

# Pr-PVP 掺杂 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极制备及其在有机物降解中的应用

徐 迈, 王凤武\*, 梁 铣, 魏亦军, 方文彦, 朱传高, 胡云虎  
(淮南师范学院化学与材料工程学院, 安徽 淮南 232038)

**摘要:** 在 Ti 基体上, 采用电沉积法制备了镨(Pr)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> 电极。SEM 测试显示, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> 电极表面颗粒细化, 镀层结构更加致密和均匀。XRD 分析说明掺杂可以使电极的表面颗粒变小。循环伏安(CV)测试表明, 共掺杂改性后的电极电催化活性明显提高。强化寿命测试显示 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> 电极稳定性更好, 使用寿命更长。将所制备的电极应用于甲基蓝(MB)模拟染料废水的降解测试, 与常规的 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极相比, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> 电极对甲基蓝具有更好的脱色率和 COD 除去率。降解 120 min 后, 对 30 mg·L<sup>-1</sup> 甲基蓝的去除率可达 99%, 对 COD 去除率为 87.9%。

**关键词:** 二氧化铅; 共掺杂; 降解; 稀土; 电极

中图分类号: O646

文献标识码: A

目前, 化工、农药、制药、印染等行业生产过程中排放的大量的工业废水, 尤其是有毒的和生物不可降解的废水, 对环境和生态体系造成了极大污染和破坏, 引发了严重的环境污染问题, 威胁着人类的健康<sup>[1]</sup>。其中, 对于废水中包含有毒的有机物质或者生物难降解的有机物质, 传统的物理、化学和生物等方法在处理有毒的有机废水难以奏效, 不能满足国家对废水处理在技术和经济上更加严格的要求<sup>[2]</sup>。因此, 针对上述情况, 急需开发新的降解技术来解决有毒有机废水处理问题。

近年来, 人们开发出高级电氧化技术用来处理有毒废水。电化学氧化技术作为高级氧化技术的一种, 具有去除效率高、可控性好、用途广泛, 环境友好等优点, 在污染治理, 尤其在有毒和生物难降解有机废水方面的优异表现, 已经得到了人们的广泛认可<sup>[3]</sup>, 同时也引发了一个新的研究领域—环境电化学。对于电化学氧化技术来说, 电极材料严重影响着电氧化效率, 高性能的阳极材料的制备是电化学氧化技术核心问题之一, 开发一种电催化效率高、成本低、使用寿命长、易制备的阳极

材料一直是人们的关注热点。

目前, 一些阳极材料, 如 Pt、石墨、RuO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、碳纤维、PbO<sub>2</sub> 均已被研究和应用<sup>[4-9]</sup>。其中, 具有较高的析氧过电势、易制备、低价格、性能稳定及优良的耐腐性能等诸多优异性能的二氧化铅及其复合电极的制备, 尤其引人关注。PbO<sub>2</sub> 电极亦被普遍认为最有环境治理应用前景的电极之一。然而, PbO<sub>2</sub> 电极在使用中具有脆性大、易剥落而造成电极催化活性和稳定性下降快等缺陷。为克服上述缺点以满足工业电极的要求, 必须对电极进行改性以提高其性能, 改性手段包括添加中间层和掺杂改性等。而掺杂改性是最常用和最有效的提高电极性能的技术手段, 如 F<sup>-</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Bi<sup>5+</sup>、Zr<sup>4+</sup> 等<sup>[10-13]</sup>。其中的稀土氧化物作为一种强氧化剂在燃料电池催化剂领域已被广泛研究, 其优良的催化性能已被研究证实<sup>[14-15]</sup>。近年来, 有关稀土对 SnO<sub>2</sub> 等电极掺杂改性的研究表明, 稀土改性会对电极性能产生多方面的影响<sup>[16-17]</sup>。同时, 也有文献报道表面活性剂能够改善电镀液的分散能力, 在电镀过程中也可以限制晶粒的生长, 从而可以改善电极材料

的结构和性能,获得较为理想的电极材料.

