

不锈钢基催化电极的制备及应用

宋曰海, 魏 刚, 熊蓉春

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要:以不锈钢基为基体, 制备了 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 电催化电极, 研究了沉积温度、电流密度、稀土等因素对电沉积 PbO_2 电极的影响, 通过实验确定了制备电极的沉积温度为 60°C , 电流密度为 $5\sim 15\text{ mA/cm}^2$, 且加入稀土能够细化 PbO_2 颗粒。将电极应用到罗丹明 B 溶液脱色处理中, 结果表明: 在 20 min 催化时间内溶液脱色率可以达到 100%, 电压对溶液脱色率的影响不大, 随电流密度的增加, 脱色率显著升高。

关键词:电催化电极; 不锈钢基; $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$; 色度

中图分类号: TQ150.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0221-03

Preparation and application of catalytic electrodes of stainless steel

SONG Yue-hai, WEI Gang, XIONG Rong-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ catalytic electrodes were prepared with stainless steel as a substrate. The influence of temperature, current density and RE(CeO_2) on PbO_2 electrodeposited plating were studied. The results showed that the excellent plating could be got at temperature of 60°C and current density of $5\sim 15\text{ mA/cm}^2$. Accession of CeO_2 reduces the size of PbO_2 crystals. Color removal of simulated Rhodamine B was studied by electrolysis using $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ as anode and stainless steel as cathode. The results showed that the color removal was up to 100% in 20 minutes, the effect of voltage on the color removal was negligible. With a rise of current density, the rate of color removal increased evidently.

Key words: catalytic electrodes; stainless steel substrate; $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$; color

电催化氧化工艺因其处理效率高、操作简便、环境友好等特点, 在水中有机污染物尤其是难生物降解或有较大毒性污染物的处理方面呈现出良好的应用前景, 而阳极材料往往是决定处理效率的最关键因素。因此综合性能良好阳极材料的研制一直是这个领域的研究热点。性能良好的阳极应该具备较高的有机物催化降解活性、良好的电极稳定性和抗实际废水的腐蚀性能, 同时成本尽可能低廉。有高析氧过电势的电极, 传统上使用的钛基 PbO_2 电极由于镀层上不可避免有一些晶界缝隙, 电解时产生的氧气透过镀层的晶界缝隙氧化基体, 形成导电性差的氧化钛, 恶化了电极性能^[1-5]。

为了克服以上问题, 笔者提出了以不锈钢为基体, 以 PbO_2 为载电体的新型惰性阳极材料, 希望能解决上述不足, 应用于工业生产。由于 PbO_2 具有析氧过电势高, 耐蚀性好, 导电性能优异的特征, 而被广泛应用于化工生产、水污染物处理和阴极保护等领域。采用电沉积的方法, 在不锈钢基体上制备

$\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 电催化电极, 稀土元素加入的目的是细化晶粒, 使整个镀层的耐蚀性和表面形貌得到提高和改善, 同时降低了内应力, 提高了结合力^[6]。

1 实验部分

1.1 电极制备

1.1.1 不锈钢基体的预处理

基体经喷砂处理后, 放入质量分数 40% 的 NaOH 溶液中浸泡 30 min, 取出不锈钢板置入稀 HCl 中浸泡 5 min, 取出后放入蒸馏水中清洗。

1.1.2 电极涂层的制备

以不锈钢为基体材料, 将清洗干净的不锈钢板放入电沉积溶液中, 预镀 $\alpha\text{-PbO}_2$ 作为中间层, 时间为 30 min, 然后电沉积 $\beta\text{-PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$, 时间为 1 h, 溶液配方为: 浓度 $1\text{ mol/L Pb}(\text{NO}_3)_2$, 浓度 0.3 mol/L HNO_3 , 浓度 0.05 mol/L CeO_2 及浓度 0.1 mol/L 表面活性剂。

收稿日期: 2006-01-05; 修回日期: 2006-04-03

基金项目: 国家科技攻关项目(2004BA313B19)

作者简介: 宋曰海(1976-), 男, 博士生; 魏刚(1944-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 从事材料学和水处理等教学及科研工作, 通讯联系人, 010-64434907, syuehai@163.com。

