

F⁻和 Fe³⁺掺杂对 Ti 基 PbO₂ 阳极性能的影响

赵海燕^{*1} 曹江林² 曹发和³ 张鉴清³

(¹ 河北科技大学理学院, 石家庄 050018)

(² 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

(³ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 采用热分解-电镀法制备了 Ti 基 PbO₂ 阳极(Ti/PbO₂), F⁻掺杂 PbO₂ 阳极(Ti/F-PbO₂), Fe³⁺掺杂 PbO₂ 阳极(Ti/Fe-PbO₂)和 F⁻, Fe³⁺共掺杂 PbO₂ 阳极(Ti/F-Fe-PbO₂)。采用 XRD 和 EDX 测试对电极进行了表征, 应用加速电解寿命测试和电催化降解 4-氯苯酚(4-CP) 污水, 考察了 F⁻掺杂, Fe³⁺掺杂和 F⁻, Fe³⁺共掺杂对 PbO₂ 阳极稳定性及电催化活性的影响。结果表明, Ti/F-PbO₂ 和 Ti/Fe-PbO₂ 阳极有相近的电催化降解活性, 但与 Fe³⁺掺杂相比, F⁻掺杂大大提高了 PbO₂ 阳极的加速电解寿命。对 Ti/F-Fe-PbO₂ 阳极, Fe³⁺掺杂改善了其导电性能, 同时 F⁻掺杂提高了阳极的稳定性能, 使其有较长的电解寿命。与 Ti/PbO₂, Ti/F-PbO₂ 和 Ti/Fe-PbO₂ 阳极相比, Ti/F-Fe-PbO₂ 阳极的电催化降解活性显著提高, 这不仅与其导电性能的改善有关, 更与 F⁻掺杂和 Fe³⁺掺杂对 4-CP 降解的表面协同作用有关。

关键词: 二氧化铅; F⁻, Fe³⁺掺杂二氧化铅; 电催化降解; 4-氯苯酚

中图分类号: O646.54; O614.43*3; O614.41*1; O614.81*1

文章编号: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0117-07

Effect of F⁻, Fe³⁺-doping on Performance of Lead Dioxide Anodes

ZHAO Hai-Yan^{*1} CAO Jiang-Lin² CAO Fa-He³ ZHANG Jian-Qing³

(¹College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, 050018)

(²College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

(³Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Ti-substrate PbO₂(Ti/PbO₂), F⁻-doped PbO₂(Ti/F-PbO₂), Fe³⁺-doped PbO₂(Ti/Fe-PbO₂) and F⁻, Fe³⁺-doped PbO₂(Ti/F-Fe-PbO₂) anodes were prepared by a thermal decomposition-electrodeposition technique. The anodes were characterized by XRD and EDX. The electrochemical stability and electrocatalytic characteristics of the anodes were investigated through the accelerated life tests in H₂SO₄ solution and degradation of phenolic wastewater, respectively. The results show that Ti/F-PbO₂ and Ti/Fe-PbO₂ anodes almost have the same electrocatalytic activity; however, compared with Fe³⁺ doping, F⁻ doping shows a better effect for the increase in the life of PbO₂ anode. For Ti/F-Fe-PbO₂ anode, Fe³⁺ doping enhances the conductive character of PbO₂ anode; meanwhile F⁻ doping enhances the stability of PbO₂ anode. Moreover, compared with Ti/PbO₂, Ti/F-PbO₂ and Ti/Fe-PbO₂ anodes, Ti/F-Fe-PbO₂ anode shows the highest degradation rate for 4-chlorophenol(4-CP). The influence of F⁻ and Fe³⁺ doping on the performance and electrocatalytic activity of PbO₂ anodes is also discussed.

Key words: lead dioxide; F⁻, Fe³⁺-doped lead dioxide; electrocatalytic degradation; 4-chlorophenol

电催化高级氧化技术应用中的关键问题之一在于寻找和开发催化活性高、导电性好的阳极材料, 以

提高处理效率、降低处理成本。在人们研究的诸多阳极材料中 PbO₂ 阳极具有析氧过电位高、化学性质稳

收稿日期: 2008-09-02。收修改稿日期: 2008-10-11。

国家自然科学基金(No.50671095, 50801056)、河北科技大学校立科研基金(No.XL2005044)和同济大学青年科技创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hzhaiyan@163.com; Tel: +86-311-85681290

