

Ti/Sb-SnO₂ 功能电极的制备及电化学处理废水的性能*

陈 洁 尚鸿艳 柴青立 朱 清 徐玫瑰 涂 洛 周幸福**

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京,210009)

摘 要 采用热分解法制备了 Ti/Sb-SnO₂ 电极,并用 XRD、SEM 对电极涂层进行表征.研究了涂层次数对于析氧过电位的影响,应用阳极快速寿命测试法测试了 Ti/Sb-SnO₂ 电极的使用寿命,通过极化曲线考察了电极的析氧过电位.采用该电极对甲基橙模拟废水进行了电化学降解实验,并考察此电极处理实际废水的效果.研究表明,随着涂层次数的增加,其析氧过电位增加,当涂层次数达到 15 次时,析氧过电位高达 1.8 V(*vs* SCE),有效抑制了阳极析氧副反应的发生.以 Ti/Sb-SnO₂ 电极作为阳极,对甲基橙模拟废水电解 10 min 后,脱色率接近 100%,甲基橙模拟废水降解 60 min 后,TOC 去除率才能达到 86.2%,TOC 去除率明显滞后于脱色率.

关键词 Ti/Sb-SnO₂, 极化曲线, 甲基橙, 电解.

电化学氧化技术处理废水,具有处理效率高、反应易于控制、不易产生二次污染等优点^[1],已引起广泛的关注.电化学氧化技术是利用水中污染物在具有催化活性的阳极表面的氧化,从而达到去除废水中污染物的目的^[2].因此在电化学氧化技术处理废水的过程中,阳极材料的选择起了决定性的作用.氧化物阳极降解废水的应用成为研究的热点,与传统化学氧化法及传统阳极相比,氧化物阳极对有机物具有高的降解效率.

金属氧化物阳极,也称为 DSA 电镀阳极,是由钛基材表面涂覆烧结贵金属氧化物组成,它在电镀中作为阳极使用,由于其尺寸稳定、催化能力强、化学稳定性强、种类繁多、副反应可通过改变涂层组分来消除、使用寿命长等优良品质,已经应用在电化学工业的各个方面,如无机电化学工业(电解制备 HClO₄),有机电化学工业等^[3-5].并正逐渐取代石墨、铂电极、铅电极、铅基合金电极,是目前电化学工业应用最广泛的电极材料,极具发展前景.近年来研究发现,掺杂 Sb 为主的 SnO₂ 涂层电极对析氧反应表现出极高的过电位,并具有较强的卤素形成能力,因而在氧化处理难降解有机物时具有较高的电流效率,并在处理过程中能够有效阻止有毒卤代有机化合物的形成^[6].国内外研究表明,锡锑氧化物阳极对有机物具有良好的电化学氧化能力,Ti/Sb-SnO₂ 阳极对废水中的有机物具有良好的催化性能^[7-11],对降低废水的 COD 值及脱色具有显著效果,可以去除大部分难生化降解的有机污染物,是一种非常有应用前景的电极材料.

本文采用热分解法制备 Ti/Sb-SnO₂ 电极.考察了 Ti/Sb-SnO₂ 电极用于处理甲基橙(MO)模拟的印染废水时,甲基橙初始浓度、电解时间和阳极电压对处理结果的影响.实验表明当涂层次数达到 15 次时,析氧过电位高达 1.8 V(*vs* SCE),有效抑制了阳极析氧副反应的发生.以 Ti/Sb-SnO₂ 电极作为阳极,对甲基橙模拟废水电解 10 min 后,脱色率接近 100%,甲基橙模拟废水降解 60 min 后,TOC 去除率才能达到 86.2%.

1 材料与方法

1.1 实验方法

钛基体预处理:将(5×5) cm²的 Ti 网在无水乙醇中超声清洗 10 min,在体积比为 HF:HNO₃:H₂O =

2010 年 9 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金重点项目(20636020);江苏省科技支撑计划项目(BE2009679);江苏省自然科学基金(08KJB150009,10KJB150006)资助.

