

高电子传输和催化活性 PbO_2 电极的制备及其对苯达松的氧化降解研究

周志国*

(中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266100)

摘要:以还原态 TiO_2 纳米管和纳米金刚石为电极中间层和催化层掺杂改性剂,通过电沉积法制备了新型 PbO_2 电极 ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$)。合成的电极表面主要为 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体,晶粒尺寸是 17 nm。电化学分析测试表明,还原态 TiO_2 纳米管中间层和纳米金刚石掺杂改性减少了电极电荷转移电阻,增加了电极的析氧电位和电化学活性面积。对苯达松的降解发现,与其他电极相比, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极的催化活性更高、平均能耗更少。氯离子的存在可显著提升电催化氧化效率,10 mmol/L 的 Cl^- 可将 COD 的去除率从 49% 提升到 69%。此外, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极有着良好的催化稳定性和较长的使用寿命。

关键词:氧化铅;电化学;降解;金刚石;还原二氧化钛纳米管

中图分类号:O646.542

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0138-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.028

Fabrication of PbO_2 electrode with high electron transmission and high electrocatalytic activity, and study on its application for bentazon degradation

ZHOU Zhi-guo*

(Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266100, China)

Abstract: A new $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ electrode is prepared by electrodeposition technique using electrochemically reduced titanium dioxide nanotubes and nano-diamond as the interlayer and dopant, respectively. Results show that the crystals on the surface of the electrode are almost $\beta\text{-PbO}_2$ with grain size of 17 nm. Electrochemical analysis results show that the reduced titanium dioxide nanotubes and nano-diamond render PbO_2 electrode with less charge transfer resistance, higher oxygen evolution overpotential and larger electrochemical active area. Degradation experiments for bentazon indicate that $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ electrode shows higher catalytic performance and less average energy consumption than other electrodes. It is also found that the removal efficiency of COD increases from 49% to 69% after 120 min treatment in the presence of 10 mM Cl^- in the electrolyte. Recycle experiment and accelerated life test confirm that $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ electrode has good stability and long service life.

Key words: PbO_2 ; electrochemistry; degradation; diamond; reduced TiO_2 nanotubes

近年来, PbO_2 电极材料因其价格低廉、耐腐蚀、良好的导电性和较强氧化能力等优点,被视为电化学污染控制领域最具有发展潜力的阳极材料^[1]。

PbO_2 电极在合成和使用过程中,钛基底和镀层间的内应力作用以及阳极的氧化反应易导致钛基体表面钝化,不仅增加了电极电阻,而且降低了镀层与钛基体的结合力,从而缩短了 PbO_2 电极的使用寿命。在氧化铅镀层和钛基体间引入具有电化学稳定性的中间层,可较好地阻挡电解液沿表层缝隙向基体方向渗透,增强基体与镀层的结合力,提高电极的稳定性。现阶段使用最多的中间层的主要成分为 Sb-SnO_2 , 该中间层因与 TiO_2 晶格常数相近可与

TiO_2 形成固溶体,增强基底与 PbO_2 镀层的结合力,进而提高电极的稳定性^[2]。尽管如此, PbO_2 电极催化活性依然难以满足工业化应用需求,而利用离子、含氟聚合物或者纳米颗粒等对氧化铅镀层掺杂改性是提升其催化活性的有效策略^[3-5]。如 Dai 等^[5]发现,PTFE、La 和 Ce 的掺杂有利于提高电极表面晶体的结晶度,还能降低内应力,提高镀层与基体的结合力,有利于延长电极的使用寿命。

相较于 TiO_2 的其他结构,一维高度有序的还原态 TiO_2 纳米管 ($\text{TiO}_2\text{-RNTs}$) 因具有高电子传输性能成为界面间矢量电子转移的优良媒介^[6]。电化学阴极极化是一种新颖高效的还原态 TiO_2 纳米管

收稿日期:2020-03-11;修回日期:2020-11-09

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1803300)

