[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201609191

www.whxb.pku.edu.cn

钯基氧还原反应电极的构筑及其在水处理领域的研究进展

孙 猛^{1,3} 李景虹^{2,*}¹中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;²清华大学化学系, 北京市微量分析与仪器重点实验室, 北京 100084; ³中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 发展氧气还原反应(ORR)的二电子高效电催化剂一直是燃料电池领域的研究热点, 但针对具有二电子还原特征且可应用于水处理领域电极材料的研究还处在起步阶段。本综述介绍了近年来二电子还原特征的贵金属电极材料及其在电催化处理水中污染物的研究进展。在 Fe^{2+} 存在下, Pd基电极材料催化氧气还原合成 H_2O_2 , 间接催化氧化水中有机污染物, 实现有机物的矿化降解和水质的净化; Pd基电极催化还原水中有机污染物、无机盐等, 将其转化为低毒性、易处理产物并彻底去除; Pd基催化电极的高效电子传导性能增强了水中重金属离子的氧化/还原转化, 实现重金属去除。本综述展望了纳米电极材料在水处理应用的机遇与发展方向。

关键词: 电催化; 氧气还原; 电极材料; 水处理

中图分类号: O646

Recent Progress on Palladium-Based Oxygen Reduction Reaction Electrodes for Water Treatment

SUN Meng^{1,3} LI Jing-Hong^{2,*}¹Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China; ²Department of Chemistry, Beijing Key Laboratory for Microanalytical Methods and Instrumentation, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Developing highly efficient electrode catalysts with the four-electron oxygen reduction pathway has remained a research hotspot in fuel cell research. However, the pursuit of novel electrode catalysts possessing the specific two-electron reduction route for water treatment is challenging. In this review, we focus on recent progress in electrocatalytic treatment of refractory pollutants in water by palladium (Pd)-based noble metal electrodes. We highlight: (i) the degradation and mineralization of organic pollutants through electrocatalytic oxidation derived from the combination of Fe^{2+} and H_2O_2 , which can be *in-situ* synthesized by Pd based electrodes; (ii) electrocatalytic reduction transformation from toxic organic pollutants and inorganic salts to harmless products by Pd-based electrodes; and (iii) removal of heavy metals by redox conversion *via* Pd-based electrodes. The future opportunities and prospects of applying noble metal nanocatalysts in water treatment are discussed.

Key Words: Electrocatalysis; Oxygen reduction; Electrode material; Water treatment

Received: July 18, 2016; Revised: September 16, 2016; Published online: September 19, 2016.

*Corresponding author. Email: jhli@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62795290.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFA0203101), National Key Basic Research Program of China (2013CB934004), National Natural Science Foundation of China (51572139), and Tsinghua University Initiative Scientific Research Program, China.

国家重点研究和发展项目(2016YFA0203101), 国家重点基础研究发展计划(2013CB934004), 国家自然科学基金(51572139)和清华大学计划科研项目资助

1 引言

进入二十一世纪以来, 能源与环境已成为全球范围的热点问题。二者既相互依存, 又相互制约。人类生存环境的改善和社会的进步很大程度上依赖于化石燃料的燃烧, 而对能源无节制地滥用却加剧了环境污染和温室效应。人类站在了“能源换代”和“污染治理”的交叉路口。如何开发清洁、环境友好的新能源催化剂, 协同实现环境污染物质的高效去除, 是新时代能源与环境技术革新的重要动力和发展方向, 也是实现可持续发展长远战略的根本保证。

氧气还原反应(ORR)是氧气(O_2)在阴极表面直接得到电子发生还原反应生成清洁水(H_2O)的高效能量转换过程, 在金属-空气电池以及醇类燃料电池等领域已有广泛应用^[1]。根据不同介质条件与阴极材料性质, ORR 具有不同的动力学过程。在碱性介质中, 吸附到电极表面的 O_2 可经过四电子过程直接还原为 OH^- , 也可通过二电子过程生成中间价态的含氧吸附离子, 再进一步被还原为 OH^- 或直接扩散到溶液中。在酸性介质中, O_2 既可以得到四个电子一步还原为 H_2O , 还可以经过两步还原反应过程, 即吸附到电极表面的 O_2 先得到二个电子生成中间产物过氧化氢(H_2O_2), H_2O_2 再得到二个电子进一步转化为 H_2O ^[4]。酸性条件下, ORR 的动力学反应过程如下:

可见, $O-O$ 键的断裂决定了 ORR 反应的最终产物到底是 H_2O 还是 H_2O_2 。性能良好的 ORR 催化剂显然需要与诸多含氧基团(例如 HOO^* , HO^* , O_2^* 等)有适当的反应结合能, 以突破热力学能垒而发生相关反应。同时, 为满足高效能量转换要求, 还应具备阻断 $O-O$ 键合并促进 $O-H$ 键形成的能力, 以实现四电子传输过程。目前, 铂基催化剂对 ORR 反应具有高活性和高稳定性, 显著降低了 ORR 反应过电位, 是燃料电池工业最常用的一类电极材料。由于铂资源稀缺、价格昂贵, 且在反应过程中易发生 CO 及醇中毒效应导致失活等问题, 限制了其应用化水平。理论研究也表明, Pt 对 O_2 的结合力过强而抑制了氧原子从其表面的脱离, 阻断了四电子还原过程^[5]。研发成本低、催化活性稳定、具有高选择性动力学过程的氧还原电极材料一直是能源研究领域的热点。

在追求 ORR 的四电子高效能量转化过程中, 人们却忽视了二电子转移途径在电化学处理水体有毒有害物质中的作用。近年来, 以绿色、高效为典型特征的电化学水处理技术利用电极反应及其相关过程, 通过直接或间接的氧化还原、凝聚絮凝、吸附降解和协同转化等综合作用, 在含有难降解有机物、重金属、无机盐类、胶体颗粒物等污染物的特种废水处理中独具优势, 应用越来越广泛。例如, 在电化学催化氧化降解有机污染物过程中, 铁板阳极失去电子产生 Fe^{2+} , 同时阴极表面发生氧气还原反应生成少量 H_2O_2 , 二者发生间接催化反应生成强氧化性羟基自由基, 可无选择性与水中有害有机污染物发生作用, 使其矿化降解为 H_2O 和 CO_2 , 达到水体净化的目的。这显示了原位电催化技术在水处理领域的重要应用价值。与其他外源投加 H_2O_2 的水处理技术相比较, 原位电催化技术既降低了化学品在储存、运输、

