

改性碳纳米管-钛电极的制备及电催化氧化应用

郭新, 刘淼

(吉林大学新能源与环境学院, 长春 130012)

摘要 为了提高二氧化铅(PbO_2)电极的电催化氧化能力, 以预处理钛板(Ti)为基体, 通过构建全氟磺酸-碳纳米管(Nafion-CNTs)中间修饰层, 采用电沉积技术制备了镧掺杂二氧化铅改性电极(Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2), 并评估了其对典型有机污染物甲基橙(MO)和苯酚(PhOH)的电催化降解性能. 结果表明, 该电极具备优良的物理化学特性. 红外光谱分析结果证实, 经酸洗活化的碳纳米管(CNTs)表面引入了羟基与羧基等亲水性官能团, 有效提升了其表面活性和与基体的结合能力. 扫描电子显微镜(SEM)观察显示, 电极表面的La- PbO_2 催化层由尺寸约5 μm 的不规则颗粒状晶体紧密堆积而成, 形成了粗糙且高比面积的微观结构. X射线衍射(XRD)谱图进一步表明, 镧元素已掺杂进入 PbO_2 的晶格中, 引起了明显的晶格畸变, 这有助于产生更多的催化活性位点. 电化学性能测试结果表明, 该改性电极展现出优异的电催化活性. 与未改性电极相比, Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2 电极具有更低的电阻率和更高的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)产率, 强化了其降解能力. 在降解MO的实验中, 该电极表现出极高的效率, 反应20 min即实现70.52%的去除率, 反应60 min后降解趋于完全. 以PhOH为目标污染物, 进一步考察了操作条件对降解效率的影响. 结果表明, PhOH的去除率与施加电流密度呈正相关. 同时, 在电极间距为10 mm、溶液pH值为6的弱酸性条件下, 电极可获得最优且稳定的PhOH去除效果.

关键词 钛基电极; 碳纳米管; 全氟磺酸; 电催化氧化

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250252

Preparation and Electrochemical Degradation of Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2 Electrode

GUO Xin, LIU Miao*

(College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract To enhance the electrocatalytic oxidation capability of lead dioxide (PbO_2) electrodes, pretreated titanium plates (Ti) as the substrate, a lanthanum-doped lead dioxide modified electrode (Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2) was prepared by constructing a perfluorosulfonic acid-carbon nanotube (Nafion-CNTs) intermediate modification layer and employing electrodeposition technology. Its electrocatalytic degradation performance towards typical organic pollutants methyl orange (MO) and phenol (PhOH) was systematically evaluated. Material characterisation reveals the electrode possesses excellent physicochemical properties. Firstly, infrared spectroscopy confirms the successful introduction of hydrophilic functional groups, including hydroxyl and carboxyl groups, onto the surface of acid-washed activated carbon nanotubes (CNTs), effectively enhances surface activity and substrate bonding capability. Scanning electron microscopy (SEM) reveals that the La- PbO_2 catalytic layer on the electrode surface is composed of densely packed irregularly shaped crystalline particles approximately 5 μm in size to form a rough microstructure with

收稿日期: 2025-09-09. 网络首发日期: 2025-10-22.

联系人简介: 刘淼, 男, 博士, 教授, 主要从事环境监测方面的研究. E-mail: liumiao@jlu.edu.cn

基金项目: 吉林省能源局项目(批准号: 3D5161911425)资助.

Supported by the Project of the Energy Bureau of Jilin Province of China (No. 3D5161911425).

high specific surface area. X-ray diffraction (XRD) patterns further indicate lanthanum successfully dopes into the PbO_2 lattice, inducing significant lattice distortion, which facilitates the generation of additional catalytic active sites. Electrochemical performance testing demonstrates the modified electrode exhibits outstanding electrocatalytic activity. Compared to the unmodified electrode, the Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2 electrode exhibits lower electrical resistivity and higher hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) yield, directly correlating with its enhanced degradation capability. In experiments targeting MO degradation, this electrode demonstrates exceptionally high efficiency, achieving a removal rate of 70.52% within 20 min of reaction, with near-complete degradation observed after 60 min. With PhOH as the target contaminant, the influence of operating conditions on degradation efficiency was further investigated. Experimental results reveal a positive correlation between phenol removal rate and applied current density. Concurrently, optimal and stable PhOH removal is achieved under weakly acidic conditions (an electrode plate spacing of 10 mm and a solution pH=6).

Keywords Titanium anode; Carbon nanotubes; Nafion; Electrocatalytic oxidation

高级氧化工艺(AOPs)技术是通过催化剂、氧化剂与光电技术相结合,从而产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),然后通过加成、电子转移、取代等一系列反应使得废水中难降解有机污染物被降解成低毒或无毒的小分子物质^[1],甚至直接氧化为 CO_2 和 H_2O 。根据产生 $\cdot\text{OH}$ 的原理或条件的不同,可以将高级氧化法分为化学、紫外线、光催化、电化学和声化学过程等^[2-5]。从环境领域的角度来看,绝大多数的高级氧化工艺的发展是提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成率以及 $\cdot\text{OH}$ 的利用率的过程。因此, $\cdot\text{OH}$ 等活性氧化物($[\text{O}]$)的生成和利用决定了高级氧化工艺处理效率的高低。研究表明,电极表面结构对电极的电化学反应有着明显的影响^[6]。为了增强电极的在电催化氧化过程中的能力,对电极进行改性。二氧化铅(PbO_2)电极作为常见的阳极材料,具有导电性好、析氧电位高等优点,可通过对Ti/ PbO_2 电极的改性来加强电催化氧化效率。如Li等^[7]向 PbO_2 电极体系中加入聚偏氟乙烯,制备出的电极具有高电位以及超长的使用寿命。近年来,疏水材料在电极体系中的应用能够明显地提高电极的使用寿命,同时在 PbO_2 电极的电沉积过程中进行阳离子掺杂能够改变晶体的结构,使得 PbO_2 晶体中的空穴-电子对增加,为电催化氧化提供更多的反应位点^[8]。

