



改性钛基二氧化铅电极催化氧化降解水中四环素

张志军¹, 成 鹏², 谢智翔², 束蒋成²

(1. 常州大学怀德学院建筑与环境工程系, 江苏靖江 214500;

2. 常州大学环境科学与工程学院, 江苏常州 213164)

[摘要] 使用 NiO 做中间层, 并掺杂稀土元素(La)对 Ti/PbO₂ 电极进行改性, 制备了 Ti/NiO/PbO₂-La 电极。采用扫描电子显微镜、X 射线能谱仪和 X 光电子能谱对电极表面进行表征, 结果表明 Ti/NiO/PbO₂-La 电极表层形貌致密、规整, 具有较大的活性比表面积, 因此具有较 Ti/PbO₂ 电极更多的活性位点, 且 La 以 La₂O₃ 的状态被掺杂在 PbO₂ 中。通过循环伏安法(CV)、线性伏安法(LSV)和交流阻抗(EIS)一系列电化学分析, 证实以 NiO 修饰钛基、活性层掺杂 La 均可以改善电极的电化学性能, 且二者具有协同作用。将 Ti/NiO/PbO₂-La 电极用于对四环素(TC)的电催化氧化, 初步分析了溶液 pH、电流密度和 TC 初始浓度对电催化氧化反应的影响, 结果表明, Ti/NiO/PbO₂-La 电极对 TC 的电催化降解过程符合准一级动力学模型, 当溶液 pH 为 4.5, 电流密度为 20 mA/cm², TC 初始质量浓度为 10 mg/L 时, 反应 90 min 后, TC 去除率可高达 98.4%。

[关键词] 电化学沉积; 阳极; 电催化氧化; 准一级动力学模型

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0071-09

Catalytic oxidation degradation of tetracycline in water by modified titanium-based lead dioxide electrode

ZHANG Zhijun¹, CHENG Peng², XIE Zhixiang², SHU Jiangcheng²

(1. Department of Architecture and Environmental Engineering, Huaide College, Changzhou University, Jingjiang 214500, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Ti/NiO/PbO₂-La electrode was prepared by modifying Ti/PbO₂ electrode with NiO as interlayer and doped with rare-earth element(La). The surface of the electrode was characterized by scanning electron microscope, X-ray spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the surface morphology of the Ti/NiO/PbO₂-La electrode was compact and regular, with a large active specific surface area, so it had more active sites than the Ti/PbO₂ electrode, and La was doped in PbO₂ as the state of La₂O₃. Through a series of electrochemical analysis by cyclic voltammetry(CV), linear voltammetry (LSV) and AC impedance(EIS), it was confirmed that the electrochemical performance of the electrode could be improved by NiO modified titanium base and the active layer doped with La, which had synergistic effect. Ti/NiO/PbO₂-La electrode was used for the electro-catalytic oxidation of TC, and the effects of solution pH, current density and initial concentration of TC on the electro-catalytic oxidation reaction were preliminarily analyzed. The results showed that the electro-catalytic degradation of TC by Ti/NiO/PbO₂-La electrode was in accordance with the quasi-first-order kinetic model. Under the conditions of the solution pH 4.5, current density 20 mA/cm², initial mass concentration of TC 10 mg/L, and the reaction time 90 minutes, the removal rate of TC could reach 98.4%.

Key words: electrochemical deposition; anode; electrocatalytic oxidation; quasi-first-order dynamic model

抗生素作为一种能够抑制和杀灭细菌的药物,已经被广泛应用于医疗卫生和畜禽养殖等领域。近年来,因抗生素滥用导致的环境水体恶化引起了人们广泛关注。四环素(TC)是一种典型且常见的抗生素,为全球第二广泛使用的抗生素^[1-2],因其在人和动物体内不完全代谢^[3],残留的TC会随着排泄物流向大自然水体,对水生态系统和人类健康造成危害。TC具有分子结构复杂和难生物降解的特点,因此,开发一种能够高效、低成本且环保地去除水中TC的技术尤为重要。

目前,电催化氧化已被证实为降解此类有机污染物的一种实际且有效的途径。合适的阳极材料是将此技术应用到实际工程中的前提条件,它们不仅决定了电极反应的发生,还显著影响了反应动力学过程和阳极使用寿命。截至目前,诸多种类金属氧化物已被用于有机污染物的降解,例如 SnO_2 ^[4]、 MnO_2 ^[5]、 RuO_2 ^[6]和 PbO_2 ^[7]等。其中, PbO_2 不仅拥有优越的导电性能和电催化性能,而且价格低廉,是用于制备阳极材料的优选之一。然而, PbO_2 电极也存在一定的局限性,如使用频次较高的 $\beta\text{-PbO}_2$ 在钛基体表面附着力差、内应力高、易脱落,限制了其大规模应用。