作者简介:周志国(1977-),男,硕士,高级工程师,主要从事环境风险和土壤污染治理技术方面的研究,通讯联系人,zhouzg.qday@sinopec.com。

制备方法,通过极化作用在 TiO₂-NTs 插入质子 H⁺, 从而进行电荷补偿,增加 TiO₂-NTs 中的氧空位,以此改善材料导电性^[7]。若以 TiO₂-RNTs 为中间层,不但可以增加钛基的稳定性,还可强化电子的传输性能。此外,金刚石纳米颗粒具有较高的带隙($E = 5.45 \text{ eV}$),在电化学反应过程中可产生高能电子空穴,有利于·OH 的产生^[8]。因此,利用纳米金刚石作 PbO₂ 镀层的掺杂改性剂可提升其电催化活性。

目前,利用 TiO₂-RNTs 和金刚石纳米颗粒对 PbO₂ 电极进行改性未见报道。基于此,笔者分别采用还原态 TiO₂ 纳米管和纳米金刚石为电极中间层和催化层改性剂,制备新型 PbO₂ 电极(Ti/TiO₂-RNTs/SnO₂-Sb/PbO₂-ND)。利用 XPS、XRD、SEM、LSV 和 EIS 等表征手段对改性氧化铅电极进行物化和电化学性能表征。并选择苯达松为目标污染物,考察 Ti/TiO₂-RNTs/SnO₂-Sb/PbO₂-ND 的电化学降解效率。

1 实验材料和方法

1.1 氧化铅电极制备

选取 3 cm×3 cm 的钛网,经 400 目和 800 目砂纸打磨抛光;随后在 NaOH 溶液(质量分数为 20%)中超声除油;最后在 10% 的草酸溶液中高温蚀刻 3 h;清洗后保存在 1% 的草酸溶液中。

TiO₂-RNTs 中间层制备:采用二电极体系,以经预处理的钛网作为阳极、铂片为阴极,电解质溶液为 18 mL+82 mL 乙二醇+0.55 g 氟化铵,经 30 V 恒压阳极氧化 2 h 得到 Ti/TiO₂-NTs。随后,将 Ti/TiO₂-NTs 放入无水乙醇中超声清洗,并将清洗后的钛网置于马弗炉中于 450℃ 下煅烧 2 h,自然冷却至室温。最后,采用二电极体系,以 Ti/TiO₂-NTs 电极为阴极、铂片为阳极,在 0.1 mol/L H₂SO₄ 中,在 5 mA/cm² 电流密度下阴极还原 10 min,最终制得 TiO₂-RNTs 中间层。

SnO₂-Sb 中间层的制备:在室温条件下,以正丁醇为有机溶剂,添加物质的量比为 9:1 的 SnCl₄ 和 SbCl₃,随后添加体积分数为 2% 的浓 HCl(37%),制备得到锡锑的前驱体溶液。将前驱体溶液均匀涂覆在预处理过的 Ti/TiO₂-NTs 上,锡锑前驱体溶液先在 100℃ 烘箱中保持 10 min,然后置于 450℃ 马弗炉中氧气氛围下煅烧 10 min,退火至室温后,反复 10 次,最后置于马弗炉中 500℃ 下氧化 1 h,即制得 SnO₂-Sb 中间层。

纳米金刚石改性电极的制备:在锡锑中间层的钛基体上采用恒电流沉积法制备 PbO₂,恒定电流密度为 30 mA/cm²,在 65℃ 下沉积 40 min。 β -PbO₂ 活性层的沉积液组成: $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaF}) = 0.04 \text{ mol/L}$,纳米金刚石粉末的质量浓度为 1.5 g/L。

1.2 电极分析表征

利用日本生产的 JSM-IT500 型扫描电子显微镜对电极表面形貌进行表征,其中放大倍数为 40 000,电子束加速电压为 100 kV。采用 MO3XHF22 型 X 射线衍射仪对电极进行表征,铜靶为辐射源($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$),镍为滤光片,分析 PbO₂ 镀层晶体结构,扫描速率为 0.02°/s,扫描范围为 20~70°。利用 PGSTAT302N 型电化学工作站,以制备的 PbO₂ 电极为工作电极、铂片电极为对电极、饱和甘汞电极为参比电极构成三电极体系,工作电压为 1.66 V/SCE,扫描速率为 10 mV/s,在 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中测定交流阻抗曲线。在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中(扫描速率为 10 mV/s)测得线性伏安曲线,通过外推法得到电极的析氧过电位。

