

# The Degradation of Organics by Electro-Fenton System Using Graphite and Graphene Electrode as Cathode

Shuan Liu, Pan Wang, Xiaorong Zhao, Changyuan Zhang, Zhao Wang, Yingping Huang\*

Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, China Three Gorges University, YiChang HuBei, China

Email: huangyp@ctgu.edu.cn

**Abstract:** Graphene was prepared by reduction of graphite oxide (GO), which was obtained from oxidation of graphite powder by Hummers' method. The graphite and graphene were detected preliminary by X-ray diffraction(XRD)、transmission electron microscopy(TEM) and scanning electron microscopy(SEM). The graphene electrode was prepared by graphene and Polytetrafluoroethylene (PTFE). The electro-catalytic characteristics of electro-Fenton system which graphene or graphite worked as cathode and platinum net as anode at pH = 3.0 were studied by degrading organic dye rhodamine B (RhB) and toxic organic colorless micro-molecule 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). The results showed that graphene cathode/Pt net electro-Fenton system had higher catalytic activity than graphite cathode/Pt net in the degradation and mineralization of RhB and 2,4-DCP. The deep degradation process of RhB was studied by UV-visible spectrum (UV-vis), IR and total organic carbon (TOC). Meanwhile, horseradish peroxidase (POD) and benzoic acid fluorescence analysis method were used to detect the concentration of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and hydrogen radicals ( $\cdot OH$ ). The experiment results indicated that electro-catalysis degradation of organic materials referred to  $\cdot OH$  radical mechanism.

**Keywords:** graphene; graphite; electro-Fenton; hydroxyl radical

## 石墨及石墨烯为阴极电 Fenton 降解有机污染物研究

刘栓, 王攀, 赵小蓉, 张昌远, 王 召, 黄应平\*

三峡库区生态环境教育部工程研究中心(三峡大学), 湖北宜昌, 中国, 443002

E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

**摘 要:** 采用 HUMER 法将石墨氧化制得氧化石墨, 并进一步还原得到石墨烯, 利用 XRD, SEM 和 TEM 对其进行了初步表征, 将制备石墨烯与聚四氟乙烯 (Polytetrafluoro ethylene, PTFE) 混合压片制得石墨烯电极。以罗丹明 B(Rhodamine B, RhB)和 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)为对象, 探讨了 pH3.0 条件下电 Fenton(铂网为阳极, 石墨电极和石墨烯电极分别为阴极)降解有机物的电催化降解性能。结果表明: 石墨烯阴极/铂网所构建的电 Fenton 体系对 RhB 和 2,4-DCP 的降解和深度氧化矿化均高于石墨阴极/铂网电 Fenton 体系。通过紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、红外光谱(FT-IR)、总有机碳(TOC)测定等方法, 探讨了电 Fenton 体系氧化降解及矿化 RhB 的特性。采用辣根过氧化物酶催化反应吸光光度法和苯甲酸荧光分析法跟踪分析测定 RhB 降解过程中  $H_2O_2$  和  $\cdot OH$  的变化量, 表明 RhB 降解涉及  $\cdot OH$  历程。

**关键词:** 石墨烯; 石墨; 电 Fenton; 羟基自由基

### 1 引言

无机纳米材料石墨烯因其独特的光、电、磁、热及热力学性能备受研究者关注而成为研究热点。它是由碳原子紧密堆积而成的单层二维蜂窝状碳原子晶

体, 其晶体薄膜厚度只有 0.355 nm, 是构建炭质材料如石墨、多壁碳纳米管和富勒烯的基本结构单元, 具有比石墨更为优异的电化学性能, 以及良好电子传输特性和化学稳定性<sup>[1-3]</sup>。石墨烯作为一种优良的功能材料广泛应用于超级电容器<sup>[4]</sup>, 晶体管<sup>[5]</sup>, 燃料电池<sup>[6]</sup>等领域, 但其作为电极材料在电催化降解有机物方面的研究未见报道。本文将石墨烯和 PTFE 以一定比例

基金项目: 国家自然科学基金 (No: No:20877048), 湖北省创新群体 (No: 2009CDA020) 及湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (No: T200703) 基金资助。

