

尔古阿沙,高官金,刘强兵,等. 新型Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的构筑及高效降解亚甲基蓝[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(4): 1-8. Ergu Asha, Gao Guanjin, Liu Qiangbing, et al. The development of novel Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode for high-efficiently degradation of methylene blue[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(4): 1-8.

新型Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的构筑及高效降解亚甲基蓝

尔古阿沙^{1,2}, 高官金^{1,2}, 刘强兵², 蒋新宇^{2*}

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 该文采用热分解法先制备Zr-SnO₂中间层,再电沉积β-PbO₂层,成功制备了Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极。利用扫描电镜(SEM)、能量散射谱(EDS)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)技术对电极形貌、晶体结构、元素组成等进行了分析。通过循环伏安法(CV)、电化学交流阻抗法(EIS)、加速寿命实验等测试其电化学性能,考察其电催化降解亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)活性,优化电流密度和初始MB浓度。结果表明:Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的表面为致密四棱锥结构,形成了非化学计量比的β-PbO₂;与传统的Ti/β-PbO₂电极相比,Zr-SnO₂中间层可有效提高钛基涂层电极的析氧过电位;修饰电极阻抗为87.64 Ω/cm²,电极加速寿命为439 min,是Ti/β-PbO₂电极的219.5倍,是Ti/SnO₂/β-PbO₂电极的1.71倍;在50 mA/cm²的电流密度下降解初始浓度为50.00 mg/L的MB时,180 min内MB去除率可达97%。

关键词: 电催化降解; Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极; 亚甲基蓝; 钛阳极

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.2384.23.338 **文章编号:** 1003-6504(2024)04-0001-08

The Development of Novel Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ Electrode for High-efficiently Degradation of Methylene Blue

ERGU Asha^{1,2}, GAO Guanjin^{1,2}, LIU Qiangbing², JIANG Xinyu^{2*}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode was successfully fabricated by the first thermal decomposition method for preparing Zr-SnO₂ interlayer and the second electrodeposition of β-PbO₂ layer. The electrode morphology, crystal structure and elemental composition were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), accelerated lifetime tests. The electrocatalytic degradation of methylene blue (MB) and the optimization of current density and initial MB concentration were carried out. The results showed that Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode has a compact pyramidal structure, and non-stoichiometric β-PbO₂ was formed. In comparison with the conventional Ti/β-PbO₂ electrode, the impregnation of Zr-SnO₂ interlayer can effectively improve the oxygen evolution overpotentials of the titanium-based coated electrode, which exhibited low resistance of 87.64 Ω/cm² and accelerated lifetime of 439 min, which is 219.5 times higher than that of Ti/β-PbO₂ electrode and 1.71 times higher than that of Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode. The removal rate could reach 97% toward 50.00 mg/L of MB within 180 min at a current density of 50 mA/cm².

Key words: electrocatalytic degradation; Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode; methylene blue; titanium anode

由于纺织印染等工业快速发展的需要,有机染料被广泛生产和使用。倘若大量含染料的废水不经处理排放到环境中,将对人类健康和其他生物生存环境

造成严重的负面影响^[1,2],如一种重要的噻嗪类有机染料亚甲基蓝(Methylene Blue, MB),被广泛应用于纺织业、纸浆工业、制革业等染色领域。长期摄入含有

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://tjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2023-12-11; 修回 2024-02-28

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放基金课题(2022P4FZG07A)

作者简介: 尔古阿沙(1998-),男,硕士研究生,主要研究方向为钛基涂层电极的制备及其电化学催化氧化降解有机污染物, (电子信箱)232311041@csu.edu.cn; *通讯作者, (电子信箱)jiangxinyu@csu.edu.cn。

MB的水会导致恶心、呕吐、大量出汗、精神错乱等不良症状^[3,4]。因此,需要采用合适的工艺有效处理含有有机染料的废水^[5]。

现阶段印染废水的主要处理方式有物理法、化学法、生物法及其它新型处理工艺^[6]。在众多染料降解工艺中,电催化氧化具有高氧化性能、环境友好、易于控制等优点,是一种具有巨大发展潜能的技术,受到越来越多研究者的广泛关注^[7]。电极材料是电催化氧化的核心组成部分,它影响降解的全过程,如电流效率、能耗和产物组成等^[8,9]。以钛为基体材料的 PbO_2 镀层电极具有低成本、析氧电位高等优势^[10],易于产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 自由基及其他可降解有机污染物的活性氧化物而被广泛用于降解有机污染物^[11-14],是最重要的电极材料之一。因电解时镀层电极界面内应力大,易造成镀层脱落、寿命缩短等问题,在实际应用中受到极大的限制^[15]。添加合适的中间层可有效增强涂层之间的附着力,是解决镀层脱落的最佳方法之一。常见的 Ti/PbO_2 电极的中间层主要有 Sn 、 Sb 及其氧化物。与简单 Ti/PbO_2 电极相比,添加中间层如 $\text{Sb}-\text{SnO}_2$ 等有助于延长电极寿命、提高析氧过电位、减少铅离子泄漏,并有望提高电催化活性等^[16]。Xu等^[17]以 Ti^{3+} 自掺杂黑色 TiO_2 纳米管阵列($\text{Ti}/\text{B}-\text{TiO}_2-\text{NTs}$)为中间层,并用电化学沉积技术将十二烷基硫酸钠(SDS)修饰到 PbO_2 催化层,制备了 $\text{Ti}/\text{B}-\text{TiO}_2-\text{NTs}/\text{PbO}_2-\text{SDS}$ 电极,该电极可电催化氧化含有MB的废水;Jin等^[18]制备了多层的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{RhO}_3-\text{TiO}_2/\alpha-\text{PbO}_3/\beta-\text{PbO}_2$ 电极,该电极可有效电催化氧化降解普通阻垢剂氨基三亚甲基膦酸;Jiao等通过引入石墨烯中间层制备了一种新型的 $\text{Ti}/\text{煅烧石墨烯}(\text{CG})/\text{PbO}_2$ 夹层电极,可高效电催化氧化含有MB染料废水。上述研究说明,涂层钛电极的中间层还有进一步改进的空间。Kang等^[19]对 $\text{Ti}/\text{Sb}-\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极的 $\beta-\text{PbO}_2$ 层进行了活性颗粒($\text{WC}/\text{Co}_3\text{O}_4$)掺杂,发现活性颗粒的引入可减小晶粒尺寸,提供更多活性位点,电极性能更加优异。Yao等^[20]研究发现, PbO_2 电极中掺杂 ZrO_2 颗粒可以使电极表面更紧凑、更精细,能显著提高电极的使用寿命。迄今为止,鲜有将 Zr 及其氧化物作为中间层引入涂层钛电极的报道。 Zr 与 Ti 属于第四副族,二者及其氧化物可更好地结合在一起。 Sn 与 Pb 属于第四主族,二者及其氧化物也能有效结合。将 $\text{Zr}-\text{SnO}_2$ 作为中间层引入钛基涂层电极,有望增强涂层之间的附着力,延长电极寿命。因此,本研究将 $\text{Zr}-\text{SnO}_2$ 作为中间层。