第一作者: 赵海燕, 女, 31 岁, 副教授; 研究方向: 材料电化学。

定、使用寿命长及价格低廉等优点,被誉为“尺寸稳定阳极”(DSA),是一种良好的电催化材料,在许多无机和有机化合物的电解生产、环境污染控制等领域得到广泛应用^[1-8]。然而,实际应用中镀制的活性 β - PbO_2 性能并不理想,其具有多孔、内应力大及易损耗等缺点,为了克服这些不足,人们尝试制备了 F^- 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 及聚四氟乙烯微粒(PTFE)等掺杂的 β - PbO_2 阳极,使阳极的稳定性和电催化活性得到了不同程度改善^[9-14]。然而,在应用 PbO_2 阳极对环境污染物进行电化学处理的实际应用中,其阳极稳定性和电催化性能仍有待进一步提高。本工作比较考察了活性 PbO_2 阳极, F^- 掺杂 PbO_2 阳极, Fe^{3+} 掺杂 PbO_2 阳极和 F^- 、 Fe^{3+} 共掺杂 PbO_2 阳极的电化学稳定性和在电催化降解氯酚废水中的电催化活性,结合 XRD 测试、加速电解寿命测试和 EDX 元素分析,考察了不同掺杂对 PbO_2 阳极稳定性和电催化活性的影响,并分析讨论了掺杂对 PbO_2 阳极性能影响的作用机理。

1 实验部分

1.1 电极制备

将钛片(12 mm×30 mm×1.2 mm)用 4# 砂纸打磨光滑,表面喷砂处理,用水冲洗干净后,放入 20% 的 NaOH 溶液中,于 100 $^{\circ}\text{C}$ 煮 30 min,然后用水冲洗干净,放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 的 HNO_3 溶液中 30 min。用 HNO_3 刻蚀后迅速用水冲洗干净,放入 20% 的草酸溶液中,于 100 $^{\circ}\text{C}$ 煮 2 h,取出后迅速放入 1% 的草酸溶液中备用。

将 10 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1 g SbCl_3 溶于 100 mL 异丙醇溶液中(加入适量盐酸以抑制 SbCl_3 的醇解)制成底层涂覆液,为了进一步提高阳极寿命在底层涂覆液中加入 2 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将制备好的底层涂覆液均匀涂覆于处理好的钛片上,采用热分解法制备含 Pt 的 Sb 掺杂 SnO_2 (Sb-SnO_2)底层,具体制备方法参见文献^[15]。用电镀法在制备好的底层上电镀一层 β - PbO_2 ,得到 Ti/ PbO_2 阳极,工艺条件:电流密度为 40~60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;镀液组成为 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.4~0.6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HNO_3 0.1~0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=0.50\sim 1.5$;温度为(80±2) $^{\circ}\text{C}$;电镀时间为 60 min,得到的 β - PbO_2 镀层厚度约为 0.3 mm。在镀液中单独加入 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 得到 Ti/ F-PbO_2 阳极,再加入 1~10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 得到 Ti/ F-Fe-PbO_2 阳极。如无特殊说明,本文中 Ti/ Fe-PbO_2 和 Ti/ F-Fe-PbO_2 阳极是在分别含 6 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 镀液中镀制,实验中所

用水均为二次去离子水。

1.2 电极表征及性能测试

物相鉴定在日本产 Rigaku D/max-3B 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm)为辐射源,石墨单色器滤波,管压 40 kV,管流 40 mA,扫速 8°·min⁻¹,扫描宽度 20°~70°,用闪烁计数器来探测 X-射线的强度。 Fe^{3+} 掺杂 PbO_2 中元素的摩尔分数比用 X 射线能量色散谱仪(EDX)分析(Phoenix. EDAX, USA),加速电压 20 kV,信号收集点直径 20 nm,时间 100 s, Si(Li)探测器。Ti/ PbO_2 , Ti/ F-PbO_2 , Ti/ Fe-PbO_2 和 Ti/ F-Fe-PbO_2 电极的比表面积在 ZXP-05 型吸附仪上通过 N_2 在 77 K 的吸附测定。

阳极寿命采用加速电解测试进行评价。用 HYL-A 型恒压/恒流电源,以所制备的电极为阳极,经过阴极极化处理的不锈钢网(Ni-Cr-Ti 合金)为阴极,电极间距为 20.0 mm,测定阳极在 60.0 $^{\circ}\text{C}$, 2.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液中电流密度恒为 2.0 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的寿命。测试过程中由于阳极有大量氧气析出,因此,以槽电压对时间的变化来监控阳极的电势改变,以镀层脱落而伴随着槽电压的迅速上升作为评价电极失活的判据。

使用电化学阻抗(EIS)测试技术来表征制备的 PbO_2 阳极。EIS 测量在标准的三电极体系中进行,所制备 PbO_2 阳极为工作电极, Pt 丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解质溶液为 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液。测试过程中为了避免 SO_4^{2-} 离子的阳极放电干扰,外加阳极偏压设定为 1.6 V(vs. SCE)^[9]。EIS 测试在 5210 型锁相放大器和 273A 恒电位/恒电流仪(Princeton Applied Research, USA)上进行,使用 Zview 软件对测试数据进行分析。