1.2 电极表面形貌分析

为考察电极表面 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 颗粒的堆积情况,以 ASM-SX 型扫描电子显微镜分析电极表面的形貌。

1.3 电极电催化性能研究

以浓度 50 mg/L 的罗丹明 B 溶液为目标降解有机物,加入饱和的 Na_2SO_4 为电解质,用所制备 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 为阳极,不锈钢为阴极,调节电压和电流密度以及电催化时间来进行降解实验,采用分光光度法测定 COD,采用 C200 多参数台式离子浓度测量仪(北京哈纳科仪科技有限公司)测量色度值。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对电极涂层的影响

采用电流密度为 10 mA/cm^2 ,在不同温度下电沉积,实验结果表明:在 20°C 时,镀层几乎不能沉积在不锈钢基体上,在 40°C 时发生沉积,镀层表面同时生成黄色物质,而且结合力较差,容易脱落; 60°C 时,沉积出良好的镀层,结合力好,表面光滑; 80°C 时,基体表面生成黑色粉状 PbO_2 ,易脱落。因此 60°C 为最佳沉积温度。

2.2 电流密度对电极涂层的影响

实验中采用的电流密度 $5\sim 30\text{ mA/cm}^2$,温度为 60°C ,镀层状况如表 1 所示。

表 1 不同电流密度时的镀层情况

电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	镀层结合力	镀层表面状况
5	良好	光滑,致密
10	良好	光滑,致密
15	良好	光滑,致密
20	稍差	表面开始出现粉状
25	较差	出现粉状,易脱落
30	很差	粉状,严重脱落

从表 1 可以看出,随着电流密度的增加,镀层的沉积状况变差。在电流密度较小的范围 $5\sim 15\text{ mA/cm}^2$ 内,沉积出较好的镀层,结合力好,表面致密光滑,耐磨和耐蚀性好。在电流密度大于 20 mA/cm^2 时,镀层开始出现粉状颗粒,而且结合力下降,甚至自动脱落。

2.3 稀土加入对镀层表面形貌的影响

采用扫描电镜对在最佳条件下得到的,稀土加入后的 $\text{PbO}_2/\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 梯度电极进行表面形貌分析,如图 1 和图 2 所示。

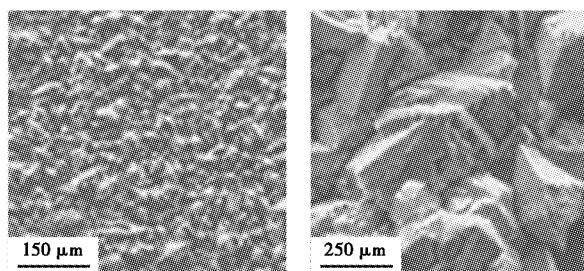


图 1 PbO_2 镀层在不同放大倍数下的表面形貌

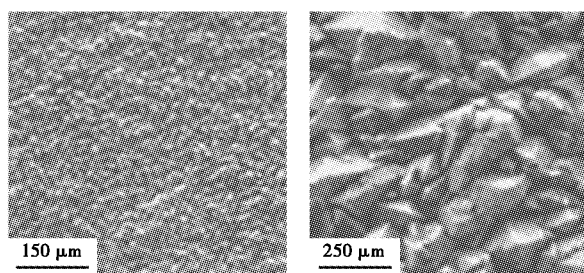


图 2 $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 在不同放大倍数下的表面形貌

由图 1、图 2 可知,在放大倍数为 500 的条件下,镀层表面形貌比较细密、均匀;放大倍数为 3 000 的条件下,可以看到镀层表面形貌凹凸不平,晶粒比较大,呈变形八面体结构。

图 2 为加入 CeO_2 后电极的表面形貌,明显可以看出,稀土氧化物的加入可以细化晶粒组织,使整个镀层的表面形貌得到改善, $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$ 镀层组织比 PbO_2 镀层组织更细小。