碳纳米管(CNTs)由于其具有很高的特征性表面区域以及良好的机械强度被广泛地用作催化剂载体^[9]。CNTs中C—C键之间发生的是 sp^2 杂化,使CNTs具有强于 sp^3 杂化的横向物理拉伸性的同时,在CNTs中碳原子的 p 轨道电子形成共轭大 π 键,使其获得介于金属与半导体的电化学性质,加快了电子在大 π 键间的传递速度^[10, 11]。由于这种特殊性质,常选取CNTs作为电催化氧化的电极修饰材料。经CNTs修饰的电极具有高敏感性和很好的抗堵塞的特性。CNTs在硝酸-硫酸体系中经过不完全氧化,可以使其发生官能团化,将CNTs中的一部分双键转化为羰基、羟基或羧基^[9, 12]。之前有学者将CNTs加入到电极当中,但是在采用传统的热沉积法制备碳纳米管电极的过程中,高温会使修饰后的CNTs官能团被破坏甚至使CNTs的自身C—C骨架发生断裂,破坏了CNTs的大 π 键结构和电子传递通道^[13, 14]。为了进一步增强电极的性能,将全氟磺酸(Nafion)作为分散剂和阳离子交换剂加入到CNTs中,取代了原来的热沉积工艺。

Nafion是一种性质稳定,有阳离子交换作用的含氟化合物,Nafion可以作为CNTs的分散剂,抑制CNTs的团聚现象,使得CNTs更均匀、更紧密地与电极基体结合。另外,Nafion拥有的磺酸基团可以为CNTs提供阳离子通道。因此,在修饰电极的电沉积过程中能够使阳离子透过,与电极基体和CNTs结合成新的纳米物质,从而防止了由于修饰层元素突变而出现的析氧现象,使得电极与修饰层的结合能力更强,提高电极稳定性的同时增加了电极的寿命^[15, 16]。

本文通过经酸洗活化的CNTs与Nafion相结合的方式对 PbO_2 电极进行修饰,以钛板为基体,构建Nafion-CNTs中间修饰层,并采用电沉积技术在外层构建 PbO_2 沉积层,制备得到镧(La)元素掺杂 PbO_2 改性电极(Ti/Nafion-CNTs/La- PbO_2),并研究了其对典型有机污染物甲基橙(MO)和苯酚(PhOH)的电催化降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸(HNO_3)、硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、硫酸(H_2SO_4)和草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)，分析纯，北京化工厂；丙酮(CH_3COCH_3)和硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)和乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)，分析纯，天津市北方天医化学试剂厂；全氟磺酸(D-250)($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$, Nafion)，杜邦中国集团有限公司；硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ ，分析纯，沈阳市华东试剂厂；氟化钠(NaF)和无水硫酸钠(Na_2SO_4)，分析纯，天津市标准科技有限公司；水杨酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, PhOH)，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, MO)，分析纯，天津市登峰化学试剂厂；碳纳米管(CNTs)，未来纳米试剂有限公司；电极钛板(Ti)(TA2)，沈阳长江钛设备厂。

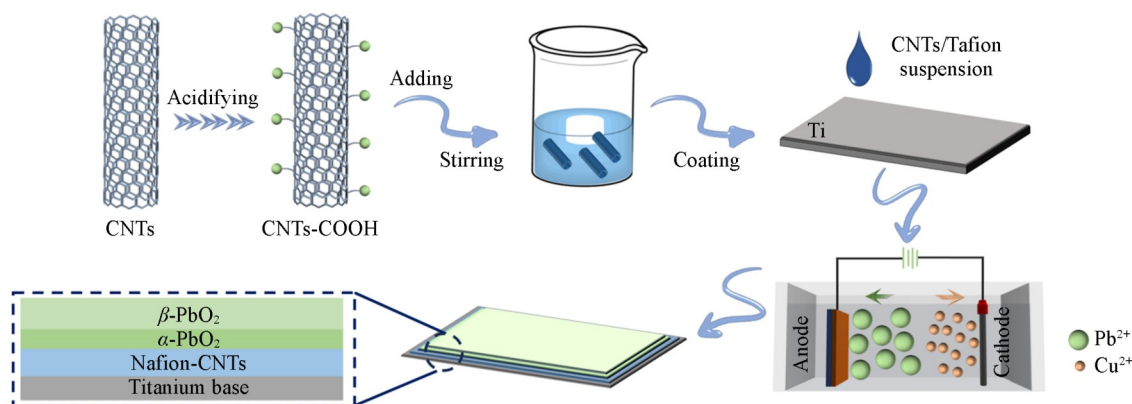
VERTEX70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker公司；UVmini-1240型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，日本岛津公司；FESEM-6700F型扫描电子显微镜(SEM)，日本HITACHI公司；DM2500型高倍显微镜，德国Leica公司。

1.2 实验过程

1.2.1 基体预处理 将钛板依次用600目和1200目的砂纸进行打磨抛光并用水清洗，浸入20%(质量分数) H_2SO_4 溶液并经煮沸处理去除氧化层，冷却清洗后用丙酮超声清洗，之后置于10%(质量分数)微沸的草酸溶液中刻蚀，冷却清洗后再次用丙酮进行超声清洗，之后置于1%(质量分数)草酸溶液中备用。

1.2.2 CNTs-Nafion悬浊液的制备 将CNTs放入 H_2SO_4 和 HNO_3 (体积比3:1)的混合溶液中，并在110℃条件下冷凝回流8 h^[17]，冷却到室温后，再用二次水清洗CNTs直到pH值为中性，再在红外灯的照射下进行干燥，制得活化后的CNTs。在充分搅拌的状态下，缓慢地将1%(体积分数)Nafion逐滴加入柠檬酸乙二醇溶液(通过4.2 g柠檬酸与15 mL乙二醇酯化得到)中，将溶液超声振荡30 min。之后，向溶液中加入活化后的CNTs，充分搅拌，得到均匀的CNTs悬浊液(CNTs-Nafion)，再将其进行超声振荡30 min。

