

ATO/SiO₂ 电极制备及对氯苯酚电催化降解研究

柴张琳, 张瑞丰*, 肖通虎, 梁云霄

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以 SnCl₂/SbCl₃ 的乙二醇/乙腈混合溶液浸渍大孔 SiO₂ 为载体,经多次水解沉积、高温煅烧制备出大孔 ATO/SiO₂ 电极. SEM 和 XRD 分析表明,ATO(Sb-SnO₂) 纳米微粒均匀负载在 SiO₂ 薄层上,4 次水解沉积材料体积电阻率 10 Ω·cm,比表面积 77 m²·g⁻¹. 电化学测试表明,大孔 ATO/SiO₂ 电极在酸性条件下析氧电位 2.5 V,且对对氯苯酚的降解具有良好的电催化性能,而 Fe²⁺ 的添加又可显著提高羟基自由基的产生率,从而进一步增大该电极的电流效率.

关键词: 大孔二氧化硅; 纳米 ATO; 电催化降解; 对氯苯酚

中图分类号: X703; TB331

文献标识码: A

利用电催化作用产生超氧自由基 O₂⁻、过氧化氢、羟基自由基 OH[·] 等活性基团,可使有机物降解更彻底,该研究已引起人们的关注^[1-3]. Sb-SnO₂ (Antimony-doped Tin Oxide, ATO) 钛基底涂层具有优异的电催化降解有机物特性^[4-8],可减缓金属电极的损耗、惰性电极的失活、碳电极的结构变化,且有较高的析氧电位. 然而该电极涂层在电催化中易脱落、寿命短^[9]. 但如通过 Dy 或 La 等稀土元素掺杂就可增强涂层与钛基底的结合力^[10-11],在一定程度上改善电极稳定性. 然而,金属本身易氧化,氧化物与涂层键合力较弱,故涂层易脱落.

本文以新型大孔 SiO₂ 材料为载体^[12-13]、SnCl₂/SbCl₃ 乙二醇/乙腈混合液为前驱液,经多次水解沉积、高温煅烧,制成具有 3 层夹心结构的 ATO/SiO₂ 电极,并考察了该电极的对氯苯酚电催化降解性能及 Fe²⁺ 离子对电催化降解的影响.

1 实验

1.1 电极

1) SiO₂ 载体

将 16.0 g 环氧树脂、18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 混匀,加入 4.0 g 二乙烯三胺,70 °C 固化(3 h),得多孔聚合物模板. 将该模板 60 °C 干燥(2 h),浸泡于正硅酸四乙酯中(3 h). 之

后放于 NH₃·H₂O 气氛中(50 °C, 12 h),使正硅酸四乙酯充分水解,转化为 SiO₂,60 °C 干燥(2 h)后置于马弗炉煅烧,除去聚合物,即得到 SiO₂ 载体^[12-13].

2) ATO/SiO₂ 电极及导电测量

取 16.92 g SnCl₂·2H₂O(75.00 mmol)和 1.90 g SbCl₃(8.33 mmol)溶解于 24 g 乙二醇,再加入乙腈得前驱液(乙腈与 SnCl₂/SbCl₃ 溶液配比为 5:3, by volume). 将 SiO₂ 载体浸泡于前驱液,而后取出烘干(80 °C, 2 h),再密闭于 NH₃·H₂O 气氛水解(60 °C, 1 h). 初步水解样品室温搁置 1 h 后再放在 1 mol·L⁻¹氨水中浸泡 1 h. 二次水解样品用清水反复洗涤,除去氯离子,再于无水乙醇中浸泡 12 h,使孔道内部的水被乙醇置换,以减少干燥过程液体表面张力对大孔复合物的破坏. 待乙醇挥发后,将样品置于马弗炉煅烧(200 °C 下保持 30 min; 每分钟升温 5 °C 的速率,煅烧至 700 °C 并保持 30 min). 此时 2 价锡完全被氧化成 4 价锡,形成 Sb 掺杂 SnO₂.