混合压片, 制得石墨烯电极, 并通过 XRD, SEM 和 TEM 对电极材料石墨和石墨烯进行了表征。以石墨烯电极做阴极, 铂网做阳极构建电 Fenton 体系, 以 RhB 和 2,4-DCP 为底物, 通过与石墨电极比较, 研究了电 Fenton 体系降解有机污染物的电催化反应特性, 结果表明, 石墨烯比石墨拥有更优异的电子传输特性和催化还原溶解氧特性, 可以稳定的产生  $H_2O_2$  继而转化为  $\cdot OH$  氧化降解和矿化有毒有机污染物, 构建的石墨烯/铂网电 Fenton 体系降解有毒有机污染物催化特性优于石墨/铂网电 Fenton 体系。

## 2 实验部分

### 2.1 主要实验试剂和仪器

RhB:  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L; 苯甲酸: 0.01 mol/L;  $Na_2SO_4$ : 76g/L; POD: 0.10%, 避光处低温( $<5^\circ C$ )保存;  $H_2O_2$ : 0.30%, 使用时以  $KMnO_4$  标定; 4-氨基安替比林:  $5.2 \times 10^{-3}$  mol/L; DPD: 1.0%; 2,4-DCP:  $5 \times 10^{-3}$  mol/L。所用溶液均为水溶液, 实验用水均为二次蒸馏水。

JWD-4多组硅晶体管直流稳压器(复旦大学电子仪器厂); Lambda-25紫外分光光度计(美国PE公司); F-4500型荧光分光光度计(日本, 日立); Multi N/C2100 TOC分析仪(德国耶拿); 360型FT-IR (美国 Nicolet); AUTOLAB电化学工作系统(瑞士万通)。

### 2.2 石墨及石墨烯电极的制备

在50 mL烧杯中, 取1.2 g石墨或石墨烯(HUMER法制备), 加入100  $\mu L$  LOP乳化剂、0.4 mL无水乙醇和0.4 mL PTFE乳液, 超声使其分散均匀, 直至混合物形成凝聚状膏体, 将膏体碾压成约为2 mm的膜, 附着在不锈钢网上, 在40 MPa压力下压制成电极, 于丙酮溶液中回流24 h除去电极表面残留的乙醇和PTFE。红外箱中  $80^\circ C$  保温2 h, 即制成石墨或石墨烯电极, 其最终尺寸: 底面积 $\times$ 高=1.0  $cm^2 \times 5$  mm。

### 2.3 试验方法

RhB及2,4-DCP的降解: 在50 mL硬质圆柱形玻璃瓶中, 依次加入1 mL  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L RhB (或2.5 mL  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 2,4-DCP), 6.6 mL 76 g/L  $Na_2SO_4$  溶液, 定容至50 mL。将石墨烯电极在溶液中浸泡60 min至电极达到吸附平衡。以石墨烯电极为阴极, 铂网(1.0  $cm^2$ ) 为阳极于4.0 V电压在磁力搅拌的暗箱中反应。混合均匀后外加电计时, 相同时间间隔取样分析。

循环伏安测定: 以石墨烯电极为工作电极, 饱和

甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极,  $Na_2SO_4$  为支持电解质, 调节pH=3.0, 采用AUTOLAB电化学工作系统进行I-V循环曲线测量, 扫描速度为50 mv/s。

$H_2O_2$ 、 $\cdot OH$ 及IR测定分别参照文献[7]、[8]和[9]中的方法进行。

TOC测定: 用Multi N/C 2100 TOC分析仪测定不同反应时间反应液TOC值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 石墨烯XRD和SEM及FT-IR表征

图1为电极材料石墨和石墨烯的XRD(附图)。二者均在  $2\theta$  为  $26.5^\circ$  和  $54.6^\circ$  有碳元素的特征峰 (PDF41-1487), 峰型尖锐且无明显杂质峰, 表明电极材料石墨和石墨烯的纯度高, 结晶效果好。

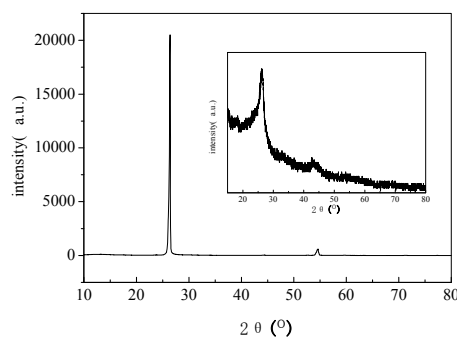


Figure 1. XRD pattern of the as-prepared graphite and graphene

图1. 电极材料石墨和石墨烯的 XRD 图

图2(A)为电极材料石墨烯的SEM图, 图2(B)为电极材料石墨烯的TEM图。可见, 石墨呈层状; 石墨烯呈片状, 内部拥有丰富的网络空隙结构, 从而有利于吸附溶解氧和有机物。