1.2.3 电极的制备 取少量配制好的Nafion-CNTs分散液，将其均匀涂覆在钛板上，放入110℃的烘箱中烘干10 min，烘干电极表面的酯溶液。然后，以修饰电极为阳极，以面积相同的石墨板为阴极，在含有硝酸铅、硝酸铜、硝酸镧的电镀液中进行电沉积2 h，制得改性CNTs电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂和Ti/Nafion-CNTs/PbO₂。Scheme 1为制备Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂和Ti/Nafion-CNTs/PbO₂的流程和结构图。



Scheme 1 Preparation flow chart and schematic diagram of electrode structure

2 结果与讨论

2.1 活化碳纳米管的化学结构

经过活化的CNTs和CNTs的FTIR光谱如图1所示。在3439 cm^{-1} 处出现改性CNTs中孤立的羟基官

能团(—OH)以及附带水的 $\sigma_{\text{H—O}}$ 吸收带. 在 $2852\sim 2924\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收峰则是由于在CNTs的大 π 键作用下产生不同种类的氢键. 在活化过程中CNTs被混合酸氧化, 生成大量的 —OH . 在 $1750\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带可以归属于不同环境中的 C=O 基团(羧酸、酮、醌)和芳香环中的 C=C , 而 $1330\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带可以表明存在着处于不同化学环境中的 C—O 键. 由此可见, 经过活化的CNTs在 1620 和 1385 cm^{-1} 处出现的特征峰为羧基官能团(—COOH)在 $\sigma_{\text{C—O}}$ 和 $\delta_{\text{O—H}}$ 共轭效应产生的特征峰^[18,19]. 而在 $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的吸收带部分分离可以表明在活化CNTs上存在着水合氧化物. 在小于 800 cm^{-1} 处的吸收带对应的则是CNTs中的不同化学环境中的 C=C ^[20].

2.2 改性电极的形貌和结构表征

通过SEM和高倍数光学显微镜分别对改性碳纳米管电极形貌进行分析. 图2(A)和(B)分别为Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂和Ti/Nafion-CNTs涂覆后电极表层形貌、电极外表形貌的显微镜照片. 图2(C)~(E)分别为Ti/Nafion-CNTs的SEM照片以及Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂的表层SEM照片. 图中未发现裂痕, 并且在电极表面的层状结构上存在着很多细小的蜂窝状微孔. 可见, 电极表面具有多孔特性, 比表面积相对增大, 而这种外层的蜂窝状孔隙能够增加电极电催化反应时的有效面积, 进而增加了电极表面的活性点位数量, 使得电极的电催化反应效率增强. 在Ti/Nafion-CNTs涂覆后电极的显微镜照片和SEM照片中未发现裂痕, 并且其表面结构呈现出无数直径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的突起不规则地紧密排列. 该不规则的凹凸形貌有效增大了电极的比表面积, 不仅为电催化反应提供了更多的活性位点, 其独特的几何结构更有助于增强涂层与钛基体间的机械互锁作用, 从而显著提高了界面结合强度. SEM照片表明, Nafion-CNTs过渡层与La-PbO₂活性层均呈致密无缺陷的微观结构, 未见裂隙或龟裂现象. 这种完