为了克服 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的不足,考虑在其与Ti基底之间添加如 $\alpha\text{-PbO}_2$ ^[8]、 TiO_2 ^[9]、 ZnO ^[10]和 SnO_2 ^[11-12]等其他金属氧化物作衬底,以此在提高两者结合度的同时增加 PbO_2 的负载量,降低 $\beta\text{-PbO}_2$ 的剥落速率。研究证明,与传统的Ti/ PbO_2 相比,在引入中间层后,复合电极的覆盖密度和结合强度明显提升^[7]。相比 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 TiO_2 等金属氧化物,NiO具有较高导电性和较大的比表面积,且成本较低,因此在提升电极稳定性方面受到了广泛关注^[13]。此外,研究者们还发现掺杂镧(La)^[14]、铈(Ce)^[15]、钕(Nd)^[16]等稀土元素可以增强电极的电催化活性。Hao DONG等^[17]制备了Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2\text{-La}$ 阳极,其不仅具有优越的电化学性能,而且对氯霉素(CAP)的降解具有显著成效。机理分析表明,La有着独特的4f电子轨道结构、较低的电负性、较高的氧传导性和较大的离子半径^[18],使得其在提升材料的电催化性能上遥遥领先,且能够提高 PbO_2 活性层的稳定性和致密性,因

此对有机废水的降解效果显著。

基于以上,本研究拟在使用NiO做中间层改进 PbO_2 电极的同时进行电极的稀土元素(La)掺杂,探讨改性后 PbO_2 电极的电化学性能及催化降解水中TC的效果,为制备导电性优良、稳定性更高的钛基铅系电极提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铅、无水乙醇、氢氧化钠、草酸,购自国药集团化学试剂有限公司;硼酸、六水合硫酸镍、六水合氯化镍、氟化钠、四环素、六水合硝酸镧、叔丁醇,购自上海麦克林生化科技有限公司。以上化学药品除四环素为化学纯外均为分析纯。

1.2 电极的制备

将高纯钛片分别用400#、600#、1000#砂纸依次打磨以去除表面油污及氧化层,同时使其具有良好的导电性能,之后将其置于煮沸的10%氢氧化钠溶液中浸泡1 h,再置于10%草酸溶液中微沸条件下蚀刻2 h,取出并用去离子水冲洗干净,得到预处理后的钛片。

采用电化学沉积法制备氧化镍中间层。在三电极体系中,以预处理后的钛片作工作电极,铂丝作对电极,饱和甘汞电极作参比电极,通过计时电位法,在钛片表面沉积Ni纳米粒子来对其进行修饰。计时电位法的具体参数为:阴极电流 -80 mA/cm^2 , 8 ms;阳极电流 $+80\text{ mA/cm}^2$, 8 ms;上下电位保持时间各1 500 s。电解液的配制方法为:将15 g $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.25 g $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和1.85 g 硼酸溶解在50 mL去离子水中,磁力搅拌15 min,控制温度在40 °C,以确保溶质完全溶解,且电沉积效果良好。最后,将沉积好的电极片放入马弗炉中于450 °C条件下热氧化90 min,得到Ti/NiO电极。

称取8.275 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、1.0825 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.042 g NaF溶解在50 mL去离子水中,磁力搅拌15 min,控制温度在60 °C,搅拌过程中加入0.2 mL HNO_3 ,即完成电解液的制备。在三电极体系中,以Ti/NiO作工作电极,铂丝作对电极,饱和甘汞电极作参比电极,控制电流为150 mA,维持时间2 700 s,进行活性层的制备,制备完毕后将制得的电极标记为

Ti/NiO/PbO₂-La 电极。

此外,参照上述制备过程,在不制备中间层、不添加 La(NO₃)₃ 的条件下制备了 Ti/PbO₂ 电极,在不制备中间层、添加 La(NO₃)₃ 的条件下制备了 Ti/PbO₂-La 电极,在制备中间层、不添加 La(NO₃)₃ 的条件下制备了 Ti/NiO/PbO₂ 电极,用于参照实验。

1.3 分析方法

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT100, Japan)对制备样品的表面形貌进行表征和分析;使用X射线能谱仪测定电极表面活性层的元素组成和形态特征;使用X射线光电子能谱仪对所制备出的电极表面进行能量分布测定和成分分析,设定 Al K α 射线为激发源($h\nu=1486.6$ eV),工作电压为 12 kV,灯丝电流为 6 mA。

采用电化学工作站(上海辰华, CHI660e)标准三电极体系对复合材料的电化学性能进行测试,电解液为 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,扫描速率均为 100 mV/s,循环伏安测试电压扫描范围为 0~1.8 V,线性伏安测试电压扫描范围为 1~1.8 V。工作电极为高纯度钛片,对电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极。为了解不同电极的使用寿命,以制备电极为阳极, Ti 片为阴极,在 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中进行加速寿命试验。

