

超声掺 Bi 二氧化铅电极电氧化降解 2-氯苯酚研究

李晓乐¹, 马科友¹, 苏小莉¹, 张晓杰^{1,2}, 张琳¹

(1. 济源职业技术学院 冶金化工系, 河南 济源 459000;

2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 目的 提高 PbO_2/Ti 的使用寿命、对目标反应物的电氧化催化活性及选择性。方法 以覆有 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的 Ti 网为阳极, 分别在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaF 混合溶液及 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaF 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 组成的掺 Bi 混合溶液中, 在电沉积液 $\text{pH}=2$ 、 60°C 、电沉积电流密度为 $0.04\text{ A}/\text{cm}^2$ 的条件下, 进行常规电沉积及超声电沉积 1 h, 制备出 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{Bi-PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 4 类二氧化铅电极。在硫酸溶液中测定其加速寿命, 用稳态极化曲线分析电催化性及选择性, 以 2-氯苯酚的电氧化降解反应为模型反应, 考察电解 2-氯苯酚废水的处理效果, 用 X 射线衍射仪和电子扫描电镜表征沉积层晶相和形貌。结果 $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 的加速寿命比 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 提高了 54%。电氧化降解 2-氯苯酚溶液 4 h 后, 以掺 Bi 二氧化铅电极为阳极, 相比于二氧化铅电极, 对 2-氯苯酚的脱除率提高了 19%, 槽压降低了 7%, 稳态极化曲线和电氧化降解 2-氯苯酚溶液试验反映了相同的结论。结论 超声波环境和 Bi 掺杂显著提升电极的性能, 掺 Bi 的二氧化铅沉积层表现出较高的电催化性和电氧化 2-氯苯酚的选择性, 超声电沉积二氧化铅能增大电极比表面积, 提高电极的表观催化活性和电极加速寿命。

关键词: 超声电沉积; 二氧化铅电极; Bi; 2-氯苯酚; 降解; 电催化

中图分类号: TQ153.3; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)02-0151-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.024

Electro-catalytic Oxidation of 2-chlorophenol on a Ultrasonic Doped Bi-PbO₂/Ti in Aqueous Solution

LI Xiao-le¹, MA Ke-you¹, SU Xiao-li¹, ZHANG Xiao-jie^{1,2}, ZHANG Lin¹

(1. Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan Vocational and Technical Collage, Jiyuan 459000, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the service life, electrocatalytic activity, electrocatalytic selectivity of the Ti-base lead dioxide electrode for the target pollutant of 2-chlorophenol. **Methods** In this paper, four different types of Ti-base lead dioxide electrodes including $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{Bi-PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ and $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ were prepared by electro-deposition and ultrasonic-associated electro-deposition using Ti web with an $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ layer obtained by spreading and oxidating polymeric precursor as anodes. The composition of the electrolyte and operating conditions were as follows. The mixed solution of NaF and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ or the mixed solution of NaF , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ was used. The pH

收稿日期: 2015-10-26; 修订日期: 2015-12-19

Received: 2015-10-26; Revised: 2015-12-19

作者简介: 李晓乐(1978—), 男, 讲师, 主要研究方向为电化学。

Biography: LI Xiao-le(1978—), Male, Lecture, Research focus: electrochemistry.

of the mixed solution was 2, the coating current density was 0.04 A/cm^2 , the temperature of coating solution was 60°C , and the time of electro-deposition was 1 hour. The accelerated service life was determined in sulfuric acid solution. Their electric catalysis and electro catalytic selectivity were analyzed by static anodic polarization curves, the effect of electrolyzing 2-chlorophenol solution was tested using the electro-oxidative degradation of 2-chlorophenol as the model response, the morphology and crystal phase of surface coating was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. **Results** The accelerated life of $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ increased by 54% than $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. Compared to $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, the 2-chlorophenol removal rate had a 19% increase after 4 hours of electrolysis using $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ as an anode, and the electrolyzer voltage had a 7% reduction. The static anodic polarization curves and the electro-oxidative degradation test of 2-chlorophenol solution showed the same results. **Conclusion** Ultrasonic environment in the process of preparation of electrode and doped Bi have a beneficial effect on the performance. Compared with non-doped electrode, the bismuth-doped electrode's electro-catalytic property and electro-catalytic selectivity for the degradation of 2-chlorophenol is better, and its specific area is larger, its apparent catalytic activity is better, its life is longer by ultrasonic-associated electro-deposition than by electro-deposition.

