

Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极的制备、 表征及电催化性能*

缪虹¹ 孙亚兵^{1**} 冯景伟^{1,2} 王瑾瑜¹ 徐建华¹

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210046;

2. 合肥工业大学土木与水利工程学院, 合肥, 230009)

摘 要 采用电沉积法制备了 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 3 种电极, 运用扫描电镜、X 射线衍射仪观察表面形貌与形态, 通过线性扫描伏安法在 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 中测定电极的析氧极化曲线. 以对硝基酚(*p*-NP) 为目标污染物, 考察了电极的电催化活性, 在 20 mA·cm⁻² 电流密度下降解 100 mg·L⁻¹ *p*-NP, 120 min 时表观速率常数分别为 0.0370 min⁻¹、0.0265 min⁻¹ 和 0.0180 min⁻¹, COD 去除率分别为 77.38%、74.07%、66.18%, 研究发现在相同的条件下 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 性能更佳, 矿化更完全.

关键词 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, PbO₂/Ti, 电催化氧化, 对硝基酚.

电化学氧化法能有效去除水体中的污染物, 它可将难生物降解的有机物转为可生物降解的有机物, 或降解为 CO₂ 和 H₂O^[1]. 电化学氧化法因其处理强度大、处理效率高、无二次污染等特点受到极大关注. 它对难降解废水的处理具有广泛的应用前景, 如印染废水、造纸废水、制革废水、垃圾渗滤液等^[2-3]. 电极是电化学氧化中的核心部分, 高性能的阳极材料是该技术的重点^[4].

Ti 基 PbO₂ 电极是研究的热点之一, 因其具有高析氧电位、耐腐蚀性好等特点受到科研人员的关注. 普通的电沉积法制成的电极存在附着力差、寿命短等问题. 目前已经有很多关于 PbO₂ 改性的文献, 为提高 PbO₂ 与基体的粘附性, 将 SnO₂、Sb₂O₃ 等作为中间层, 或掺杂 F⁻、Fe³⁺、Bi³⁺ 等^[5-8]. 温青^[9] 研究了铁掺杂 PbO₂/Ti 处理对硝基苯酚, 结果表明其处理成本比普通 PbO₂/Ti 的可减少 1/3 左右; Leonardo 等^[10] 制得 Ti-Pt/ β -PbO₂-Fe, F 电极处理模拟纺织废水, 处理效果比纯 β -PbO₂ 及 Nb/BDD 电极更好; 王勋华等^[4] 制备了 Ti/CeO₂-PTFE-PbO₂ 电极, 具有更高的析氧电位; Wang 等^[11] 制备的 Er-chitosan-F 掺杂 PbO₂ 电极提高了电极的氧化能力, 电极材料中加入的聚糖壳具有吸附有机物的能力, 促进有机物在电极表面的降解.

为提高 PbO₂ 的性能, Tan^[12] 以 TiO₂ 纳米管为基体电沉积制得 PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极, 与 PbO₂/Ti 相比, 该电极有更大的表面积, 氧化能力更强. 本文依据此方法制备得 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极, 研究掺杂 Fe 及 PTFE 后电极的性能, 着重比较该电极与 PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 电极间形貌、结构、析氧电位等差异, 并对对硝基苯酚(*p*-NP) 降解情况进行研究.

1 实验部分

1.1 电极制备

TiO₂-NTs 制备^[13]: 称取一定量氟化铵溶于少量蒸馏水中, 再与乙二醇混合均匀配成 500 mL 电解液; 钛片分别做阳极、阴极, 平行放置保持一定间距, 于 60 V 电压下反应 60 min 后用蒸馏水冲干净, 置于 450 °C 马弗炉 2 h 后, 冷却至室温.

2011 年 8 月 3 日收稿.

* 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF10016); 合肥工业大学科学研究发展基金(GDBJ2009-027); 中央高校基
本科研业务费专项资金项目(2011HGQC1029); 流域水污染防治技术辅助决策支持平台研究与建筑(2009ZX07529-007-006-003)资助.