选用高效液相色谱仪来检测不同降解时间段 TC 浓度的变化,并记录相应数值。测试选用 Inert-Sustain AQ-C-18 色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m),柱温箱(CTO-20A)温度为 30 $^{\circ}$ C。流动相选用 0.01 mg/L 的 H₂C₂O₂(色谱纯)和 CH₃OH 的混合液,其质量比为 1:1,控制泵(LC-20AD)的流速为 0.6 mL/min,检测器(SPD-M20A)的检测波长为 355 nm,进样器(SiL-20A)的进样量控制为 20 μ L。

当电化学氧化速率远远大于 TC 分子扩散速率时, TC 分子在传质过程中即被 $\cdot$ OH 氧化,此时电化学反应符合准一级动力学规律,可用式(1)来表示^[13]。

$$k \times t = \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) \quad (1)$$

式中: k ——准一级动力学反应速率常数, min⁻¹;

C_0 ——TC 的初始质量浓度, mg/L;

C_t —— t 时刻溶液中 TC 的质量浓度, mg/L。

2 实验部分

2.1 Ti/NiO/PbO₂-La 电极的表面形貌和结构

2.1.1 形貌分析

分别对所制备的 Ti/NiO、Ti/NiO/PbO₂、Ti/PbO₂、Ti/PbO₂-La、Ti/NiO/PbO₂-La 电极的表面形貌进行 SEM 表征,结果见图 1。

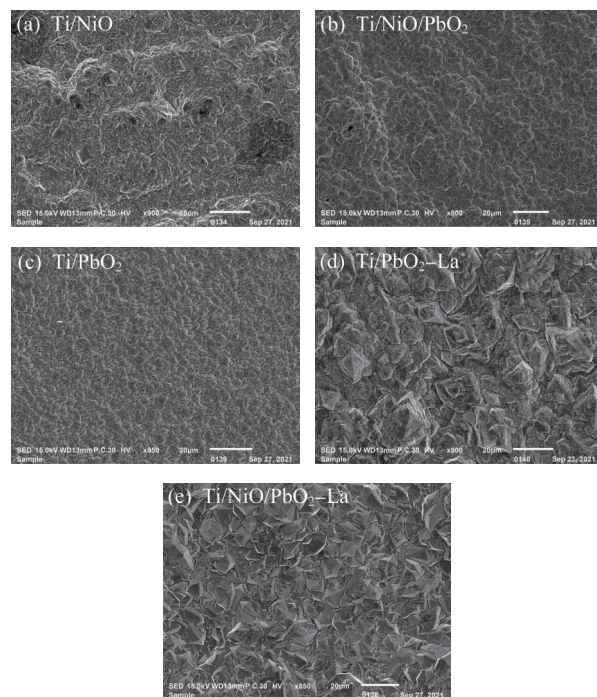


图 1 所制备电极的 SEM

Fig. 1 SEM images of prepared electrodes

图1(a)所示为经过 Ni 纳米粒子电化学沉积和高温氧化后的钛基表面,可以观察到 NiO 在钛基表面呈现出花状、凹凸不平的形貌,这种杂乱、粗糙的表面在提升 PbO₂附着力的同时,可以更好地提升 PbO₂在其表面的负载量。图 1(b)、1(c)是 Ti/NiO/PbO₂ 和 Ti/PbO₂ 的 SEM 图像,可以看到两者表面都被 PbO₂ 覆盖,且在添加 NiO 中间层后, PbO₂ 活性层在维持住原本样貌的同时,也出现了些许凹凸不平的曲面,这一现象也证实了前处理有助于 PbO₂ 在基体表面的负载,由此初步得知添加 NiO 作中间层后可以有效改变 PbO₂ 沉积时的形貌。图 1(d)、1(e)则是 Ti/PbO₂-La 和 Ti/NiO/PbO₂-La 的 SEM 图像,同样证实了在有 NiO 的情况下,电极的表面更加规整且致密。相较于 Ti/NiO/PbO₂,在 La 掺杂条件下, Ti/NiO/PbO₂-La 电极表

面颗粒更加棱角分明,形貌变得更加复杂。因此,在有NiO作中间层和La掺杂活性层后,复杂的电极表面给自身提供了更多的活性位点,不仅能够增强电极表面的牢固程度,也能增强修饰后电极的电催化降解性能。

