

三维电极在电化学体系中的研究进展

祁佳怡, 孙佳墨, 程 贤, 姚佳超*

浙江树人学院生物与环境工程学院, 浙江 杭州

收稿日期: 2024年7月8日; 录用日期: 2024年8月2日; 发布日期: 2024年8月13日

摘 要

三维电极电化学体系是在传统电化学体系基础上通过填充三维电极来实现高效的物质转化和能量传递。文章围绕三维电极的种类和制备方法, 介绍了活性炭和复合材料等三维电极的水热法、热分解法和溶胶凝胶法制备。同时, 开展了三维电极在重金属废水、氨氮废水、有机废水和废气中应用的讨论。最后, 总结了三维电极在电化学体系中的未来研究趋势。

关键词

三维电极, 降解效率, 废水, 制备

Research Progress of Three-Dimensional Electrodes in Electrochemical Systems

Jiayi Qi, Jiamo Sun, Xian Cheng, Jiachao Yao*

College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

Received: Jul. 8th, 2024; accepted: Aug. 2nd, 2024; published: Aug. 13th, 2024

Abstract

The three-dimensional electrode electrochemical system is based on the traditional electrochemical system by filling three-dimensional electrodes to achieve efficient material conversion and energy transfer. Based on the types and preparation methods of 3D electrodes, this paper introduces the preparation of 3D electrodes such as activated carbon and composite materials by hydrothermal method, thermal decomposition method and sol-gel method. At the same time, the application of three-dimensional electrodes in heavy metal wastewater, ammonia nitrogen wastewater, organic wastewater and waste gas is discussed. Finally, the future research trend of three-dimensional electrodes in electrochemical systems is summarized.

*通讯作者。

文章引用: 祁佳怡, 孙佳墨, 程贤, 姚佳超. 三维电极在电化学体系中的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(4): 866-871. DOI: 10.12677/aep.2024.144114

Keywords

3D Electrodes, Degradation Efficiency, Wastewater, Preparation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前沿

伴随着工业化的迅速发展,我国已面临着经济发展所带来的各种自然和社会环境问题,其中,水环境污染就是人们所面临的一个重要问题。这类污染物主要来自化工、石化、造纸、食品、制革、纺织等行业产生的高含量的有机废水,以及大量的未经有效处理的城镇生活污水。因此,高效降解废水中的各类污染物是提高水环境质量的一种有效手段。

当前,常用的废水处理方法有生物法、膜分离法、光催化法等。其中,生物法脱氮效果好,但设备体积大、易受 pH 和温度等因素的影响[1][2]。膜分离法工艺简单、成本低,但也易产生二次污染[3]。光催化氧化处理技术是一种绿色清洁的氨氮废水处理技术[4]。例如,崔玉民等[5]制备了 CNB-BA 光催化剂,发现在紫外线的照射下对甲基橙染料废水的降解可以达到 89%,但该技术运行费用高,难找到合适的催化材料。由此可见,找到一种处理效率高、运行成本低、操作简单的方法,对于水污染控制而言至关重要。近年来,电化学法因其去除效率高、反应条件温和、二次污染少等优点,越来越受到研究者的关注。电极材料直接影响电化学反应的效率,因此其对于电化学法而言至关重要。本文主要总结了常见的三维电极的制备方法及其应用。

2. 三维电极的种类和制备

传统二维电化学氧化法是由电解槽、阴阳极板以及电压的组成来实现其功能,而电极材料是决定其能否产生强氧化性物质的关键因素。在相同的电解条件下,不同电极材料会引发不同的电化学反应类型和反应速率。因此,电极材料的选择至关重要,它必须具备良好的稳定性和催化性质,并确保不与电解质溶液发生反应[6]。

三维电极技术在二维电极体系的基础上,利用三维电极的特性提高了电化学体系的电流效率和传质速度,从而降低了能耗。这一技术的概念最早由 Backhurst [7]在 20 世纪 60 年代提出,其结合了阴阳极板和装填的粒子电极材料,形成了一种新型的电化学反应器。在外加电压的作用下,粒子电极表面带电,从而形成独立的第三电极[8]。粒子电极的填充有效地缩短了粒子材料之间的距离,提升了物质传质效率,进而提高了处理效果和电流效率。

2.1. 电极材料的选择

填充粒子电极材料的选择是三维电极电催化的影响要素之一。目前,常用的三维电极材料有石墨烯、活性炭、铁氧体等。这些材料都具有较强的键合能力,可以与载体进行良好的结合,并能形成有效的活性位点。

