

不同掺杂元素的钛基 PbO_2 电极对苯酚电催化氧化性能的影响

刘晓蕾¹, 丹媛媛², 陆海彦¹, 林海波^{1, 3*}, 欧阳明丽¹, 袁传军¹

(1. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012; 2. 江苏科技大学生物与化学工程学院, 江苏 镇江 212003;

3. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 本文在 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 氧化物为中间层的钛基体上, 采用电沉积法制备了无掺杂的 Ti/PbO_2 、掺杂 F 的 $\text{Ti/PbO}_2(\text{Ti/PbO}_2+\text{F})$ 和掺杂 Co_3O_4 纳米粒子的 Ti/PbO_2 电极 ($\text{Ti/PbO}_2+\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$)。用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析和观察了电极材料的组成、结构和形貌, 并通过电化学方法研究了这三种电极对苯酚的电催化氧化性能。结果表明, $\text{Ti/PbO}_2+\text{F}$ 电极的析氧电位较 Ti/PbO_2 电极的发生明显正移, 但其苯酚的氧化峰和析氧峰并不能分开; 而 $\text{Ti/PbO}_2+\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极虽然其析氧电位负移, 但对苯酚的氧化峰出现在析氧峰之前。这一结果表明, 体系存在着某种反应特别快的瞬态中间体, 即在水分子被解离之前已与苯酚发生了反应, 从而更有利于苯酚的转化和降解。

关键词: PbO_2 ; 电极; 掺杂; 电催化氧化; 苯酚

中图分类号: O646

文献标识码: A

电化学氧化法处理难生物降解的有机污染物是当前工业废水污染控制技术的重要研究方向, 其当前面临的主要问题是寻找价格低廉、制备简单、低毒性、高稳定性和高活性的阳极材料^[1-2]。

在众多的阳极材料中, 钛基 PbO_2 电极 (Ti/PbO_2) 在水溶液中具有析氧电位高、氧化能力强、导电性好、制备方法简单、成本低廉、稳定性较好等特点, 已在工业电解生产中得到了广泛应用^[3-4]。 Ti/PbO_2 电极对工业废水中难降解的有机物有很好的电催化氧化降解能力, 尤其对苯酚等芳香族物质具有很强的氧化分解能力^[5-6]。然而, Ti/PbO_2 电极存在易钝化和选择性不好等不足^[7]。

改进 Ti/PbO_2 电极性能的途径之一是将某些外部元素掺入 Ti/PbO_2 电极催化层中^[8], 掺杂可改善电极电催化活性层的微观结构、提高 PbO_2 固有的电催化活性、延长使用寿命等。这些掺杂元素有金属离子 (Co^{2+} 、 Mn^{2+})、非金属离子 (F^- 、 As^{3+})、金属氧化物颗粒 (Co_3O_4 、 Al_2O_3 、 TiO_2) 等形式^[9-12]。由于元素间协同效应, 外部引入的元素对 Ti/PbO_2 电极的催化活性有很大影响。例如, F^- 非金属离子引入至

PbO_2 催化层中, 使 PbO_2 电极的阳极氧气析出电位明显提高^[8,12]; 掺杂 Co_3O_4 纳米粒子的 Ti/PbO_2 电极 ($\text{Ti/PbO}_2+\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$) 对氧析出反应有更高的催化活性^[13]。因此, 研究掺杂元素对于 Ti/PbO_2 电极电催化性能的影响, 特别是对于电有机合成以及有机污染物的降解和消除具有理论意义和应用价值。

“基体/中间层/电催化涂层”几乎是目前所有 Ti/PbO_2 类电极所采用最适宜的结构模式, 中间层多应用 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 氧化物^[14-15], 它可以提高 PbO_2 涂层和基体的结合力、减小界面电阻和内应力、防止在基体上形成不导电的钝化层。本文在 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 氧化物为中间层的钛基体上, 采用电沉积法制备了无掺杂的 Ti/PbO_2 、掺杂 F 的 $\text{Ti/PbO}_2(\text{Ti/PbO}_2+\text{F})$ 和掺杂 Co_3O_4 纳米粒子的 Ti/PbO_2 电极 ($\text{Ti/PbO}_2+\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$), 以苯酚为目标有机物, 研究了 F、Co 掺杂的 Ti/PbO_2 电极对水中苯酚的电催化氧化性能。

