

阳极电沉积 Ti/MnO₂ 电极及其苯酚降解的电催化性能

陈野*, 赵文丽, 温青

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 应用阳极电沉积法制备钛基二氧化锰(Ti/MnO₂)电极. 采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及能谱(EDS)表征电极结构、形貌. 据 $V \sim \log i$ 曲线及苯酚降解实验优化电极制备工艺参数:在电流密度 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 Mn^{2+} 离子浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及温度 70°C 条件下阳极电沉积Ti/MnO₂电极. 以苯酚为目标有机物,评价该电极电催化氧化性能,降解7 h降解效率达49.6%.

关键词: 二氧化锰;电沉积;电催化氧化;苯酚

中图分类号: TQ153.6

文献标识码: A

应用电化学技术处理难降解有机污染物早已受到关注^[1-2]. 电化学水处理技术可使污染物在电极上发生电化学反应,其操作简便、降解效率高、无二次污染^[3-4]. 高催化性能阳极(Ti/SnO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₃、Ti/PbO₂、Ti/RuO₂及Ti/IrO₂)是当前研究的热点^[5-7]. 此外,锰族过渡金属,具有特殊的 $d(3d^5 4s^2)$ 电子结构,其氧化物多为非平衡相,有较多的晶格缺陷,而缺陷处原子处于高能量态,化学活性高,因此MnO₂是目前公认的电化学活性最好的电极材料之一. 电极材料与制备直接影响电极结构,对电极电催化性能与稳定性至关重要. 金属氧化物的制备有多种方法,如:热分解法,溶胶-凝胶法,电沉积法,固、气相沉积法及有机酸辅助法等^[8-14]. 电沉积金属氧化物条件温和,且与表面具有较强的结合力,其颗粒均匀,细小致密,电极的形貌与厚度可由实验条件调节. 本文应用阳极电沉积法制备钛基二氧化锰电极,并以苯酚为目标有机物研究了该电极的电催化氧化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锰、苯酚、无水硫酸钠、氢氧化钠、草酸,均为分析纯. CHI760C 电化学工作站(上海辰华),

Agilent8453 紫外-可见分光光度计, HYI791-10S 单路直流稳压电源. D/Max2500 型 X 射线衍射仪(日本岛津), Cu 靶 K 线、管电压 40 kV、管电流 150 mA; JSM-6480 型扫描电子显微镜(日本电子公司),加速电压 20 kV.

1.2 电极

钛板(厚度 0.5 mm)用水砂纸打磨后经 NaOH 和草酸处理,浸入无水乙醇待用. 以 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,钛板为工作电极, Pt 为辅助电极,在控制电流密度、 Mn^{2+} 浓度及温度条件下,阳极电沉积制得 MnO₂ 电极.

1.3 电化学 $V \sim \log i$ 测试

三电极体系:研究电极 Ti/MnO₂, 铂辅助电极,饱和甘汞为参比电极. 测定 Ti/MnO₂ 电极 $V \sim \log i$ 曲线,扫速 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.4 苯酚降解

在苯酚(目标物 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中,以 Ti/MnO₂ 作阳极、铂为阴极,恒电位降解苯酚. 于不同时间段取样,由标准 4-氨基安替比林直接光度法测定苯酚浓度.

2 结果与讨论

2.1 电极结构与形貌

1) XRD 谱图

图 1 是在 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Mn}^{2+}$ 离子浓度、 $4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的 Ti/MnO_2 电极的 XRD 谱图. 图中在 26.32° 、 33.60° 、 38.12° 、 51.48° 、和 62.92° 处呈现明显的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的特征峰, 34.8° 、 40.04° 、 52.72° 、 70.40° 、 76.00° 及 77.24° 处有金属 Ti 的特征峰, 这可能是钛基底裸露导致.

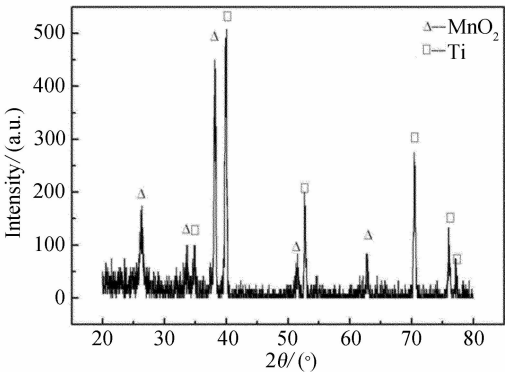


图 1 Ti/MnO_2 电极的 XRD 谱图
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of the Ti/MnO_2 electrode

2) Ti 基底及 Ti/MnO_2 电极表面形貌

图 2a 给出预处理钛基底表面的 SEM 照片. 可看出, 预处理后钛基底表面粗糙度增大, 产生许多分布均匀的蜂窝状空隙 ($\phi 1\mu\text{m}$), 这种结构有助于增强钛基底与表面沉积物的结合力. 而在钛基/二氧化锰电极上 (图 2b), 二氧化锰镀层均匀、致密地覆盖于钛基底上, 使 Ti 不易被氧化, 避免高阻 TiO_2 膜的形成.

