

文章编号:1005-0523(2009)06-0006-05

两种钛基涂层电极电催化氧化酸性品红研究

刘占孟^{1,2}, 胡锋平², 王晓森²

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要:采用热氧化法制备了 Ti/SnO₂ 和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极, 以酸性品红为研究对象, 对比了两种电极材料的电催化效果。结果表明: 相对于 Ti/SnO₂ 阳极, Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 阳极对酸性品红有着更好的去除效率和降解速率。两种电极的电催化氧化过程均符合一级动力学模型。酸性品红在 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 阳极上电催化氧化降解过程的紫外-可见光谱图表明在电流密度 75 mA·cm⁻², 电解质 Na₂SO₄ 浓度 12 g·L⁻¹ 的条件下, 处理 100 mg·L⁻¹ 的酸性品红模拟废水, 60 min 内其在 λ_{max} = 545 nm 的特征吸收峰消失, 酸性品红基本去除, 但同时生成了部分小分子中间产物。

关键词:电催化氧化; Ti/SnO₂ 电极; Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极; 酸性品红

中图分类号:X797

文献标识码:A

近年来, 电催化氧化技术^[1~3]引起了业界的关注。通过各种研究发现, 它具备许多其他有机污染物处理方法不具备的优点, 同时也存在一些诸如电流效率低、电极易钝化等问题^[4]。电极材料的研制和对特定电催化氧化处理系统的研究, 一直都是该领域主要的研究方向^[5]。

梁镇海等^[6]研究钛基二氧化锡电极时发现, 采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极用于处理含酚废水, 苯酚转化率可达 96.5%, 同时比用 Ti/SnO₂ 电极可节约电能 32.7%, 是目前国内外处理难降解有机废水的良好阳极材料之一。

本实验采用热氧化法^[7~9]制备了 Ti/SnO₂ 和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 电极, 比较了两种电极的电催化效果, 同时建立了其动力学模型并进行检验。

1 实验部分

1.1 电极制备

(1) 基体材料的预处理

将钛板切割成所需的形状; 用洗涤剂除去钛板上的油污; 用氢氟酸、浓硝酸组成的混合溶液清洗 6 min 左右, 去除表面的氧化膜; 冲洗后, 再将其投入到 10% 的草酸溶液中, 在微沸的条件下处理 3 h, 使之成为有均匀麻面的钛基体; 用二次去离子水冲洗干净, 置于蒸馏水中备用。

(2) 阳极 Ti/SnO₂ 的制备

涂液: SnCl₄·5H₂O, 溶解于正丁醇中, 然后加入一定量 37% 的盐酸, 混合搅拌备用。

涂刷涂液: 按 10 mg·cm⁻² 涂层量涂刷在处理好的钛基上, 在 90 ℃ 下保温 10 min; 在 450 ℃ 下退火 20 min; 涂刷过程重复 5 次; 最后在 450 ℃ 下保温退火 1 h。

(3) 阳极 Ti/SnO₂-Sb₂O₃ 的制备

涂液: SnCl₄·5H₂O 与 SbCl₃, 溶解于正丁醇中, 然后加入一定量 37% 的盐酸, 混合搅拌备用。

涂刷涂液: 按 10 mg·cm⁻² 涂层量涂刷在处理好的钛基上, 在 90 ℃ 下保温 10 min; 在 450 ℃ 下退火 20 min; 涂刷过程重复 5 次; 最后在 450 ℃ 下保温退火 1 h。

收稿日期: 2009-09-29

基金项目: 江西省教育厅科学技术项目(GJJ084248); 华东交通大学科学技术研究项目(07TM08); 江西省道路与铁道工程重点实验室资助

作者简介: 刘占孟(1977-), 男, 河北衡水人, 博士研究生, 讲师, 研究方向为水处理技术。

1.2 实验过程与分析

以酸性品红为目标有机物,Na₂SO₄作支持电解质,阳极采用 Ti/SnO₂和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃电极,钛板作阴极,在自制反应器中进行电催化氧化降解酸性品红的实验研究,实验设备如图 1 所示。拟定反应条件:初始浓度为 100 mg·L⁻¹的酸性品红溶液 250 mL,pH=4.30,电极板间距离为 2.5 cm,控制反应时间为 60 min,每 15 min 采用管式取样器取一次水样,以酸性品红的浓度为指标,用 722N 可见分光光度计在其最大吸收波长 λ_{max}=545 nm 处测定吸光度值,酸性品红去除率按公式(1)计算。