本研究聚焦 Ti/PbO_2 电极的改性,通过丙酮超声清洗、混酸刻蚀钛基体、热分解法构筑 SnO_2 和 $\text{Zr}-\text{SnO}_2$

中间层、电沉积 $\beta-\text{PbO}_2$ 四个步骤,成功构筑了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极、 $\text{Ti}/\text{Zr}-\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极。采用扫描电镜(SEM)、能量散射谱(EDS)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)对电极形貌、晶体结构、元素组成等进行分析。采用循环伏安法(CV)、电化学交流阻抗法(EIS)、加速寿命实验等测试了 $\text{Ti}/\beta-\text{PbO}_2$ 电极、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极及 $\text{Ti}/\text{Zr}-\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极电催化性能。以MB为目标染料污染物, $\text{Ti}/\text{Zr}-\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极作阳极,采用恒流电解的方式电催化降解MB,并优化电流密度、MB浓度等实验条件,为 $\text{Ti}/\text{Zr}-\text{SnO}_2/\beta-\text{PbO}_2$ 电极用于降解实际废水中的MB提供实验参考和有用借鉴。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

(1)主要材料。高纯钛片($0.1\text{ mm}\times 200\text{ mm}\times 1\text{ mm}$)购自无锡市恒云诚特钢有限公司。丙酮(分析纯)、硫酸(H_2SO_4 ,分析纯)、盐酸(分析纯)、硝酸(HNO_3 ,分析纯)均购自成都市科隆化学品有限公司。酒石酸(分析纯)购自天津市北辰方正试剂厂。硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,分析纯)、无水硫酸钠(Na_2SO_4 ,分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。四氯化锆(ZrCl_4 , 98%)购自河北百灵威超精细材料有限公司。二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)购自汕头市西陇化工厂有限公司,亚甲基蓝(MB,分析纯)购自北京化工厂。氟化钠(NaF ,分析纯)购自阿拉丁化学试剂有限公司。

(2)主要仪器。真空管式炉(SGM-6810A,洛阳西格玛仪器有限公司)、直流稳压电源(HY3005ET,杭州华谊电子实业有限公司)、场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV,日本电子株式会社)、能量散射谱(EDS, JSM-6360LV,日本电子株式会社)、X射线衍射(XRD, Rigaku D/max-2500,日本理学株式会社)、X-射线光电子能谱(XPS, PHI 5000C ESCA,上海珀金埃尔默企业有限公司)、电化学工作站(CHI-660E,上海辰华仪器有限公司)、磁力搅拌器(ZNCL-B,郑州长盛实验仪器有限公司)、TU-1901紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、分析天平(CP224C,奥豪斯仪器有限公司)。

1.2 电极制备

1.2.1 钛基体材料的预处理

将钛片($2\text{ cm}\times 4\text{ cm}$)放入丙酮中超声40 min,然后用镊子取出,晾干备用。分别配制质量分数为20%硫酸和15%酒石酸溶液各100 mL,密封备用。将硫酸和酒石酸溶液按体积比为2:1混合,制备混酸。将混

酸溶液加热到 100 ℃,放入钛片进行刻蚀,刻蚀时长为 60 min。刻蚀结束后,用镊子取出钛片并用去离子水清洗数次,置于滤纸上,在室温下干燥,获得表面孔隙致密且均匀的钛基体材料。

1.2.2 中间层的构筑

采用热分解法构筑 SnO₂、Zr-SnO₂中间层。钛基体(1 cm×1 cm)的 SnO₂中间层是按 Sn 元素总质量 10 mg 称取 SnCl₂·2H₂O 溶于乙醇中,并加入 0.5 mL 浓盐酸抑制水解,继续加入乙醇定容至体积为 5.0 mL。Zr-SnO₂中间层按 Sn 与 Zr 物质的量比为 9:1、总质量为 10 mg,称取 SnCl₂·2H₂O 和 ZrCl₄溶于乙醇中,并加入 0.5 mL 浓盐酸抑制水解,继续加入乙醇定容至体积为 5.0 mL。采用浸渍方法涂覆中间层溶液,然后转入烘箱中在 180 ℃下热处理 5 min,待其表面干燥后,继续浸渍-烘干,整个操作需重复 14~16 次。最后 1 次浸渍后,放入真空管式炉中在 450 ℃下热处理 60 min,获得 SnO₂中间层及 Zr 掺杂 SnO₂的中间层。

