

吕玉静,邵丹,王雅茹,等.电气石促进磁组装电极电化学降解有机废水[J].中国环境科学,2025,45(4):1963-1972.

Lyu Y J, Shao D, Wang Y R, et al. Boosted electrochemical degradation of organic wastewater by incorporating tourmaline into magnetically assembled electrodes [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1963-1972.

## 电气石促进磁组装电极电化学降解有机废水

吕玉静,邵丹\*,王雅茹,宋浩杰(陕西科技大学材料科学与工程学院,陕西西安710021)

**摘要:**为解决磁组装电极副电极极化不足的问题,本研究基于CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>及铁碳颗粒(FC)五种副电极构建了五类磁组装电极,考察了电气石对各电极电化学性能以及电化学氧化降解废水效率的影响.结果表明,电气石能够有效促进副电极的极化,显著增大电极活性面积(最高28.47%),提高酸性红G模拟废水的降解效率(最高108.06%)和实际石化废水的矿化效率(最高10.61%).

**关键词:** 电化学氧化; 废水处理; 磁组装电极; 电气石; 能量转换

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)04-1963-10

**Boosted electrochemical degradation of organic wastewater by incorporating tourmaline into magnetically assembled electrodes.** LYU Yu-jing, SHAO Dan\*, WANG Ya-ru, SONG Hao-jie (School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1963-1972

**Abstract:** To address the issue of insufficient polarization of auxiliary electrodes (AEs) in magnetically assembled electrodes, five types of magnetically assembled electrodes were constructed using five different AEs: CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>, and ferrocyanide particles (FC). This study examined the effects of tourmaline on the electrochemical performance of each electrode and its impact on wastewater treatment efficiency. The results demonstrate that tourmaline can significantly enhance the polarization process of AEs, increase the active surface area of the electrodes by up to 28.47%, improve the degradation efficiency of simulated acid red G wastewater by up to 108.06%, and enhance the mineralization efficiency of real petrochemical wastewater by up to 10.61%.

**Key words:** electrochemical oxidation; wastewater treatment; magnetically assembled electrode; tourmaline; energy conversion

电化学氧化(EO)技术是一种处理有机废水的高级氧化技术,阳极对有机污染物的降解效果有决定性影响.形稳阳极(DSA)是目前应用最广泛的阳极类型<sup>[1]</sup>.诸如RuO<sub>2</sub>、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、IrO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等为DSA涂层的常见组分<sup>[2-4]</sup>.本课题组基于DSA开发了一类新型模块化电极形式——磁组装电极(MAE),即利用磁力将磁性催化颗粒(称为副电极,AEs)吸引在二维平面电极(称为主电极,ME)表面<sup>[5]</sup>.MAE在结构上介于二维电极和三维电极之间,故又名“2.5维电极”.该电极形式既能实现电极材料的原位及时更新,同时催化面积/体积比也能显著增大,使得EO效率和稳定性得以提高.

尽管MAE已经展现出不俗的潜力,但综合近几年的研究成果发现<sup>[6-9]</sup>,当前制约MAE性能发挥的关键瓶颈为副电极极化程度不足且不均匀的问题.由于MAE的副电极并不直接与外电路相连,而是通过主电极间接得到极化,且主副电极之间存在显著

的接触电阻,故副电极整体的极化程度较低.此外,由于副电极层与层之间也存在接触电阻,极化驱动力在副电极区域内的分配也逐层递减,使得远离主电极的副电极层的极化程度显著低于紧邻主电极的副电极层(图1(a)),使得有效的电化学反应区域被大幅缩减,且浪费了外部的优质活性位点的潜力(因其紧邻溶液),从而限制了MAE的整体性能发挥.

解决上述关键瓶颈问题的思路可分为两种,一方面是促进模块之间的电荷转移<sup>[6]</sup>,另一方面则是引入额外电能直接作用于副电极上,使副电极极化不单纯依赖外电路.在电解过程中,电极释放的焦耳热和水分解析出气泡对电极的机械冲击通常被认为是不利因素,如可能引起电极失活<sup>[10-12]</sup>.然而,如这

收稿日期: 2024-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21706153);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2018JQ2066,2022JM-065)

\* 责任作者, 副教授, shaodan@sust.edu.cn

些所谓的废能可以被有效收集和利用,成为能够在原位激活副电极的额外能源,则上述瓶颈问题有望实现突破.铁电材料具有独特的铁电、压电和热释电效应,可将环境中的多种能量形式(如光能、热能、机械能)转换为电能并提供极化驱动力(在光催化、能源存储、传感器等领域已被广泛证明)<sup>[13-14]</sup>.如能将该类材料嵌入 MAE 的副电极层,作为副电极的电能供应“基站”,就有望解决上述瓶颈问题,进而提高废水处理效率和降低反应能耗.

鉴于此,本研究在众多铁电材料中选择价廉易得、具备铁磁性(易被磁铁吸引)、物理化学性质稳定且环境友好的天然电气石(托玛琳,Tml)颗粒<sup>[15-18]</sup>作为 MAE 的辅助模块.在前期基础上<sup>[19]</sup>,本研究以 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 为主电极,并将 2000 目的 Tml 颗粒分别与五种性质迥异的副电极进行混合组装(图 1(b)所示),以研究 Tml 对副电极的激活作用是否具有普适性.在材料表征的基础上,研究电气石的引入对五种 MAE 各项电化学性能的影响,并采用偶氮染料酸性红 G(ARG)废水和实际石化废水进行电化学氧化实验,考察电气石对废水处理效率的提升效果,以期为电化学氧化水处理技术提供一类全新的电极选择,并为其潜在应用提供理论依据和技术支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 副电极的制备

**CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极:**将含 FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub>(物质的量比 1:2)的水溶液与 CNT 粉末混合均匀,搅拌加热煮沸 1h(逐步滴加 NaOH 水溶液调节 pH 值至 9)生成沉淀.陈化 4h 后,清洗至中性.最后将沉淀于 80℃ 下烘干 8h 后进行研磨即得到 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒.

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极:**将含 10mmol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、20mmol NH<sub>4</sub>F 和 50mmol CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的 100mL 水溶液与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>x</sub> 颗粒进行混合,90℃ 下水热 12h.最后对颗粒进行清洗干燥后在 400℃ 下煅烧 3h 即得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒.

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 副电极:**将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>x</sub> 颗粒与含 0.034g MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 和 0.19g KMnO<sub>4</sub> 的溶液混合后在 160℃ 下水热 16h,最后将得到的沉淀离心并洗涤后,70℃ 下干燥 7h,得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 颗粒.