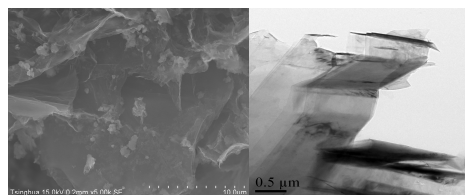


Figure 2 (A). TEM image of graphene; (B). SEM image of the graphite

图2 (A). 石墨的SEM图; (B). 石墨烯的TEM图

### 3.2 石墨电极和石墨烯电极的电子传输特性比较

图4为以铂网为对电极, 甘汞电极为参比电极, 石墨电极和石墨烯电极的线性扫描曲线。二者在阴极电位( $E$ )小于1.0 V时, 曲线都比较平缓。在相同阴极电

位下, 电极的电阻大小石墨烯电极<石墨电极, 说明石墨烯电极比石墨电极具有优异的电子传输特性, 更有利于电Fenton体系中溶解氧在阴极表面得电子转化为 $H_2O_2$ 。

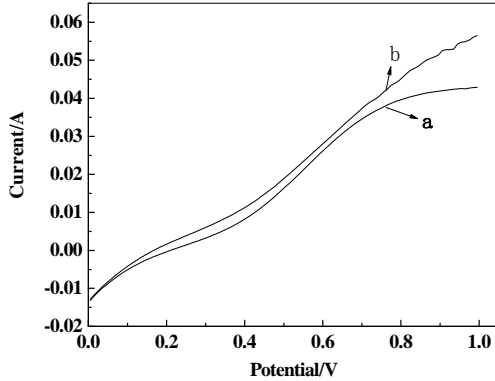


Figure. 3 Linear sweep voltammery of the graphite electrode and graphene electrode

图3. 石墨电极和石墨烯电极的线性扫描曲线  
a: graphite electrode; b: graphene electrode

### 3.3 石墨电极和石墨烯电极的循环伏安分析

循环伏安分析不仅可以判断电极反应的可逆性, 而且可推断催化反应的氧化还原特性, 是探讨电催化机理最有效的方法之一。图4是石墨烯电极和石墨电极在电化学工作站中原位扫描的循环伏安曲线。由图4可知, 在曲线上均出现两对对称的氧化还原峰, 其中左上方代表阳极电流氧化峰, 右下方代表阴极电流还原峰。A点(0.23 V)和A#点(0.20 V)表示 $O_2$ 在阴极还原为 $H_2O_2$ 的电流峰, 与标准电极电位表中 $H_2O_2$ 的氧化还原电位基本一致<sup>[10]</sup>; B点(-0.30 V)是 $H^+$ 还原为 $H_2$ 的还原峰。但石墨烯电极还原溶解氧为 $H_2O_2$ 的峰面积比石墨电极大, 而且石墨烯(0.20 V)还原电势比石墨电极(0.23 V)低, 说明石墨烯电极可以更有效电催化还原溶解氧产生 $H_2O_2$ , 提高了电流效率, 具有良好的电Fenton反应特性。

### 3.4 电Fenton催化降解有机染料RhB

按照实验方法2.3, 分析电Fenton催化降解RhB的吸收光谱变化, 结果见图5(插图)。在450-600nm范围内, RhB在波长为554nm有强的吸收。随着反应的进行, 最大吸收峰强度逐渐降低, 60 min后, RhB降为无色。说明电Fenton体系能有效降解染料RhB。

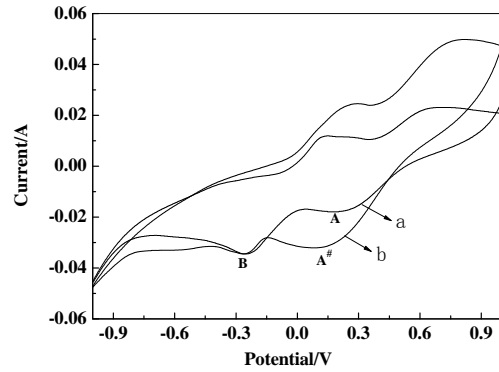


Figure 4. Cyclic voltammery of the as-prepared graphene electrode and Graphite electrode