为进一步了解电化学沉积后Ti/NiO/PbO₂-La样品的元素组成,使用扫描电子显微镜自带的X射线能谱仪(EDS)对其进行检测,结果见图2、图3。

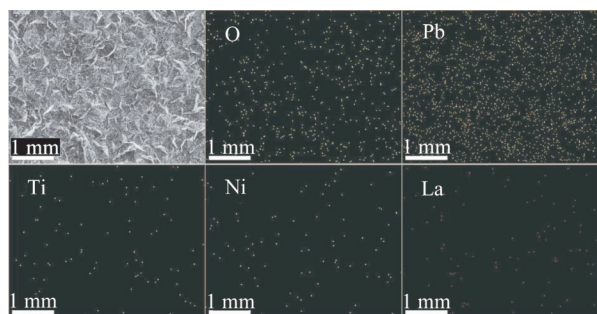


图2 电化学沉积后Ti/NiO/PbO₂-La的元素映射图

Fig. 2 Element mapping of Ti/NiO/PbO₂-La after electrochemical deposition

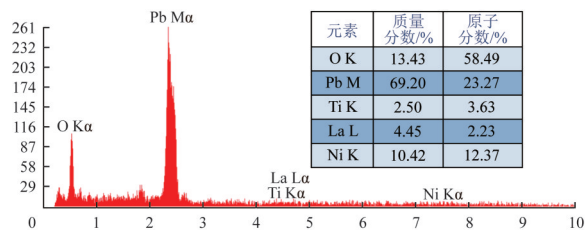


图3 电化学沉积后Ti/NiO/PbO₂-La的元素组成

Fig. 3 Elemental composition of Ti/NiO/PbO₂-La after electrochemical deposition

由图2可以看出,O、Pb、Ti、Ni、La等元素在电极表面均有显示。图3检测结果显示,样品主要由O、Pb、Ti、Ni、La等元素组成,O、Pb、Ti、Ni、La各原子分数分别为58.49%、23.27%、3.63%、12.37%、2.23%。Ti元素仅有3.63%的检出率,充分表明氧化镍中间层和PbO₂-La层较高的覆盖率,说明了电化学沉积效果良好。样品中La元素检出较少,这可能是由于PbO₂-La层电化学沉积时La(NO₃)₃的浓度较低。

2.1.2 XPS分析

采用XPS研究C、Pb、La、O的特征峰,分析Ti/NiO/PbO₂-La电极的表面化学状态和元素组成,结果见图4,其中,经修正后碳的结合能为284.80 eV。

图4(a)全谱显示了Pb 4f、O 1s和La 3d的XPS峰,确定了电极表面的元素组成和化合物状态。图4(b)

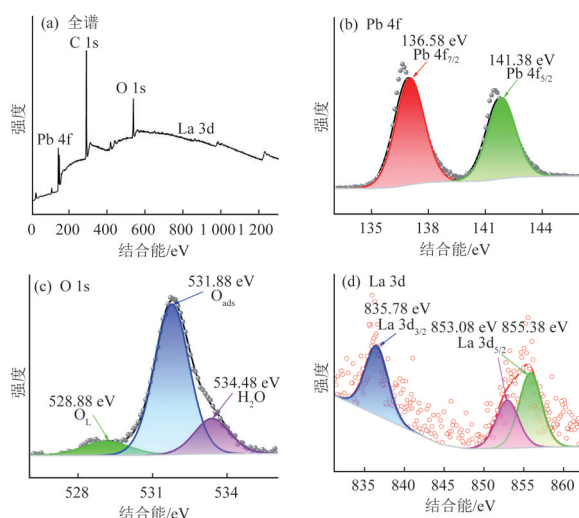


图4 Ti/NiO/PbO₂-La电极的XPS

Fig. 4 XPS spectra of Ti/NiO/PbO₂-La electrode

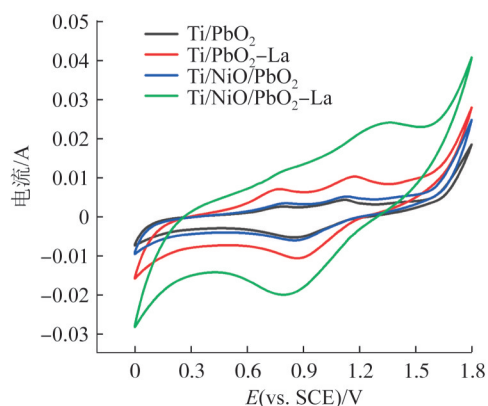
所示为Pb 4f谱图,位于136.58、141.38 eV的峰分别对应于Pb 4f_{7/2} (136.9 eV)和Pb 4f_{5/2} (141.7 eV)特征峰,偏移在可接受范围内,且两峰之间相差4.8 eV,结合文献[14]确定了Ti/NiO/PbO₂-La电极表面形成的主要是 β -PbO₂。图4(c)所示为O 1s谱图,其分别在529.8、531.4、534.0 eV 3处存在特征峰,较低值处的特征峰对应于强结合晶格氧(O_L),位于中间的峰(O_{ads})可能参与活性氧物种($\cdot$ OH)的生成^[15],而活性氧物种在TC氧化中起着关键作用,较高的结合能峰则归因于弱结合吸附氧(O_{ds})物种,主要包括羟基和水。图4(d)所示为La 3d的光谱图,在835.78、853.08、855.38 eV的结合能处可以观察到3个峰,归因于La 3d_{3/2}和La 3d_{5/2},证明了La是以La₂O₃的状态被掺杂在PbO₂中^[16]。