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> 副电极:**将 30g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>x</sub> 颗粒与 10mL 含 RuCl<sub>3</sub>、钛酸丁酯、异丙醇的溶液进行混

合,80℃ 烘干后在 450℃ 下煅烧 20min.上述涂覆-烘干-煅烧过程重复 5 次得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> 颗粒.

### 1.2 电极组装

将 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 主电极(购自宝鸡智铭特种金属公司)背面与磁铁(NdFeB)进行固定,然后分别将负载量为 0.2g/cm<sup>2</sup> 的不同副电极颗粒和负载量为 0.04g/cm<sup>2</sup> 的 2000 目的 Tml 颗粒混合均匀,并将混合颗粒通过磁力吸附在主电极正面上,即可成功组装五类含 Tml 的 MAE,分别命名为 Ru/CNT-Tml、Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Tml、Ru/MnO<sub>2</sub>-Tml、Ru/RuO<sub>2</sub>-Tml 和 Ru/FC-Tml.与之对应的不含 Tml 的五类 MAE 对照样品分别被称为 Ru/CNT、Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ru/MnO<sub>2</sub>、Ru/RuO<sub>2</sub> 和 Ru/FC.不含任何颗粒的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 主电极同样与磁铁结合作为对照组,称为 2D Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>.

### 1.3 电极材料表征与电化学性能表征

通过扫描电子显微镜(SU8100, Hitachi, Japan)观察材料形貌,并利用配套 X 射线能谱仪分析元素组成.通过超景深 3D 显微镜(Keyence, Japan)观察副电极粒径和分散形态.采用 BET 比表面积仪(Micromeritics, ASAP2460, US)测定 Tml 的比表面积以及孔径分布.利用电化学工作站(CS310H, 武汉科思特)和三电极体系对电极的电化学性能进行表征.将 MAE 作为工作电极(有效面积为 1cm<sup>2</sup>),铜片作为对电极,甘汞电极(SCE)作为参比电极,在 0.5mol/L 硫酸钠溶液中进行测试.分别以 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 和 0.2V/s 的扫描速率在 0~0.3V(vs.SCE)范围内进行小范围循环伏安测试,可获得反映有效活性位点数量的伏安电荷(Q\*)值<sup>[20]</sup>,在极低电位扫描速率(即 5mV/s)下的 Q\* 为总伏安电荷(q<sub>T</sub>\*),反映总活性位点数量,在极高电位扫描速率(即 200mV/s)下的 Q\* 为外表面伏安电荷(q<sub>O</sub>\*),反映外部易于溶液接触的活性位点数量.q<sub>T</sub>\* 和 q<sub>O</sub>\* 之间的差值称为 q<sub>i</sub>\*, 对应于内部难以与溶液接触的活性位点数量<sup>[8]</sup>.利用各个小范围循环伏安曲线的终点电流密度也能拟合得到双电层电容值(C<sub>dl</sub>),反映电极的电化学活性面积<sup>[20]</sup>.以 0.01V/s 的扫描速率在 0~2.5V(vs.SCE)范围内进行正常范围循环伏安测试,以 0.001V/s 的扫描速率在相同范围内进行线性扫描伏安测试,均能反映电极的电催化活性和选择性.在不同电位下进行电化学交流阻抗测试,频率范围为 0.1~10<sup>5</sup>Hz,振

幅为 5mV.

#### 1.4 废水降解实验

在恒电流模式下采用两电极体系分别对 250mL 的合成废水酸性红 G(ARG,上海麦克林生化科技股份有限公司)和实际石化废水(洛阳石化)进行降解.酸性红 G 为偶氮染料,主要来自印染、纺织和染料工业.该类废水不仅毒性较大,而且色度通常较高.实际石化废水是从己内酰胺生产装置中提取的样品,呈深棕色,成分包括己内酰胺和其他几种分子量较大的未反应原料和芳香副产物,该废水中不含氯离子,因此可以排除活性氯的干扰<sup>[5,21]</sup>.每隔一段时间进行溶液取样,利用紫外可见分光光度计(TU-1810,北京普析)得到有机物特征吸收峰处的吸光度,根据 ARG 溶液的标准曲线,将吸光度值换算为相应的浓度,并据此计算出降解率( $\eta$ ).计算公

式如下:

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$ 为 ARG 的初始浓度,mg/L; $C_t$ 为 ARG 反应时间  $t$  时刻后 ARG 的浓度,mg/L.

利用 COD 自动检测仪(连华科技,5B-3C(V8))检测样品的化学需氧量(COD),并根据 COD 值的变化得到 COD 去除率( $R$ ),计算公式如下:

$$R(\%) = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\text{COD}_0$ 为 ARG 的初始 COD 值,mg/L; $\text{COD}_t$ 为 ARG 反应时间  $t$  时刻后 COD 值,mg/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MAE 的材料形貌与结构

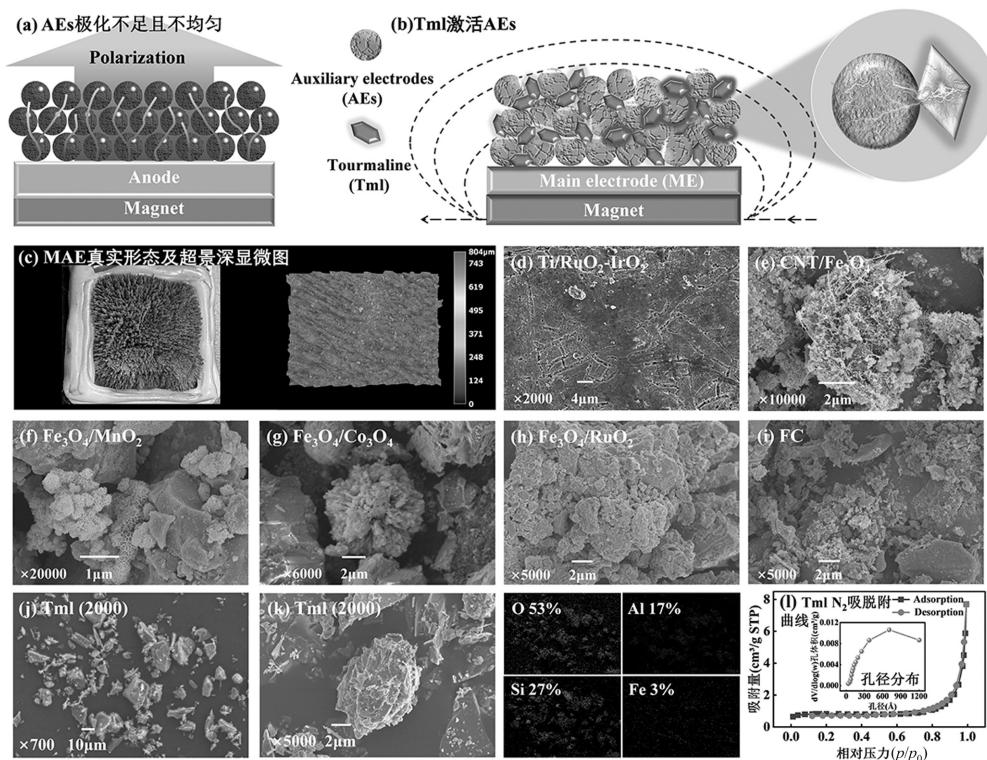


图 1 Tml 促极化示意图及电极材料表征结果

Fig.1 Schematic diagram of Tml promoting polarization and characterization results of electrode materials