因此,本文运用电沉积法,采用稀土元素和表面活性剂共掺杂制备 Ti/PbO<sub>2</sub>修饰电极,并对电极的形貌、晶体结构、电催化性能等进行了分析和表征,以模拟废水甲基蓝为研究对象,考察了掺杂改性对电极降解有机废水处理效果的影响.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(99.9%, Aldrich); Ti 片(99.7%, Aldrich); Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲基蓝(MB)、SbCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 等均为分析纯, 购自国药集团. 所有试剂使用时均未经进一步提纯, 溶液配制均用二次蒸馏水. 电化学性能测试采用 Autolab PGSTAT302N 电化学工作站(瑞士万通), 测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极采用箔片电极, 工作电极为自制的铅电极,XRD 测试使用日本 MapAHF XRD-6000 型 X-射线衍射仪(Cu K<sub>α</sub>), 工作电压为 40 kV, 管电流为 300 mA, 连续扫描方式采样,  $2\theta$  扫描速度为  $0.02^\circ \cdot s^{-1}$ , 范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ . SEM 表征使用 Sirion-200 型 FE-SEM 电子显微镜. MB 去除率的测定使用日本岛津生产的 UV3600Plus 紫外可见分光光度计,COD 的测定使用中国连华 5B-3C 型 COD 快速测定仪.

### 1.2 实验过程

#### 1) 电极的制备

将金属钛片( $5\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ )分别用不同目数(600、1000、2000)的砂纸进行打磨处理, 将打磨后的钛基体分别用二次蒸馏水、乙醇、丙酮溶液清洗 10 min. 最后在 HF:乙二醇 = 1:4 的溶液中刻蚀 10 min, 直至基体表面出现均匀麻面, 取出后洗净并贮存于 1% 草酸溶液中.

将一定比例的 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn:Sb = 9:1, 摩尔比)溶于正丁醇、异丙醇和盐酸的混合溶液中(体积比 7:4:3), 然后均匀涂覆于钛片表面, 随后置于干燥箱中, 温度控制在 120 °C 烘干 15 min, 如此反复 10 次, 最后再置于马福炉中 500 °C 热处理 120 min, 制得 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层<sup>[18]</sup>.

表面活性层  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 是在中间层的基础上进行电沉积, 采用酸性镀液, 其组成为  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> +  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HNO<sub>3</sub> +  $0.04\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaF +  $1.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  PVP +  $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 在温度为 60 °C、电流密度为  $10\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的条件下电镀 2 h<sup>[19]</sup>.

#### 2) 电极的电化学性能测试

CV 测试在  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行, 测试扫描范围为  $0.0\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ , 扫描速度为  $0.05\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 工作电极面积为  $1.0\text{ cm}^2$ . EIS 测试振幅为  $10\text{ mV}$ , 频率范围为  $1 \times 10^5\text{ Hz} \sim 0.1\text{ Hz}$ , 在  $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行. 电极的强化寿命测试在  $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行, 电流密度为  $1\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 测试温度为 60 °C. 当槽电压突变时测试结束作为评价电极失活的判据(通常电压高于 10 V 时认为电极失活), 此时的电解时间即为该电极的强化寿命<sup>[20]</sup>.

#### 3) 电催化氧化降解甲基蓝

降解实验在自制的无隔膜双层玻璃圆筒状电解槽中进行, 以质量浓度为  $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 MB 为模拟污染物, 加入浓度为  $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为支持电解质. 以所制各种的铅电极为阳极, 铜板为阴极, 测定电极对  $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  MB 溶液的降解率. 使用紫外可见分光光度计在 292 nm 波长下测定不同降解时间的 MB 的吸光度的变化, 通过下面的公式来计算甲基蓝的去除率  $\eta$ <sup>[21]</sup>:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $A_0$  是甲基蓝初始浓度时的吸光度,  $A_t$  是降解时间为  $t$  时甲基蓝的吸光度. COD 的去除率  $\eta$  的表达式如下式<sup>[22]</sup>:

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

式中, COD<sub>0</sub> 初始浓度甲基蓝的 COD 值, COD<sub>t</sub> 是降解时间  $t$  后甲基蓝的 COD 值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面 SEM 表征