1.2.3 电沉积β-PbO₂层

配制 100 mL 含 0.5 mol/L Pb(NO₃)₂、0.04 mol/L NaF、0.1 mol/L HNO₃的 β-PbO₂电镀液。分别以混酸刻蚀的钛基体(1 cm×1 cm)、含 Ti/SnO₂中间层的电极(1 cm×1 cm)及含 Ti/Zr-SnO₂中间层的电极(1 cm×1 cm)为阳极,相同尺寸的铂片电极为阴极,在 60 ℃下以 40 mA/cm²的电流密度在 β-PbO₂电镀液中电沉积 20 min,随后用去离子水将电极洗净,分别获得 Ti/β-PbO₂电极、Ti/SnO₂/β-PbO₂电极和 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极。采用 CV、EIS 及加速寿命实验进一步评价 Zr-SnO₂中间层的引入对钛基二氧化铅电极寿命、催化性能及稳定性的影响。

1.3 分析方法

使用配备有能量散射谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对所制备的电极表面的化学组成、结构和形貌进行表征。将测定的 XRD

数据与 MDI Jade 6.5 的 PDF 标准卡进行对比,确定电极表面的晶格参数。使用 X 射线光电子能谱(XPS)数据,并用烃类 C1s 的峰值位置(284.8 eV)进行校准,分析电极表面的元素组成及化学状态。在电化学工作站上测试循环伏安曲线(CV)、电化学交流阻抗(EIS)。以自制的 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极为工作电极,铂片电极为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,电解液为 0.1 mol/L Na₂SO₄溶液(50.0 mL)。

1.4 电催化降解实验

采用恒流电解的方式进行 MB 的电催化降解,以 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极为阳极,相同尺寸的铂片电极为阴极,以 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄溶液作为支持电解质,磁力搅拌器转速为 250 r/min,分别设置不同的电流密度及不同初始浓度的 MB 溶液,以 30 min 的时间间隔为取样期,平行取样 3 次,电催化降解 180 min。将取样后的 MB 溶液稀释 10 倍后,以紫外-可见分光光度计测定 MB 的浓度,根据标准曲线 $y = 0.2031x + 0.0167$, $R^2 = 0.9999$ 计算 MB 的浓度,计算去除率,探究 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极电催化降解 MB 的效率。

2 结果与讨论

2.1 电极的表征

2.1.1 Ti/Zr-SnO₂电极的 SEM 与 EDS 分析

Ti/Zr-SnO₂电极表面形貌如图 1(a)所示,可以看出,Ti/Zr-SnO₂电极表面形成了热分解法制备中间层所特有的高温和室温交替变化产生的不规则龟裂结构,颗粒大小较为均匀且结晶度较好,可为电沉积 β-PbO₂提供足够的晶核生长位点,有利于快速电沉积 β-PbO₂外层,使 β-PbO₂与 Ti 基体结合得更牢固,延长电极寿命,提升电极性能^[21]。而图 1(b)EDS 分析表明,其主要由 Ti(w, 31.77%)、O(w, 24.25%)、Sn(w, 26.77%)和少量的 Zr(w, 8.11%)元素组成(图 1(b))。

从图 2 元素映射可以看出,Zr-SnO₂复合涂层均

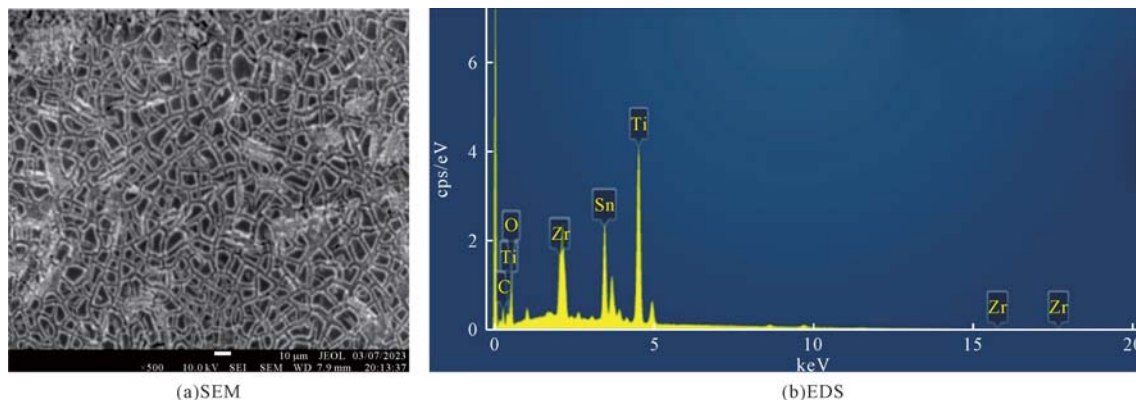


图1 Ti/Zr-SnO₂电极的SEM图和EDS分析
Fig.1 SEM images and EDS spectra of Ti/Zr-SnO₂ electrode