** 通讯联系人, Tel:025-83172270; E-mail:zhouxf@njut.edu.cn

1:4:5的混合酸中刻蚀 1 min,最后用去离子水超声清洗 10 min,晾干备用.

Ti/Sb-SnO₂电极的制备:将 SnCl₄·5H₂O 和 SbCl₃·3H₂O 按 9:1 (物质的量比)的比例配成盐酸异丙醇溶液,倒入 ϕ12cm 的培养皿中,将 Ti 基体浸入培养皿中,缓慢提拉,每次提拉后将 Ti 基体在 80 ℃烘箱中烘干,烘干后继续提拉,反复 5 次提拉后 500 ℃煅烧 20 min,上述步骤重复 3 次,即可得到 Ti/Sb-SnO₂电极.

1.2 电极涂层表征

用 Bruker-D8 Advance X-ray diffractometer 型 X 射线衍射 (XRD) 仪确定涂层物相,用 FEI Quanta-200 instrument 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察电极涂层表面形貌.

1.3 电极寿命测试

因电极具有较高的稳定性,一般在规定浓度的硫酸溶液中,在大电流密度下进行强化电解寿命实验^[9]. 采用可调式直流稳压电源,以所制备的电极 为阳极 (1 cm × 1 cm), 钛为阴极,测定电极在 60 ℃时,在 1 mol·L⁻¹的 H₂SO₄溶液中,极间距为 1 cm,电流密度为 200 mA·cm⁻²下进行电解,每隔 0.5 h 测定一次槽电压 (寿命终点前多次测定),直到槽电压迅速上升 5 V 时,即为寿命终点^[12].

1.4 电化学性能测试

电化学性能测试采用 Ti/Sb-SnO₂为研究电极、镍为对电极、饱和甘汞电极为参比电极的三电极体系. 室温下用 CHI 660C 电化学工作站测定 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄溶液的析氧极化曲线.

甲基橙废水的处理:以 Ti/Sb-SnO₂为阳极、Ti 网为阴极,室温下电解甲基橙模拟废水,在不同电压、不同电解时间、不同甲基橙初始浓度下,考察甲基橙的脱色率和 TOC 去除率.

2 结果与讨论

2.1 Ti/Sb-SnO₂电极表征

电极涂层的 SEM 及 XRD 照片见图 1. 图 1 (a) 是 Ti/Sb-SnO₂ 电极的表面形貌图. 从图 1 (a) 可以看出,涂层表面较为光滑,电极的涂层比较致密,涂层厚度分布不均,表面有凹凸现象. 这是由于在提拉过程中电极表面涂层不均匀所致.

图 1 (B) 是电极的 XRD 表征图. 本实验所用涂液是 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃按照 9:1 的物质的量比调配而成. 从图 1 中可以看出, 40. 681°、53. 611°、63. 513°和 71. 165°为钛基体的衍射峰,与 JCPDS (No. 65-5970) 标准卡相符合;SnO₂的衍射峰有:27. 048°、33. 689°和 38. 274°,与 JCPDS (No. 41-1445) 标准卡相符合;SbO₂的衍射峰有:34. 633°,与 JCPDS (No. 37-0854) 标准卡相符合. 由此可知,形成的 SnO₂ 晶型结构比 SbO₂ 完整,说明 Sb 可能以置换或添隙的方式进入 SnO₂ 晶格,或者是以小团簇形式均匀弥散在 SnO₂ 粒子中.