1.3 电化学降解实验

利用合成的 PbO₂ 电极电催化降解 100 mL 质量浓度为 30 mg/L 的苯达松溶液,电流密度为 30 mA/cm²,pH 为 6.8,电极间距为 25 mm。利用 HPLC(Shimadzu LC-30AD, Inert Sustain AQ-C18 column, 250 mm×4.6 mm, 5 μm)测定苯达松的质量浓度变化。利用国标法(GB 11914—89)测定 COD 变化。

2 结果与讨论

2.1 电极形貌与晶体分析

电极的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1(a)和图 1(b)中可以看出,阳极氧化法在钛网基底上成功制备出呈簇垂直排列的 TiO₂ 纳米管(TiO₂-NTs),其孔径约为 1 μm,阴极极化后还原钛 TiO₂ 纳米管(TiO₂-RNTs)未发生明显的形貌变化。纳米管束间出现裂缝的主要原因是钛网表面不平整以及水表面张力(72 mN/m)引发的毛细管力^[9]。由图 1(c)~图 1(e)中可以看出,Ti/TiO₂-NTs/PbO₂、Ti/TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ 和 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂ 电极表面呈现出锥形形貌,这与 β -PbO₂ 的晶体形貌相一致^[10],说明 TiO₂-NTs 和 TiO₂-RNTs 作为中间层未改变 PbO₂ 镀层的晶体形貌。但由图 1(f)中可以看出,纳米金刚石掺杂的电极 Ti/TiO₂-

RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 表面覆盖了簇状纳米颗粒,表面粗糙度较大,但是未观测到典型的 β-PbO₂ 晶体形貌。

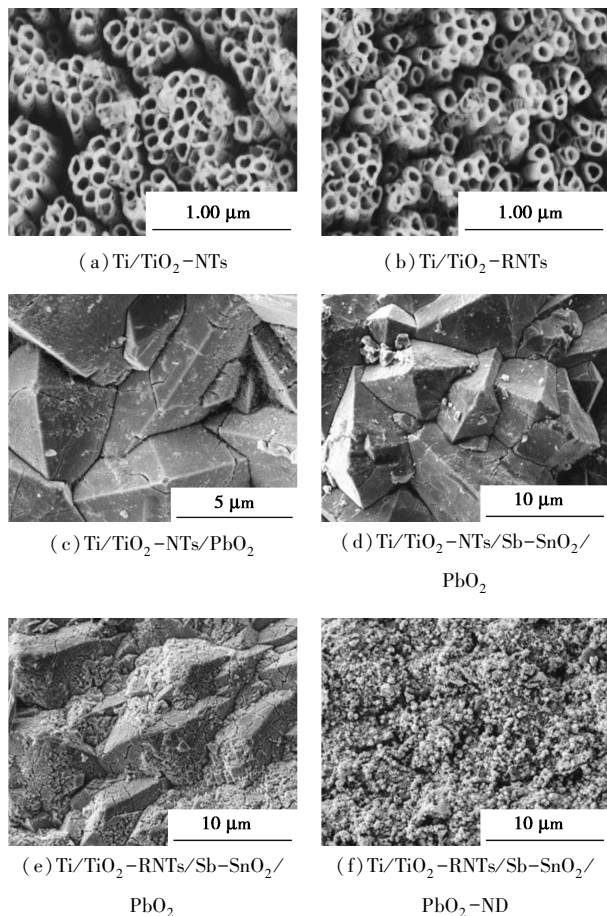
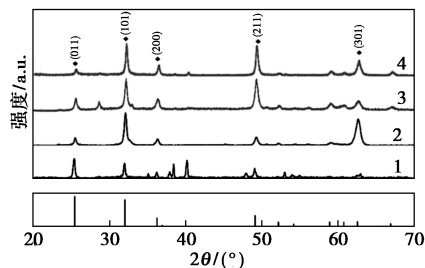


图 1 电极扫描电镜图

电极的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可知,不同 PbO₂ 电极在 25.4、32.0、36.2、49.0° 和 63.2° 的衍射峰对应其 (110)、(101)、(200)、(211) 和 (301) 晶面,属于 β 型晶体结构^[11]。说明还原态 TiO₂ 纳米管和纳米金刚石为电极中间层和催化层掺杂改性剂未改变 PbO₂ 电极的晶体构型。此外,从 Ti/TiO₂-