以模拟废水中 4-氯苯酚(4-CP)的降解来评价 Ti/ PbO_2 , Ti/ F-PbO_2 , Ti/ Fe-PbO_2 和 Ti/ F-Fe-PbO_2 阳极的电催化活性。模拟废水的电解液组成为 8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-CP, 50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 , $\text{pH}=6.3$ 。在单槽反应器中,使用不锈钢网(Ni-Cr-Ti 合金)为阴极,阳极电流 25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在电磁搅拌条件下进行降解实验。在一定的降解时间间隔,使用高效液相色谱(HPLC, Waters Assoc., US)对降解产物进行分析。使用 ODS-18 型反向色谱柱($\phi 4.6$ mm×25 cm, DuPont, USA)和紫外($\lambda=254$ nm)检测器。流动相采用 45% 的乙腈, 54.8% 的水和 0.2% 的浓 H_3PO_4 混合液。所有的检测在 25 $^{\circ}\text{C}$ 柱温下进行,流速设定为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

化学耗氧量(COD)测定采用 GB11914-89 法进

行。瞬时电流效率(ICE)采用COD方法得到^[16]:

$$\text{ICE} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{FV(\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t})}{8\,000\,I\Delta t}$$

式中,COD_t和COD_{t+Δt}分别表示降解 t 和 $t+\Delta t$ 时刻的化学耗氧量(COD,mg·L⁻¹); F 为法拉第常数(96487 C·mol⁻¹); V 为溶液的体积(L); I 为电流强度(A)。

2 结果与讨论

2.1 电极的表征

图1给出了Ti/PbO₂、Ti/F-PbO₂、Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极材料的XRD图。图中可以发现,在强酸性电镀液中得到的PbO₂晶型以β-PbO₂为主,除了Fe³⁺掺杂促进了α-PbO₂生成外,F⁻掺杂和F⁻、Fe³⁺共掺杂并没有导致其它峰的出现。显然在F⁻、Fe³⁺共掺杂过程中F⁻抑制了α-PbO₂的形成。另外,图中可以发现,不同的掺杂对晶体生长的晶面取向产生了一定的影响。这是因为F⁻(133 pm)和O²⁻(140 pm)有相似的离子半径,F⁻能够容易地取代O²⁻的位置而进入β-PbO₂的晶格,同时Pb⁴⁺半径为84 pm,Fe³⁺半径为64.5 pm,电沉积过程中Fe³⁺也容易取代Pb⁴⁺进入β-PbO₂的晶格,由于F⁻和Fe³⁺的掺杂影响,所以,在β-PbO₂晶体的生长过程中F⁻、Fe³⁺掺杂和F⁻、Fe³⁺共掺杂对PbO₂晶体生长的晶面取向产生了较多的影响。

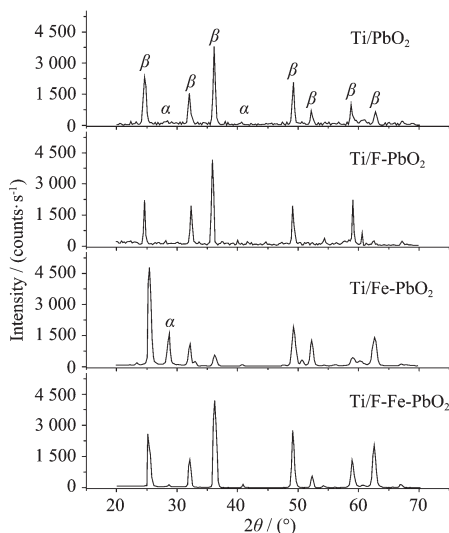


图1 Ti/PbO₂、Ti/F-PbO₂、Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂的XRD图

Fig.1 XRD patterns of Ti/PbO₂, Ti/F-PbO₂, Ti/Fe-PbO₂ and Ti/F-Fe-PbO₂ anodes

有研究表明^[11],Fe³⁺的掺杂不显著改变PbO₂的电沉积动力学过程,且掺杂的Fe³⁺在PbO₂晶粒中能

达到均匀分布,而在F⁻、Fe³⁺共掺杂过程中,阴离子F⁻可促进Fe³⁺的掺杂。4种阳极的比表面积检测结果表明,和Ti/PbO₂阳极4 m²·g⁻¹的比表面积相比,Ti/F-PbO₂、Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极的比表面积分别为7,4和6 m²·g⁻¹,显然,F⁻掺杂增加了电极的比表面积,Fe³⁺掺杂对电极的比表面积无明显影响,而F⁻、Fe³⁺共掺杂阳极有着和F⁻掺杂相近的电极比表面积。以上结果表明,在PbO₂的共掺杂电沉积过程中,F⁻的存在不仅能避免α-PbO₂的出现,而且能有效抑制大晶粒的形成。