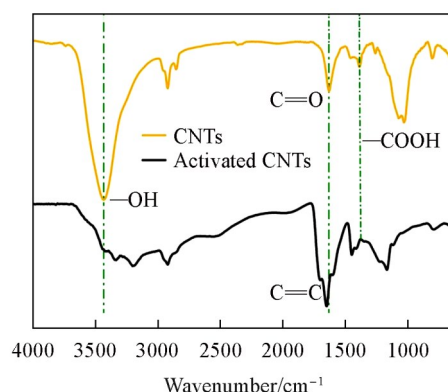


Fig. 1 FTIR spectra of activated CNTs and CNTs

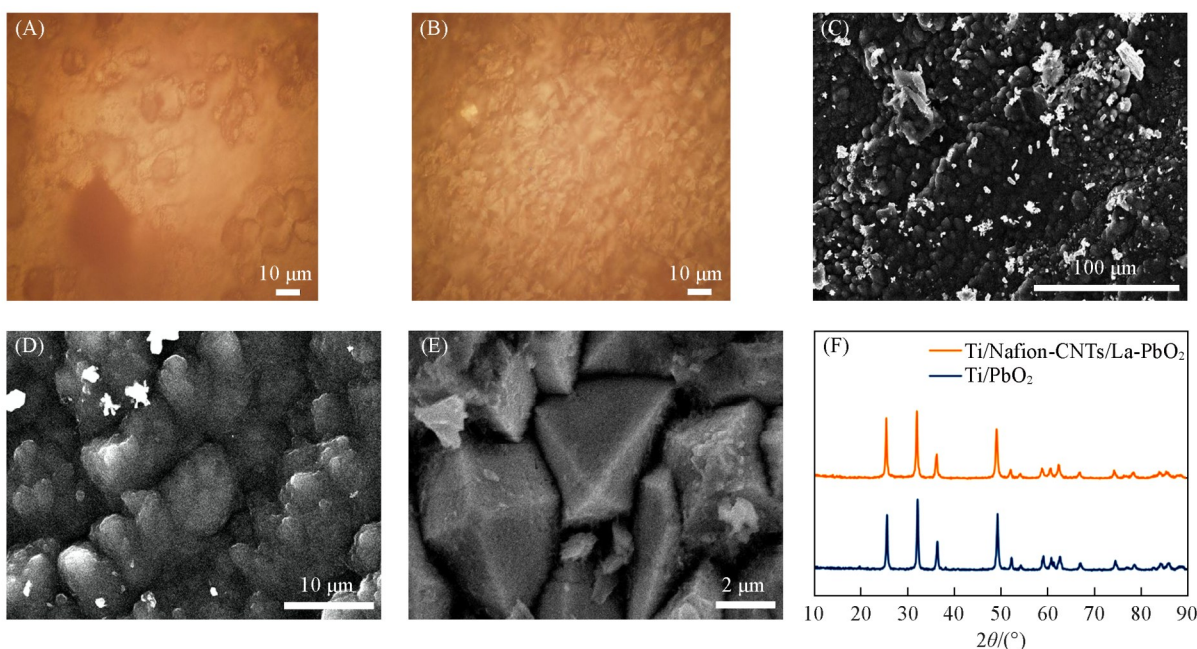


Fig. 2 Surface morphology of the modified electrodes of Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂(A) and Ti/Nafion-CNTs(B), SEM images of the modified electrodes of CNTs layer of Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂(C, D) and outer layer of Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂(E), XRD patterns of Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂ and Ti/PbO₂(F)

整的覆盖能有效防止电解过程中氧气等气体在基体/涂层界面处积聚,避免了因气体压力导致的内应力和涂层剥落,这对于维持电极在长期运行中的结构稳定性与使用寿命至关重要^[21-23].

图2(F)为改性电极的XRD谱图.可见,加入Nafion-CNTs的改性电极和普通PbO₂的XRD谱图的衍射峰均与PbO₂(PDF#41-1492)的标准峰相符.但是,掺入镧元素的改性电极的衍射峰向低角度移动,这说明镧元素已进入PbO₂晶格^[24].

2.3 改性电极的电化学性能

在5 g/L Na₂SO₄电解质溶液中,分别对CNTs管电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂, Ti/CNTs/La-PbO₂以及Ti/La-PbO₂, Ti/PbO₂电极的导电性能进行测定.如图3(A)所示,4种电极的导电性具有明显差异. Ti/PbO₂电极的增长趋势平稳,在槽电压为3.5 V时电流达到10 mA,16.1 V时电流达到100 mA.而Ti/La-PbO₂电极在40 mA后,电阻率下降,在14.5 V时电流达到100 mA.此现象是由于PbO₂是n型半导体,具有较多的自由电子,掺入4f层为空的La³⁺,这使得电子传输可以在一个更低的能级通道内进行,进一步改善了PbO₂的导电性. Ti/CNTs/La-PbO₂电极由于电子可以在CNTs形成的共轭大π键间传递,再通过La-PbO₂对CNTs进行修饰,增强了电极的导电率;但是在40~50 mA的电流强度下电极导电性明显下降,由此可见, Ti/CNTs/La-PbO₂电极的稳定性较差.而改性电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂电极在20 mA后就具有很强的稳定性,同时在9.3 V时电流能够达到100 mA,导电性相对于其它3种电极有了明显增强.其原因是CNTs本身具有团聚性,在电极制备过程中CNTs发生团聚现象,会使得CNTs在电极表面分布不均匀,引起电极的稳定性下降. Nafion作为良好的CNTs分散剂,其中的磺基官能团能够让阳离子顺利透过CNTs膜,同时加快了电子传递.在Nafion与CNTs的协同作用下,Pb²⁺会在电沉积过程中生成Pb⁴⁺, La³⁺和Pb⁴⁺能够通过Nafion上的磺基官能团透过Nafion-CNTs膜,可能与钛基产生新的纳米物质(La³⁺-Pb⁴⁺-Ti)相关^[25],这种新物质能够使得电极的导电率增强,同时防止因为元素突变而产生的电极稳定性下降.

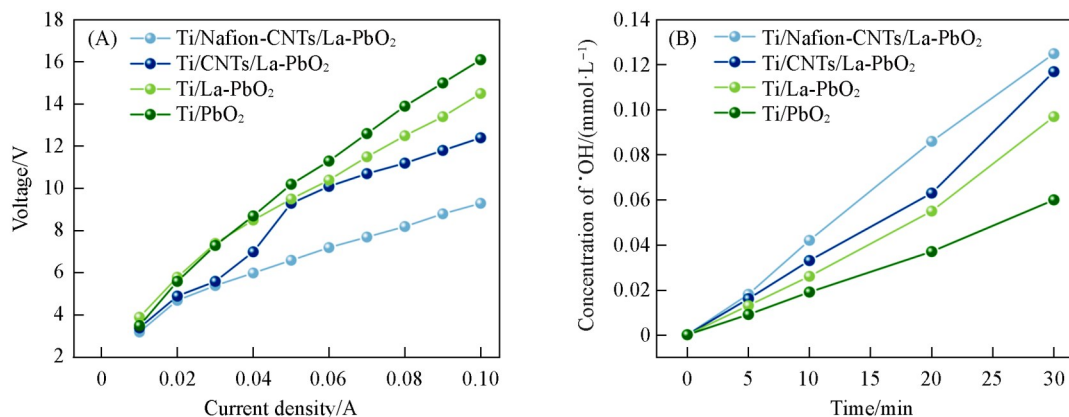


Fig. 3 Current-potential curves(A) and the concentration of hydroxyl free radical(B) of four electrodes with the change of time

为了研究改性CNTs-Ti电极以及其它电极电催化产生·OH的能力,选用水杨酸作为捕获剂,对电催化产生的·OH进行捕捉,生成2,3-二羟基苯甲酸和2,5-二羟基苯甲酸,通过UV-Vis测定其浓度来间接测出·OH的浓度,从而判断电极产生·OH的能力^[26].采用1.8 mol/L水杨酸-乙醇溶液与5 g/L Na₂SO₄的混合溶液作为电解液,在500 mA的恒电流条件下进行电催化氧化实验,以定量评估并比较各电极·OH的产生能力.图3(B)给出了在水-乙醇-水杨酸体系的电解液中,在0~30 min时间内电催化反应生成的·OH浓度.向n型半导体PbO₂中掺杂入La³⁺,增强了自由电子的浓度,使得导电性增强,因此增强了产生·OH的能力,同时由于La³⁺的离子半径比Pb⁴⁺的离子半径大,La³⁺成为生成·OH的反应中心,掺入La元素的电极产生·OH浓度高于未掺杂电极. CNTs由于其电子共轭大π键,电子可以在其中传递,使得电极的导电性再次提升,因此进一步增强了产生·OH的能力,但是CNTs因为团聚会相对阻碍电子以及带电粒子在CNTs中的传导.加入Nafion作为分散剂能减少CNTs的团聚现象,增强导电性的同时作为