KEY WORDS: ultrasonic-associated electro-deposition; lead dioxide electrode; bismuth; 2-chlorophenol; degradation; electro-catalysis

氯酚是造纸、印染及其他相关行业生产过程中排放的一类有毒物质,对人体和动物有“致癌、致畸、致突变”等危害^[1-2]。氯酚类有机物质结构极其稳定,用生化法、吸附法、萃取法等工业上常用的方法进行处理效果不佳^[3]。电催化氧化降解,具有操作简便、氧化彻底、无二次污染等优点备受关注^[4-5]。

利用电氧化降解有机污染物的关键是,制备出具有导电性好、催化活性高、稳定性强的阳极材料。Ti基二氧化铅电极由于具有优良的导电性能、高的析氧过电位、对酚类物质较好的电催化性、耐腐蚀性好等特点而受到研究者重视^[6-8]。为了提高Ti基二氧化铅电极在特定领域的应用性能,近几十年来,大量学者在基体的选择、中间层制备、二氧化铅镀层的掺杂等方面做了大量的研究^[9-13],取得了丰硕的研究成果。

在超声波环境中进行二氧化铅电沉积的研究尚不多见,本文制备出掺Bi的二氧化铅电极,以2-氯酚为被电氧化的目标污染物,考察超声电沉积Bi-PbO₂电极对其电氧化催化性能和选择性提高的程度。

1 试验

将40 cm×40 cm的钛网按文献[14]进行表面预处理,然后在草酸溶液煮沸2 h并洗去残存草酸,使钛网表面呈现细小、均匀的麻点,将事先按文献[15]制备好的前驱体溶液均匀涂覆到钛网上,再于130℃烘箱中烘烤10 min,转入500℃马弗炉中炙烤10 min,反复进行10次涂覆、烘烤、炙烤,最后一次炙烤时间延长为1 h,制得电极中间层。

用制备好的钛网作阳极,同面积的Cu板作阴极,

分别在1[#]电镀液(250 g/L Pb(NO₃)₂、0.5 g/L NaF)和2[#]电镀液(250 g/L Pb(NO₃)₂、0.5 g/L NaF、1 mmol/L Bi(NO₃)₃)中,控制电镀液pH=2,温度60℃、电流密度0.04 A/cm²,进行常规电镀及超声波环境中电镀1 h,制备出Bi-PbO₂/SnO₂+Sb₂O₃/Ti, PbO₂/SnO₂+Sb₂O₃/Ti, Bi-PbO₂(ultrasonic)/SnO₂+Sb₂O₃/Ti, PbO₂(ultrasonic)/SnO₂+Sb₂O₃/Ti电极。

根据文献[16],在150 g/L的H₂SO₄溶液中,以所制电极为阳极,相同面积的铜板为阴极,极间距控制为2 cm,控制电流密度为2 A/cm²,温度60℃,进行加速寿命实验,槽电压升到10 V时为电极失效标志。从实验开始到槽电压升至10 V的时间为电极加速寿命。

在自制的电解槽中进行稳态极化试验,电解槽与置于恒温水浴中的电解液储槽通过循环泵连接,控制电解液温度为25℃,以40 cm×40 cm的铜板为辅助电极,标准饱和甘汞电极作参比电极,与所制电极构成三电极体系,分别测定所制电极在6 g/L硫酸钠溶液及220 mg/L苯酚和6 g/L硫酸钠所构成的混合溶液中的稳态极化曲线。