2.2 钛基二氧化铅电极的电化学性能

2.2.1 循环伏安曲线

实验测定了不同电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中,扫描速率为100 mV/s条件下的循环伏安曲线,结果见图5。

由图5可知,Ti/PbO₂、Ti/PbO₂-La、Ti/NiO/PbO₂电极均在扫描电压为0.6~0.9 V范围内出现了一个氧化峰,为水被分解为氧气的峰。此外,以饱和甘汞电极为参照,阳极峰和阴极峰分别位于1.35、0.8 V左右,此处即为PbO₂电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中Pb²⁺和Pb⁴⁺的氧化还原对。同时可以观察到电极的催化活性顺序

图5 不同电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中的循环伏安曲线Fig. 5 Cyclic voltammograms of different electrodes in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution

为 $\text{Ti/NiO/PbO}_2\text{-La} > \text{Ti/PbO}_2\text{-La} > \text{Ti/NiO/PbO}_2 > \text{Ti/PbO}_2$, 这说明 La 的掺杂对电极的电化学性能提升起到主导作用, 主要是因为 La 特殊的电子结构决定了其优良的电化学性能。La 具有 4f 轨道, 故其成键能力相对较弱, 一般不参与目标化合物的成键反应, 但是在特殊条件下, 4f 电子结构容易发生极化变形, 这导致晶格以间隙填充或置换的形式膨胀, 致使电荷不平衡, 形成新的局域能级。Ti/NiO/PbO₂-La 具有更高的峰电流和峰电位, 意味着其表面具有更高的电子转移速率, 从而证实了 NiO 中间层的引入和 La 元素的掺杂具有良好的协同作用, 大大提升了电极的电化学性能。

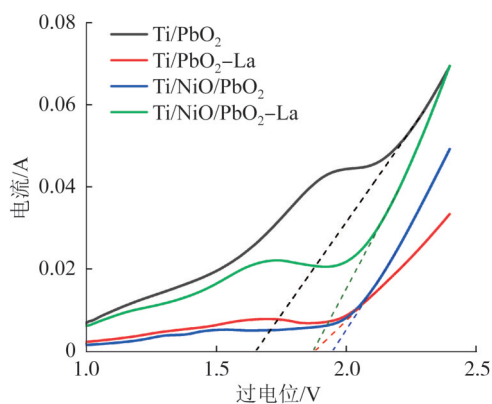
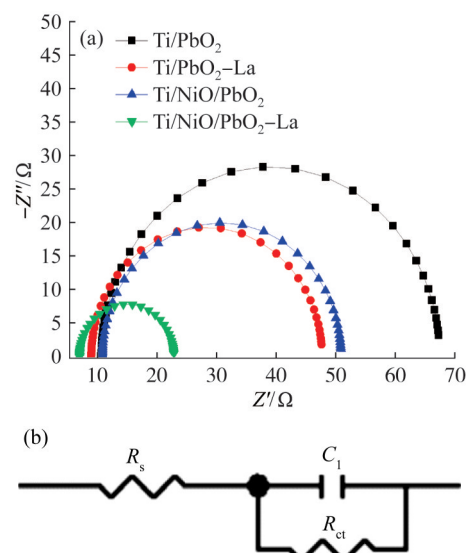
2.2.2 线性伏安曲线

通常认为在电化学反应过程中, 电极的析氧电位越高, 其对析氧副反应的抑制就越强。图 6 显示了不同电极的线性伏安 (LSV) 曲线, 可以看出相较于 Ti/PbO₂、Ti/PbO₂-La、Ti/NiO/PbO₂ 电极, Ti/NiO/PbO₂-La 电极析氧电位有明显的提升, 2 种修饰手段的结合具有显著成效。析氧电位的提高有利于电极产生 H₂O₂ 和 ·OH 等活性氧, 同时可以进一步抑制污染物催化降解过程中副反应的发生, 提高电流效率, 降低能耗, 从而提升 Ti/NiO/PbO₂-La 电极的电化学性能。

2.2.3 交流阻抗

交流阻抗曲线是评判电极是否具有良好电荷传导性的重要参数, 不同电极在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的交流阻抗曲线及其等效电路见图 7。

电极的电催化活性与 EIS 曲线的曲率半径有关, 较小的曲率半径对应更好的电催化活性。图 7(a) 显

图6 不同电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中的线性伏安曲线Fig. 6 Linear volt ampere curves of different electrodes in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution图7 不同电极在0.1 mol/L Na₂SO₄溶液中的交流阻抗曲线及等效电路Fig. 7 AC impedance curves and equivalent circuit of different electrodes in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution

示了不同电极的 Nyquist 图像, 可以明显看出相较于 Ti/PbO₂ 电极, NiO 中间层的添加或者 La 掺杂形成的电极曲率半径均有明显缩小。因此, 添加 NiO 中间层或者掺杂 La 都能够改善电极自身内阻。显然 Ti/NiO/PbO₂-La 电极相较其他电极具有最小的曲率半径, 这表明同时添加 NiO 中间层和掺杂 La 起到协同作用, 降低了电极的阻抗并且使其具有更强的电子转移能力。