2.4 新型电极电催化脱除罗丹明 B 溶液色度

2.4.1 外加电压对罗丹明 B 溶液脱色的影响

罗丹明 B 溶液脱色率随电压的变化如图 3 所示。

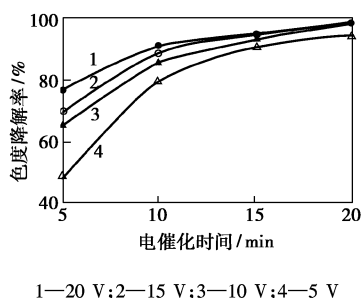


图 3 外加电压对罗丹明 B 脱色的影响

由图 3 可以看出,在研究范围内,随着电催化时间的延长,色度的去除率都显著上升。在不同槽电压下,仅用 10 min,色度去除率均可达到 80% 以上;15 min 后,色度去除率均超过了 92%,电压为 10、15 V 和 20 V 时,经过 20 min 的电催化,色度可以完全去除,达到 100%。从节约能量方面考虑,外加电

压不宜太高,确定为 10 V 比较经济,可以看出用氧化铅电极处理时,电压对降解效果影响不显著。

2.4.2 电流密度对罗丹明 B 溶液脱色的影响

固定电压为 10 V,电流密度分别采用 10、20、30 mA/cm²,电流密度对罗丹明 B 溶液脱色的影响如图 4 所示。

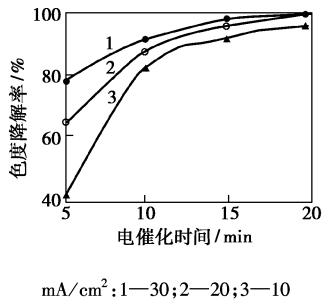


图 4 电流密度对罗丹明 B 溶液脱色的影响

从图中可以看出,随着电催化时间的延长,罗丹明 B 溶液色度的去除率上升很快,且在相同时间内,色度的去除率随着电流密度的增大而增大:在 10、20、30 mA/cm² 的电流密度下分别电催化 10 min,色度去除率分别为 82%、92%、96%,去除率逐渐增大。电催化时间分别为 25、20、15 min 时,色度去除率均达到了 100%。

3 结语

不锈钢基 PbO₂/PbO₂-CeO₂ 制备的最佳温度为 60℃左右,电流密度范围 5~15 mA/cm²,该电极的表面形貌呈八面体结构,加入稀土元素能够细化晶粒,改善电极表面形貌。该电极处理罗丹明 B 溶液时,在 20 min 的催化时间内脱色率可以达到 100%,电压对脱色率的影响不大,随电流密度的增加,脱色率显著升高。

参考文献

- [1] 王峰,俞斌.一种新型 PbO₂ 电极的研制[J].应用化学,2002,19(2):193-195.
- [2] Fengd J, Johnson C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1990(20):116-124.
- [3] 梁镇海,孙彦平. Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ + MnO₂/PbO₂ 阳极的性能研究[J].无机材料学报,2001,16(1):184-188.
- [4] 闫鹤,于秀娟,王辉,等. Ti/RuO₂ 电极电催化脱除罗丹明 B 色度的研究[J].环境保护科学,2004,30(3):13-16.
- [5] Kim S Y, Kim T H. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode[J]. Desalination, 2003, 155:49-57.
- [6] 冯玉杰,李晓岩.电化学技术在环境工程中的应用[M].北京:化学工业出版社,2002. ■

综研化学(苏州)有限公司

主要产品: Chemisnow 是综研化学利用独有的聚合技术开发出来的功能性真球; MX 系列; MR 系列; MP 系列
电 话: 0512-62832898
传 真: 0512-62832894
<http://www.soken-sz.com>

浙江三方集团有限公司

主要产品: 气(电)动直行程调节阀; 角行程调节阀; 自力式压力、温度、流量、差压系列调节阀等
电 话: 0571-63367411 63367948
传 真: 0571-63369856
<http://www.zjsanfang.com>

杭州博达化工科技发展有限公司

主要产品: PSA 制氮装置; PSA 制氢装置; 压缩空气除油除水设备
电 话: 0571-63735859 63817191
手 机: 013968029157
<http://www.hzbdhg.com>

江阴市荣辰机械制造有限公司

主要产品: 大型制氮装置; 标准型制氮机; 箱式制氮装置等
电 话: 0510-86985098 86985099
传 真: 0510-86985097
<http://www.rongchen-jx.com>