图4. 石墨烯电极和石墨电极的循环伏安曲线  
a: graphite electrode; b: graphene electrode

石墨烯电极和石墨电极分别做阴极组成电Fenton体系降解RhB的动力学曲线见图5。60 min内石墨(曲线a)和石墨烯电极(曲线b)对RhB的降解率分别为57.4%和100%。说明石墨烯电极的电催化活性明显高于石墨电极, 原因是石墨烯拥有丰富的网络空隙结构和较大的比表面积(通过BET测定, 石墨的比表面积为 $3.781 m^2/g$ , 而石墨烯的比表面积为 $171 m^2/g$ ), 有利于吸附溶解氧并电催化还原为 $H_2O_2$ , 进而与 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 发生Fenton反应降解有机染料。

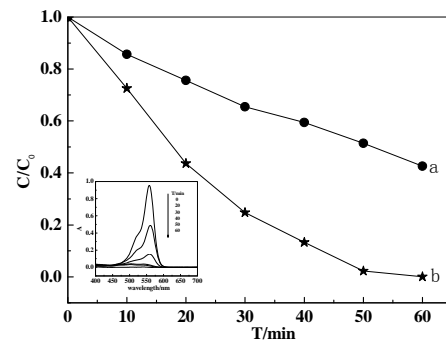


Figure 5. Temporal absorption spectral changes for the Electro-Fenton degradation of RhB

图5. 电Fenton降解RhB吸收光谱.  $U=4.0V$ ,  $Fe^{3+}=1 \times 10^{-4} mol/L$ ,  $Na_2SO_4=10 g/L$ ,  $[RhB]=1.0 \times 10^{-5} mol/L$ . a: graphite electrode; b: graphene electrode

### 3.5 RhB降解体系 $H_2O_2$ 和 $\cdot OH$ 跟踪分析

Fenton反应主要依靠催化活化 $H_2O_2$ 产生高活性的氧化物种对有机污染物进行氧化降解, 电Fenton体系为阴极还原产生的 $H_2O_2$ 和电催化活化 $H_2O_2$ 产生的 $\cdot OH$ 对有机污染物进行降解<sup>[11]</sup>。图6为铂网为阳极, 相同条件下不同阴极电极石墨烯电极(曲线a)和石墨电极(曲线b)电Fenton降解RhB体系中跟踪测定阴极

还原溶解氧生成  $H_2O_2$  和  $\cdot OH$  的浓度变化。在反应过程中,  $H_2O_2$  和  $\cdot OH$  都随着反应时间的延长而逐渐增大, 30min 达到最大, 随后逐渐降低。说明前 30 min 为  $H_2O_2$  累积过程, 降解底物的量对  $H_2O_2$  的电催化还原具有诱导作用, 而且体系产生  $H_2O_2$  和与其转化为  $\cdot OH$  具有很高的趋同性。针对不同阴极而言, 石墨烯电极还原产生的  $H_2O_2$  和  $H_2O_2$  分解为  $\cdot OH$  的效率均高于石墨电极体系, 表明石墨烯催化降解 RhB 具有较好的电 Fenton 反应特性。

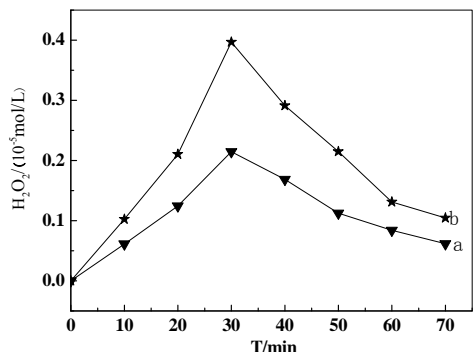
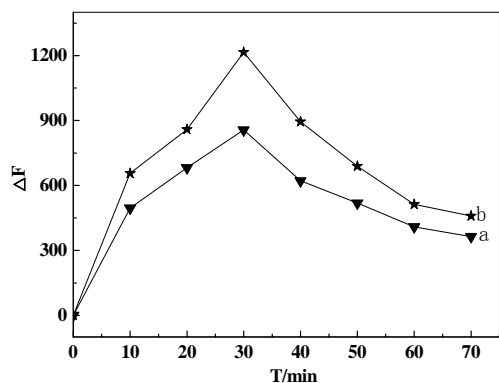


Figure 6. Evolution of the concentration of  $H_2O_2$  and  $\cdot OH$

图 6.  $H_2O_2$  浓度和  $\cdot OH$  的跟踪测定

$U=4.0V, Fe^{3+}=1.0 \times 10^{-4} mol/L, Na_2SO_4=10 g/L [RhB]=1.0 \times 10^{-5} mol/L$   
a: graphite electrode; b: graphene electrode