孙猛, 1986 年生。获得中国科学院生态环境研究中心环境工程博士学位。现于耶鲁大学从事博士后研究。研究领域: 新型电极材料的合成及其在能源与环境领域中的应用、电化学水质净化技术与原理研究、膜水处理技术。

李景虹, 1967 年生。清华大学化学系教授、博士生导师。主讲课程: 仪器分析、化学与社会。研究领域: 电分析化学、生物传感分析、单细胞分析、纳米电化学。

投配过程中的成本,也大大提升了其在催化反应中的利用效率,避免了物质浪费并减缓了二次污染,极大地提高了水处理效率,符合发展能源节约、资源回收、有害物质消除等多目标协同一体的新型水处理理念。但是,目前常用的电化水处理阴极材料原位合成 H_2O_2 的效率亟待提高。诸多研究采用在反应器中曝气或者其他增氧方式⁶,强化电化学阴极直接产生 H_2O_2 的效率,增加了水处理成本,同时却收效甚微。此外,拥有大比表面积的气体扩散电极、活性炭纤维等新型电极材料也被用作阴极应用于电催化水处理技术中,但其对原位合成 H_2O_2 的提升作用并不显著。基于特定ORR的二电子过程的电催化原位合成 H_2O_2 的电催化研究,无论对于氧还原基础理论的探索还是其相关环境水处理技术的应用都具有重要意义。

本综述以钯(Pd)基催化电极为例,结合其ORR催化特征,重点介绍了近年来Pd电极材料在电化水处理领域应用的研究进展,包括电催化氧化有机物去除,电催化还原有机物、无机盐,电催化协同重金属氧化还原转化等。对Pd基电极形貌、结构、性能等进行比较,以期揭示结构-性能

之间的潜在关系,为电催化在能源与环境领域的交叉研究提供理论基础。

2 Pd基催化剂结构与电催化性能

贵金属Pd元素的地球储量是Pt的3倍,价格比Pt低廉。同时,Pd又被公认与氢元素具有最强的亲和力,因此其在氢化反应、氢能的提纯净化与储存等领域都表现出了超越Pt的催化性能,显现出巨大的应用前景⁷。此外,相比其它类似贵金属及非金属催化剂,Pd丰富的晶体结构与形貌特征,不仅决定了其多效催化活性,而且其催化性能不容小觑。近年来,对Pd纳米材料形貌、结构、尺寸的调控及其性能进行了系统研究⁸。如图1所示,金属Pd的面心立方结构决定了其具有形成多种几何结构的潜质,可以通过热力学或动力学因素对其形成过程加以调控。研究表明Pd晶种的不同晶体结构决定了其最终生长的形貌和结构^{9,10}。例如,可由暴露出(111)和(100)晶面的Pd晶种制备八面体、立方八面体或立方体,而暴露晶面的种类和比例显著影响Pd纳米结构的生成。Yarulin等¹¹发现Pd(111)面暴露较多的八面体纳米催化剂的电石

图1 不同形貌的Pd纳米结构的形成机制⁸

Fig.1 Reaction pathways that lead to Pd nanostructures with different morphologies⁸

气产氢性能比Pd(100)高出近1.5倍,证实了Pd金属晶体结构与性能之间的内在联系。Jin等¹²发现,调节Pd表面(100)和(111)晶面暴露比例,可形成多种形貌的Pd纳米颗粒,诸如立方体、无棱角的立方体、八面体和无棱角的八面体等,这些Pd纳米颗粒的电催化性能差别显著。Pd(111)和Pd(100)有利于加酸的催化氧化和阳极过电位的提升。除上述多面体结构外,Pd螺旋、尖劈状等¹³⁻¹⁵特殊形貌结构的研究也丰富了Pd晶体的生长特征,为多领域应用奠定了基础(图2)。此外,Pd及催化剂颗粒的平均粒径也显著影响电催化活性及选择性。原子间结合力、分子间桥联作用决定了纳米团簇的尺寸,进而影响纳米颗粒的诸多理化性质。Jin等¹²在ZnO的纳米线上分别合成了6、10和18 nm Pd纳米颗粒。研究发现,随着Pd颗粒尺寸的降低,CO氧化速率明显提高。小尺寸Pd基催化剂在氢能储存、有机酸氧化、氧气还原等领域发挥了巨大优势¹⁶⁻¹⁹。

2.1 Pd纳米催化剂合成方法研究

目前已发展的合成方法包括电沉积法¹⁵、引极真空喷镀涂覆法^{18,20}、离子/电子束诱导沉积法^{21,22}、激光烧蚀法^{23,24}、水热法²⁵⁻²⁷、高温煅烧法²⁸、化学还原²⁹⁻³¹等。喷镀涂覆法、离子/电子束诱导沉积法和激光烧蚀法皆属于物理合成方法。喷镀涂覆法是在真空或氩气气氛下,通过电场作用使熔融态金属前驱体以一定的流量涂覆在铂片或其他基底材料上。喷涂时间决定了形成金属片层的厚度³²。这种方法可以较好地控制金属片层的厚度、形貌,调节纳米团簇尺寸。与精于构建二维平面结

构的涂覆法相比,离子/电子束诱导沉积法则在合成金属的三维结构上更具优势。如图3所示,金属前驱体单体在电子束的诱导下在基底材料上实现排列、拼接和组装形成三维立体结构,例如纳米线和特定图案等^{22,33,34}。激光蚀刻法是利用激光激发金属等离子体向靶向基底沉积的过程,其具备操作简单、合成纳米颗粒分散性好和易于多种组分合成等优势。Giuffrida等³⁵选择不同波长的激发光源对2 cm² Pd纳米片进行蚀刻,并发现近红外波段的激光较可见光更有利于蚀刻过程。近年来,激光蚀刻的应用环境介质条件也成为该领域研究热点。如图3所示,Mortazavi等³⁶在去离子水中实现了两种激光光源对Pd蚀刻。显然,液体中的刻蚀过程有利于纳米颗粒的稳定分散,但蚀刻后纳米颗粒的尺寸及形貌也受到溶剂性质、激光波长及蚀刻时间等因素的影响。相对于物理法合成Pd纳米材料,化学还原与水热还原法应用更为广泛^{35,37,38}。与化学还原相比,水热法一般在高温高压条件下一步实现含Pd溶液的还原,形成多种Pd纳米结构。研究表明,一方面在水热过程中,还原剂诸如加酸、甲醛、乙二醇、水合肼、柠檬酸、抗坏血酸等会显著影响了合成Pd纳米颗粒的尺寸和形貌;另一方面,表现活性剂及高分子聚合物等助剂的使用,也会决定产物Pd纳米颗粒的结构。例如, Lee等³⁹借助表面活性剂十六烷基三甲基铵硝酸盐(CTAC)制备了八面体Au@Pd核壳结构。Xu等⁴⁰利用一种弱还原剂对苯二酚合成了Pd包裹Au核的花状核壳结构,该结构高效实现了对碘代苯的催化转化。电沉积法是另一种应用较广