** 通讯联系人, Tel: 025-89680616; E-mail: sybnju@163.com

Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电镀液: Pb(NO₃)₂ 0.5 mol·L⁻¹, HNO₃ 0.1 mol·L⁻¹, Fe(NO₃)₃ 0.025 mol·L⁻¹, KF 0.04 mol·L⁻¹, PTFE 4.5 mL·L⁻¹. 以石墨为阴极, TiO₂-NTs 为阳极, 在电流密度为 20 mA·cm⁻²下 60 ℃电沉积 1 h, 制备示意图见图 1.

PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 及 PbO₂/Ti 电镀液同上, 除了添加的 PTFE 和 Fe(NO₃)₃.

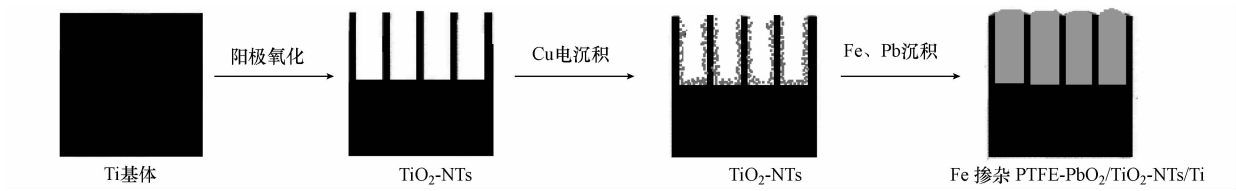


图 1 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极制备过程

Fig. 1 Formation process of Fe doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti electrode

1.2 电极表征

用日本 Hitachi-3400N 扫描电子显微镜分析电极形貌; 用 XRD-6000X 射线衍射仪对电极表面进行 XRD 分析.

1.3 析氧电位测定

电极的极化曲线用电化学工作站 CHI840b 测定, 在 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液中, 扫描速率为 5 mV·s⁻¹, 以制备电极为工作电极, 铂为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极进行测定,

1.4 电催化性能研究

配制的模拟废水为 100 mg·L⁻¹ 的对硝基酚(*p*-NP) 水溶液, 电解质为 0.02 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄, 反应过程中电流密度恒定为 20 mA·cm⁻², 阳极为自制的上述两电极, 阴极为石墨电极, 保持间距为 2.5 cm, 每次试验电解液容积为 0.5 L, 降解过程中用磁力搅拌器将溶液搅拌均匀.

p-NP 测定采用分光光度法, 在 pH≈11 时 400 nm 处测定其吸光度^[14]. COD 采用重铬酸钾法测定,

$$\text{COD}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0}$$

(1)

式中, *C* 为硫酸亚铁铵浓度, mol·L⁻¹; *V*₁ 为滴定空白时硫酸亚铁铵用量, mL; *V*₂ 为滴定水样时硫酸亚铁铵用量; *V*₀ 为水样体积, mL.

2 结果与讨论

2.1 电极扫描电镜分析

电极进行 SEM 测试, 其中图 2a、2b、2c、2d 分别为 PbO₂/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、TiO₂-NTs/Ti 电极表面形貌, 3 种不同 PbO₂ 都没有明显裂缝. PbO₂ 电极掺杂 Fe 和 PTFE 后, 电极变得粗糙比表面积增大, 更有利于电极的催化, 此电极负载量为 840 g·cm⁻², 而 PbO₂ 电极为 441 g·cm⁻²、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 为 693 g·cm⁻². 据 Zhao 等^[15] 报道, 负载能力的增加能产生更多 ·OH, 能提高电极活性.

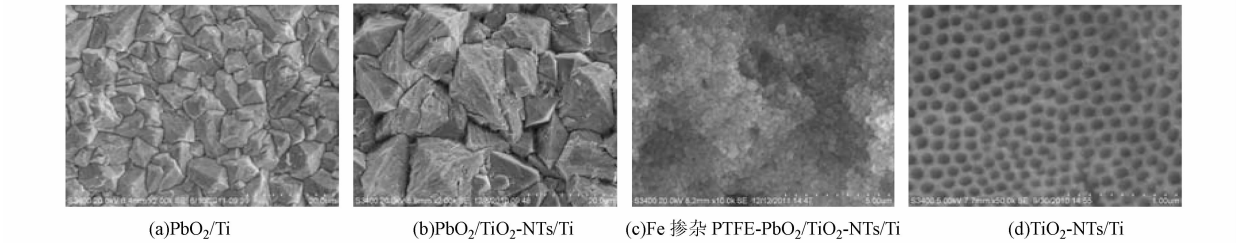


图 2 电极扫描电镜图

Fig. 2 SEM of (a) PbO₂/Ti, (b) PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, (c) Fe-doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti and (d) TiO₂-NTs/Ti

