

# 基于玉米芯衍生多孔碳材料用于电沉积去除铜离子的研究

张秀峰<sup>1</sup>,周顺利<sup>1</sup>,耿宁露<sup>2</sup>,周香<sup>2</sup>,柏源<sup>2</sup>,韦飞<sup>2</sup>,朱鸿<sup>2</sup>,雍佳成<sup>2</sup>,张丹彤<sup>2</sup>,徐海涛<sup>3\*</sup>  
(1.国能徐州发电有限公司,江苏徐州221166;2.国电环境保护研究院有限公司,江苏南京210031;  
3.南京工业大学环境科学与工程学院,江苏南京211816)

**摘要:**随着工业化进程的快速推进,以含铜废水在内的重金属废水治理成为重要环境问题。以玉米秸秆为原料,经KCl-尿素协同活化改性后添加导电炭黑(SP)制备形成生物质炭电极。通过调控电极的制备条件,优化得到以600°C碳化秸秆、以氯化钾(KCl)与SP质量比为8:2:1制备形成的CSPC-600-4-8电极对于铜离子的去除效率最高。同时对电沉积溶液体系进行了探究,优化溶液条件为pH=5、电压5V的条件下其对于铜离子的去除率达到86%。而X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)等表征其石墨化多孔结构与氮官能团,揭示其对Cu<sup>2+</sup>电沉积速率的促进机制,为生物质电极的制备提供了方法,为含铜废水处理提供科学依据与技术支持。

**关键词:**生物质碳材料;电沉积法;铜离子

中图分类号:X529

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0225-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.035

## Study on the removal of copper ions via electrodeposition using corn cob-derived porous carbon materials

ZHANG Xiu-feng<sup>1</sup>, ZHOU Shun-li<sup>1</sup>, GENG Ning-lu<sup>2</sup>, ZHOU Xiang<sup>2</sup>, BAI Yuan<sup>2</sup>, WEI Fei<sup>2</sup>,  
ZHU Hong<sup>2</sup>, YONG Jia-cheng<sup>2</sup>, ZHANG Dan-tong<sup>2</sup>, XU Hai-tao<sup>3\*</sup>

(1.Guoneng Xuzhou Power Generation Co., Ltd., Xuzhou 221166, China;

2.Guodian Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210031, China;

3.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** With the rapid advancement of industrialization, the treatment of heavy metal wastewater, including copper-containing wastewater, has become a major environmental issue. In this study, corn straw was used as the raw material to prepare a biochar electrode via synergistic activation modification with KCl-urea, followed by the addition of conductive carbon black (SP). By adjusting the electrode preparation conditions, the optimized CSPC-600-4-8 electrode—fabricated by carbonizing straw at 600°C with a mass ratio of potassium chloride (KCl) to SP of 8:2:1—achieved the highest removal efficiency toward copper ions. Meanwhile, the electrodeposition solution system was investigated, and under the optimized solution conditions of pH=5 and an applied voltage of 5 V, the removal rate of copper ions reached 86%. Characterizations including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) verified its graphitized porous structure and nitrogen-containing functional groups, revealing the mechanism by which these features accelerate the electrodeposition rate of Cu<sup>2+</sup>. This work provides a feasible method for the preparation of biomass-based electrodes and offers scientific and technical support for the treatment of copper-containing wastewater.

**Key words:** biomass-derived carbon material; electrodeposition; copper ion

随着工业化进程的推进,重金属废水污染问题愈发突出,含铜废水的治理变得十分紧迫<sup>[1]</sup>。铜离子废水主要来自工业生产和日常生活两个方面,在电镀行业里,镀铜工艺所产生的清洗废水中铜离子含量比较高<sup>[2-3]</sup>。含铜废水中的铜离子对生态环境和人体健康存在潜在的危害,从生态学角度来说,过

量的铜离子会妨碍水生植物的光合作用和呼吸代谢功能,显著影响其生长发育<sup>[4]</sup>。

传统的处理手段诸如化学沉淀法、膜分离技术、离子交换法和吸附法虽然在某种程度上减轻了污染状况,但是存在二次污染的风险<sup>[5-7]</sup>。其中,活性炭吸附法由于成本低而受到重视<sup>[8-9]</sup>。然而,其吸附

收稿日期:2025-08-26;修回日期:2026-03-31

基金项目:国能徐州发电有限公司横向科技项目“烟台合一高盐循环水深度处理技术研究”(HB2023WK029)

作者简介:张秀峰(1983-),男,硕士,高级工程师,研究方向为燃煤电厂安全生产管理,16245060@ceie.com;徐海涛(1977-),男,博士,教授,研究方向为大气污染物控制和水处理,通讯联系人,htxu@njtech.edu.cn。

能力存在一定的限度,而且难以再生,使得其在实际应用中受到了限制<sup>[10]</sup>。同时,化学沉淀法产生的大量污泥也加大了后续处理的难度<sup>[11]</sup>。电沉积技术因为其独特的机理而备受瞩目,通过外加电场的作用,可以使重金属离子定向迁移并发生还原沉积反应<sup>[12-13]</sup>。在电极表面实现还原沉积反应,既能够高效地除去重金属离子,又可以在资源层面实现金属的循环再用,这项技术体现出高效性、可控性以及明显的金属回收潜力,在环保与经济效益方面都显示出非常明显的优势特征<sup>[14-15]</sup>。