2.2 电极的稳定性能

应用加速电解测试评估了Ti/PbO₂、Ti/F-PbO₂、Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极的使用寿命,结果如图2所示。图中可见,4种阳极的槽电压随电解时间的变化特征可分为3个阶段,即活化阶段、稳定阶段和失活阶段^[17]。和Ti/PbO₂阳极相比,3种掺杂阳极的寿命都有提高,且Ti/F-PbO₂阳极的寿命提高最多,Ti/F-Fe-PbO₂阳极次之,Ti/Fe-PbO₂阳极最少。同时,比较加速电解稳定阶段10~40 h内4种阳极对应槽电压的大小,发现对应槽电压大小的顺序是Ti/F-PbO₂>Ti/F-Fe-PbO₂>Ti/PbO₂>Ti/Fe-PbO₂。在相同的电解条件下,槽电压的高低对应于阳极电荷转移电阻的大小。因此,以上结果表明虽然F⁻掺杂大大延长了Ti/F-PbO₂阳极的寿命,但却增加了电极的电荷转移电阻,这种影响与F⁻掺杂降低了PbO₂中自由电子的浓度有关^[18]。与Ti/F-PbO₂阳极相比,F⁻和Fe³⁺共掺杂的Ti/F-Fe-PbO₂阳极寿命要短一些,但其较低的槽电压说明Fe³⁺的掺杂对减小阳极的电荷转移电阻有积极作用。与另外2种掺杂阳极相比,Fe³⁺掺杂对延长Ti/Fe-PbO₂阳极的寿命作用不大,但Fe³⁺掺杂却显著降低了Ti/Fe-PbO₂阳极的槽电压。

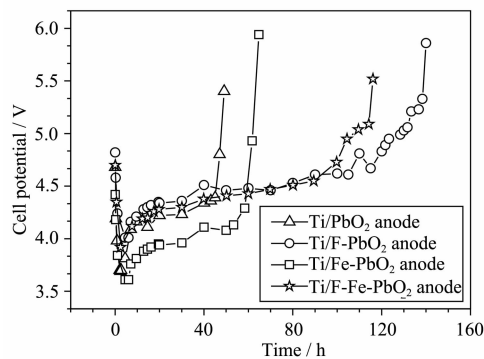


图2 不同阳极的槽电压随加速电解时间的变化

Fig.2 Cell Potential variation with time in accelerated life test for different anodes

为进一步明确不同掺杂对 PbO_2 阳极导电性能的影响,采用电化学阻抗测试得到了不同阳极的电荷转移电阻。如图 3 所示,采用 Ho 等^[19]提出的 PbO_2 阳极体系等效电路模型,图中 R_s 为溶液电阻,准电容 C_p 和电阻 R_p 对应于 PbO_2 表面中间产物的吸附和脱附过程,双电层电容 C_{dl} 和通过电极的电荷转移电阻 R_{ct} ,包含了电极/电解液界面,内表面与底层之间以及底层与基体之间的物理阻抗。表 1 给出了从阻抗数据拟合得到的等效电路中各参数的值。从表中可清楚地看到,与 Ti/PbO_2 阳极相比,F 掺杂 Ti/F-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极的 R_{ct} 增大,而 Fe^{3+} 掺杂 Ti/Fe-PbO_2 阳极的 R_{ct} 则明显减小;另外与 Ti/F-PbO_2

阳极相比, Fe^{3+} 掺杂减小了 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极的 R_{ct} 。这些结果进一步表明,F 掺杂可以显著延长电极的寿命,但对电极的导电性是不利的,而 Fe^{3+} 掺杂可显著改善电极的导电性能,但对提高电极寿命作用有限,显然,F 和 Fe^{3+} 共掺杂的 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极不仅能较大地延长电极的寿命,而且, Fe^{3+} 掺杂在一定程度上弥补了 F 掺杂对电极导电性能的影响。

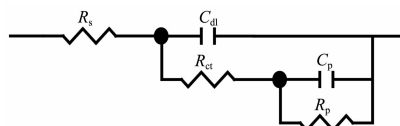


图 3 阳极的等效电路图

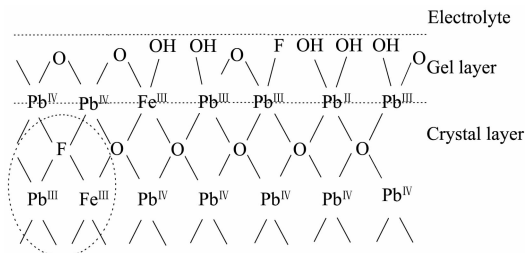
Fig.3 Equivalent circuit of the anode

表 1 不同阳极在 1.6 V(vs. SCE)偏压下的阻抗数据

Table 1 Impedance data at 1.6 V(vs. SCE) for different anodes

Anode	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	R_p / Ω	$10^3 C_{dl} / \text{F}$	n	$10^4 C_p / \text{F}$	n
Ti/PbO ₂	0.89	25.2	1 002.5	1.25	0.89	1.14	0.85
Ti/F-PbO ₂	0.73	26.3	1 196.8	0.72	0.88	1.86	0.88
Ti/Fe-PbO ₂	0.52	24.7	1 130.2	1.57	0.95	2.36	0.98
Ti/F-Fe-PbO ₂	0.72	25.8	1 212.3	1.46	0.90	2.61	0.90