图2 (a)弹簧状纳米Pd的扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)组图¹³; (b)尖劈状Pd纳米棒的SEM组图¹⁴
Fig.2 (a) Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images of large quantity of Pd handsprings¹³; (b) SEM images of Pd nanorods¹⁴

图3 (a)离子/电子束诱导沉积法示意图⁸; (b)可见光及紫外光诱导Pd纳米颗粒生长机制示意图³⁶

Fig.3 (a) Schematic representation of focused ion/electron beam induced deposition techniques⁸;

(b) effect of laser and UV on the structural formation of palladium nanoparticles³⁶

泛的易于制备Pd纳米管、纳米球、纳米棒阵列等形貌的方法⁴¹⁻⁴⁴。一般来说,电沉积法是利用双电极或三电极体系将电解质中的Pd还原在阴极上。因此,还原电压、电流及还原时间决定了形成Pd颗粒的形貌和尺寸。

2.2 Pd催化性能、机制研究

Pd催化应用范围较为广泛,如能源催化领域中的直接高效氧化甲醇⁴⁵、甲酸等燃料⁴⁶,可用作理想的清洁能源电池阴极材料。还可应用于产氢、气体传感器和电化学生物传感器等⁴⁷。Pd在电催化水处理中可作为直接阴极、颗粒电极、填充式感应电极、电催化剂等使用,获得较高的水处理效率。此外,氧气在Pd基催化剂表面发生还原反应的机制也得到深入研究(图4)⁴⁸⁻⁵⁰。图4(a)揭示了O₂在Pd基合金催化剂(001)活性面被快速催化经过两步形成H₂O₂的分解过程。在Pd基催化剂表面O₂的还原反应中,在平衡电位($U_{O_2/H_2O_2} = 0.7$ V)下催化剂对中间产物HOO*的吸附是热力学中性即自发进行的,保证该初始反应的理论过电位恰好为0,其与HOO*稍强或过弱的结合力将导致多余的过电位产生或催化活性降低。因此,可根据不同贵金属与Pd基催化剂与HOO*的结合能变化(ΔG_{HOO^*})的火山图来预测其催化生成过氧化氢的活性(见图4

(b)和4(c))。由图4(c)可见,Pd基催化剂催化合成H₂O₂活性较强,依次为Pt > Ag > Cu > Au。此外,电催化合成H₂O₂的选择性取决于催化剂对O—O键的保护能力,以防止H₂O的形成($U_{O_2/H_2O} = 1.23$ V)。诸多密度泛函理论计算与实验结果相互印证了Pd催化剂具有较强的抑制O—O键断裂的能力,使其不能解离为单个氧原子,促使HOO*得到一个电子与质子H结合最终还原为H₂O₂^{51,52}。再者,Pd基催化剂的高催化氢化性能还可在表面将阳极电解水产生的H₂解离为2个原子H,原子H的强还原性有助于其与HOO*结合生成H₂O₂^{53,54}。可见,Pd基催化剂的催化特征决定了其催化合成H₂O₂的高活性与专一性。这种优势在报道的PdAu^{55,56}、PdHg及CuPd合金催化剂中更为显著^{55,57-59}。

3 Pd电催化反应在电催化水处理中的应用

3.1 电催化氧化降解水中有机污染物

Yuan课题组⁶⁰较早开展了基于Pd电催化降解水体有机污染物的研究,涉及模拟废水及地下水的污染治理及污染物降解机制过程研究。他们首先合成了Pd/C颗粒电极填充于阴、阳两极之间作为感应电极,用于原位电催化氧化降解罗丹明B废水(见图5)。如图5(a)所示,他们构建了双电解池

图4 (a) Pd基贵金属催化剂氧气还原合成 H_2O_2 机制; (b)贵金属及其合金催化剂合成 H_2O_2 动力学电流与电位关系; (c)贵金属及其合金催化剂合成 H_2O_2 热力学火山图⁵⁹

Fig.4 (a) Schematic representation of oxygen reduction to H_2O_2 on Pd based catalysts; (b) partial kinetic current density to H_2O_2 as a function of the applied potential, corrected for mass transport losses; (c) thermodynamics volcanic figure of H_2O_2 synthesis on noble metal and their alloys⁵⁹

For Fig.(c), potential required to reach $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ of kinetic current density to H_2O_2 on polycrystalline catalysts as a function of the calculated HOO^* binding energy. The solid lines represent the theoretical Sabatier volcano.

三电极电催化体系, 实现了原位生成 H_2O_2 、pH自调节, H_2 和 O_2 的持续供给等功能。结果表明, 在pH = 2, 电流100 mA时, Pd/C颗粒电极可高效电催化 O_2 还原生成 H_2O_2 , 致使电催化氧化体系中的 H_2O_2 在120 min内的浓度可达到 $53.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 该浓度足以与外源加入的二价铁离子发生催化反应生成羟基自由基(见反应式(9)), 导致罗丹明B以近似于拟一级动力学过程被快速去除。此外, 图5(b)和5(c)证明了Pd/C颗粒电极持续稳定电催化合成 H_2O_2 和循环降解罗丹明B的能力。这个工作为Pd基催化剂在电催化水处理领域的应用研究提供了启示。在此基础上, 他们还合成了可磁性回收的高效Pd/ Fe_3O_4 催化颗粒电极, 其高效可循环利用的能力显著提升了其应用潜质⁶¹。该催化电极可以催化合成充足的 H_2O_2 , 60 min内即可使98%的苯酚矿化降解。从图5(d)可以看出, 磁性基底 Fe_3O_4 不仅为Pd金属提供了稳定的载体, 又作为铁源提供铁离子以保证催化氧化反应的进行。另外, Pd一方面具有催化 O_2 还原为 H_2O_2 的功能, 另一方面其表面形成的强还原性的氢原子可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 保持催化氧化反应的效率。

