

Ti/CeO₂-F-PbO₂ 电极制备及其在有机物降解中的应用

王勋华, 张铁明, 童少平*, 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 在钛板上制备了氧化铈掺杂的含氟二氧化铅电极(Ti/CeO₂-F-PbO₂, 电沉积法)。SEM 和 XRD 分析显示 CeO₂ 颗粒能均匀地嵌入二氧化铅镀层中。电化学测试表明, 掺杂 CeO₂ 提高了二氧化铅的析氧电位(Ti/CeO₂-F-PbO₂ 为 1.83 V_{vs.} SCE, Ti/F-PbO₂ 为 1.78 V_{vs.} SCE)。对氯苯酚降解结果表明, Ti/CeO₂-F-PbO₂ 电极有较高的 COD 去除率和电流效率。

关键词: 二氧化铅; 掺杂; CeO₂; 降解; 对氯苯酚

中图分类号: TB331; X703

文献标识码: A

电化学氧化法作为治污技术已经得到广泛重视, 该技术的关键问题是高性能阳极材料^[1-3]。相对传统阳极(如 Pt^[4]、石墨^[5]), 金属氧化物电极(如 RuO₂^[6]、SnO₂^[7]、PbO₂^[8]) 有良好的稳定性和较高的电催化活性, 且价格较低。Cao^[9]等制备了掺杂的二氧化铅电极(电沉积法), 表现出更高的电催化活性及寿命。Yang^[10]等制备了 Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ 电极, 与其他改性 PbO₂ 电极相比, 有更高的析氧电位。Song^[11]等在不锈钢基体上制备了 Ce³⁺ 掺杂的 PbO₂ 电极, 优点是使用寿命长, 且对抗生素废水的色度和 COD 有很好的去除率。由此可见, 掺杂适量的氟离子或稀土元素可改善电极的电催化活性, 延长电极寿命, 研究意义较高。

本文在钛板上制备了氧化铈掺杂的含氟二氧化铅电极(Ti/CeO₂-F-PbO₂, 电沉积法), 使用 SEM 和 XRD 观察、表征样品的形貌与结构, 研究了掺杂 CeO₂ 前、后二氧化铅电极对对氯苯酚(4-CP) 的电氧化降解性能。

1 实验部分

1.1 电极

1) 钛板预处理

将金属钛板(50 mm × 10 mm × 1.0 mm) 用 320 目砂纸打磨, 水冲洗后置于 40% 的 NaOH 溶液, 水浴加热(90 ℃) 20 min, 取出, 经水冲净后置于 1: 1 HCl 溶液, 再水浴加热(90 ℃) 1 h 后得灰色、无光泽钛板。

2) 中间层

将 10 g SnCl₄ · 5H₂O、1.6 g Sb₂O₃ 和 6.5 mL 浓 HCl 溶于 50 mL 异丙醇, 然后均匀涂覆于钛板表面, 置于干燥箱中 130 ℃ 烘干 10 min, 再于马福炉中 500 ℃ 热处理 10 min。涂覆过程反复多次, 最后煅烧 1 h。

3) 表面 PbO₂ 活性层

A. 以大面积铅板做阴极, 处理钛板作为阳极, 镀液组成: Pb(NO₃)₂: 250.0 ~ 280.0 g · L⁻¹, HNO₃: 5.0 ~ 7.0 g · L⁻¹ (pH = 1.0 ~ 2.0), HF: 2.0 g · L⁻¹, CeO₂: 1.0 g · L⁻¹, 少量聚四氟乙烯表面活性剂。在电流密度 80 mA · cm⁻² 下, 电镀 2 h, 即得 Ti/CeO₂-F-PbO₂ 电极。

B. 镀液组成: Pb(NO₃)₂: 250.0 ~ 280.0 g · L⁻¹, HNO₃: 5.0 ~ 7.0 g · L⁻¹ (pH = 1.0 ~ 2.0), HF: 2.0 g · L⁻¹, 少量聚四氟乙烯表面活性剂, 电沉积过程阴、阳极电流密度、电解时间同上, 得 Ti-F/PbO₂ 电极。

收稿日期: 2009-05-11, 修订日期: 2009-12-01 * 通讯作者, Tel: (86-571) 88320960, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