3) EDS 分析

图 3 及表 1 示出 Ti/MnO_2 电极表面的元素组

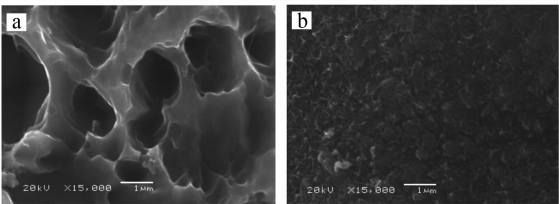


图 2 预处理钛基底 (a) 与阳极电沉积 MnO_2 电极表面 (b) 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the titanium matrix for pretreatment (a) and electrodeposition MnO_2 electrode (b)

成, 显示 Ti 元素占 1.85%, 说明钛基底有裸露. 另有 11.86% 的 C 元素, 这可能是由于电沉积温度较高, 致使醋酸根离子氧化, 并在基底上生成了 C. 可以看出 O、Mn 元素含量较多, 这是电极的主要组分.

表 1 Ti/MnO_2 电极表面元素组成
Tab. 1 The surface elemental compositions of the Ti/MnO_2 electrode

Elements	Mass/%	Atomic number/%
C K	11.86	20.55
O K	49.84	64.84
Ti K	1.85	0.80
Mn K	36.46	13.81

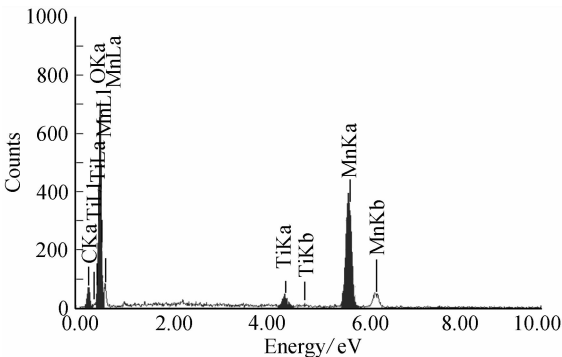


图 3 Ti/MnO_2 电极的 EDS 图谱
Fig. 3 The EDS spectrum of Ti/MnO_2 electrode

2.2 电化学测试

图 4 分别示出在不同电流密度 (固定 $0.3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Mn}^{2+}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、沉积时间 30 min) 下 (a), 不同 Mn^{2+} 浓度 ($4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、沉积时间 30 min) 下 (b) 和不同温度 ($0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、沉积时间 30 min) 下 (c) 电沉积的 Ti/MnO_2 在苯酚和硫酸钠溶液中测定的 $V \sim \log i$ 曲线. 从图看出, 若选取 1.0 V 电位为体系的稳定电位, 则当电流密度为 $5\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a)、 Mn^{2+} 浓度为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) 和温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) 时, 对应的电极交换电流密度的对数值依次为 -2.073 、 -1.873 及 -1.873 , 其值均较大. 若选取以上条件制备 Ti/MnO_2 电极, 当对苯酚降解具有较好的电催化氧化性能.