导电性:样品(6 cm × 4 cm × 0.4 cm)两端涂上银质导电胶焊接铜线,测量其体积电阻.

1.2 电极的表征及测试

使用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察 ATO/SiO₂ 电极的形貌(样品喷银后,5 kV 加速

电压); Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪(XRD)测试样品晶相, Cu K α 辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), Ni 滤波片滤波, 电流 30 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$; 采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪(北京精微高博)测试样品比表面积(样品 $150\ ^\circ\text{C}$ 真空加热 4 h 去除表面吸附物, 77 K 检测), 由 BET 公式计算.

三电极体系: ATO/SiO₂ 工作电极, Pt 辅助电极, 饱和甘汞参比电极(SCE), CHI660B 电化学工作站检测 ATO/SiO₂ 电极极化曲线.

1.3 电催化降解

1) 实验装置

以 ATO/SiO₂ 作阳极($6\ \text{cm} \times 4\ \text{cm} \times 0.4\ \text{cm}$), Pt 片为阴极($6\ \text{cm} \times 4\ \text{cm} \times 0.1\ \text{cm}$), 两电极距离 2 cm, 电解液 $1\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对氯苯酚 + $0.5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 组成电解装置. 电极润湿后通电降解(恒流 1.0 A, $20\ ^\circ\text{C}$, 电解液 50 mL), 一定时间后取样分析.

2) 方法

化学耗氧量(重铬酸钾滴定法^[14]):

$$[\text{COD}] = \frac{C(V_{t_1} - V_{t_2}) \times 8000}{V_s} \quad (1)$$

式中: C 硫酸亚铁铵标准滴定液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), V_{t_1} 未通电($t = 0$) 试样溶液滴定硫酸亚铁铵的体积(即 $V_{t_1} = 0$) (mL), V_{t_2} 通电时试样溶液滴定硫酸亚铁铵的体积(mL), V_s 取样溶液体积(mL).

瞬时电流效率(ICE)^[14]:

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

式中: $[\text{COD}]_{t=0}$ 初始($t = 0$) 化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{COD}]_t$ 为 t 时刻化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{COD}]_{t+\Delta t}$ 为 $t + \Delta t$ 时刻化学需氧量($\text{gO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), I 电解电流(A), F 法拉第常数($96487\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), V 电解液体积(L).

2 结果与讨论

2.1 ATO/SiO₂ 电极结构表征

图 1 示出 ATO/SiO₂ 材料 SEM 照片. 从图看到, SiO₂ 层厚度约 40 nm, 随着 ATO 含量增加其微粒尺寸由 10 nm 增至 50 nm. ATO 含量为 41.4% (by mass, a) 和 66.5% (by mass, b) 时, 微粒致密, 形成了连续的薄膜, ATO 含量进一步增加, 微粒开

始团聚(c), 4 次水解沉积材料(d) 出现“鳞甲”状分布、纳米粒子紧贴着 SiO₂ 基底生长, 形成 ATO/SiO₂/ATO 三层夹心结构. 因微粒附着在三维大孔薄壁上, 团聚受到有效限制.

图 2 列出 ATO 含量分别为 41.1% (by mass, 下同)(a, 1 次沉积)、66.5% (b, 2 次沉积)、75.3% (c, 3 次沉积) 和 80.2% (d, 4 次沉积) 4 种样品的 XRD 图谱. 从图看出, 材料主衍射峰与四方金红石相 SnO₂ 的标准数据一致(卡号: 88-2348), 这表明掺杂锑并没有改变 SnO₂ 的晶体结构和晶体参数^[15]. 图谱上没有出现与 Sb 对应的氧化物物相, 但 XPS 数据却显示 Sb 元素的存在, 即 Sb 原子是以置换或填隙方式嵌入 SnO₂ 晶格^[8]. SiO₂ 载体是无定形的, 故不显示衍射峰, 只在 $2\theta = 23^\circ$ 左右呈现较弱的非晶衍射包, 且与四方金红石相 SnO₂ 的(101)峰重叠. 据 Scherrer 公式及图 2 中 3 个最强的布拉格衍射峰的半峰宽计算, 得出 ATO 的平均晶粒半径分别为 5.24 nm (1 次水解沉积), 6.13 nm (2 次水解沉积), 6.91 nm (3 次水解沉积) 和 8.69 nm (4 次水解沉积), 该晶粒半径与 SEM 照片观察结果(图 1)相符.