2.1.1. 活性炭

活性炭是目前废水处理领域应用最广泛的填充材料,其具有不溶于水和有机溶剂、可再生性强、且

化学性质稳定等特点。活性炭作为离子群电极,起到一个媒介的作用,它能够有效吸附有机污染物于其表面,从而大幅缩短反应物的迁移距离,强化传质过程。这使得那些原本难以溶解的有机污染物也能在电场的作用下迅速参与氧化反应,并被有效地氧化降解。罗永健等[9]以颗粒活性炭作为颗粒电极,深入探讨了其电吸附去除砷(V)的过程,实验结果显示,这一电吸附过程符合准二级动力学模型,在最佳条件下,砷(V)的去除率达到了 84%。同时,该体系使用后的颗粒电极经过脱附后依然能够再次吸附 As(V),显示出了优异的循环性能。

2.1.2. 复合材料

复合材料在电化学领域的应用展现出多样性与广泛性,其显著优势在于能够提升电极性能、优化电极结构、增强电极稳定性以及实现多功能化。Wang 等[10]合成了一种 NiO-CuO/G 复合材料,对阴极氧化还原反应表现出较高的选择性。这种新型混合过度金属氧化物电催化剂有望取代传统的昂贵铂基催化剂,展现出更经济实用的特点。蔡娟等[11]制备了一系列复合材料,包括 FeS、FeS₂、FeS@Fe₂O₃、RGO/FeS、FeS/GA 和 FeS/NSG 等,这些复合材料能够实现高比电容、高能量密度以及出色的循环稳定性。此外,石墨烯、气凝胶、碳纤维等材料作为填充粒子电极,拥有较大的比表面积和优异的吸附性能,易于固液分离。这些材料化学性能稳定,且通过掺杂其他元素,其能够进一步提升反应效率。Sun 等[12]采用原位还原法制备了亚铁和石墨改性石墨烯复合正极材料(N-rGO/Fe₃O₄)。这种改性不仅增加了双电子途径,提高了 H₂O₂ 的产量,而且可与 N-rGO/Fe₃O₄ 释放的 Fe²⁺ 形成类芬顿反应共同促进污染物的降解。董晓春等[13]研究发现,通过在钛电极中掺杂石墨烯,可以显著增强改性电极的电化学性能和寿命,不仅提高了析氧电位,还增强了对目标污染物的降解效果,为优化电极性能、提升污染物处理效率提供了新的途径。

2.2. 电极的制备方法

2.2.1. 水热法

近年来,水热合成法在电极材料制备领域取得了令人瞩目的应用进展。该方法是在高温高压的封闭环境中进行的,尽管反应条件相对严格,但晶体能够得到充分生长,从而制备出结晶度较高的材料。因此,水热合成法在制备锂离子电池的正负极材料、超级电容器的电极材料以及燃料电池的电极材料等方面发挥了重要作用。秦龙威等[14]巧妙地利用水热法制备了无粘结剂的 NaFeHCF@CC 电极材料,将其作为钠离子电池的正极,通过适当延长水热时间有助于晶体生长更为完整,进而提升材料的电化学性能。实验结果显示,经过 300 圈的循环后,该电极材料的容量保持率依然高达 74.5%。刘秋君等[15]通过水热法制备了镍锰层状氢氧化物/银纳米线复合材料。这种材料不仅在不损害光学透射率的前提下降低了电阻,还显著改善了热稳定性。

2.2.2. 热分解法

孙俊梅等[16]通过热分解法成功制备出 Ti/RuO₂-HfO₂ 二元复合氧化物涂层电极。在多种电流密度的充放电测试中,该涂层电极的比电容未出现显著衰减,显示出优异的电化学稳定性。戚卉等人[17]则制备了 Ti/IrRuSnSbO_x 电极,作为电解制氯技术中的阳极,该电极能够有效促进析氯反应,提高了海水电解析氯的效率。这一成果对于海水淡化、氯碱工业等领域具有重要的实践意义。何小梅[18]通过热分解法,成功制备出四元钛基金属氧化物涂层电极,该电极表现出了良好的电催化活性,十分适用于废水的电催化处理。

2.2.3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备电极材料的常用方法之一,该方法主要通过干燥和热处理进行电极的制备。这种方法制备的粒子电极因其良好的分散性和明显的粒子形态,能有效增大比表面积,从而提高电极的性