图 7(b) 所示为在 Zview 2.0 软件中拟合出的等效电路图, 图中 R_s 表示溶液电阻, C_1 表示一种钛基复合涂层电容相关的恒相元件, R_{ct} 表示析氧反应时电

荷转移电阻。表1给出了等效电路图的电化学阻抗谱拟合参数,可以看出随着电极不同程度改性优化, C_1 相应变大,表明电极表面涂层的电催化活性位点增多;同时 R_{ct} 值相应变小,表明电极表面的电子转移速率加快。综上,再次证实了NiO中间层的添加和La的掺杂具有协同效应,能够提高电流效率以及电极的电催化活性。

表1 不同电极的电化学阻抗谱拟合参数

Table 1 Electrochemical impedance spectrum fitting parameters of different electrodes

电极	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Ti/PbO ₂	10.56	0.000 127 38	40.15
Ti/PbO ₂ -La	8.707	0.000 204 03	38.81
Ti/NiO/PbO ₂	10.39	0.000 164 47	56.89
Ti/NiO/PbO ₂ -La	6.731	0.000 341 10	15.85

2.3 电化学降解水中TC的影响因素研究

考虑到Ti/NiO/PbO₂-La电极的实际应用,本研究对制备电极电化学氧化降解TC的性能进行了考察,并通过考察溶液pH、电流密度、TC初始质量浓度对电化学氧化降解TC性能的影响来确定降解过程中的最佳反应条件。

2.3.1 溶液pH

溶液pH可以影响自由基的转化与生成,从而显著影响电化学降解效率,是电化学氧化过程中的重要影响因素^[17]。在电流密度为10 mA/cm²,溶液中TC初始质量浓度为60 mg/L条件下,以0.1 mol/L Na₂SO₄溶液为电解质,改变溶液初始pH,考察其对Ti/NiO/PbO₂-La电极电化学氧化降解TC性能的影响,并采用准一级动力学模型对各pH条件下的降解反应过程进行拟合,结果见图8。

由图8可知,TC在酸性条件下的降解效果明显优于在碱性条件下降解效果,这主要是因为酸性条件抑制·OH的分解和析氧反应,TC分子可在电极表面被直接氧化,而TC分子中的氨基会被加氢从而质子化,进一步提高了它与·OH的亲核反应^[18]。当溶液初始pH为4.5时,TC的降解率达到最高83.1%;当溶液pH为2.5时,TC的降解率略低于pH为4.5时的降解率。主要原因可能在于在强酸条件下,模拟废水对电极腐蚀性较大,对PbO₂活性层表面有些许侵蚀,影响了其电催化氧化性能。结合动力学曲线来

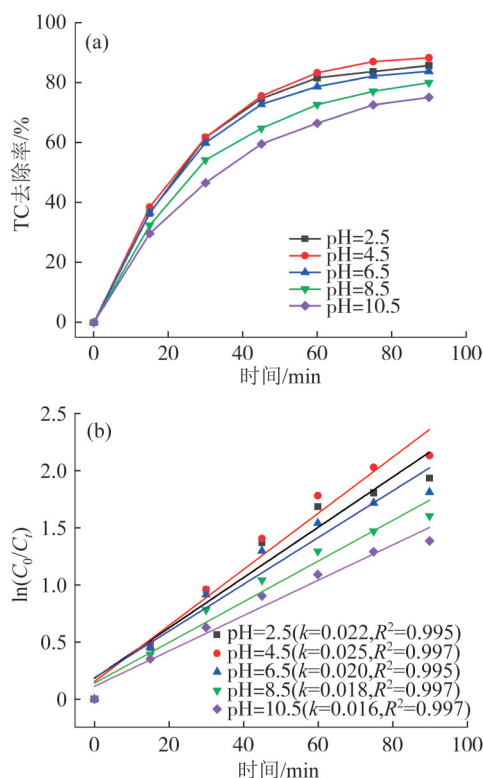


图8 溶液pH对TC降解的影响(a)及反应动力学拟合(b)

Fig. 8 Effect of pH of solution on TC degradation (a) and reaction kinetic fitting (b)

看,实验条件下的准一级反应动力学拟合曲线的相关系数均大于0.99,说明一定的酸碱度范围内,TC的电化学氧化主要受传质控制。因实验条件下,最佳pH=4.5,故而后续研究均采用pH=4.5作为实验条件。

2.3.2 电流密度

电流密度也影响电化学氧化效率,它与电子在极板和电解液中的转移速率成正比。在溶液初始pH为4.5,溶液中TC初始质量浓度为60 mg/L条件下,以0.1 mol/L Na₂SO₄溶液为电解质,改变电流密度,考察其对Ti/NiO/PbO₂-La电极电化学氧化降解TC性能的影响,并采用准一级动力学模型对各电流密度下的电化学氧化降解反应过程进行拟合,结果见图9。