(a) MAE 副电极极化不足且不均匀问题示意图;(b) 含 Tml 的 MAE 的结构以及 Tml 激活副电极示意图;(c) 2000 目 Tml 与 MAE(以 Ru/CNT MAE 为例)混合后的实物照片及其三维超景深显微图像;主、副电极的 SEM 图像:(d) Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>;(e) CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;(f) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>;(g) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;(h) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>;(i) FC;Tml 的 SEM 图像:(j) 低倍数( $\times 700$ );(k) 高倍数( $\times 5000$ )及元素分布图;(l) Tml 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线(插图为孔径分布)

MAE 的实际照片和超景深显微形貌如图 1(c) 所示,可以看到外部磁性颗粒被磁铁束缚后呈独特的刺状分布,有利于暴露活性位点.图 1(d-k)为一系

列 SEM 图像.Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 主电极呈典型泥裂形貌(图 1(d)).CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极中的 CNT 发生缠绕和团聚现象,但仍能观察到中空管状结构,且表面负载的

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分布较均匀(图 1(e)).从图 1(f)可看出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 副电极呈现蜂窝花形状<sup>[22]</sup>.从图 1(g)中可看出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极呈纳米花状结构.Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> 副电极表面呈典型的泥裂状(图 1(h)).FC 颗粒则具有粗糙多孔的特点(图 1(i)).

Tml 在不同倍数下的 SEM 图如图 1(j)和图 1(k)所示,可看出 Tml 的平均粒径略小于上述各类副电极.从图 1(k)中可以看出 Tml 的主要特征元素有 O、Al、Si 和少量 Fe(Tml 磁性来源),且分布均匀.图 1(l)是 Tml 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线和孔径分布,Tml 的比表面积为 2.5024m<sup>2</sup>/g,小于 80nm 的孔占主要比例.

### 2.2 各类 MAE 的电化学性能分析

#### 2.2.1 基于 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极的 MAE 对于 Ru/CNT,副电极负载使电极析氧电位(OEP)值略有

上升,从 1.13V 提升至 1.17V,且 OER 响应电流密度显著降低(图 2(a)),证明 OER 副反应得到显著抑制,有利于有机物降解.当进一步引入 Tml 后,上述现象更为显著,说明 Tml 激活了副电极上更多的活性位点.此外, $q_T^*$ 、 $q_O^*$ 以及  $C_{dl}$  的逐步提高也遵循上述规律(图 2(b)和图 2(c)), $q_T^*$ 及  $q_O^*$ 较 Ru/CNT 电极分别提升了 12.12%及 4.65%, $C_{dl}$ 提升了 11.61%.从不同电位下获得的 Nyquist 阻抗图(图 2(d)和图 2(e))可以看出,副电极的负载虽然令电极的膜阻抗少许增加(因涂层变厚),但却能够有效降低电极 OER 电荷转移阻抗(从 11.04Ω·cm<sup>2</sup>降到 8.22Ω·cm<sup>2</sup>).Tml 能够令 OER 电荷转移阻抗进一步降低,且膜阻抗也有所降低.上述结果印证了 Tml 确实能有效激活 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极.电化学性能综合对比图显示(图 2(f)),Tml 显著提升了电极各项电化学性能.

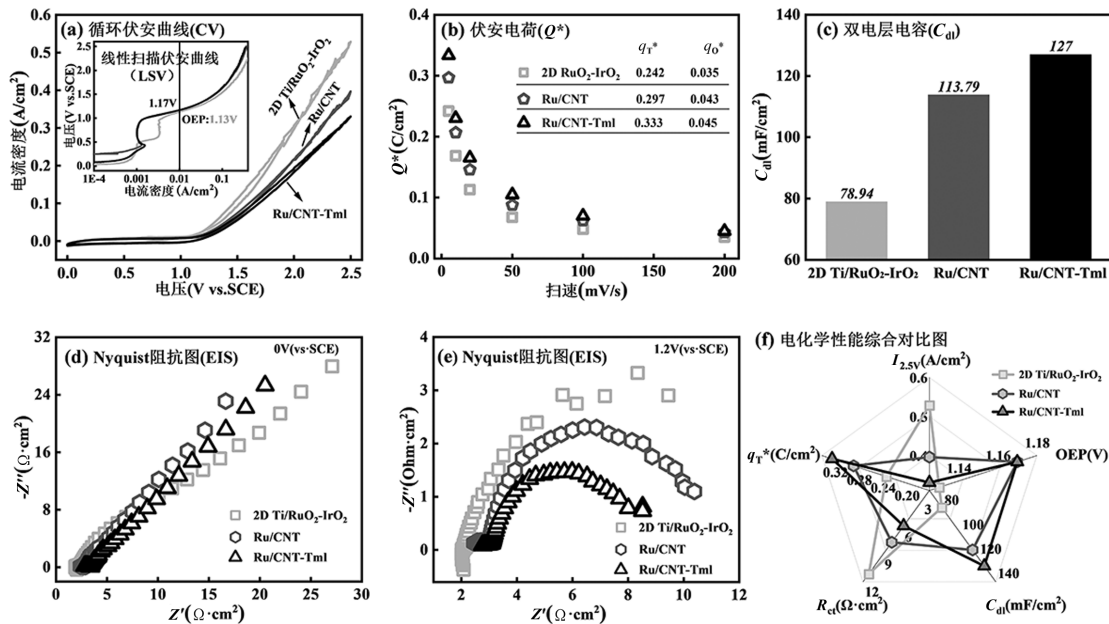


图 2 基于 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极的 MAE 的电化学表征结果

Fig.2 Electrochemical characterization results of MAE based on CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> AEs

