

稀土改性钛基二氧化锡催化电极制备及降解苯酚研究

文 广¹, 邓 俊², 朱学军², 廖 秀²

(1. 攀枝花学院机械工程学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀枝花市化工资源有效利用重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:改性钛基电极以析氧过电位低、副反应少、使用寿命长等优点得到广泛应用。采用钛酸丁脂作为钛源, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为锡源, 掺杂不同 Ce 量, 采用浸渍法制备稀土改性钛基二氧化锡催化电极, 用 XRD 对电极进行表征, 同时采用制备的电极进行苯酚降解实验, 考察了电流强度、降解时间、pH 和电解质浓度对降解率的影响。稀土改性电极表面呈纳米结构, 苯酚降解率随电流强度、降解时间、电解质浓度增加而升高, 随 pH 值增大先增加后降低, 实验条件下苯酚降解率可达到 90%; 通过实验数据得到了降解率的关联式, 计算值与实验值吻合较好, 误差在 $\pm 10\%$ 范围内。

关键词:稀土改性; 钛基二氧化锡电极; 浸渍法; 苯酚; 电催化

中图分类号:TS206

文献标志码:A

引 言

电化学技术已广泛应用于诸多工业领域中, 如有机电合成、污水处理和氯碱工业等, 在现代社会中发挥着重要作用。但无论是何种类型的电化学过程, 都牵涉到电极材料的选择。铂电极价格昂贵; 石墨与铝合金阳极高电流电解时会发生溶蚀, 耐蚀性差, 析氧电位大, 电化学催化性能低, 能耗较大, 尤其是阳极中有毒的铅会在溶液中溶解, 造成二次污染, 并且使镀层性能下降。从绿色材料的“节能、节约材料、不污染环境”等要求出发, 人们希望找到长寿命、电化学催化性能高、无二次污染的新型阳极材料^[1-3]。

钛阳极板材料是电化学工业中大量使用的不溶性阳极材料, 也称之为尺寸稳定性阳极, 通过覆盖不同的功能性涂层, 可有效增强导电性能及电催化活性, 促进电解反应过程及延长阳极在不同使用环境下的使用寿命, 达到预期的使用效果^[4-6]。作为绿色工艺的电化学废水处理技术在有机废水的处理方面具有独特的优势, 因而近年来备受国内外研究者的青睐。在电化学反应

体系中, 电极处于“心脏”地位, 是实现电化学反应及提高电流效率, 降低能耗的关键因素, 因此, 寻找和研制催化活性高的电极材料, 具有很强的实际意义^[7-8]。

由于稀土元素独特的原子层结构, 使得稀土成为现代科技技术的重要材料, 已广泛运用于农业和石油化工等多个领域。稀土元素有着多方面的催化和助催化能力, 有关稀土的电化学研究发现, 稀土的掺杂不仅对电极性能产生多方面的影响, 如导电性、析氧电位和抗腐蚀能力等, 还可能影响涂层电极的晶粒生长过程, 并且稀土氧化物的能带结构与电催化活性直接相关。同时稀土能改变电极材料表面的颗粒度、改善电极涂层的形貌、改变电极的双电层结构、使得电极表面涂层 SnO_2 粒径变小, 涂层变得致密均匀, 覆盖度较好, 改善了电极电催化性能, 延长了电极寿命^[9-11]。目前, 电极材料制备方法主要有浸渍法、热分解法、溅射法、溶胶-凝胶法和电沉积法^[12-16]。本研究采用浸渍法制备稀土改性钛基二氧化锡催化电极, 采用 XRD 对电极进行表征, 同时采用制备的电极进行苯酚降解实验, 考察了电流强度、降解时间、pH、以及电解质浓度等对降解率的影响, 得到了降

收稿日期:2014-04-30

基金项目:四川省教育厅项目(12ZB268)

作者简介:文广(1973-), 男, 四川武胜人, 副教授, 博士, 主要从事机械电子和材料成型方面的研究, (E-mail)wenguang1973@126.com

解率的关联式。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

实验所需药品见表1,实验所用的主要仪器设备见表2。

表1 实验所用药品

生产地址	名称	规格
成都科龙化工试剂厂	五水四氯化锡	分析纯
成都科龙化工试剂厂	无水硫酸钠	分析纯
成都科龙化工试剂厂	可溶性淀粉	分析纯
成都科龙化工试剂厂	重铬酸钾	分析纯
成都科龙化工试剂厂	二水草酸	分析纯

表2 实验所需要主要仪器

设备名称	型号	生产厂家
恒电位仪	DJS-292型	上海精密科学仪器有限公司
电化学工作站	CHI860D	北京华科普天有限责任公司
KH-100E 超声波清洗机	单槽式	昆山禾创超声仪器有限公司
马弗炉	4-13	上海宜昌仪器筛筛厂
可见分光光度计	722型	上海菁华科技仪器有限公司

