

# 氧化物修饰电极降解有机污染物的电催化特性

赵国华<sup>1\*</sup>, 胡惠康<sup>1</sup>, 李 楹<sup>1</sup>, 高廷耀<sup>2</sup> (1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2. 同济大学城市污染控制国家工程中心, 上海 200092)

**摘要:** 采用高温热解氧化沉积法将金属氧化物 SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO 修饰到钛基体表面, 制备得到 4 种金属氧化物修饰电极. 比较 4 种电极氧化降解苯、苯甲酸、苯酚、苯胺、硝基苯以及甲基橙染料 6 种有机污染物的氧化电流效率. 结果表明, 电极在各种介质中的析氧电位和氧化反应传递系数(β 值)是衡量电极能否有效处理有机污染物废水的两个重要指标, 其中 SnO<sub>2</sub> 电极的析氧电位最高, PbO 电极的β值最大, SnO<sub>2</sub> 电极的β 值次之. 这为研制和筛选高效催化电极提供了理论依据.

**关键词:** 金属氧化物修饰电极; 电催化氧化; 析氧电位; 氧化反应传递系数

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2003)04-0385-05

**Electrocatalytic character of oxide modified electrodes in degradation of organic pollutant.** ZHAO Guo-hua<sup>1</sup>, HU Hui-kang<sup>1</sup>, LI Ying<sup>1</sup>, GAO Ting-yao<sup>2</sup> (1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2003, 23(4): 385~389

**Abstract:** Four metal oxide modified electrodes were prepared with adopting pyrolysis oxido-sedimentation method to modify four kinds of metal oxides (SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO) on the surface of titanium substrate. Comparing the oxidative current efficiencies of these four electrodes in oxidation degradation of six organic pollutants (benzene, benzoic acid, phenol, aniline, nitrobenzene, methyl orange), the oxygen evolution potential and the transfer coefficient of oxidation reaction (β value) of electrode in various mediums were two important indexes for weighing whether the modified electrode could dispose efficiently the organic pollutant wastewater, in which the oxygen evolution potential of SnO<sub>2</sub> electrode was the highest; the β value of PdO electrode was the largest and the next was the β value of SnO<sub>2</sub> electrode. This could provide a theoretical direction basis for preparing and screening highly efficient catalytic electrodes.

**Key words:** metal oxide modified electrode; electrocatalytic oxidation; oxygen evolution potential; transfer coefficient of oxidation reaction

寻找和研制开发高效催化电极材料一直是电化学方法应用于有机污染物降解处理这一技术的关键<sup>[1]</sup>. 通过在电极基体表面进行分子设计, 将具有优良催化性能的物质固定在电极表面, 使电极具有良好导电性能和电催化特性, 可制备得到各种化学修饰电极<sup>[2,3]</sup>. 利用 RuO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等一些金属氧化物的良好化学催化活性和半导体材料性质, 可制备得到一类重要的金属氧化物修饰电极. 以 RuO<sub>2</sub> 为主催化剂的形稳阳极(DSA)在氯碱工业中得到广泛应用<sup>[4]</sup>. 近年来, 金属氧化物电极对有机物的电催化氧化性能在国际上备受重视<sup>[5-9]</sup>, 研究发现, 掺杂 SnO<sub>2</sub> 等金属氧化物电极对苯酚等多种有机污染物具有较强的电催化氧化

降解能力. 这为有机污染物的电催化氧化工艺提供了一种很有希望的阳极材料. 然而, 金属氧化物组成和结构、修饰电极的电化学特性以及对有机污染物的催化氧化能力等相互之间的关系, 目前尚不清楚. 作者对制备的 4 种金属氧化物修饰电极进行电化学性能的表征, 考察和比较其对有机污染物的电催化氧化降解效率, 研究电极的电化学性能参数与有机物氧化电流效率之间的相互关系, 为进一步研制和筛选出适用于有机废水处理的高效修饰电极材料提供理论依据.