如图9(a)和图9(b)所示,随着电流密度的增加,系统对TC的去除效率也相应增加,当电流密度从5 mA/cm²逐渐增加到20 mA/cm²时,TC降解速率常数 k 从0.016 min⁻¹升至0.030 min⁻¹,去除率从76.5%升到93.6%,TC的去除速率和最终去除率

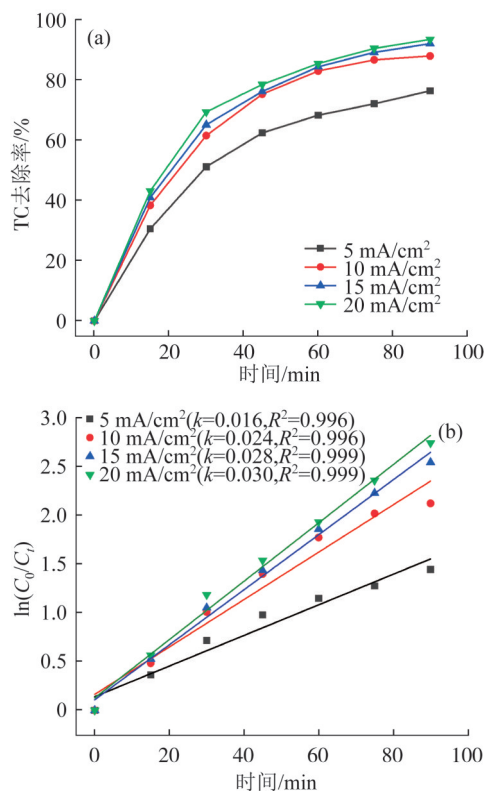


图9 电流密度对TC降解的影响(a)及反应动力学拟合(b)

Fig. 9 Effect of current densities on TC degradation (a) and reaction kinetic fitting (b)

提升,显然增加电流密度对Ti/NiO/PbO₂-La阳极电催化氧化TC有积极的影响,后续研究均采用电流密度20 mA/cm²作为实验条件。但是同时也可以看到,在电流密度从5 mA/cm²升至20 mA/cm²这一过程中,TC的去除速率增长变缓,原因可能是电流密度增大的同时,反应速率将受到TC向阳极的传质限制,因此,析氧副反应会增强,从而阻止了·OH的生成,此外阳极对目标污染物的吸附也逐渐趋向于饱和,导致电流效率降低。

2.3.3 TC初始质量浓度

现实生活中,制药废水和畜禽养殖废水中TC含量往往会很高,考虑到电极的实际应用,探讨TC初始浓度对降解的影响是必不可少的^[19]。控制溶液初始pH为4.5,电流密度为20 mA/cm²,电解质为0.1 mol/L Na₂SO₄,在10~100 mg/L范围内改变溶液中TC初始质量浓度进行实验,考查TC初始质量浓度对Ti/NiO/PbO₂-La电极电催化氧化降解TC性能的影响,并采用准一级动力学模型对不同TC初始质量浓度下的电催化氧化降解

数据进行拟合,结果见图10。

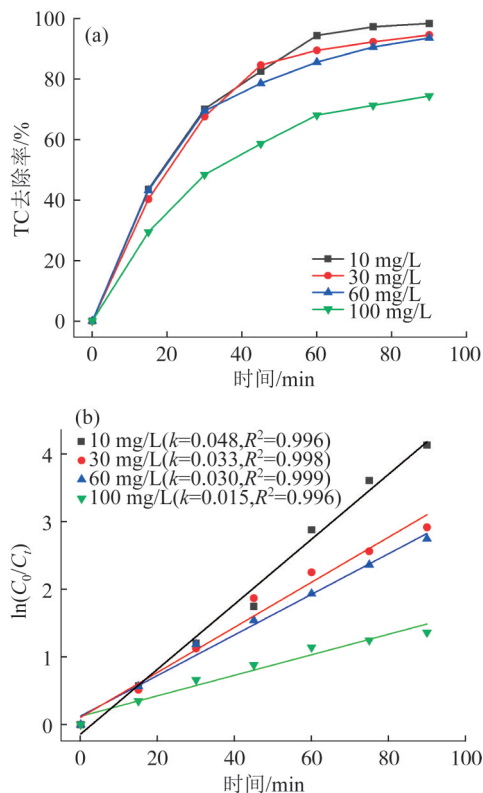


图10 TC初始质量浓度对TC降解的影响(a)及反应动力学拟合(b)

Fig. 10 Effect of initial mass concentrations of TC on TC degradation (a) and reaction kinetic fitting (b)