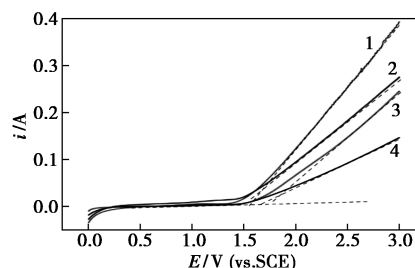
1—Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND;
2—Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂;
3—Ti/TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂; 4—Ti/TiO₂-NTs/PbO₂

图 2 电极的 XRD 谱图

RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 电极衍射峰上未观察到纳米金刚石的特征峰,表面金刚石纳米颗粒有效掺杂进入 PbO₂ 晶格中。由 Debye-Scherrer 公式计算出 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 和 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂ 电极的晶粒尺寸为 17 nm 和 20.1 nm,表明金刚石纳米粉末掺杂改性 PbO₂ 镀层可降低晶粒尺寸。

2.2 电极电化学性质

Ti/TiO₂-NTs/PbO₂、Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂、Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 和 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 电极的线性极化曲线如图 3 所示。电极具有较高的析氧过电位时,阳极越难发生析氧副反应,电流的利用效率就会提高。由图 3 中可以看出,电极析氧过电位的大小顺序为 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND (1.8 V/SCE) > Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂ (1.72 V/SCE) > Ti/TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ (1.6 V/SCE) > Ti/TiO₂-NTs/PbO₂ (1.52 V/SCE)。析氧过电位越大说明电极电催化性能越高,因此 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 电极具有最高的催化活性。

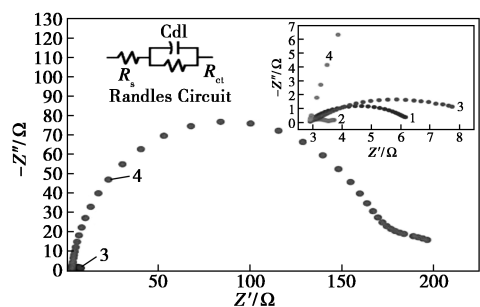


1—Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂;
2—Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND;
3—Ti/TiO₂-NTs/PbO₂; 4—Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂

图 3 不同电极在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 中的线性极化曲线

为了进一步研究 TiO₂-NTs 还原前后和纳米金刚石存在的电化学性能变化,通过 EIS 检测 4 种电极的电化学阻抗,以此来判断电极的电子转移的变化。不同电极的电化学阻抗曲线如图 4 所示,其中内置图为该图的部分放大图谱。不同电极的交流阻抗模拟参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,Ti/TiO₂-NTs/PbO₂、Ti/TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂、Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂ 和 Ti/TiO₂-RNTs/Sb-SnO₂/PbO₂-ND 电极的电荷转移电阻分别为 150.6、6.176、2.985 Ω 和 1.024 Ω。电极电荷转移电阻越小,电子传输效率越提高,越有利于污染物的降

解^[86]。由双电层电容与电化学活性面积关系计算可知, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ 和 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极的电化学活性面积分别为 2.6、2.7、3.0 cm^2 和 5.2 cm^2 ^[12]。锡锑中间层和电化学还原对表面活性层的催化性能影响不大,但纳米金刚石掺杂能有效提高 PbO_2 电极电化学活性面积,增加电极的催化活性。



1— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$;
2— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$;
3— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{PbO}_2$; 4— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$

图 4 不同电极的交流阻抗图

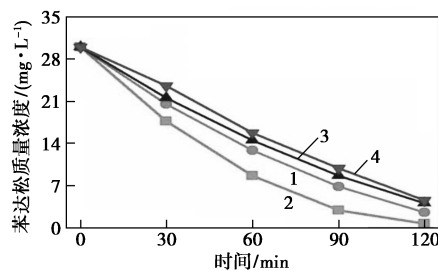
表 1 不同电极的交流阻抗模拟参数

电极	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$C/$ ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	活性面 积/ cm^2
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{PbO}_2$	3.392	50.600	6.92×10^{-3}	2.6
$\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$	3.283	6.176	4.69×10^{-3}	2.7
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$	3.796	2.985	3.21×10^{-2}	3.2
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/$ $\text{PbO}_2\text{-ND}$	3.003	1.024	3.46×10^{-2}	5.2

