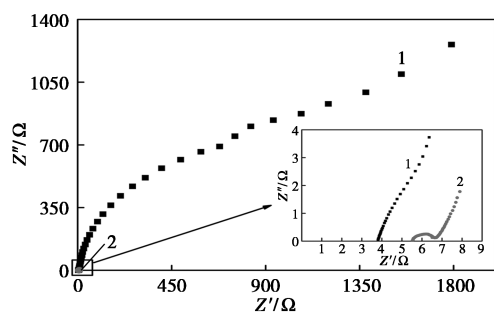
V-GF 和 P-GF 拉曼光谱分析参数如表 1 所示。由表 1 可知,V-GF 的  $R$  值为 2.09,P-GF 的  $R$  值为 2.48。V-GF 的  $R$  值小且 D 峰的半高宽 (FWHM) 较窄,说明 V-GF 石墨微晶结构更趋于规整,微晶取向度高、缺陷度低。在电芬顿过程中,V-GF 表现出更强的惰性,不利于 ORR 发生;而 P-GF 的缺陷度高、表面活性大,发生 ORR 的能力更强。

表 1 2 种 GF 的拉曼光谱

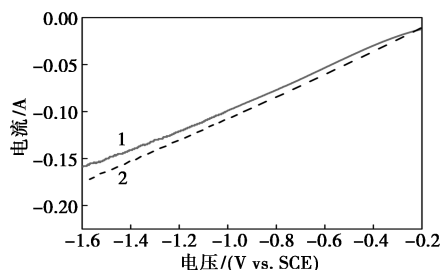
	D 峰/cm <sup>-1</sup>			G 峰/cm <sup>-1</sup>			$R$
	峰顶	半峰宽	峰面积	峰顶	半峰宽	峰面积	
V-GF	1338.12	205.97	67.67	1576.21	101.87	32.34	2.09
P-GF	1364.87	243.36	71.29	1590.46	96.64	28.71	2.48

## 2.2 电化学性能分析

在模拟  $H_2O_2$  生成实验的条件下测试 2 种 GF 的 EIS 谱和 LSV 曲线,结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出,2 种 GF 图谱都有单一时间常数特性的



(a) EIS 谱



(b) LSV 曲线

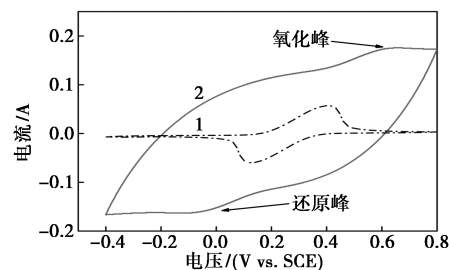
1—P-GF;2—V-GF

图 6 V-GF 和 P-GF 的 EIS 谱及 LSV 曲线

半圆。高频区半圆与  $X$  轴的截距表示电极和电解液的内阻,称为欧姆电阻 ( $R_0$ );半圆的直径是代表 ORR 过程中电荷传递的能力大小,称为电荷传递电阻 ( $R_{ct}$ )<sup>[17]</sup>。通过阻抗谱分析可知:一方面,P-GF 的  $R_0$  阻值较低,主要是源于 P-GF 的表面石墨结构存在较多缺陷,从而提高了其在电解液中的浸润性,增大了与溶液的接触面积;另一方面,V-GF 的  $R_{ct}$  较小,这是由于 V-GF 具有较高的石墨化程度,  $sp^2$  杂化碳原子组成的六角碳网平面导电性能好,增强了电荷的传递能力。

通过 LSV 对比分析了 2 种 GF 电极材料在电芬顿过程中 ORR 电子转移速度。从图 6(b) 中可以看出,V-GF 的响应电流密度高于 P-GF,且随着电位的逐渐降低结果越明显。这一结论在 EIS 中也得到进一步证明,  $R_{ct}$  值越小,GF 电极展现出更快的电子传递速率,对应着更大的电流密度。综上可知,V-GF 电极具有更快的 ORR 电子传递速率。