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%$$

$$c = x/0.0381$$

式中:η 为酸性品红去除率,%;c 为酸性品红的浓度,mg·L⁻¹;x 为吸光度读数。

1.3 实验过程与分析

基于前期实验,确定影响电催化氧化效率的两个主要因素为电流密度和电解质浓度,并拟定以下 9 种实验条件(见表 1)对 Ti/SnO₂和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃阳极材料性能进行比较。

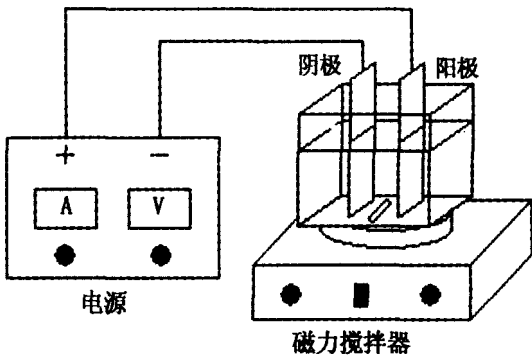


图 1 实验设备示意图

表 1 阳极电催化活性实验参数

实验条件	实验序号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
电流密度/mA·cm ⁻²	50	50	50	75	75	75	100	100	100
电解质浓度/g·L ⁻¹	4	12	20	4	12	20	4	12	20

2 结果和讨论

2.1 Ti/SnO₂,Ti/SnO₂-Sb₂O₃阳极对酸性品红的去除率比较

酸性品红初始浓度 100 mg·L⁻¹,同一实验条件下(即电流密度和电解质浓度等变量条件相同),各实验序列酸性品红(BS)的剩余浓度和最终的去除率见图 2:

从图 2 中可以看出,仅在条件 3 和条件 4 的实验中,采用 Ti/SnO₂处理酸性品红,其最终去除率略高于 Ti/SnO₂-Sb₂O₃,(条件 3 中,采用 Ti/SnO₂的去除率为 76.77%,采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₃的去除率为 74.15%;条件 4 中,采用 Ti/SnO₂的去除率为 68.77%,采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₃的去除率为 67.45%);而在其余的七组实验条件下,Ti/SnO₂-Sb₂O₃对酸性品红的去除率均大于 Ti/SnO₂。这说明掺杂金属锑元素后电极 Ti/SnO₂-Sb₂O₃的电催化性能,与纯 Ti/SnO₂电极相比,得到了一定的提升;在相同的实验条件下,Ti/SnO₂-Sb₂O₃降解酸性品红的效率高于 Ti/SnO₂。

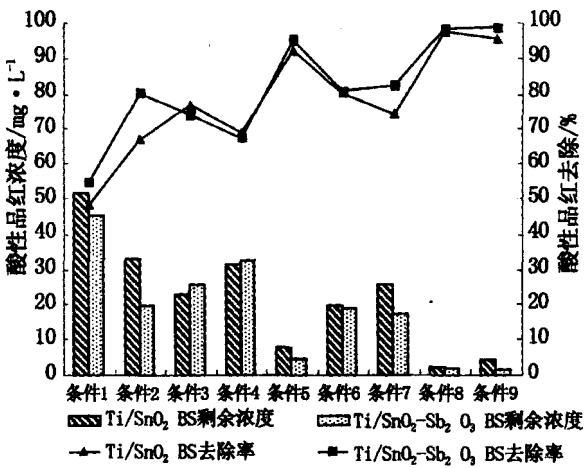


图 2 Ti/SnO₂和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃处理酸性品红的实验结果

2.2 电极降解酸性品红的动力学模型

根据各实验条件下测得酸性品红浓度随电解时间变化的变化值,可建立电催化氧化的宏观动力学模型。同样,通过比较其反应速率常数,可衡量电极 Ti/SnO₂和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃去除酸性品红的电催化活性。酸性品红初始浓度 100 mg·L⁻¹,剩余浓度随时间变化的实验数据表 2。