阳离子交换剂使得电催化产生的 $\text{H}^+[\text{MO}_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_n(\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}^-]$ 能够迅速地导出电极, 使反应生成物浓度减小, 反应速率增加, 从而加快了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率^[27].

以 MO 的去除率作为评价电极电催化氧化效率的指标. 在 5 g/L Na_2SO_4 电解质溶液中, 以 MO 作为目标有机物, 以改性电极为阳极, 以面积相同的石墨板为阴极, 在 1 A 的电流下对 MO 的去除率进行测定. MO 起始浓度为 100 mg/L, 反应前期阶段 MO 浓度均有明显下降, 随着体系中 MO 浓度的下降, 反应速率也随之下降, 直至 MO 被全部去除. 如图 4(A) 所示, 改性电极 Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂ 对 MO 去除率最高. 在 0~20 min 时 MO 去除率与时间呈线性关系, 随后反应速率减缓, 在 40 min 时 MO 去除率达到 96.3%, 进入平台期, 在 60 min 时 MO 已经完全去除. Ti/La-PbO₂ 和 Ti/PbO₂ 对 MO 去除率的变化趋势与改性电极大致相同, 分别在 50 和 60 min 时 MO 去除率超过 95.0%, 在 120 min 时 MO 基本完全去除. Ti/CNTs/La-PbO₂ 对 MO 去除率开始较快, 随后反应速率不断减缓, 且在 120 min 时对 MO 去除率仅为 93.7%.

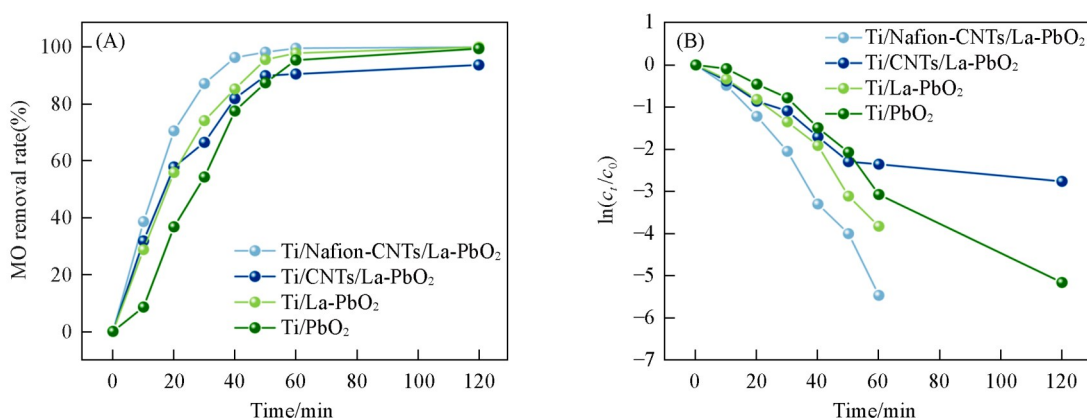


Fig. 4 MO removal rate(A) and $\ln(c/c_0)$ (B) of four modified electrodes with the change of time

根据不同电极对 MO 的去除率可知, 电极的反应均可近似于一级反应. 这是由于在稳定的电化学体系中, 非活性电极表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧化物的产生量是固定的, 所以在电催化氧化反应的间接反应中, 反应物中有且只有目标有机物(R)的浓度随反应时间的变化而变化, 在固定浓度的活性氧化物下被氧化^[28].

反应中处理时间(t)内 MO 浓度(c)的衰减量可以用伪一级动力学描述:



式中: R 为目标有机物; [O] 为电极表面生成的活性氧化物物质; R' 为目标有机物的氧化产物.

反应速率由基于下式的拟一级动力学来描述:

$$r = -\left(\frac{dc}{dt}\right) = kc^n \quad (2)$$

式中: $r(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ 为降解速率; $c(\text{mg/L})$ 为 MO 的浓度; $t(\text{min})$ 为电催化氧化反应时间; k 为反应速率常数; n 为反应级数.

若目标有机物的初始浓度保持不变, 可以将式(2)简化为

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t \quad (3)$$

式中: $c_0(\text{mg/L})$ 为目标有机物的初始浓度; $k_1(\text{min}^{-1})$ 为表观拟一级速率常数.

k_1 值与 $\ln(c/c_0)$ 随时间变化的斜率相同, 由此可以通过图解法对不同电极处理 MO 的去除率进行动力学分析.

不同改性电极的比速率常数(k_s)和半衰期($t_{1/2}$)的表观速率常数由如下两式估算^[29,30]:

$$k_s = \frac{k_1}{S} \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_t} \quad (5)$$

式中: k_s ($\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) 为反应的比速率常数; S (m^2) 为电极板的面积; $t_{1/2}$ (min) 为反应的半衰期.

对不同的电极进行动力学研究[图4(B)和表1]. 稳定的电化学体系处理时间(t)内MO浓度(c)的衰减量可以用伪一级动力学描述. 当平方差(R^2)大于0.9时, MO的降解为一级动力学, 说明电化学系统是稳定的. 在使用Ti/PbO₂电极时, 所得到的 R^2 最小, 因此该过程只能在一定范围内使用一级动力学来描述. 从动力学数据来看, Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂获得的 k_t 最大, 为Ti/CNTs/La-PbO₂的两倍多, 说明改性电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂在电解反应中具有较高的效率.