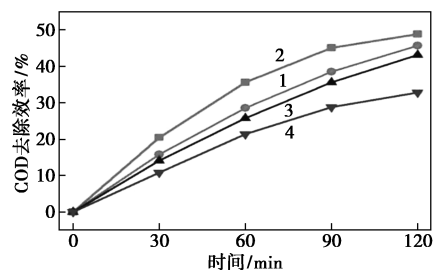
2.3 不同电极电催化降解苯达松

不同电极对降解苯达松和 COD 去除率的影响如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ 和 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极在电解 120 min 内苯达松去除率分别为 78%、80%、89%和 94%。但是制备的 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{PbO}_2$ 电极在降解过程中电压快速上升至 10 V,说明该电极稳定性较差,无法用于污染物的电催化降解。由实验结果可知, $\text{TiO}_2\text{-RNTs}$ 中间层和纳米金刚石掺杂改性都可提升电极的催化性能。其原因是: $\text{TiO}_2\text{-RNTs}$ 为中间层能够有效增加电极内部的电子转移速率;纳米金刚石掺杂能够细化 PbO_2 晶体颗粒,增加电极表面的活性位点,同时纳米金刚石

颗粒本身就是催化活性位。由图 5(b)中可以看出,不同电极的 COD 去除效率与苯达松降解效率趋势一致, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}_2/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 的降解效率最大,经过 120 min 反应水体 COD 去除效率为 49%。综上可知,相比于其他电极, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}_2/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极在污染物降解效率和节能方面都具有明显优势。



(a) 对降解苯达松的影响



(b) 对 COD 去除率的影响

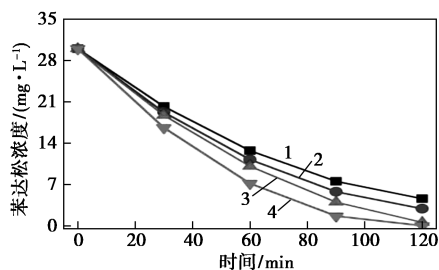
1— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$;
2— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$;
3— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{PbO}_2$; 4— $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$

图 5 不同电极降解苯达松效果和 COD 去除率

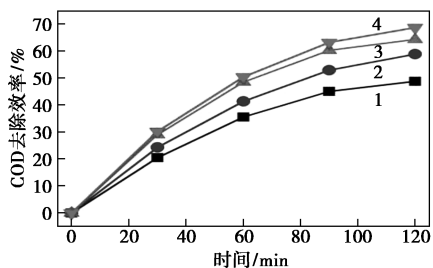
2.4 氯离子浓度对降解苯达松的影响

由于废水中通常含有氯离子,而氯离子可在阳极通过氧化作用转化为氧化性物质如 Cl_2 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 HClO/ClO^- 等。氯离子浓度对 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极降解苯达松、COD 去除率的影响以及能耗的变化情况如图 6 所示。由图 6(a)和图 6(b)中可以看出,在含氯离子电解质溶液中苯达松的降解效率和 COD 的去除效率都有显著增加,且氯离子浓度越大增加程度越显著。当氯离子浓度为 10 mmol/L 时,经过 120 min 苯达松的去除率增加了约 15%,而 COD 去除率增加了约 21%,电解质溶液中氯离子的存在可降低电催化降解能耗。由文献[13]可知, HClO/ClO^- 和 Cl_2 的氧化还原电位分别为 1.48、0.81 V/SHE 和 1.36 V/SHE,因此这些物种氧化能力较弱,难以有效氧化降解有机污染物。然而, $\text{Cl}_2\cdot^-$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的氧化还原电位高达 2.4 V/SHE 和 2.0 V/SHE。由此可知,氯离子的存在对