电沉积得到的 PbO_2 是欠氧的非整比化合物,在其与水接触的表面通常会形成一水化胶体层。同时 Payne 等^[20]指出, PbO_2 良好的导电性源自 $\text{Pb}6s\text{-O}2p$ 杂化导带的电子部分填充,自由电荷载流子的存在则与 PbO_2 中存在的电子施主(或氧空位)有关,因导带中的自由电子有较多的 $\text{Pb}6s$ 电子特征,因此,我们将 PbO_2 中的电子施主定义为 Pb^{3+} 态^[18]。图 4 给出了 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极的结构示意图。根据电中性的原则,在 MO_2 型金属氧化物晶体中当 1 个三价态离子取代 1 个四价态离子时,在三价态离子周围可能引入 1 个带正电的质子,和氧结合形成 OH 物种;或者在其周围同时出现 1 个氧空位和另 1 个三价态离子^[21]。虽然 Velichenko 等^[13]发现,在 65 $^\circ\text{C}$ 掺杂 Fe^{3+} 将导致 PbO_2 中质子浓度增加,从而认为当 1 个 Fe^{3+} 取

图 4 Fe^{3+} 掺杂 Ti/F-Fe-PbO_2 的结构示意图Fig.4 Schematic structure of Fe^{3+} doped Ti/F-Fe-PbO_2 electrode

代 Pb^{4+} 时在 Fe^{3+} 周围将引入 1 个带正电的质子。然而如图 4 所示,根据 PbO_2 晶粒表面存在水化胶体层的结构,这一掺杂过程可能更多地发生在 PbO_2 晶粒表面的水化层中。因为 H^+ 只有在阴极极化条件下才能扩散进入 PbO_2 的晶格^[22],在阳极强极化条件下生长的 PbO_2 晶粒,随着晶粒的生长 H^+ 将迁移至晶粒的表面。因此,如图 4 所示,在 Ti/F-Fe-PbO_2 的晶体层中, Fe^{3+} 掺杂更多地促进了氧空位和另一 Pb^{3+} 态(电子施主)的形成,增加的电子施主浓度增加了 PbO_2 导带中电子的浓度,在一定程度上抵消了由于 F 掺杂而导致的电子浓度减少,因此,与 Ti/F-PbO_2 阳极相比 Fe^{3+} 的掺杂提高了 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极的导电性能。

应用 EDX 技术对新制备的 Ti/PbO_2 , Ti/F-PbO_2 , Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极表面元素组成进行了分析,结果见表 2。表中可见对 Ti/PbO_2 阳极 Pb 和 O 的原子比是 1:1.73,对 Ti/F-PbO_2 阳极 Pb 和 O 的原子比是 1:1.72,而对 Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极 Fe+Pb 和 O 的原子比则为 1:1.71。这个结果进一步证实, Fe^{3+} 掺杂在 PbO_2 中倾向产生较多的氧空位和 Pb^{3+} ,也正是该过程,导致了 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极导带中电子浓度的增加和导电性能的提高。

氧空位不仅仅提供自由电子到 PbO_2 的导带,在

表 2 四种阳极加速电解前和加速电解 40 h 后
电极表面的基本元素组成

Table 2 Surface element compositions for different anodes
before and after 40 h accelerated life test

	$n_{\text{PbO}_2/\text{Fe}}:n_{\text{O}}$	
	Before accelerated life tests	After accelerated life tests
Ti/PbO ₂	1:1.73	1:1.86
Ti/F-PbO ₂	1:1.72	1:1.81
Ti/Fe-PbO ₂	1:1.71	1:1.83
Ti/F-Fe-PbO ₂	1:1.71	1:1.79