表 2 酸性品红浓度随时间变化的实验结果

序号	剩余 浓度	Ti/SnO ₂ 电极					Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₃ 电极				
		0/min	15/min	30/min	45/min	60/min	0/min	15/min	30/min	45/min	60/min
1	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	85.30	75.07	61.42	51.71	100	83.99	69.82	59.32	45.41
2	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	71.39	59.58	45.41	32.81	100	62.73	50.66	37.53	19.82
3	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	65.35	50.66	40.42	23.23	100	70.08	53.02	43.04	25.85
4	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	64.04	45.41	39.11	31.23	100	70.08	53.54	39.63	32.55
5	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	53.02	29.13	19.69	7.74	100	54.07	32.55	16.80	4.59
6	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	60.63	39.90	29.13	19.69	100	65.35	46.19	27.30	19.16
7	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	61.94	44.36	35.17	25.98	100	73.49	54.86	35.96	17.32
8	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	53.02	22.57	12.34	2.23	100	54.33	24.67	7.61	1.84
9	$c/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	100	50.13	28.08	20.73	4.33	100	50.39	28.08	12.86	1.44

注:各实验条件见表 1

以不同实验序列下的 $-\ln(c/c_0)$ 对反应时间 t 作图可拟合一级动力学过程。积分并考虑初始浓度 c_0 , 则动力学公式可写为

$$c = 100 e^{-kt}$$

式中: c 代表酸性品红残留浓度; k 为反应速率常数; t 为反应时间。

求解不同电极在不同实验序列下的动力学方程, 结果见表 3。

表 3 Ti/SnO₂ 和 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极对酸性品红的降解动力学方程

实验序号	Ti/SnO ₂	Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₃
1	$c = 100\text{exp}(-0.0107t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0125t)$
2	$c = 100\text{exp}(-0.0182t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0250t)$
3	$c = 100\text{exp}(-0.0230t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0213t)$
4	$c = 100\text{exp}(-0.0211t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0197t)$
5	$c = 100\text{exp}(-0.0405t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0456t)$
6	$c = 100\text{exp}(-0.0279t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0277t)$
7	$c = 100\text{exp}(-0.0236t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0258t)$
8	$c = 100\text{exp}(-0.0558t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0603t)$
9	$c = 100\text{exp}(-0.0456t)$	$c = 100\text{exp}(-0.0585t)$

注:各实验条件见表 1

由表 3 中数据可知, 在实验 3 和 4 条件下, Ti/SnO₂ 电极降解酸性品红的速率常数略大于 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极, 实验 6 情况下两者基本相同, 其他实验序列条件下, Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极降解酸性品红的反应速率均高于 Ti/SnO₂ 电极。这表明掺杂锑元素后 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极的电催化氧化性能优于纯 Ti/SnO₂ 电极, 采用 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极作为处理系统的阳极材料, 一定程度上提高了酸性品红的降解反应速率。这也从动力学角度验证了 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 具有更好的电催化活性。

2.3 酸性品红降解动力学模型的检验

采用一级反应模型构造酸性品红降解动力学模型, 一级模型中 $-\ln(c/c_0)$ 与反应时间 t 应存在较高的线性关系, 故采用一元线性回归分析对酸性品红降解动力学模型进行检验^[10]。

提出假设 H_0 , 采用显著性水平 $\alpha = 0.02$, 那么则有临界统计量 $R_{n-2} = R_3 = 0.9343$, 构造统计量 $|R|$ 及检验结果见表 4。

Ti/SnO₂ 和 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极在各条件下得到的 $|R|$ 均大于 R_3 , 因此相关系数在水平 $\alpha = 0.02$ 下显著, 拒绝假设 H_0 , 所以接受回归直线, 即 $-\ln(c/c_0)$ 与反应时间 t 存在线性关系, Ti/SnO₂ 和 Ti/SnO₂ - Sb₂O₃ 电极在各条件下得到的酸性品红降解一级反应动力学模型成立。