### 3.6 RhB降解过程中TOC测定和红外光谱分析

RhB降解不同时间TOC的跟踪测定结果见图7。在 3 h 内石墨电极和石墨烯电极做阴极时对 RhB 的矿化率分别为 27.0% 和 52.5%。说明石墨烯电极能有效促进 RhB 降解及深度氧化。不同反应时间取样并进行红外光谱分析见图 8:  $t=0 h$  曲线中 1590, 1340 和 1180  $cm^{-1}$  吸收峰分别归属为 RhB 分子骨架、C-CH<sub>3</sub> 和 Ar-N 伸缩振动; 1079  $cm^{-1}$  归属于醚键(C-O-C)的伸缩振动; 1467  $cm^{-1}$  归属于苯环(-C=C-)骨架振动。反应 3.5 h 后, 1467,

1340, 1079 和 1109  $cm^{-1}$  处峰消失, 表明 RhB 化合物分子 Ar-N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 和 C-O-C 键断开; 苯环结构的 1590 和 923  $cm^{-1}$  特征峰也消失, 但在 1600~1700  $cm^{-1}$  出现了 C=O 官能团伸缩振动的强吸收峰, IR 结果显示 RhB 分子结构逐步被破, 最终被降解为羧酸类小分子物质。

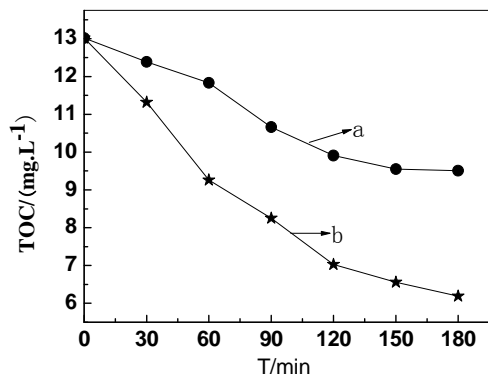


Figure 7. Evolution of TOC for the degradation of RhB

图 7. RhB 降解过程中 TOC 的测定

$U=4.0 V, Fe^{3+}=1 \times 10^{-4} mol/L, Na_2SO_4=10 g/L [RhB]=1.0 \times 10^{-5} mol/L$   
a: graphite electrode; b: graphene electrode

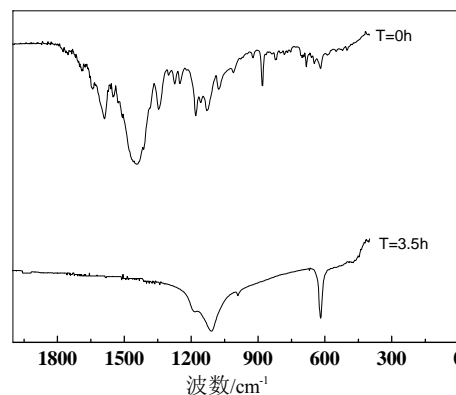


Figure 8. The IR spectrum of intermediates during degradation of RhB

图 8. RhB 降解过程中红外光谱

### 3.7 小分子 2,4-DCP 的降解

降解无色有毒有机小分子是评价电 Fenton 体系催化氧化活性的有效方法。图 9 是铂网为阳极、石墨和石墨烯为阴极电 Fenton 体系降解生物难降解有毒有机污染物 2,4-DCP 的动力学曲线图 10(A)。当体系中引入 4 V 电压时, 210 min 内 2,4-DCP 在石墨阴极和石墨烯阴极所组成的电 Fenton 体系中的降解率分别为 96.8% 和 43.5%, 表明石墨烯阴极能够很好的使 2,4-DCP 降解。相同实验条件对  $1.0 \times 10^{-3} mol/L$  2,4-DCP 深度氧化(矿



化), 结果见图9(B), 在体系通电9h后, 2,4-DCP矿化率在石墨烯阴极和石墨阴极分别为84.9%和25.7%, 进一步表明石墨烯阴极组成的电Fenton体系更能够有效氧化降解无色有机小分子污染物。