Table 1 Pseudo-first-order reaction rate(k_t) and per surface area of electrode(k_s) of the electrodegradation of methyl orange

Electrode	k_t/min^{-1}	$k_s/(\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
Ti/Nafion-CNTs/La-PbO ₂	0.0972	25.553	7.148	0.901
Ti/CNTs/La-PbO ₂	0.0419	11.038	16.549	0.981
Ti/La-PbO ₂	0.0648	17.070	10.701	0.964
Ti/PbO ₂	0.0508	13.382	13.650	0.934

图5为不同电极在1.0 A电流下电催化氧化MO溶液测得的溶液化学需氧量(COD)数值. 其中, 溶液原始COD值为137.98 mg/L. COD的整体变化趋势为在0~20 min范围内COD数值迅速下降, 随后数值上升, 在40 min后又重新下降, 直至120 min时COD数值达到最低, 分别为0, 34.50, 13.80和26.73 mg/L. 其中, 改性电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂的COD数值减少最为明显, 在60 min测得的COD数值已经减少到原溶液的18.12%, 在120 min时COD数值已经低于检出限. Ti/CNTs/La-PbO₂电极的变化趋势波动较大, 在120 min时测得的COD为34.50 mg/L, 为4种电极中最高的. Ti/La-PbO₂和Ti/PbO₂的COD数值的变化曲线很相似, 但是Ti/La-PbO₂电极在20~40 min范围内的上升只有8.16 mg/L, 为4种电极变化最小的. 通过比较120和60 min时的COD数值可见, 改性电极Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂电极在1.0 A电流的条件下, 对于溶液中整体的有机物降解具有更好的效果.

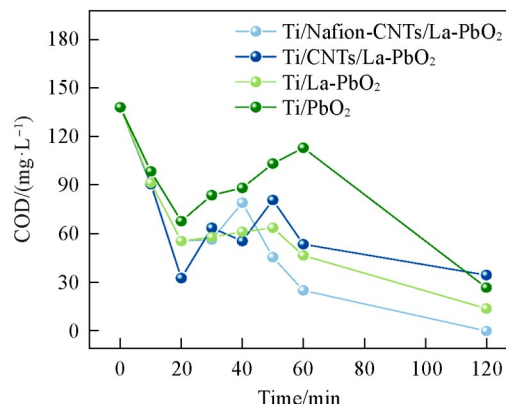


Fig. 5 COD values of methyl orange degraded by modified electrode

2.4 改性电极在处理苯酚中的应用

PhOH是石油化工工业中常见的产品和废弃物, 是一种来源广泛、数量大, 且具有毒性、易燃、不易降解等有害性质的芳香族化合物^[31,32]. 将Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂电极作为阳极, 对PhOH溶液进行电催化氧化. 改性电极对PhOH的降解效率通过不同时间内的总去除率和单位时间的平均去除率(%/min)来评价.

图6(A)给出了在电流为400 mA, pH = 6.4时, 改性电极对PhOH去除率随时间变化的曲线. 所得PhOH去除率-时间曲线可分为0~30 min, 30~180 min和180~300 min(反应结束)3个阶段. 在反应开始时, PhOH的降解速度极快, 显示为急剧上升的曲线, PhOH去除率在反应前5 min达到22.07%. 0~30 min的平均去除率为0.55%/min. 30 min后降解速率开始减慢, 180 min时去除率达到83.51%, 30~180 min平均去除率为4.41%/min. 然后降解速率保持相对稳定的速度(平均速率为0.13%/min), 直到反应结束. 在300 min时, PhOH的最终去除率为99.02%. 反应开始时去除率快是由于反应体系中缺乏中间产物. 根据分子碰撞理论, 电极上的反应位点可与PhOH充分接触, 使电极表面上生成的活性氧可以在相对顺利的情况下氧化PhOH. 随着电催化氧化反应时间的增加, PhOH的浓度在降低的同时PhOH的氧化产物也在增加, 使得PhOH与电极表面的活性位点的接触降低, 去除率下降.

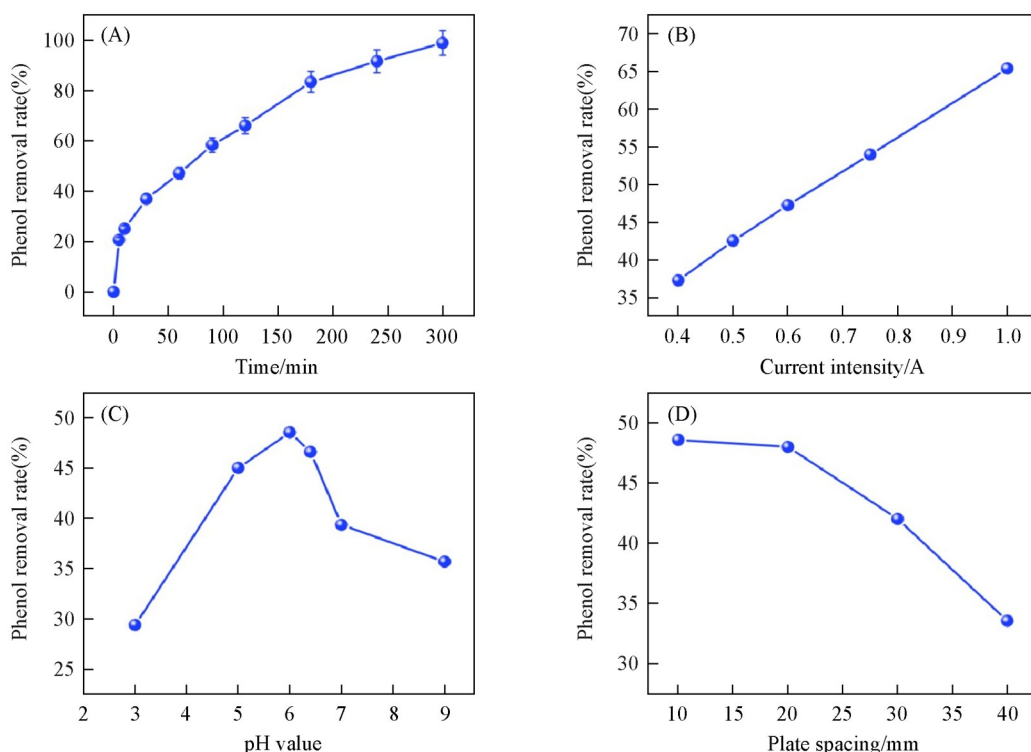


Fig. 6 Removal curves of phenol at different time(A), electric current(B), pH(C) and plate spacing(D) on electrocatalytic oxidation