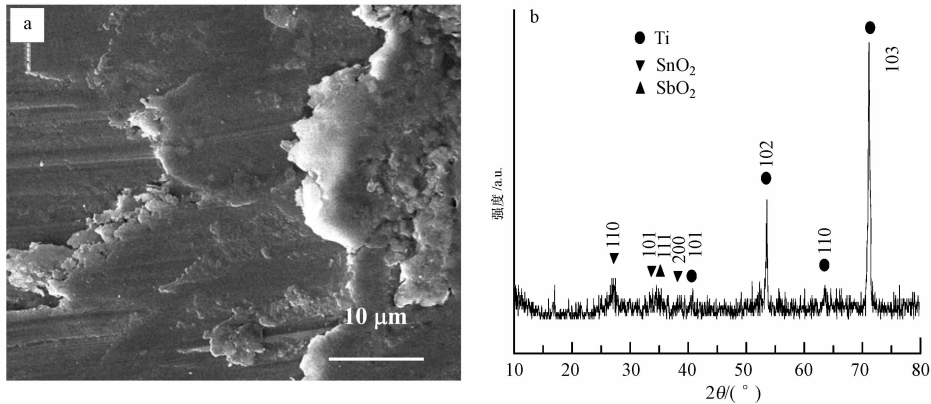


图 1 Ti/Sb-SnO₂电极的 SEM 及 XRD 表征
Fig.1 SEM and XRD of Ti/Sb-SnO₂ electrode

2.2 Ti/Sb-SnO₂ 电极性能

2.2.1 析氧极化曲线

催化电极的析氧电位是影响有机污染物电化学降解效率的重要因素,在阳极上发生有机物氧化的

同时,主要存在着阳极上析氧竞争反应.析氧电位低时,通过的电流大部分用于氧的析出,有机物的降解转化效率会明显降低,析氧电位越高,氧气越难析出,有机物在阳极上直接被氧化降解的概率就越大.因此用于有机物阳极氧化处理的催化电极的一个必要条件就是要有较高的析氧电位.

图 2 为 Ti/Sb-SnO₂电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中的阳极极化曲线,从图 2 可以看出,涂层数为 15、20 层时,析氧电位高达 1.8 V,涂层数为 10 层时,析氧电位为 1.7 V,可见涂层数对析氧电位有很大影响,高的析氧电位抑制了氧气的放出,提高了电极的催化活性和电解效率.涂层次数过多容易开裂并导致电极制造成本升高,综合考虑最佳涂层次数为 15 次.

2.2.2 阳极快速寿命

由图 3 可以看出,在 1.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液中,电流密度为 200 mA·cm⁻²的测试条件下,所得 Ti/Sb-SnO₂电极强化电极寿命约 9.8 h,根据电极寿命公式计算得到电极实际工作寿命约为 40.0 h 左右.