电极的性能直接影响电沉积的效果,而电极的制备也成为了电沉积技术的主要研究内容。碳作为一种化学性质稳定的物质,凭借其独特的导电性、结构可调性和环境友好性,已成为电极制备领域的核心材料<sup>[16-17]</sup>。而近年来生物质碳材料因其成本低、性能优异被广泛研究,成为了碳电极的重要研究内容<sup>[18-19]</sup>。制备生物质碳材料的方法主要围绕生物质原料的特性,通过物理、化学或生物手段实现碳骨架构建与功能化,主要包括活化碳化法、微生物合成法等<sup>[20-22]</sup>。活化碳化法是制备高性能多孔生物碳材料的核心工艺,通过碳化过程实现生物质/前驱体的碳骨架构建,同时借助活化剂的刻蚀作用开发孔隙结构,最终获得高比表面积、多级孔隙的碳材料<sup>[23-24]</sup>。

传统电沉积技术存在材料成本高、能耗大、副反应频发等诸多难题,在实际应用过程中遭遇了诸多困难<sup>[25]</sup>。本研究将农业废弃物玉米秸秆作为原料,通过氯化钾与尿素活化和氮掺杂改性来制备高性能多孔生物碳电极,系统探究其结构特点同电沉积性能之间的内在联系机制。同时形成双电极体系,全方位考察电压、溶液 pH 等要素对铜离子去除效率的影响规律,深入剖析铜离子的去除机理及其产物特性,改良工艺参数以实现铜离子的高效去除。本研究为开发出低成本高性能的生物碳电极材料及再生提供了指导方法,为含铜废水处理提供科学依据与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和仪器

本研究使用的实验试剂与材料包括:玉米秸秆(规格 3~6 cm)、石墨毡(纯度 $\geq 99\%$ ,三晶炭素有限责任公司)、聚四氟乙烯(PTFE)乳液(含量 58%~62%,浙江巨化股份有限公司)、无水乙醇(天津科密欧化学试剂有限公司)、盐酸、硝酸、氯化钾、

硫酸铜、硫酸钠、尿素(以上 6 种试剂均为分析级,购自上海阿拉丁生化科技有限公司);导电炭黑(SP)(纯度 $\geq 99.5\%$ ,深圳市科晶智达科技有限公司)。实验气体采用高纯氮气( $N_2$ ,纯度 99.999%,南京特种气体厂股份有限公司)。

本研究使用的主要仪器设备涵盖:电子天平(BSA224S,赛多利斯)、磁力搅拌器(MS7-H550-Pro,北京开源国创)、干燥箱(DHG-9078A,上海精宏)、马弗炉(KF100,南京博蕴通)、X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-Alpha,美国赛默飞世尔)、电化学工作站(CHI760E,上海辰华)、电感耦合等离子体质谱法(7850 型,安捷伦)、直流电源(MS-C3DS,迈胜)和 X 射线衍射仪(MiniFlex600,日本 RIGAKU)。

本研究的实验装置如图 1 所示。

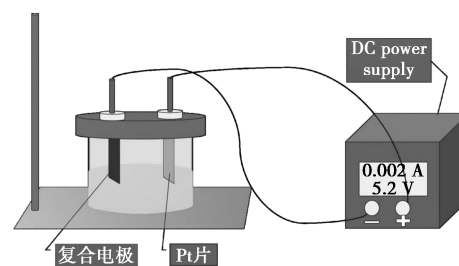


图 1 实验装置图

### 1.2 电极材料的制备

#### 1.2.1 玉米秸秆的预处理

取玉米秸秆部分碎料浸泡于 1.2 mol/L 的稀盐酸中搅拌清洗,然后使用去离子水冲洗至中性,再将其置于干燥箱中以 60℃ 干燥 24 h 后保存备用。

#### 1.2.2 掺氮碳玉米秸秆的制备

在 60 mL 去离子水中加入 2 g 尿素与 1 g 氯化钾并将其搅拌均匀,再向其中加入 4 g 预处理后的玉米秸秆并置于搅拌台搅拌 2 h,然后置于烘箱中 60℃ 烘干 12 h。烘干后将其转移至管式炉中,通入 60 mL/min 的氮气作为保护气,以 3℃/min 升温速率升温至 200℃ 保持 0.5 h 预热解,然后再以 3℃/min 升温至 600℃ 保持 1 h,最后以 3℃/min 降温至室温后取出得到掺氮玉米秸秆。将玉米秸秆掺氮、导电炭黑 SP 以 8:1 质量比混合充分后磨碎得到掺氮碳玉米秸秆。

#### 1.2.3 电极片的制备

以 CSPC-600-4-8(玉米秸秆烧制温度为 600℃,玉米秸秆与氯化钾质量比为 4:1,玉米秸秆掺氮与导电炭黑 SP 质量比为 8:1)电极片的制备为

例。在掺氮碳玉米秸秆中加入 PTFE 乳液(占总固体质量的 10%),掺氮碳玉米秸秆与 PTFE 乳液的质量比为 9:1,而后加入 10% PTFE 乳液质量 2.5 倍的无水乙醇,在 80℃ 条件下加热搅拌至糊状,将 2 cm×2 cm 的石墨毡用无水乙醇润湿后将浆料均匀搽至石墨毡上形成薄层,并取 10 kg 重物压实 2 h,然后于烘箱中以 60℃ 烘干 12 h,最终制得电极片如图 2 所示。