(a) 循环伏安曲线(电位范围:0~2.5V(vs.SCE),扫描速率:0.01V/s);(b) 由不同扫描速率下的小范围伏安曲线(电位范围:0~0.3V(vs.SCE))所获得的伏安电荷( $Q^*$ ),以及相应的  $q_T^*$  和  $q_O^*$ ;(c) 双电层电容( $C_{dl}$ )值;(d-e) Nyquist 阻抗图(平衡电位:0V 和 1.2V(vs.SCE),频率范围:0.1~10<sup>5</sup>Hz);(f) 电化学性能综合对比雷达图(副电极负载量:0.2g/cm<sup>2</sup>,Tml 负载量:0.04g/cm<sup>2</sup>,0.5mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液)其它副电极测试条件与 CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 一致

2.2.2 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 副电极的 MAE 对于 Ru/MnO<sub>2</sub>,副电极在~0.4V(vs.SCE)处引入了新的氧化峰,表明 MnO<sub>2</sub> 参与了电化学过程.副电极使电极 OEP 值略有上升,从 1.13V 提升至 1.15V,且 OER 响应电流密度显著降低(图 3(a)),OER 副反应得到抑制.引入 Tml 后,电极的  $q_T^*$ 、 $q_O^*$  值以及  $C_{dl}$  值较 Ru/MnO<sub>2</sub>

电极分别提升了 10.41%,14.63%和 5.98%(图 3(b)和图 3(c)所示).从 Nyquist 阻抗图(图 3(d)和图 3(e))可以看出,MnO<sub>2</sub> 副电极能够有效降低电荷转移阻抗,Tml 则能够进一步降低该指标.上述结果印证了 Tml 确实能有效激活 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 副电极.电化学性能综合对比图(图 3(f))也能直观体现上述结论.

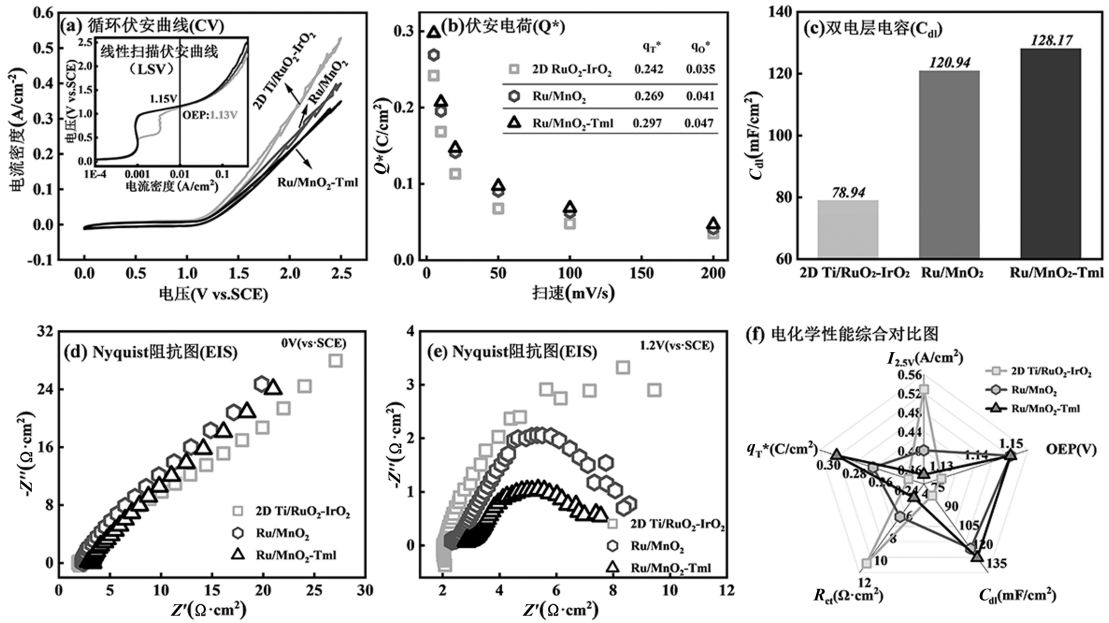


图3 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> 副电极的 MAE 的电化学表征结果

Fig.3 Electrochemical characterization results of MAE based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub> AEs

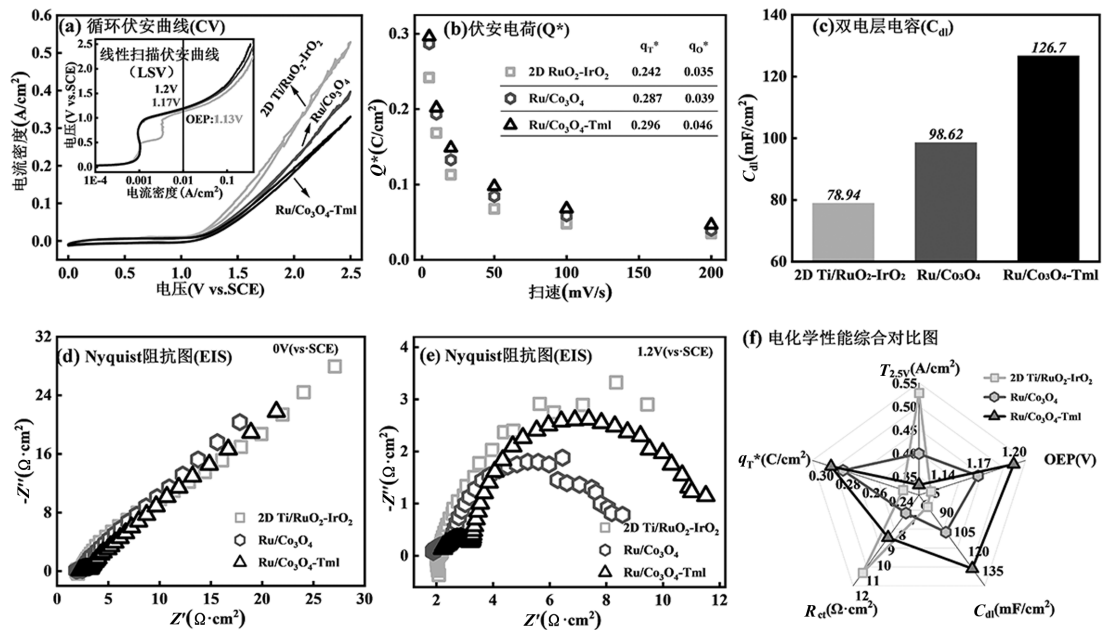


图4 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极的 MAE 的电化学表征结果

Fig.4 Electrochemical characterization results of MAE based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> AEs

2.2.3 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极的 MAE 对于 Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 副电极的引入使电极 OEP 值明显上升(从 1.13V 提升至 1.17V),而 Tml 则使该值进一步增至 1.2V(图 4(a)),OER 副反应受到显著抑制,有利于有机物降解.副电极对  $q_T^*$  值的增加幅度较大(图 4(b)).引入 Tml 后,电极的  $q_T^*$  及  $q_0^*$  较 Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极分别提升了 3.14% 及 17.95%,而  $C_{dl}$  则提升了高达 28.47% (图 4(c)),说明 Tml 的电荷储存作用可以明显改善该

电极  $C_{dl}$  小的短板问题.从 Nyquist 阻抗图(图 4(d)和图 4(e))可以看出,由于本征导电性较差的 Tml 深度参与了电荷传递过程,所以低频电荷转移阻抗有所增加.电化学性能综合对比图(图 4(f))也能直观体现上述结论.