1.2 实验流程

(1) 金属钛基体材料前处理:砂子打磨、去油。

(2) 采用超声活化工艺刻蚀、干燥,待用。

(3) 纳米 TiO₂ 中间层制备:采用钛酸丁脂作为原料,以 sol-gel 方法合成 TiO₂ 溶胶,采用提拉-浸渍-热分解法在钛基体上涂覆 TiO₂ 溶胶,然后干燥焙烧得到 Ti/TiO₂。

(4) 表面层的制备:以 SnCl₄·5H₂O,浓盐酸,无水乙醇为原料,以及不同 Ce 掺杂量,采用浸渍法制备具有优良电化学性能的稀土改性钛基二氧化锡催化电极。

(5) 电极表征:采用 XRD 对制备的电极材料进行表征。

(6) 电催化性能测试:用制备的电极进行苯酚降解实验,研究稀土改性钛基二氧化锡催化电极性能。

2 结果与讨论

2.1 电极的 XRD 形貌结构表征

图1是采用浸渍法制备的 Ti/TiO₂-SnO₂ 电极的 XRD 谱图,从图1可知,所制备的电极涂层含有 SnO₂、Ti、Ce,依据 Scherrer 公式 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ 对所制备的电极的涂层晶粒粒径 D 进行计算, $k = 0.89$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, θ 为衍射角, β 为衍射峰的半峰宽。计算出主峰 26.623 度处晶粒直径为 9.17 nm。说明本研究制备的电极表面呈纳米结构,计算结果见表3。

2.2 改性电极电化学性能

(1) 不同 pH 值时降解时间对降解率的影响

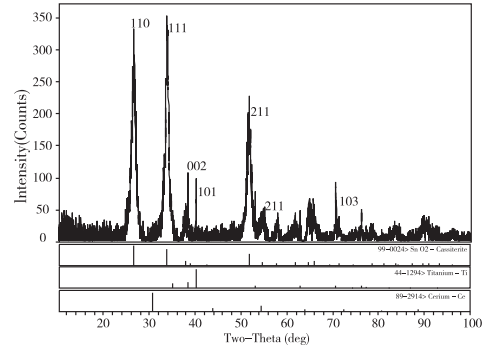


图1 电极表面的 XRD 谱图

表3 XRD 显示的数据

2θ	d	h (%)	2θ	d	h (%)
26.6230	3.3455	80.10	53.0440	1.7250	11.00
33.9370	2.6394	100.00	54.8000	1.6738	12.10
37.8200	2.3768	15.60	55.0800	1.6659	11.00
38.4220	2.3409	24.90	58.1530	1.5850	9.20
40.1830	2.2423	20.60	62.0430	1.4947	7.80
48.0730	1.8911	6.40	64.9010	1.4356	13.30
51.8110	1.7631	55.10	70.7360	1.3308	15.80
52.115	1.7535	36.4	76.3310	1.2465	10.80
90.0020	1.0893	7.10			

图2为常温常压下,控制电流为 100 mA,电解质硫酸钠为 30 g/L,在不同 pH 下苯酚降解率随时间的变化。从图2可以看出,苯酚降解率随着降解时间延长先增大,随着时间的延迟,降解速度放缓直到最后趋于平衡。这主要由于苯酚降解过程中,不断产生的 -OH 和过氧化氢等氧化性物质将苯酚分解,降解初始阶段苯酚浓度较高,电解产生的强氧化性有较高的氧化效率,随着降解的进行,苯酚浓度下降,降解的效率下降,最后达到最大,也就是达到平缓区。从图2还可以看出,pH 值对降解有一定影响,pH 值有一个较佳值。

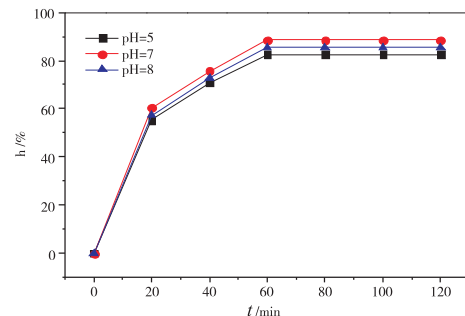


图2 苯酚的降解率随时间变化

(2) 不同降解时间下电解质浓度对降解率的影响

图3为电流为 100 mA,电解质 pH 为 7,在不同降解时间下苯酚降解率随电解质浓度的变化。从图3可以看出,当 Na₂SO₄ 小于 30 g/L 时,苯酚降解率随 Na₂SO₄ 的加入量的增大而增大,但当 Na₂SO₄ 达到 30 g/L 后苯