匀覆盖在刻蚀的钛片表面上(图2(b)~(d)),而刻蚀钛片的网状多孔结构也得以证实(图2(a)),元素映射结果

与EDS、SEM结果相一致,都证明成功制备了Ti/Zr-SnO₂电极。

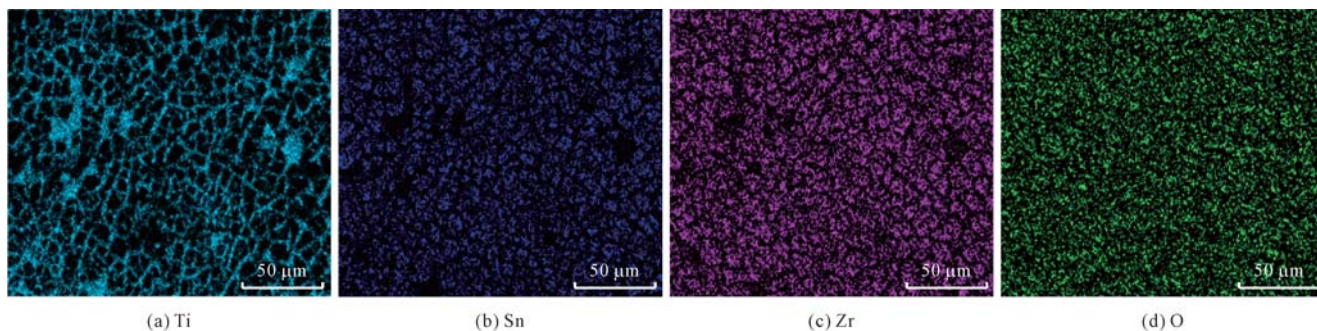


图2 Ti/Zr-SnO₂电极的元素映射图
Fig.2 Elemental mapping of Ti/Zr-SnO₂ electrode

2.1.2 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的SEM与EDS分析

Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极表面形貌如图3(a)所示,可以看出,电沉积β-PbO₂的电极表面显示了堆积、致密的四棱锥结构^[22,23],该结构能有效阻止活性氧穿透电极表面,保护电极外层不易脱落,提升电极性能,延长电极使用寿命^[24]。总体结构呈现网状形态,表明制备的Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极比表面积

较大,可为高效电催化降解有机污染物提供丰富的活性位点。

EDS结果表明电极外层主要成分为Pb(w, 82.9%)和O(w, 17.1%),不含其它杂质组分(图3(b)),说明β-PbO₂层完全覆盖了Ti/Zr-SnO₂电极且未引入杂质。EDS结果再次验证了镀层的致密性,这与SEM结果相一致。

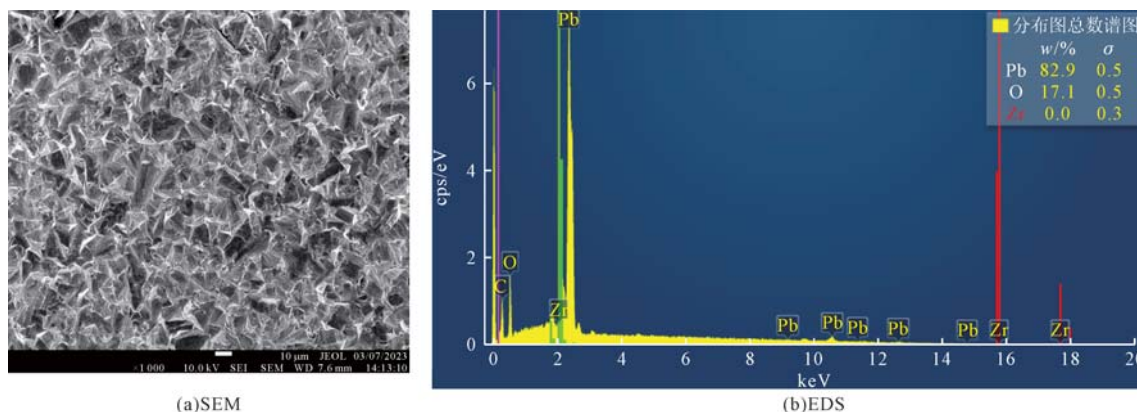


图3 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的SEM图和EDS分析
Fig.3 SEM images and EDS spectra of Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

2.1.3 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的XRD分析

如图4所示,运用XRD测试并解析了Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极界面活性层的晶体结构。

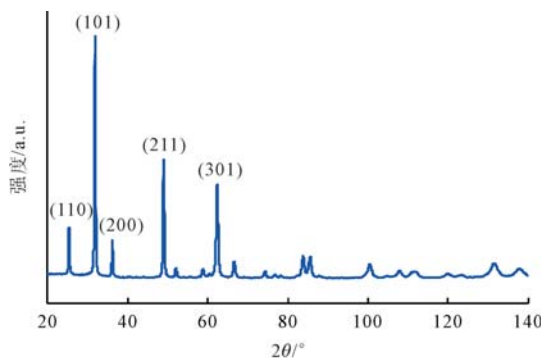


图4 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

将绘制的图谱与β-PbO₂的标准卡片对比,Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极在25.36°、31.87°、36.18°、48.96°、62.40°出现了特征衍射峰,分别对应于标准β-PbO₂(PDF#41-1492)物质的(110)、(101)、(200)、(211)、(301)晶面。因此,β-PbO₂被电沉积在Ti/Zr-SnO₂表面,进一步说明了Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极被成功制备。

2.1.4 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的XPS分析

如图5所示,采用XPS进一步分析Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的表面化学组成和元素价态,所有峰均用C 1s谱(284.80 eV)进行校准。Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极XPS总谱中检测到明显的Pb 4f、O 1s、C 1s的峰,却几乎没有Zr 3d、Sn 3d的峰,说明该电极表面主要由