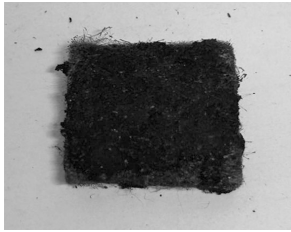


图 2 CSPC-600-4-8 电极片

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 铜离子去除测试方法

在双电极电沉积反应体系中,模拟含铜废水成分为:50 mg/L 硫酸铜、100 mg/L 硫酸钠作为支持电解质,同时调节溶液体系使 pH=5。在电解槽中加入模拟含铜废水 80 mL 并以 500 r/min 的转速搅拌,将所制备的电极片作为阴极施加 5 V 电压后开始测试,在反应进行 20、40、60、90、120、180 min 时取水样上清液,经稀释、消解后,进行电感耦合等离子体(ICP)测试溶液铜离子浓度。反应后可观察到电极片表面明显变红,说明废水中铜离子被还原为铜单质附着在电极片表面,反应后的电极片如图 3 所示。

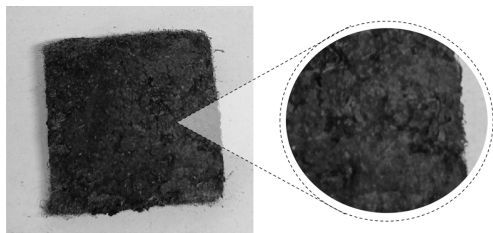


图 3 反应后的电极片

#### 1.3.2 铜离子去除率计算方法

样品预处理需经 0.45 μm 过滤和 2% 硝酸酸化,以标准溶液(0~500 μg/L)建立校准曲线( $R^2 \geq 0.999$ ),最终铜离子的去除率按公式(1)进行计算。

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta$  为铜离子的去除率; $C_0$  为初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,mg/L; $C_t$  为运行  $t$  时刻后  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,mg/L。

### 1.4 材料表征方法

#### 1.4.1 X 射线光电子能谱(XPS)

采用 AXIS ULTRA DLD 仪器测试分析催化剂表面元素。催化剂进行干燥预处理(100℃,24 h),仪器真空度为  $10^{-7}$  Pa。

#### 1.4.2 X 射线衍射分析(XRD)

采用日本 Rigaku D max/RB 型 X 射线衍射仪测试分析催化剂的物相结构。测试条件为: $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  靶( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),扫描范围为  $5 \sim 85^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ ,步长为  $0.02^\circ$ 。

#### 1.4.3 循环伏安测试(CV)

采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站,以三电极体系进行测试:工作电极为制备的生物碳电极,对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测试溶液为含 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  的硫酸钠溶液(100 mg/L),扫描速率设置为  $5 \sim 50 \text{ mV/s}$ ,电位范围为  $-2.0 \sim 2.0 \text{ V (vs.SCE)}$ 。

#### 1.4.4 电化学阻抗测试(EIS)

测试采用三电极体系,工作电极是自制生物碳电极,表面积达到  $2 \text{ cm}^2$ ,对电极是铂片电极,表面积是  $2 \text{ cm}^2$ ,参比电极则是饱和甘汞电极,在实验开始之前,所有的电极都要在含有 50 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  的硫酸钠溶液(100 mg/L)里预处理 10 min,测试频率范围从 10 mHz~100 kHz,交流信号振幅为 5 mV,直流偏置电压设成开路电位值,利用 ZView 软件来对数据实施拟合分析得到电荷转移电阻和双电层电容。

#### 1.4.5 线性扫描伏安法(LSV)

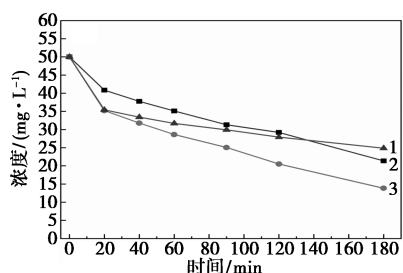
采用三电极体系,工作电极、对电极及参比电极与 EIS 测试一致。扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ ,电位范围为  $-1.0 \sim 1.0 \text{ V (vs.SCE)}$ ,含 100 mg/L 硫酸钠的背景电解质(pH=5)作为测试溶液。

## 2 结果与讨论

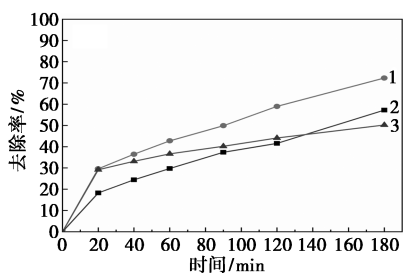
### 2.1 电极制备的影响因素

氯化钾可以增强电极的电荷迁移能力同时降低电极内阻,因此氯化钾的添加量会直接影响电极的性能。因此设置玉米秸秆与氯化钾质量比设置为 2:1、4:1、6:1,并制备形成 3 种电极进行铜离子的电沉积实验,实验结果如图 4 所示。电极制备中掺氮玉米秸秆与导电炭黑 SP 的质量比为 8:1,玉米秸秆的预热为 200℃,保持 0.5 h,热解碳化温度设置为 600℃,保持 1 h。从图 4(a)可以看出使用 CSPC-600-4-8 电极的水样中铜离子下降速率最快。通