酚降解率随 Na_2SO_4 含量的增加升高缓慢直到趋于平衡。这主要由于加入电解质有利于稳定电压, 随着溶液电解质浓度增高, 溶液的导电率增强, 更有利于苯酚降解。同时降解时间越长, 降解越彻底。

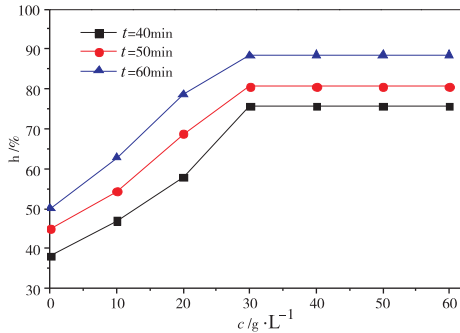


图 3 苯酚的降解率随 Na_2SO_4 含量的变化

(3) 不同电流密度下 pH 值对降解率的影响

图 4 为电解质浓度为 30 g/L, 降解时间为 60 min, 在不同电流密度下苯酚降解率随 pH 的变化。从图 4 可以看出, 当 pH 小于 7 时, 苯酚降解率随 pH 增大先增大后降低, 当 pH 达到 7 后苯酚降解率随 pH 增大反而减小。由此可知降解苯酚时, pH 在 7 左右降解率最好。实验配置的电解质 pH 显酸性, 因此需要滴加几滴碱性缓冲液使 pH 在最佳范围内。这主要由于溶液的酸碱性可能影响电极的表面羟基自由基的产生。酸性条件能抑制析氧副反应的发生, 但会造成电流过大, 副反应增加, 虽然增加溶液 pH 值提高 OH^- 的溶度, 有利于 $-\text{OH}$ 的生成, 但析氧电位随溶液中 pH 值的增加而降低, 增加 pH 值将有利于析氧副反应的进行, 不利于苯酚的电催化降解, 因此 pH 值有一个最佳值。

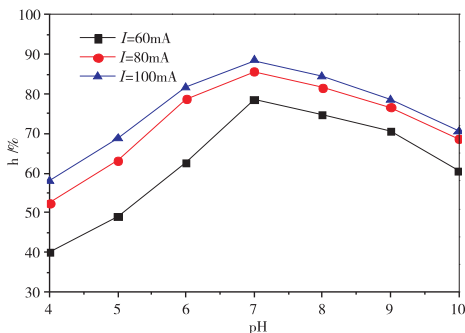


图 4 苯酚的降解率随 pH 增长的变化

(4) 不同电解质浓度下电流密度对降解率的影响

图 5 为电解质 pH 为 7, 降解时间为 60 min, 在不同电解质浓度下苯酚降解率随电流密度的变化。从图 5 可以看出, 随着电流密度的增大, 苯酚的降解率呈增加的趋势, 当电流达到 100 mA 以后, 苯酚的降解率趋于平

缓。这主要由于电流的增加增大了溶液中带电粒子运动的推动力, 直接导致了 $-\text{OH}$ 基团浓度升高, 使电荷与有机物接触的机会增多, 从而提高了苯酚的去除率。但是电流过大, 会让析氧副反应不断加剧, 从而减弱了苯酚的降解率, 最终降解率趋于平缓。

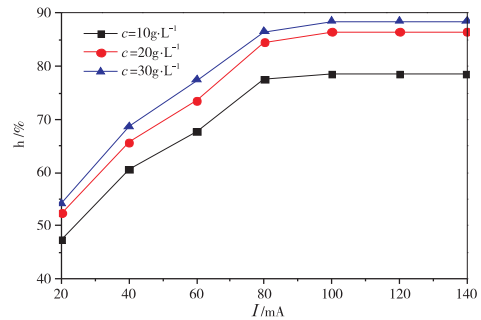


图 5 苯酚的降解率随电流的变化

2.3 降解率关联式

按因次分析法, 以实验数据进行多元回归得到苯酚降解率关系式。

$$\eta = -1.52c^{-0.79} \text{pH}^{-4.99} I^{4.19}$$

式中, η 为苯酚降解率, %; c 为电解质浓度, g/L; pH 为溶液 pH 值; I 为电流强度, mA。式中各参数范围, $0 < t_i < 150, 0 < c < 100, 1 < \text{pH} < 12, 10 < I < 180$ 。图 6 为苯酚降解率计算值与实验值的比较, 两者吻合较好。