1 实验

1.1 电极制备

1) Ti 基体预处理

首先将 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ 的 Ti 基体用 10 %

(by mass)的 NaOH 热碱液体脱油、水洗,然后用 1:2 (by volume) 盐酸水溶液在 80 °C 下蚀刻 0.5 h,用去离子水冲洗干净备用。

2)中间层

将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 按 9:1 (by mole)溶于正丁醇中,加入几滴浓盐酸防止水解。按 SnO_2 - Sb_2O_5 含量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 配制涂液,刷涂在预处理好的 Ti 基体上,120 °C 下烘干,然后在氧气气氛中 500 °C 热氧化 10 min,反复操作,直至将涂液全部涂完,最后在 500 °C 温度下烧结 1 h。

3)电极制备

以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 电极($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)为辅助电极(阴极), $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ 电极作为电镀基体(阳极, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)。分别在 $100 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF} + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Nano-Co}_3\text{O}_4$ 水溶液中恒电位室温电沉积 2 h,依次制得 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 和 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极。

1.2 仪器和测试

材料 X 射线衍射谱图(XRD)用日本 Ragaku 转靶型 X 射线衍射仪测定,管压 40 kV;管流 200 mA,Cu K_α 射线源为光源,用以确定电极的晶体结构。

采用电化学工作站(Parstat 2273,Ametek)检测研究电极的循环伏安图。三电极体系由 Ti 网辅助电极,饱和甘汞(SCE)参比电极, Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 和 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 研究电极及电解液 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液组成。

1.3 电化学降解

水溶液中苯酚的电催化氧化降解实验在阴极室和阳极室电解液体积均为 100 mL 的电解槽内进行。为了防止阳极、阴极的相互影响,在碱性体系和酸性体系下,阴极室和阳极室分别用国产阴离子交换膜(苯乙烯季铵盐型)、国产阳离子交换膜(苯乙烯磺酸盐型)隔开。实验采用恒电流方式,电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,分别以所制得的 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 和 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极为阳极

(电极面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$),阴极为 Ti 网(面积为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$),阳极和阴极的板间距固定为 1 cm,采用磁力搅拌器搅拌。在电解 60、90、120、180、240 和 300 min 后,阳极室取样,进行化学耗氧量(COD)的测定和分析。恒电流源为 8511C 型恒电位仪。

如无特殊说明,所有实验试剂均为分析纯,水为二次去离子水。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 电极的组成和结构

图 1 分别为 Ti/PbO_2 、 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 和 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极的 XRD 谱图。对照 PbO_2 、 PbF_2 和 Co_3O_4 的标准谱图可知, Ti/PbO_2 电极(a)表面镀层主要晶相为 β 型 PbO_2 ; $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 电极(b)表面镀层是 β 型 PbO_2 和 PbF_2 的复合物; $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极(c)表面镀层是尖晶石结构的 Co_3O_4 与 β 型 PbO_2 的复合物。

图 2 为三种电极表面的扫描电镜照片。由图 2A 可见, Ti/PbO_2 电极表面呈块状紧密堆积, PbO_2 颗粒的直径约为 $5 \mu\text{m}$ 。由于 F 元素的掺杂,电极表面发生了较大的变化,如图 2B。 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ 电极表面平整,表明 F 掺杂抑制了 PbO_2 晶体的生长,晶粒明显细化。图 2C 示出,由于 Co_3O_4 纳米粒子的掺杂, $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极表面晶体颗粒变得更小,呈簇状堆积,且簇与簇之间不紧密的连接使得电极表面呈现了大量孔隙,进而使电极表面的粗糙度增大。这些引入的外部元素对电极材料的性能影