电催化氧化过程中它还是电极表面产生的自由氧原子向电极内部扩散的通道,因此,随着加速电解的进行,PbO₂中氧原子的含量会逐渐增加,伴随着镀层导电性能的逐渐下降和镀层中内应力的积累电极最终失活^[17,18]。那么,在Ti/F-Fe-PbO₂阳极中,较多的氧空位也可能会加速掺杂电极的失活过程。但事实上,在F⁻和Fe³⁺的共掺杂过程中,这两种离子以 $[\text{Fe}(\text{OH})_x\text{F}_y]^{(3-x-y)+}$ 型的复合体共沉积进入PbO₂晶粒内部^[11],显然,由于这种复合体的掺杂模式,在PbO₂晶体内部Fe³⁺原子周围形成的氧空位多数被F⁻原子占据,像图4中示意的那样。虽然F⁻原子占据Fe³⁺原子周围氧空位减少了PbO₂中电子的浓度,但Fe³⁺掺杂增加的电子浓度在一定程度上抵消了F⁻掺杂的影响。更重要的,F⁻掺杂可能有效阻止了电解过程中活性氧原子通过氧空位向电极内部的扩散,避免了电极性质的劣化,延长了电极的寿命。这样Fe³⁺掺杂在提高Ti/F-Fe-PbO₂阳极导电性能的同时,F⁻掺杂有效抑制了活性氧原子在电极内部的迁移扩散,因此,Ti/F-Fe-PbO₂阳极不仅导电性能良好,而且有着较长的电极寿命。

同样,应用EDX技术分别对加速电解40 h后的Ti/PbO₂,Ti/F-PbO₂,Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极进行了表面元素组成分析,结果见表2。结果表明:和Ti/PbO₂阳极相比在经过相同的加速电解时间后,在Ti/F-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极表面层中氧原子浓度的增加较缓慢,而Ti/Fe-PbO₂阳极表面层中氧原子浓度的增加则相对较快。这个结果证实,F⁻占据氧空位的掺杂有效阻止了活性氧原子向电极内部的迁移,延长了电极的寿命。

另外,在加速电解过程中,四种阳极的阳极溶解速度不同,其中Ti/Fe-PbO₂和Ti/PbO₂阳极溶解较快,Ti/F-Fe-PbO₂阳极次之,而Ti/F-PbO₂阳极溶解最慢。F⁻掺杂可有效抑制阳极溶解^[18],而相对于Ti/F-

PbO₂阳极,Ti/F-Fe-PbO₂阳极较快的溶解速度可能与Fe³⁺掺杂在一定程度上破坏了PbO₂的晶格结构,降低了镀层的物理性能有关,从而导致Ti/F-Fe-PbO₂阳极的寿命较Ti/F-PbO₂阳极有所减少。

2.3 电极的电催化性能

在相同条件下分别采用Ti/PbO₂,Ti/F-PbO₂,Ti/Fe-PbO₂和Ti/F-Fe-PbO₂阳极进行4-CP废水的降解试验,考察不同阳极的电催化性能。图5为4-CP分别在不同阳极上降解时浓度百分比随时间的变化情况。由图5可知,与Ti/PbO₂阳极相比Ti/F-PbO₂和Ti/Fe-PbO₂阳极对4-CP有较好的催化降解效果,而Ti/F-Fe-PbO₂阳极对4-CP的催化降解效果最好。显然,在Ti/F-Fe-PbO₂阳极对4-CP的催化降解中,存在F⁻掺杂和Fe³⁺掺杂促进4-CP降解的协同效应。此外,由4-CP降解曲线的变化趋势来看,在反应的前60 min内4种电极对目标化合物的降解较快,后60 min内则变化趋缓。这是因为在初始阶段体系内的4-CP浓度较高,能快速扩散到电极表面并发生反应,使浓差极化影响不显著;随着反应的进行,大部分4-CP被去除,使单位时间内扩散到电极表面的4-CP减少,加之中间产物的竞争反应增多,均降低了对4-CP的降解速率,所以4-CP降解曲线变得越来越平缓。具体的4-CP在PbO₂阳极上的降解机理已有大量文献报道^[18,23,24]。

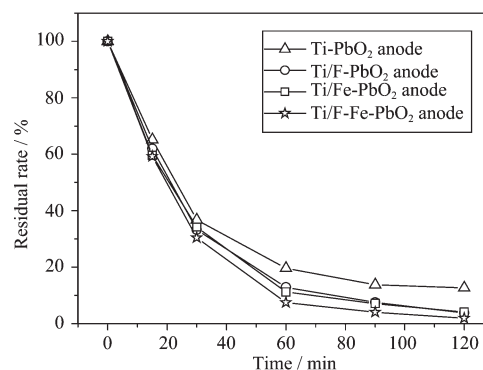


图 5 4-CP 在不同阳极上降解时浓度百分比
随时间的变化情况

Fig.5 Residual rate of 4-CP (8 mmol·L⁻¹) with
degradation time on different anodes

图6给出了4-CP在不同阳极上降解过程中溶液COD和瞬时电流效率(ICE)的变化。图中可见,四种阳极对4-CP溶液中COD_{Cr}的去除能力和ICE的顺序是一致的,即Ti/F-Fe-PbO₂>Ti/Fe-PbO₂>Ti/F-PbO₂>Ti/PbO₂。显然,在这4种阳极中,Ti/F-Fe-PbO₂阳极具有最高的电催化降解活性。