Pb、O 2种元素组成(图5(a))。在图5(b)中,由于自旋轨道耦合,在Pb的4f区可以观察到的结合能峰141.48 eV和136.58 eV,结合能差为4.90 eV,这与Pb⁴⁺相关^[25];而在142.38 eV和137.48 eV的结合能峰对应于Pb²⁺,说明在Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极表面镀层中同时存在Pb⁴⁺和Pb²⁺,形成了非化学计量的铅氧化合物。电沉积过程中形成非化学计量的氧化铅是电极具有高导电性

的原因之一。在图5(c)的O 1s区中,结合能经分峰拟合可分为3种特征峰:晶格氧表示为O_L(528.48 eV),表面氧空位和吸附氧表示为O_{d-ad}(529.68 eV),表面吸附氧物表示为O_{s-ad}(531.69 eV),其中后两者是电催化氧化中生成活泼氧物种羟基自由基的来源,其含量越高,越有利于生成羟基自由基,使电极具有更好的电催化活性^[26,27]。

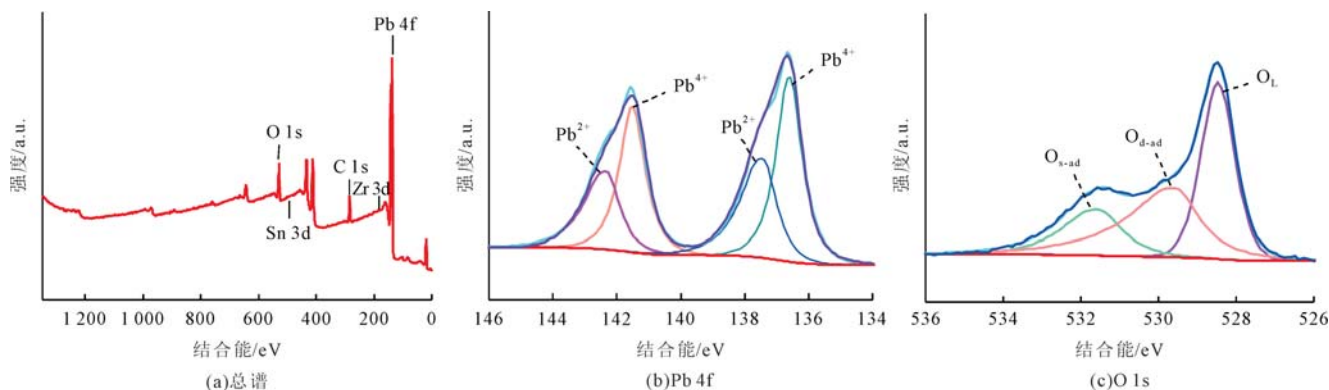


图5 Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的XPS图谱
Fig.5 XPS curves of Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

2.2 电化学性能测试

2.2.1 Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的循环伏安测试

循环伏安法(CV)常用来表征氧化物电极的电化学行为^[28]。Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液(50.0 mL)中的循环伏安(CV)曲线如图6所示。可以看出,Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的析氧过电位大约为1.7 V,Ti/SnO₂/β-PbO₂电极的析氧过电位大约为1.6 V,而不含中间层的Ti/β-PbO₂电极的析氧过电位只有1.5 V左右。显然,热分解引入中间层Zr-SnO₂可有效提高钛基涂层电极的析氧过电位。高析氧过电位可很好地抑制电极的析氧副反应,降低电荷转移阻力,从而促进其催化氧化能力,提高电极的电流效率,降低能耗^[29]。

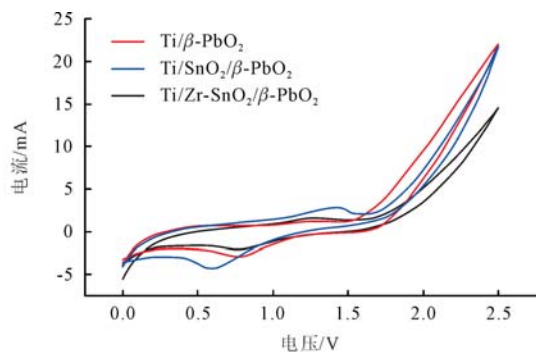


图6 Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的循环伏安曲线

Fig.6 CV curves of Ti/β-PbO₂ electrode, Ti/SnO₂/β-PbO₂ electrode and Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

2.2.2 Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的交流阻抗测试

电荷转移电阻是评价电极电化学性能的又一个重要参数^[30]。为了进一步研究电极的电化学性能,在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液(50.0 mL)中,振幅为0.01 V,频率为0.1~1 MHz下测得Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的电化学阻抗谱(EIS)曲线(图7)。在EIS曲线中,电阻高频部分半圆弧的直径大小用来衡量基体与涂层电极之间的电荷传递电阻,即电极电阻,其直径越小,电极电阻越小;直径越大,则电极电阻越大。通过等效电路拟合,得出Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂、Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的阻抗分别为310、120、87.64 Ω/cm²。因此,中间层的引入可有效降低电极电阻,提升电极活性。

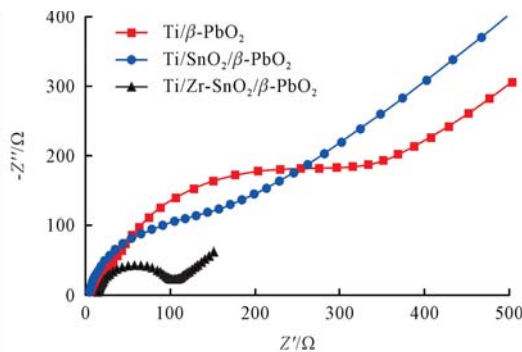


图7 Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的交流阻抗曲线

Fig.7 EIS of Ti/β-PbO₂ electrode, Ti/SnO₂/β-PbO₂ electrode and Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