用100 mg/L的2-氯苯酚为待降解的目标污染物,6 g/L的硫酸钠为支持电解质,在自制电解槽中,以所制电极为阳极,同面积Cu板为阴极,进行电氧化降解2-氯苯酚试验,每隔30 min取样,用标准4-氨基安替比林光度法测定2-氯苯酚含量,并记录槽电压变化情况。

采用JSM-5610LV型扫描电镜,对常规电沉积、常规掺Bi电沉积及超声掺Bi电沉积法制取的二氧化铅电极的表层形貌进行表征。用D/max-RB型的X射线

衍射仪(XRD)对电极镀层进行物相分析,辐射源为CuK α ,管压为40 kV,管流为100 mA,步长 2θ 为 0.02° ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

2 结果及分析

2.1 制备方法对电极稳定性的影响

电极的稳定性和寿命是衡量其能否应用于实际废水处理的一个重要指标。 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 电极的加速寿命分别为28、30、40、43 h。

超声波中电沉积的二氧化铅电极加速寿命高于常规二氧化铅电极,其原因可能是超声波空化效应在电沉积液内形成的冲击波阻止了晶粒的自由生长,使粗糙、有瑕疵的晶粒破碎,形成较小的晶核,细小晶体互相堆砌,使组成镀层的晶粒排列有序、致密、细化^[17-18],这有效阻止了电极在作为阳极使用时,新生态氧向基体内的渗透。

同样条件下,掺Bi电极寿命略高于未掺Bi电极,这可能是适量的Bi元素进入到 PbO_2 沉积层的晶格或晶界,减小了晶界的间隙,使二氧化铅电极在使用过程中,不容易发生氧向基体的渗透,从而增加了Ti、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 中间层及镀层之间结合力的缘故。

2.2 阳极极化分析

在6 g/L的硫酸钠溶液及100 mg/L的2-氯苯酚和6 g/L的硫酸钠所组成的混合溶液中,以所制备的4种二氧化铅电极为阳极,测定阳极极化曲线如图1所示。

在硫酸钠溶液中二氧化铅电极发生的是析氧反应,在2-氯苯酚和硫酸钠混合溶液中二氧化铅电极上发生的是析氧反应和2-氯苯酚的电氧化降解反应。图1a显示,在同样的电流密度下,Bi- PbO_2 电极的电极电位高于二氧化铅电极。图1b显示,在同样的电流密度下,Bi- PbO_2 电极的电极电位低于二氧化铅电极。这说明Bi- PbO_2 电极对析氧反应有抑制作用,而对2-氯苯酚的电氧化有促进作用。

从图1还可以得知,同样电流密度下,超声二氧化铅电极不论在硫酸钠溶液还是2-氯苯酚和硫酸钠混合溶液中,其电极电位都低于常规二氧化铅电极,这说明超声二氧化铅电极的表观催化活性高于常规二氧化铅电极。

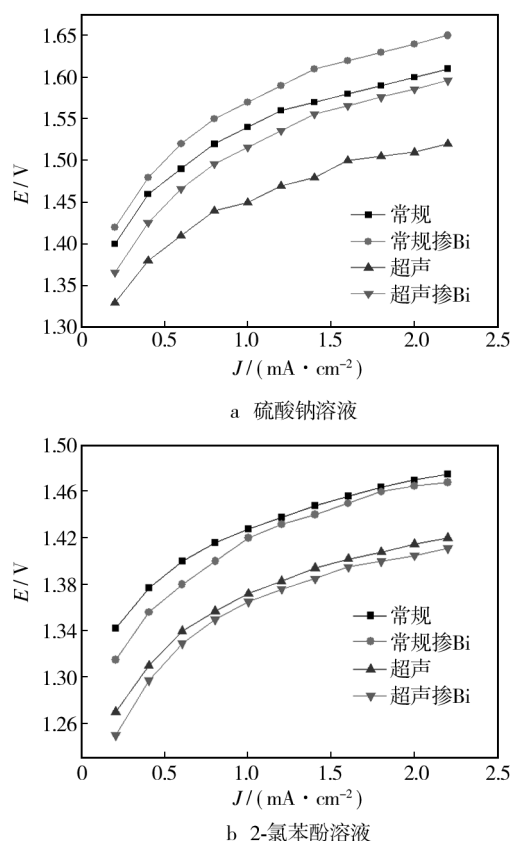


图1 4种电极在不同溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves performed in different solutions on four different PbO_2 anodes: a) Na_2SO_4 solution, b) 2-chlorophenol

