



MnO₂-RuO₂/CFS 复合电极制备及其电氧化性能研究

马伟涛¹, 李再兴², 陈晓飞³, 刘艳芳², 雷诣涵³, 侯鹏飞³

(1. 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018;

3. 天俱时工程科技集团有限公司, 河北石家庄 050018)

[摘要] 采用电沉积法制备 MnO₂-RuO₂/CFS(碳纤维布)复合电极, 利用 SEM、XRD、循环伏安测试等对制备的电极进行了表征, 并通过降解高氯亚甲基蓝模拟废水实验, 考察了制备电极的电化学氧化性能及影响因素。结果表明: MnO₂-RuO₂/CFS 复合电极上分布着密集粗糙的 MnO₂ 和 RuO₂ 纳米晶体, 可提高氯离子利用率和降解效率; 与纯碳纤维布、RuO₂/CFS 电极相比, MnO₂-RuO₂/CFS 复合电极的电化学氧化能力更强, 降解亚甲基蓝具有更高的脱色率和 COD 去除率。通过 SPSS 优化可以得到 MnO₂-RuO₂/CFS 复合电极处理亚甲基蓝废水的最佳条件: 初始亚甲基蓝质量浓度 550 mg/L, NaCl 质量浓度 20 g/L, 电流密度 90 mA/cm², 电解时间 60 min, 在此条件下, COD 去除率达到 95.90%。降解反应符合一级反应动力学。

[关键词] MnO₂-RuO₂/CFS 复合电极; 电化学氧化; 亚甲基蓝

[中图分类号] TQ151.4; X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0098-08

Preparation and electro oxidation performance of MnO₂-RuO₂/CFS composite electrode

MA Weitao¹, LI Zaixing², CHEN Xiaofei³, LIU Yanfang², LEI Yihan³, HOU Pengfei³

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. Tianjushi Engineering Technology Group Co., Ltd., Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: MnO₂-RuO₂/CFS (carbon fiber cloth) composite electrode was prepared by electrodeposition. The prepared electrode was characterized by SEM, XRD and cyclic voltammetry, and the electrochemical oxidation performance and its influencing factors of the electrode were investigated by degrading methylene blue simulated wastewater containing high concentration of chloride. The results showed that dense and rough MnO₂ and RuO₂ nanocrystals were distributed on MnO₂-RuO₂/CFS composite electrode, which could improve the utilization of chloride ions and degradation efficiency. Compared with pure carbon fiber cloth and RuO₂/CFS electrode, MnO₂-RuO₂/CFS composite electrode had stronger electrochemical oxidation ability and higher decolorization rate and COD removal rate for the degradation of methylene blue. The optimum conditions by SPSS for the treatment of methylene blue wastewater with MnO₂-RuO₂/CFS composite electrode were as follows: the initial mass concentration of methylene blue 550 mg/L, the mass concentration of NaCl 20 g/L, the current density 90 mA/cm², and the electrolysis time 60 min. Under these conditions, the COD removal rate reached 95.90%, and the degradation reaction was accorded with the first-order reaction kinetics.

Key words: MnO₂-RuO₂/CFS composite electrode; electrochemical oxidation; methylene blue

电化学处理技术从作用过程可以分为电化学氧化法、电吸附法、电化学还原法和电渗析法等^[1]。其

[基金项目] 石家庄市科学技术研究与发展计划项目(NO191240263A)

中,电化学氧化法因具有效率高、绿色无污染、无需外加试剂等优点,广泛应用于制药^[2-3]、印染^[4-5]、纺织^[6-7]等行业废水的处理。电化学氧化法包括直接氧化和间接氧化,间接氧化主要是通过阳极表面电解产生的具有氧化活性的物质(如 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 ClO^- 等)氧化降解污染物,使废水得到净化。

目前,制备新型催化阳极,利用电化学间接氧化氯离子产生的次氯酸等活性氯氧化处理高氯高有机物废水,以提高阳极间接氧化效率,成为电化学氧化技术的研究热点。近年来,很多研究者通过将贵金属活性元素修饰到阳极极板上来制备催化阳极,并取得了一些成果^[8-12]。常用的阳极板有钛板、石墨板等。研究表明,作为新型碳纤维材料类的三维碳纤维布(CFS)因具有良好的强度、柔韧性、导电性和耐腐蚀性,被认为是一种很有前景的电极材料^[13-15]。

本研究以碳纤维布为基体,运用电沉积方法制备出在碳纤维布表面负载 MnO_2 和 RuO_2 纳米颗粒的催化电极—— $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极。利用 SEM、XRD、循环伏安测试等对制备的电极进行了表征,并通过降解高氯亚甲基蓝模拟废水实验,考察了制备电极的电化学氧化性能及影响因素。该项研究可为新型催化阳极的制备与应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