2.2 电极晶相分析

上述制备的电极的 XRD 图(图 3)与标准 β -PbO₂ 图谱^[6,16] 比较,它们相差甚微,电极的衍射峰即为 β -PbO₂ 特征峰,由此可以判别生成的为 β -PbO₂ 晶形. 制备掺杂 Fe 和 PTFE 的 PbO₂ 电极的出峰位置没有发生变化说明没有改变 PbO₂ 晶形,但改性后电极衍射峰强度发生变化,这可能是因为 F 和 Fe 的加入影响了 β -PbO₂ 的结晶取向,改变了电极形貌.

β -PbO₂ 具有较好的导电性、耐腐蚀性及催化活性,与 α -PbO₂ 相比, β -PbO₂ 的电解消耗速度更慢,在电催化氧化中有较好应用.

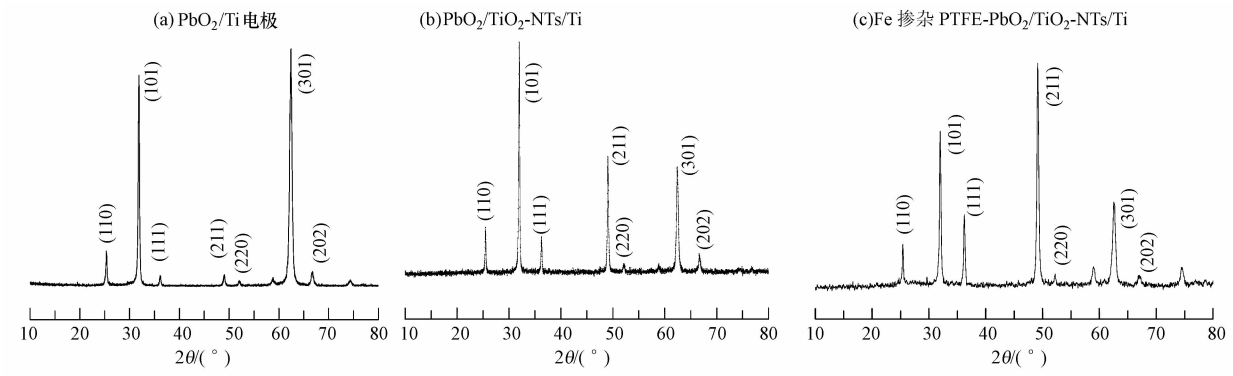


图 3 PbO₂/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 和 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of PbO₂/Ti, PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, Fe-doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti

2.3 析氧电位分析

图 4 为 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 电极在 0.1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 中扫描速度为 5 mV·s⁻¹ 得到的析氧电位图,由图 4 可得电极的析氧电位分别为 2.5 V、1.95 V 和 1.8 V (vs SCE). 析氧副反应为电化学降解有机物的主要副反应之一,反应如下:



其中 M 为电极. 析氧电位越高,在较高的控制电压下抑制氧气析出而有较高的电流效率,有利于 p-NP 的降解.

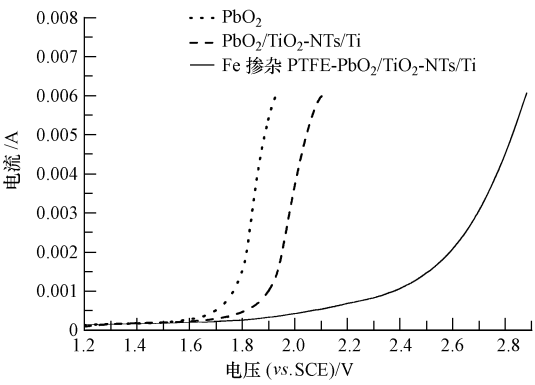


图 4 电极在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中扫描速率 5.0 mV·s⁻¹ 时的析氧极化曲线
Fig. 4 Polarization curves for oxygen evolution on electrodes in 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