2.3 电氧化降解2-氯苯酚比较

图2为不同二氧化铅电极电氧化降解2-氯苯酚去除率和对应的电解槽压。

由图2a可见,以常规、常规掺Bi、超声、超声掺Bi 4类二氧化铅电极电解2-氯苯酚4 h,2-氯苯酚去除率分别为80.4%、95.1%、83.5%、97.8%,说明掺Bi电极显著提高了2-氯苯酚的电氧化选择性。由图2b可见,4类电极电氧化2-氯苯酚,对应槽电压分别为4.08、4.05、3.85、3.82 V,说明超声电沉积提高了 PbO_2 电极的表观电催化活性。这与稳态极化曲线的测定实验结果吻合。

2.4 沉积层的SEM及XRD分析

$\text{PbO}_2/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 表层的扫描电镜如图3所示,常规电沉积的 PbO_2 晶粒粗大,晶体表面平滑,常规电沉积的Bi- PbO_2 晶粒比较细化、晶粒棱角较多,但晶粒成长不完整,结合不紧密,而超声波环

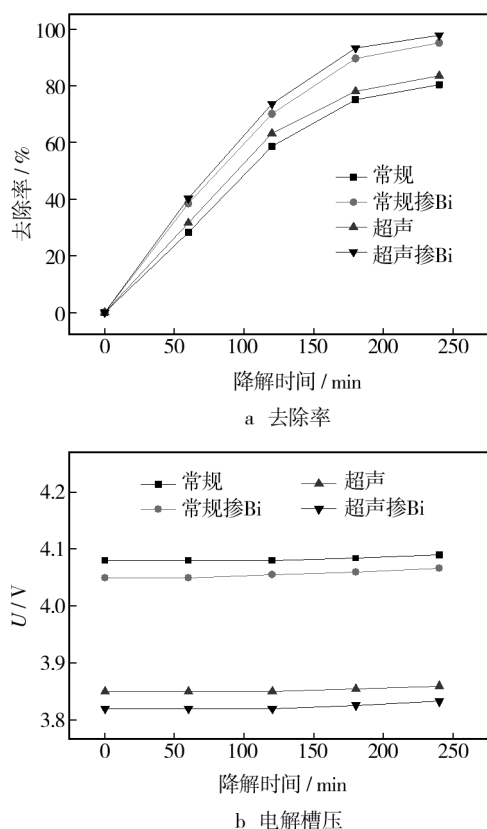


图2 不同二氧化铅电极对2-氯苯酚电氧化降解的影响
Fig. 2 Effect of different PbO_2/Ti anodes on electro-catalytic oxidation of 2-chlorophenol: a) removal rate, b) electrolyzer voltage

境中沉积的 Bi-PbO_2 晶粒较小、结晶完整、结合致密、棱角多且突出。分析常规电沉积 PbO_2 、 Bi-PbO_2 、超声电沉积 Bi-PbO_2 的不同微观形貌,掺Bi可能改变了 PbO_2 结晶的晶面取向,一定程度上控制了晶粒的无限生长;超声所起的作用主要体现在使沉积液中产生冲击波与微射流,影响了 PbO_2 晶粒的沉积过程,使 PbO_2 可以择优位而沉积,与电极结合不牢、有瑕疵的晶粒易被冲击、打落;另一方面,在超声波作用下,电极附近的沉积液会有微观的震荡,这有利于更多纳米级别的粒子实现共沉积,形核几率增大,晶粒大小更加均匀。掺杂与超声协同,使得沉积层晶粒细化、大小均匀、结合紧密、活性点增多,从而提升其电催化性、选择性和寿命。