能。黄操等[19]制备了 Fe-N-TiO₂/AC 三维粒子电极,用于光电催化降解叶酸废水,TOC 去除率可达 82.4%。于萌等[20]制备的碳纳米管水凝胶对多种染料均具有良好的吸附性,这进一步证明了溶胶-凝胶法在制备高效电极材料方面的优势。尽管溶胶-凝胶法制备的粒子粒径分布均匀,条件温和且易于控制,有助于提高电极的性能稳定性,但成本较高,且纳米粒子易于重新团聚形成较大的粒子。

3. 三维电极的应用现状

3.1. 重金属废水的处理

重金属废水,如铅、汞、铬、镉等,对环境和人体健康构成严重威胁。这些离子具有生物累积性,不易降解,长期接触可能导致神经系统损伤、肝肾疾病、甚至癌症。因此,有效处理重金属废水显得尤为关键。三维电极通过电极结构的优化,显著增大电极面积,提高电流效率,进而促进重金属离子在阴极发生还原反应并发生沉淀。这种处理方式不仅高效,而且环保,为重金属废水的治理提供了新的解决方案。近年来,研究者们对三维电极技术在重金属离子废水处理中的应用进行了深入研究。万旭兴等[21]利用三维电极处理含铬废水,通过优化电解条件,实现了对含铬废水的高效去除,铬的去除率大于 99.9%,同时 COD 去除率也高达 90.0%。汤梓仟等[22]开展了粒子填充电极对含汞废水的处理研究,结果显示,汞的去除率达到 98.3%。平松等[23]以铁板为阳极、石墨为阴极和改性后的多孔兰炭末粒子电极构成三维电极体系,发现 Cr(VI)在电压作用下被还原成 Cr(III),进而以 Cr(OH)₃ 的形式存在并与 Fe(OH)₃ 共同沉淀,从而实现了 Cr(VI)的高效去除。

3.2. 氨氮废水的处理

过量的氨氮排放易引发富营养化,导致水生生物大量死亡。这不仅影响了水资源的安全利用,还可能通过食物链等途径对人类健康构成潜在威胁。三维电极技术以其高效、环保的特性,成为处理氨氮废水的理想选择。在三维电极体系中,氨氮的去除主要通过两种途径实现[24]:一部分游离氨在电极上直接氧化转化为氮气,另一部分则被在电极表面产生的活性氯氧化为氮气。此外,还有部分的氨氮通过羟基自由基、臭氧等中间氧化活性物质进行氧化。沈悦等[25]发现,在通电的基础上增加曝气量,可以显著提高氨氮的去除率。这是因为曝气操作不仅增大了溶液与粒子之间的反应接触面积,促进了氮气的快速排出,还通过加速扩散和传质过程,有效提升了电化学氧化的反应效率。这一发现为优化三维电极技术处理氨氮废水提供了重要的理论依据。

3.3. 有机废水的处理

三维电极体系能够处理多种有机污染物,如油脂、有机酸、醇等,并满足废水处理的要求。含酚废水是化学生产中常见的一种毒性较大的难降解有机废水,主要来自于酚类物质和芳香族化合物的生产和加工过程。酚类物质不仅对环境构成严重威胁,更可通过皮肤黏膜接触侵入人体,对人们的健康构成潜在危害。为有效应对这一挑战,王静莹等[26]构建了以比瓷环粒子电极、不锈钢阴极和亚氧化钛阳极为核心的三维电极体系。经过 3 h 的反应,苯酚降解率达到 93%,COD 的去除率为 94%。陈嘉懿等[27]在微生物燃料电池中填充了石墨颗粒电极用于硝基苯酚的降解,可实现 95.7% 的去除率。此外,偶氮废水同样是一个处理难题。其成分复杂、有机物含量高、色度大和毒性大等特点,使得传统的处理方法难以奏效。然而,苏博等[28]研究发现污染物在反应器中,可以通过阳极的直接氧化作用或通过溶液中间产生的·OH 进行降解。随着电压的增大,当粒子与溶液、粒子的两端形成的电势差大于污染物的分解电压后,颗粒电极的反应面积得以扩大,从而显著提高了污染物的去除率。胡文奇等[29]采用先进的水热合成和冷冻干燥技术,成功制备了含二元活性组分的石墨烯复合气凝胶电极,在 18 min 内就能彻底降解亚甲基蓝,