2.3 苯酚降解特性

图 5 示出使用在不同电流密度 (a)、 Mn^{2+} 浓度 (b) 和温度 (c) 条件下电沉积的 Ti/MnO_2 电极降解

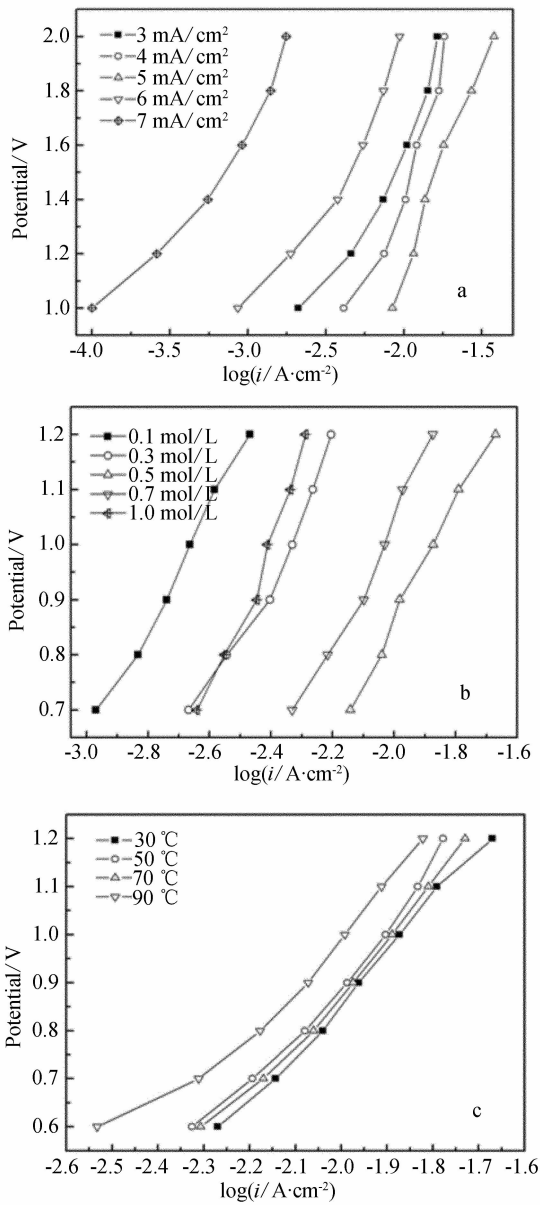


图 4 不同电流密度(a)、Mn²⁺浓度(b)和温度(c)下电沉积 Ti/MnO₂ 电极在苯酚和硫酸钠溶液中的 $V \sim \log i$ 曲线

Fig. 4 Polarization curves of Ti/MnO₂ electrode in phenol and Na₂SO₄ solutions at different current densities (a), Mn²⁺ concentrations (b) and temperatures (c)

苯酚的降解效率. 根据图 5 优化,图 6 给出以在 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 、 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,电沉积的 Ti/MnO₂ 电极降解苯酚,降解效率随时间变化. 可见,降解 7 h,降解效率达 49.6% (图 6). 实验发现,在苯酚降解过程中,溶液颜色逐渐加深至茶褐色. 以上反应可认为是苯酚在阳极上通过直接失电子或转移氧原子而被氧化,并在电极表面形成中间产物苯醌或酚类高聚物^[5]:

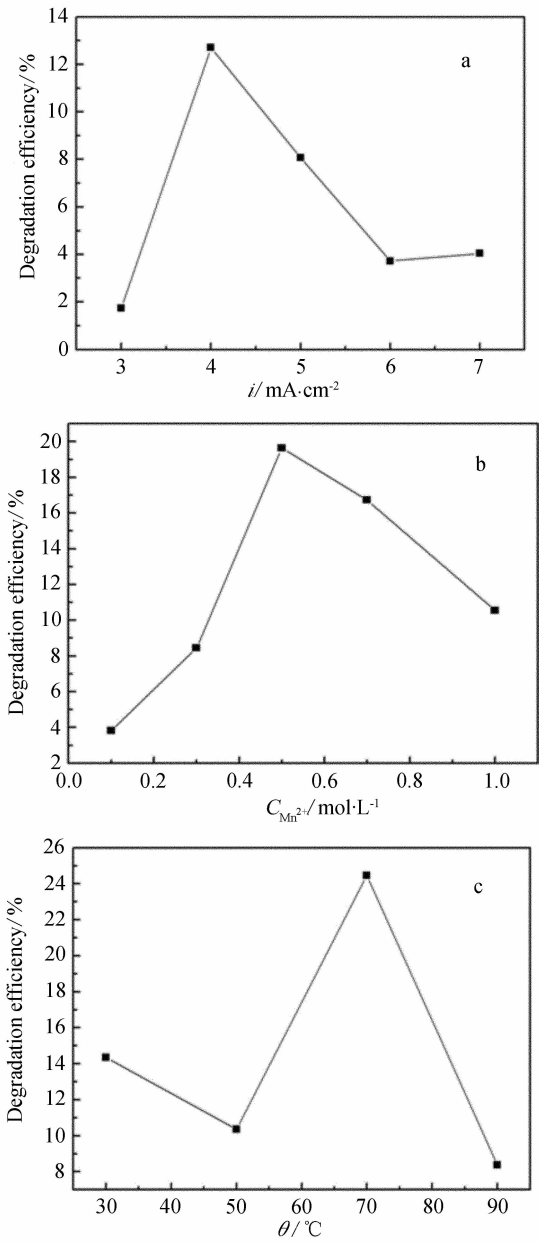
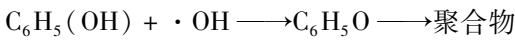


图 5 不同电流密度(a) Mn²⁺浓度(b)和温度(c)下电沉积的 Ti/MnO₂ 电极的苯酚降解效率

Fig. 5 Degradation efficiency of the phenol using Ti/MnO₂ electrode electrodeposited by at different current densities (a), Mn²⁺ concentrations (b) and temperatures (c)



3 结 论

在 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ 和 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下电沉积的 Ti/MnO₂ 电极为 $\gamma\text{-MnO}_2$ 电极,使用该电极降解苯酚,降解 7 h 效率达 49.6%.