2.2.4 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> 副电极的 MAE 对于 Ru/RuO<sub>2</sub>,由于主副电极性质几乎一致,电荷传递相对顺畅,故副电极极化问题相对缓和,该电极的 OER 活性得以

保持(图 5(a)所示).然而 Tml 的引入显著抑制了 OER 副反应,也令电极的  $q_T^*$ 、 $q_O^*$  及  $C_{dl}$  较 Ru/RuO<sub>2</sub> 电极能够分别提升 13.87%、21.43%和 20.67%(图 5(b)和图 5(c)

所示).从 Nyquist 阻抗图(图 5(d)和图 5(e))可以看出,Tml 同样深度参与了电荷传递过程.电化学性能综合对比图(图 5(f))也能直观体现上述结论.

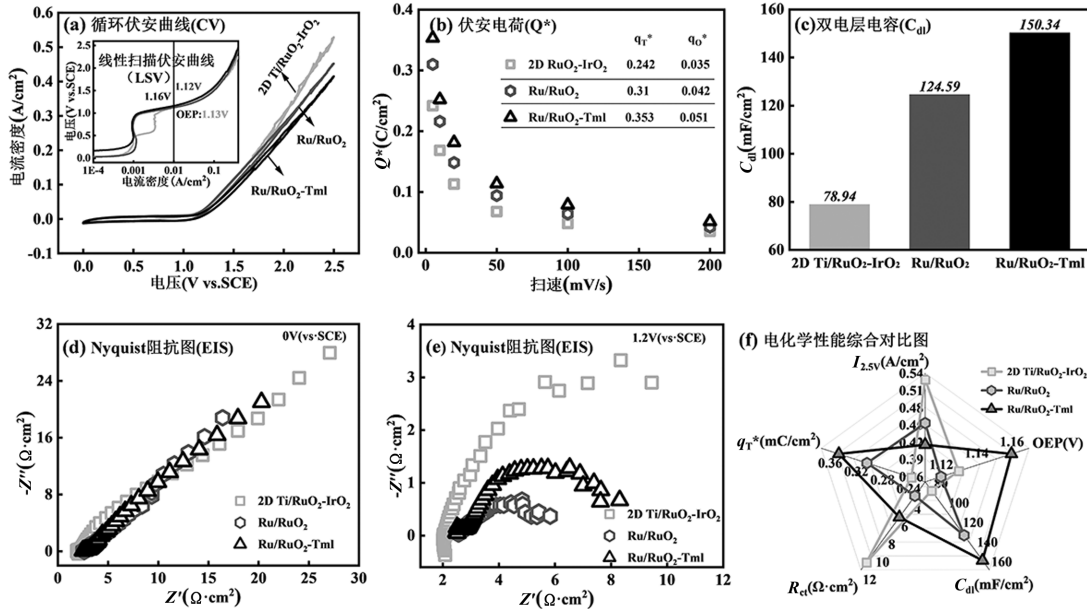


图 5 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> 副电极的 MAE 的电化学表征结果

Fig.5 Electrochemical characterization results of MAE based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> AEs

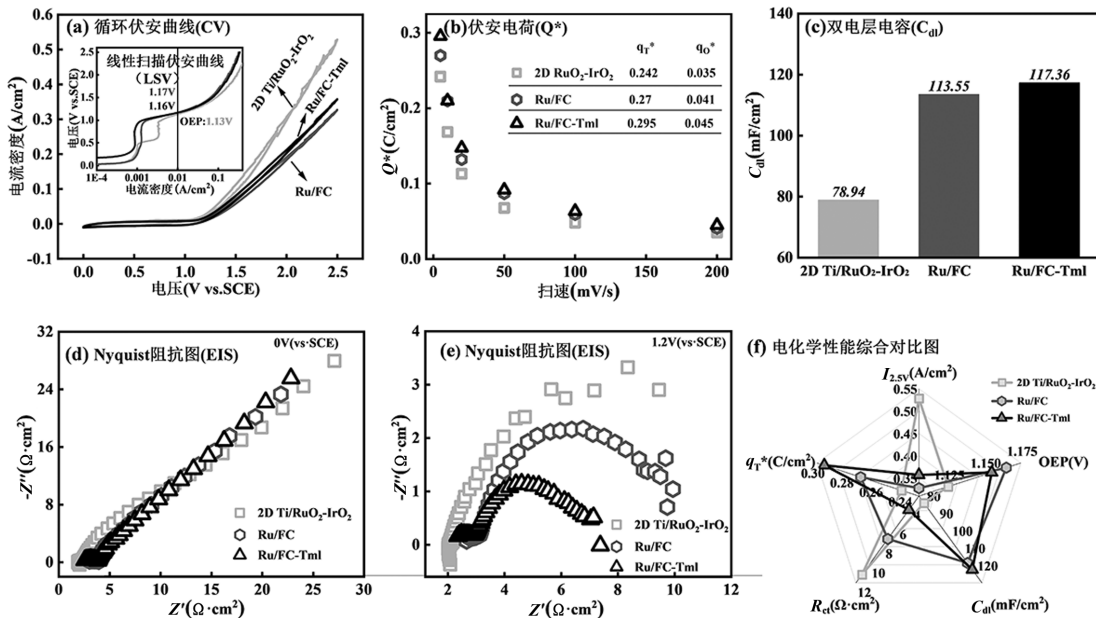


图 6 基于 FC 副电极的 MAE 的电化学表征结果

Fig.6 Electrochemical characterization results of MAE based on FC AEs

2.2.5 基于 FC 副电极的 MAE FC 副电极能够显著降低电极的 OER 活性(图 6(a)).然而,加入 Tml 后,电极 OER 活性有所回升,说明 Tml 能够促进电荷传递.图 6(b)和图 6(c)可看出 Tml 的引入对电极  $q_T^*$  的

提升比  $C_{dl}$  更明显,说明其作用主要是增加活性位点密度.从图 6(d)和 6(e)中的电化学阻抗图看出,副电极和 Tml 优化了电荷的分布,并有效减小了电极的电荷转移阻抗.电化学性能综合对比图(图 6(f))也能

直观体现上述结论.