即使在重复使用五次后, 其降解率依然稳定在 99%。

3.4. 废气的处理

在三维电极反应器中, 粒子电极在电场作用下, 形成了大量的微电池。这些微电池产生的具有强氧化性的物质, 如 O 和 HO_2 , 能与气体中的有害物质发生反应, 有效降低气体的毒性, 甚至使其变得无害。同时, 这样的反应机制缩短了离子扩散的距离, 扩大了有效反应面积, 从而增强了废气与电极之间的接触和反应效率。这不仅加速了废气中有害物质的转化速度, 还显著提升了整个处理过程的效率。陈江等[30]研究发现, 利用不锈钢作为阴极, 钛基氧化钌涂层为阳极, 并结合活性炭粒子电极构成的三维电极, 对低浓度的苯乙烯废气具有良好的降解性能。特别是在使用 $NaCl$ 作为电解质, 电压设定为 10 V 的条件下, 对 15 ppm 低浓度苯乙烯有机废气的去除率达到了 57.2%。这主要是钛基氧化钌因其出色的亲水性, 使得在该电极上氧气能够还原产生 H_2O_2 , 进一步推动了电化学氧化还原和电解作用的进行。张晓等[31]研究也发现, 三维电极对硫化氢气体的降解效果与反应物在阳极上的停留时间及电流密度成正比。随着这些条件的增加, 阳极上产生的氧化性极强的活性物质也会增多, 这些物质通过直接和间接的氧化作用, 使得更多的废气被有效氧化, 从而实现废气的降解。曹慧云等[32]在电化学去除甲苯废气的研究中, 三维电极的添加能够使甲苯转化为苯甲酸, 这使得其毒性大大降低。同时发现, 适当增加气体与三维电极的接触时间可以有效提高甲苯的去除率。另外, Luo 等[33]研究也表明, 在 8 V 电压和 pH 值为 8.0 的条件下, 三维电极的存在可以促进对不溶性气体的吸附, 可以显著提高恶臭物质的去除率。这些研究都展示了三维电极反应器在废气处理中的高效性和潜力。

4. 结论与展望

三维电极作为水处理领域的一项创新技术, 因其处理效率高, 无二次污染, 近年来逐渐受到研究者的广泛关注, 但仍面临着一些问题。譬如, 对电化学反应历程、动力学以及有机物如何降解机理等方面研究尚显不足, 另外, 电极长期运行后的堵塞结垢问题也是有待解决的难题。

针对以上问题, 未来的主要研究方向有: 一是开发新型电极材料, 比如说纳米材料、多孔材料等具有高导电性和大比表面积的材料; 二是深入研究三维电极处理不同有机物的机理和动力学过程, 为实际应用提供理论支持; 三是探索降低能耗、防治电极堵塞结垢的有效方法, 提高三维电极技术的稳定性和可靠性; 四是与其他工艺的耦合和系统集成, 有效发挥协同效应。

基金项目

浙江树人学院大学生创新创业训练计划 202311842024X。

参考文献

- [1] Ji, B., Zhang, H., Zhou, L., Yang, J., Zhang, K., Yuan, X., et al. (2021) Effect of the Rapid Increase of Salinity on Anoxic-Oxic Biofilm Reactor for Treatment of High-Salt and High-Ammonia-Nitrogen Wastewater. *Bioresource Technology*, **337**, Article ID: 125363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125363>
- [2] 郑贝贝, 霍莹, 付连超, 等. 三维电极法处理高浓度氨氮废水的试验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 71-73.
- [3] Velasco-Garduño, O., Mendoza-Reséndiz, A., Fajardo-Ortiz, C. and Beristain-Cardoso, R. (2018) Simultaneous Ammonia and Organic Matter Removal from Industrial Wastewater in a Continuous Novel Hybrid Carrousel Bioreactor. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 3429-3436. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2017-z>
- [4] Dalanta, F. and Kusworo, T.D. (2022) Synergistic Adsorption and Photocatalytic Properties of $AC/TiO_2/CeO_2$ Composite for Phenol and Ammonia-Nitrogen Compound Degradations from Petroleum Refinery Wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **434**, Article ID: 134687. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134687>
- [5] 崔玉民, 殷榕灿, 师瑞娟, 等. CNB-BA 光催化剂的制备及其性能研究[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(3): 129-133.