亚甲基蓝,购自中国医药集团有限公司; $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 购自麦克林生化科技有限公司。碳纤维布, W0S1009 碳能布, 购自香港理化公司。试验所用试剂均为分析纯。

1.2 电极制备

1.2.1 碳纤维布的前处理

首先将碳纤维布分别用丙酮、无水乙醇和纯水超声清洗,然后分别采用浓 H_2SO_4 和 HNO_3 混合酸溶液加热酸洗,再用 0.5 mol/L NaOH 碱性溶液碱洗,之后置于干燥箱内,在 120 °C 条件下烘干,备用。

1.2.2 RuO_2/CFS 电极制备

配制 0.05 mol/L $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.01 mol/L HCl 和 0.1 mol/L KCl 混合均匀的电沉积液。取 40 mL 电沉积液于电解槽中,采用三电极体系,纯碳纤维布为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 片为对电极,将电流密度设置为 25 mA/cm²,通电 35 min 进行沉积。反应

结束后,用去离子水将电极冲洗干净,然后置于干燥箱内,在 65 °C 条件下烘 5 h,再将样品置于管式炉空气气氛中于 350 °C 条件下煅烧 5 h,得到 RuO_2/CFS 电极。

1.2.3 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极制备

配制 0.05 mol/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.01 mol/L HCl 和 0.1 mol/L KCl 混合均匀的溶液。以 RuO_2/CFS 电极为工作电极,其他操作同 1.2.2,制备 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极。 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极制备原理如图 1 所示。

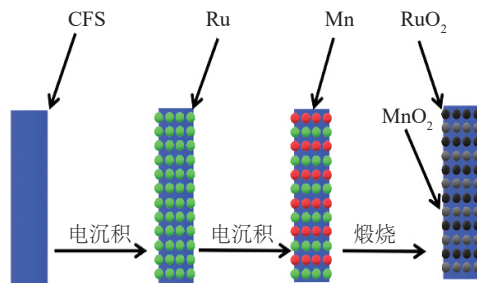


图1 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极制备示意

Fig. 1 Preparation of $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ electrode

1.3 试验方法

亚甲基蓝模拟废水配制:准确称取 0.5 g 亚甲基蓝溶于适量蒸馏水中,然后置于 1 000 mL 容量瓶中,定容,制得 500 mg/L 亚甲基蓝模拟废水。

试验步骤:取 50 mL 500 mg/L 的亚甲基蓝模拟废水置于电解反应装置内,以 NaCl 为电解质,连接直流稳压电源。反应一段时间后,取样,进行水样分析。试验反应装置采用亚克力板制作,装置容积为 100 mL。反应体系分别采用纯碳纤维布电极、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极作为阳极,阴极均为纯碳纤维布电极,尺寸均为 20 mm×20 mm×2 mm。

1.4 分析方法

1.4.1 电极表征

采用 S4800 扫描电子显微镜(SEM, 日本东京司乐仪器有限公司)观察电极的表面形貌,电子枪钨灯丝,分辨率 3.5 mm。

采用 101-OAB 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本东京司乐仪器有限公司)测定电极表面晶型,Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=1.541\ 84\ \text{nm}$, $V=60\ \text{kV}$, $I=300\ \text{mA}$, 2θ 为 $0.5^\circ \sim 100^\circ$ 。

采用电化学工作站(Autolab, 瑞士万通中国有

限公司)测试电极材料的电化学性能。采用三电极体系,分别以纯碳纤维布、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极为工作电极,以Pt片电极为对电极,Ag/AgCl作为参比电极,选用5 mol/L NaCl溶液作为电解液,在室温下进行循环伏安(CV)测试,扫描速率20 mV/s,扫描电压-1~1 V。

1.4.2 水样分析

采用UV1780紫外可见分光光度计(日本岛津仪器有限公司)测定亚甲基蓝浓度,测定波长665 nm,标准曲线方程 $y=0.0734x-0.0521$ (y 为吸光度, x 为亚甲基蓝浓度);采用重铬酸盐法测定COD,并采用差减法对结果进行校正。