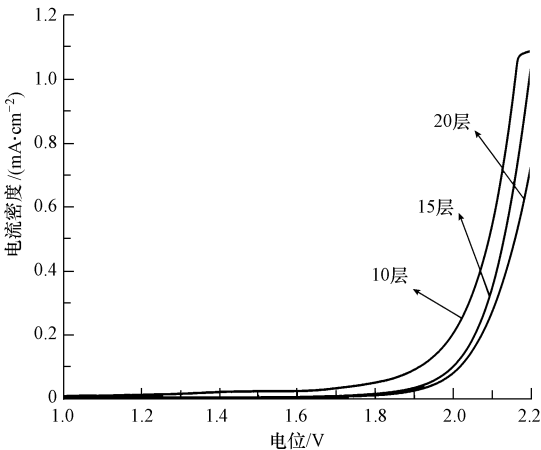


图 2 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧极化曲线图谱

Fig.2 Potential polarization curves of Ti/Sb-SnO₂ electrode

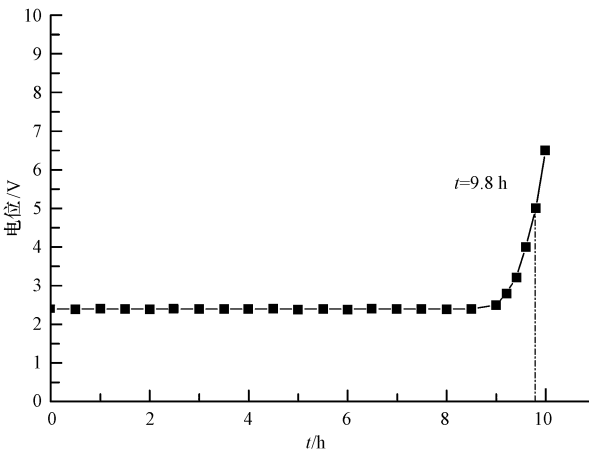


图 3 Ti/Sb-SnO₂ 电极的快速寿命测试图

Fig.3 Accelerated service life test of Ti/Sb-SnO₂ electrode

2.3 电极性能影响因素

(1) 电压的影响

在甲基橙浓度 5 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹,导电盐氯化钠浓度为 0.01 mol·L⁻¹的条件下,分别测定电压为 2、4、5、8、10 V 时 TOC 去除率,电解时间为 10 min,实验结果如图 4 所示.

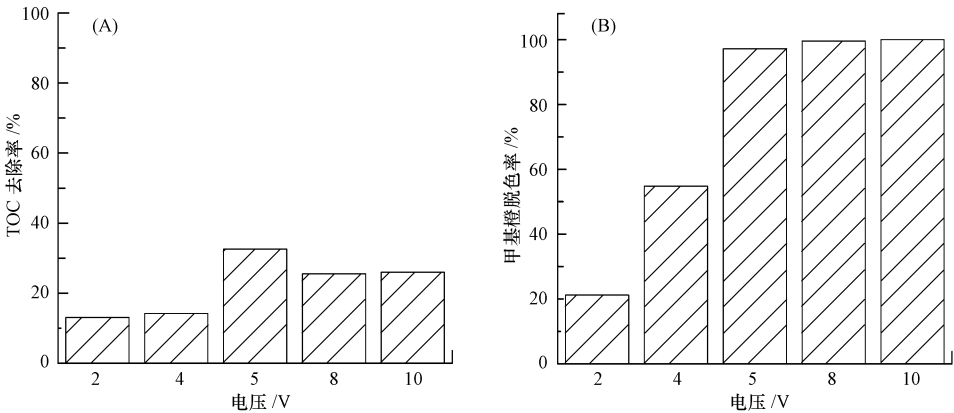


图 4 Ti/Sb-SnO₂电极不同电压下 TOC 去除率及甲基橙脱色率

Fig.4 Removal rate of TOC and decolorization rate of MO with different anodic voltage

由图 4 可知,随着电压的升高,甲基橙溶液的 TOC 去除率逐渐升高,当电压升高至 5.0 V 后,TOC 去除率略有下降后基本持平,TOC 去除率稍有下降的原因可能是由于电解过程中生成了难降解的中间产物所致.随着电压的升高,甲基橙脱色率逐渐升高,当电压达到 5.0 V 时,甲基橙脱色率基本持平,达

到 97.17%. 对比图 4 可知,随着电压的升高,甲基橙脱色率逐渐升高,但是 TOC 去除率升高较慢,并且相差较大. 为了进一步解释这个现象,本文考察了甲基橙溶液在不同电压下电解后的紫外-可见吸收光谱图. 图 5 是不同电压下甲基橙溶液脱色降解的紫外-可见光谱,曲线由上至下依次表示电解之前(0 V)、电解电压 2 V、4 V、5 V、8 V 的紫外-可见吸收曲线. 由图 5 可知,在电解之前,在波长为 460 nm 附近有一个明显的吸收峰,这是甲基橙的偶氮键特征吸收峰,是由于甲基橙分子中偶氮结构的 $n-\pi^*$ 跃迁引起的,是决定染料颜色的关键官能团;在波长为 270 nm 附近有一个小的吸收峰,这是苯环共轭体系的特征吸收峰. 在电解电压为 2 V 时,波长 460 nm 附近的甲基橙的特征吸收峰下降明显,表明甲基橙的偶氮键在 2 V 左右就能被破坏,但是在波长 270 nm 附近的苯环特征吸收峰却没有明显的下降. 随着反应电压的进一步提高,甲基橙的特征吸收峰迅速减弱,电压达到 5 V 时,曲线已经趋于平坦,说明溶液中的绝大多数甲基橙偶氮键已经被打开,降解为分子量更小的有机化合物. 甲基橙中偶氮键的吸收峰(色度)比苯环共轭体系的吸收峰降解快很多,这是因为苯环的化学性质相对稳定,决定废水色度的偶氮键优先发生反应降解为小分子有机化合物,因此甲基橙溶液 TOC 的去除要滞后于色度的去除. 所以在实际废水处理中,达到脱色效果后,还需进一步考虑 TOC 去除率的滞后性.