V-GF 和 P-GF 在 0.01 mol/L 铁氰化钾和 1 mol/L 氯化钾溶液中的 CV 曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,2 种 GF 电极都有一对  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  和  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  氧化还原峰,且峰具有很好的对称性,证明电活性物种在 2 种 GF 电极表面的反应是可逆的。此外,V-GF 因  $R_{ct}$  相对较小,从而电子传输速度加快,在一定时间内表现出更高的氧化还原反应电流峰。然而,P-GF 电极的氧化还原峰却更为显著。这是因为石墨结构的表面存在大量缺陷,增加了电极的活性位点,电活化面积增大,提高了发生 ORR 的能力,进一步表现出幅度变化更为剧烈的氧化还原峰<sup>[18]</sup>。其次,对比 V-GF 电极,P-GF 电极的氧化峰和还原峰的电位差值小,证明极化现象不明显,电极材料的催化性能更稳定。



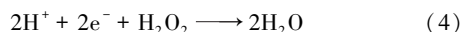
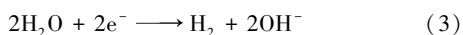
1—P-GF;2—V-GF

图 7 2 种 GF 的 CV 曲线

## 2.3 不同阴极电位下生成 $H_2O_2$ 质量浓度分析

不同阴极电位下 2 种 GF 电极的  $H_2O_2$  累积质量浓度随反应时间变化关系如图 8 所示。从图 8 中

可以看出,2 种 GF 电极的  $H_2O_2$  累积质量浓度均随电解的反应时间增长而增大,且电流效率随着电位的增高而降低。这主要是由于电极电势越高,阴极发生的副反应越剧烈,如析氢反应(HER)、 $H_2O_2$  的无效分解等,见式(3)、式(4)<sup>[19]</sup>。副反应与 2 电子 ORR 在阴极形成竞争关系,抑制了  $H_2O_2$  的生成,从而使产率降低。



从图 8(a)中可以看出,当 V-GF 电极阴极外加电位为 -0.6 V 时,  $H_2O_2$  产量最多,电流效率最高。在反应进行到 90 min 时,  $H_2O_2$  质量浓度为 37.9 mg/L。当外加阴极电位继续增加至 -0.65 V 时,生成  $H_2O_2$  质量浓度有减小趋势,因此 V-GF 电极在电芬顿体系中的 2 电子 ORR 最佳发生电位为 -0.6 V。从图 8(b)中可以看出,与 V-GF 电极在趋势上相似,P-GF 电极的最佳外加电位为 -0.85 V。90 min 时,  $H_2O_2$  质量浓度为 160.7 mg/L。一方面,对比 V-GF 电极,P-GF 电极的  $H_2O_2$  生成质量浓度更大,效率更高。另外,V-GF 电极 2 电子 ORR 选择性最优的外加电位低于 P-GF 电极对应的外加电位。该结果与 CV 和 EIS 的分析结果相一致,P-GF 的电化学活性面积更大,单位面积电荷的沉积量大,并且 P-GF 本身  $R_{ct}$  较大,所以需要更高的外加电位提供更大的电流密度来满足 ORR 的进行<sup>[20]</sup>。

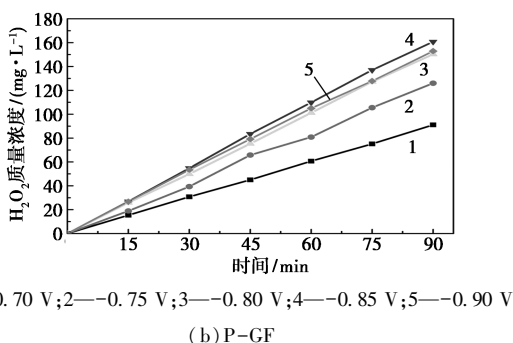
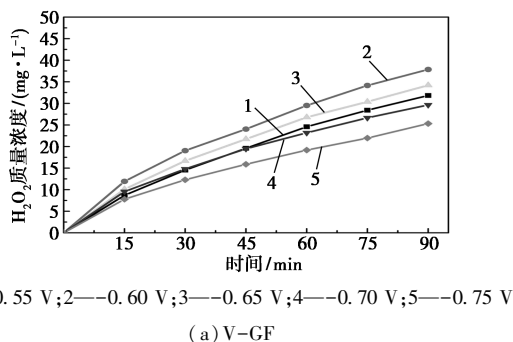
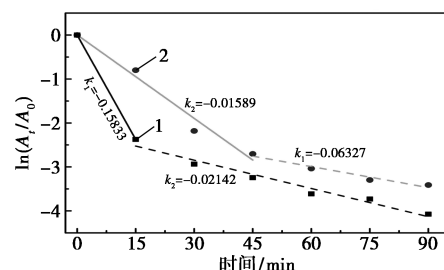
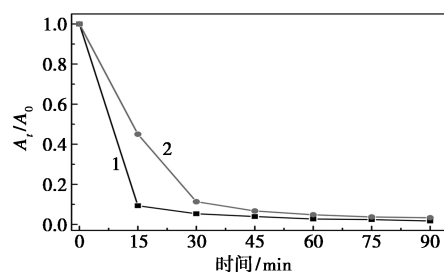
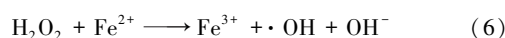
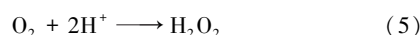


