

AEO 改性二氧化铅电极在降解甲基橙过程中的电化学行为

Electrochemical Behavior of PbO₂ Electrode Modified by AEO for the Degradation of Methyl Orange

范莹莹^{1,2}, 陈 阵¹, 李佳莹¹, 付国兵¹, 林 强²

(1 昆明理工大学 理学院, 昆明 650500;

2 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650500)

FAN Ying-ying^{1,2}, CHEN Zhen¹, LI Jia-ying¹, FU Guo-bing¹, LIN Qiang²

(1 Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2 Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

摘要: 采用阳极氧化法在不锈钢基体上制备了脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)改性 PbO₂ 电极。通过 SEM 图像和 XRD 图谱分别考察了电极的表面形貌和物相组成, 采用稳态极化法和循环伏安法分析了电极在甲基橙模拟废液中的电化学特性, 并对质量浓度为 10mg · L⁻¹ 的甲基橙模拟废水进行了电催化降解实验。结果表明, 与未改性 PbO₂ 电极相比, 改性 PbO₂ 电极表面平整致密, 具有较高的析氧电位和较高的氧化峰电流, 有利于有机物的降解。降解实验结果表明改性电极的电催化活性高于未改性电极和石墨电极。

关键词: 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO); 改性 PbO₂ 电极; 电催化降解; 甲基橙

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.07.003

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)07-0010-06

Abstract: A set of PbO₂ electrode modified by fatty alcohol ethoxylate (AEO) were prepared on stainless steel substrate by means of anodic oxidation. The surface morphology and phase compositions of the modified electrodes were measured by SEM and XRD respectively. Electrochemical properties of modified electrode were analyzed by steady state polarization method and cyclic voltammetry in simulated methyl orange wastewater, and the electrocatalytic degradation experiment was carried under simulated wastewater conditions with 10 mg · L⁻¹ methyl orange. It is found that the modified electrode has smoother and denser surface compared with pure PbO₂ electrode. And the modified electrode shows higher oxygen evolution potential and higher oxidation peak, which is conducive to the degradation of organic pollutants. The results of degradation experiments indicate that the modified electrode gets better electrocatalytic activity than the pure PbO₂ electrodes and graphite electrodes.

Key words: fatty alcohol ethoxylate(AEO); modified PbO₂ electrode; electrocatalytic degradation; methyl orange

目前, 印染行业由于排放的废水颜色深, 排放量大, 且常含有有毒有害难降解的有机污染物而成为对环境造成严重威胁的产业之一^[1-3]。甲基橙是印染行业中常用的一种水溶性偶氮类染料, 该类染料是目前国内使用量最大的染料, 结构中含有化学性质稳定且对生物降解呈抑制作用的苯环, 因而用传统的化学和生物法都难以取得良好的降解效果^[4,5]。

电催化氧化法属于一种高级氧化技术, 它广泛适用于有机污染物的降解, 具有降解效率高, 设备简

单, 无二次污染, 易于与其他方法相结合等优点而日益受到人们的关注^[6-8]。电催化氧化法降解有机污染物是一个很复杂的过程, 有研究认为^[9,10], 降解机理是利用在阳极产生的具有强氧化能力的羟基自由基(·OH)对废水中的有机污染物进行氧化降解。电催化氧化技术的核心是阳极材料的选择, PbO₂ 电极由于电催化活性高, 稳定性强, 导电性好而在电催化降解有机污染物方面有着广阔的应用前景^[11], 但传统 PbO₂ 电极存在比较脆、易脱落、降解中间产

物会在电极表面吸附等缺点,从而使电极使用寿命短,催化活性降低^[12]。因此,许多研究者致力于 PbO₂ 电极的改性研究,以期开发出综合性能优良的阳极材料^[13-15]。本工作采用脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)改性 PbO₂ 电极,并进行甲基橙的降解研究。

1 实验材料和方法

1.1 电极制备

将用砂纸打磨过的不锈钢板经过除油、水洗处理后置于电镀液中,以同等面积的不锈钢板为阴极进行电镀。电镀液基本组成:190 g · L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 0.5 g · L⁻¹ NaF, 15 g · L⁻¹ Cu(NO₃)₂, 电流密度为 20 mA · cm⁻², 温度控制在 60℃, 电镀 60 min 得未改性 PbO₂ 电极。镀液中分别添加不同浓度的 AEO, 其他条件完全相同镀得改性 PbO₂ 电极。