过图 4(b)也可以看出在 20 min 后使用该电极的铜离子去除率明显优于另外 2 组。而在钾离子添加量最低的 CSPC-600-6-8 电极中,在 20 min 时其效率与 CSPC-600-4-8 电极对铜离子的去除效率相近,都达到了 30%左右。但在 20 min 后其效率显著低于比它氯化钾添加量更多的 CSPC-600-4-8,而在 120 min 后其对铜离子的去除效率更是低于氯化钾添加量最多的 CSPC-600-2-8。同时可以发现在 3 种电极的铜离子去除率的曲线基本呈现出线性变化趋势,因此需要对各电极的溶液体系中的钾离子浓度做进一步探究。



(a) Cu<sup>2+</sup> 浓度变化的影响



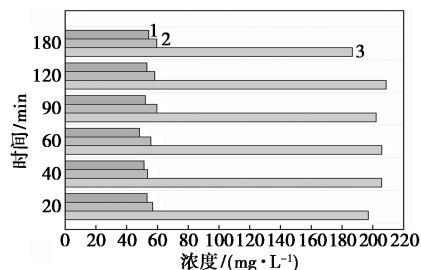
(b) Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响

1—CSPC-600-6-8;2—CSPC-600-2-8;3—CSPC-600-4-8

图 4 氯化钾掺杂比例对电沉积过程中 Cu<sup>2+</sup> 的影响

为了探究电极氯化钾添加量对铜离子去除率变化的深层原因,对实验过程中废水体系的钾离子浓度进行了探究。如图 5 所示,氯化钾添加量最高的 CSPC-600-2-8 电极所测得水样的钾离子浓度最高 (185~210 mg/L),远高于 CSPC-600-4-8、CSPC-600-6-8 两个电极。同时,这 2 个电极在反应过程中体系的钾离子含量相差不大且稳定在 50 mg/L 左右,而氯化钾负载量却相差一倍。因此,结合铜离子的去除效率,考虑电极负载氯化钾能力有限,而高负载的电极材料上大量钾离子溶于废水中,使钾离子浓度远高于铜离子浓度,可能导致高浓度钾离子通过竞争吸附位点从而导致高氯化钾添加量的 CSPC-600-2-8 电极性能表现不佳,而低负载量的氯化钾对于电极的提升性能有限,因此选择玉米秸秆与氯

化钾质量比为 4:1 来配置后续电极。

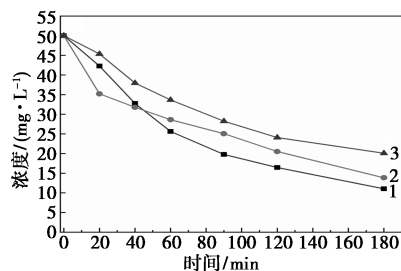


1—CSPC-600-6-8;2—CSPC-600-4-8;3—CSPC-600-2-8

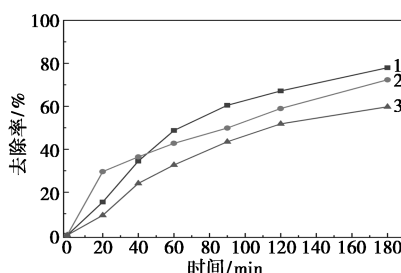
图 5 3 种电极反应过程中各自体系 K<sup>+</sup> 浓度变化图

## 2.2 材料导电炭黑 SP 比例

导电炭黑 SP 的加入可以改善电极材料的导电性能,增强电化学反应体系中离子的交换速度。通过调节掺氮玉米秸秆与导电炭黑 SP 的质量比为 4:1、8:1、12:1 制备 3 种电极进行铜离子电沉积实验,结果如图 6 所示。可以看出导电炭黑 SP 加入越多,铜离子的去除率就越高,因其为高纯度石墨化碳,导电性能优异。在导电炭黑 SP 掺杂比例降低后,CSPC-600-4-8 与 CSPC-600-4-12 电极的铜离子去除率均有下降,但 CSPC-600-4-8 下降的趋势低于 CSPC-600-4-12 下降趋势,且在前期 40 min 内,CSPC-600-4-8 电极对于铜离子的去除效率优于其他 2 种电极,而在 40 min 后才被导电炭黑 SP 添加量更多的 CSPC-600-4-4 电极超过。而



(a) Cu<sup>2+</sup> 浓度变化的影响



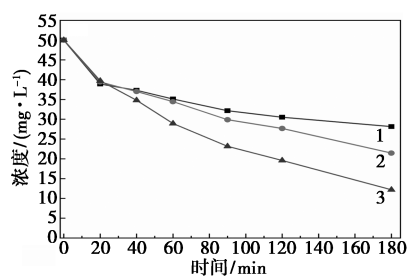
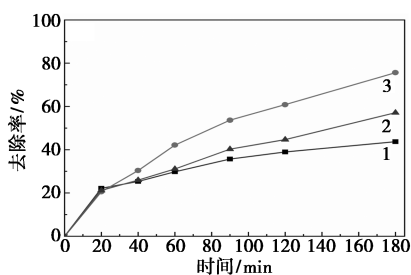
(b) Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响