表 4 Ti/SnO₂和 Ti/SnO₂-Sb₂O₃电极的酸性品红降解动力学模型检验

实验序号	电极	回归直线方程 $y=kx$	k	R	R_3	拒绝/接受 H_0
1	Ti/SnO ₂	$y=0.010\ 7x$	0.010 7	0.997 2	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.012\ 5x$	0.012 5	0.995 2	0.934 3	拒绝
2	Ti/SnO ₂	$y=0.018\ 2x$	0.018 2	0.995 7	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.025\ 0x$	0.025 0	0.983 3	0.934 3	拒绝
3	Ti/SnO ₂	$y=0.023\ 0x$	0.023 0	0.987 4	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.021\ 3x$	0.021 3	0.990 2	0.934 3	拒绝
4	Ti/SnO ₂	$y=0.021\ 1x$	0.021 1	0.968 3	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.019\ 7x$	0.019 7	0.993 8	0.934 3	拒绝
5	Ti/SnO ₂	$y=0.040\ 5x$	0.040 5	0.992 5	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.045\ 6x$	0.045 6	0.976 9	0.934 3	拒绝
6	Ti/SnO ₂	$y=0.027\ 9x$	0.027 9	0.994 9	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.027\ 7x$	0.027 7	0.998 2	0.934 3	拒绝
7	Ti/SnO ₂	$y=0.023\ 6x$	0.023 6	0.985 3	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.025\ 8x$	0.025 8	0.973 4	0.934 3	拒绝
8	Ti/SnO ₂	$y=0.055\ 8x$	0.055 8	0.973 0	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.060\ 3x$	0.060 3	0.979 4	0.934 3	拒绝
9	Ti/SnO ₂	$y=0.045\ 6x$	0.045 6	0.962 9	0.934 3	拒绝
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	$y=0.058\ 5x$	0.058 5	0.945 0	0.934 3	拒绝

注:各实验条件见表 1

2.4 紫外-可见光谱分析电催化氧化降解酸性品红的过程

在电流密度 75 mA·cm⁻²,电解质 Na₂SO₄浓度 12 g·L⁻¹的条件下,处理 100 mg·L⁻¹的酸性品红模拟废水,酸性品红在 Ti/SnO₂-Sb₂O₃阳极上电催化氧化降解过程中测定的紫外-可见光谱图如图 3 所示。