2.2.3 Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的加速寿命测试

一般来说,电极的稳定性是实际应用中的一个重要性能,通常用于探究活性PbO₂从Ti基体上脱落的快慢^[31]。在电流密度为10 000 A/m²的15% (w)H₂SO₄水溶液中,利用直流电源对Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极进行了加速寿命试验,记录电压变化以评价电极的稳定性和寿命。当电池电压超过10 V时,终止测试,所得结果如图8所示。显然,Ti/ β -PbO₂电极的电压在2 min时超过10 V,达到15.07 V;Ti/SnO₂/ β -PbO₂电极的电压在257 min时才超过10 V;而Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的电压在439 min时才超过10 V,达到15.98 V。即Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的寿命是Ti/ β -PbO₂电极的219.5倍,是Ti/SnO₂/ β -PbO₂电极的1.71倍,说明引入Zr-SnO₂中间层能显著改善Ti/ β -PbO₂的电极的稳定性及使用寿命。其次,由于电沉积制备的Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极表面具有特殊的紧密堆积结构,使得电解质溶液不易穿透电极表面,极大地保护电极外层不易脱落,进而提升电极性能,延长电极使用寿命。总之,与Ti/ β -PbO₂电极相比,Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的使用寿命更长,性能更稳定。

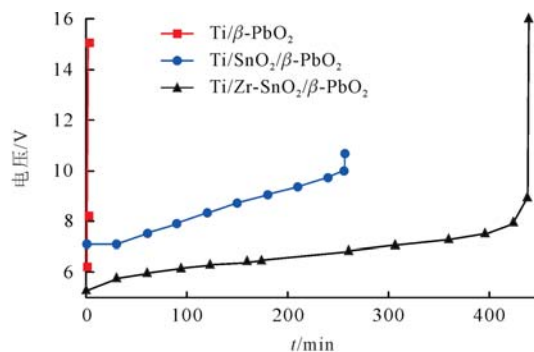


图8 Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的加速寿命测试曲线

Fig.8 Accelerated life diagram of Ti/ β -PbO₂ electrode, Ti/SnO₂/ β -PbO₂ electrode and Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂ electrode

2.2.4 Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极电催化降解MB

为探究Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂及Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极电催化降解MB的效率,在相同条件下,取50.0 mL浓度为30 mg/L的MB溶液,添加0.1 mol/L Na₂SO₄溶液为支持电解质,在30 mA/cm²的电流密度下分别以Ti/ β -PbO₂、Ti/SnO₂/ β -PbO₂和Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂为阳极电催化降解MB,以30 min等时间间隔为取样期,平行取样3次,将取样的降解液稀释10倍,用紫外-可见光谱仪全波长扫描分析MB降解液,所得结果如图9所示。

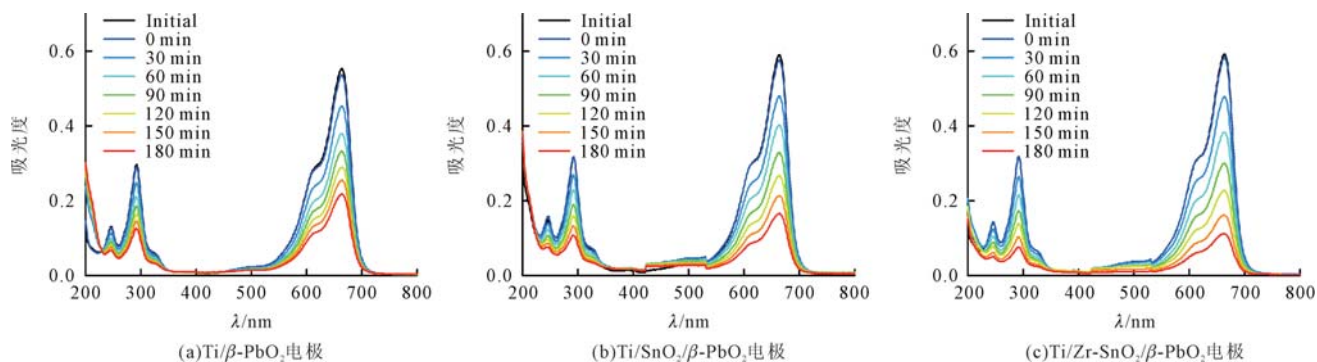


图9 电催化降解MB的紫外-可见吸收光谱曲线

Fig.9 Ultraviolet-visible absorption spectral curves of methylene blue solutions after electrocatalytic degradation

MB溶液2个特征吸收峰分别位于664 nm(与生色基团有关)和292 nm(与芳香环结构有关)处。随着降解时间的增加,2个吸收峰的强度均明显减弱,且在200~800 nm范围内,峰形基本不变,未检测到其他吸收峰,说明3种电极可高效、连续电催化降解MB^[7],使其生成小分子物质或者转化为不在该波长范围内的其他物种。与Ti/ β -PbO₂电极相比,Ti/SnO₂/ β -PbO₂电极的电催化降解效果更好,说明SnO₂中间层的引入可有效提高电极的电催化性能;与Ti/SnO₂/ β -PbO₂电极相比,Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电催化降解的MB溶液的吸光峰强度减弱的更明显,说明Zr元素的掺杂,可有效提升电极性能,Zr-SnO₂中间层更利于MB的降解,进