图 8 V-GF 及 P-GF 不同电位下  $H_2O_2$  的质量浓度

## 2.4 电催化降解性能分析

以 MB 为目标污染物,分别在 2 种 GF 电极最佳外加电位条件下研究 2 种 GF 电极的电催化性能,溶液吸光度随时间变化的关系曲线及动力学拟合曲线如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,P-GF 电极在前 15 min 时的降解效果远远超过了 V-GF 电极。这是因为在初始时段,P-GF 的表面活性大,DO 分子反应生成更多的  $H_2O_2$ ,从而能够快速产生大量的羟基自由基( $\cdot OH$ )来高效降解 MB 分子,如式(5)、(6)所示<sup>[21]</sup>。



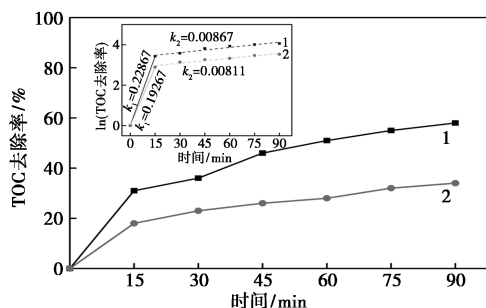
1—P-GF; 2—V-GF

图 9 2 种 GF 电极对 MB 的催化降解性能及动力学拟合曲线

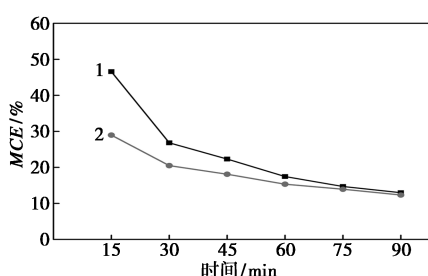
从图 9(b)中可以看出,MB 的降解符合一级动力学模型。降解反应速率开始时呈现出快反应和慢反应 2 个阶段。其中,P-GF 电极的动力学常数 ( $k_1 = -0.15833, k_2 = -0.02142$ ) 分别是 V-GF 电极 ( $k_1 = -0.06327, k_2 = -0.01589$ ) 的 2.5 倍和 1.3 倍。表明 P-GF 电极的催化降解效率更高。

2 种 GF 电极的 TOC 去除率和矿化电流效率如图 10 所示。由图 10(a)可知,P-GF 电极在 90 min 时 TOC 去除率为 58%,几乎是 V-GF 电极的 1 倍,说明 P-GF 电极对 MB 染料的矿化效果更好。从矿化动力学中可以看出,2 种 GF 电极在 15 min 前矿化速率快,随后却立刻减慢。这主要是因为  $\cdot OH$  的

生成速率成为矿化反应的限制步骤。这是因为在反应前期 GF 电极的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量高,加速了  $\text{Fe}^{2+}$  的消耗,从而导致了这一现象。



(a) TOC 去除率



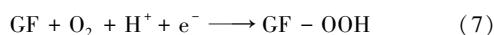
(b) 矿化电流效率

1—P-GF; 2—V-GF

图 10 2 种 GF 的 TOC 去除率及矿化电流效率

从图 10(b) 中可以看出,在矿化反应初始阶段, P-GF 电极在较低能耗下有着更高的矿化效率。但是, 2 种 GF 电极的  $MCE$  随时间的增加有降低的趋势,且到 90 min 时二者的  $MCE$  接近。这是因为在矿化反应中会伴随产生很多副反应,这些副反应在一定程度上阻碍了主反应的进行,导致体系  $MCE$  降低<sup>[22]</sup>。