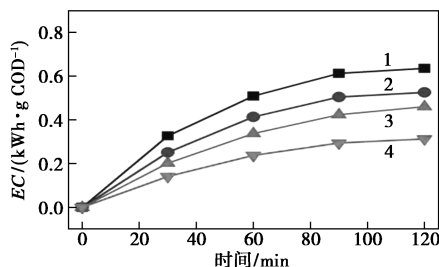
污染物去除效率的提升主要归因于 $\text{Cl}_2 \cdot^-$ 和 $\text{Cl} \cdot$ 的生成。在没有氯离子存在的情况下, 能耗高达 0.63 kWh/g COD, 而在 10 mmol/L 的氯离子的情况下, 能耗降至 0.31 kWh/g COD。因此, 从能耗角度考虑, 电催化污染物处理工艺更适用于含氯废水。



(a) 对降解苯达松的影响



(b) 对 COD 去除率的影响



(c) 能耗的变化

1—0 mmol/L NaCl; 2—1 mmol/L NaCl; 3—5 mmol/L NaCl;
4—10 mmol/L NaCl

图 6 氯离子浓度对 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极降解苯达松、COD 去除率的影响以及能耗的变化情况

2.5 电极稳定性

在工业应用过程中, 除了催化活性, 电极的稳定性也至关重要。对 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极的催化稳定性进行评价, 结果如表 2 和图 7 所示。由表 2 中可以看出, 在电流密度为 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、溶液 pH 为 7 时, 制备的电极经 120 min 的电化学降解苯达松的降解率为 94%, 经过 10 次循环使用苯达松降解率仅降低到 90%, 说明该电极的催化活性没有明显下降。由图 7 中可以看出, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极的加速

寿命为 80 h, 比 $\text{Ti}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ 电极的加速寿命提升了 4 倍, 这主要是 $\text{TiO}_2\text{-RNTs}$ 中间层的介入增加了电极表面铅离子的沉积量, 从而使电极表面更为致密, 减少了电解液的渗入, 使得氧化铅电极具有更高的稳定性^[14]。

表 2 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$

电极催化降解稳定性

循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
降解效率/%	95	92	92	92	91	90	90	90	90	91

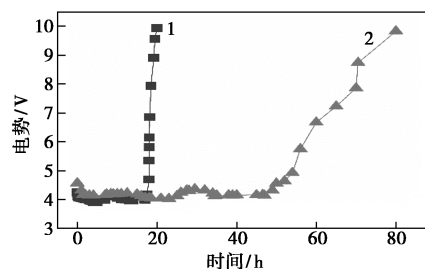


图 7 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$

电极加速寿命

注: 电流密度为 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$, 电解质为 $2 \text{ mol}/\text{L} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 。

3 结论

利用电沉积法成功制备了分别以还原 TiO_2 纳米管和纳米金刚石为电极中间层和催化层改性剂的 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极。 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极表面拥有凸起的结构, 能有效增加电极的比表面积, 且电极表面 PbO_2 颗粒致密均匀、粒径更细小。电化学性能测试结果表明, 阴极极化后的 TiO_2 纳米管可有效降低电极电阻, 其中 $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极具有更小的电极电荷转移电阻、更高的析氧过电位。通过电化学氧化降解苯达松实验可知, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极的催化活性更高、平均能耗更少。电极的循环使用实验和加速寿命试验表明, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RNTs}/\text{Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2\text{-ND}$ 电极有着良好的稳定性, 具有较长的电极使用寿命。

参考文献

- [1] 张君泽, 王红宁, 陈若愚. Ag 掺杂 Ti/PbO_2 电极的制备及其在苯酚降解中的应用[J]. 化工进展, 2020, (4): 1414-1421.
- [2] Xing X, Ni J, Zhu X, et al. Maximization of current efficiency for organic pollutants oxidation at BDD, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$, and $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes[J]. Chemosphere, 2018, 205: 361-368.