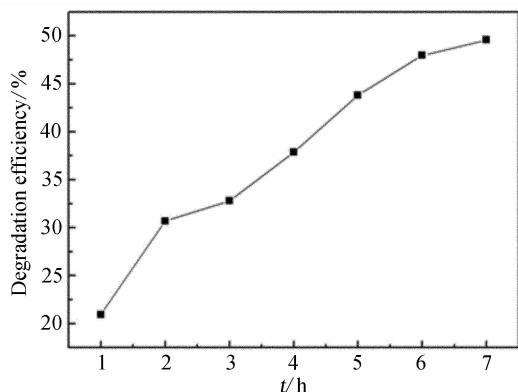


图 6 在 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ 、 70°C 条件下电沉积的 Ti/MnO_2 电极降解苯酚降解效率随时间变化曲线

Fig. 6 Degradation efficiency curves of the phenol using Ti/MnO_2 electrodeposited at $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-1}$, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ and 70°C

参考文献 (References):

- [1] Saracco G, Solarino L, Aigotti R, et al. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 46 (2/3): 373-380.
- [2] Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants[J]. *Water Research*, 2000, 34 (9): 2601-2605.
- [3] Wu X W (吴星五), Zhao G H (赵国华), Gao T Y (高廷耀). New technique of electrochemical water treatment-electrocatalytic oxidation of bio-refractory organism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2000, 20(S1): 80-83.
- [4] Chiang L C, Chang J E, Tseng S C. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 34(23): 123-130.
- [5] Wang W B (汪文兵), Long J M (龙晋明), Guo Z C (郭忠诚). Progress on the investigation of titanium anode coated with metal oxide[J]. *Plating & Finishing* (电镀与涂饰), 2006, 25(7): 46-48.
- [6] Wang Y Q (王雅琼), Tong H Y (童宏扬), Xu W L (许文林). Characteristics and electrochemical behaviors of $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode prepared by thermal decomposition[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2003, 18(5): 1033-1038.
- [7] Lee J, Varela H, Uhm S, et al. Electrodeposition of PbO_2 onto Au and Ti substrates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2000, 2(9): 646-652.
- [8] Izumiya K, Akiyama E, Habazaki H, et al. Anodically deposited manganese oxide and manganese-tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(21/22): 3303-3312.
- [9] Abdel Ghany N A, Kumagai N, Meguro S, et al. Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn-Mo-Fe oxides for seawater electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(1): 21-28.
- [10] Shinomiya T, Gupta V, Miura N. Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(21): 4412-4419.
- [11] Shi Y H (史艳华), Meng H M (孟惠民), Sun D B (孙冬柏), et al. The research of manganese oxide coating electrode by anode electrodeposit process[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment* (热处理技术与装备), 2008, 29(1): 39-40.
- [12] Wang Q (王倩), Tang Z Y (唐致远). Electrodeposition synthesis and electrochemical performance of MnO_2 thin film[J]. *Plating & Finishing* (电镀与精饰), 2009, 31(1): 1-4.
- [13] Wu M S, Lee J T, Wang Y Y, et al. Field emission from manganese oxide nanotubes synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(42): 16331-16333.
- [14] Chou S L, Cheng F Y, Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\gamma\text{-MnO}_2$ films[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 727-734.
- [15] Ding H Y (丁海洋), Feng Y J (冯玉杰), Lv J W (吕江维), et al. Detection of hydroxyl Radicals during electrolysis of Ti/SnO_2 electrode and analysis of the electrocatalytic mechanism[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (分析化学), 2007, 35(10): 1395-1399.

Anode Electrodeposition of Ti/MnO₂ Electrode and Electrocatalytic Oxidization Properties of Phenol Degradation

CHEN Ye^{*}, ZHAO Wen-li, WEN Qing

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: The Ti-base manganese dioxide (Ti/MnO₂) electrode was prepared by anodic electrodeposition technology. The structure morphology and element composition of the electrode were analyzed by XRD, SEM and EDS. The preparation process parameters of the electrode were studied in detail by the measurements of polarization curves and phenol degradation curves. The Ti/MnO₂ electrode was anodically electrodeposited at 4 mA · cm⁻², the Mn²⁺ ions concentration of 0.5 mol · L⁻¹ and 70 °C. The degradation efficiency of 49.6% for 7 h were achieved with the electrode using phenol as the goal organisms.

Key words: MnO₂; electrodeposition; electrocatalytic oxidization; phenol