图 1 分别为 3 种不同铅电极的 SEM 照片. 从图中可以看出, 不同掺杂改性对电极的形貌产生的影响明显不同. 由图 1A 可见, 未掺杂稀土的电极表面有微小裂纹, 且晶面取向不明显, 添加稀土 Pr 后电极表面结构变得较为规整, 晶型更明显, 呈现典型的锥形结构, 表面颗粒形貌改变较大(图 1B), 当 PVP 和稀土共掺杂后(图 1C), 可以观察到电极表面颗粒变的更加细小, 镀层结构变得更为致密, 电极表面颗粒细化和致密, 这将有助于增大电极的比表面积, 从而提高电极的催化活性. 分析其原因可能由于稀土氧化物在电极表面可以形成新的成核中心, 为 PbO<sub>2</sub> 的电沉积提供了更多的晶核<sup>[23]</sup>, 并且表面活性剂又可以提高体系的分散稳定性, 避免了由于颗粒在生长过程中晶核的增多而

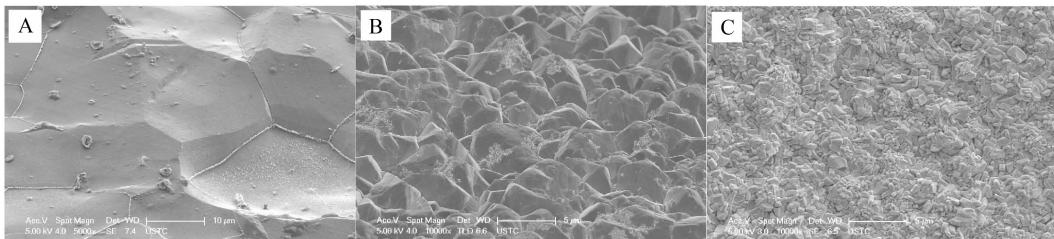


图 1 电极 SEM 照片

A. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极; B. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub> 电极; C. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> 电极

Fig. 1 SEM images of different electrodes

A. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> electrode; B. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub> electrode; C. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrode

发生团聚的现象，同时稀土氧化物和表面活性剂都具有抑制晶体生长的作用，二者共同作用产生了协同效果，致使共同掺杂改性的电极表面颗粒更为均匀和细化，从而增加电极的比表面积<sup>[24-25]</sup>。

## 2.2 电极表面 XRD 表征

为考查掺杂不同成分对 PbO<sub>2</sub> 晶型结构的影响，对 3 种电极进行 XRD 分析。图 2 为掺杂前后电极的 XRD 谱图，将图中 a、b、c 的图谱衍射峰与标准卡片对比后发现，出现了  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 的特征衍射峰，3 种不同电极表面物质的主要物相均为  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>，并未发现 Pr 的氧化物的特征衍射峰，原因可能是由于 Pr 的掺杂量太少，并未达到 XRD 最低探测限。但观察到掺杂后的铅电极峰强明显变弱，

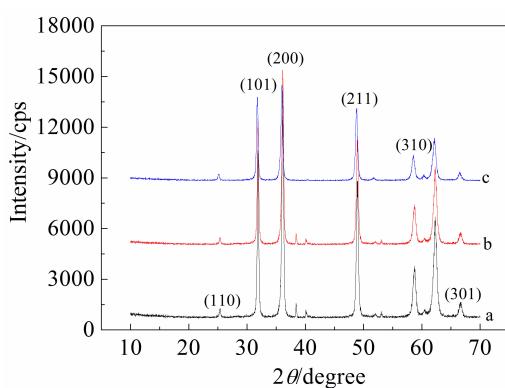
暗示着掺杂后的铅电极晶粒尺寸变小<sup>[26]</sup>，通过谢乐公式计算 a、b、c 三种电极的平均晶粒尺寸分别为 29.59 nm、17.81 nm、13.15 nm。计算结果进一步验证了上述现象，表明掺杂可以使电极的表面颗粒变小，同时测试结果也与 SEM 分析相吻合。