基于前述分析, 2 种 GF 电极在电芬顿体系中降解 MB 的机理如图 11 所示。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成分为 2 个步骤[见式(7)、式(8)]<sup>[23-24]</sup>:首先,氧气在 GF 上得电子生成中间体( $\cdot\text{OOH}$ );其次,中间体进一步反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。P-GF 电极  $\cdot\text{OOH}$  的积累量高于 V-GF, 虽然 V-GF 能提供更多的电子,但仍不如 P-GF 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  产量大、ORR 能力强。



### 3 结论

研究了 2 种不同 GF 阴极材料在 ORR 过程中的电化学性能差异及其对有机污染物 MB 的降解效果。主要结论如下:

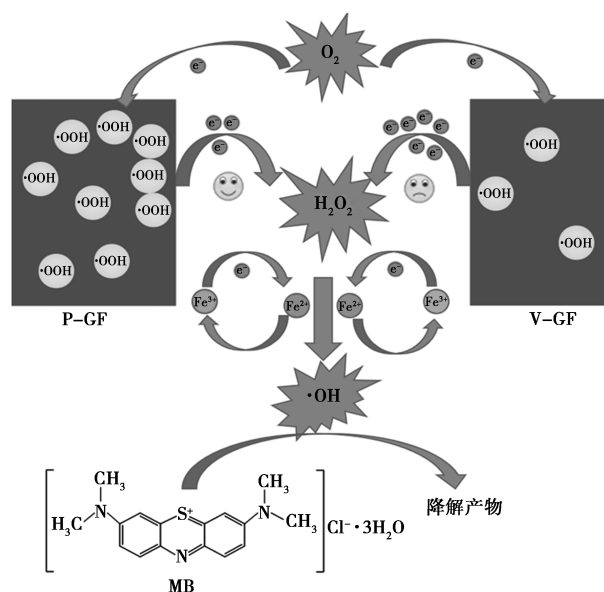


图 11 2 种 GF 对 MB 的降解机理

(1) 相比于 P-GF, V-GF 有更高的石墨化程度,电荷传递速率更快,但较为完整的石墨结构会使 GF 的表面惰性增强,阻碍 2 电子 ORR 的发生。而 P-GF 石墨结构的缺陷多,具有更大的电活性面积,发生 2 电子 ORR 的途径更多,电子转移效率更高。

(2) 在 90 min 内,恒 -0.85 V 阴极电位的条件下, P-GF 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  质量浓度可达 160.7 mg/L,几乎是 V-GF 最大质量浓度的 4 倍。对 100 mg/L MB 染料氧化降解过程中, P-GF 的脱色速度更快,通过 TOC 分析,最终矿化率为 58%,远远超过 V-GF 的降解效果,且反应动力学性能更佳。综上所述, P-GF 相对于 V-GF 来说更适合作为电芬顿阴极材料,后续工作应着重 P-GF 电极的改良研究。

### 参考文献

- [1] Brillas E, Martinez-Huitle C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 603-643.
- [2] Moreira F C, Rui A R B, Brillas E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 202: 217-261.
- [3] Ahmad A, Mohd-Setapar S H, Chuong C S, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater [J]. RSC Advances, 2015, 5(39): 30801-30818.
- [4] Han J H, Guo J Y, Zhang L K, et al. Adsorption test of biochar-Mn- $\text{Fe}_2\text{O}_4$  to  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  [J]. Water Resources Protection, 2020, 36(2): 59-64.