国家自然科学基金(20406019, 20876151), 教育部博士总专项基金(SRFDP-20070337001) 资助

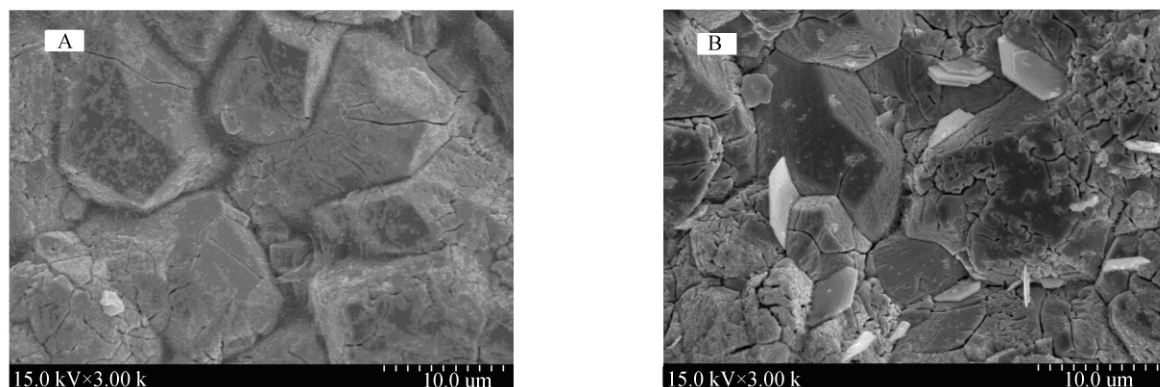


图1 Ti/F-PbO₂ (A) 和 Ti/CeO₂-F-PbO₂ (B) 电极的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the Ti/F-PbO₂ (A) and Ti/CeO₂-F-PbO₂ (B) electrodes

1.2 表征及测试

使用 HITACHI S-570 电子扫描显微镜观察样品形貌,扫描电压 15 kV. D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)测试样品 XRD 谱图,工作电压 40 kV,管电流 300 mA,连续扫描方式采样,扫描速率为 5°/min 2θ 范围 15°~90°.

三电极体系:工作电极即上述所制备电极,对电极为大面积光亮铂片,参比电极为标准饱和甘汞电极(SCE).电化学性能测试使用电化学工作站(CHI660C 型、上海辰华).

1.3 电氧化降解

1) 降解装置

模拟废水 1 mmol·L⁻¹ 4-CP 水溶液,支持电解质为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄. 以工作电极二氧化铅电极、铂片对电极组成电氧化反应器(自制)进行降解试验(恒电流 100 mA·cm⁻²、20 °C、电解液 50 mL),经一定时间取样分析.

2) 分析估算

化学耗氧量(重铬酸钾法测定^[12]):

$$\text{COD}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0} \quad (1)$$

式中: C , 硫酸亚铁铵标准滴定液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), V_1 , 空白实验消耗的硫酸亚铁铵滴定液体积(mL), V_2 , 试样测定所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积(mL), V_0 , 取样体积(mL).

瞬时电流效率(ICE)^[12]:

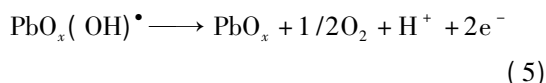
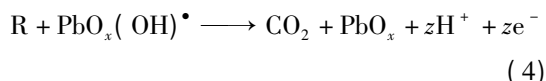
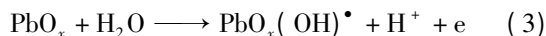
$$\text{ICE} = \frac{[\text{COD}]_t - [\text{COD}]_{t+\Delta t}}{8 \cdot I \cdot \Delta t} F \cdot V \quad (2)$$

式中: $[\text{COD}]_0$, 初始化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{COD}]_t$, t 时刻化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$),

$[\text{COD}]_{t+\Delta t}$, $t + \Delta t$ 时化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), I , 电解电流(A), V , 电解液体积(L), F , 法拉第常数, $96487 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.4 析氧与降解

二氧化铅电极对有机物的电氧化降解机理可简单表达如下:



如上, PbO_x 表示电极的活性位, 水在该活性位上被氧化分解为高活性的羟基自由基($\text{OH})^\bullet$. 式(4)和(5)平行竞争, 式(4)为有机物降解(主)反应, 式(5)是析氧(副)反应. 若某种阳极材料能有效抑制析氧(副)反应, 那么体系将有更多的羟基自由基参与有机物的降解反应, 从而提高有机物的去除率及电流效率.

2 结果与讨论

2.1 Ti/CeO₂-F-PbO₂ 微观表征

图1示出 Ti/F-PbO₂ (A) 和 Ti/CeO₂-F-PbO₂ (B) 的 SEM 照片. 从图看出, Ti/F-PbO₂ 呈现典型的金字塔形状, 晶粒的平均粒径为 10 μm, 这与 Kong^[13]等的结果一致. 掺杂 CeO₂ 阻碍了 PbO₂ 晶粒的连续生长, 许多片状 CeO₂ 颗粒嵌于镀层中, 使 PbO₂ 晶粒细化, 增加了表面粗糙度和比表面. Musiania^[14]等在制备 RuO₂ 掺杂 PbO₂ 电极时也有类似现象.