## 2.3 电化学性能测试

### 1) CV 和 EIS 测试

为评价不同的掺杂改性对铅电极电催化性能及电荷传递电阻的影响，将未掺杂改性和掺杂改性电极进行了 CV 和 EIS 测试。图 3 显示的是不同电极的 CV 曲线图，对 3 种不同铅电极的 CV 曲线进行对比发现，PVP 和 Pr 共同掺杂的 PbO<sub>2</sub> 电极的峰电流明显大于未掺杂和单掺杂的 PbO<sub>2</sub> 电极，说明稀土 Pr 和 PVP 掺杂改性后电极的电催化活性得到有效提高，原因可能与 PVP 和 Pr 共掺杂改性，使 PbO<sub>2</sub> 电极表面颗粒细化，比表面积增大，电极活性位点增加等因素有关<sup>[27]</sup>。

同时双掺杂二氧化铅电极的可逆性变差，氧

图 2 不同掺杂成分改性 PbO<sub>2</sub> 电极的 XRD 图谱

a. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>; b. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub>;  
c. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub>

Fig. 2 XRD patterns of PbO<sub>2</sub> electrodes modified with different dopants

- a. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> electrode;
- b. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub> electrode;
- c. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrode

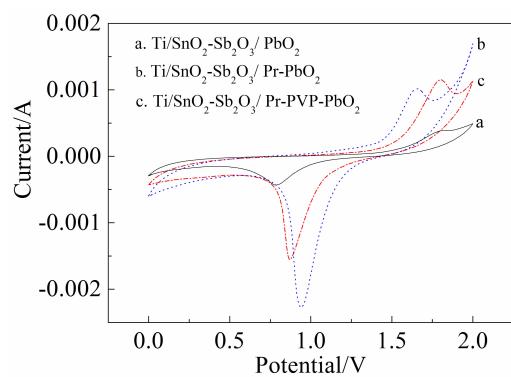
图 3 不同掺杂成分改性 PbO<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of PbO<sub>2</sub> electrodes modified with different dopants

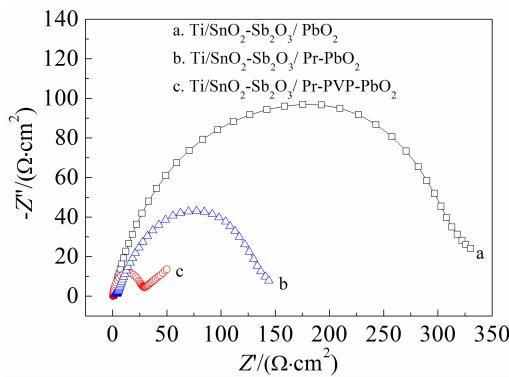
图4 不同PbO<sub>2</sub>电极的电化学阻抗图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopic data for differently modified PbO<sub>2</sub> electrodes

化峰电流增加,还原峰电流增加变小,推测可能是,CV曲线中出现的还原峰发生的是PbO<sub>2</sub>还原为PbSO<sub>4</sub>的反应,同时在向正向扫描的过程中,在发生析氧反应前,出现的氧化峰是由于被还原的PbSO<sub>4</sub>被重新氧化为PbO<sub>2</sub><sup>[28]</sup>,PVP和稀土Pr的共掺杂电极的有效催化面积增加,促进了PbSO<sub>4</sub>向PbO<sub>2</sub>的转变,因而可逆性变差<sup>[29-30]</sup>,但作为阳极材料其催化活性增强。

使用EIS测试研究不同的掺杂对铅电极的电荷传递电阻的影响(图4),从图4中可以看出,掺杂改性后PbO<sub>2</sub>电极的电化学反应电阻发生明显变化,PVP和Pr共掺杂的Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>电极的电化学反应电阻最小。原因主要有两个:1)稀土Pr和表面活性剂PVP的掺杂,致使电极表面活性层

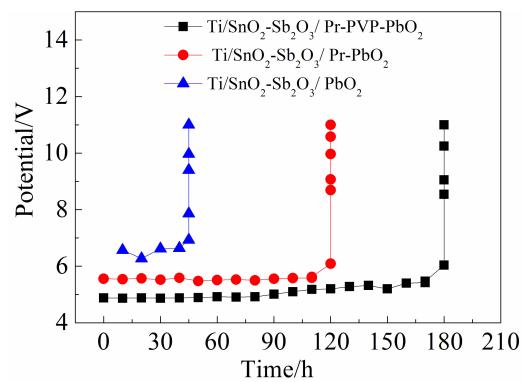


图5 不同电极加速寿命测试

Fig. 5 Accelerated service life experimental results for different PbO<sub>2</sub> electrodes at a large current density of 1 A·cm<sup>-2</sup> in 2 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