表 1 列出不同水解沉积次数的 ATO/SiO₂ 材料的 ATO 含量、比表面和体积电阻. 随着水解沉积次数增加, 材料导电性显著提高, 材料导电性与 ATO 微粒相互接触的紧密度有关, 还可能与晶粒

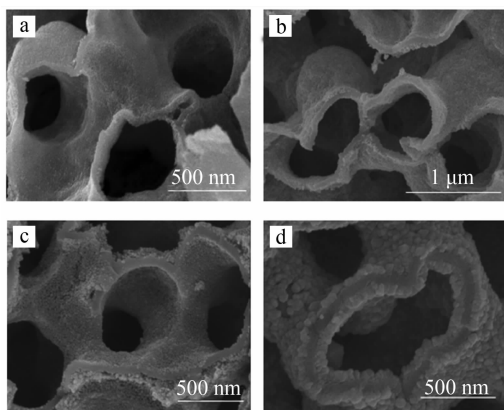


图 1 不同水解沉积次数下得到的大孔 ATO/SiO₂ 材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of ATO/SiO₂ macroporous materials with different times of hydrolysis deposition
a. ATO (41.1%)/SiO₂ (1 time); b. ATO (66.5%)/SiO₂ (2 times); c. ATO (75.3%)/SiO₂ (3 times); d. ATO (80.2%)/SiO₂ (4 times)

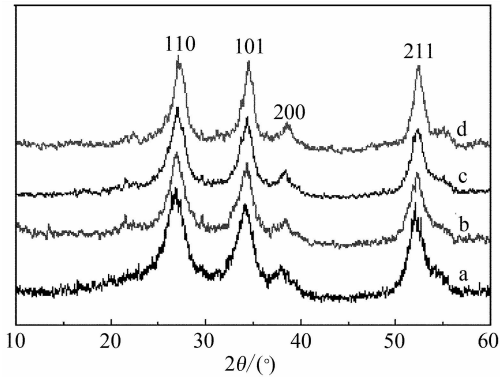


图 2 与图 1 对应的 4 种大孔 ATO/SiO₂ 材料的 XRD 图谱

Fig. 2 The corresponding XRD spectra of ATO/SiO₂ macroporous materials illustrated in Fig. 1

表 1 不同 ATO 含量的 ATO/SiO₂ 材料的性质

Tab.1 Properties of the ATO/SiO₂ composites with different ATO contents

Times of hydrolysis deposition	ATO content /%	Volume resistance /Ω · cm	Surface area /m ² · g ⁻¹
1	41.1	1000 ± 20	128 ± 6
2	66.5	200 ± 8	108 ± 4
3	75.3	70 ± 3	93 ± 3
4	80.2	10 ± 2	77 ± 2

尺寸有关. ATO 含量增加,材料比表面呈下降趋势,因而 ATO 微粒还与比表面积有关.致使 4 次水解沉积后,ATO/SiO₂ 材料的体积电阻率只有 10 Ω · cm,该材料导电性可以达到电氧化的需求.

2.2 析氧反应

图 3 为 ATO/SiO₂ 电极(室温)在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中的稳态极化曲线.由图可见,在 1.0 ~ 2.5 V 电位区间没有电流产生; > 2.5 V 时,电流明显增大,即发生析氧反应.此时,主要反应是析氧,倘若是在含有 Cl⁻ 的废水环境中,也可能发生析氯. ATO/SiO₂ 电极析氧电位较高,故可有效抑制析氧反应.在该电催化氧化体系中,能使更多的羟基自由基参与有机物降解反应,从而提高有机物电催化降解的电流效率.

