DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.06.007

# 长寿命 Ti/TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>制备及 电催化废水性能\*

朱连亮<sup>1,2</sup> 王玉民<sup>2</sup> 邵长林<sup>2</sup> 李海锋<sup>2</sup> 魏 昀<sup>2</sup> 周幸福<sup>2\*\*</sup>

(1.四川省生态经济协会,成都,610000; 2.南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京,210009)

**摘 要**使用电镀法制备了含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/ShO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极.采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、电化学工作站等分析仪器研究了中间层对电极表面结构、组分和电化学性能的影响.在大电流密度下测定了电极的强化使用寿命,并以酸性黑 10B 为模拟污染物研究了电极的电催化性能.研究结果表明,SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层可有效改善电极表面结构,从而影响电极的寿命和催化性能.相比不含中间层的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极,加入 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后,电极表面的活性层更加致密和平整,寿命增加了 10 倍,对酸性黑 10B 的降解速率提高了一倍.

关键词 电极,中间层,寿命,催化性能.

# Fabrication of long-life Ti/TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub> electrodes and application in electrochemical wastewater treatment

ZHU Lianliang<sup>1,2</sup> WANG Yumin<sup>2</sup> SHAO Changlin<sup>2</sup> LI Haifeng<sup>2</sup> WEI Yun<sup>2</sup> ZHOU Xingfu<sup>2\*\*</sup>
 (1. Ecological Economic Association of Sichuan Province, Sichun, Chengdu, 610000, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering College of Chemistry and Chemical Engineering Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China)

**Abstract**: Electrodes with  $SbO_2$ -SnO<sub>2</sub> intermediate layers were prepared via electrochemical deposition. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical techniques of the electrodes were used to investigate the morphology, phase composition and electrochemical performance Accelerated service life test was conducted under a high current density in 1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, and the acid black 10B was used as a model pollutant to investigate the electrocatalytic activities of different electrodes. The results demonstrated that the SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> intermediate layer enhanced the service life and electrochemical performance. The surface of electrode become smoother and denser when SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> intermediate layer was added. The lifetime and degradation rate of electrode with SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> intermediate layer was 10 times and 1 time higher than that of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub> electrode, respectively.

Keywords: electrode, intermediate layer, service life, electrocatalytic performance.

Sb 掺杂的钛基氧化锡涂层电极,具有较高的析氧过电位、良好的导电性和优异的电催化性能,在有 机电合成和废水处理等领域具有重要应用<sup>[1-3]</sup>.但是,该电极有一个最大的缺点就是使用寿命短、易失 活<sup>[4]</sup>.电极失活的主要原因是活性涂层的溶解和剥落<sup>[5]</sup>,在电极使用过程中,氧原子或氧负离子会向钛 基体扩散,与表面的钛反应生成 TiO<sub>2</sub>钝化膜,改变了基体与涂层间的表面张力,导致涂层脱落.

近年来,研究人员通过对氧化锡电极进行稀土元素掺杂[67]等方法来提高电极的稳定性和催化性

<sup>2013</sup> 年 9 月 18 日收稿.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金-中石油联合基金(U1162108);国家自然科学基金(51272104);江苏省科技支撑计划(BE2009679)资助.

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人: E-mail:Zhouxf@ njut.edu.cn

能.Cui 等<sup>[8]</sup>在钛基体上通过阳极氧化制得了高度有序的 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列,然后使用浸渍提拉法负载锡 锑溶胶,制得了 Ti/TiO<sub>2</sub>-NTs/Sb-SnO<sub>2</sub>电极,其研究结果显示,TiO<sub>2</sub>阻挡层的存在,可以有效地防止电解液 钝化钛基体,提高了电极的使用寿命.此外,在基体和活性层之间增加金属或金属氧化物中间层也可以 提高电极的使用寿命.但是冯玉杰等<sup>[9]</sup>指出,在 Ti/SnO<sub>2</sub>电极中加入 Co、Mn、Ru 等中间层后,虽然电极的 寿命有了极大的提高,但是其催化性能却有所降低.倪永乐等<sup>[10]</sup>使用热分解法在钛基二氧化锰电极中 加入了 SbO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>中间层,将二氧化锰电极的寿命提高了 4 倍以上.