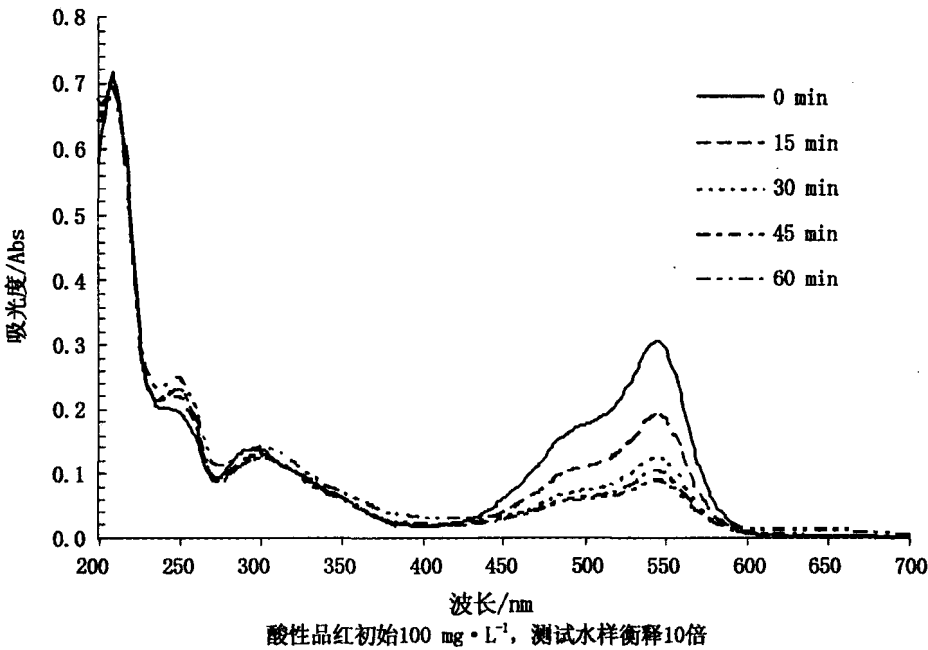


图 3 Ti/SnO₂-Sb₂O₃降解酸性品红的紫外-可见光谱图

酸性品红原水包括三个吸收峰,分别在 545, 290, 210 nm 处。随着电解时间的延长,酸性品红 λ_{max} = 545 nm 处的吸收峰显著降低,溶液中的酸性品红浓度明显下降,电催化氧化 60 min,该吸收峰基本消失;λ = 290 nm 和 210 nm 处的吸收峰也在缓慢下降,在 λ = 250 nm 附近缓慢形成了一个新的吸收峰,表明酸性品红在电催化氧化过程中有部分小分子中间产物生成,未完全被矿化成 H₂O 和 CO₂。反映在光谱图上即形成新的吸收峰,随着电解时间的延长,新的吸收峰上升缓慢,即在电催化氧化过程中中间产物的产生和分解均是一个非常缓慢的过程。

3 结论

(1) SnO_2/Ti 系列阳极材料在相同的实验条件下,采用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 降解酸性品红时其去除率略高于 Ti/SnO_2 。

(2) 酸性品红在 Ti/SnO_2 和 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极上的电催化氧化降解反应符合一级反应动力学模型,采用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极作为处理系统的阳极材料时,其酸性品红的降解反应速率高于 Ti/SnO_2 电极。

(3) 酸性品红在 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 阳极上电催化氧化降解过程的紫外-可见光谱图说明,酸性品红被不断降解,特征吸收峰消失,同时生成了部分小分子中间产物。

参考文献:

- [1] 景长勇,张新生,霍保全,等.电催化氧化技术研究进展[J].工业安全与环保,2008,34(3):1-3.
- [2] 彭贤玉.电催化氧化处理染料废水的机理及研究进展[J].湖南理工学院学报(自然科学版),2008,21(1):54-56.
- [3] 矫彩山,孙艳,门雪燕,等.电催化氧化技术处理难生化有机废水的研究现状及进展[J].环境科学与管理,2007,32(1):107-110.
- [4] 王晓森,胡锋平,罗健文,等.电催化氧化技术中高效催化电极的研究进展[J].中原工学院学报,2009,20(1):15-18.
- [5] ZHANG L, JIA J, YING D, *et al.* Electrochemical effect on denitrification in different microenvironment around anodes and cathodes [J]. Research in Microbiology, 2005, 156(1): 88-92.
- [6] 梁镇海,张福元,樊彩梅,等.钛基二氧化锡电极的制备及性能研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(2):278-281.
- [7] Feng Y, Cui Y, 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.
- [8] Wang Y H, Chan K Y, Li X Y, *et al.* Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode [J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1087-1093.
- [9] 刘文武,涂学炎,王伟,等.两种 DSA 电极的制备及其对有机废水降解的电催化性能[J].环境化学,2007,26(2):152-156.
- [10] 冉学臣,王强玲,刘菊英.标准物质成线性检验的判定[J].四川兵工学报,2009,30(3):76-77.

A Study on Electro-catalytic Oxidation of Acid Fuchsin Using Two Ti-base Electrodes with Coating

LIU Zhan-meng^{1,2}, HU Feng-ping², WANG Xiao-miao²

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Ti/SnO_2 , $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ electrodes are prepared by thermal decomposition method. Using these electrodes as anodes and acid fuchsin oxidation as the simulated dye wastewater, the electro-catalytic oxidation capacities of two anodes are compared. The results show that the electro-catalytic ability of $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ electrode by thermal decomposition method is markedly better than Ti/SnO_2 electrode. The kinetic models of the both electrodes established according to the test data complied with first order kinetic model and are checked respectively. From the UV-VIS spectra of the $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ electrode generated under the condition of initial concentration of acid fuchsin $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the current density $75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the electrolyte concentration (Na_2SO_4) $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, we find that the characteristic absorption peak of acid fuchsin at $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ nearly disappeared in 60 min and the acid fuchsin is removed. However, some small molecular intermediate products are generated in the electro-catalytic oxidation.

Key words: electric catalysis oxidation; Ti/SnO_2 electrode; $\text{Ti}/\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ electrode; acid fuchsin

(责任编辑:王全金)