Sun等⁶³通过浸渍还原方法合成了低负载量金、钯双金属合金负载的碳纳米管催化电极, 并将其作为感应电极分散于阴、阳极间, 高效催化降解水中有机污染物(图6)。该AuPd/CNTs电极与以往同类型电极相比, 除了具有更好的电催化原位合成 H_2O_2 和催化去除有机污物的能力, 其还具

备 Fe^{2+} 还原再生能力, 大大提升了二价铁离子的利用效率, 37 min内即可实现有机物100%矿化去除, 其机制如图6(e)所示。合金结构强化了晶体结构稳定性, 保护了合金表面活性(111)晶面; 交错的CNTs构成三维立体结构为AuPd合金提供了有效的基底载体, 保证了物质传质的同时也避免了合金在催化过程中团聚失活。该研究首次引入AuPd合金基催化电极应用于电催化水处理技术中, 并取得了对水中多种有机污染物稳定可靠的去除效果, 展现了Pd基合金催化电极在水中有有机污染物降解消除领域的应用前景。基于此, Qin等⁶⁴又采用化学还原法制备了可磁性回收AuPd/ Fe_3O_4 催化电极, 协同实现了电极原位合成 H_2O_2 和 Fe^{2+} 高效自给, 并对典型1-丁基-3-甲基咪唑型离子液体具有较好的催化降解效果。研究揭示基于AuPd/ Fe_3O_4 电极的电催化氧化体系与阳极芬顿氧化模型(AFT)相似, 催化效率与溶解 Fe^{2+} 浓度显著相关。该催化氧化体系展现了稳定的羟基自由基生成效率, 磁性回收的便利使得AuPd/ Fe_3O_4 电极在废水有机物催化降解处理中具有优势。

对于地下水中有有机污染物的转化和消减, Pd基催化电极也发挥了重要作用。Liao等⁶⁵巧妙地利用了地下水迁移的时空特性, 在污染晕的上游、污染源及污染晕下游依次设立产氧阳极、析氢阴极、Pd催化颗粒电极填充区域和调pH阴极的三电极感应电催化系统, 有效实现了对地下水中甲基叔丁醚(MTBE)的降解去除。如图7(a)所示, Pd催化电极的填充区域发挥了其原位氧气催化还原功

图5 (a) Pd/C颗粒电极电催化氧化降解罗丹明B废水机制图; (b) Pd/C颗粒电极循环电催化合成 H_2O_2 的浓度变化;

(c) Pd/C颗粒电极循环电催化降解罗丹明B废水效率⁶²; (d) Pd/Fe₃O₄颗粒电极电催化氧化降解水中苯酚机制⁶¹

Fig.5 (a) Scheme of efficient electrocatalytic oxidation degradation of RhB using Pd/C particle electrodes; (b) repeated experiments on the electrocatalytic generation of H_2O_2 and (c) the degradation of RhB by Pd/C particle electrodes⁶²; (d) proposed mechanisms on electrocatalytic oxidation degradation of phenol by Pd/Fe₃O₄ particle electrodes⁶¹

能, 促使生成充足的 H_2O_2 , 与阳极电解产生的 Fe^{2+} 在适宜pH条件下发生催化氧化反应, 可在长达20天内保持约70%的甲基叔丁醚矿化率。这一实验设计精妙地根据地下水运移和电极反应特征, 构建不同的功能区域使有机污染物去除, 还避免了地下水的二次污染。Yuan等⁶²又完成了对模拟地下水中优先污染物三氯乙烯(TCE)的去除。如图7(b)所示, 该去除过程主要包括Pd对TCE的直接氢化还原作用以及在 Fe^{2+} 存在下对TCE的间接电催化氧化降解。研究表明, 协同催化氧化与催化还原作用可使初始浓度 $396 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的TCE在80 min内

去除94.9%, 其中84%是被催化产生的 $HO\cdot$ 氧化去除的, 电催化氧化作用对TCE的去除更为高效。除了 $HO\cdot$ 氧化, 还揭示了 $SO_4\cdot^-$ 对于TCE去除的贡献。他们在地下水污染区域内构建了铁阳极与阴极的双电极体系, 辅助添加过硫酸盐使其与阳极溶解的 Fe^{2+} 反应生成活性 $SO_4\cdot^-$, 以高效氧化降解TCE(如图7(c)所示)⁶⁶。过硫酸盐的加入不仅强化了强氧化自由基 $SO_4\cdot^-$ 的形成, 也参与了地下环境中铁物质间的氧化还原转化, 降低铁的二次污染风险, 为地下水中TCE污染的电催化处理提供了更多选择。制备了Pd/Al₂O₃颗粒作为填充式电极, 在

图6 (a) CNTs, Pd/CNTs, Au/CNTs 和 1% Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs 的 X 射线衍射(XRD)图; (b) Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs 透射电镜图, 内插图为局部高分辨透射图片; (c) CNTs, Pd/CNTs 和 Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs 电极的循环伏安曲线, 扫描速度: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) 电催化过程中的自由基 ESR 谱图; (e) Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs 电催化降解水中有机污染物机制⁶³

Fig.6 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of CNTs, Pd/CNTs, Au/CNTs, and 1% Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs; (b) TEM images of Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs, the inset shows its high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image; (c) CV curves of CNTs, Pd/CNTs, and Au_{0.5}Pd_{0.5}/CNTs, scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) production of $\cdot\text{OH}$ from different nanocatalysts by ESR; (e) proposed mechanism in AuPd/CNTs catalytic degradation of organic pollutants⁶³