图4为 $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 表层的XRD图谱,对照标准图谱可知,该电极材料在 25.4° 、 32° 、 49.1° 等处出现了 $\beta\text{-PbO}_2$ 的特征衍射峰,没有明显的 Bi_2O_3 特征衍射峰,这可能是因为电沉积液中的 Bi^{3+} 含量较低,不足以形成数量可观的 Bi_2O_3 晶粒,微量的Bi以填隙或取代的方式进入了 $\beta\text{-PbO}_2$ 的晶格。

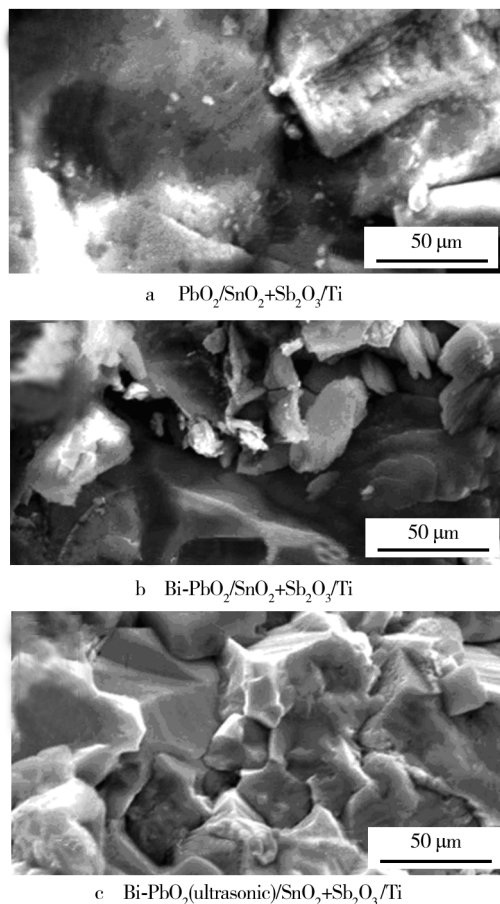


图3 Ti/PbO_2 电极的表面形貌
Fig. 3 SEM photograph of Ti/PbO_2

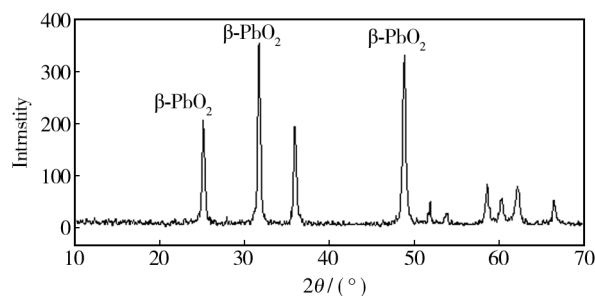


图4 PbO_2/Ti 的X射线衍射图
Fig. 4 XRD of the electrode PbO_2/Ti

3 结论

通过对 $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 4种二氧化铅电极的加速寿命试验、稳态极化曲线和电氧化2-氯酚的试验发现, $\text{Bi-PbO}_2(\text{ultrasonic})/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 的加速寿命最高,为43 h;作为阳极,对2-氯酚的电氧化有最佳的电催化