### 2.3 各类 MAE 的废水降解实验结果分析

**2.3.1 ARG 废水降解** ARG 废水的降解结果如图 7(a~e)所示.由图 7(a)可以看出 15min 时 Ru/CNT 的 ARG 降解率相比 2D 电极提升 239%,证明了该种 MAE 相比 2D 电极优势明显.进一步加入 Tml 后,ARG 降解率又能提升约 50%,说明强强联合可取得更佳效果.如图 7(b)所示,Ru/MnO<sub>2</sub> 的 ARG 降解能力也明显强于 2D Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>,但 Tml 的进一步促进作用不够明显.因此,Tml 对该副电极的激活作用主要体现在材料电化学特性的提升,对于废水降解效果的提升有限.从图 7(c)可以看出 Tml 能够提高 Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 ARG 降解效果.从图 7(d)可以看出由于 RuO<sub>2</sub> 是一种典型的 OER 阳极材料<sup>[23]</sup>,副反应较为剧烈,Ru/RuO<sub>2</sub> 电极对 ARG 的降解能力较差,说明该电极不适合对有机物进行电化学氧化.然而,Tml 的引入能够扭转这一形势,证明了其能够化腐朽为神奇.

基于 FC 副电极颗粒的 ARG 降解结果如图 7(e)所示,添加 Tml 的优势随时间愈加突出,尤其是 ARG 降解率在 90min 后可达 100%.

基于对上述电化学性能和废水降解实验结果,可以初步总结 Tml 对污染物降解过程的强化机制(如图 7(f)所示).首先,Tml 具有自发极化特性,可以永久优化副电极表面电荷分布,具体反映在电极活性位点数量或真实表面积的增加上.其次,Tml 具有优异的电荷储存能力,可以为电极反应提供稳定的能量输出.最重要的是,Tml 能够借助其热释电和压电特性,将电解过程中产生的废热能(如界面焦耳热能)及废机械能(如气泡冲击能)转化为额外电能,并最大限度地为相邻副电极原位提供该电能,增加副电极活性位点的极化程度.当活性位点的潜力得以释放后,不仅能够加强与污染物的直接电子转移过程<sup>[24]</sup>(DET 过程,即直接氧化过程),而且还能产生更多的活性氧化物种,间接氧化过程也得以加强<sup>[19]</sup>,从而提高污染物降解整体效率.

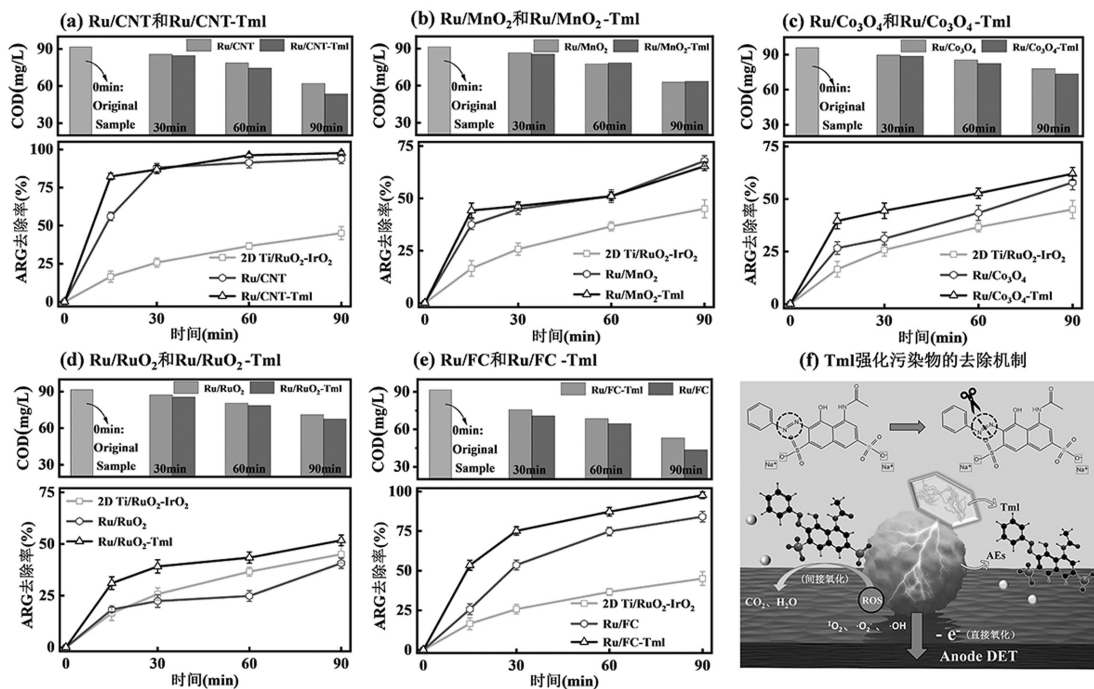


图 7 基于不同副电极颗粒的 MAE 对 ARG 废水的电化学氧化降解结果

Fig.7 Electrochemical oxidation degradation results of ARG wastewater by MAE based on different AEs

ARG 初始浓度:200mg/L,溶液体积:250mL,电流密度:20mA/cm<sup>2</sup>

图 8 展示了 Tml 负载量(0.01~0.1g/cm<sup>2</sup>)对 ARG 废水的电化学氧化降解效果的影响.结果表明,只有适中的 Tml 负载量(0.04g/cm<sup>2</sup>)才能获得最佳的降解效果,当 Tml 含量适量增加时,副电极层间的原有导电网络可以

得到最大程度得保留,使得外电源与内部 Tml 微电源实现协同极化.然而,过量添加 Tml 会使原有导电网络受到严重破坏,原有极化路径严重受阻,从 Tml 获取的额外极化能量难以补偿原有外电源极化能量的损失.