ESR: electron spin resonance. color online

酸性条件下实现了对 TCE 的高效降解⁶⁷。电催化过程中产生的氧化性中间产物(氧气、过氧化氢和羟基自由基等)由于硫酸盐的氧化, 为 $\text{SO}_4^{\cdot+}$ 形成提供了物质保证, 进而确保 TCE 从地下水中的高效去除。基于这些研究基础, Yuan 课题组在地下水有机无机复合污染的多效电催化处理研究也取得了进展。他们在沿地下水流动方向顺次设置穿孔式铁阳极、多空铜阴极及复合氧化物阳极, 当含有 TCE、硝酸盐、重金属铬的地下水流经电极区域时, 在适宜 pH、高电流($> 45 \text{ mA}$)下通过直接电极反应或与电极反应产物等发生一系列氧化还原反应, 实现 TCE、硝酸盐、铬酸盐、砷酸和硒酸盐的高效转化, 为电催化氧化还原转化及去除水中复合污染物的研究奠定了理论基础(见图 7(d))⁶⁸。

3.2 电催化水体重金属转化与去除

水体重金属复合污染的问题由来已久, 严重威胁着人类的饮水安全。铬、砷、铅等重金属离子^{69,70}对地下水的污染严重威胁着众多发达及发展中国家地下水资源环境^{71,72}。已有研究采用电还原方法对 Cr(VI) 进行还原去除⁷³, 但直接的电还原效率和过高的能耗显然不尽如人意。Qian 等⁷⁴利用 Pd/Al₂O₃ 催化电极表面高效氢化作用, 通过阴、阳

极反应过程调控还原 Cr(VI) 的 pH 环境, 实现了在酸性条件下使 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 在 30 min 内还原为 Cr(III) 的效率达到 95%。研究认为 Pd 基催化电极表面形成的氢原子对 Cr(VI) 的还原起到了重要作用, 也暗示了生成的 H₂O₂ 对 Cr(VI) 还原也具有一定的贡献。这个工作对水体铬重金属的污染的去除提供较为新颖的思路, 也扩展了 Pd 基催化电极的水处理应用范围。同时含有砷、铬等重金属离子的酸性废水的处理是一直困扰着研究人员的难点问题。其原因主要是, 一方面砷的去除需要将剧毒性三价砷氧化成五价砷, 再使其沉淀去除⁷⁵; 另一方面, 需要利用还原剂($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 或 FeSO_4 等)将六价铬还原为三价铬, 使铬生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀从水中去除⁷⁶。同时实现二者的氧化与还原过程的研究鲜有报道。Sun 等⁷⁷在利用抗坏血酸还原法制备了粒径更小的 AuPd 合金, 在 CNTs 基底上制备成分更均匀的复合电极(图 8(a))。结果证明, 该电极具有更好的原位电催化合成 H₂O₂ 的性能, H₂O₂ 生成率达到 85% 以上, 首次实现 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 和 As^{3+} 向 As^{5+} 的高效协同转化(图 8(b))。此外, 制备的 AuPd/CNTs 提供了较多的 AuPd(111) 活性晶面, 使其具有高效催化氧气依照二电子还原路

图8 (a) AuPd/CNTs电极的透射电镜图片; (b) AuPd/CNT存在时砷、铬共转化效率; (c)不同催化体系中自由基的ESR谱图; (d)基于AuPd/CNTs电催化砷、铬共转化的机制; (e)电催化砷、铬共转化过程中主要存在反应的密度泛函计算结果⁷⁷

Fig.8 (a) TEM image of AuPd/CNTs; (b) redox conversion of Cr(VI) and As(III) in the presence of AuPd/CNTs; (c) hyperfine EPR spectra of active free radicals detected in different electrocatalysis conditions; (d) proposed mechanism of simultaneous transformation of Cr(VI) and As(III) under AuPd/CNTs electrocatalysis; (e) density functional theory calculations of the intermediate reactions in the redox conversion of Cr(VI) and As(III)⁷⁷

被电还原。研究还发现, 氯乙酸可在Pd/Fe-C作用下有效脱氯, 且在该过程中电催化剂元素价态基本保持不变, 可保持长效活性。通过同样方式将Pd颗粒沉积在颗粒活性炭(GAC)上, 制备了Pd-GAC颗粒电极并填充在阴阳两极之间, 在三电极体系中对氯乙酸进行电还原处理⁸¹。研究表明, 在电流密度 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, $120 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯乙酸可在20 min内还原去除50%, 此时电子传递效率与氯乙酸的弥散作用是其主要影响因素。当电流继续增大至 $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、氯乙酸初始浓度增加至 $600 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 控制其还原的主要因素仅为弥散作用。随后的研究证明, Pd/rGO/CFP⁸²和(Pd/modified-C)⁸³可在溴酸盐的电催化还原中发挥重要作用。Mao等对Pd/C和Pd/GAC催化剂进行了改进, 用石墨烯进行修饰, 分别增强了这两种Pd基催化剂对溴酸盐的电催化还原去除能力。石墨烯修饰的Pd基催化剂促进了 H_2O 在其表面的还原, 大量

的产物原子氢加速了 BrO_3^- 的还原。电子自旋共振结果证实了关键中间产物原子氢的产生及作用, 推动了对Pd基催化剂电催化还原机制的研究, 揭示了Pd基催化剂还原氯乙酸和硝酸盐的机制和原理。除了饮用水, 电催化还原转化作用在地下水有机污染物的去除等方面也独具优势。Yuan等⁸⁴制备了Pd负载于表面部分氧化形成 TiO_2 的Ti片(Pd-Ti/ TiO_2 NTs)阴极, 可高效将水中的三氯乙烯还原为乙烷。结果表明, 在施加电流100 mA、中性pH下, $21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的TCE在120 min内的去除率可达91%。TCE的去除在一定程度上受水中存在的氯化物与重碳酸盐的影响, 但硫化物与硫酸盐会显著减弱TCE的还原去除。当施加电流逐渐增大时, Pd基阴极的催化氢化作用对TCE还原去除的贡献逐渐增加。

4 结论与展望

Pd 催化电极已在水处理领域中得到了广泛的应用, 其在应对水中难降解污染物的处理及处置方面表现出显著优势, 主要表现在: (i) 基于 Pd 基催化电极催化氧气还原产生 H_2O_2 性能, 在 Fe^{2+} 存在下间接发生催化氧化反应, 以降解水中有机污染物, 实现水质的净化; (ii) 利用 Pd 基催化电极催化氢化性能, 实现对水中有机污染物、无机盐的还原转化, 降低水中目标污染物浓度, 使其转化为低毒性、易处理的产物, 进而从水中彻底去除, 达到净水目的; 再者, 同时利用 Pd 基催化电极的氧还原及催化氢化性能, 对水中重金属离子进行氧化、还原转化, 进一步实现对水中重金属离子的去除。虽然 Pd 基催化电极在环境水处理领域表现出较好的应用前景, 但其还需要在如下方面开展有更深入的研究:

(1) 从原子层面认识催化反应机理。电催化氧气还原反应具有复杂的动力学过程, 存在介于二到四电子间的还原反应路径。如何调控电极组成与结构及其催化性能, 减少副反应发生, 将大幅提高电流效率而降低催化剂用量和成本。目前, 仍然不能准确在原子层面上把控其反应机制。虽然, 部分电子密度泛函理论的计算结果向人们提供了氧气还原过程中可能存在的中间产物, 并预测了催化剂分子结构中活性催化位点。由于缺乏可佐证的实验数据或有效的表征手段, 对活性位点的认识和理解还受限。并且, 随着近年来新型催化剂组成与结构越趋复杂, 认识催化活性位点的需求更为迫切。因此, 将最新发展的先进表征技术和科学的理论计算方法相融合, 对于揭示电催化反应过程机制至关重要。

(2) 新型可持续、高效催化电极的研制。Pd 优越的催化活性已得到广泛认可, 其在某些催化领域已经表现出取代 Pt 的一定优势。但是, 相较于过渡金属来说, 相对高的价格及稀缺性使得寻求更好的可替代元素成为明智的选择。研究表明, 钴⁸⁵、铜^{86,87}、钛^{88,89}、钨⁹⁰、锌⁹¹等过渡金属氧化物、合金、矿物等在催化氧气还原方面有着潜在的优势。碳基纳米材料(如碳纳米管、石墨烯等)具有优异的结构特性、稳定性、热传导性及导电性, 可作为复合电极的良好基底材料。选择无毒害、绿色环保、性能优良的复合电催化剂用于催化净水领域将更具现实意义。

(3) 电催化材料的规模化生产及其电化学水处

理工程的实际应用。从实验室研究转向实际生产, 制备的纳米电极需要经历实际加工过程中存在的诸如催化剂载量控制、粘合剂选择、合成压力、温度不精准、活化时间不均等诸多因素的影响。在实际应用方面, 有些研究已经指出了一些纳米材料的潜在环境毒理学危害^{92,93}。虽然争议依旧存在, 但从其实际水处理应用角度考虑, 催化剂本身的生态毒性效应还是需要引起足够重视。此外, 在水处理过程中, 催化剂的长效催化稳定性和耐受性能否经受复杂水质的考验都需要大量的基础科学研究做支撑。

相信在未来, 随着理论体系日趋完善、新型材料的不断涌现, 可用于水处理的电催化剂的生产及应用问题会逐步得到解决。新型催化电极的研制与应用必将在二十一世纪水处理技术革新的浪潮中占据重要一席。

References

- (1) Shao, M. H.; Chang, Q. W.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462
- (2) Liu, M. M.; Zhang, R. Z.; Chen, W. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5117. doi: 10.1021/cr400523y
- (3) Chlistunoff, J. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6496. doi: 10.1021/jp108350t
- (4) Levy, N.; Mahammed, A.; Kosa, M.; Major, D. T.; Gross, Z.; Elbaz, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14080. doi: 10.1002/anie.201505236
- (5) Zheng, Y. R.; Gao, M. R.; Li, H. H.; Gao, Q.; Arshad, M. N.; Albar, H. A.; Sobahi, T. R.; Yu, S. H. *Sci. China. Mater.* **2015**, *58*, 179. doi: 10.1007/s40843-015-0034-5
- (6) Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6570. doi: 10.1021/cr900136g
- (7) Luo, L. X.; Shen, S. Y.; Zhu, F. J.; Zhang, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 337. [罗柳轩, 沈水云, 朱凤鹏, 章俊良. 物理化学学报, **2016**, *32*, 337.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201509144
- (8) Chen, A.; Ostrom, C. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11999. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00324
- (9) Zhang, H.; Jin, M.; Xiong, Y.; Lim, B.; Xia, Y. *Accounts Chem. Res.* **2013**, *46*, 1783. doi: 10.1021/ar300209w
- (10) Zhu, C.; Zeng, J.; Lu, P.; Chlistunoff, J.; Gu, Z.; Xia, Y. *Chemistry* **2013**, *19*, 5127. doi: 10.1002/chem.201203787
- (11) Yarulin, A. E.; Crespo-Quesada, R. M.; Egorova, E. V.; Kiwi-Minsker, L. L. *Kinet. Catal.* **2012**, *53*, 253. doi: 10.1134/s0023158412020152
- (12) Jin, M.; Zhang, H.; Xie, Z.; Xia, Y. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6352. doi: 10.1039/C2EE02866B
- (13) Liu, L.; Yoo, S. H.; Lee, S. A.; Park, S. *Nano Lett.* **2011**, *11*,