收稿日期: 2002-12-18

基金项目: 2001 年度教育部留学回国人员科研启动基金项目

\* 通讯联系人

## 1 实验部分

### 1.1 金属氧化物修饰电极的制备

电极基体钛金属片用金相砂纸打磨,然后在 10% 的草酸溶液中煮沸处理 3h,使 Ti 基体表面呈银灰色的均匀麻面。

分别用  $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (掺杂 1%  $\text{SbCl}_3$ ) 配制成浓度为 1g/L、含有 0.5mol/L HCl 的乙醇溶液.将配制好的涂层溶液均匀地涂刷在钛基体表面,烘干后在  $500^\circ\text{C}$  下热解氧化 15min.反复涂刷、氧化 10 余次后,焙烧 1h,制得  $\text{PdO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  4 种钛基氧化物修饰电极。

### 1.2 不同介质中各种电极电化学性能的测定

采用三电极电化学测量体系.被测电极为研究电极,铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极.3 种介质分别为 0.1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、0.1mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 0.1mol/L NaOH 溶液.测定各种电极在不同介质中的阳极极化曲线,由此得到电极的析氧电位和其他一些电化学性能参数。

### 1.3 修饰电极催化氧化降解有机污染物的试验

用去离子水分别将苯、苯甲酸、苯酚、苯胺、硝基苯和甲基橙染料 6 种有机物,配制成浓度为 100mg/L、含 0.1mol/L NaOH 的各种模拟废水。

以修饰电极为阳极,纯钛板为阴极,电极面积为  $54\text{cm}^2$ ,电极间距为 0.5cm,控制电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ,模拟废水处理体积为 100mL,采用磁力搅拌器进行连续搅拌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各种金属氧化物修饰电极析氧电位的比较

采用电化学处理有机污染物过程中,阳极上发生有机物氧化降解的同时,主要存在析氧竞争反应.阳极的析氧电位是直观反映阳极反应析氧能力的参数.阳极的析氧电位越高, $\text{O}_2$  越难析出,有机物在阳极上直接被氧化降解的几率就越大.因此,阳极的析氧电位是影响有机污染物电化学降解效率的重要因素之一,有必要对各种修饰电极的析氧电位进行比较.图 1 是在电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  条件下 4 种金属氧化物修饰电极在酸性、中性和碱性 3 种介质中的极化曲线。

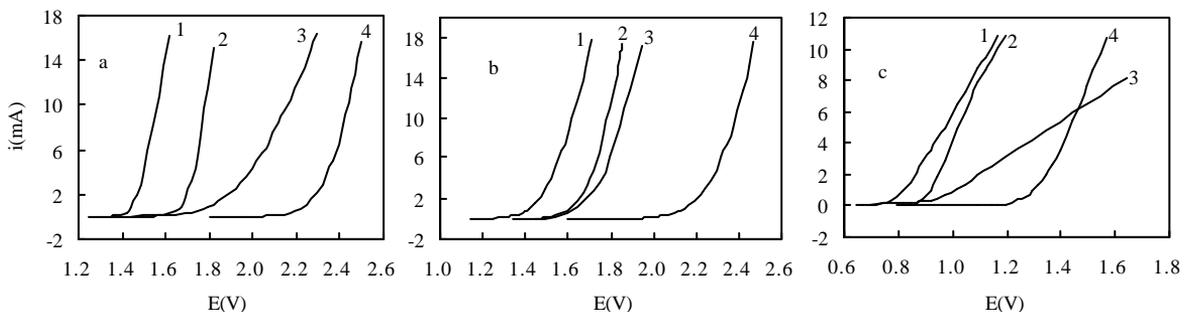


图 1 4 种金属氧化物修饰电极在 3 种介质中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves for four metal oxide modified electrodes in three media

a. 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  b. 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  c. 0.1 mol/L KOH

1.  $\text{RuO}_2$  2.  $\text{PdO}$  3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  4.  $\text{SnO}_2$

各种电极的析氧电位值列于表 1 中.电极析氧电位值的大小与处理介质有关.在碱性介质中易发生析氧反应,析氧电位较低;而在酸性介质中析氧反应较难发生,析氧电位较高.这是因为在

不同的介质溶液中,电极上的析氧反应机理是不同的。

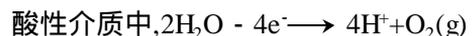
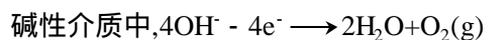


表 1 4 种氧化物修饰电极在 3 种介质中的析氧电位(V)

Table 1 Oxygen evolution voltages (V) of four metal oxide modified electrodes in three media

电极	介 质(0.1mol/L)		
	KOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
RuO <sub>2</sub>	0.87	1.44	1.49
PdO	1.02	1.82	1.75
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10	1.69	1.89
SnO <sub>2</sub>	1.43	2.29	2.36