2 结果与讨论

2.1 电极材料的表征

2.1.1 SEM表征

电极材料的SEM表征结果分别如图2、图3所示。

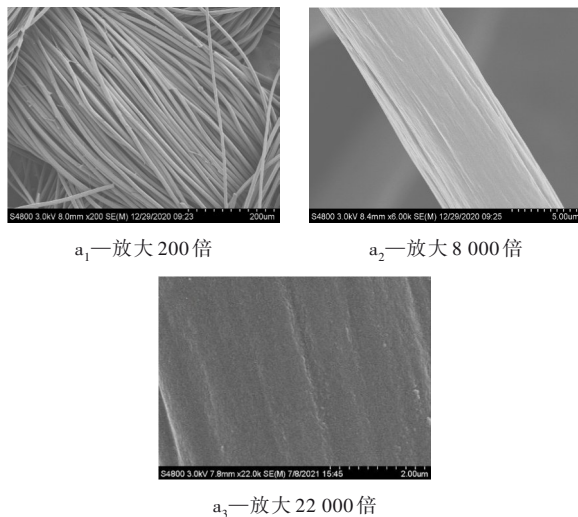


图2 纯碳纤维布的SEM表征结果

Fig. 2 SEM characterization results of blank carbon fiber cloth

由图2可以看出,碳纤维布呈三维网状结构,具有良好的延展性和导电性,并且表面呈现出一条条径向分布的沟壑,这不仅可以增加碳布的比表面积,还能增加 RuO_2 和 MnO_2 在碳布表面附着的结合点,显著提高催化电极的活性面积,提升电催化降解的效率。本试验用碳纤维布面密度约13 mg/cm²,厚度约323 μm 。

由图3可以看出,对于 RuO_2/CFS 电极,高温煅烧生成的 RuO_2 颗粒成短杆状散布在碳纤维布表面

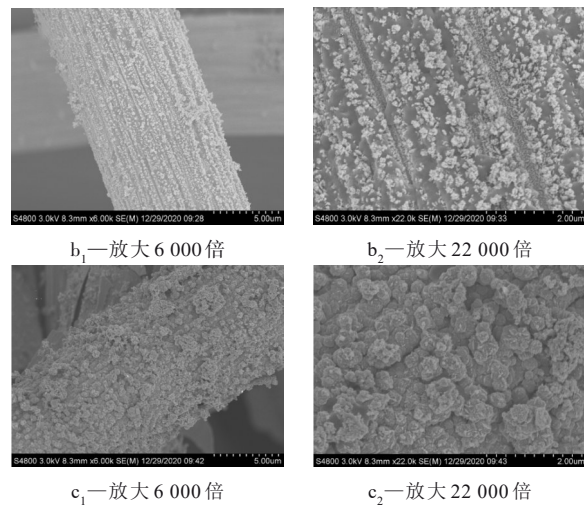


图3 RuO_2/CFS 电极(b_1, b_2)和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极(c_1, c_2)的SEM表征结果

Fig. 3 SEM characterization results of RuO_2/CFS electrodes (b_1, b_2) and $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ electrodes (c_1, c_2)

上,但其并未完全布满碳布表面,颗粒较小。对于 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极,同样具有良好的三维结构,负载成球形在碳纤维布上成长为致密的纳米颗粒结构且分布均匀;与 RuO_2/CFS 电极相比,其表面更为粗糙,活性组分表面积更大。造成此现象的原因可能是 RuO_2 与 MnO_2 在高温煅烧条件下发生相互协同作用,形成纳米晶体,均匀地附着在碳纤维表面和沟壑中。

2.1.2 XRD表征

电极材料的XRD表征结果如图4所示。

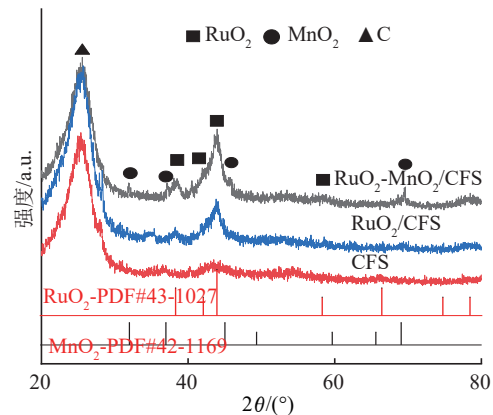


图4 电极材料的XRD表征结果

Fig. 4 XRD characterization results of electrode materials

由图4可以看出,纯碳纤维布、 RuO_2/CFS 和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极在26°左右都存在1个相

同衍射峰,经对比分析,其为石墨碳晶体的特征衍射峰。另外,在 2θ 为 38° 、 42° 、 44° 和 58° 处的衍射峰为 RuO_2 纳米晶体特征衍射峰, 2θ 为 32° 、 46° 和 69° 处的衍射峰为 MnO_2 纳米晶体特征衍射峰,可以看出对于 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极,碳纤维布上有 RuO_2 和 MnO_2 晶体存在。同时,与 RuO_2/CFS 电极相比较, $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极的 RuO_2 衍射峰强度更高。结合电极的 SEM 结果来看,成功制备了 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极。

2.1.3 循环伏安曲线分析

图5为纯碳纤维布、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极的 CV 曲线。

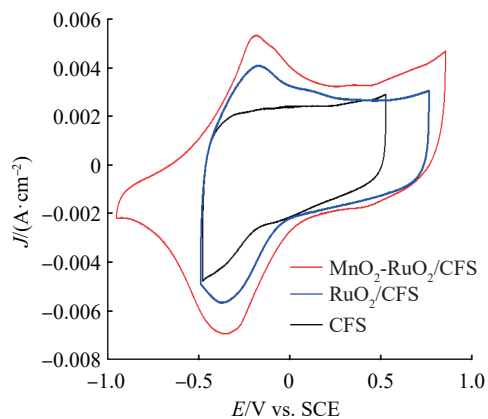


图5 纯碳纤维布、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of blank carbon fiber cloth, RuO_2/CFS electrode and $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ electrode