1—CSPC-600-4-4;2—CSPC-600-4-8;3—CSPC-600-4-12

图 6 导电炭黑 (SP) 掺杂比例对电沉积过程中 Cu<sup>2+</sup> 的影响

这也说明 SP 会增强电极整体导电性,加快电沉积过程中的电子转移速度,但同时已有研究表明 SP 的添加会影响碳材料孔隙结构,降低材料的吸附性能,而这也是 CSPC-600-4-8 电极对于铜离子的去除效率变化的可能原因<sup>[26]</sup>。考虑 SP 价格比生物质碳贵,从经济角度及铜离子去除效率考虑,选择掺氮玉米秸秆与导电炭黑 SP 的质量比为 8:1 为后续电极的制备条件。

玉米秸秆的焙烧碳化是生物质电极制备过程中非常重要的环节,而对于碳化温度的控制直接影响着玉米秸秆的碳化效果。在 0.5 h 与 1 h 碳化时间不变的条件下,控制预热与碳化温度为 100℃ + 400℃、200℃ + 600℃、300℃ + 800℃ 3 种组合,其制备的 3 种电极对于铜离子的去除影响如图 7 所示。可以明显看出 600℃ 焙烧的玉米秸秆所制备的电极对铜离子的去除效果最好,而 400℃ 及 800℃ 焙烧的电极效果较差,同时,800℃ 焙烧的秸秆制备的电极对铜离子的去除效率优于 400℃ 的。而这可能的原因是在 400℃ 烧制下玉米秸秆的热解程度较浅,只部分热解,碳骨架不完整且有较多有机质残余。而增加温度至 600℃ 烧制时玉米秸秆的碳化效果较好,有机质去除更多。而在更高温的 800℃ 焙烧对于玉米秸秆的碳化温度过高可能会出现材料烧结,材料内部的孔隙结构被破坏从而对于所制备的电极产生不利影响。因此后续电极制备选择预热温度为

(a) Cu<sup>2+</sup> 浓度变化的影响(b) Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响

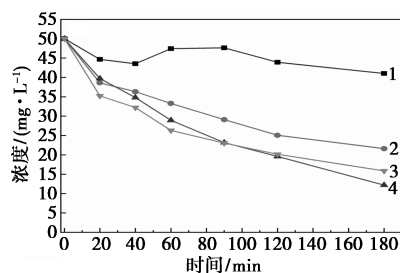
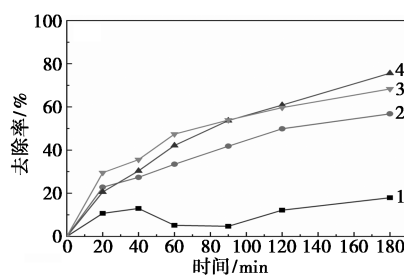
1—CSPC-400-4-8; 2—CSPC-600-4-8; 3—CSPC-800-4-8

图7 玉米秸秆烧制温度对电沉积过程中 Cu<sup>2+</sup> 的影响

200℃,热解碳化温度为 600℃。

### 2.3 环境体系调控

在电化学反应中,电压的设置也会影响电沉积反应的过程。因此为了探究电压对于电极性能的影响,设置电压梯度为 0、2、5 V 和 8 V,探究电压对于铜离子电沉积的影响,结果如图 8 所示。电压为 0 V 时,只有多孔碳材料电极对铜离子的吸附作用,可以观察到随着吸附时间的增加,碳材料表面的吸附位点逐渐被占据,而在 40 min 后铜离子又发生了解吸附,导致溶液中铜离子浓度略微上升,最终未施加电压其对铜离子的去除率未超过 20%。而当施加 2、5、8 V 电压、反应 180 min 后,铜离子的去除率分别为 57%、75%、68%,施加电压为 8 V 时对铜离子的去除率在前期略高于施加电压为 5 V 的条件,然而 90 min 后,效率低于 5 V 条件。而这可能是高电压会在电化学反应中引发其他副反应导致电极对于铜离子的去除效率降低,因此选择 5 V 作为电极的工作电压。

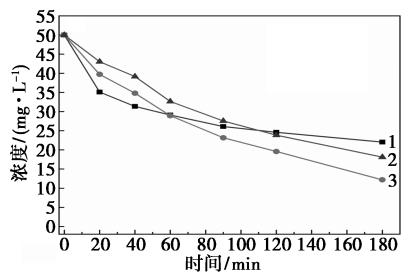
(a) Cu<sup>2+</sup> 浓度变化的影响(b) Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响

1—0 V; 2—2 V; 3—8 V; 4—5 V

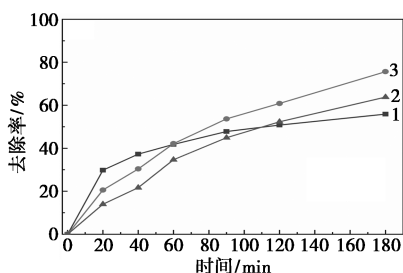
图8 施加电压参数对电沉积过程中 Cu<sup>2+</sup> 的影响

溶液的酸碱度会影响电化学体系中离子的传递效率,因此对电化学溶液的酸碱度进行了测试,为探究 pH 对 CSPC-600-4-8 电极去除铜离子性能的影响,设置 pH 分别为 3、5、7,对应的去除效果如图 9 所示。pH=3 时在 60 min 前对于铜离子的去除率较高,pH 为 5 和 7 分别在在 60 min、120 min 去除率超过 pH=3 的工况,其中 pH=7 时铜离子去除率均