的微观结构发生了改变,使电极表面结构更加优良,有利于界面的电子转移,电极的电化学反应电阻大为降低<sup>[31]</sup>。2)稀土Pr和表面活性剂PVP的掺杂造成PbO<sub>2</sub>电极的表面颗粒减小,排列均匀致密,从而使电化学反应电阻减小,因此,适量的表面活性剂和稀土掺杂可以改善电极表面的导电性能,从而使电极具有较好的电催化活性。

## 2) 强化寿命测试

图5为3种电极在2 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中、控制电流密度1 A·cm<sup>-2</sup>加速寿命测试结果,Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>电极、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub>电极和Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub>电极的加速寿命分别为45 h、120 h、180 h。稀土和PVP共掺杂

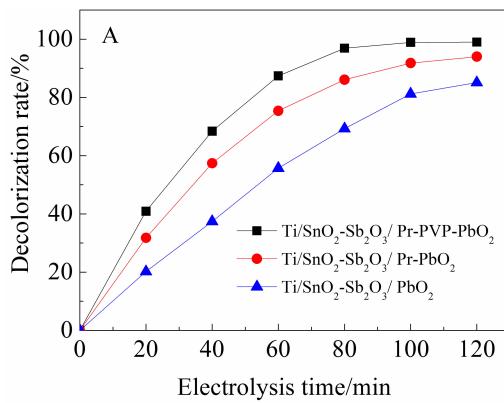
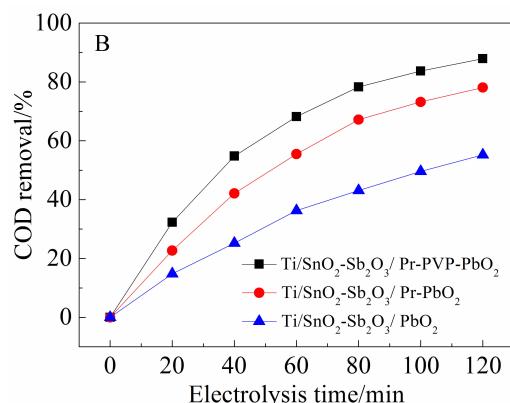
图6 三种PbO<sub>2</sub>电极的甲基蓝的脱色率(A)和COD除去率(B)随电解时间的变化

Fig. 6 The DR of methyl blue (A) and COD removal (B) as a function of electrolysis time on different PbO<sub>2</sub> anodes. Condition: temperature = 25 °C; current density = 50 mA·cm<sup>-2</sup>; pH = 5; MB concentration: 30 mg·L<sup>-1</sup>; supporting electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentration: 0.2 mol·L<sup>-1</sup>



改性电极的强化寿命是普通  $\text{PbO}_2$  电极寿命的 4 倍左右。导致这种现象的原因可能是在改性后, 电极表面变得更加致密, 阻碍了电解过程中活性氧向基体的扩散, 使电极稳定性增强<sup>[32]</sup>。强化寿命实验表明, 电极的稳定性与电极表面结构密切相关, 镀层结构光滑致密有利于提高电极的稳定性。

### 2.3 电氧化降解甲基蓝

图 6 为 3 种不同铅电极对 MB 的降解和 COD 去除率的影响。显然, 稀土 Pr 和 PVP 的掺杂明显地提高了二氧化铅电极对体系脱色率和 COD 的去除率。电解 120 min 后,  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-PVP-PbO}_2$  电极的脱色率达到 99%, COD 除去率达到 87.9%, 而  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极仅为 85.1% 和 55.2%。这也进一步说明稀土稀土 Pr 和 PVP 的加入可以提高电极对有机物的电催化性能。究其原因可能是由于稀土 Pr 和 PVP 的掺杂, 改善了电极表面活性层的微观结构, 表面晶粒更加均匀致密, 增加了有效催化表面积, 即增加了活性点的数目, 从而使改性后的电极具有更优良的电催化性能。同时, 稀土元素拥有独特的电子结构, 4f 空轨道能占据 5d 的轨道, 使其变成价电子, 这使得稀土氧化物也能作为电催化活性点, 稀土元素加入可以进一步增强电极与溶液之间的电子传递, 这将有助于在催化电极的表面生成更多的活性自由基, 从而有利于有机污染物更好地降解<sup>[15]</sup>。