由图5可知, RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极的 CV 曲线皆具有对称性,表明其具有良好的电容性能。与 RuO_2/CFS 电极相比, $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极在 $-1\sim 1\text{ V}$ 范围内表现出更大的质量比电容,原因可能是 MnO_2 完全包覆住碳纤维,形成更大比表面积的纳米晶体结构,从而增强了电极收集电子的能力,使得电容量增高。随着扫描的进行,曲线出现氧化还原峰,表明有强烈的氧化反应产生。当反向扫描时,出现了还原峰,还原峰对应于电极表面氧化物的还原反应发生。 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极出现电氧化峰的位置相似,但 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极峰的高度更高,电流密度更高,说明电化学氧化性能更好。

2.2 3种电极降解亚甲基蓝效果研究

在亚甲基蓝质量浓度为 500 mg/L , 电解质 NaCl

质量浓度为 20 g/L , 电流密度为 100 mA/cm^2 , 电解时间为 90 min 的条件下,考察3种电极降解亚甲基蓝的效果,结果如图6所示。

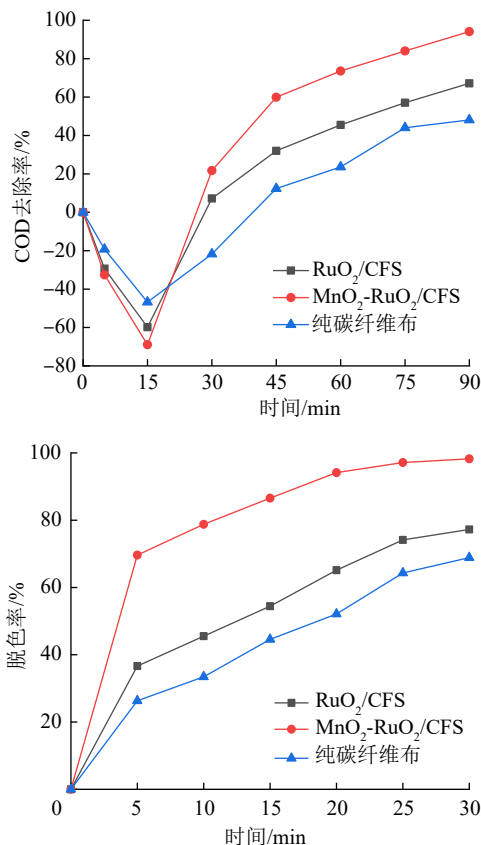


图6 3种电极材料处理废水效果对比

Fig. 6 Comparison of three electrode materials for degradation of organic compounds

由图6可以看出,反应 $0\sim 15\text{ min}$ 时, COD 去除率为负值, COD 浓度升高。原因是由于亚甲基蓝含有苯环结构,重铬酸钾法测 COD 不能氧化苯环;而随着反应的进行,亚甲基蓝的苯环结构被反应过程中生成的 ClO^- 、 HClO 等活性氯自由基氧化分解为可被重铬酸钾氧化的小分子有机物,从而导致 COD 去除率为负值。结合紫外全波长扫描分析可知,反应时间为 0 min 时,在波长为 247 nm 处出现苯环结构的特征峰,反应 15 min 后该特征峰消失,表明亚甲基蓝的苯环结构遭到破坏,因此该时刻 COD 去除率最低且为负值。

由图6可知,电解 30 min 时,以 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极为阳极的亚甲基蓝脱色率比 RuO_2/CFS 电极高 21.00% , 比纯碳纤维布高 29.37% ; 电解 90 min 时,以 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极为阳极的 COD 去除率比 RuO_2/CFS

CFS 电极高 26.98%, 比纯碳纤维布高 46.00%, 表明 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极具有更优异的电化学氧化性能, 与电极表征结果一致。