低于 pH=5 的条件。因此推断低 pH 体系中 H<sup>+</sup> 浓度较高从而与铜离子产生竞争还原,但反应开始时低 pH 体系中的离子浓度更高,使其离子交换速度加快,因此表现出反应初期对铜离子的去除效率更高。而中性条件下铜离子处理效率不高的原因也可能是因为其溶液体系中的离子浓度低导致致电化学传质受限,使得铜离子的去除率降低,因此选择 pH=5 的条件作为最优施加电压参数。



(a) Cu<sup>2+</sup> 浓度的影响



(b) Cu<sup>2+</sup> 去除率的影响

1—pH=3; 2—pH=7; 3—pH=5

图 9 模拟废水 pH 对电沉积过程中 Cu<sup>2+</sup> 的影响

### 2.4 电极材料的表征与分析

图 10 为 CSPC-600-4-8 电极片在反应后所得电沉积物的 XRD 衍射图谱。XRD 图谱上的衍射峰主要是铜单质 (PDF#99-0041) 及氧化亚铜 (PDF#04-0836) 的特征衍射峰。在 2θ = 20 ~ 80° 时,金属铜的特征衍射峰的峰形尖锐且强度很高,证明铜单质的成功沉积,同时尖锐的峰形也表明其良好的结晶性。相对比铜单质的衍射峰来说,氧化亚铜的衍射峰强度较低,说明沉积物中含有少量的氧化亚铜

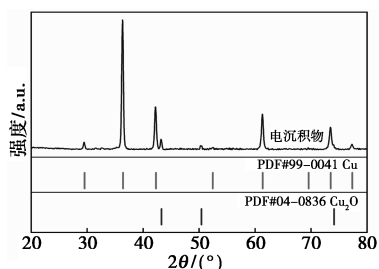
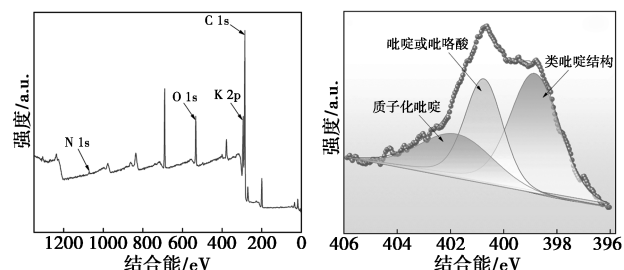


图 10 电沉积物的 XRD 图谱

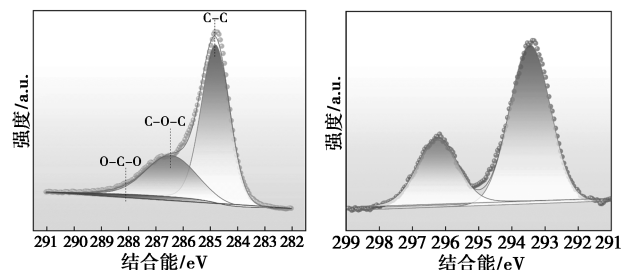
物质,而出现该现象的原因,可能是电沉积过程中发生副反应或铜单质在沉积后发生二次反应导致氧化亚铜出现。

图 11 是 CSPC-600-4-8 电极的 X 射线光电子能谱图。从图 11(a) 的全谱图中可知生物炭材料表面主要含有碳、氮、钾、氧等元素,这一高含量的氮、钾元素检测结果证实了氯化钾-尿素热解改性工艺的有效性。通过图 11(b) 的 N 1s 谱可以看出含氮类型主要是质子化吡啶氮、吡啶或吡咯酸氮以及类吡啶架构氮<sup>[27]</sup>。这也表明尿素中的 N-O 物质在热处理下容易失去 O 原子从而形成大量的吡啶-N 结构,进一步说明了尿素对于材料的成功改性。在图 11(c) 的 C 1s 的谱图中可以看到碳的类型主要是 C—C (284.5 eV)、C—O—C (286.4 eV) 及 O—C=O (288.4 eV)<sup>[28]</sup>。这 3 种炭类型占总碳的比例分别为 68.6%、29.5% 和 1.9%,而这个比例也说明焙烧过程中对于秸秆的碳化完成度较高,这也是所制备电极对于铜离子去除的关键因素。图 11(d) 为 K 2p 轨道的光谱图,呈现两个双峰,分别为 296.2 eV 和 293.4 eV<sup>[29]</sup>。该材料的氮掺杂浓度高,功能基团种类多,石墨化程度好,为电沉积法去除铜离子并实现资源化回收提供重要支撑。