本文以阳极氧化过的钛片为基体,使用电镀法制备了含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层对电极寿命、性能的影响.

### 1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

钛片,TA1,宝鸡隆盛有色金属有限公司;HF、HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、SbCl<sub>3</sub>均为分析纯,上海试 四赫维化工有限公司;CH<sub>3</sub>COOH,分析纯,上海申博化工有限公司;C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O和Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,分 析纯,国药集团化学试剂有限公司.箱式电阻炉XXL-1008,上海精宏实验设计有限公司;红外快速干燥 箱(WS70-1),巩义市予华仪器有限责任公司;紫外-可见分光光度计(TU-1901),北京普析通用仪器有限 公司.

#### 1.2 结构与性能表征

使用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta200 型环境扫描电镜(SEM)以及日本 Hitachi 公司的 S-4800 场发 射扫描电镜(FESEM)来观察制得电极的表面结构;使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 全自动 X 射线 衍射仪(XRD)来分析电极的组分,以 Cu/Kα 辐射,管电压为 40 kV.以制得的电极为工作电极,在 CHI660C 型电化学工作站上测试其电化学性能;使用紫外-可见分光光度计测定模拟污染物酸性黑 10B 在其最大吸收波长处的吸光度,通过以下公式<sup>[11]</sup>计算脱色率:

脱色率(%) = 
$$\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$
 (1)

式中,A<sub>0</sub>为电解前染料溶液的吸光度;A<sub>i</sub>为电解 t 时间后染料溶液的吸光度.

1.3 实验过程

基体预处理:钛片经碱洗除油后,分别在去离子水和无水乙醇中各超声 10 min,然后将清洗干净的 钛片放入 10 wt%的草酸溶液中,100 ℃水浴下刻蚀,直到得到均匀的灰色麻面;取出刻蚀过的钛片,用水 冲洗干净,再放入去离子水中超声 10 min,晾干备用.

TiO<sub>2</sub>底层的制备:室温条件下以处理过的钛片为阳极,镍片为阴极进行电化学阳极氧化,电解液为HF、CH<sub>3</sub>COOH和H<sub>2</sub>O,以体积比为1:10:80组成的混合溶液.实验开始时,以2V·min<sup>-1</sup>的升压速率加压至20V,恒压阳极氧化20min,最后置于500℃的马弗炉中煅烧5h.

SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的制备:SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层是在含 Sb 和含 Sn 的电镀液中通过交替电镀制得的.钛 片为阴极,自制氧化锡电极为阳极,首先在 0.01 mol·L<sup>-1</sup>SbCl<sub>3</sub>和 0.05 mol·L<sup>-1</sup>的柠檬酸水溶液组成的含 Sb 电镀液中恒电流电镀 60 s,然后转入由 0.05 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 组成的含 Sn 电 镀液中电镀 15 min.交替一次记为一层.本实验制备了含不同中间层层数的电极,在 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层层 数达到所需次数后将电极转入马弗炉中 500 ℃下热处理 2 h.

表面活性层的制备:将柠檬酸溶于乙二醇中,60℃下反应生成乙二醇柠檬酸酯,然后加入物质的量之比为 100:10:3 的 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃和 Ce(NO₃)₃·6H₂O,持续搅拌升温至 90℃,恒温 30 min,制得锡锑 铈聚合前驱体溶液.将上述前驱体溶液均匀涂敷在钛片上,置于红外干燥箱中烘干,然后转入 500℃马弗炉中焙烧 10 min;取出后自然冷却至室温,再进行涂覆,如此反复涂覆 15次,最后置于马弗炉中焙烧 1h并随炉冷却,制得所需电极.