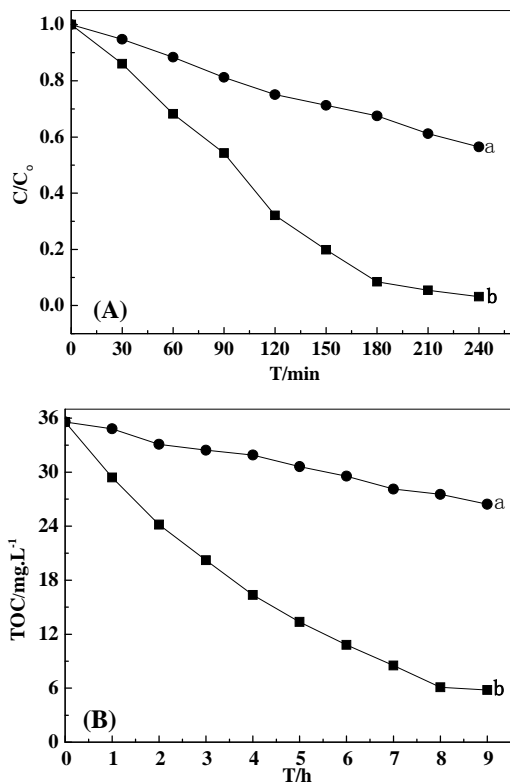


Figure 9. Degradation of 2,4-DCP under different conditions

图9. 不同条件下降解2,4-DCP动力学曲线

A: pH=3.0, Fe<sup>3+</sup>=1.0×10<sup>-4</sup>mol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=10 g/L, [2,4-DCP]=1.0×10<sup>-4</sup>mol/L; U=4.0V

B: pH=3.0, Fe<sup>3+</sup>=1.0×10<sup>-4</sup>mol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=10 g/L, [2,4-DCP]=1.0×10<sup>-3</sup>mol/L; U=4.0V

a: graphite electrode; b: graphene electrode

## 4 结论

石墨烯阴极/铂网所构建的电Fenton体系对有机染料RhB和无色有毒有机小分子2,4-DCP的降解和氧化矿化均高于石墨阴极/铂网电Fenton体系, 降解过程

涉及·OH历程。石墨烯和石墨相比, 拥有较大的比表面积和电子传输特性, 可以有效促进溶解氧在阴极电催化还原为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 提高了电流效率。

## References (参考文献)

- [1] Yang J, Wei T, Fan Z J, et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: P3041-3045.
- [2] Geim A K, Novoselov K S. The rise of grapheme[J]. *Nature materials*, 2007,6: P183-191.
- [3] Zhang XiaoYan, Li Haopeng, Cui Xiao-li. Preparation and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of TiO<sub>2</sub>/Graphene Sheets Composite[J]. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 2009, 11(25), P1903-1907(Ch). 张晓燕, 李浩鹏, 崔晓丽. TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性[J]. *无机化学学报*, 2009, 11(25): P1903-1907.
- [4] Wang H L, Hao Q L, Yang X J, et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11: P1158-1161.
- [5] Henrichsen H H, Boggild P. Graphene electrodes for n-type organic field-effect transistors[J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 11: P1-3.
- [6] Guo P, Song H H, Chen X H. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11, P1320-1324.
- [7] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-p-phenylene-diamine[J]. *Water Research*, 1988(22): P1109-1115.
- [8] Jiang LiRong, Huang Yingping, Li Ruiqing. Photocatalytic degradation of organic pollutants by α-FeOOH under visibal light[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(4), P434-437(Ch). 姜利荣, 黄应平, 李瑞萍. 可见光下 α-FeOOH 光催化降解有机污染物研究[J]. *环境化学*, 2007, 26(4): P434-437.
- [9] Deng Anping, Huang Yingping, Fang Yanfen. Low-Temperature Preparation of TiO<sub>2</sub> and Photodegradation of Toxic Organic Pollutants[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2009, 27(2), P 49-151(Ch). 邓安平, 黄应平, 方艳芬. TiO<sub>2</sub>的低温制备及其对有毒有机污染物的降解[J]. *影像科学与光化学*, 2009, 27(2): P149-151.
- [10] Ai Z H, Mei T, Liu J, et al. Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-shell Nanowires as an Iron Reagent.3. Their Combination with CNTs as an Effective Oxygen-fed Gas Diffusion Electrode in a Neutral Electro-Fenton System[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2007, 111: P14799-14803.
- [11] Liu Shuan, Zhao Xiao-rong, Huang Ying-ping, et al. The research development of the degradation of toxic organic pollutant by Photoelectro-Fenton method[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2009, 12 (26), P1-6(Ch). 刘栓, 赵小蓉, 黄应平, 等. (光)电-Fenton法降解有毒有机污染物的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2009, 12 (26): P1-6.