图2为掺杂 CeO₂ 前、后电极的 XRD 谱图. 从

图看出,与 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 相比,掺杂后 $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 出现 CeO_2 衍射峰,证实了 CeO_2 颗粒的掺入. 两种电极的主要晶相均为 β 型的二氧化铅,但 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 晶面主要以 $\beta 101$ 面为主,这与 Abaci^[15] 报导一致. 而 $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 晶面主要以 $\beta 110$ 面为主,同时也包含了 α 型的二氧化铅($\alpha 111$). 这可能是由于 CeO_2 的添加改变了镀层表面 pH 值进而改变其晶相结构所致. Kong^[13] 等也发现相似的结果. 可以确定, CeO_2 的掺杂改变了镀层表面结构,影响了二氧化铅的晶面取向.

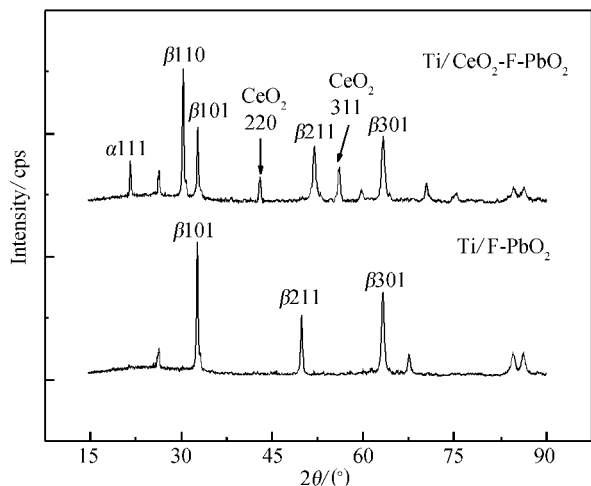


图2 $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 和 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of the $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ and $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$

2.2 析氧反应

图3为掺杂 PbO_2 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线. 从图可见, $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 电极的析氧电位更高, 达到 1.83 V (vs. SCE) , 减缓了析氧(副)反应, 从而提高有机物电氧化降解的电流效率.

2.3 对氯苯酚电氧化降解

图4为 $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 和 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 电极在电氧化 4-CP 溶液过程中的 COD 去除率. 显然, CeO_2 的掺杂明显地提高了二氧化铅电极对体系 COD 的去除率. 电解 240 min 后, $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 电极的 COD 之去除率达 90.11%, 而 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 电极仅为 53.66%. 在电氧化降解芳环类化合物过程中, 相关的 COD 去除率主要取决于有机物开环反应及中间产物(如马来酸^[4,16]等)氧化反应的速

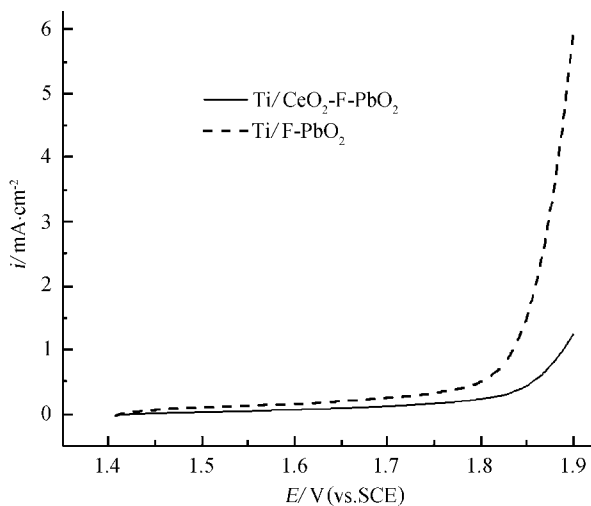


图3 $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 电极和 $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中析氧极化曲线