根据中间层层数的不同,将电极分别记为 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-0, TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-1, TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2, TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-3,电极尾数表示 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>的层数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的结构与组分分析

TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极在制备过程中的组分变化情况如图 1 所示.曲线 a 为钛片经阳极氧化得到的 TiO<sub>2</sub>底层的 XRD 图谱,在  $2\theta$ =35.1°、38.4°、40.2°、53.0°、62.9°、70.7°、76.2°出现的衍射峰分别对应于 Ti 金属(JCPDS 44-1294)的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面;而在  $2\theta$ =25.3°处的衍射峰则属于锐钛矿相(JCPDS 21-1272)的 TiO<sub>2</sub>.从图 1 中可以发现,钛片经阳极氧化后其主要成分仍为 Ti,锐钛矿相 TiO,的峰强较弱,说明得到的 TiO,膜较薄,TiO,结晶度较差.

曲线 b 为 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 XRD 图谱,经 XRD 软件分析可知,在  $2\theta = 26.6^{\circ}$ 、33.9°、37.9°、51.8°、 54.5°、64.7°、66°出现的衍射峰对应于金红石型 SnO<sub>2</sub>(JCPDS 41-1445)的(110)、(101)、(200)、(211)、 (220)、(112)、(301)晶面;在  $2\theta = 29^{\circ}$ 、42°处的衍射峰则属于 SbO<sub>2</sub>(JCPDS 65-2446)的(112)和(211)晶 面.从图中可以看到,SbO<sub>2</sub>衍射峰的强度较 SnO<sub>2</sub>衍射峰的强度低,这是因为电镀时先电镀的锑后电镀的 锡,锑在底层,且锑电镀时间较短,负载量较少.曲线 c 为刷涂了活性层后电极的 XRD 图谱,在该涂层 中,仅检测出了 SnO<sub>2</sub>的衍射峰,没有检测到活性层中 Sb 和 Ce 相对应的单质或其氧化物的衍射峰.出现 这一状况的原因可能是:Sb 和 Ce,特别是 Ce 的掺杂量较少,没有达到 XRD 分析仪的检测下限;Sb 或 Ce 以置换或填隙的方式<sup>[12]</sup>进入到 SnO<sub>2</sub>晶格中,没有形成有序的晶体结构.



图 1 各电极涂层的 XRD 图谱 Fig.1 XRD patterns of different layers of the electrode

图 2 为制备的不同电极的 SEM 照片.图 2(a)为钛片经阳极氧化得到的 TiO<sub>2</sub>底层的 SEM 照片,从图 中可以看到,钛基体经刻蚀和阳极氧化后表面变得崎岖不平,具有层叠结构;右上角的小图为得到 TiO<sub>2</sub>的 FESEM 照片,可以看到该 TiO<sub>2</sub>膜呈介孔状,平均孔径在 50 nm 左右.介孔状的 TiO<sub>2</sub>薄膜和崎岖不平的 表面结构,有效地增大了钛基体的比表面积,有利于涂层溶液的渗入,提高活性物质的负载量,增加涂层 和基体的结合力.图 2(b)是 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的电镜照片,从图中可以看出,得到的 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层是 由颗粒组成的致密涂层,颗粒状的表面增加了中间层与活性层的接触面积,可有效提高活性涂层中各元 素的负载量,增加电极表面的活性位点,提高电极的催化性能.

图 2(c)—(f)分别为不含中间层以及分别含 1、2、3 层 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电极的活性层的表面形貌. 从图中可以看出不含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极(图 2(c))表面涂层呈碎片状,涂层的 开裂、脱落现象较为严重;添加了 1 层 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后,电极表面涂层的碎裂状况好转,涂层由零散 的碎片逐渐成为一个整体(图 2(d)).随着 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层层数增加到 2 层,电极表面涂层变得更加致 密、平整(图 2(e));但是当 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间增加到 3 层时(图 2(f)),表面涂层出现结块、脱落现象.导致 这一现象出现的原因应是 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层过厚,在烧结过程中难以烧结成一个整体,容易开裂和脱 落,因而导致了其负载的活性层也成块状,并随之脱落.