(a) 全谱图

(b) N 1s



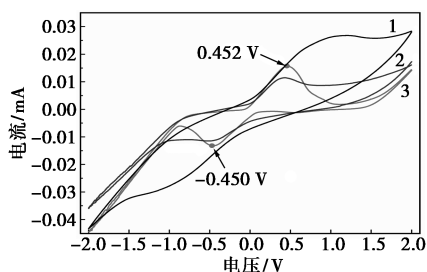
(c) C 1s

(d) K 2p

图 11 CSPC-600-4-8 电极的 XPS 图谱

图 12 是 CSPC-600-4-8 电极片的循环伏安曲线图,其中硫酸铜浓度为 50 mg/L,扫描速率分别为 5、10、50 mV/s,扫描电压范围为 -2 ~ 2 V。从图中可以看到,随着扫描速率的降低,电流峰变得更加明显。当扫描速率为 5 mV/s 时,在电压为 0.452 V 处

出现氧化峰,即发生氧化反应。对应铜单质被氧化为铜离子。在电压为 $-0.450\text{ V}$ 处出现还原峰,即发生还原反应,对应铜离子被还原为铜单质附着在材料电极片上。此外图中曲线较为对称,说明该电极的反应具有可逆性。



1—50 mV/s;2—10 mV/s;3—5 mV/s

图12 CSPC-600-4-8电极片的CV分析图

图13是CSPC-600-4-8电极片的电化学阻抗谱图,其中硫酸钠浓度为 $200\text{ mg/L}$ ,扫描频率范围为 $10\text{ mHz}\sim 1\,000\text{ kHz}$ 。运用电化学阻抗谱技术,系统地研究CSPC-600-4-8电极材料的界面电荷转移特性及传质行为。高频区的电荷转移电阻 $R_{ct} = 12.5\ \Omega/\text{cm}^2$ ,说明铜离子还原动力学阻力低,主要得益于炭黑SP的协同石墨化碳骨架的结构以及导电性好。低频区斜率为近似 $45^\circ$ ,表明离子扩散阻力小,这得益于该电极特有的生物质碳的多级孔结构和 $600^\circ\text{C}$ 碳化后与SP掺杂形成的强电子传输能力,使得铜离子迁移的变快。等效电路拟合后可知,双电层电容 $C_{dl} = 1.8\text{ mF}/\text{cm}^2$ ,也验证了该电极表面有丰富的活性位点,依靠氮掺杂对铜离子具有很好的吸附作用。

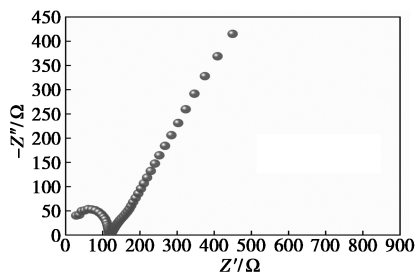


图13 CSPC-600-4-8电极片EIS分析图

图14为CSPC-600-4-8电极片的线性扫描伏安曲线,在 $-1.0\sim 0.2\text{ V}$ 区间内,电流密度随电位正移而逐渐减小,其幅度远超铜离子扩散极限电流,说明该区间主要由析氢反应主导,铜的还原反应电流被掩盖。电位向正方向扫描至 $-0.1\sim 0.3\text{ V}$ 时电流接近零,并出现轻微峰形,推测对应于先前沉积铜的起始溶解进程。进一步正扫至 $0.3\sim 0.8\text{ V}$ ,曲线呈

现先下降后上升的特征,可归因于电极表面铜的进一步氧化反应及同步发生的析氧反应。整体结果表明,该体系中铜沉积、氧化与析氢析氧行为重叠耦合。

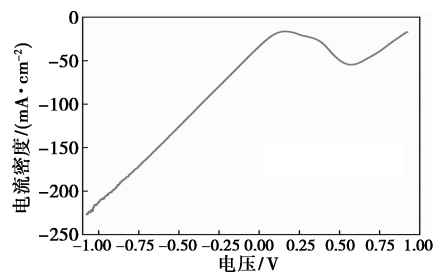


图14 CSPC-600-4-8电极片LSV分析图

### 3 结论

通过调控电极的制备条件,优化得到以 $600^\circ\text{C}$ 碳化秸秆、氯化钾(KCl)与SP质量比为 $8:2:1$ 制备形成的CSPC-600-4-8电极对于铜离子的去除效率最高。同时优化电化学反应条件为 $\text{pH}=5$ 、电压 $5\text{ V}$ 的条件下其对于铜离子的去除率达到 $86\%$ 。通过XRD、XPS、CV、EIS、LSV等表征手段探究了CSPC-600-4-8电极用于铜离子电沉积回收的性能与机制,结果表明该电极电沉积产物主要为结晶性良好的铜单质,仅含少量因副反应或二次氧化产生的氧化亚铜;氯化钾-尿素热解改性工艺有效实现了电极的氮、钾掺杂,使其表面富含碳、氮、钾、氧等元素,形成大量吡啶-N结构且秸秆碳化完成度高,高氮掺杂浓度、丰富功能基团与良好石墨化程度为铜离子电沉积回收提供了重要结构支撑。该电极在铜离子体系中电化学反应可逆性良好,低扫描速率下能清晰观察到铜的氧化与还原特征峰,且其电荷转移电阻与离子扩散阻力均较低,表面丰富的活性位点借助氮掺杂实现了对铜离子的好吸附,而铜在该电极体系中的沉积、氧化过程与析氢、析氧副反应存在明显的重叠耦合特征。该研究在铜离子电沉积资源化回收领域展现出良好应用潜力,相关研究也为生物质炭基电极在重金属离子电沉积回收中的设计优化提供了实验与理论参考。

### 参考文献

- [1] 高强立,任翀,李景,等.中国中东部某市水源地水体重金属污染及健康风险评价[J].环境污染与防治,2025,47(7):93-100.
- [2] 徐子豪,张国光,李琴.电分析技术用于含铜废水检测研究[J].电镀与精饰,2024,46(6):90-98.