2.4 对硝基酚电氧化降解

为研究电极的电催化性能,以 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 电极为阳极电催化降解 100 mg·L⁻¹ 的 p-NP. 由图 5 可知,在前 45 min, p-NP 浓度快速下降,此时 3 种电极体系的 p-NP 浓度分别为 22.31 mg·L⁻¹、35.68 mg·L⁻¹ 和 41.48 mg·L⁻¹,随后降解速度逐渐缓慢. Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 降解 p-NP 表观速率常数为 0.0370 min⁻¹,与 PbO₂/TiO₂-NTs/Ti(0.0265 min⁻¹) 和 PbO₂/Ti(0.0180 min⁻¹) 相比更高,说明该电极具有较好的电催化性能.

由图 6 发现反应过程中 3 个电极的 COD 去除率不断升高,且 COD 去除率与 *p*-NP 去除率变化趋势相似,前期去除速度较快后趋于平缓,可能的原因为反应过程中产生的比 *p*-NP 更难降解的中间产物不断累积,影响 COD 去除效果. 120 min 时,Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 的 COD 去除率分别为 77.38%、74.07%、66.18%,与其它电极相比 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极的去除率最大,矿化更完全.

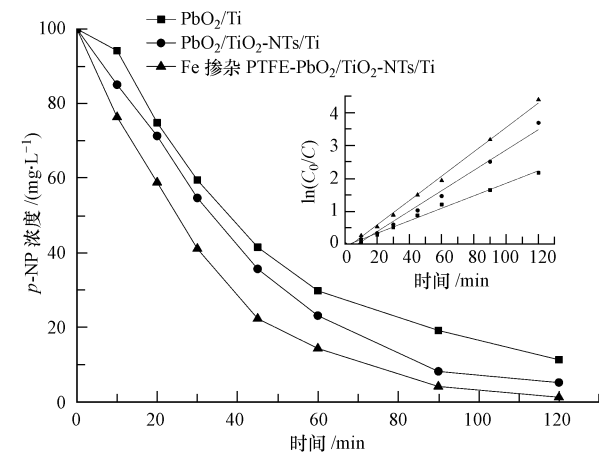


图 5 *p*-NP 浓度随时间的变化
(内插图:ln(*C*₀/*C*)与时间的关系图)

Fig. 5 Concentration of the *p*-NP as a function of degradation time

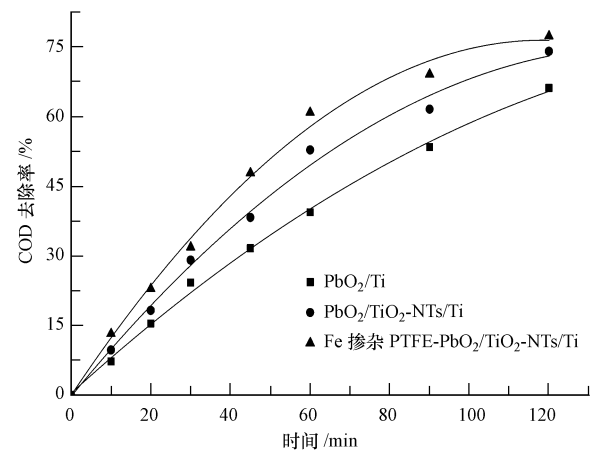


图 6 COD 去除率随时间的变化
Fig. 6 Removal rate of COD as a function of degradation time

3 结论

实验制备的 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/TiO₂-NTs/Ti、PbO₂/Ti 电极都无明显裂缝,经 XRD 图谱分析均为 β -PbO₂ 电极. Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极析氧电位最大为 2.5 V. 在电流密度 20 mA·cm⁻² 下,120 min 时 Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极降解 *p*-NP 浓度更低,表观速率常数为 0.0370 min⁻¹,PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 为 0.0265 min⁻¹,PbO₂/Ti 为 0.0180 min⁻¹; COD 去除率分别为 77.38%、74.07%、66.18%. 由此可知,Fe 掺杂 PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti 电极电催化活性更好,同时矿化也更完全.