2.3 影响 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 电极降解效果的因素

2.3.1 亚甲基蓝初始浓度的影响

在 NaCl 质量浓度为 20 g/L, 电流密度为 100 mA/cm^2 的条件下, 探究亚甲基蓝初始浓度对降解效果的影响, 结果见图 7。

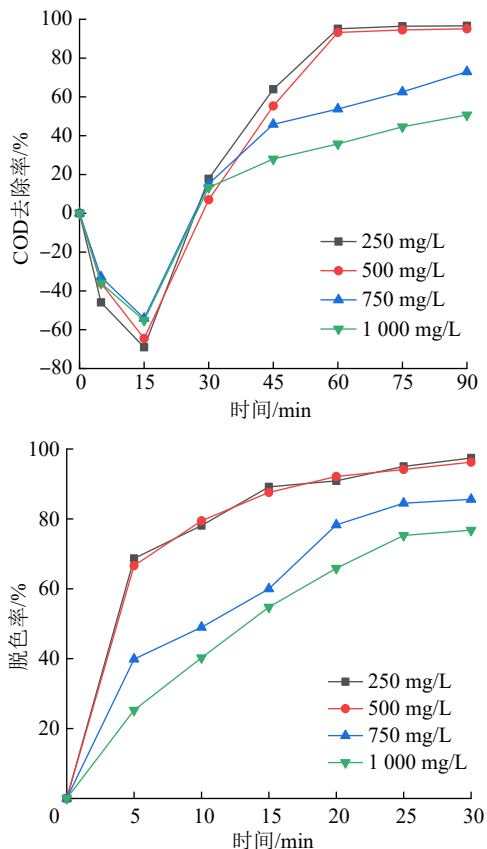


图7 亚甲基蓝初始浓度对降解效果的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration of methylene blue on degradation effect

由图 7 可知, 亚甲基蓝初始质量浓度为 250 mg/L 和 500 mg/L 时, 均具有较高的 COD 去除率和脱色率。但综合考虑实际处理成本, 选取最佳的亚甲基蓝初始质量浓度为 500 mg/L 。试验结果表明, 采用该反应体系处理亚甲基蓝, 存在最佳的亚甲基蓝初始浓度。原因是在以 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极为阳极的电化学氧化反应体系中, Cl^- 浓度不变, 由 Cl^- 生成的 HClO 、 ClO^- 等活性氯自由基的数量有限, 导致氧化降解能力有限, 因此亚甲基蓝初始浓度过大, 处理

效果会下降^[16-17]。

2.3.2 NaCl 浓度的影响

在亚甲基蓝初始质量浓度为 500 mg/L , 电流密度为 100 mA/cm^2 的条件下, 探究 NaCl 浓度对降解效果的影响, 结果见图 8。

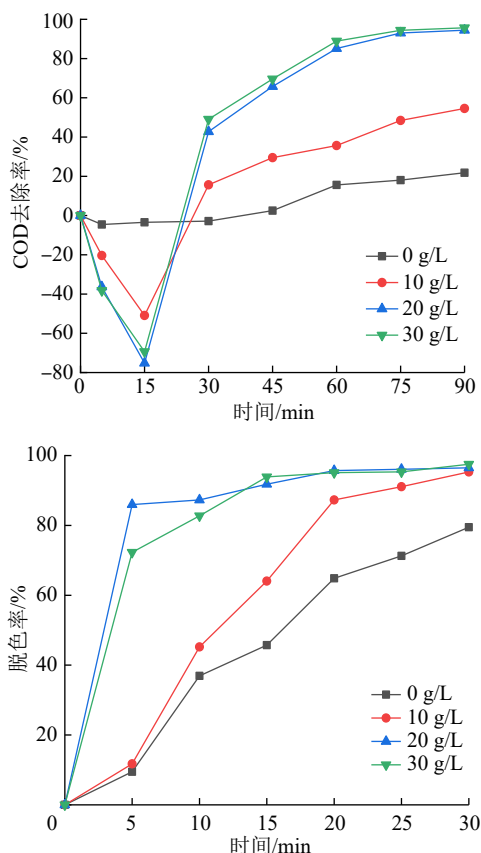


图8 NaCl 浓度对降解效果的影响

Fig. 8 Effect of electrolyte concentration on degradation effect

由图 8 可知, 随着 NaCl 浓度的增加, COD 去除率和脱色率增大。原因是随着 NaCl 浓度的增加, 一方面溶液导电能力增强, 电极电解效率提高; 另一方面电化学氧化产生的次氯酸根、次氯酸等活性氯自由基增加, 氧化降解能力增强。当 NaCl 质量浓度达到 20 g/L 后, 继续增加 NaCl 浓度, COD 去除率和脱色率的变化不大。综合考虑实际应用成本, 选择电解质 NaCl 质量浓度为 20 g/L。