一步证明了Ti/Zr-SnO₂/ β -PbO₂电极的电催化活性更好,且更稳定。

2.3 降解MB的条件优化

2.3.1 电流密度的影响

电流密度是电催化氧化降解有机染料的重要因素之一。电流密度的大小影响着电催化降解体系中电子的产量,从而影响污染物的降解效果。电流密度过大,也将导致电流效率的下降,还会对电极寿命产生不良影响^[32]。为保证降解反应在快速且低能耗的条件下进行,就必须控制电流密度在适当的范围内。采用恒流电解的方式电催化降解50.00 mg/L MB,添加0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液作为支持电解质,分别设置

电流密度为10、20、30、40、50 mA/cm²,室温条件下降解180 min,探究了电流密度对MB去除率的影响。不同电流密度下MB的降解效果如图10所示,随着电流密度的增加,电极的电催化降解MB去除率逐渐升高。当电流密度为50 mA/cm²时,Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极在180 min内,电催化降解MB的去除率可达97%。

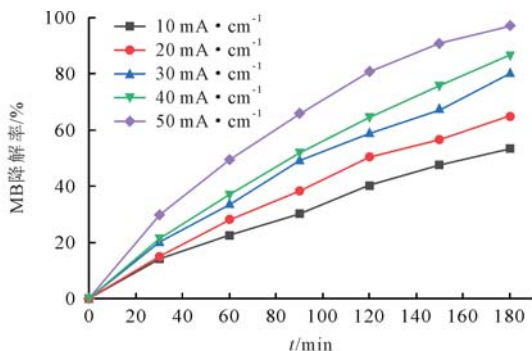


图10 不同电流密度下Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极对MB的降解性能
Fig.10 Effect of current density of Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode toward electrocatalytic degradation of MB

2.3.2 MB初始浓度的影响

分别设置MB溶液初始浓度为10.00、20.00、30.00、40.00、50.00 mg/L,MB溶液初始pH值分别为5.44、5.57、5.70、5.75、5.84。添加0.1 mol/L的Na₂SO₄溶液作为支持电解质,在电流密度为30 mA/cm²的室温条件下进行电催化降解,降解时间为180 min,不同初始浓度下MB的去除率如图11所示。由图可以看出,当MB初始浓度为10.00 mg/L时,140 min内即可完全被电催化降解。当MB初始浓度增至20.00 mg/L,180 min内才可被完全电催化降解。随着MB初始浓度的继续增加,在相同的电解时间里,其降解去除率逐渐下降。

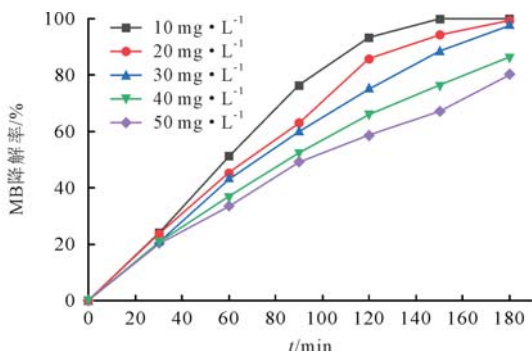


图11 不同初始浓度下Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极对MB的降解效果
Fig.11 Effect of initial MB concentration on its electrocatalytic degradation at Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂ electrode

3 结论

(1)本文通过丙酮超声清洗,混酸刻蚀钛基体,热分解法构筑Zr-SnO₂中间层,成功制备Ti/Zr-SnO₂电极,然后在Ti/Zr-SnO₂电极上电沉积β-PbO₂,制备了Ti/Zr-

SnO₂/β-PbO₂电极,通过SEM、EDS、XRD和XPS分析,电极外层形成了非化学计量的铅氧化物,且Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极具有较高导电性。

(2)电化学性能测试结果表明,Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极的阻抗为87.64 Ω/cm²。与Ti/β-PbO₂、Ti/SnO₂/β-PbO₂电极相比,Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极具有更大的析氧过电位、更优异的MB去除效果,其电极寿命是Ti/β-PbO₂电极的219.5倍,证明Zr-SnO₂中间层的引入可有效提升Ti/β-PbO₂的电化学性能。

(3)以Ti/Zr-SnO₂/β-PbO₂电极为阳极,在50 mA/cm²的电流密度下电催化降解50.00 mg/L MB溶液,180 min时去除率可达97%,表明该电极有望实际应用于有机染料电催化降解。

[参考文献]

- [1] Priyadharsini P, SundarRajan P, Pavithra K G, et al. Nanohybrid photocatalysts in dye (Colorants) wastewater treatment: recent trends in simultaneous dye degradation, hydrogen production, storage and transport feasibility[J]. Journal of Cleaner Production, 2023,426:139180.
- [2] Prasanna G, Nguyen H D P, Dunn S, et al. Impact of stirring regime on piezocatalytic dye degradation using BaTiO₃ nanoparticles[J]. Nano Energy, 2023,116:108794.
- [3] Jiao M Y, Zhu L Z, Xie C X, et al. A novel electrodeposited sandwich electrode with an efficient performance in complex water treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2021,406:126645.
- [4] 彭昭霞,李艳红,梁光兵,等. 蔗渣灰制备SiO₂及其亚甲基蓝吸附性能[J]. 环境科学与技术, 2020,43(10):77-84. Peng Zhaoxia, Li Yanhong, Liang Guangbing, et al. Preparation of SiO₂ from bagasse ash and its methylene blue adsorption performance[J]. Environmental Science & Technology, 2020,43(10):77-84.
- [5] Payra S, Challagulla S, Bobde Y, et al. Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,373:377-388.
- [6] 王卫锋. 现阶段印染废水的主要处理模式研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2023,4(17):23-25. Wang Weifeng. Study on the main treatment modes of printing and dyeing wastewater at present[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023,4(17):23-25.
- [7] Zhang H, Qian J H, Zhang J, et al. Preparation of TiO₂@Sn(Sb)O₂ core-shell composites and their applications for electrocatalytic degradation of methylene blue[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(2):2026-2040.
- [8] Irikura K, Bocchi N, Rocha-Filho R C, et al. Electrodegra-