- [3] 汤春晖,王刚,高微微,等.二硫代羧基改性小麦秸秆及其制备产生的废滤液对水中Cu(II)的去除性能与机理[J].环境科学学报,2024,44(7):104-115.
- [4] 李卓,王欣,孟超,等.含铜废水的健康危害及治理策略研究[J].环境科学与管理,2023,48(10):96-100.
- [5] 黄万抚,胡昌顺,曹明帅,等.难处理含铜废水处理技术研究[J].应用化工,2018,47(10):2248-2253.
- [6] 樊小磊,詹作泰,高柏,等.重金属废水处理技术研究进展[J].中国有色冶金,2023,52(4):112-127.
- [7] 刘舒雅,韩金灿,谭小丽,等.MOF/COF膜在重金属分离和脱盐领域的研究进展[J].盐湖研究,2024,32(4):104-115.
- [8] 范友华,康地,彭邵锋,等.氮磷掺杂改性活性炭对水中铅离子的吸附性能研究[J].林产工业,2025,62(5):45-53.
- [9] 贺自帅,李海涛,高红.污泥活性炭的制备及其对含磷污水的吸附研究[J].工业水处理,2024,44(12):138-146.
- [10] 贾宝珍,马铭宇.重金属离子对废弃活性炭的CO<sub>2</sub>气态性能影响研究[J].环境工程,2025,43(5):170-177.
- [11] 詹咏,曹润琴,徐晶晶,等.印染污泥中重金属和多环芳烃生态风险评估[J].中国给水排水,2025,41(13):119-125.
- [12] Wu C, Gao J, Liu Y, *et al.* High-gravity intensified electrodeposition for efficient removal of Cd<sup>2+</sup> from heavy metal wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120809.
- [13] Tonini G, Ruotolo L. Heavy metal removal from simulated wastewater using electrochemical technology: Optimization of copper electrodeposition in a membraneless fluidized bed electrode[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016, 19: 403-415.
- [14] Liu C, Wu T, Hsu P, *et al.* Direct/alternating current electrochemical method for removing and recovering heavy metal from water using graphene oxide electrode[J]. ACS Nano, 2019, 13(6): 6431-6437.
- [15] Ghamari F, Negar Z, Arjomandi J, *et al.* Novel polyaniline/8-hydroxyquinoline composite electrode materials for simultaneous electrochemical removal of heavy metal ions from water resources[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108830.
- [16] 牛丽丽,王培,刘彦彬,等.超级电容器用生物质衍生碳材料研究进展[J].人工晶体学报,2024,53(8):1302-1312.
- [17] 魏琳珊,吕子露,刘振华,等.木质素基电极材料在超级电容器中的研究进展[J].中国造纸,2024,43(9):38-46,55.
- [18] 吴俊,徐海兵,祝颖丹,等.农林废弃生物质衍生的超级电容器碳电极材料的研究进展[J].化工新型材料,2025,53(12):7-12.
- [19] 杨怡洛,龙垠茨,曹海兵,等.生物质基多孔碳材料作为超级电容器电极的研究进展[J].中国造纸,2023,42(7):118-129.
- [20] Chen B, Wu D, Wang T, *et al.* Rapid preparation of porous carbon by flame burning carbonization method for supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462: 142163.
- [21] Tang Z, Zhao S, Qian Y, *et al.* Formation of persistent free radicals in sludge biochar by hydrothermal carbonization[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19: 2705-2712.
- [22] Xiong S, He Y, Zhang X, *et al.* Hydrothermal synthesis of high specific capacitance electrode material using porous bagasse biomass carbon hosting MnO<sub>2</sub> nanospheres[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2019, 11: 1325-1334.
- [23] Nath G, Singh P, Dhapola P, *et al.* Fabrication of cornstarch biopolymer-derived nano porous carbon as electrode material for supercapacitor application[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, 14: 7635-7642.
- [24] Zhou J, Yuan S, Lu C, *et al.* Hierarchical porous carbon microtubes derived from corn silks for supercapacitors electrode materials[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 878(1): 114704.
- [25] 胡阳阳,解井坤.重金属废水的电化学处理技术研究进展[J].广东化工,2024,51(19):146-147,174.
- [26] Kang Z, Yang Y, Zhang J, *et al.* Synergistic effects of biochar and carbon black on conductive cement composites: Mechanical and conductive properties[J]. Construction and Building Materials, 2025, 470: 140579.
- [27] Zhang C, Li J, Cheng F. Recycling of powder coke to cost effective adsorbent material and its application for tertiary treatment of coking wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121114.
- [28] Zou Y, Cao J, Li H, *et al.* Large-scale direct regeneration of LiFePO<sub>4</sub>@C based on spray drying[J]. Industrial Chemistry & Materials, 2022, 1: 254-261.
- [29] Dhir S, Jagger B, Maguire A, *et al.* Fundamental investigations on the ionic transport and thermodynamic properties of non-aqueous potassium-ion electrolytes[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 3833. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>