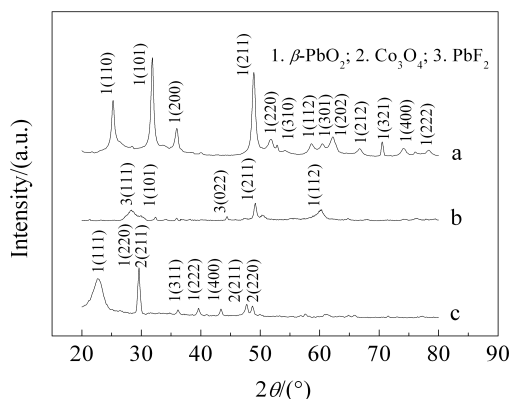


图 1 Ti/PbO_2 (a)、 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ (b) 和 $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (c) 电极的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the Ti/PbO_2 (a), $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{F}$ (b) and $\text{Ti}/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (c) electrodes

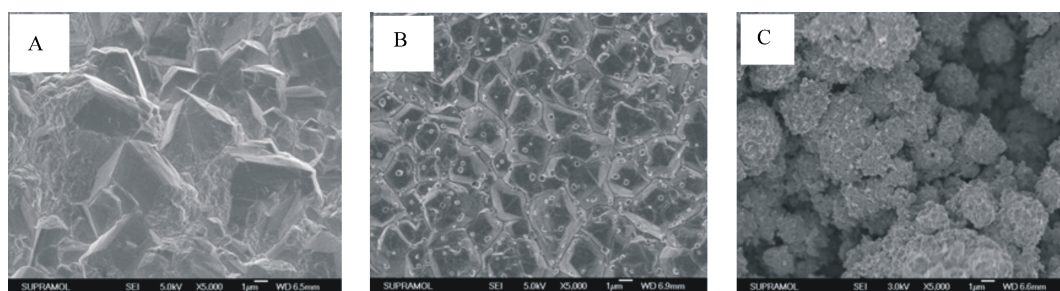


图2 Ti/PbO_2 (A)、 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ (B)和 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (C)电极的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the Ti/PbO_2 (A), $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ (B) and $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (C) electrodes

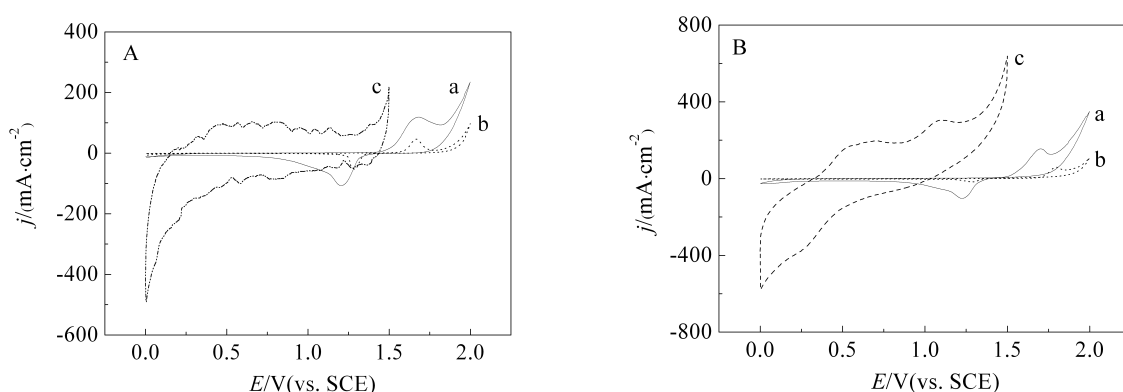


图3 三种电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液(A)和在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液(B)中的循环伏安图

a. Ti/PbO_2 ; b. $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$; c. $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the three electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (A) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ phenol solution (B) a. Ti/PbO_2 ; b. $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$; c. $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$

响很大,不仅改变了电极的形貌与比表面积,同时能够有效实现电解液的迅速扩散,改变电极的活性.