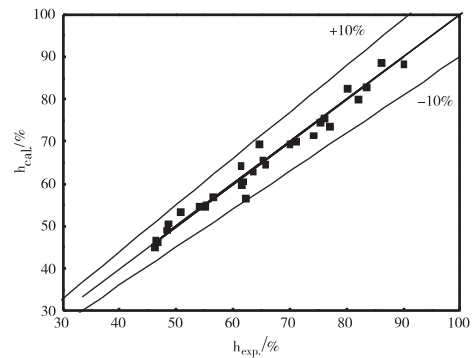


图 6 降解率计算值与实验值比较

3 结论

(1) 实验制备的 $\text{Ti}/\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ (Ce) 电极表面呈纳米结构。

(2) 苯酚降解率随电流强度、降解时间、电解质浓度增加而升高, 随 pH 值增大先增加后降低, 实验条件下苯酚降解率可达到 90%。

(3) 提出了计算降解率的关系式: $\eta = -1.52c^{-0.79} \text{pH}^{-4.99} I^{4.19}$, 在本实验范围内, 计算值与实验值吻合较好。

参考文献:

- [1] 刘文科,曹小华,彭述明,等.钛膜表面阳极氧化层制备及表征[J].表面技术,2007,36(1):51-55.
- [2] 成晓玲,胡社军,匡同春,等.纳米二氧化钛薄膜制备研究进展[J].表面技术,2005,34(4):1-5.
- [3] 刘军梅,王海林.金属氧化物涂层钛阳极的研究进展[J].电镀与精饰,2012,34(11):17-23.
- [4] 玉萍,武志红,鞠鹤,等.铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极性能的影响[J].表面技术,2010,39(4):33-35.
- [5] 廉冰娟,许兵.阳极氧化制备氧化钛薄膜原理剖析[J].表面技术,2010,39(4):45-46.
- [6] Panizza M, Ouattara L, Baranova E. DSA-type anode based on conductive porous p-silicon substrate[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(5):365-368.
- [7] Panic V, Dekanski A, Milonjic S, et al. Electrocatalytic activity of sol-gel prepared RuO₂ anode in chlorine and oxygen evolution reactions[J]. Russ J Electrochem, 2006, 42(10):1055-1060.
- [8] Xu Likun, Xin Yonglei, Wang Juntao. A comparative study on $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54:1820-1825.
- [9] Vicent F, Morallon E, Quijada C, et al. Characterization and stability of doped SnO_2 anodes[J]. Applied Electrochemistry, 1998, 28:607-612.
- [10] Magae M E, Theron C C, Przybylowicz W J, et al. Preparation and surface characterization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005(2/3): 559-564.
- [11] Kong Aishen, Huang Weimin, Lin Haibo, et al. Effect of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Interlayer on Electrochemical Performances of a Ti-Substrate Lead Dioxide Electrode[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2012, 30:2059-2065.
- [12] 王文焱,卢高,谢敬佩.溶胶-凝胶法在钛表面制备钛/羟基磷灰石生物涂层[J].表面技术,2011,40(5): 21-24.
- [13] 时惠英,李育磊,蒋百灵.低压沉积-微弧氧化制备钛金属 HA-TiO_2 复合膜层[J].表面技术,2011,40(5): 64-68.
- [14] Huang Jinzhao, Xu Zheng. Electrochemical Studies of Iron-doped Nickel Oxide Electrode for Oxygen Evolution Reaction[J]. Elec Irochemistry, 2006, 12(2):576-581.
- [15] 白少金,魏宗平,王欣,等.添加纳米 IrO_2 的新型涂层 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的制备及性能[J].中国有色金属学报,2011,21(3):669-674.
- [16] Li B S, Lin A, Gan F X. Preparation and electrocatalytic properties of $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anodes for oxygen evolution[J]. Science Process, 2006, 16:1193-1199.

Study on the Preparation of Rare Earth Modified Ti-based Stannic Oxide Catalytic Electrode and Phenol Degradation

WEN Guang¹, DENG Jun², ZHU Xuejun², LIAO Xiu²

(1. College of Mechanical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Panzhihua Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Modified Ti-based electrode is extensively applied by virtue of its low oxygen overpotential, less side reaction and long service life. With butyl titanate as titanium source and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as tin source, Ce of different volumes is blended to prepare rare earth modified ti-based stannic oxide catalytic electrode with the method of dipping. The electrode is represented with XRD. Meanwhile it is subject to phenol degradation experiment where study is carried out regarding the influence of current intensity, degradation period, pH and concentration of electrolyte on degradation rate. Results indicate that rare earth modified electrode is nano-structured superficially; the rate of Phenol degradation rises with the increase of current intensity, degradation period, pH and concentration of electrolyte, and the rate increases firstly and decreases then with the increase of pH value; the rate of Phenol degradation is up to 90% under experiment conditions; a correlation of degradation rate is determined with experimental data. Calculated value is identical to experimental value with an error within $\pm 10\%$.

Key words: rare earth modification; Ti-based stannic oxide catalytic electrode; dipping method; phenol; electro-catalysis