2.3.3 电流密度的影响

在亚甲基蓝初始质量浓度为 500 mg/L , NaCl 质量浓度为 20 g/L 的条件下, 探究电流密度对降解效果的影响, 结果见图 9。

从图 9 可以看出, 随着电流密度的增加, COD 去

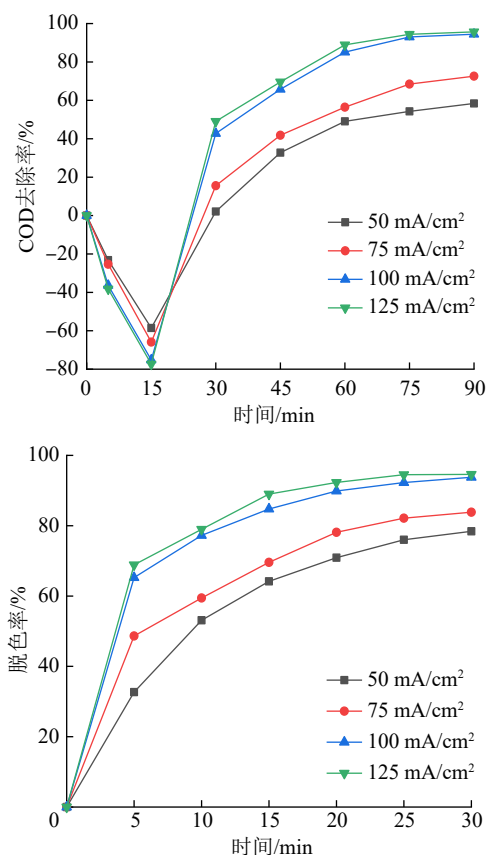


图9 电流密度对降解效果的影响

Fig. 9 Effect of current intensity on degradation effect

除率和脱色率增加,当电流密度达到 100 mA/cm^2 后,继续增加电流密度,COD去除率和脱色率增加的幅度变缓。随着电流密度的增加,溶液中产生了更多的带电粒子,反应体系中产生了更多的活性氯自由基,加快了反应的进行。当活性氯自由基增加到一定值时,体系中过量的活性氯自由基会相互抑制,导致底物降解速率受限,从而影响降解效果。综合考虑实际应用成本,选择电流密度为 100 mA/cm^2 。

2.3.4 电解时间的影响

在亚甲基蓝初始质量浓度为 500 mg/L , NaCl 质量浓度为 20 g/L , 电流密度为 100 mA/cm^2 的条件下,探究电解时间对降解效果的影响,结果见图10。

电解时间长短直接影响电化学降解效果,电解时间越长,污染物降解越彻底。由图10可知,反应进行一定时间后,继续增加反应时间,COD去除率和脱色率的增加缓慢甚至不再增加。产生这个现象的原因是由于 MnO_2 和 RuO_2 活性组分的存在短时间内可催化 Cl^- 产生大量的次氯酸根等氧化物质,促进电极

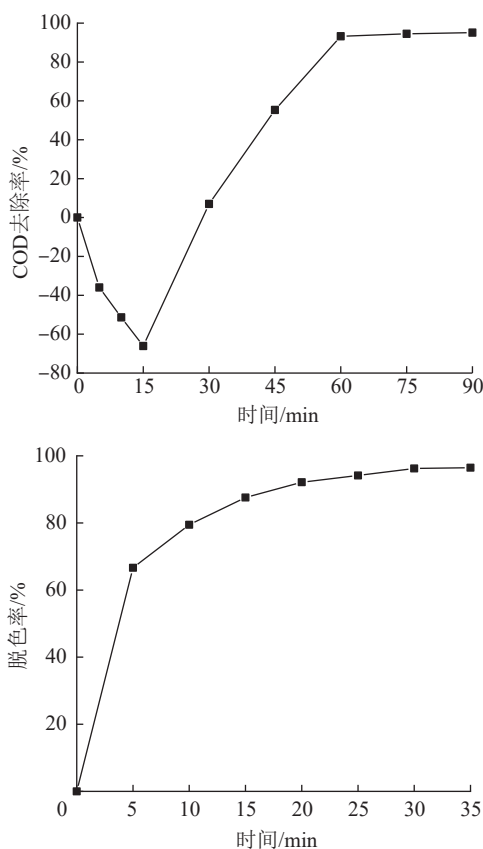


图10 电解时间对降解效果的影响

Fig. 10 Effect of electrolysis time on degradation effect

间接氧化作用,使亚甲基蓝发生氧化降解;随着电解反应的进行,亚甲基蓝浓度和电解质浓度逐渐降低,各反应条件趋于稳定,电解效果变化不明显^[18]。

2.4 正交试验研究

2.4.1 正交试验设计

为进一步确定 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极降解亚甲基蓝的最佳参数条件,利用SPSS软件设计正交试验,其因素水平如表1所示。模型设计完成后按随机顺序进行试验。

表1 因素水平

Table 1 Form of factor and level

水平	因素			
	A 亚甲基蓝初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	B NaCl 质量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	C 电流密度/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	D 电解时间/ min
1	350	15	80	15
2	450	20	90	30
3	550	25	100	45
4	650	30	110	60

2.4.2 试验结果方差分析

正交试验结果如表2所示,方差分析结果如表3所示。

表2 正交试验结果

Table 2 Results of the orthogonal experiment

编号	A	B	C	D	COD去除率/%	脱色率/%
1	350	15	80	15	-65.22	95.79
2	550	25	80	45	75.78	97.05
3	650	30	80	60	90.76	92.92
4	450	20	80	30	65.21	92.06
5	450	30	100	15	-67.71	88.83
6	650	25	90	15	-62.05	92.07
7	550	20	110	15	-38.21	97.93
8	350	30	110	45	45.54	96.53
9	650	15	110	30	27.39	98.04
10	350	25	100	30	-4.06	93.15
11	450	25	110	60	78.23	96.91
12	450	15	90	45	53.02	97.33
13	550	15	100	60	95.90	97.21
14	550	30	90	30	34.64	97.46
15	650	20	100	45	70.30	97.84
16	350	20	90	60	93.22	94.38