参 考 文 献

[1] 姜红波,王建中,张萍,等. 电化学法处理苯酚模拟废水的研究 [J]. 环境科学与管理,2008,33(2):72-77
[2] 徐亮,赵芳,农佳莹,等. 二氧化铅电极的制备、表征及其电催化性能研究 [J]. 环境工程学报,2008,2(7):959-963
[3] 徐丽丽,施汉昌,陈金奎. Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水 [J]. 环境科学,2007,28(9):2009-2013
[4] 王勋华,周琦,张蓉,等. Ti/CeO₂-F-PbO₂ 电极制备及其在有机物降解中的应用 [J]. 电化学,2010,16(2):172-176
[5] 胡锋平,王晓森,刘占孟. PbO₂/Ti 改性电极电催化氧化酸性品红的试验研究 [J]. 环境科学与技术,2010,33(5):51-54
[6] 杨岩,张建民. PbO₂ 和掺杂的 Fe-PbO₂ 电极的制备及电催化性能研究 [J]. 环境工程学报,2009,3(10):1893-1896
[7] 王雅琼,童宏扬,许文林. SnO₂ + Sb₂O₃ 中间层的制备条件对 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 阳极性能的影响 [J]. 应用化学,2004,21(5):437-441
[8] 陈步明,郭忠诚,杨显万,等. 电沉积掺杂二氧化铅表面的研究进展 [J]. 中国有色金属学报,2008,18(9):1711-1720
[9] 温青,张宝宏,李旭辉. 铁掺杂 PbO₂/Ti 阳极电催化氧化对硝基苯酚研究 [J]. 中国给水排水,2006,22(13):85-89
[10] Leonardo S A, Luís Augusto M R, Romeu C R, et al, On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater [J]. Chemosphere,2007,66:2035-2043
[11] Wang Y, Shen Z Y, Li Y, et al. Electrochemical properties of the erbium-chitosan -fluorine-modified PbO₂ electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution [J]. Chemosphere,2010,79:987-996
[12] Tan C, Xiang B, Li Y J, et al. Preparation and characteristics of a nano-PbO₂ anode for organic wastewater treatment [J], Chemical

Engineering Journal, 2011,166 :15-21

- [13] 肖宁. 钛基纳米管的制备工艺及光催化性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学理学院硕士论文, 2009
- [14] 刘国杰, 邓桂春, 张渝阳, 等. 分光光度法测定药厂废水中对硝基酚的含量[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2006, 27(1): 14-17
- [15] Zhao G H, Zhang Y G, Lei Y Z. Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential and oxidation capability [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 1754-1759
- [16] 赵海燕, 曹江林, 张鉴清. 掺杂 F⁻ 对 PbO₂ 阳极性能和电催化活性的影响[J]. 无机化学学报, 2007, 23(12): 2079-2084

Preparation, characterization and electro-catalytic properties of Fe doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti

MIAO Hong¹ SUN Yabing^{1*} FENG Jingwei^{1,2} WANG Jinyu¹ XU Jianhua¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China;

2. School of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

ABSTRACT

Fe-doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, PbO₂/TiO₂-NTs/Ti and PbO₂/Ti were prepared by anodic electrodeposition technique. The microstructure and morphology were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Polarization curves of oxygen evolution of the three electrodes were studied by linear sweep voltammetry in 0.1 mol · L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution. The electro-catalysis of the fabricated electrodes was also investigated using *p*-nitrophenol (*p*-NP) as a model pollutant. *p*-Nitrophenol with 100 mg · L⁻¹ concentration was treated under the current density of 20 mA · cm⁻² for 120 min. The apparent rate constant was 0.0370 min⁻¹, 0.0265 min⁻¹ and 0.0180 min⁻¹, COD removal efficiency was 77.38%, 74.07% and 66.18%, respectively. Compared with the other two electrodes, the Fe-doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti had a better performance and the mineralization was greater.

Keywords: Fe-doped PTFE-PbO₂/TiO₂-NTs/Ti, PbO₂/Ti, electro-oxidation, *p*-nitrophenol.