## 3 结 论

通过电沉积的方法, 制备出稀土 Pr 和 PVP 掺杂的  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-PVP-PbO}_2$  电极, SEM 分析表明, 利用电沉积法掺杂稀土 Pr 和 PVP 改变了  $\text{PbO}_2$  的微结构和晶面取向。与单一掺杂稀土和未掺杂的  $\text{Ti/PbO}_2$  相比, 共掺杂  $\text{PbO}_2$  电极表面镀层的晶型没有改变,  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-PVP-PbO}_2$  表面晶粒更加细化, 颗粒更小, 从而大大增加了电极的比表面积, 进而提高了催化电极的电催化活性。CV 测试也表明, 共掺杂改性电极的电催化性能优于单掺杂及未掺杂电极。强化寿命测试实验还表明, 稀土 Pr 和 PVP 掺杂的方法改性的电极强化寿命比没掺杂的电极高 135 h, 利用  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-PVP-PbO}_2$  电极降解 MB 的结果表明, 稀土 Pr 和 PVP 掺杂的电极有更高的 MB 脱色率及 COD 去除率, 这得益于改性后电极的比表面积增加和导电性能的改善, 从而有利于有机污染物更好的降解。

### 参考文献(References):

- [1] Hong X, Zhang R, Tong S, et al. Preparation of Ti/PTFE-F- $\text{PbO}_2$  electrode with a long life from the sulfamic acid bath and its application in organic degradation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(6): 1033-1038.
- [2] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33: 1453-1457.
- [3] Chahmaria N, Zerroual L, Matrakova M. Influence of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Sb}^{3+}$  on the electrical performance of doped  $\beta$ -lead dioxide[J]. Journal of Power Sources, 2009, 19 (1): 144-148.
- [4] Gomes L, Freitas R G, Malpass G R P, et al. Pt film electrodes prepared by the Pechini method for electrochemical decolourisation of Reactive Orange[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39: 117-121.
- [5] Comminellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21: 703-708.
- [6] Awad Y M, Abuzaid N S. Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(4): 699-708.
- [7] Li X Y, Cui Y H, Feng Y J, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Research, 2005, 39(10): 1972-1981.
- [8] Lozano B C, Comminellis C H, Battisti A D. Service life of  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27: 970-974.
- [9] Kuramitz H, Nakate Y, Kawasaki M, et al. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode [J]. Chemosphere, 2001, 45(1): 37-43.
- [10] Qi H L, Zhang C X. Pre-oxidative amperometric glucose biosensor incorporated with carbon nanotube and  $\text{PbO}_2$  [J]. Journal of Electrochemistry, 2006, 12(3): 319-323.
- [11] Li M, Feng C P, Hu W W, et al. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of  $\text{Ti-RuO}_2\text{-Pt}$  and  $\text{Ti-IrO}_2\text{-Pt}$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 24 (3): 285-290.
- [12] Leonardo S A, Luís A M R, Romeu C, et al. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$  electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater[J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2035-2043.
- [13] Borrás C, Laredo T, Mostany J, et al. Study of the oxidation of solutions of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$  electrodes by UV-Vis and FTIR *in situ* spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 641-648.