2.2 电极对苯酚的电催化氧化性能

图3A为三种电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中的循环伏安图. 由图可以看出, $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ 电极的析氧起始电位正移,而 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极析氧起始电位负移,这说明 PbO_2 电极不同的掺杂物起着不同的作用. 另外, a、b 曲线在 1.5 V (vs. SCE) 左右分别出现一个氧化峰,这是 Pb^{2+} 氧化为 PbO_2 相应的特征峰. 图3B为三种电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液中的循环伏安图. 与在 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中相比,虽然析氧电位没有大的变化,但是对于 Ti/PbO_2 (a) 和 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ (b) 没有独立的苯酚氧化峰,而 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (c) 在析氧峰之前出现了两个氧化峰,这两个氧化峰显然与苯酚的电氧化有关.

图4A为三种电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 水溶液中的循环伏安图. 与在酸性溶液中一样, $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ 电极的析氧起始电位正移,且析氧电位有更大正

移. $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极析氧起始电位负移. 图4B为三种电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液的循环伏安图. 与酸性溶液中相似,析氧电位没有太大的变化,对 Ti/PbO_2 (a) 和 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ 电极(b) 仍没有出现独立的苯酚氧化峰, $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极(c) 在析氧峰之前出现了不太明显的两个氧化峰,这两个氧化峰也应该与苯酚的电氧化有关.

2.3 电极对苯酚的电催化氧化降解产物

图5为 Ti/PbO_2 (A)、 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ (B)和 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ (C)电极在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚水溶液恒电流(电流密度: $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)电解过程溶液 COD、苯酚以及其降解后的相对应苯酚浓度的 COD 计算值(Calculated Value)与电解时间变化曲线. 从图5中可以看出, $\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极的 COD 去除率没有 PbO_2 电极和 $\text{PbO}_2 - \text{F}$ 电极效率高. 电解 300 min 后, $\text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$ 、 Ti/PbO_2 和 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 的 COD 去除率分别为 31.2% 、 29.4% 和 18.8% . 但是 $\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 电极对苯酚的转化有较好的

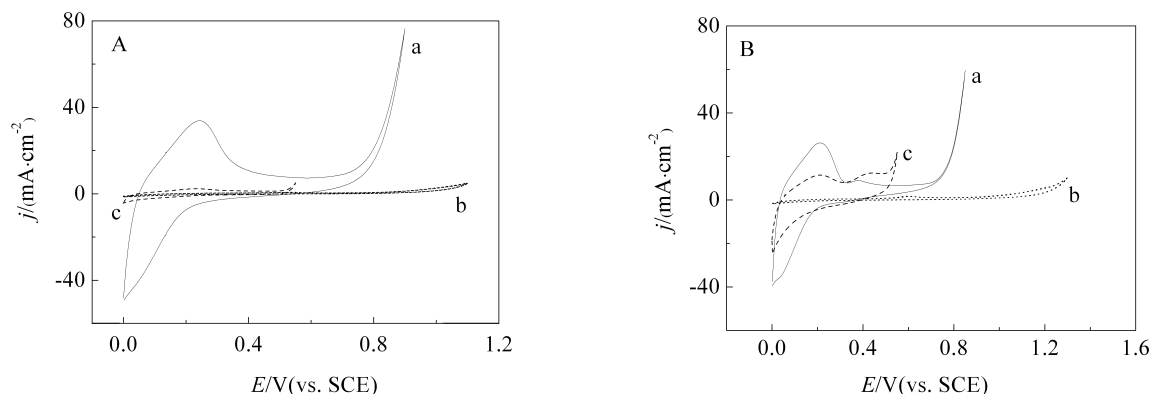


图 4 三种电极在 1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液(A)和在 1 mol·L⁻¹ NaOH + 20 mmol·L⁻¹ 苯酚水溶液(B)中的循环伏安图
a. Ti/PbO₂; b. Ti/PbO₂ + F; c. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the three electrodes in 1 mol·L⁻¹ NaOH solution (A) and 1mol·L⁻¹ NaOH + 20 mmol·L⁻¹ phenol solution (B) a. Ti/PbO₂; b. Ti/PbO₂ + F; c. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