扫速: $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 温度 20°C

Fig. 3 Oxygen evolution polarization curves of the $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ and $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

scan rate: $5.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 20°C

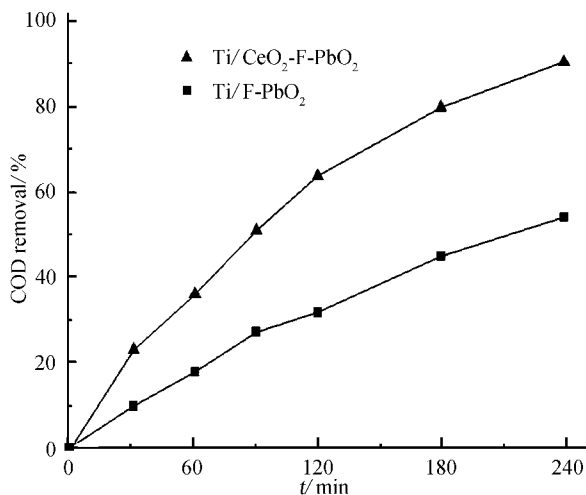


图4 电氧化对氯苯酚降解过程 COD 去除率~时间曲线

Fig. 4 Plots of COD removal rate vs. t during electrooxidation of 4-CP

率. $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ 阳极体系有更多的羟基自由基参与有机物降解反应, 更高的析氧电位意味上述式(5)反应需要更高的活化能, 使得竞争反应式(4)的反应速率相对增大, 有机物降解速率加快.

4-CP 及中间产物的降解主要以羟基自由基的氧化反应为主^[4,17]. 体系瞬时 COD 的去除率与溶液的瞬时 COD 浓度和电极表面活性自由基的浓度

成正比. 羟基自由基的反应活性极高, 稳态条件下可近似 $(\text{OH})^\bullet$ 为常数, 因此根据表观反应速率常数, 即可定性判断体系羟基自由基的产生率. 对应的 COD 去除的动力学方程表示为:

$$\frac{d[\text{COD}]_t}{dt} = k_{\text{app}} [\text{COD}]_t \quad (6)$$

积分得:

$$-\ln \frac{[\text{COD}]_t}{[\text{COD}]_0} = k_{\text{app}} t \quad (7)$$

图5给出由式(7)拟合 $\ln [\text{COD}]_t / [\text{COD}]_0 \sim t$ 直线关系, 二电极斜率 k_{app} 分别为 $4.15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Ti/CeO₂-F-PbO₂) 和 $1.39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Ti/F-PbO₂). 可见掺杂电极的表观动力学常数有所增大, 说明该电极有更强的电催化降解能力.

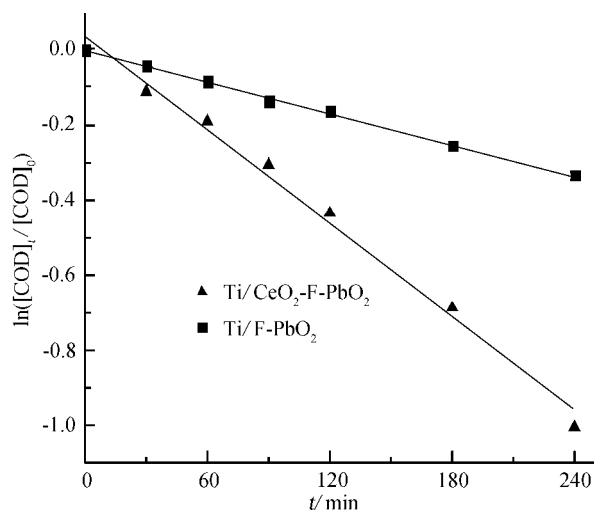


图5 对氯苯酚降解过程 $\ln([\text{COD}]_t/[\text{COD}]_0) \sim t$ 曲线
Fig. 5 Plots of $\ln([\text{COD}]_t/[\text{COD}]_0)$ vs. t during electrooxidation of 4-CP

图6为 Ti/CeO₂-F-PbO₂ 和 Ti/F-PbO₂ 电极降解 4-CP 过程中瞬时电流效率随时间的变化曲线. 从图可见, 对 CeO₂ 掺杂后的电极, 其瞬时电流效率也有明显的提高.

3 结 论

于含氟二氧化铅电极掺杂 CeO₂ 改变了 PbO₂ 的微结构和晶面取向. 与 Ti/F-PbO₂ 相比, Ti/CeO₂-F-PbO₂ 晶粒细化, 表观面积增大, 析氧电位更高, 其于电氧化 4-CP 溶液的 COD 去除率和瞬时电流效率明显提高.