1.2 电极性能表征

1.2.1 电化学性能表征

用 CHI660D 电化学工作站进行电化学测试,采用三电极体系,分别以 AEO 改性 PbO₂ 电极或未改性 PbO₂ 电极为工作电极,有效面积为 1 cm × 1 cm,其余部分蜡封,相同面积纯铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,于不同介质溶液中进行阳极极化曲线扫描和循环伏安曲线扫描。

1.2.2 表面形貌表征

采用 XL30 型扫描电镜获取电极表面 SEM 图像,系统电压 30 kV。

1.2.3 电极物相测试

采用 D/max-3B 型 X 射线衍射仪测试电极表面物相性能,扫描范围 5~80°。

1.3 甲基橙的降解

配制 10 mg · L⁻¹ 甲基橙溶液作为模拟废水(以下简称模拟废水),加入 5 g · L⁻¹ Na₂SO₄ 为支持电解质,分别以石墨电极、AEO 改性 PbO₂ 电极和未改性 PbO₂ 电极为阳极,相同面积的不锈钢板为阴极,极板间距为 2 cm,磁力搅拌下电催化降解 250 mL 模拟废水,考察不同电极材料对降解的影响。

对处理的模拟废水定时取样,用紫外-可见分光光度计于甲基橙的最大吸收波长 460 nm 处测定吸光度,根据式(1)计算脱色率(η)。

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为降解开始时模拟废水的吸光度; A_t 为降解反应 t 时刻的模拟废水的吸光度。

2 结果与分析

2.1 阳极极化曲线分析

添加 AEO 和未添加 AEO 制得的 PbO₂ 电极在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的阳极极化曲线如图 1(a),在甲基橙模拟废水中的阳极极化曲线如图 1(b)。

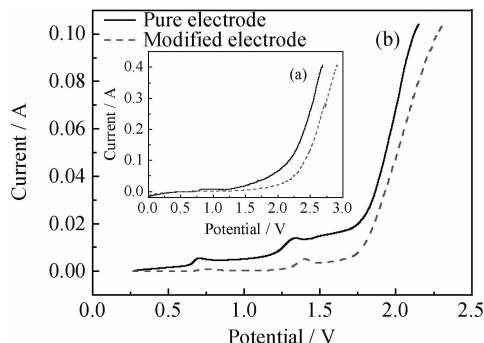


图 1 改性和未改性电极的阳极极化曲线
(a) 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液; (b) 甲基橙模拟废水

Fig. 1 Polarization curves of modified and unmodified electrodes
(a) in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution ;
(b) in simulated methyl orange wastewater

由图 1(a)可见,0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,未改性 PbO₂ 电极的析氧电位为 2.0 V, AEO 改性后 PbO₂ 电极的析氧电位为 2.3 V。由图 1(b)可见,甲基橙模拟废水中,未改性 PbO₂ 电极的析氧电位为 1.6 V, AEO 改性后 PbO₂ 电极的析氧电位为 1.75 V。这说明无论是在 H₂SO₄ 溶液还是在模拟废水溶液中, AEO 的加入均能有效提高 PbO₂ 电极的析氧电位。

有机污染物在阳极氧化降解过程中的主要竞争副反应是析氧反应,析氧电位越高,析氧副反应就越不易发生,在相同的阳极电位下就有利于羟基自由基、过氧化氢等中间氧化剂的形成,促使溶液中的有机物被间接氧化降解,有效提高电流效率^[16]。由此可以表明改性 PbO₂ 电极有望在处理模拟废水时取得较好的效果。

2.2 电极表面 SEM 分析

未经改性 PbO₂ 电极和改性 PbO₂ 电极降解甲基橙实验前后的扫描电镜图如图 2 和图 3。图 2(a), (b) 显示,降解实验使用前,未改性 PbO₂ 电极表面普遍存在肉眼可见的针孔状缺陷,结构疏松,表面粗糙,晶粒大小不均匀;图 2(c)显示,降解实验使用后,该电极表面晶型较模糊,有一些细小的“残渣”状物质附着,并可见电极表面的孔洞,这可能是腐蚀介质的腐蚀以及析氧反应产生的氧向内层基底扩散造成的。图 3(a), (b) 显示,改性 PbO₂ 电极表面未见针孔状缺陷,晶粒尺寸虽没有明显变化,但镀层结晶更均匀致密,表面平