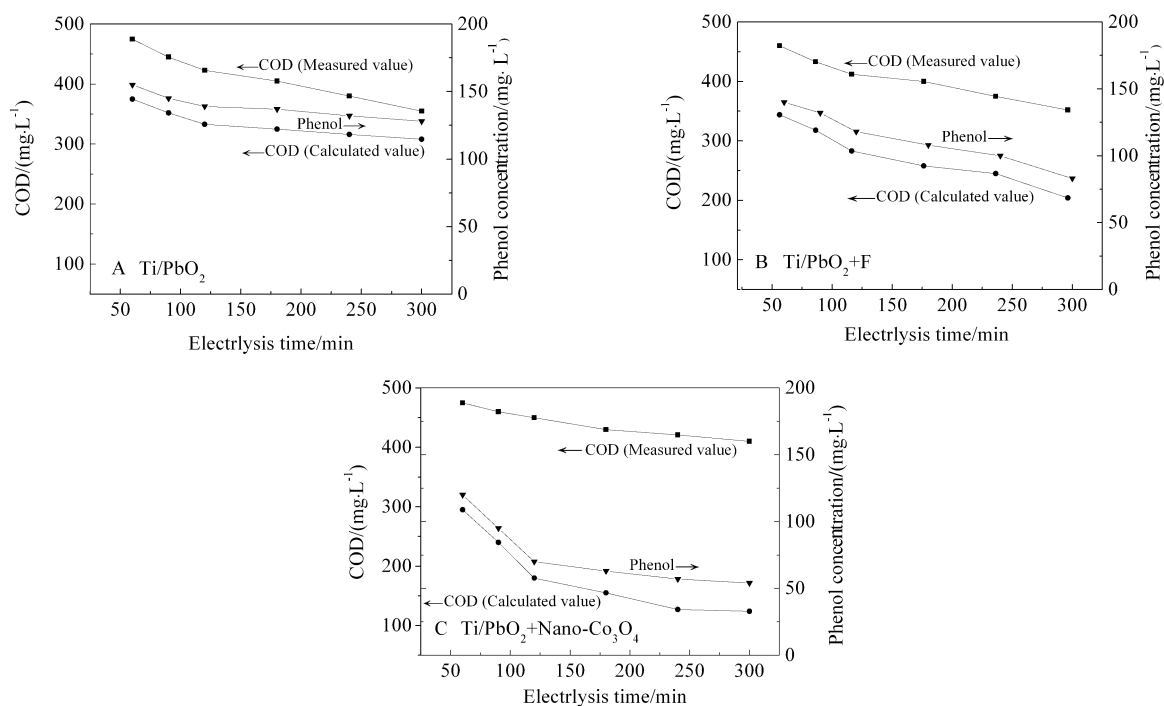
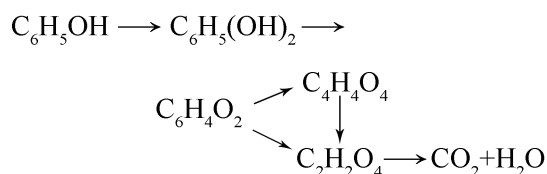


图 5 三种电极苯酚水溶液电化学降解过程中的苯酚浓度、COD 以及 COD 计算值与电解时间曲线(电流密度: 15 mA·cm⁻²) A. Ti/PbO₂; B. Ti/PbO₂ + F; C. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

Fig. 5 Dependence of phenol concentration, COD, and COD calculated value in electrochemical degradation of aqueous phenol by the three kinds of electrodes (current density: 15 mA·cm⁻²) A. Ti/PbO₂; B. Ti/PbO₂ + F; C. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

催化效果,其苯酚浓度降低的速率最快,COD 的测定值(Measured Value)远远高于其相对应苯酚浓度的 COD 计算值,说明 PbO₂+Nano-Co₃O₄ 电极对苯酚的降解并不彻底,仅产生大量的有机中间产物。

苯酚在三种 Ti/PbO₂ 电极上的电催化氧化过程适用于 Ch.Comninellis 所提出的金属氧化物电极反应机理^[16-18]。苯酚的电催化氧化过程如下:



苯酚被氧化为一系列有机中间产物,最终生成 CO₂ 和水。苯酚的电催化氧化途径与电极材料密切相关

关. 根据电极材料, 苯酚可发生直接电化学降解反应(电化学低温燃烧)和在电极表面产生的强氧化活性物种而使酚类化合物发生氧化的间接转化(化学氧化). 这两种氧化途径都可认为通过羟基自由基进行, 羟基自由基在电极表面上由水放电($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)生成或氢氧根离子的直接氧化生成($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{e}^-$). 一旦羟基自由基形成, 电极表面可能存在与电极特性相关的两种状态^[19]: 羟基自由基发生化学吸附, 形成高价氧化物, 得到“活性电极”(Active Electrode)^[20]; 或羟基自由基发生物理吸附, 得到“非活性”电极(Inactive Electrode)^[21]. 当应用 Pt、Ti/IrO₂、Ti/RuO₂ 等“活性电极”时, 反应倾向于电化学转化过程, 最终产物为脂肪酸, 其电流效率较低. 若使用 Ti/SnO₂、Ti/PbO₂ 等“非活性电极”时, 反应倾向于电化学燃烧过程, 苯酚完全降解为 CO₂, 具有较高的电流效率.

图 6 为不同电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的线性扫描曲线, 其初始析氧电位顺序为 $\text{Ti/PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4 < \text{Ti/PbO}_2 < \text{Ti/PbO}_2 + \text{F}$. 当镀层中掺杂 Co₃O₄ 纳米粒子, 电极的初始析氧电位发生负移, 与 Ti/PbO₂ 电极相比其电位负移了约 70 mV, 表明氧析出反应更容易进行, 具有“活性电极”的性能, 其降解途径为电化学转化, 主要产物为分子较小的有机中间物. 当镀层中掺杂 F 离子, 电极的初始析氧电位发生正移, 与 Ti/PbO₂ 电极对比正移了 30 mV, 表明 F 掺杂对其电极的析氧反应起着抑制作用. PbO₂ + F 电极有“非活性电极”的性质, 其降解途径为电化学燃烧过程.

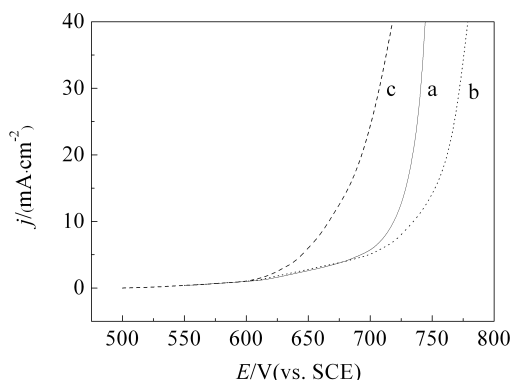


图 6 三种不同电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的线性扫描曲线(扫速: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

a. Ti/PbO₂; b. Ti/PbO₂ + F; c. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

Fig. 6 Linear sweep voltammograms at the three kinds of electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH (scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

a. Ti/PbO₂; b. Ti/PbO₂ + F; c. Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄

3 结 论

本文比较 Ti/PbO₂、Ti/PbO₂-F、Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄ 对苯酚的电催化氧化性能. Ti/PbO₂-F 的析氧电位较无掺杂的 PbO₂ 电极(Ti/PbO₂)的发生明显正移(析氧电位提高), 在碱性条件下其析氧电位从 1.09 V 正移至 1.29 V, 但其对苯酚氧化峰和析氧峰并不能分开, 从而有可能使苯酚氧化的电流效率提高; Ti/PbO₂ + Nano-Co₃O₄ 电极虽然其析氧电位负移(析氧电位降低), 电位从 0.53 V 负移至 0.5 V, 在析氧峰之前, 电位在 0.47 V 处却出现了与苯酚氧化有关的氧化峰, 这更利于苯酚的转化和降解. 这一特别有意思的现象表明某种反应特别快的瞬态中间体的存在, 即在水分子被解离之前可先与苯酚发生反应. 可见, 水中有机污染物阳极氧化的电催化作用取决于电极材料对有机物电催化氧化降解的能力, 除了使用电极析氧电位来判断对水中有机污染物的电催化氧化降解能力的大小外, 阳极的电催化活性物的产生也极为重要.