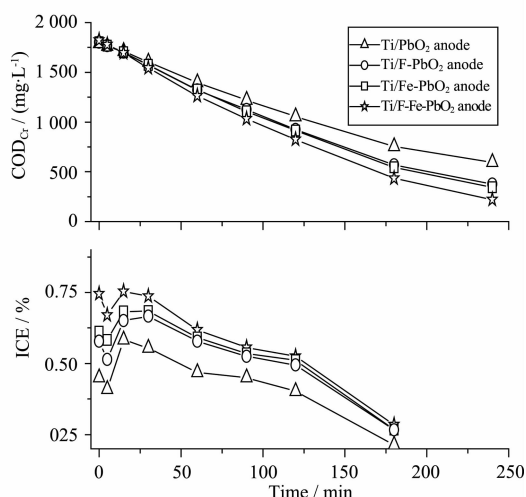


图 6 4-CP 在不同阳极上降解过程中化学耗氧量和瞬时电流效率随时间的变化

Fig.6 Variations of COD and ICE during the degradation of 4-CP on different anodes

需要说明的是,在不同 Fe^{3+} 浓度电镀液中制备的 Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极的电催化降解活性是不同的。图 7 比较了在不同浓度 Fe^{3+} 镀液中制备的 Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极对 4-CP 废水的 COD_{Cr} 去除率。图中可见,对 Ti/Fe-PbO_2 阳极,当镀液中 Fe^{3+} 浓度逐渐增加到 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时,所得阳极对 4-CP 溶液的 COD_{Cr} 去除率达到最大,而对 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极,镀液中最佳的 Fe^{3+} 浓度为 $6 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,本工作中 Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极在 Fe^{3+} 浓度分别为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 镀液中镀制。

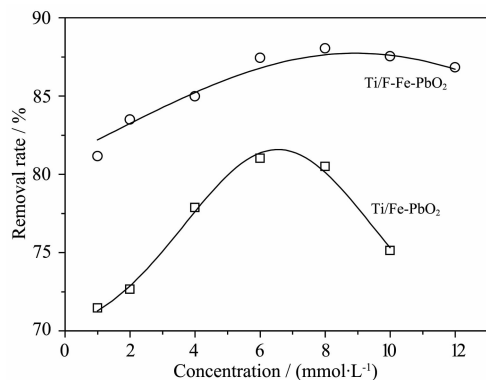


图 7 在不同浓度 Fe^{3+} 镀液中制备的 Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极对 4-CP 溶液 COD_{Cr} 的 4 h 去除率

Fig.7 4 h removal rate of COD_{Cr} for 4-CP on anodes obtained in electrolyte with different Fe^{3+} concentrations

具有较高电催化降解活性的 PbO_2 阳极应该有较大的比表面积、较小的电荷转移电阻和高催化活

性的电极表面^[2,18]。从表 1 的结果和上面的讨论可知,与 Ti/PbO_2 阳极相比 F-掺杂使 Ti/F-PbO_2 阳极的电荷转移电阻增加,这对提高 Ti/F-PbO_2 阳极的电催化活性显然是不利的,但图 5 中 4-CP 降解实验结果却正好相反,这一实验事实可从 F-掺杂提高了 Ti/F-PbO_2 阳极的比表面积和改善了电极表面的催化活性来解释^[18]。对于 Ti/Fe-PbO_2 阳极,由比表面积检测结果可知,其比表面积与未掺杂电极相比没有增加,其催化活性的提高则与 Fe^{3+} 掺杂改善了电极的导电性能有关,另外,还与 Fe^{3+} 掺杂在 PbO_2 表面促进了 O_3 的形成有关^[25]。而对于具有最高电催化降解活性的 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极,比表面积测定表明 F-和 Fe^{3+} 的共掺杂对进一步增加电极的比表面积几乎没有作用,因此, F-和 Fe^{3+} 共掺杂提高了电极的电催化活性,这不仅与 Fe^{3+} 掺杂增强了电极的导电性能有关,还与 F-和 Fe^{3+} 共掺杂改善了电极表面的电催化活性有关。