在电催化氧化降解有机物的过程中, 主要影响条件是电极, 但电流、初始浓度、电极间距、pH值等条件也会影响电催化氧化. 其中, 电流是电催化氧化反应中的主要因素, 直接影响反应的进程和速度.

图6(B)给出了在不同电流下Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂对PhOH的去除率. 在25 °C, 分别在0.40, 0.50, 0.60, 0.75和1.00 A的电流下, 对初始浓度为100 mg/L PhOH溶液进行60 min电催化氧化. 可见, PhOH的去除率与电流强度呈正相关. 但是, 根据选取的相邻两个电流值(两个相邻点之间的线)之间每0.1 A增量计算的平均去除率分别为5.50%, 4.93%, 4.64%和4.73%. 在电场力作用下, 电极表面电迁移加快, PhOH的直接氧化作用增强, 同时·OH等活性氧化物质产生速率加快也推动了间接氧化^[33]. 在电极表面活性位点确定的条件下, 随着反应电流的增大, 阳极表面的气体析出量增多, 这种析氧现象的副反应的加剧会降低PhOH去除效果. 但是在实验选取的电流值范围内, PhOH氧化反应速率增加远超过了副反应增加, 所以选取最佳电流强度为1.00 A.

100 mg/L PhOH溶液的pH值为6.4, 用10%(质量分数) H₂SO₄溶液或10%(质量分数) NaOH溶液分别将电解液的pH值调节至3, 5, 6, 7, 9, 降解60 min测定PhOH浓度并计算去除率[图6(C)]. 电解液的pH对PhOH降解效率有显著的影响, pH=6时PhOH去除率最高, 为48.53%, 分别是pH为3和9时的1.5倍和1.2倍. 这说明PhOH的降解更适合在弱酸性环境中进行. 由于有机物的电催化氧化是电极表面直接氧化和间接氧化两种不同氧化途径竞争的结果, pH值直接影响反应体系的氧化方式, 在酸性条件下电催化氧化更趋向于直接氧化为主, 电极表面电子的转移、利用效率增加^[34, 35].

设置电极间距(*d*)分别为5, 10, 20, 30和40 mm, 电流为1.0 A, 反应时间为60 min, PhOH去除效果如图6(D)所示. 结果表明, 电极间距过大或过小均不利于反应的进行. 根据反应电路分析可以将反应体系的电阻等效为电极电阻(R_e)与电解液电阻(R_s)串联. 在搅拌的状态下, 默认极板间溶液电阻率相同, 那么 R_e 大小与电极间距呈正相关. 在恒电流下, 电极间距小导致低槽压和低放热, 同时由于两极板间的空间狭小, 溶液在流经两极板间时流速加快, 从而影响单位体积有机物的反应效率. 此外, 在反应过程中有机物会先分解生成小分子, 会随着析出的气体出现气浮现象, 在电解液表面会

产生泡沫, 电极间距过近在通电时会因为这些泡沫产生短路, 无法保证体系的稳定, 因此电极间距不宜过近.

随着电极间距适当增加, 溶液传质能力逐步增强, 利于提高对 PhOH 的去除效率. 当电极间距过大时, 由于电流不变, 电阻率增大时电场强度减小, 受到对流距离和扩散距离的影响, 单位体积内有效参与反应的羟基自由基和污染物分子的数量均会减少, 且有一部分自由基会消耗于析氧、析氢等副反应, 这些均对反应产生了限制^[35,36]. 可以看出电极间距为 10 mm 时, 降解体系效果最好.

3 结 论

制备并研究了表面修饰电极 Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂ 的结构与性质, 比较了 Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂, Ti/CNTs/La-PbO₂, Ti/La-PbO₂ 和 Ti/PbO₂ 电极对 MO 的降解能力. 由于 CNTs 特殊的电化学性能, 其参与的表面改性提高了电极的导电性. 在电极体系中加入 Nafion 有效地抑制了 CNTs 的团聚, 同时提供了额外的离子通道, 形成的 Nafion-CNTs 薄膜呈现出紧密的突出排列, 比光滑表面明显增大, 提高了电极内部的结合力, 在保持改性 CNTs 性质的同时, 增加了电极的稳定性. Ti/Nafion-CNTs/La-PbO₂ 在 4 种改性电极中, 电极的性能最好, 电导率最稳定. 研究了电极性能受电流、溶液 pH 值和电极间距条件的影响. 结果表明, 在实验范围内, 电流与去除率呈正相关. 虽然电流梯度每增加 0.1 A, 去除率逐渐呈下降的趋势, 但并不影响整体线性趋势. 因此, 最优电流为 1.0 A; 在不同 pH 值下, 去除率有显著差异, 最优 pH 值为 6; 电极间距与去除率呈负相关. 当电极间距过小时, 会对系统的稳定性产生不利影响, 因此在测试范围内测量的最佳距离为 10 mm. 研究结果为电催化氧化电极的更新提供了新思路.