2.3 对氯苯酚电催化降解

图 4 为不同 Fe²⁺ 浓度下 ATO/SiO₂ 电极电催化降解对氯苯酚耗氧量去除率 ~ 时间变化曲线.

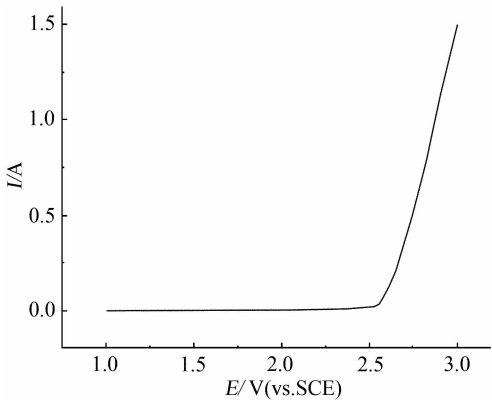


图 3 ATO/SiO₂ 电极在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的稳态极化曲线(20 °C)

Fig. 3 Steady-state polarization curves of the ATO/SiO₂ electrode in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution (20 °C)

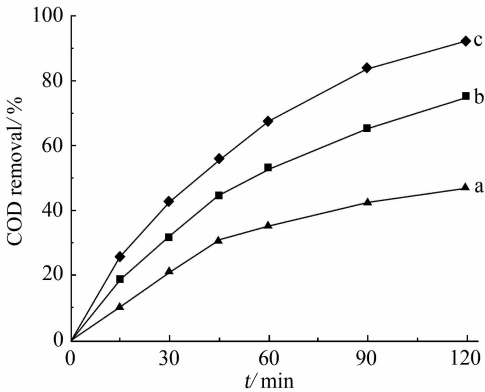


图 4 不同 Fe²⁺ 浓度下 ATO/SiO₂ 电极电催化降解对氯苯酚过程耗氧量(COD)去除率 ~ 时间曲线

Fig. 4 The COD removal rate vs. time plots during the electro-catalysis of 4-CP at ATO/SiO₂ electrodes under different Fe²⁺ concentrations
C_{Fe²⁺}: a. 0 mg · L⁻¹; b. 100 mg · L⁻¹; c. 200 mg · L⁻¹

如图,无 Fe²⁺ 时,经 120 min 电解,对氯苯酚耗氧量去除率已达 47.20%,这说明大孔 ATO/SiO₂ 电极具有较强的电催化降解能力;Fe²⁺ 浓度增加,对氯苯酚耗氧量去除率显著提高;200 mg · L⁻¹ Fe²⁺ 时,去除率高达 92.21%. 可想而知,此际对氯苯酚及其中间产物羟基自由基的氧化已成为主反应^[16-17],因此该体系的耗氧量去除率当取决于羟基自由基的生成.电解过程生成的 H₂O₂ 可与溶液中的 Fe²⁺ 反应,迅速生成具有超强氧化能力的 OH[·]^[18]. 但如溶液 Fe²⁺ 浓度超过一定限度时,过量的 Fe²⁺ 会与多余的 OH[·] 反应生成 Fe³⁺,从而抑制耗氧量去除率的再升高.

实验表明,体系瞬时耗氧量去除率($d[COD]_t/dt$)与溶液耗氧量($[COD]_t$)、电极表面活性自由基浓度成正比.而参照稳态近似法,可认为表观反应速率常数 k_{app} 可定性反映体系羟基自由基的产生率^[19].其动力学方程可表示为:

$$\frac{d[COD]_t}{dt} = k_{app}[COD]_t$$

(3)

积分可得

$$-\ln \frac{[COD]_t}{[COD]_0} = k_{app}[COD]_t$$

(4)

图5给出不同 Fe^{2+} 浓度ATO/SiO₂电极电催化降解对氯苯酚的 $\ln[COD]_t/[COD]_0 \sim t$ 变化,图中a,b,c 3条曲线所拟合求得的斜率 k_{app} 分别为 $5.33 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (无 Fe^{2+})、 $1.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Fe^{2+}$)和 $2.11 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} Fe^{2+}$).可见溶液中 Fe^{2+} 浓度增加,表观反应速率常数增大,因此既提高了羟基自由基的产生率,也增强了该体系对有机物降解的能力.