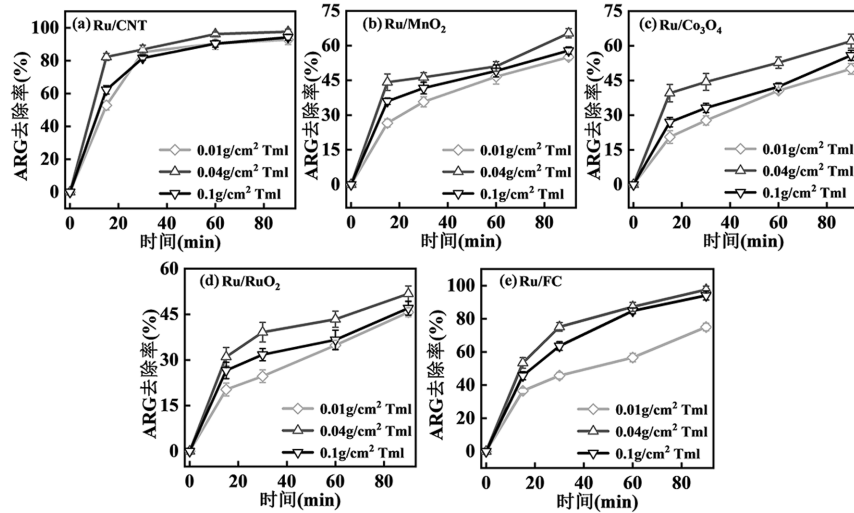


图 8 不同电极在不同 Tml 负载量下对 ARG 的降解率  
 Fig.8 Degradation rate of ARG by different electrodes at different Tml loadings  
 电流密度:20mA/cm<sup>2</sup>;ARG 初始浓度:200mg/L;溶液体积:250mL

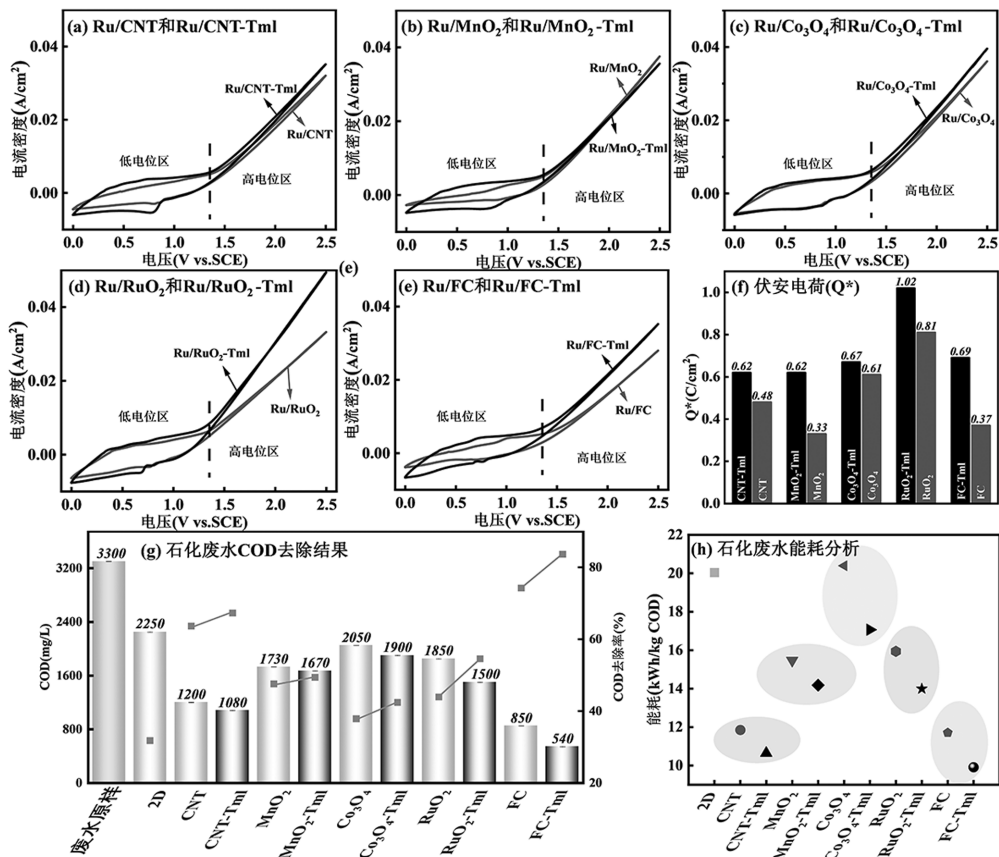


图 9 不同电极在石化废水中的电化学表征结果及石化废水降解效果

Fig.9 Electrochemical characterization results of different electrodes in petrochemical wastewater and the degradation effect of petrochemical wastewater

(a)~(e)不同电极的循环伏安曲线(电位范围:0~2.5V(vs.SCE),扫描速率:0.01V/s);(f)从循环伏安曲线低电位区域得到所对应的伏安电荷;不同电极在 20mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下对石化废水降解 6h 后的效果;(g)COD 去除结果;(h)能耗分析结果

2.3.2 实际石化废水降解 不同电极在石化废水中的电化学表征结果如图 9(a~f)所示.从图 9(a~e)可

以看出,引入 Tml 后电极高电位区域的响应电流普遍升高,且 0.5~1.5V 之间的氧化还原峰有所增大,表

明污染物的直接氧化过程得到强化<sup>[25-26]</sup>。此外,对图 9(a~e)的低电位区域的伏安电荷  $Q^*$  进行提取可得到图 9(f),可以看出无论哪种 MAE,Tml 都能在不同程度上增加  $Q^*$ ,说明石化废水中各类复杂污染物与电极的相互作用得以增强,同样也有利于直接氧化过程。石化废水的 COD 去除效果如图 9(g)所示,降解 6h 后,对于所有的 MAE,Tml 的加入均能促进 COD 去除,尤其 Ru/FC-Tml 电极的 COD 去除率可达 83.64%。能耗分析结果(图 9(h))也能表明 Tml 的引入可显著降低各类 MAE 对石化废水的 COD 去除能耗,其中对于 Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的效果最为显著,可从 20.39kWh/kg COD 降低到 17.06kWh/kg COD。上述结果表明 Tml 的优势对于实际废水降解也是显而易见的。

### 3 结论

3.1 电气石可显著提升各类磁组装电极的多项电化性能,如 Ru/CNT、Ru/MnO<sub>2</sub>、Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ru/RuO<sub>2</sub> 及 Ru/FC 的  $q_T^*$  分别增长 12.12%、10.41%、3.14%、13.87%及 9.26%,而  $C_{dl}$  则分别提升 11.61%、5.98%、28.47%、20.67%及 3.36%。

3.2 电气石可显著促进各类电极的 ARG 废水降解效果,如 15min ARG 降解率可提高 17.93%~108.06%,COD 去除率可提高 3.82%~10.37%。