整有光泽;图 3(c)显示,降解实验使用后,该电极表面依然可见完整的晶型,相邻晶体的接界情况也很清晰,电极表面未见其他物质附着,仅有很轻微的孔洞出现。其可能的原因是表面活性剂 AEO 分子中含有大量极性的醚键和长链烷基,因而亲水和亲油性都比较强,致使其在固体表面具有优良的吸附和包覆作用,这样所形成的立体屏蔽能力有效抑制了晶粒的团聚,使得电极表面结构平整致密均匀。另一方面,表面活性剂还可能改变了电极/溶液界面的双电层结构,改善了电极表面的微观电流分布^[17]。

上述结果表明,在降解甲基橙过程中,未改性 PbO₂ 电极粗糙的表面使有机物(“残渣”状物质)易于附着,且更容易受到析氧反应和腐蚀介质的腐蚀。有机物的电催化降解主要取决于水分子在阳极表面反应产生羟基自由基等强氧化剂的多少,而“残渣”状物质在电极表面的附着会阻碍此反应的发生,从而使电极的催化活性下降。与之相比,改性电极表面细腻光滑,不易吸附有机物,也较少受到析氧反应和腐蚀介质的腐蚀,因而在作为阳极使用时,会具有更强的电催化活性,并有效延长电极的使用寿命。

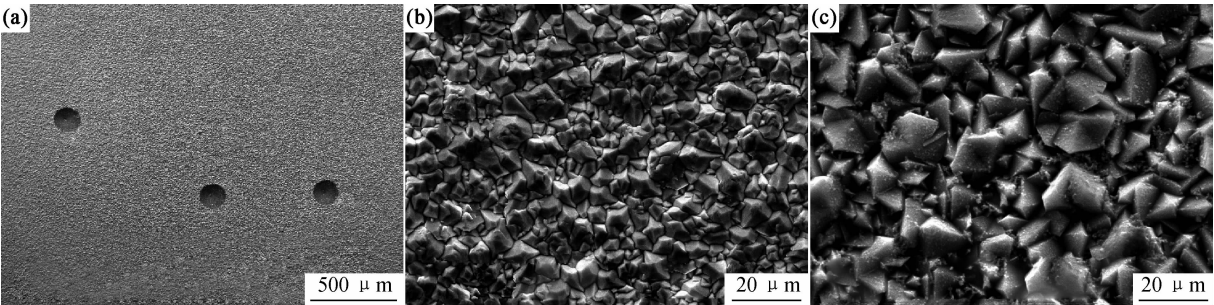


图 2 未改性 PbO₂ 电极的 SEM 照片 (a),(b)降解实验前;(c)降解实验后
Fig. 2 SEM images of pure PbO₂ electrode (a),(b)before degradation experiments;(c)after degradation experiments

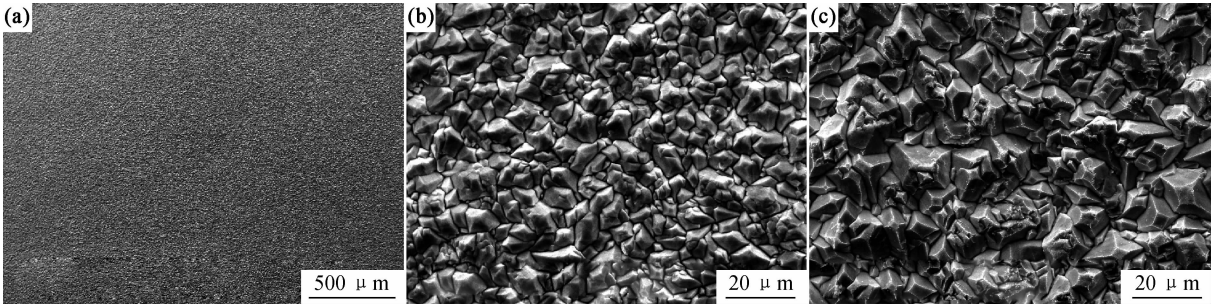


图 3 AEO 改性 PbO₂ 电极的 SEM 照片 (a),(b)降解实验前;(c)降解实验后
Fig. 3 SEM images of PbO₂ electrode modified by AEO (a),(b)before degradation experiments;(c)after degradation experiments