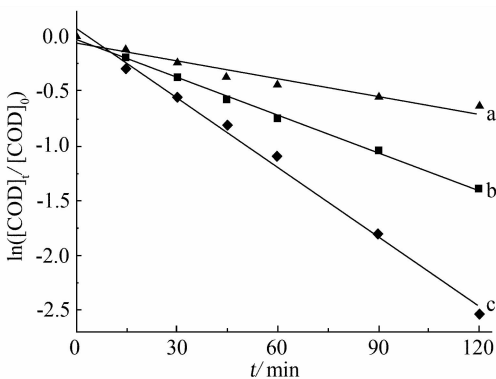


图5 不同 Fe^{2+} 浓度下ATO/SiO₂电极电催化降解对氯苯酚的 $\ln([COD]_t/[COD]_0) \sim t$ 时间曲线

Fig. 5 The $\ln([COD]_t/[COD]_0)$ vs. time plots during the electro-catalysis of 4-CP at ATO/SiO₂ electrode under different Fe^{2+} concentrations
 $C_{Fe^{2+}}$: a. $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b. $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c. $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图6给出不同 Fe^{2+} 浓度下,ATO/SiO₂电极对氯苯酚降解瞬时电流效率 \sim 时间曲线.由图可见,在电解过程中,ATO/SiO₂电极的瞬时电流效率不断下降,但 Fe^{2+} 浓度增加可显著提高ATO/SiO₂电极的瞬时电流效率.

3 结 论

使用 $\text{SnCl}_2/\text{SbCl}_3$ 混合液在大孔SiO₂载体上

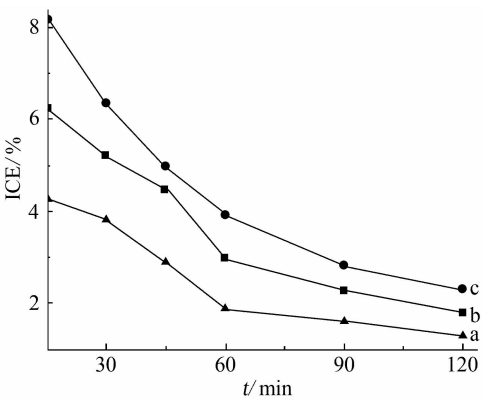


图6 不同 Fe^{2+} 浓度下ATO/SiO₂电极电催化降解对氯苯酚瞬时电流效率 \sim 时间曲线

Fig. 6 The ICE as a function of time during the electro-catalysis of 4-CP at ATO/SiO₂ electrodes under different Fe^{2+} concentrations
 $C_{Fe^{2+}}$: a. $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b. $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c. $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

经过多次水解沉积,能使产生的ATO(Sb-SnO_2)均匀附着,避免脱落.再经高温煅烧,ATO微粒会发生团聚与晶化,团聚过程受SiO₂大孔载体结构及其与ATO相互作用的制约,因而可利用水解沉积有效控制.4次水解沉积的材料,其体积电阻 $10 \Omega \cdot \text{cm}$,比表面 $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $Fe^{2+} 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时,ATO/SiO₂电极在对氯苯酚电催化体系中耗氧量去除率高达92.21%.

参考文献(References):

[1] Chiang L C, Chang J E, Tseng S C. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants [J]. Water Science and Technology, 1997, 36 (2/3): 123-130.

[2] Houk L L, Johnson S K, Feng J, et al. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28 (11): 1167-1177.

[3] Sarracco 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.

[4] Elangovan E, Ramesh K, Ramamurthi K. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO_2/Sb thin films as a function of substrate temperature [J]. Solid State Communications, 2004, 130 (8): 523-527.