表3 试验方差分析结果

Table 3 Results of the variance analysis of the orthogonal tests

指标	方差来源	平方和	自由度	均方和	F值
亚甲基蓝脱色率	A	0.003	3	0.001	1.670
	B	0.002	3	0.001	1.314
	C	0.002	3	0.001	1.460
	D	0.003	3	0.001	1.528
	误差E	0.002	3	0.001	
COD去除率	A	0.209	3	0.070	5.087
	B	0.274	3	0.091	6.380
	C	0.139	3	0.046	2.968
	D	2.281	3	0.760	201.944
	误差E	0.130	3	0.043	

由表3可知,各因素COD去除率的F值大于亚甲基蓝脱色率的F值,表明各因素水平的改变对COD去除率的影响大于对脱色率的影响。因此,工艺优化条件以COD去除率指标为主要参考。

2.4.3 COD去除率各影响因素分析

以COD去除率为评价指标的正交试验极差分析结果如表4所示。

对R值进行比较可知:4个因素对COD去除率的影响主次顺序为电解时间>NaCl浓度>初始亚甲基蓝浓度>电流密度。对比 k_i 值发现,在考虑因素单独作用的条件下,当水平组合为 $A_4B_2C_1D_4$,即亚甲基蓝初始质量浓度为550 mg/L,NaCl质量浓度为20 g/L,电

表4 正交试验的极差分析结果

Table 4 Results of the range analysis of the orthogonal tests

考核指标	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	
COD 去除率	K_1	0.694 9	1.111 0	0.504 6	-2.33
	K_2	1.287 5	1.905 2	1.188 4	1.231 8
	K_3	1.681 1	0.879 1	0.944 3	2.446 4
	K_4	1.264 0	1.032 3	1.129 5	3.581 2
	k_1	0.173 7	0.277 7	0.126 2	-0.583 0
	k_2	0.321 9	0.476 3	0.297 1	0.308 0
	k_3	0.420 3	0.219 8	0.236 1	0.611 6
	k_4	0.316 0	0.258 1	0.282 4	0.895 3
	R	0.246 5	0.256 5	0.170 9	1.478 3

流密度为90 mA/cm²,电解时间为60 min时,COD去除率最高,说明其为提高COD去除率的最优处理工艺条件。

2.5 动力学分析

对最佳试验条件下的试验结果采用最小二乘法进行线性拟合,以 $\ln(\text{COD}_0/\text{COD}_t)$ 对时间(t)作图,得到 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极催化处理高氯亚甲基蓝的动力学方程: $\ln(\text{COD}_0/\text{COD}_t)=0.065\ 2t-1.474\ 7$,其相关系数 $R^2=0.935\ 0$,表明该处理过程近似符合一级动力学。

3 结论

(1)采用SEM、XRD和循环伏安曲线对纯碳纤维布电极、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极进行表征,结果表明, $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极上存在密集粗糙的 MnO_2 和 RuO_2 纳米晶体,相比纯碳纤维布电极、 RuO_2/CFS 电极,其电容量更大、电氧化性能更好。

(2)在相同的电解条件下,对比研究了纯碳纤维布电极、 RuO_2/CFS 电极和 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极对亚甲基蓝的电化学降解效果。结果表明, MnO_2 和 RuO_2 的共同存在可促进亚甲基蓝的降解。采用 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极降解亚甲基蓝的最佳条件:亚甲基蓝初始质量浓度550 mg/L,电解质NaCl质量浓度20 g/L,电流密度90 mA/cm²,电解时间60 min。

(3)以 $\text{MnO}_2\text{-RuO}_2/\text{CFS}$ 复合电极为阳极电催化处理高氯亚甲基蓝的动力学方程 $\ln(\text{COD}_0/\text{COD}_t)=0.065\ 2t-1.474\ 7$,其相关系数 $R^2=0.935\ 0$,近似符合一级动力学方程。