(2) 甲基橙初始浓度的影响

在甲基橙初始浓度 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 10×10^{-5} 、 $20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯化钠浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,分别选取电解时间为 10、20、30、40、50、60 min 时测定 TOC 去除率,实验结果如图 6 所示.

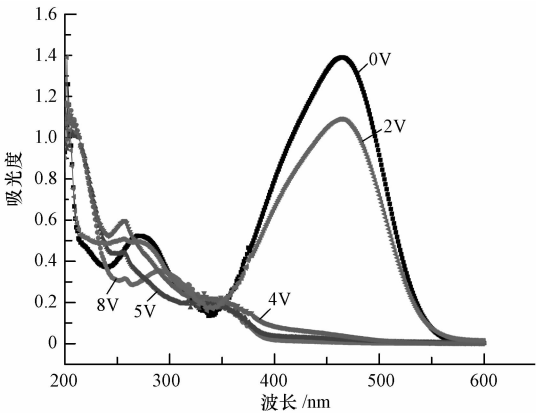


图 5 不同电压下甲基橙溶液脱色降解的紫外-可见光谱

Fig. 5 The UV-Vis spectra of MO solutions under different voltages

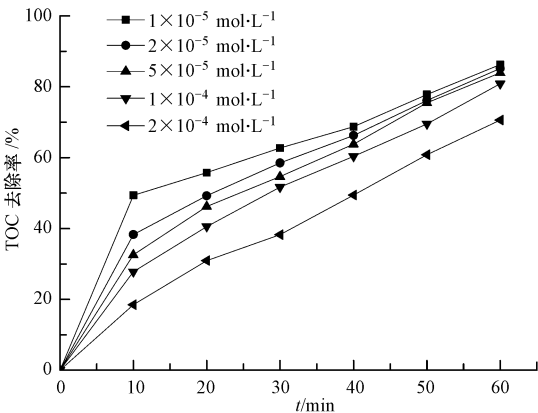


图 6 Ti/Sb-SnO₂ 电极处理不同初始浓度甲基橙的 TOC 去除率

Fig. 6 Removal rate of TOC with different concentrations of MO on Ti/Sb-SnO₂ electrode

由图 6 可以看出,TOC 的去除率随着甲基橙初始浓度的升高而降低,这可能是由于在处理过程中有难以处理的中间产物生成,高浓度时生成的中间产物更多,单位时间内总有机碳的去除恒定,高浓度导致 TOC 去除率更低,但总有机碳的去除仍在进行,所以,随着电解时间的增加,TOC 的去除率逐渐增加. 对于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙溶液降解 60 min,TOC 去除率能够达到 86.2%,故此,延长电解时间可以更有效地去除总有机碳,但在具体操作中,应综合考虑废水处理成本.

(3) 电解时间的影响

图 7(A) 为 Ti/Sb-SnO₂ 电极处理不同初始浓度甲基橙溶液,电解时间对脱色率的影响. 由图 7 可知,对于浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液,在电解时间为 10 min 时,甲基橙脱色率均达到 100%. 而对于浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液,在电解的初始阶段,甲基橙的脱色率快速升高,电解反应进行到 30 min 之后,随着电解的继续进行,脱色率增加的幅度逐渐减小,曲线上升速度趋于缓慢. 图 7(B) 为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液电解不同时间后的紫外-可见吸收光谱图. 曲线 1 为电解前的紫外-可见光谱图,在波长为 460 nm 附近有一个明显的吸收峰,这是甲基橙的特征吸收峰,在波长为 270 nm 附近有一个小的吸收峰,这是苯环的特征吸收峰. 在反