通过对含不同层数 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电极的电镜照片分析可以发现, SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的存在可以 有效地改善电极表面活性层的结构,提高活性层的平整度,增加活性层与基体的结合力,减少涂层的开



裂和脱落;但是当中间层过厚时,会使表面活性层变得松散,易脱落.

(e)  $TiO_2/SbO_2-SnO_2/SnO_2-Sb-CeO_2-2$ 

(f) TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-3



#### 2.2 电极的寿命

图 3 为制得的不同电极在 1 mol·L<sup>-1</sup>的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,以 300 mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度恒电流电解测得的强化寿命曲线,当槽压升高了 5 V 时,即为电极寿命终点<sup>[13]</sup>.从图 3 中可以看到,TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极的强化寿命为 10 min;在相同条件下测得的含 1、2、3 层 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电极的寿命则分别为 70 min、110 min 和 94 min,其寿命分别是 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极寿命的 7 倍、11 倍和 9.4 倍.结果表明 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的引入可以提高电极的使用寿命;且当 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电镀了 2 层时,电极的使用寿 命最长.与图 2 中所示各电极的表面结构相对应,TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极涂层碎裂现象严重,在电解过 程中容易脱落,且碎裂的结构容易使电解液侵蚀钛基底,使钛基底钝化失活.而加入 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后 可有效改善电极的表面结构最为致密和平整,故而寿命最长.



图 3 不同电极的强化寿命 Fig.3 Accelerated service life of different electrodes

同时将图 3(a)和图 3(b)、(c)、(d)对比可以发现,含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电极的寿命测试曲线与 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极的寿命测试曲线略有不同,TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极的寿命测试曲线斜率是不断 增加的,即随着测试时间的增加其槽压上升速率是逐渐加快的;但是所有含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层电极的寿 命测试曲线在曲线斜率不断升高的过程中均会出现"拐点",说明槽压的增加速率由快变慢了.之所以出 现该"拐点",是因为在电极涂层不断溶解脱落的过程中,SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的存在延缓了电解液的渗 入,降低了电极钝化失活的速率.

2.3 电极的电化学性能

析氧电位反应了电极发生析氧反应的难易程度,析氧电位越低,析氧反应越容易发生.对于以催化 氧化有机污染物为目的的电解反应,析氧反应是竞争副反应,需要抑制,因此电极的析氧电位越高越好. 图 4 为不同电极在 1 mol·L<sup>-1</sup>的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中以 50 mV·S<sup>-1</sup>的扫描速率测得的析氧极化曲线.从图中可以 看出,加入 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后,对电极的析氧电位几乎没有影响,4 种电极的析氧电位均高达 2.1 V (*vs* SCE),高的析氧电位,能有效地抑制析氧副反应的发生,从而提高电流效率和电极的降解效率.

图 5 为制得的 4 种电极在由  $0.5 \times 10^{-3}$  mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>组成的溶液中, 以 50 mV·S<sup>-1</sup>的扫描速率得到的循环伏安曲线.在循环伏安曲线中有两个重要的实验参数,峰电位和峰 电流密度.对于用于电催化氧化的电极来说,氧化峰电位越小,表明其氧化有机物所需能量越低,氧化能 力越强;氧化峰电流密度越大,表明其电极表面的活性位点较多,反应速度较快<sup>[14]</sup>.从图 5 中可以看到, 不含 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极的氧化电位为 210 mV,含有 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的电极 的氧化电位均出现在 190 mV 处;其相应的氧化峰电流密度依次为 0.50 mA·cm<sup>-2</sup>(a)、0.66 mA·cm<sup>-2</sup> (b)、0.87 mA·cm<sup>-2</sup>(c)、0.79 mA·cm<sup>-2</sup>(d).加入中间层后,电极的氧化电位降低了 20 mV,峰电流密度分 别提高了 32%(a)、74%(b)和 58%(c),说明含有 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的电极较不含中间层的电极具有更 好的电催化效果.