如图 4 所示,在 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极/溶液界面,在阳极极化条件下,由于 Fe^{3+} 位有比 Pb^{2+} 和 Pb^{3+} 位较低的析氧过电位,水化的掺杂 Fe^{3+} 位形成析氧活性中心,促进了活性氧物种 O_3 的形成^[25]。另一方面,在 Pb^{2+} 和 Pb^{3+} 位上生成的活性氧原子在水化层中自由运动,很容易复合生成 O_2 析出^[26],而表面掺杂的 F-能限制活性氧原子在水化层中的自由运动,抑制活性氧原子表面复合析 O_2 ^[27],这在一定程度上促进了这些活性氧原子参与到有机物的降解中。另外,由于 F-H 键是最强的氢键,因此,阳极表面的 F-能通过氢键作用增强电极表面对有机物的吸附,从而有利用实现阳极表面生成的活性氧物种对有机物的降解。因此,由于 F-掺杂和 Fe^{3+} 掺杂的这种表面协同作用, F-和 Fe^{3+} 共掺杂显著提高了 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极电催化降解有机物的活性。

3 结 论

应用热分解-电镀法制备了 Ti/PbO_2 , Ti/F-PbO_2 , Ti/Fe-PbO_2 和 Ti/F-Fe-PbO_2 阳极。比较研究了 F-掺杂, Fe^{3+} 掺杂和两者共掺杂对 PbO_2 阳极电化学稳定性和电催化降解活性的影响。

在 PbO_2 晶粒内部,根据电荷平衡的原则 Fe^{3+} 周围出现一个电子施主 Pb^{3+} 态和一个被 F-占据的氧空位,因此,电子施主 Pb^{3+} 态的增加改善了 PbO_2 阳极的导电性能,同时, Fe^{3+} 掺杂形成的氧空位被 F-占据不能为活性氧原子在镀层内的迁移提供通道,没有

加速电极的失活过程,因此,F⁻和 Fe³⁺共掺杂在改善 Ti/F-Fe-PbO₂ 阳极导电性能的同时,基本上保持了阳极的稳定性。

F⁻和 Fe³⁺共掺杂显著提高了 Ti/F-Fe-PbO₂ 阳极电催化降解活性,这不仅与其导电性能的改善有关,更与 F⁻掺杂和 Fe³⁺掺杂对 4-CP 降解的表面协同作用有关。

参考文献:

- [1] Panizza M, Cerisola G, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**,**38**: 5470~5475
- [2] Liu Y, Liu H L. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(16):5077~5083
- [3] Zhou D L, Gao L J. *Electrochim. Acta*, **2007**,**53**(4):2060~2064
- [4] Leonardo S A, Romeu C R, Nerilso B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**,**153**(1~2):252~260
- [5] Di Giulio S, Carlesi J C, Fino D, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(21):6783~6787
- [6] Scialdone O, Galia A, Filardo G. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(24):7220~7225
- [7] Kong J T, Shi S Y, Kong L C, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, **53**(4):2048~2054
- [8] ZHOU Ming-Hua(周明华), DAI Qi-Zhou(戴启洲), LEI Le-Cheng(雷乐成), et al. *Acta Physi.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(8):871~876
- [9] Amadelli R, Armelao L, Velichenko A B, et al. *Electrochim. Acta*, **1999**,**45**:713~720
- [10] Borrás C, Laredo T, Mostany J, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**:641~648
- [11] Velichenko A B, Amadelli R, Zucchini G L, et al. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:4341~4350
- [12] Tong S P, Ma C A, Feng H. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(6): 3002~3006
- [13] Velichenko A B, Girenko D V, Kovalyov S V, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**,**454**(1~2):203~208
- [14] Mahalingam T, Velumani S, Raja M, et al. *Mater. Charact.*, **2007**,**58**:817~822
- [15] Vicent F, Moralln E, Quijada C, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**,**28**:607~612
- [16] Comninellis C, Pulgarin C. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**,**21**: 703~706
- [17] CAO Jiang-Lin(曹江林), WU Zu-Cheng(吴祖成), LI Hong-Xia(李红霞), et al. *Acta Physi.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1515~1519
- [18] Cao J L, Zhao H Y, Cao F H, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**:7870~7876
- [19] Ho J C K, Filho G T, Simpraga R, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**,**366**:147~162
- [20] Payne D J, Egdel R G, Hao W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **411**:181~185
- [21] Gopel W, Rocker G, Feierabend F. *Phys. Rev. B*, **1983**,**28**: 3427~3438
- [22] Fitas R, Zerroual L, Chelali N, et al. *J. Power Sources*, **1997**, **64**:57~60
- [23] ZHAO Hai-Yan(赵海燕), CAO Jiang-Lin(曹江林), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(12):2079~2084
- [24] LIN Hai-Bo(林海波), LIU Xiao-Bo(刘小波), SUN Zhi-Quan(孙智权), et al. *Chem. J. Chinese Univer. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**:1709~1711
- [25] Leonardo S A, Luís A M R, Romeu C R, et al. *Chemosphere*, **2007**,**66**:2035~2043
- [26] Pavlov D, Monahov B. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:3616~3629
- [27] Foller P C, Tobias C W. *J. Phys. Chem.*, **1981**,**85**:3238~3244