析氧电位的高低,还取决于修饰电极的金属氧化物涂层材料种类.比较 4 种电极在 10mA/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下的析氧电位,在酸性介质和碱性介质中,电极上析氧难易程度均为 SnO<sub>2</sub>>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>PdO>RuO<sub>2</sub>,而在中性介质中其顺序为 SnO<sub>2</sub>>PdO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > RuO<sub>2</sub>. RuO<sub>2</sub> 电极在各种介质中的析氧电位值均为最小,表明该电极上析氧反应较易进行;而 SnO<sub>2</sub> 电极的析氧电位在各种介质中均明显地高于其他金属氧化物电极,是一种具有高氧超电势的催化电极.氧气在该电极上析出较为困难,这使得一些难氧化的有机物有可能在该阳极上优先得到氧化降解,有机物在 SnO<sub>2</sub> 电极上被直接氧化降解的几率增大.

## 2.2 金属氧化物修饰电极的氧化反应传递系数

采用修饰电极氧化降解有机污染物的电催化处理的关键是阳极对有机物氧化分解反应的电催化性能.反映电极的电催化性能有许多参数,其中电极的氧化反应传递系数( $\beta$ 值)是决定阳极氧化反应动力学过程的主要因素.从电极的电化学反应所涉及的位能曲线和活化能的改变可以加以分析.

图 2 是电极反应的位能曲线.氧化态物质与还原态物质分布在电极表面,形成双电层结构, $d$  表示双电层厚度.曲线 1 表示电极处于平衡电位时,氧化态物质在电极表面和溶液本体两相间转移的位能曲线.最高点处表示电极反应经历的活化态.还原态  $R_{ed}$  失去电子必须克服一定的势垒,所需的活化能为  $W_1$ ,氧化态  $O_{ox}$  得到电子所需的活化能为  $W_2$ .曲线 2 表示电极电位升高  $\Delta E$  后,在

紧密双电层厚度之间电位变化所引起的能量变化, $\alpha$  表示电极还原反应传递系数, $\beta$ 表示电极氧化反应传递系数, $\alpha+\beta=1$ .曲线 3 表示电极电位升高  $\Delta E$  后的位能曲线,它由曲线 1 和曲线 2 叠加而成.此时电极表面的还原态能量升高  $nF\Delta E$ ,活化态能量升高  $\alpha nF\Delta E$ .因此,氧化过程的活化能由  $W_1$  减小为  $W_1'$ ,还原过程活化能由  $W_2$  升高为  $W_2'$ .即:

$$\text{氧化过程的活化能 } W_1' = W_1 - \beta nF\Delta E$$

$$\text{还原过程的活化能 } W_2' = W_2 + \alpha nF\Delta E$$

因此, $\alpha$  和  $\beta$  参数表示电极电位增加后,对电极还原和氧化过程活化能的影响程度.在阳极上,电极反应宏观上表现为氧化过程,因此  $\beta$  值反映了电极随电极电位的增加对氧化反应活化能的影响,即反映了电极对氧化反应的电催化性能的高低. $\beta$  值越大,氧化过程的活化能降低越大,物质在电极上发生氧化反应越易进行.

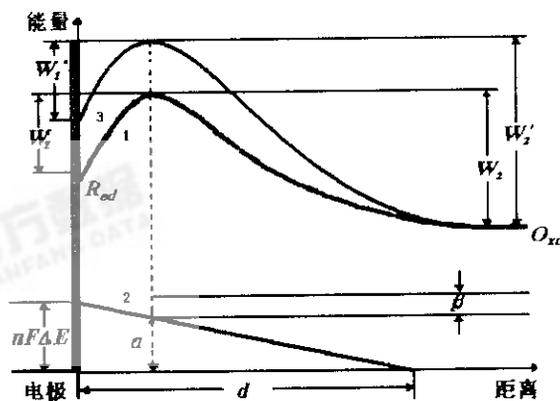


图 2 电极反应位能曲线

Fig.2 Potential curves for electrode reaction

图 1 的极化曲线经数学处理后可得到各种电极在 3 种介质中的析氧反应 Tafel 曲线,由 Tafel 曲线的斜率求解得到各种电极在 3 种介质中析氧反应的  $\beta$  值<sup>[12]</sup>,数据列于表 2.