引入 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后可以提升电极的电催化效果,这是由电极活性层的结构所决定的.致密颗 粒状的 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层(如图 2(b)所示),可以改善涂层表面结构,使涂层更加致密平整,提高活性物 质的负载量,增强活性层与基体的结合力.图 2(d)表明含有 2 层 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的电极涂层最为致密



平整,因此其电极表面的活性位点最多,峰电流密度最大,电催化性能最好.

**3**4 不回中间层层数电极的桥氧极化曲线 (图中数字表示 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub> 电极的中间层层数)







### 2.4 电极的电催化性能

以质量浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>的酸性黑 10B 为模拟污染物,在 5.0 V 的槽压下考察了不同电极的电催 化降解性能,通过电极间距大小控制得到相同的电流密度,结果如图 6 所示.从图 6 可见,4 种电极对酸 性黑 10B 的降解能力排序依次为 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2>TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-3> TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-1> TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>.不含中间层的 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极降解酸性 黑 10B 30 min 后,脱色率为 76.33%;而含电镀中间层的电极达到相同的降解效果所需时间仅为 18 min (1 层)、11 min(2 层)和 15 min(3 层);降解 30 min 后,脱色率则可达到 95.34%(1 层)、100%(2 层)和 100%(3 层),而含有 2 层中间层的 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2 电极在降解了 25 min 时,酸性黑 10B 的脱色率就已达到了 100%.该结果清楚地表明加入 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层后可极大地提高电极的催化 活性,且含 2 层中间层电极的催化性能最好,该结果与前面的分析相符.

酸性黑 10B 在 Ti/TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2 电极上不同降解时间下的紫外可见吸收光谱图 如图 7 所示.从图 7 可以看到,酸性黑 10B 在紫外光区 314 nm 处和可见光区 493 nm 以及 617 nm 处均出 现了吸收峰.314 nm 处的吸收峰是由染料结构中的苯环和萘环结构形成的,而 493 nm 和 617 nm 处的吸收峰是由染料结构中的苯环和萘环结构形成的,而 493 nm 和 617 nm 处的吸收峰是由染料结构中的用氯键所形成的共轭体系(助色基团和发色基团)所致<sup>[15]</sup>.







图 7 酸性黑 10B 在不同降解时间下的 UV-Vis 吸收光谱 Fig.7 UV-Vis absorption spectra of acid black 10B aqueous solution at different degradation times

随着降解时间的增加,酸性黑 10B 在紫外和可见光区的吸收峰峰强均不断减小,说明酸性黑 10B 的浓度在不断减小.从图 7 可以清楚地看到,由酸性黑 10B 的发色基团和助色基团所引起的吸收峰 (493 nm和 617 nm 处的峰),随着电催化时间的增加,其强度不断减小直至消失,说明其发色基团和助 色基团不断被破坏,因此溶液颜色逐渐变浅.而紫外区 314 nm 处的吸收峰并没有消失,只是强度不断减弱并向可见光区移动,说明苯环和萘环结构被破坏.

用 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2 电极处理江苏双宏化工有限公司实际染料废水,原废水 TOC = 446.7 mg·L<sup>-1</sup>,处理废水量为 200 mL,用纯 Ti 网作阴极,极间距为 1.0 cm,电极面积为 40 cm<sup>2</sup>,槽电压E = 5 V,电解时间 1h,实验结果如表 1 所示.

Table 1			Effect of disposition of real wastewater			
电解参数	时间/h	电压/V	电流/A	能耗/kWh	$TOC/(mg \cdot L^{-1})$	TOC 去除率/%
数值	1	5	0.42	0.0016	118.6	73.4

由表 1 中数据可知,用 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>-2 电极处理实际废水,在槽电压 E=5 V 时, TOC 去除率可达到 73.4%,废水实际处理效果较好.