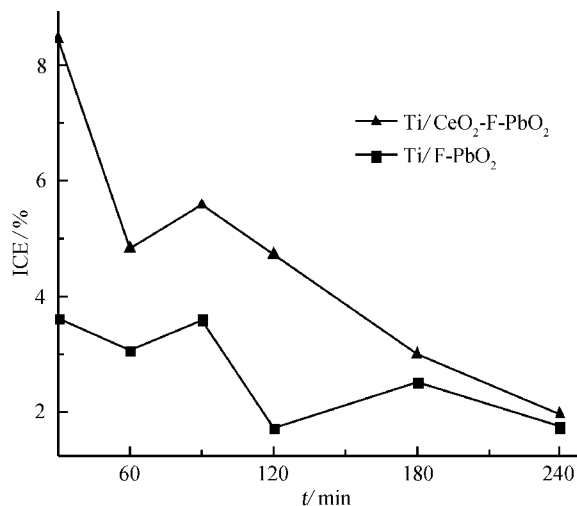


图6 对氯苯酚降解过程瞬时电流效率~时间曲线
Fig. 6 Plots of ICE vs. t during electrooxidation of 4-CP

参考文献(References):

- [1] Houk L L, Johnson S K, Feng J. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte [J]. J Appl electrochem, 1998, 28: 1167.
- [2] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1453.
- [3] Zhou Ming-hua(周明华), Dai Qi-zhou(戴启洲), Lei Le-cheng(雷乐成), et al. Electrochemical oxidation for the degradation of organic pollutants on a novel PbO₂ anode [J]. Acta Physico-chemica Sinica(物理化学学报), 2004, 20(8): 871.
- [4] Comminellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment [J]. J Appl Electrochem, 1991, 21: 703.
- [5] Awad Y M, Abuzaid N S. Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes [J]. Sep Sci Technol, 1999, 34: 699.
- [6] 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 Res, 2005, 39: 1972.
- [7] Lozano B C, Comminellis C h, Battisti A D. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 970.
- [8] Qi Hong-lan(漆红兰), Zhang Cheng-xiao(张成孝). Pre-oxidative amperometric glucose biosensor incorporated with carbon nanotube and PbO₂ [J]. Electrochemistry

- (电化学) 2006 ,12(3) : 319.
- [9] Cao J L ,Zhao H Y ,Cao F H ,et al. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO_2 anodes [J]. *Electrochim Acta* 2009 ,54: 2595.
- [10] Yang X P ,Zou R Y ,Huo F ,et al. Preparation and characterization of $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. *J Hazard Mater* 2009 ,164: 367.
- [11] Song Y H ,Wei G ,Xiong R C. Structure and properties of $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ anodes on stainless steel [J]. *Electrochim Acta* 2007 ,52: 7022.
- [12] Tong S P ,Ma C A ,Feng H. A novel PbO_2 electrode preparation and its application in organic degradation [J]. *Electrochim Acta* 2008 ,53: 3002.
- [13] Kong J T ,Shi S Y ,Kong L C ,et al. Preparation and characterization of PbO_2 electrodes doped with different rare earth oxides [J]. *Electrochim Acta* 2007 ,53: 2048.
- [14] Musiania M ,Furlanetto F ,Bertoncello R. Electrodeposited $\text{PbO}_2 + \text{RuO}_2$: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution [J]. *J Electroanal Chem* ,1999 ,465: 160.
- [15] Abaci S ,Pekmez K ,Hokelek T ,et al. Investigation of some parameters influencing electro crystallisation of PbO_2 [J]. *J Power Sources* 2000 ,88: 232.
- [16] Zhang Xinsheng (张新胜) ,Ding ping (丁平) ,Dai Yingchun (戴迎春) ,et al. Kinetic study of electrooxidation of benzene [J]. *Electrochemistry (电化学)* , 1999 ,5(1) : 106.
- [17] Rajkumar D ,Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater [J]. *J Hazard Mater* ,2004 , 113: 123.

Preparation and Application of $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ Electrode in Electrochemical Degradation of Organics

WANG Xun-hua ,ZHANG Tie-ming ,TONG Shao-ping* ,MA Chun-an

(College of Chemical Engineering and Materials Science ,State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology ,Zhejiang University of Technology ,Hangzhou 310032 ,China)

Abstract: The CeO_2 -modified PbO_2 on Ti plate ($\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$) was prepared by electrodeposition. The SEM and XRD analyses indicated that the CeO_2 particle could be beuniformly co-deposited in the film of PbO_2 . The results of electrochemical test showed that the $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ anode had higher potential (1.83 V. vs. SCE) for oxygen evolution (OE) than the $\text{Ti}/\text{F-PbO}_2$ anode (1.78 V ,vs. SCE) . The degradation of 4-chlorophenol was carried out to test electrocatalytic performance of this novel electrode ,which indicated that $\text{Ti}/\text{CeO}_2\text{-F-PbO}_2$ anode had high COD removal rate and instantaneous current efficiencies (ICE) .

Key words: PbO_2 ; doped; CeO_2 ; degradation; 4-chlorophenol