应进行到 10 min 时,在波长 460 nm 附近已经看不到明显的甲基橙偶氮基团的特征吸收峰,说明溶液中的绝大多数甲基橙已经被降解为小分子,脱色率达到 100%. 同时在波长为 270 nm 附近的苯环特征吸收峰随着电解时间增加也逐渐减弱,反应进行到 30 min 时,波长为 270 nm 附近的苯环特征吸收峰已基本消失,说明此时甲基橙几乎已被完全降解. Ti/Sb-SnO₂ 电极对甲基橙的降解主要是间接氧化,即电解时体系中产生大量的氧化能力极强的羟基自由基,羟基自由基通过破坏甲基橙分子中的共轭生色团和苯环达到脱色和完全分解的目的^[13-14].

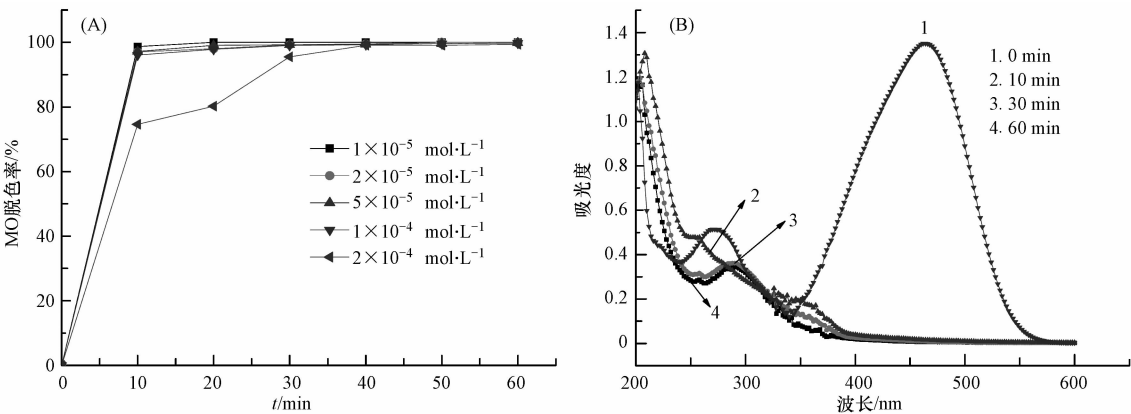


图 7 (A) Ti/Sb-SnO₂ 电极处理不同初始浓度甲基橙的脱色率; (B) 甲基橙溶液脱色降解的紫外-可见光谱

Fig. 7 (A) Decolorization rate of MO with different initial concentrations; (B) The UV-Vis spectra of MO solutions with different electrolysis time

2.4 实际废水的处理

Ti/Sb-SnO₂ 电极处理江苏双宏化工有限公司实际染料废水. 原废水 TOC = 457.9 mg·L⁻¹, 处理废水量为 100 mL, 用纯 Ti 网作阴极, 极间距为 1.0 cm, 电极面积为 25 cm², 电压为 5 V, 电解时间 1 h, 实验结果如表 1 所示. 由表 1 数据可知, 用所得电极处理实际废水, 在电压为 5 V 时, 电解 10 min 后脱色率为 100%, 电解 60 min 后 TOC 去除率可达到 56.8%, 处理效果较好.

表 1 处理实际废水的效果表

Table 1 Effect of wastewater degradation

涂膜方法	时间/h	电压/V	能耗/kWh	脱色率/% (10 min)	TOC /(mg·L ⁻¹)	TOC 去除率/% (60 min)
直接涂膜	1	5	0.0007	100	198	56.8

3 结论

- (1) 涂层数为 15 层时, Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位高达 1.8 V, 电极具有较高的电催化降解有机物活性.
- (2) Ti/Sb-SnO₂ 电极用于电氧化降解甲基橙模拟印染废水, 随溶液的初始浓度增加 TOC 去除率和甲基橙脱色率减小, 但去除总量增加. TOC 去除率和甲基橙脱色率均随电解时间电解电压的增大而增加, 但能耗增加, 实际处理废水应综合考虑废水处理成本.
- (3) 在 5 V 电压下, 分别对 1、2、5、10 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的甲基橙溶液降解 10 min, 脱色率均接近 100%, 延长反应时间 60 min 后 TOC 去除率最高能够达到 86.2%, TOC 去除率明显滞后于脱色率.