2.3 XRD 分析

图 4 为改性和未改性 PbO₂ 电极的 XRD 图谱,由图 4 可见,未改性和改性 PbO₂ 电极材料均在 2θ 为 25.5,32.0,36.1,49.0,62.5°等位置出现了衍射峰,与 PDF 卡片#41-1492 比较可知,这些衍射峰与四方晶型 β-PbO₂ 的特征衍射峰完全相符,说明电极表面确为 β-PbO₂。图中也可明显看到 AEO 改性电极各衍射峰强度与未改性电极不同,说明 AEO 的加入能改变晶体的生长取向。改性电极图谱中的最强衍射峰出现在 2θ=36.1°处,对应晶面为(111),而未改性电极最强衍射峰出现在 2θ=62.5°处对应的(301)晶面。这说明 AEO 的添加使得 β-PbO₂ 晶体在(111)晶面择优生长,而在(301)晶面的生长则得

到了部分抑制。这主要是由于 AEO 在晶体表面的吸附和包覆造成的。

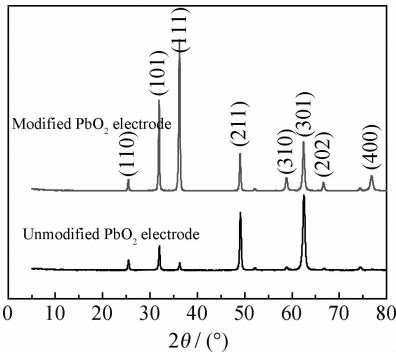


图 4 改性和未改性 PbO₂ 电极的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of modified and pure PbO₂ electrode

2.4 循环伏安曲线分析

两种电极在 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙的 Na_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线如图 5。由图 5 可见,改性和未改性 PbO_2 电极的循环伏安曲线在析氧电位之前都有氧化峰出现,说明均有氧化反应发生。在两种 PbO_2 电极的曲线上,于 0.8V (vs. SCE,下同)附近都出现一弱氧化峰。因为 PbO_2 属于非化学计量的化合物,晶格中会有一些低价态存在的 $\text{Pb}(\text{II})$,此峰应该与这些低价态存在的 $\text{Pb}(\text{II})$ 被吸附态羟基自由基氧化为 $\text{Pb}(\text{IV})$ 有关(式 2)。还可观察到未改性 PbO_2 电极的曲线上在 $1.2\sim 1.6\text{V}$ 有一宽而弱的氧化峰,而改性 PbO_2 电极的曲线上则在 $1.3, 1.6\text{V}$ 分别出现两个较强的氧化峰,这些氧化峰对应于吸附态羟基自由基和溶液中羟基自由基的生成^[18](式(3),式(4)),活泼的羟基自由基一经生成,即可氧化溶液中的甲基橙。图中明显看到改性 PbO_2 电极的峰电流高于未改性 PbO_2 电极,说明与未改性 PbO_2 电极相比,改性 PbO_2 电极表面产生的羟基自由基更多,或者溶液中甲基橙更容易与改性 PbO_2 电极表面新产生的羟基自由基发生氧化反应,从而使氧化电流增强,电极的催化活性明显提高。

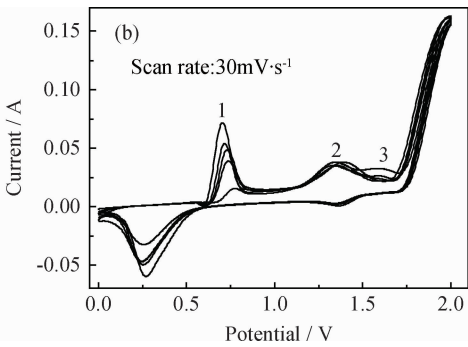
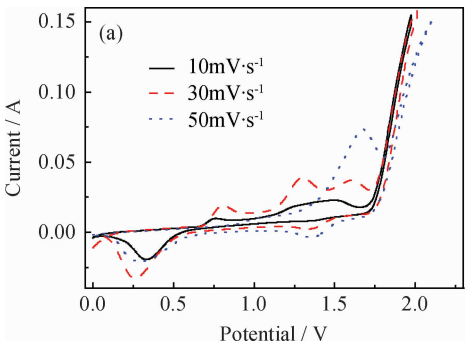
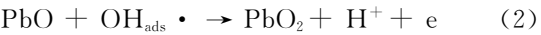


图 6 甲基橙溶液中改性 PbO_2 电极循环伏安曲线 (a)不同扫描速率;(b)以 $30\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率连续扫描
Fig. 6 Cyclic voltammograms of modified PbO_2 electrode in solution of methyl orange
(a)at different scan rates; (b)consecutive scan at $30\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