- [14] Wang Y, Shen Z Y, Chen X C. Effects of experimental parameters on 2,4-dichlorophenol degradation over Er-chitosan-PbO<sub>2</sub> electrode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3): 867-874.
- [15] Kong J T, Shi S Y, Kong L C, et al. Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with different rare earth oxides [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53: 2048-2054.
- [16] Yao Y W, Dong H H, Jiao L M, et al. Preparation and electrocatalytic property of PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes by pulse reverse electrodeposition methods[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(5): D179-D184.
- [17] Ma Q C, Liu L, Cui W, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Yb-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> anodes and determination of the optimal conditions[J]. RSC Advances, 2015, 5(103): 84856-84864.
- [18] Feng Y J, Cui Y H, Wang J J. Preparation and characterization of Dy doped Ti-base SnO<sub>2</sub>/Sb electrocatalytic electrodes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(6): 836-841.
- [19] Tong S P, Ma C A, Feng H. A novel PbO<sub>2</sub> electrode preparation and its application in organic degradation [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(6): 3002-3006.
- [20] Chang L M, Zhou Y, Duan X Y, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube and Bi co-doped PbO<sub>2</sub> electrode[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1338-1346.
- [21] Martinez-Huitl C A, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3/4): 105-145.
- [22] Yao Y W, Zhao M M, Zhao C M, et al. Preparation and properties of PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes by pulse electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 453-459.
- [23] Dai Q Z, Xia Y J, Chen J M. Mechanism of enhanced electrochemical degradation of highly concentrated aspirin wastewater using a rare earth La-Y co-doped PbO<sub>2</sub> electrode[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 871-881.
- [24] Niu J, Lin H, Xu J, et al. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce doped modified porous nanocrystalline PbO<sub>2</sub> film electrode[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10191-10198.
- [25] Duan X, Ma F, Yuan Z, et al. Lauryl benzene sulfonic acid sodium carbon nanotube-modified PbO<sub>2</sub> electrode for the degradation of 4-chlorophenol[J]. Electrochimica Acta, 2012, 76(8): 333-343.
- [26] Casellato U, Cattarin S, Musiani M. Preparation of porous PbO<sub>2</sub> electrodes by electrochemical deposition of composites [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(27): 3991-3998.
- [27] Liu Y, Liu H, Ma J, et al. Investigation on electrochemical properties of cerium doped lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1352-1360.
- [28] Zhou D L, Gao L J. Effect of electrochemical preparation methods on structure and properties of PbO<sub>2</sub> anodic layer [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2060-2064.
- [29] Liu H T, Zhang X H, Zhou Y B, et al. The anodic films on lead alloys containing rare-earth elements as positive grids in lead acid battery[J]. Materials Letters, 2003, 57 (29): 4597-4600.
- [30] Liu Y, Liu H L. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO<sub>2</sub> anodes[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(16): 5077-5083.
- [31] Kong J, Shi S, Kong L, et al. Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2048-2054.
- [32] Chen T, Huang H, Ma H Y, et al. Effects of surface morphology of nano-structured PbO<sub>2</sub> thin films on their electrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 79-85.

## Preparations and Characterizations of Ti/PbO<sub>2</sub> Electrodes Modified with Rare Earth of Praseodymium and PVP in Electrochemical Degradation of Organics

XU Mai, WANG Feng-wu\*, LIANG Xian, WEI Yi-jun, FANG Wen-yan,  
ZHU Chuan-gao, HUN Yun-hu

(School of Chemistry and Material Engineering; Huainan Normal University; Huainan,  
232038, Anhui, P. R. China.)

**Abstract:** The titanium (Ti) based lead oxide (PbO<sub>2</sub>) electrodes doped with praseodymium oxide (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and polyvinylpyrrolidone (PVP) were prepared by electrodeposition. The surface morphologies and structures of the as-prepared thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) technique, respectively. The results showed that the denser and more uniform coatings with smaller particles and larger surfaces were obtained by doping, which modified the micro-structure of the Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrode. Cyclic voltammetry (CV) was also used to study the electrocatalytic activity of electrodes and higher oxidation capacity was obtained with the Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrode. The accelerated life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrode was considerably longer than that of undoped anode. Compared with conventional Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes, the Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> electrodes exhibited higher decolorization rate and removal rate of COD, reaching 99% and 87.9%, respectively, after the electrolysis time of 120 min during the process of degrading simulative dyeing waste water of methylene blue. The good electrocatalytic performance of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVP-PbO<sub>2</sub> makes it a promising anode for treatment of organic pollutants in aqueous solutions.

**Key words:** lead dioxide; co-doping; electrode; rare earth; degradation