参 考 文 献

[1] 赵泉林, 叶正芳, 王中友, 等. TNT 废水处理研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(5): 796-800

[2] 杨慧敏, 何绪文, 何咏, 等. 电化学氧化法处理微污染水中的氮[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 491-495

- [3] Mussy J P G, Macpherson J V, Delplancke J L, et al. Characterisation and behaviour of Ti/TiO₂/noble metal anodes [J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48(9):1131-1141
- [4] Dumas C, Basseguy R, Bergel A, et al. DSA to grow electrochemically active biofilms of *geobacter sulfurreducens* [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(7):3200-3209
- [5] Kim S S and Kim S D. Application of PVD coatings for developing a DSA-type anode [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(11):3673-3679
- [6] 张乃东, 李宁, 彭永臻. 电镀烧结法制备 Ti/SnO₂-Sb₂O₄ 电极的研究[J]. *无机化学学报*, 2002, 18(11): 1173-1176
- [7] Watts R J, Wyeth M S, Finn D D, et al. Optimization of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater [J]. *J Appl Electrochem*, 2008, 38(1):31-37
- [8] Feng Y J, Cui Y H, Logan B, et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9):1629-1636
- [9] Zhu K J, Zhang W C, Wang H F, et al. Electro-catalytic degradation of phenol organics with SnO₂-Sb₂O₃/Ti electrodes [J]. *Clean*, 2008, 36(1):97-102
- [10] He D L, Mho S I. Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion co-doped SnO₂:Sb⁵⁺ electrodes [J]. *J Electroanalytical Chem*, 2004, 568:19-27
- [11] Cui X, Zhao G H, Lei Y Z, et al. Novel vertically aligned TiO₂ nanotubes embedded with Sb-doped SnO₂ electrode with high oxygen evolution potential and long service time [J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 113(1):314-321
- [12] 顾彬. Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ 电极的制备及其在模拟苯酚废水处理中的应用[D]. 扬州大学硕士学位论文, 2007
- [13] 王娟, 申婷婷, 李小明, 等. Fe(Ⅱ)EDTA/H₂O₂ 电催化降解甲基橙模拟废水的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(4): 833-838
- [14] Chen A C, Nigro S. Influence of a Nanoscale Gold Thin Layer on Ti/SnO₂-Sb₂O₃ electrodes [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13341-13348

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL WASTEWATER DEGRADATION PERFORMANCE OF Ti/Sb-SnO₂ ELECTRODE

CHEN Jie SHANG Hongyan CHAI Qingli ZHU Qing XU Meigui
TU Luo ZHOU Xingfu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China)

ABSTRACT

Ti/Sb-SnO₂ electrodes were successfully fabricated by thermal decomposition and their electrochemical properties were investigated. The Ti/Sb-SnO₂ electrode was characterized by XRD and SEM. The service life and the oxygen evolution potential were also investigated by the accelerated test and polarization curve measurement. Study shows the oxygen evolution potential increased with the increase of electrode coating numbers. The optimal number of coating is 15 times, and the oxygen evolution potential reached 1.8 V (*vs* SCE). The obtained Ti/Sb-SnO₂ electrode was used in the electrochemical degradation of methyl orange (MO) in water. Our study shows the electrochemical potential, electrolysis time and the initial concentration of MO have great effect on the electrochemical degradation of MO. The decolorization rate reached 100% after 10 min of electrolysis, while only 86.2% TOC removal was achieved for 60 min electrolysis.

Keywords: Ti/Sb-SnO₂, polarization curve, methyl orange, electrolysis.