由表 2 可见,贵金属氧化物 PdO 电极对析氧反应的  $\beta$  值最大,SnO<sub>2</sub> 电极次之.比较  $\beta$  值大小,可推测各种修饰电极对阳极氧化反应的电催化性能依次为 PdO>SnO<sub>2</sub>> RuO<sub>2</sub>>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

表2 4种金属氧化物电极在3种介质中析氧反应的**b**值

Table 2 values of oxygen evolution reaction for four metal oxide modified electrodes in three media

电极	介质(0.1mol/L)		
	KOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	0.611	0.257	0.342
PdO	0.758	0.354	0.619
RuO <sub>2</sub>	0.376	0.164	0.118
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.287	0.148	0.0992

### 2.3 氧化物修饰电极的电化学性能与有机物电氧化降解效果的关系

电氧化降解效果可采用在一定降解时间( $t$ )内的平均氧化电流效率来表征。

在 $dt$ 时间内,水中COD的变化值反映了有机物实际被氧化的物质的量。由于 $1\text{mol O}_2$ 发生反应时应有 $4\text{mol}$ 电子参与反应,因此,有机物实际氧化的物质的量为:

$$n_1 = \frac{d[\text{COD}(\text{mg/L})] \cdot V(\text{L}) \cdot 10^{-3}}{\text{O}_2\text{的摩尔质量}(\text{g/mol}) / 4} = \frac{d[\text{COD}] \cdot V}{8000}$$

同时,按法拉第定律计算应被氧化的有机物的物

$$\text{质的量 } n_2 = \frac{\text{电量 } Q(\text{C})}{1F(\text{C/mol})} = \frac{I(\text{A}) \cdot dt(\text{h})}{1F(\text{C/mol})}$$

由此可得到有机物的氧化电流效率:

$$ICE = \frac{d[\text{COD}] \cdot V / 8000}{I \cdot dt / 1F} = \frac{d[\text{COD}]}{dt} \cdot \frac{FV}{8000 I}$$

式中: $ICE$ 为电氧化降解 $t$ 时刻有机物氧化的瞬时电流效率; $d[\text{COD}]/dt$ 为在 $t$ 时刻COD的瞬时降解速率。

实验测得COD与 $t$ 的关系曲线,通过曲线斜率求得 $d[\text{COD}]/dt$ ,从而计算得到瞬时电流效率 $ICE$ 。但在实际研究中,往往需考察在电氧化降解处理一段时间( $t$ )范围内,有机污染物的氧化电流效率。定义:

$$\begin{aligned} ACE &= \frac{\Delta[\text{COD}]}{\Delta t} \cdot \frac{FV}{8000 I} \\ &= \frac{[\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t}] \cdot F \cdot V}{8000 I \cdot \Delta t} \end{aligned}$$

万方数据

式中: $ACE$ 为有机物在一定降解时间( $t$ )内的平均氧化电流效率,反映了在给定条件下有机物发生电氧化降解的程度, $ACE$ 越大,表明有机物氧化分解越彻底。

表3是在 $0.1\text{mol/L NaOH}$ 碱性介质中4种金属氧化物电极在 $30\text{min}$ 时间内催化氧化降解6种有机污染物的平均氧化电流效率 $ACE_{30}$ 值。

由表3可见,各种修饰电极对有机物的电催化能力、氧化降解效率相差较大,因此研究修饰电极的电化学性能与有机物电催化氧化效率之间的相互关系,对于寻找高效的催化电极有着重要的指导作用。

表3 4种金属氧化物电极在碱性介质中催化氧化降解6种有机污染物的 $ACE_{30}$ 值

Table 3  $ACE_{30}$  values of six organic pollutants at four metal oxide modified electrodes in alkaline medium

项目	电极			
	SnO <sub>2</sub>	PdO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>
析氧电位(V)	1.430	1.020	1.100	0.870
氧化反应 <b>b</b> 值	0.611	0.758	0.287	0.376
苯酚 $ACE_{30}$	0.720	0.440	0.110	0.090
硝基苯 $ACE_{30}$	0.770	0.240	0.190	0.150
苯胺 $ACE_{30}$	0.590	0.410	0.080	0.020
苯甲酸 $ACE_{30}$	0.830	0.460	0.230	0.060
苯 $ACE_{30}$	0.190	0.120	0.020	0.010
甲基橙 $ACE_{30}$	0.540	0.360	0.140	0.110