(下转第 148 页)

- [5] 边丽匣.含氮杂环化合物的电化学氧化与降解过程中废水的毒性变化[D].杭州:浙江工商大学,2014.
- [6] 孙怡,于利亮,黄浩斌,等.高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J].化工学报,2017,68(5):1743-1756.
- [7] Shang W, Dong Z, Li M, *et al.* Degradation of diatrizoate in water by Fe(II)-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361:1333-1344.
- [8] 王丽娟,王莹,李晓宁,等.石墨相氮化碳活化过二硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J].工业水处理,2019,39(3):75-79.
- [9] Zhu J P, Lin Y L, Zhang T Y, *et al.* Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367:86-93.
- [10] Tang W Z, Huang C P. Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent[J]. Chemosphere, 1996, 33(8):1621-1635.
- [11] Wang X, Wang L, Li J, *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 122:41-46.
- [12] Liang C, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 2007, 66(1):106-113.
- [13] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ -in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2):513-886.
- [14] Xu M, Du H, Gu X, *et al.* Generation and intensity of active oxygen species in thermally activated persulfate systems for the degradation of trichloroethylene[J]. RSC Advances, 2014, 4(76):40511-40517.
- [15] Stefánsson A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 C[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17):6117-6123.
- [16] 刘小佳,张晓威,武壮壮,等. Fe^{2+} 活化过硫酸盐对亚甲基蓝废水的降解研究[J]. 现代化工, 2018, 38(11):98-102, 104.
- [17] 曹一明,刘永姜,许向川,等.基于响应曲面的低碳制造铣削工艺参数优化[J].科学技术与工程,2019,(15):19(15):118-124.
- [18] 邢奕,王志强,洪晨,等.基于RSM模型对污泥联合调理的参数优化[J].中国环境科学,2014,34(11):2866-2873.
- [19] 廖素凤,陈剑雄,黄志伟,等.响应曲面分析法优化葡萄籽原花青素提取工艺的研究[J].热带作物学报,2011,32(3):554-559.
- [20] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24):5701-5710.
- [21] 张昊楠,唐海,李强,等. $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 体系去除印染生化尾水溶解性有机污染物[J].中国环境科学,2019,39(7):2854-2863.
- [22] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4):325-346.
- [23] 何磊,王志伟,吴志超,等.MBR工艺中溶解性有机物的分子量和EEM解析[J].环境工程学报,2011,(3):563-569.
- [24] Świątlik J, Sikorska E. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone[J]. Water Research, 2004, 38(17):3791-3799. ■
- [3] Zhou C, Wang Y, Chen J, *et al.* Electrochemical degradation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, mechanism, toxicity and energy consumption[J]. Science of The Total Environment, 2019, 688:75-82.
- [4] Yao Y, Ren B, Yang Y, *et al.* Preparation and electrochemical treatment application of Ce-PbO₂/ZrO₂ composite electrode in the degradation of acridine orange by electrochemical advanced oxidation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 361:141-151.
- [5] Dai Q, Shen H, Xia Y, *et al.* The application of a novel Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PTFE-La-Ce-β-PbO₂ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 104:9-16.
- [6] An H, Cui H, Zhang W, *et al.* Fabrication and electrochemical treatment application of a microstructured TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ anode in the degradation of CI Reactive Blue 194 (RB 194)[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209:86-93.
- [7] 赵宇,常成,陈磊,等.阳极氧化法可控制备二氧化钛纳米管阵列研究[J].化学工程师,2018,(6):18-21.
- [8] Sun T, Wang J, Liu Y, *et al.* A comprehensive study on nano-diamond doped β-PbO₂ electrode: Preparation, properties and electrocatalytic performance[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166:E473-E480.
- [9] Zhu K, Vinzant T B, Neale N R, *et al.* Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: Reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells[J]. Nano Letters, 2007, 7:3739-3746.
- [10] Ansari A, Nematollahi D. A comprehensive study on the electrocatalytic degradation, electrochemical behavior and degradation mechanism of malachite green using electrodeposited nanostructured β-PbO₂ electrodes[J]. Water Research, 2018, 144:462-473.
- [11] Chen S, Hu W, Hong J, *et al.* Electrochemical disinfection of simulated ballast water on PbO₂/graphite felt electrode[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, 105:319-323.
- [12] Guo L, Jing Y, Chaplin B P. Development and characterization of ultrafiltration TiO₂ Magnéli phase reactive electrochemical membranes[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50:1428-1436.
- [13] Cho K, Qu Y, Kwon D, *et al.* Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48:2377-2384.
- [14] Cao J, Zhao H, Cao F, *et al.* Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ anodes[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54:2595-2602. ■

(上接第 142 页)