参 考 文 献

- [1] Preethi, Shanmugavel S. P., Kumar G., Yogalakshmi K. N., Gunasekaran M., Banu J. R., *Environ. Pollut.*, **2024**, *341*, 112842
- [2] Oh K. H., *Emerging Contam.*, **2020**, *6*, 385
- [3] Blaney L., Lawler D. F., Katz L. E., *J. Hazard. Mater.*, **2019**, *364*, 752—761
- [4] Hitam C. N. C., Jalil A. A., *J. Environ. Manage.*, **2020**, *258*, 110050
- [5] Liu J., Ye J. S., Ou H. S., Lin J. L., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2017**, *24*(5), 4676—4684
- [6] Zhou Y. J., Lei Y., Kong Q. Q., Cheng F. Y., Fan M. G., Deng Y. C., Zhao Q., Qiu J. L., Wang P., Yang X., *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, *58*(4), 2123—2132
- [7] Liu C. H., Chuang Y. H., Li H., Boyd S. A., Teppen B. J., Gonzalez J. M., Johnston C. T., Lehmann J., Zhang W., *Water Res.*, **2019**, *161*, 108—118
- [8] Lim E. L., Yap C. C., Jumali M. H. H., Teridi M. A. M., Teh C. H., *Nano-Micro Lett.*, **2018**, *10*(2), 27
- [9] Díez-Pascual A. M., *Macromol.*, **2021**, *1*(2), 64—83
- [10] Hong M. K., Choi W. K., Park J. H., Kuk Y. S., Kim B. S., Seo M. K., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2020**, *20*(11), 6862—6870
- [11] Dang A., Li T. H., Fang C. L., Tang C., Zhao T. K., Chen X. D., Xiong C. Y., Zhuang Q., *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **2019**, *27*(5), 440—445
- [12] Zhang W. S., Liu Y. T., Wu G. P., *New Carbon Mater.*, **2020**, *35*(2), 155—164
- [13] Chen S. J., Chu X. P., Wu L. S., Foord J. S., Hu J. P., Hou H. J., Yang J. K., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(2), 912—921
- [14] Mensah-Darkwa K., Agyemang F. O., Akromah S., Arthur E. K., Abdallah F., Gikunoo E., *Sci. Afr.*, **2021**, *12*, e00786
- [15] Tesfaye G., Negash N., Tessema M., *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, *169*(12), 127503
- [16] Durán G. M., Llorent-Martínez E. J., Contento A. M., Ríos A., *Microchim. Acta*, **2018**, *185*(3), 204
- [17] Chen Z. Y., Zhang X., Shen Y., Geng W. S., Gong C. Y., Zhang Y. X., Wang G. Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *359*, 130429
- [18] Stobinski L., Lesiak B., Kövér L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J., *J. Alloys Compd.*, **2010**, *501*(1), 77—84
- [19] Liu S. H., Wang J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *469*, 143910
- [20] Pokhrel S., Giri J., Kafle B. P., Sharma K. P., Maruyama T., Adhikari R., *Macromol. Symp.*, **2023**, *408*(1), 2200131
- [21] Ye J. Q., Chang L. H., Chen B. M., Huang H., He Y. P., Guo Z. C., *Ionics*, **2022**, *28*(7), 3557—3569
- [22] Lan X. D., Chu Z. P., Zhou J. J., Yilmaz M., Zhu M. J., *J. Electrochem. Soc.*, **2025**, *172*(6), 063503
- [23] Selpiana S., Haryati S., Bustan M. D., *Chemengineering*, **2023**, *7*(2), 20
- [24] Wu L., Zhang C. Y., Sun Y. Y., Wang Y., Lian B. Y., Chen Y., Tu Y., Waite T. D., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *450*(3), 138188
- [25] Zhou J., Li H. R., Wei C. J., Kong Y., Li Y. H., Zhang X. M., Zhou X. Y., *J. Water Process Eng.*, **2025**, *71*, 107137
- [26] Arrojo S., Nerín C., Benito Y., *Ultrason. Sonochem.*, **2007**, *14*(3), 343—349

- [27] Chen Y. F., Tang H. L., Sun H. R., Liu Y. C., Xie H. J., Wang L. Z., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 356(B), 129996
- [28] Xie Q. A., Li S. Y., Lian Y. T., Yang M. D., Wang F. Z., Ye C. Z., Liu H. Y., Lu Y. Y., Fang C. R., *J. Water Process Eng.*, **2024**, 64, 105749
- [29] Hu C. J., Hu Y. F., Zhang B. W., Zhang H. W., Bao X. J., Zhang J. J., Yuan P., *Electrochem. Energy Rev.*, **2024**, 7(1), 19
- [30] Bozal-Ginesta C., Rao R., Mesa C., Liu X., Hillman S. A. J., Stephens I. E. L., Durrant J., *ACS Catal.*, **2021**, 11(24), 15013—15025
- [31] Asimakoula S., Marinakos O., Tsagogiannis E., Koukkou A. I., *Microorganisms*, **2023**, 11(2), 524
- [32] Barik M., Das C. P., Verma A. K., Sahoo S., Sahoo N. K., *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **2021**, 158, 105168
- [33] Jia J. P., Dai Y. K., Zhang Y. X., Gou J. Y., Ge H. H., Zhao Y. Z., Meng X. J., *Desalin. Water Treat.*, **2023**, 282, 290—300
- [34] Shi M. Q., Wang H. F., Yuan P. Q., Xu X. R., Yang J. Y., *J. Water Process Eng.*, **2024**, 61, 150242
- [35] Lin R. J., Kang L. Q., Zhao T. Q., Feng J. R., Celorrio V., Zhang G. H., Cibin G., Kucernak A., Brett D. J. L., Corà F., Parkin I. P., He G. J., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(6), 2386—2396
- [36] Song Y. F., Liu J. M., Jia J. P., Ge H. H., Meng X. J., Zhao Y. Z., *Desalin. Water Treat.*, **2023**, 283, 259—273

(Ed.: Y, K, S)