3.3 电气石同样能够提升各电极对实际石化废水的 COD 去除率(1.82%~10.61%),并有效降低能耗。电气石在实际废水降解中的应用优势值得期待。

#### 参考文献:

- [1] 杨瑞锋,贾波,冯庆,等.钛涂层阳极的失活机制及改进方法的研究进展[J].材料导报,2023,37(z2):23-28.  
Yang R F, Jia B, Feng Q, et al. Research progress in deactivation mechanism and improvement methods of Titanium-coated anode [J]. Materials Reports, 2023,37(z2):23-28.
- [2] Carretero D S, Huang C P, Tzeng J H, et al. The recovery of sulfuric acid from spent piranha solution over a dimensionally stable anode (DSA) Ti-RuO<sub>2</sub> electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406:124658.
- [3] 曹炼,张居奎,林英姿,等. PbO<sub>2</sub> 电极在电催化氧化领域中的应用[J].河南化工,2024,41(2):4037-4048.  
Cao L, Zhang J K, Lin Y Z, et al. The application of PbO<sub>2</sub> electrode in the field of electrocatalytic oxidation [J]. HeNan Chemical Industry, 2024,41(2):4037-4048.
- [4] 吴渴,朱米家,杨逸,等.电催化阳极材料在难降解有机废水处理中的研究进展[J].化学与生物工程,2022,39(9):1-6.  
Wu K, Zhu M J, Yang Y, et al. Research progress of electrocatalytic anode materials in treatment of refractory organic wastewater [J]. Chemistry & Bioengineering, 2022,39(9):1-6.
- [5] Shao D, Li W J, Wang Z K, et al. Variable activity and selectivity for electrochemical oxidation wastewater treatment using a magnetically assembled electrode based on Ti/PbO<sub>2</sub> and carbon nanotubes [J]. Separation and Purification Technology, 2022,301:122008.
- [6] Zhang X L, Shao D, Lyu W, et al. Design of magnetically assembled electrode (MAE) with Ti/PbO<sub>2</sub> and heterogeneous auxiliary electrodes (AEs): The functionality of AEs for efficient electrochemical oxidation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,395:125145.
- [7] Shao D, Zhang Y Y, Lyu W, et al. A modular functionalized anode for efficient electrochemical oxidation of wastewater: Inseparable synergy between OER anode and its magnetic auxiliary electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,390:122174.
- [8] Zhang Y Y, Zhang C P, Shao D, et al. Magnetically assembled electrodes based on Pt, RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and Sb-SnO<sub>2</sub> for electrochemical oxidation of wastewater featured by fluctuant Cl<sup>-</sup> concentration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,421:126803.
- [9] Zhang X L, Shao D, Lyu W, et al. Utilizing discarded SiC heating rod to fabricate SiC/Sb-SnO<sub>2</sub> anode for electrochemical oxidation of wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,361:862-873.
- [10] Pei S Z, Shen C, Zhang C H, et al. Characterization of the interfacial joule heating effect in the electrochemical advanced oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(8):4406-4415.
- [11] Zhang Z W, Cai W W, Hong R D, et al. Raman spectroscopy of multi-layer graphene epitaxially grown on 4H-SiC by joule heat decomposition [J]. Nanoscale Research Letters, 2018,13(1):197.
- [12] Zheng Y P, Yu D H, Xu W, et al. Robust FeCoP nanoparticles grown on a rGO-coated Ni foam as an efficient oxygen evolution catalyst for excellent alkaline and seawater electrolysis [J]. Dalton Transactions, 2023,52(11):3493-3500.
- [13] 张妍,车俊岭,贾艳敏.铁电材料催化抗菌研究进展[J].工程科学学报,2024,46(9):1702-1712.  
Zhang Y, Che J L, Jia Y M, Research progress on ferroelectric catalytic materials for antimicrobials [J]. Chinese Journal of Engineering, 2024, 46(9):1702-1712.
- [14] 吴化平,令欢,张征,等.铁电材料光催化活性的研究进展[J].物理学报,2017,66(16):305-315.  
Wu H P, Ling H, Zhang Z, et al. Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials [J]. Acta Physica Sinica, 2017,66(16): 305-315.
- [15] Zhu Y S, Qiu S, Tang W W, et al. Sustainable Fe<sup>3+</sup> reduction by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@tourmaline in fenton-like system [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,437:135480.
- [16] Qi Y W, Cao H M, Pan W J, et al. The role of dissolved organic matter during per- and polyfluorinated substance (PFAS) adsorption, degradation, and plant uptake: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,436:129139.
- [17] Sun S J, Li J X, Ding H, et al. Engineered tourmaline/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for photocatalytic Fenton-like oxidation: synergy of spontaneous interface polarization and surface iron circulations induced by minerals [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,460: 141718.

- [18] 刘兆勋,李祥瑞,秦泽秀,等.超细电气石复合材料的制备及应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2024,52(5):45-51.  
Liu Z X, Li X R, Qin Z X, et al. Progress in preparation and application of ultrafine tourmaline composites [J]. *New Chemical Materials*, 2024,52(5):45-51.
- [19] Shao D, Wang Y R, Li P, et al. Integrating natural tourmaline with energy conversion ability to magnetically assembled electrode: Boosted electrochemical oxidation wastewater treatment performance [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(1): 111664.
- [20] Zhang F X, Shao D, Yang C A, et al. New magnetically assembled electrode consisting of magnetic activated carbon particles and Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> for a more flexible and cost-effective electrochemical oxidation wastewater treatment [J]. *Catalysts*, 2022,13(1):7.
- [21] Yang C A, Zhao W P, Wang Z K, et al. New hierarchical Ti/SnO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub>/CNT electrode: Enhanced electrochemical properties and improved electrochemical oxidation towards various real wastewaters [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024,58:104889.
- [22] Li K, Chen C, Zhang H B, et al. Effects of phase structure of MnO<sub>2</sub> and morphology of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on toluene catalytic oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2019,496:143662.
- [23] 杨 森,王 雁,李乐琰,等.Ir 对 TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 涂层钛电极析氯性能的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2023,42(16):23-32.  
Yang S, Wang Y, Li L Y, Effect of iridium on chlorine evolution performance of titanium-ruthenium oxide electrode [J]. *Electroplating & Finishing*, 2023,42(16):23-32.
- [24] Zhao Z L, Yang S X, Wang S S, et al. Isolated rhodium atoms activate porous TiO<sub>2</sub> for enhanced electrocatalytic conversion of nitrate to ammonia [J]. *Advanced Science*, 2024,2411705.
- [25] Shao D, Chu W, Li X L, et al. Electrochemical oxidation of guaiacol to increase its biodegradability or just remove COD in terms of anodes and electrolytes [J]. *RSC advances*, 2016,6(6):4858-4866.
- [26] Shao D, Wang Z K, Zhang C P, et al. Embedding wasted hairs in Ti/PbO<sub>2</sub> anode for efficient and sustainable electrochemical oxidation of organic wastewater [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022,33(3): 1288-1292.

**作者简介:** 吕玉静(2000-),女,陕西咸阳人,陕西科技大学硕士研究生,主要从事电化学氧化水处理研究.发表论文 1 篇.201802020706@sust.edu.cn.