3979. doi: 10.1021/nl202332x
- (14) Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *Chem. Commun.* **2009**, 12, 1502. doi: 10.1039/b819751b
- (15) Cui, C. H.; Yu, J. W.; Li, H. H.; Gao, M. R.; Liang, H. W.; Yu, S. H. *ACS Nano* **2011**, 5, 4211. doi: 10.1021/nn2010602
- (16) Adams, B. D.; Asmussen, R. M.; Ostrom, C. K.; Chen, A. C. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 29903. doi: 10.1021/jp5095273
- (17) Semaltianos, N. G.; Petkov, P.; Scholz, S.; Guetaz, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 402, 307. doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.062
- (18) Jukk, K.; Alexeyeva, N.; Sarapu, A.; Ritslaid, P.; Kozlova, J.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38, 3614. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.062
- (19) Adams, B. D.; Wu, G.; Nigro, S.; Chen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6930. doi: 10.1021/ja901798u
- (20) Gu, L.; Luo, N.; Miley, G. H. *J. Power Sources* **2007**, 173, 77. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.005
- (21) Spencer, J. A.; Rosenberg, S. G.; Barclay, M.; Wu, Y. C.; McElwee-White, L.; Fairbrother, D. H. *Appl. Phys. A-Mater.* **2014**, 117, 1631. doi: 10.1007/s00339-014-8570-5
- (22) Bhuvana, T.; Kulkarni, G. U. *ACS Nano* **2008**, 2, 457. doi: 10.1021/nn700372h
- (23) Muniz-Miranda, M.; Gellini, C.; Canton, P.; Marsili, P.; Giorgetti, E. *J. Alloy. Compd.* **2014**, 615, S352. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.064
- (24) Kim, J.; Reddy, D. A.; Ma, R.; Kim, T. K. *Solid State Sci.* **2014**, 37, 96. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.005
- (25) Kuai, L.; Yu, X.; Wang, S.; Sang, Y.; Geng, B. *Langmuir* **2012**, 28, 7168. doi: 10.1021/la300813z
- (26) Xu, H.; Tong, Y. X.; Li, G. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 2171. [许 瀚, 童叶翔, 李高仁. 物理化学学报, **2016**, 32, 2171.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201606131
- (27) Kang, W.; Li, H.; Yan, Y.; Xiao, P.; Zhu, L.; Tang, K.; Zhu, Y.; Qian, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 6250. doi: 10.1021/jp111702s
- (28) Ji, Y. G.; Wu, L.; Fan, Q. H. *Acta Chim. Sin.* **2014**, 72, 798. [季益刚, 吴 磊, 范青华. 化学学报, **2014**, 72, 798.] doi: 10.6023/A14040325
- (29) Chen, C. C.; Lin, C. L.; Chen, L. C. *Electrochim. Acta* **2015**, 152, 408. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.116
- (30) Feng, Q. C.; Wang, W. Y.; Cheong, W. C.; Wang, D. S.; Peng, Q.; Li, J. P.; Chen, C.; Li, Y. D. *Sci. China Mater.* **2015**, 58, 936. doi: 10.1007/s40843-015-0109-3
- (31) Ye, J. S.; Chen, C. W.; Lee, C. L. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2015**, 208, 569. doi: 10.1016/j.snb.2014.11.091
- (32) Ojani, R.; Abkar, Z.; Hasheminejad, E.; Raoof, J. B. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, 39, 7788. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.081
- (33) Spencer, J. A.; Rosenberg, S. G.; Barclay, M.; Wu, Y. C.; McElwee-White, L.; Howard Fairbrother, D. *Appl. Phys. A* **2014**, 117, 1631. doi: 10.1007/s00339-014-8570-5
- (34) Barzola-Quiquia, J.; Schulze, S.; Esquinazi, P. *Nanotechnology* **2009**, 20, 165704. doi: 10.1088/0957-4484/20/16/165704
- (35) Torrisi, L.; Caridi, F.; Giuffrida, L. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2010**, 268, 2285. doi: 10.1016/j.nimb.2010.03.029
- (36) Mortazavi, S. Z.; Parvin, P.; Reyhani, A.; Golikand, A. N.; Mirershadi, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5049. doi: 10.1021/jp1091224
- (37) Sun, L. M.; Zhang, C.; Bao, Y. R.; Li, H. X. *J. Electrochem.* **2014**, 20, 56. [孙丽美, 张 铖, 包英荣, 李宏霞. 电化学, **2014**, 20, 56.] doi: 10.13208/j.electrochem.121110
- (38) Nguyen, T. T.; Pan, C. J.; Liu, J. Y.; Chou, H. L.; Rick, J.; Su, W. N.; Hwang, B. J. *J. Power Sources* **2014**, 251, 393. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.084
- (39) Lee, Y. W.; Kim, M.; Kim, Z. H.; Han, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17036. doi: 10.1021/ja905603p
- (40) Xu, J.; Wilson, A. R.; Rathmell, A. R.; Howe, J.; Chi, M.; Wiley, B. J. *ACS Nano* **2011**, 5, 6119. doi: 10.1021/nn201161m
- (41) Choi, S.; Jeong, H.; Choi, K. H.; Song, J. Y.; Kim, J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, 3002. doi: 10.1021/am405601g
- (42) Yang, D.; Carpena-Núñez, J.; Fonseca, L. F.; Biaggi-Labiosa, A.; Hunter, G. W. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 3773. doi: 10.1038/srep03773
- (43) Robert, C.; M.; Evan, U.; Cao, G. Z. *Sci. China Mater.* **2015**, 58, 715. doi: 10.1007/s40843-015-0084-8
- (44) Plowman, B. J.; Bhargava, S. K.; O'Mullane, A. P. *Analyst* **2011**, 136, 5107. doi: 10.1039/C1AN15657H
- (45) Shih, Z. Y.; Wang, C. W.; Xu, G.; Chang, H. T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 4773. doi: 10.1039/C3TA01664A
- (46) Yang, L.; Hu, C.; Wang, J.; Yang, Z.; Guo, Y.; Bai, Z.; Wang, K. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8581. doi: 10.1039/C1CC12528A
- (47) Cernohorsky, O.; Zdansky, K.; Zavadil, J.; Kacerovsky, P.; Piksova, K. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 410. doi: 10.1186/1556-276X-6-410
- (48) Choudhary, V. R.; Samanta, C.; Choudhary, T. V. *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, 308, 128. doi: 10.1016/j.apcata.2006.04.010
- (49) Choudhary, V. R.; Samanta, C.; Jana, P. *Appl. Catal. A-Gen.* **2007**, 332, 70. doi: 10.1016/j.apcata.2007.08.004
- (50) Deguchi, T.; Iwamoto, M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 18540. doi: 10.1021/jp4056297
- (51) Li, J.; Ishihara, T.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 25359. doi: 10.1021/jp208118e
- (52) Li, J.; Staykov, A.; Ishihara, T.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7392. doi: 10.1021/jp1070456
- (53) Li, G.; Han, J.; Wang, H.; Zhu, X.; Ge, Q. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2009. doi: 10.1021/cs501805y
- (54) Sheth, P. A.; Neurock, M.; Smith, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2009. doi: 10.1021/jp021342p
- (55) Ham, H. C.; Hwang, G. S.; Han, J.; Nam, S. W.; Lim, T. H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 12943. doi: 10.1021/jp9043545
- (56) Huang, Y.; Ferhan, A. R.; Dandapat, A.; Yoon, C. S.; Song, J. E.; Cho, E. C.; Kim, D. H. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 26164.

- doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08423
- (57) Jirkovský, J. S.; Panas, I.; Ahlberg, E.; Halasa, M.; Romani, S.; Schiffrin, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19432. doi: 10.1021/ja206477z
- (58) Jin, X.; Dang, L.; Lohrman, J.; Subramaniam, B.; Ren, S.; Chaudhari, R. V. *ACS Nano* **2013**, *7*, 1309. doi: 10.1021/nn304820v
- (59) Verdaguier-Casadevall, A.; Deiana, D.; Karamad, M.; Siahrostami, S.; Malacrida, P.; Hansen, T. W.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Stephens, I. E. L. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1603. doi: 10.1021/nl500037x
- (60) Yuan, S.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Tong, M.; Liao, P. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8514. doi: 10.1021/es2022939
- (61) Luo, M.; Yuan, S.; Tong, M.; Liao, P.; Xie, W.; Xu, X. *Water Res.* **2014**, *48*, 190. doi:10.1016/j.watres.2013.09.029
- (62) Yuan, S.; Mao, X.; Alshawabkeh, A. N. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3398. doi: 10.1021/es204546u
- (63) Sun, M.; Zhang, G.; Liu, Y.; Liu, H.; Qu, J.; Li, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7611. doi: 10.1002/chem.201406676
- (64) Qin, Y.; Sun, M.; Liu, H.; Qu, J. *Electrochim. Acta* **2015**, *186*, 328. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.122
- (65) Liao, P.; Yuan, S.; Chen, M.; Tong, M.; Xie, W.; Zhang, P. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 7918. doi: 10.1021/es401730s
- (66) Yuan, S.; Liao, P.; Alshawabkeh, A. N. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 656. doi: 10.1021/es404535q
- (67) Yuan, S.; Chen, M.; Mao, X.; Alshawabkeh, A. N. *Water Res.* **2013**, *47*, 269. doi:10.1016/j.watres.2012.10.009
- (68) Mao, X.; Yuan, S.; Fallahpour, N.; Ciblak, A.; Howard, J.; Padilla, I.; Loch-Carusio, R.; Alshawabkeh, A. N. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 12003. doi: 10.1021/es301711a
- (69) Demoisson, F.; Mullet, M.; Humbert, B. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8747. doi: 10.1021/es050717s
- (70) Falayi, T.; Ntuli, F. J. *Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1285. doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.007
- (71) Kimbrough, D. E.; Cohen, Y.; Winer, A. M.; Creelman, L.; Mabuni, C. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **1999**, *29*, 1. doi: 10.1080/10643389991259164
- (72) Rifkin, E.; Gwinn, P.; Bouwer, E. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 267A. doi: 10.1021/es040575m
- (73) Scialdone, O.; D'Angelo, A.; De Lumè, E.; Galia, A. *Electrochim. Acta* **2014**, *137*, 258. doi:10.1016/j.jiec.2013.07.007
- (74) Qian, A.; Liao, P.; Yuan, S.; Luo, M. S. *Water Res.* **2014**, *48*, 326. doi: 10.1016/j.watres.2013.09.043
- (75) O'Day, P. A.; Vlassopoulos, D.; Root, R.; Rivera, N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 13703. doi: 10.1073/pnas.0402775101
- (76) Kim, D. H.; Bokare, A. D.; Koo, M. S.; Choi, W. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 3506. doi: 10.1021/es5056897
- (77) Sun, M.; Zhang, G.; Qin, Y.; Cao, M.; Liu, Y.; Li, J.; Qu, J.; Liu, H. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 9289. doi: 10.1021/acs.est.5b01759
- (78) Qian, A.; Yuan, S.; Zhang, P.; Tong, M. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 5689. doi: 10.1021/acs.est.5b00808
- (79) Wan, D.; Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J.; Xiao, S.; Hou, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 151. doi: 10.1016/j.cej.2014.10.081
- (80) Li, A.; Zhao, X.; Hou, Y.; Liu, H.; Wu, L.; Qu, J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2012**, *111–112*, 628. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.11.016
- (81) Zhao, X.; Li, A.; Mao, R.; Liu, H.; Qu, J. *Water Res.* **2014**, *51*, 134. doi:10.1016/j.watres.2013.12.028
- (82) Mao, R.; Zhao, X.; Lan, H.; Liu, H.; Qu, J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *160–161*, 179. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.04.040
- (83) Mao, R.; Zhao, X.; Qu, J. *Electrochim. Acta* **2014**, *132*, 151. doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.170
- (84) Xie, W.; Yuan, S.; Mao, X.; Hu, W.; Liao, P.; Tong, M.; Alshawabkeh, A. N. *Water Res.* **2013**, *47*, 3573. doi: 10.1016/j.watres.2013.04.004
- (85) Wang, J.; Zhou, J.; Hu, Y.; Regier, T. *Energ. Environ. Sci.* **2013**, *6*, 926. doi: 10.1039/C2EE23844F
- (86) Ai, Z.; Xiao, H.; Mei, T.; Liu, J.; Zhang, L.; Deng, K.; Qiu, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11929. doi: 10.1021/jp803243t
- (87) Fu, L. J.; Gao, J.; Zhang, T.; Cao, Q.; Yang, L. C.; Wu, Y. P.; Holze, R. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 904. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.099
- (88) Zana, A.; Rüdiger, C.; Kunze-Liebhäuser, J.; Granozzi, G.; Reeler, N. E. A.; Vosch, T.; Kirkensgaard, J. J. K.; Arenz, M. *Electrochim. Acta* **2014**, *139*, 21. doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.002
- (89) Ishihara, A.; Tamura, M.; Ohgi, Y.; Matsumoto, M.; Matsuzawa, K.; Mitsushima, S.; Imai, H.; Ota, K. I. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18837. doi: 10.1021/jp405247m
- (90) Liu, Y.; Shrestha, S.; Mustain, W. E. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 456. doi: 10.1021/cs200657w
- (91) Neelgund, G. M.; Oki, A.; Luo, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *430*, 257. doi: 10.1016/j.jcis.2014.04.053
- (92) Ma, J.; Liu, R.; Wang, X.; Liu, Q.; Chen, Y.; Valle, R. P.; Zuo, Y. Y.; Xia, T.; Liu, S. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10498. doi: 10.1021/acsnano.5b04751
- (93) Qu, G.; Liu, S.; Zhang, S.; Wang, L.; Wang, X.; Sun, B.; Yin, N.; Gao, X.; Xia, T.; Chen, J. J.; Jiang, G. B. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5732. doi: 10.1021/nn402330b