甲基橙模拟有机废水溶液的多次扫描循环伏安曲线如图 6(b)。图中可见,随着扫描次数的增加,峰电流 1 逐渐升高,这对应于 $\text{Pb}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Pb}(\text{IV})$ 的活化过程,峰电流 2 在 5 次循环过程中基本保持不变,说明改性 PbO_2 电极能够稳定地产生吸附态的羟基自由基,使甲基橙不断降解,峰电流 3 则会随扫描次数增加而减小,甚至基本消失,这可能与甲基橙的氧化产物在电极表面聚合,黏附在电极表面有关。

2.5 甲基橙模拟废水的降解

为比较不同电极材料降解甲基橙的情况,分别

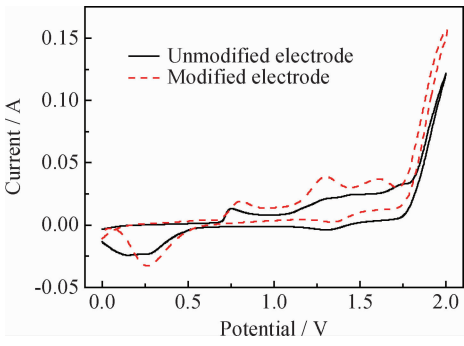
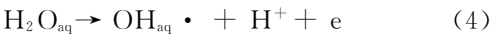


图 5 两种电极在 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙 + $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线(扫描速率: $30\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)
Fig. 5 Cyclic voltammograms of two kinds of electrode in solution of methyl orange $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} + 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ (scan rate: $30\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

图 6(a)为不同扫描速率下,电极在含有甲基橙的 $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的循环伏安曲线。图 6(a)可明显看到,随着扫描速率的增大,峰电流也随之增大,这是因为扫描速率越大,达到相同的电位所需的时间就越少,扩散层越薄,扩散流量越大,从而使电流密度增大。图中还可看到,随扫描速率的增大,峰值向扫描方向移动,说明甲基橙在电极表面的氧化是不可逆的。

用改性 PbO_2 电极、未改性 PbO_2 电极和石墨电极为阳极,进行甲基橙模拟废水降解实验,不同电极材料对模拟废水的脱色率如图 7。结果表明,处理 250mL 甲基橙模拟废水,改性 PbO_2 电极的电催化活性最高,电解 12min 时,脱色率就可达到 94.4% ,电解 15min 时,脱色率几乎达到 100% ;同样电解 12min ,使用未改性 PbO_2 电极做阳极,脱色率为 78.5% ,电解 21min 时,脱色率接近 100% ;而以石墨电极作为阳极,电解 24min ,甲基橙模拟有机废水脱色率也只有 39% 。未改性 PbO_2 电极能够在

短短 12min 去除大部分甲基橙,脱色率约是石墨电极的 3 倍,说明 PbO_2 电极具有较高的电催化活性,而改性 PbO_2 电极比未改性 PbO_2 电极甲基橙脱色率还要高 15%,说明 AEO 的添加能够显著提高 PbO_2 电极的电催化活性。这与改性 PbO_2 电极所表现出的电化学性能相符。应该说,AEO 对二氧化铅镀层晶面取向的影响可能是电极电催化活性提高的主要原因。

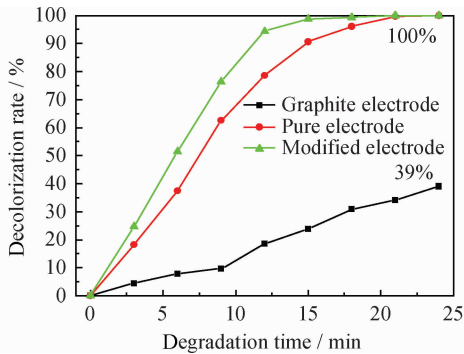


图 7 不同电极材料降解甲基橙溶液的脱色率

Fig. 7 Decolorization rate of degradation with different electrodes materials in methyl orange solution

3 结论

(1)在镀液中添加 AEO,阳极氧化法制备出改性 PbO_2 电极。通过 SEM 可以观察到改性 PbO_2 电极均匀致密,表面平整,用于甲基橙的降解实验后该电极表面形貌未发生根本变化。AEO 的加入能改变晶体的生长取向。

(2)阳极稳态极化曲线分析可知改性电极具有较高的析氧电位,循环伏安曲线表明改性 PbO_2 电极上的氧化峰电流高于未改性 PbO_2 电极,并且甲基橙的氧化降解是不可逆的过程,说明改性 PbO_2 电极比未改性 PbO_2 电极具有更好的电催化活性。