参考文献

- [1] TREVIÑO-RESENDEZ J D J, MEDEL A, MEAS Y. Electrochemical technologies for treating petroleum industry wastewater[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 27: 100690.
- [2] 王立璇,马宏瑞,孟高飞,等. DSA电极催化氧化法处理制药废水的应用研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(7): 35-38.
WANG Lixuan, MA Hongrui, MENG Gaofei, et al. Study on the application of DSA electrode catalytic oxidation method in the treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(7): 35-38.
- [3] 刘峻峰,黄琳琳,李姗姗,等. 电催化氧化对制药废水二级出水的深度处理效能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6269-6274.
LIU Junfeng, HUANG Linlin, LI Shanshan, et al. Advanced treatment efficiency of electro catalytic oxidation for secondary effluent of pharmaceutical wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(11): 6269-6274.
- [4] 刘俊逸,黄青,李杰,等. 印染工业废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 1-6.
LIU Junyi, HUANG Qing, LI Jie, et al. Research progress of printing and dyeing wastewater treatment technology[J]. Water Treatment Technology, 2021, 47(3): 1-6.
- [5] 裴妹钊,朱琳,张梓萌,等. 二氧化钛膜电极电化学特性及其处理印染工业废水的效能研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3658-3665.
PEI shuzhao, ZHU Lin, ZHANG Zimeng, et al. Electrochemical characteristics of titanium oxide film electrode and its efficiency in treating printing and dyeing wastewater[J]. Journal of Environmental Science, 2020, 40(10): 3658-3665.
- [6] 于栋,罗庆,苏伟,等. 重金属废水电沉积处理技术研究及应用进展[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1938-1949.
YU Dong, LUO Qing, SU Wei, et al. A review on research and application of electrodeposition for heavy metal wastewater treatment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 1938-1949.
- [7] 邱敬贤,刘君,黄献,等. 电化学法处理电镀废水的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 17-21.
QIU Jingxian, LIU Jun, HUANG Xian, et al. Research progress of electrochemical treatment of electroplating wastewater[J]. Electroplating and Finishing, 2019, 41(10): 17-21.
- [8] 汪昕蕾,秦侠,袁少鹏,等. Ti/Ru/SnO₂+Sb₂O₃电极的制备及其对垃圾渗滤液的电催化氧化[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1865-1871.
WANG Xinlei, QIN Xia, YUAN Shaopeng, et al. Preparation of Ti/Ru/SnO₂+Sb₂O₃ electrode and its electrocatalytic oxidation of landfill leachate[J]. Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 1865-1871.
- [9] 张继卫,常海洲,伊涵. KOH/TiO₂-AC涂层电极制备及其电吸附除盐性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(6): 6001-6005.
ZHANG Jiwei, CHANG Haizhou, YI Han. Preparation of KOH/TiO₂-AC coating electrode and its electro adsorption desalination performance[J]. Functional Materials, 2021, 52(6): 6001-6005.
- [10] ZHAN Yinbo, BAI Jiaming, GUO Feiqiang. Facile synthesis of biomass-derived porous carbons incorporated with CuO nanoparticles as promising electrode materials for high-performance supercapacitor applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 161014.
- [11] MAHMOUD B A, MIRGHNI A A, OYEDOTUN K O, et al. Nanoplatelets ammonium nickel-cobalt phosphate graphene foam composite as novel electrode material for hybrid supercapacitors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160897.
- [12] MOHAMMADI N, POURREZA K, ADEH N B, et al. Defective mesoporous carbon/MnO₂ nanocomposite as an advanced electrode material for supercapacitor application[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160874.
- [13] FENG Li, LI Gang, ZHANG Sheng, et al. Decoration of carbon cloth by manganese oxides for flexible asymmetric supercapacitors[J]. Ceramics International, 2017, 43(11): 8321-8328.
- [14] ORISEKEH K, SINGH B, OLANREWAJU Y, et al. Processing of α -Fe₂O₃ nanoparticles on activated carbon cloth as binder-free electrode material for supercapacitor energy storage[J]. The Journal of Energy Storage, 2020, 33: 102042.
- [15] GUO Ruifeng, ZHAO Xiaojun, LI Xingyun, et al. Preparation and formation mechanism of graphene oxide supported hollow mesoporous Mg₂Si₃O₆(OH)₄ micro-nanospheres with highly efficient methylene blue dye removal from wastewater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 610: 125936.
- [16] 金环,王娟,姬云,等. Ta/Al-Fe₂O₃薄膜电极的制备及其光电催化降解亚甲基蓝性能[J]. 物理化学学报, 2015(5): 955-964.
JIN Huan, WANG Juan, JI Yun, et al. Synthesis of Ta/Al-Fe₂O₃ film electrode and its photoelectrocatalytic performance in methylene blue degradation[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2015(5): 955-964.
- [17] LIU Hongli, GAO Bo, YUAN Wenjin, et al. Modification of graphene aerogel with titania nanotubes for efficient methylene blue adsorption kinetics[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2021, 97: 271-280.
- [18] ZHANG Xufang, MA Bin. Orthogonal experiment design and analysis of compound activator[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 438/439: 404-407.

[作者简介] 马伟涛(1996—), 硕士研究生。电话: 15369300219, E-mail: 710695673@qq.com。通讯作者: 李再兴, 教授。电话: 13832111831, E-mail: li_zaixing@163.com。

[收稿日期] 2021-12-24(修改稿)