### 3 结论

(1)以经阳极氧化长有 TiO<sub>2</sub>介孔膜的钛片为基体,首先使用电镀技术制备了 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层,然 后均匀涂敷上电催化活性层制备了 TiO<sub>2</sub>/SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb-CeO<sub>2</sub>电极,结果显示 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的 引入,极大地提高了电极的使用寿命和电催化活性.

(2)使用电镀技术得到的 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层较为致密,呈颗粒状,有效地增加了基体的比表面积,提高了活性物质的负载量,增加了电极表面的活性点,因此可以提高电极的电催化活性;同时,致密的 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层也提高了活性层与基体的结合力,延缓或阻止了电解液进入基体,防止基体的钝化失活,极大的提高了电极寿命.

(3)电极的寿命和电催化活性与 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的层数有关,随着 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>层数的增加,表面涂 层趋于致密和平整;但是当 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>层数过多时,又会导致活性层松散、结块.实验表明,含有 2 层 SbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>中间层的电极具有最长的寿命和最好的电催化性能.

#### 参考文献

- [1] Kota R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes[J]. J Appl Electrochem, 1991, 21 (1):14-20
- [2] 吴根英,许双姐,王君翔,等.FR-CNTs-PbO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ti电极性能及电催化降解罗丹明 B[J].环境化学,2013,32(3):358-365
- [3] 陈洁,尚鸿艳,柴青立,等. Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>功能电极的制备与电化学处理废水性能研究[J]. 环境化学, 2011, 30 (8): 1405-1410
- [4] Chen A C, Nigro S. Influence of a nanoscal gold thin layer on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes [J]. J Phys Chem B, 2003, 107 (48): 13341-13348
- $\left[\begin{array}{c}5\end{array}\right]$   $\$  Gilroy D. The breakdown of PbO2-Ti anodes [J].J Appl Electrochem, 1982, 12 (2): 171-183
- [6] Li S P, Lian J F, Wang H B. Dye wastewater treatment using self-made Nd doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrocatalytic electrodes [J]. Asian J Chem, 2011, 23 (6): 2491-2496
- [7] Cui Y H, Feng Y J, Liu J F, et al. Comparison of various organic compounds destructionon rare earths doped Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> electrodes[J]. J Hazard Mater, 2012,239-240: 225-232
- [8] Cui X, Zhao G H, Lei Y Z, et al. Novel vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes embedded with Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode with high oxygen evolution potential and long service time[J].Mater Chem Phys, 2009, 113 (1): 314-321
- [9] 冯玉杰,刘俊峰,崔玉虹等.环境电催化电极-结构、性能与制备[M].北京:科学出版社,2010
- [10] 倪永乐, 孟惠民, 孙冬柏,等. SbO<sub>x</sub>+SnO<sub>2</sub>中间层对 Ti/MnO<sub>2</sub>阳极性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25 (4): 529-535
  [11] Yang Q X, Yang M, Karin P, et al. Decolorization of synthetic dyes and production of manganese-dependent peroxidase by new fungal isolates[J]. Biotechnol Lett, 2003, 25 (9): 709-713
- [12] 崔玉虹,冯玉杰,刘俊峰. Sb 掺杂钛基 SnO<sub>2</sub>电极的制备、表征及其电催化性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36 (2): 234-237
- [13] Song Y H, Wei G, Xiong R C. Structure and properties of PbO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> anodes on stainless steel[J]. Electrochim Acta, 2007, 52 (24): 7022-7027
- [14] Chen Y, Hong L, Xue H M, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by electrodeposition[J]. J Electroanal Chem, 2010, 648 (2): 119-127
- [15] 翟永清, 张少阳. Ce4+对酸性黑 10B 染料脱色效果研究[J]. 工业水处理. 2007, 27(6): 25-27

表1 处理实际废水的效果