(3)改性 PbO_2 电极降解甲基橙效果优于未改性的 PbO_2 电极和石墨电极。

参考文献

- [1] MUTHUKUMAR M, SARGUNAMANI D, SELVAKUMAR N, et al. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment[J]. *Dyes Pigments*, 2004, 63 (2): 127—134.
- [2] MERIC S, KAPTAN D, OLMEZ T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process[J]. *Chemosphere*, 2004, 54 (3): 435—441.
- [3] 张艳霞,季晓彤,张朝红,等.过氧化氢溶液改性活性炭催化微波照射降解结晶紫的研究[J]. *染料与染色*, 2011, 48(4): 47—51.
- [4] ZHANG Yan-xia, JI Xiao-tong, ZHANG Zhao-hong, et al. A study on degradation of crystal violet under microwave radiation with a catalyst activated charcoal modified by hydrogen peroxide solution[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2011, 48(4): 47—51.
- [5] PANIZZA M, CERISOLA G. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153 (1—2): 83—88.
- [6] ZHOU Ming-hua, SARKKA H, SILLANPAA M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 78(3): 290—297.
- [7] TAHAR N B, SAVALL A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: A comparison of the activities of various electrode formulations[J]. *Applied Electrochemistry*, 1999, 29: 277—283.
- [8] ZHAO Guo-hua, ZHANG Yong-gang, LEI Yan-zhu, et al. Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability[J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44(5): 1754—1759.
- [9] 余峰,马香娟,吴祖成.电化学法处理含盐有机废水研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(12): 6—10.
- [10] YU Feng, MA Xiang-juan, WU Zu-cheng. Electrochemical treatment of organic wastewater containing salt[J]. *Technology of Water Treatment*, 2010, 36(12): 6—10.
- [11] WANG Ying, SHEN Zhen-yao, LI Yang, et al. Electrochemical properties of the erbium-chitosan-fluorine-modified PbO_2 electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2010, 79 (10): 987—996.
- [12] ZHOU Ming-hua, DAI Qi-zhou, LEI Le-cheng, et al. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(1): 363—370.
- [13] HAMZA M, AMMAR S, ABDELHEDI R. Electrochemical oxidation of 1,3,5-trimethoxybenzene in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 3785—3789.
- [14] 周明华,戴启洲,雷乐成,等.新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(8): 871—876.
- [15] ZHOU Ming-Hua, DAI Qi-zhou, LEI Le-cheng, et al. Electrochemical oxidation for the degradation of organic pollutants on novel PbO_2 anode[J]. *Acta Phys-Chim Since*, 2004, 20(8): 871—876.
- [16] HAN Wei-qing, CHEN Yong, WANG Lian-jun, et al. Mechanism and kinetics of electrochemical degradation of isothiazolinones using $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ anode [J]. *Desalination*, 2011, 276: 82—88.
- [17] 韩国成,刘峥,王永燎. Co 改性 PbO_2/Ti 电催化电极处理模拟染料废水[J]. *桂林学院学报*, 2008, 28(3): 375—380.
- [18] HAN Guo-cheng, LIU Zheng, WANG Yong-liao. Treatment of simulated dye waste water by Co-Modified PbO_2/Ti electro-catalytic electrode[J]. *Journal of Guilin University of Technology*,

2008,28(3):375—380.

[15] AI Shi-yun, GAO Meng-nan, ZHANG Wen, et al. Preparation of Ce-PbO₂ modified electrode and its application in detection of anilines[J]. Talanta,2004,62(3): 445—450.

[16] KONG Jiang-tao, SHI Shao-yuan, KONG Ling-cai, et al. Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2048—2054.

[17] 杨卫华,付芳,杨武涛. 聚乙烯吡咯烷酮对 PbO₂ 电极微结构和性能的影响[J]. 材料研究学报,2011,25(2):199—204.

YANG Wei-hua, FU Fang, YANG Wu-tao. Effect of polyvinylpyrrolidone on the microstructure and properties of PbO₂ electrode[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(2):199—204.

[18] 宋曰海. 不锈钢基不溶性催化电极的制备及其对难降解有机废水的电催化降解作用[D]. 北京:北京化工大学, 2007.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50964008)

收稿日期:2012-12-27;**修订日期:**2014-03-24

通讯作者:陈阵(1969—),男,教授,主要从事应用电化学方向的研究,联系地址:云南省昆明理工大学理学院(650050),E-mail: chenzhen69@foxmail.com