- dation of the Acid Green 28 dye using Ti/ β -PbO₂ and Ti-Pt/ β -PbO₂ anodes[J]. Journal of Environmental Management, 2016,183:306-313.
- [9] Pei D Y, Bao J P, Liang C, et al. Facile fabricate of F-doped lead dioxide electrode coating onto porous 3D titanium plate for advanced lead-carbon hybrid capacitor[J]. Materials Letters, 2020,280:128553.
- [10] Elaissoui I, Akrou H, Grassini S, et al. Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye[J]. Chemosphere, 2019,217:26-34.
- [11] Gao G F, Zhang X, Wang P Q, et al. Electrochemical degradation of doxycycline hydrochloride on Bi/Ce Co-doped Ti/PbO₂ anodes: efficiency and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(5):108430.
- [12] Man S S, Luo D H, Sun Q, et al. When MXene (Ti₃C₂T_x) meet Ti/PbO₂: an improved electrocatalytic activity and stability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,430:128440.
- [13] Man S S, Ge X T, Xu K, et al. Fabrication of a Ti/PbO₂ electrode with Sb doped SnO₂ nanoflowers as the middle layer for the degradation of methylene blue, norfloxacin and p-dihydroxybenzene[J]. Separation and Purification Technology, 2022,280:119816.
- [14] Fernandes A, Santos D, Pacheco M J, et al. Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: influence of anode material, chloride concentration and current density[J]. Science of the Total Environment, 2016,541:282-291.
- [15] 刘海涛,陈玉石,邸雪梅,等. 用于测定化学需氧量的三维多孔钛复合电化学传感器的制备[J]. 现代化工, 2023,43(10): 246-250.
- [16] Zhou Y Z, Li Z L, Hao C T, et al. Electrocatalysis enhancement of α , β -PbO₂ nanocrystals induced via rare earth Er(III) doping strategy: principle, degradation application and electrocatalytic mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2020, 333:135535.
- [17] Xu M, Gao C L, Zhang X Y, et al. Development of SDS-modified PbO₂ anode material based on Ti³⁺ self-doping black TiO₂NTs substrate as a conductive interlayer for enhanced electrocatalytic oxidation of methylene blue[J]. Molecules, 2023,28(19):6993.
- [18] Jin H C, Zhang X J, Yu Y, et al. High-performance Ti/IrO₂-RhO_x-TiO₂/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrodes for scale inhibitors degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 135167.
- [19] Kang X Q, Wu J, Wei Z, et al. Modification of Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ electrode by active granules and its application in wastewater containing copper ions[J]. Catalysts, 2023,13(3): 515.
- [20] Yao Y W, Zhao C M, Zhu J. Preparation and characterization of PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2012,69:146-151.
- [21] Li L H, Huang Z P, Fan X X, et al. Preparation and Characterization of a Pd modified Ti/SnO₂-Sb anode and its electrochemical degradation of Ni-EDTA[J]. Electrochimica Acta, 2017,231:354-362.
- [22] Zhang Y, He P, Jia L P, et al. Ti/PbO₂-Sm₂O₃ composite based electrode for highly efficient electrocatalytic degradation of Alizarin Yellow R[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019,533:750-761.
- [23] 沈宏,章维维,姚春冀,等. 茜素绿染料的Ti/PbO₂电极与Ti/IrO₂+Ta₂O₅电极催化降解比较研究[J]. 化学试剂, 2022, 44(6):880-887.
- [24] 杨卫华,王鸿辉,付芳. 稀土改性Ti/Sb-SnO₂/ β -PbO₂电极的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010,39(7):1215-1218.
- [25] Wang Z Y, Su R, Zhao M J, et al. B4C/Ce co-modified Ti/PbO₂ dimensionally stable anode: facile one-step electrodeposition preparation and highly efficient electrocatalytic degradation of tetracycline[J]. Chemosphere, 2023, 343: 140142.
- [26] Wan C L, Zhao L F, Wu C Y, et al. Bi⁵⁺ doping improves the electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode and its electrocatalytic performance for phenol[J]. Journal of Cleaner Production, 2022,380:135005.
- [27] Liu Y J, Sun T, Su Q, et al. Highly efficient and mild electrochemical degradation of bentazon by nano-diamond doped PbO₂ anode with reduced Ti nanotube as the interlayer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020,575:254-264.
- [28] Nunes M J, Monteiro N, Pacheco M J, et al. Ti/ β -PbO₂ versus Ti/Pt/ β -PbO₂: influence of the platinum interlayer on the electrodegradation of tetracyclines[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2016, 51(10): 839-846.
- [29] Li X L, Xu H, Yan W. Fabrication and characterization of a PbO₂-TiN composite electrode by co-deposition method[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016,163(10):D592-D602.
- [30] 黄钊杰,潘湛昌,许燕滨,等. 新型改性PbO₂电极的制备及其电催化性能研究[J]. 安全与环境工程, 2021,28(6):188-194.
- [31] Samarghandi M R, Ansari A, Dargahi A, et al. Enhanced electrocatalytic degradation of bisphenol A by graphite/ β -PbO₂ anode in a three-dimensional electrochemical reactor [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9 (5):106072.
- [32] Yao Y W, Jiao L M, Cui L H, et al. Preparation and characterization of PbO₂-CeO₂ nanocomposite electrode with high cerium content and its application in the electrocatalytic degradation of malachite green[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015,162(9):H693-H698.