性和选择性;SEM 显示超声波环境中沉积的 Bi-PbO₂ 晶粒较小、结晶完整、结合致密、棱角多而突出。

参考文献

- [1] 范经华,范彬,张忠国,等. 多孔钛板负载 Pd 阴极电催化加氢还原水中五氯酚[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1586—1590.
FAN Jing-hua, FAN Bin, ZHANG Zhong-guo, et al. Electrochemical Hydrodehalogenation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution by Porous Titanium Loaded Pd Cathode[J]. Environmental Science, 2006, 27(8): 1586—1590.
- [2] 褚衍洋,邓肖丽,王蒙. 钛基氧化物阳极氧化降解水中 2,4-二氯酚[J]. 环境科学学报, 2010, 30(7): 1425—1430.
CHU Yan-yang, DENG Xiao-li, WANG Meng. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by anodic Oxidation Using Ti-based Oxide Electrodes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(7): 1425—1430.
- [3] 冯玉杰,崔玉虹,孙丽欣,等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 45—46.
FENG Yu-jie, CUI Yu-hong, SUN Li-xin, et al. Development of Electro-chemical Technology and High Efficiency Catalytic Electrode for Wastewater Treatment[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 36(4): 45—46.
- [4] ZHOU M H, WU Z C, WANG D H. Advanced Electrochemical Oxidation Processes for Treatment of Toxic and Biorefractory Organic Waste Water[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17(3): 263—271.
- [5] WANG Y L, CAI N C, HUO Y D, et al. Electrochemical Oxidation for the Degradation of Aniline on the SnO₂/Ti Anode[J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17(7): 609—613.
- [6] 王雅琼,童宏扬,许文林. 不同前驱体制备的锡锑中间层对 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(9): 976—979.
WANG Ya-qiong, TONG Hong-yang, XU Wen-lin. Characterization of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ Anodes with Intermediate Layers Obtained by Different Precursors[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(9): 976—979.
- [7] FENG Y J, LI X Y. Electricity Production from Beer Brewery Wastewater Using Single Chamber Microbial Fuel Cell[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2399—2407.
- [8] QUIROZ M A, REYNA S, MARTÍNEZ-HUITLE C A, et al. Electro-catalytic Oxidation of P-nitrophenol from Aqueous Solutions at Pb/PbO₂ Anodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 59(3): 259—266.
- [9] 宋晓晓. 二氧化铅电极改性的研究进展[J]. 黑龙江科学, 2014, 5(11): 8—9.
SONG Xiao-xiao. Research Progress of PbO₂ Electrodes Modification[J]. Heilongjiang Science, 2014, 5(11): 8—9.
- [10] UEDA M, WATANABE A, KAMEY A T. Performance Characteristics of a New type of Lead Dioxide-coated Titanium Anode[J]. Appl Electrochem, 1995, 25: 817—822.
- [11] PETERSON I, AHLBER E, BERGHULT B. Parameters Influencing the Ratio between Electrochemically Formed and β -PbO₂[J]. Power Sources, 1998, 76: 98—105.
- [12] POPOVIE N D, COX J A, JOHNSON D C. A Mathematical Model for Anodic Oxygen-transfer Reactions at Bi(V)-doped PbO₂-film Electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 456(1): 203—209.
- [13] FENG J R, JOHNSON D C. Titanium Substrates for Pure and Doped Lead Dioxide Films[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3328—3337.
- [14] 张新革. 钛基体金属电极表面处理: 中国, 94110289.0 [P]. 1994-05-31.
ZHANG Xin-ge. Surface Treatment of Titanium Substrate Metal Electrode: China, 94110289.0 [P]. 1994-05-31.
- [15] 王雅琼,童宏扬,许文林. SnO₂+Sb₂O₃ 中间层制备条件对 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 阳极性能的影响[J]. 应用化学, 2004, 21(5): 437—441.
WANG Ya-qiong, TONG Hong-yang, XU Wen-lin. Effect of SnO₂+Sb₂O₃ Intermediate Layer on the Performance of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ Anodes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(5): 437—441.
- [16] 黄成思,徐徽,段小月. 不同金属掺杂二氧化铅电极的对比研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(11): 464—467.
HUANG Cheng-si, XU Wei, DUAN Xiao-yue. Comparative Studies on Lead Dioxide Electrodes Doped with Different Metals[J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(11): 464—467.
- [17] 申晨,薛玉君,刘红彬,等. 超声电沉积法制备 Ni-Y₂O₃ 纳米复合镀层的工艺[J]. 材料保护, 2009, 42(7): 25—28.
SHEN Chen, XUE Yu-jun, LIU Hong-bin, et al. Process for Preparation of Ni-Nano Y₂O₃ Composite Coating by Electrodeposition in the Presence of Ultrasonic Irradiation[J]. Materials Protection, 2009, 42(7): 25—28.
- [18] 敖正红,薛玉君. 电沉积方式对 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 72—76.
AO Zheng-hong, XUE Yu-jun. Effects of Different Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 72—76.