- [5] Zhang Y M, Chen Z, Wu P P, *et al.* Design of a novel and efficient electro-Fenton cathode with skeleton of melamine foams [J]. *Materials Letters*, 2019, 239: 196–199.
- [6] Adimi M, Pour M M, Jirandehi H F. Treatment of petrochemical wastewater by modified electro-fenton method with nano porous aluminum electrode [J]. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2017, 2(3): 186–194.
- [7] 邱珊, 高伟杰, 邓凤霞, 等. 3D 打印气体扩散电极产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及其对焦化废水的处理研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4075–4084.
- [8] Zhang Y, Zhang D, Zhou L, *et al.* Polypyrrole/reduced graphene oxide aerogel particle electrodes for high efficiency electro-catalytic synergistic removal of Cr(VI) and bisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 690–700.
- [9] Panizza M, Oturan M A. Degradation of alizarin red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(20): 7084–7087.
- [10] Oturan N, Hamza M, Ammar S, *et al.* Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 661(1): 66–71.
- [11] Le T X H, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review [J]. *Carbon*, 2017, 122: 564–591.
- [12] Zhou L, Zhou M H, Hu Z X, *et al.* Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 140: 376–383.
- [13] Xu H, Guo H K, Chai C S, *et al.* Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131936.
- [14] Cheng W, Yang M, Xie Y, *et al.* Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO<sub>2</sub>-Sb coated titanium anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 214–220.
- [15] Ou B, Wang J X, Wu Y, *et al.* A highly efficient cathode based on modified graphite felt for aniline degradation by electro-Fenton [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 49–57.
- [16] He H H, Jiang B, Yuan J J, *et al.* Cost-effective electrogeneration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizing HNO<sub>3</sub> modified graphite/polytetrafluoroethylene cathode with exterior hydrophobic film [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 471–480.
- [17] 阮焱, 刘长军, 岳海荣, 等. 聚吡咯改性石墨毡电极的氧还原性能及应用 [J]. *精细化工*, 2020, 37(9): 1896–1903, 1917.
- [18] Song D B, Li J F, Wang Z Y, *et al.* Performance of graphite felt as anodes in the electro-Fenton oxidation systems; Changes in catalysis, conductivity and adsorption properties [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147450.
- [19] Xu H, Zhang Z, Guo H K, *et al.* Electrogeneration of hydrogen peroxide by oxygen reduction using anodized graphite felt [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 125: 387–393.
- [20] Liu J M, Ji Z Y, Shi Y B, *et al.* Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115348.
- [21] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理 [J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981–999.
- [22] Huang A Q, Zhi D, Zhou Y Y. A novel modified Fe-Mn binary oxide graphite felt (FMBO-GF) cathode in a neutral electro-Fenton system for ciprofloxacin degradation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117310.
- [23] 周蕾, 周明华. 电芬顿技术的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(10): 6–11, 17.
- [24] Lu Z, Chen G, Siahrostami S, *et al.* High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 156–162. ■

(上接第 153 页)

- [8] Freese U, Heinrich F, Roessner F. Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites [J]. *Catalysis Today*, 1999, 49(1–3): 237–244.
- [9] Ghiaci M, Abbaspur A, Arshadi M, *et al.* Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite; Part 2; Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZSM-5 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 316(1): 32–46.
- [10] Kozhevnikova E F, Quartararo J, Kozhevnikov I V. Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 245(1): 69–78.
- [11] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 1997, 68(4): 351–356.
- [12] Shin J Y, Jung D J, Lee S. A multifunction Pd/Sc(OTf)<sub>3</sub>/ionic liquid catalyst system for the tandem one-pot conversion of phenol to  $\epsilon$ -caprolactam [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 525–528.
- [13] Cao T, Linton E C, Deitch J, *et al.* Copper(II)- and palladium(II)-catalyzed enantioselective Claisen rearrangement of allyloxy and propargyloxy-indoles to quaternary oxindoles and spirocyclic lactones [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, 77(24): 11034–11055.
- [14] Henderson L C, Byrne N. Rapid and efficient protic ionic liquid-mediated pinacol rearrangements under microwave irradiation [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4): 813–816.
- [15] Wang A, Zheng X, Zhao Z, *et al.* Brønsted acid ionic liquids catalyzed Friedel-Crafts Alkylations of electron-rich arenes with aldehydes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 482: 198–204.
- [16] Wang A, Xing P, Zheng X, *et al.* Deep eutectic solvent catalyzed Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(73): 59022–59026.
- [17] Harjani J R, Nara S J, Salunkhe M M. Fries rearrangement in ionic melts [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(10): 1979–1981.
- [18] Katkevica S, Zicmanis A, Mekss P. Imidazolium and pyridinium salts-solvents influencing the rate and direction of the Fries, Beckmann, and Claisen rearrangements [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2010, 46(2): 158–169.
- [19] 王晓化, 陶国宏, 吴晓牧, 等. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究 [J]. *物理化学学报*, 2005, 21(5): 528–533. ■