- [6] Kondaveeti, S., Lee, S., Park, H. and Min, B. (2014) Corrigendum to “Bacterial Communities in a Bioelectrochemical Denitrification System: The Effects of Supplemental Electron Acceptors” [Water Res. 51 (2014) Pp. 25-36]. *Water Research*, **61**, 308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.046>
- [7] 丁杰, 宋昭, 宋迪慧, 等. 三维电催化处理苯并噻唑反应器结构优化[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 91-99.
- [8] Backhurst, J.R., Coulson, J.M., Goodridge, F., Plimley, R.E. and Fleischmann, M. (1969) A Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **116**, 1600-1607. <https://doi.org/10.1149/1.2411628>
- [9] 罗永健, 王云燕, 徐慧, 等. 三维电极反应器中活性炭电化学强化吸附 As(V) [J]. 中国有色金属学报(英文版), 2022, 32(6): 2080-2090.
- [10] Wang, C.X., Yu, F. and Ma, J. (2016) Applications of Graphene-Based Hybrid Material as Electrodes in Microbial Fuel Cells. *Acta Physica Sinica*, **32**, 2411-2426.
- [11] 蔡娟. 过渡金属硫/氧化物复合电极材料的制备及所得超级电容器性能研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [12] Sun, M. and Wang, C. (2024) The Application of Ferrous and Graphitic N Modified Graphene-Based Composite Cathode Material in the Bio-Electro-Fenton System Driven by Sediment Microbial Fuel Cells to Degrade Methyl Orange. *Heliyon*, **10**, e24772. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24772>
- [13] 董晓春. 石墨烯掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及其降解氟喹诺酮类抗生素废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2020.
- [14] 秦龙威, 阳澜, 陈品德, 等. 水热法制备 NaFeHCF@CC 电极材料及性能研究[J]. 化工新型材, 2024, 52(1): 103-107.
- [15] 刘秋君. 镍锰基三维电极材料的改性及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学, 2023.
- [16] 孙俊梅. 热分解法合成制备 Ti/RuO₂-HfO₂ 的工艺优化与电容性能研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2024, 26(1): 88-92.
- [17] 戚卉, 高科, 尤景刚, 等. 低铱掺杂高活性 Ti/IrRuSnSbOx 析氯电极的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 94-98, 103.
- [18] 何小梅. 粉煤灰/TiO₂-Fe³⁺基三维电极体系的构筑及其电催化降解废水研究[D]: [硕士学位论文]. 延安: 延安大学, 2017.
- [19] 黄操. NiFe₂O₄-CoFe₂O₄/TiO₂/还原氧化石墨三维电极材料在模拟印染废水中的降解应用[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州民族大学, 2022.
- [20] 于萌. 碳纳米管水凝胶及磷酸亚铁锂三维电极处理染料废水的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2019.
- [21] 万旭兴, 黄亚宁, 王梦芸, 等. 三维电极电解法处理含铬废水的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(5): 68-72.
- [22] 汤梓仟, 曾玉彬, 巩北凡, 等. 三维电极法处理含汞有机废水的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(7): 1765-1769.
- [23] 平松. 改性多孔兰炭末处理含铬废水研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- [24] 穆甜, 郭新超, 孙长顺. 三维电极法去除废水中氨氮的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 104-110.
- [25] 沈悦, 岳喜龙, 吴彤, 等. 二氧化锰改性活性炭三维电极氧化处理高氨氮废水[J]. 当代化工研究, 2021(23): 168-170.
- [26] 王静莹. 亚氧化钛电极制备及三维电极体系降解含酚废水效能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [27] 陈嘉懿. 三维电极微生物燃料电池高级氧化水中对硝基苯酚研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2016.
- [28] 苏博. 三维电极降解偶氮染料废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2020.
- [29] 胡文奇. 石墨烯复合气凝胶三维电极的构建及其应用[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [30] 陈江, 汤宗礼, 章亚芬. 活性炭三维电极法处理低浓度苯乙烯废气[J]. 资源节约与环保, 2019(6): 77-78.
- [31] 张晓. 电化学反应器处理有害废气的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [32] 曹慧云, 黄立维, 张晓, 等. 电化学反应器去除甲苯废气实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2008, 36(1): 26-29.
- [33] Luo, R., Liu, S., Li, C., Huang, X., Ning, P. and Tian, S. (2024) Synergistic Removal of Sulphur-Containing Malodorous Gases via Peroxydisulfate Activation in Three-Dimensional Electrode System. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 112169. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112169>