- [5] Stucki S, Kotz R, Carcer B, et al. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(2): 99-104.
- [6] Hu Y, Hou S H. Preparation and characterization of Sb doped SnO₂ thin films from colloidal precursors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86(1): 21-25.
- [7] Fockedey E, Van Lierde A. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Research, 2002, 36(16): 4169-4175.
- [8] Cui Y H(崔玉虹), Feng Y J(冯玉杰), Liu J F(刘俊峰). Preparation and characterization on Sb doped Ti-base SnO₂ electrocatalytic electrodes [J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2005, 36(2): 234-237.
- [9] Kong D S(孔德生), Lv W H(吕文华), Feng Y Y(冯媛媛), et al. Advances and some problems in electrocatalysis of DSA electrodes [J]. Progress in Chemistry(化学进展), 2009, 21(6): 1108-1117.
- [10] Feng Y J(冯玉杰), Cui Y H(崔玉虹), Wang J J(王建军). Preparation and characterization of Dy doped Ti-base SnO₂/Sb electro-catalytic electrodes [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2005, 21(6): 837-841.
- [11] Li Shan-ping(李善评), Cao Han-lin(曹翰林), Hu Zhen(胡振). Preparation and performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes doped with rare earth La [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2008, 24(3): 369-374.
- [12] Zhang R F, Long N B, Zhang L L. Preparation of 3-dimensional SiO₂ structures via a templating method [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(24): 6677-6680.
- [13] Long N B(龙能兵), Zhang R F(张瑞丰). Preparation and photo-degradation of large-sized TiO₂/SiO₂ macroporous materials [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2009, 25(7): 1153-1158.
- [14] Tong S P, Ma C A, Feng H. A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(6): 3002-3006.
- [15] Zhang J R, Gao L. Antimony-doped tin oxide nanocrystallites prepared by a combustion process [J]. Materials Letters, 2004, 58(22/23): 2730-2734.
- [16] Comminellis C H, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(8): 703-709.
- [17] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1/3): 123-129.
- [18] Chen Z(陈震), Chen X(陈晓), Zheng X(郑曦), et al. Influence of pH and current concentration on electrochemical-generated hydroxyl radical for degradation and decolorization of dye wastewater [J]. Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2002, 15(3): 42-44.
- [19] Zhang T M(张铁明), Wang X H(王勋华), Zhao F M(赵峰鸣), et al. Preparation of La₂O₃ doped β -PbO₂ electrode and its application in electrochemical degradation of organic [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报), 2008, 59(S1): 64-69.

Preparation and Application of Macroporous ATO/SiO₂ Electrode in Electrochemical Degradation of 4-Chlorophenol

CHAI Zhang-lin, ZHANG Rui-feng^{*}, XIAO Tong-hu, LIANG Yun-xiao

(*Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China*)

Abstract: The amacroporous ATO/SiO₂ materials were prepared through mutiple steps of hydrolysis deposition in ethylene glycol and acetonitrile mixed solutions of SnCl₂/SbCl₃ and subsequent calcination at high temperature. The structures of the obtained materials were characterized by means of SEM and XRD. The results showed that the nano-ATO chemically deposited on the SiO₂ support underwent well-controlled aggregation and recrystallization to form a sandwich structure (ATO-SiO₂-ATO). Through four times loading of ATO the volume resistivity and the specific surface area reached 10 Ω · cm and 77 m² · g⁻¹, respectively. The oxygen evolution potential on electrochemical measurements showed that the macroporous ATO/SiO₂ anode was 2.5 V in acidic condition and exhibited the electro-catalysis ability in degradation of 4-chlorophenol. It was also found that Fe²⁺ can significantly improve the current efficiency of ATO/SiO₂ macroporous electrode in 4-chlorophenol solution by promoting the generation of OH radicals.

Key words: macroporous SiO₂; nano-ATO; electro-catalytic degradation; 4-chlorophenol