参考文献(References):

- [1] Stucki S, Kötzt 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: 99-104.
- [2] Lin H B (林海波), Wu Z Y (伍振毅), Huang W M (黄卫民), et al. Development and direction of electrochemical technologies for industrial wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2008, 27(2): 223-230.
- [3] Couper A. M, Pletcher D, Frank C, et al. Electrode materials for electrosynthesis[J]. Chemical Reviews, 1990, 90 (5): 837-865.
- [4] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [5] Tahar N B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: A comparison of the activities of various electrode formulations[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29: 277-283.
- [6] Borrás C, Laredo T, Scharifker B R. Competitive electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO₂[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(19): 775-778.
- [7] Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C, et al. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: Electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(1): 363-

- 370.
- [8] Velichenko A B, Girenko D V, Kovalyov S V, et al. Lead dioxide electrodeposition and its application: Influence of fluoride and iron ions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 454: 203-208.
- [9] Velichenko A B, Amadelli R, Baranova E A, et al. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 527(1/2): 56-64.
- [10] Dalchiele E A, Cattarin S, Musiani M, et al. Electrodeposition studies in the $\text{MnO}_2 + \text{PbO}_2$ system: Formation of $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(1): 117-120.
- [11] Sandro C, Marco M. Electrosynthesis of nanocomposite materials for electrocatalysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(8): 2796-2805.
- [12] Velichenko A B, Devilliers D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128(4): 269-276.
- [13] Dan Y Y, Lu H Y, Liu X L, et al. Ti/PbO_2 +nano- Co_3O_4 composite electrode material for electrocatalysis of O_2 evolution in alkaline solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 1949-1954.
- [14] Hine F, Yasuda M, Lida T, et al. On the RuO_2 - TiO_2 interlayer of PbO_2 electrodeposited Ti anode[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29: 1447-1452.
- [15] Sirés I, Low C T J, Ponce-de-León C, et al. The deposition of nanostructured β - PbO_2 coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(1): 70-74.
- [16] Comninellis C H, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21: 703-708.
- [17] Comninellis C, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23: 108-112.
- [18] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic Pollutants for waste water treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [19] Cañizares P, Martínez F, Díaz M, et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and non-active electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(8): D118-D124.
- [20] Cañizares P, García-Gómez J, Lobato J, et al. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(9): 1923-1931.
- [21] Cañizares P, García-Gómez J, Lobato J, et al. Modeling of wastewater electro-oxidation processes part I. General description and application to inactive electrodes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(9): 1915-1922.

Effect of Ti/PbO_2 Electrodes Doped with Different Elements on Electrocatalytic Oxidation Characteristics of Phenol

LIU Xiao-lei¹, DAN Yuan-yuan², LU Hai-yan¹, LIN Hai-bo^{1,3*}, Ouyang Ming-li¹,
YUN Chuan-jun¹

(1. *College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China*; 2. *College of Biological and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China*; 3. *College of Environmental and Resource Sciences, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract: Three types of electrodes, namely, Ti/PbO_2 , F-doped PbO_2 (Ti/PbO_2 -F) and nano- Co_3O_4 -doped PbO_2 (Ti/PbO_2 +Nano- Co_3O_4) electrodes, were prepared by electro-deposition method on the Ti substrate with the interlayer of SnO_2 - Sb_2O_5 . X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the compositions, structures and film morphologies of the electrodes. Electrocatalytic oxidation characteristics to phenol on the prepared electrodes were investigated by electrochemical method. The experimental results showed that compared with the Ti/PbO_2 electrode, the potentials of oxygen evolution on the Ti/PbO_2 +F electrode apparently shifted more positively, while those of Ti/PbO_2 +Nano- Co_3O_4 electrode shifted negatively after the oxidation of phenol took place. This provided experimental evidence for the existence of some transient intermediates which underwent particularly fast reactions, i.e., the reaction of water molecule with phenol occurred before the dissociation of water molecule, which was more beneficial to the transformation and degradation of phenol.

Key words: PbO_2 ; electrode; doped; electrocatalytic oxidation; phenol