反映电极的电化学性能的两个重要指标是电极在处理介质中的析氧电位( $E$ )和氧化反应传递系数( $b$ 值)。析氧电位的大小反映在该介质条件下氧在电极上析出难易程度。析氧电位越高,析氧反应越少,有机物在阳极上被直接氧化的几率越大。从表3看出,SnO<sub>2</sub>电极的析氧电位明显高于其他电极,其降解有机物的效果也明显优于其他电极。与PdO电极相比,虽然PdO的电催化性能( $b$ 值为 $0.758$ )优于SnO<sub>2</sub>电极( $b$ 值为 $0.611$ ),但SnO<sub>2</sub>电极处理有机物效果更好些。RuO<sub>2</sub>电极的析氧电位较低,因而处理有机物的效果也较差。在电解过程中,当电极析氧电位高于有机物氧化电位时,有机物在阳极上被氧化的优势就更大。对于低析

氧电位电极,尽管在阳极上析出的氧对有机物也有部分氧化效果,但是,一方面由于大部分氧气易逸出,致使有机物氧化电流效率降低;另一方面对其产生的有机中间体难以进一步氧化,因而 COD 的去除率也不高.可见,具有较高的析氧电位是电氧化方法有效处理有机废水的一个必要条件.

电极另一个重要的电化学性能指标是氧化反应传递系数( $b$ 值). $b$ 值的大小反映了在该电极发生氧化反应时,电极对这一氧化反应的电催化能力的高低.尽管表 3 中各电极的 $b$ 值是指阳极上析氧反应的氧化反应传递系数,但降解处理有机物的实验结果表明, $b$ 值大,有机物在电极上的氧化电流效率较高;反之, $b$ 值小,氧化降解效果差,说明 $b$ 值也适用于反映电极对有机物的催化氧化能力.如 PdO 电极虽然析氧电位不高,但 $b$ 值却大大高于其他电极,因此处理有机物的效果也较好. $\text{SnO}_2$  电极不仅具有很高的析氧电位,而且 $b$ 值也较大,因而各种有机物在该电极上的氧化电流效率均高于其他电极,表明  $\text{SnO}_2$  电极对有机物的电催化能力强,降解效率高.而  $\text{RuO}_2$  电极析氧电位较低, $b$ 值也较小,对有机物的催化氧化能力差,处理有机物效果较低,因此氯碱工业中广泛使用的 DSA 电极并不一定适用于有机污染物的电催化降解处理.

### 3 结论

采用高温热解氧化沉积法将传统化学催化反应中具有较高反应催化性能、修饰特性的金属氧化物  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、PdO 修饰到钛基体表面,制备得到 4 种金属氧化物修饰电极.电极的析氧电位和氧化反应传递系数是衡量电极能否有效处理有机污染物废水的两个重要指标,其中  $\text{SnO}_2$  电极的析氧电位最高,PbO 电极的 $b$ 值最大, $\text{SnO}_2$  的 $b$ 值次之.适用于电催化氧化降解有机污染物的高效阳极材料,应具有较高的析氧电位,使得有机物在阳极上直接被氧化的几率提高;同时,若修饰电极对析氧反应应具有较大的氧化反

应传递系数,对有机物的氧化反应亦具有优良的电催化性能.这为研制和筛选高效催化电极提供了理论依据.

### 参考文献:

- [1] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and the Environment [J]. J. Appl. Electrochem., 1994,24:1077-1091.
- [2] 董绍俊,车广礼,谢远武.化学修饰电极 [M]. 北京:科学出版社,1995.
- [3] 金利通,全威,徐金瑞,等.化学修饰电极 [M]. 上海:华东师范大学出版社,1992.
- [4] 陈延禧.电解工程 [M]. 天津:天津科技出版社,1993.153-164.
- [5] Commiellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using  $\text{SnO}_2$  anodes [J]. J. Appl. Electrochem., 1993,23:108-112.
- [6] Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C, et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at  $\text{Ti/PbO}_2$  and  $\text{Ti/SnO}_2$  Anodes [J]. Environmental Science and Technology, 1998,32:3570-3573.
- [7] Duverneuil P, Maury F, Pebere N, et al. Chemical vapor deposition of  $\text{SnO}_2$  coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes [J]. Surface and Coatings Technology, 2002,151(1):9-13.
- [8] 赵国华,朱仲良,胡惠康,等.二维紫外吸收光谱解析有机污染物降解动力学过程 [J]. 环境科学学报,2002,22(4):625-629.
- [9] 王亚云,赵国华,李通化.染料茜素红电解过程分析 [J]. 分析化学,2000,28(2):142-146.
- [10] 周伟舫.电化学测量 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1985.26-33.

作者简介: 赵国华(1965-),男,浙江兰溪市人,同济大学副教授,博士,主要研究方向为绿色化学与催化.发表论文 30 余篇.