从图10(a)可以看出,随着TC初始质量浓度的提升,Ti/NiO/PbO₂-La电极对TC的去除率逐渐下降,对于10 mg/L的TC溶液,电极体系在90 min内对其去除率最高可达98.4%。结合图10(b)来看,与高浓度TC相比,低浓度TC下的电化学反应速率更快,整个降解过程也均符合准一级动力学模型,且TC初始质量浓度为10、30 mg/L时,其准一级动力学曲线近似, R^2 均大于0.99,反应速率常数分别为0.048、0.033 min⁻¹,因此得出实验条件下TC最佳初始质量浓度为10 mg/L。

2.4 稳定性分析

在溶液初始pH=4.5,电流密度为20 mA/cm²,电解质为0.1 mol/L Na₂SO₄,TC初始质量浓度为10 mg/L条件下,通过加速寿命试验和重复性实验评估各阳极的稳定性,结果见图11。

图11(a)显示了不同材质电极在高电流密度下的加速寿命试验结果。由图11(a)可知,电极电压

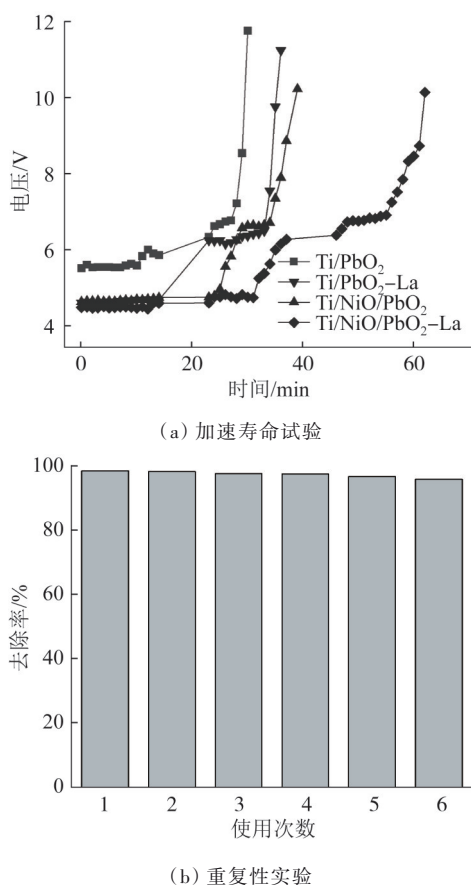


图 11 电极稳定性分析

Fig. 11 Electrode stability analysis

在前 20 h 内都处于较稳定状态,随着电解反应的持续进行,电极电压逐渐上升,在某一时间点会骤升到 10 V 以上,此时认定电极处于失活状态。图 11(a)中能够观察到 Ti/PbO₂ 电极使用寿命为 29 h, Ti/NiO/PbO₂ 电极为 39 h, Ti/PbO₂-La 电极为 35 h, Ti/NiO/PbO₂-La 电极为 62 h。由此可得, Ti/NiO/PbO₂-La 电极相较于其他电极具有更高的稳定性,对比 Ti/PbO₂ 电极寿命延长了 113%。主要原因可以认为是 NiO 中间层具备高导电性并具有能够增强 Ti 基表面粗糙程度的优点,让 PbO₂ 能够牢固附着于电极表面,且结合 La 掺杂后, PbO₂ 结晶度提高,增强了自身的稳定性。

图 11(b) 所示为 Ti/NiO/PbO₂-La 电极的重复性实验结果。由图 11(b) 可知, Ti/NiO/PbO₂-La 电极经过 6 次相同实验后,对 TC 的降解率依然能够维持 95% 以上。该实验进一步证实以 NiO 作中间层并掺杂 La 对电极进行改性后能够提高钛基二氧化铅电极的稳定性,也说明了 Ti/NiO/PbO₂-La 电极有较大

的潜在应用价值。

3 结论

(1) 电化学沉积法制备出的 Ti/NiO/PbO₂-La 电极表层形貌更加致密、规整,具有更大的活性比表面积、更强的氧化还原能力、较高的析氧过电位和较小的电荷转移电阻阻值。

(2) 当 TC 溶液初始 pH 为 4.5, 电流密度为 20 mA/cm², TC 初始质量浓度为 10 mg/L, 反应时间 90 min 时, Ti/NiO/PbO₂-La 电极对 TC 降解率高达 98.4%, 且反应过程符合准一级动力学模型。

(3) 通过电极加速寿命试验和重复实验验证了 Ti/NiO/PbO₂-La 阳极具有良好的稳定性, 具备较大的潜在应用价值。

参考文献

- [1] WANG Zhicheng, XU Mai, WANG Fengwu, et al. Preparation and characterization of a novel Ce doped PbO₂ electrode based on NiO modified Ti/TiO₂NTs substrate for the electrocatalytic degradation of phenol wastewater[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 247:535-547.
- [2] 张浩, 罗义, 周启星. 四环素类抗生素生态毒性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2):407-413.
ZHANG Hao, LUO Yi, ZHOU Qixing. Research advancement of ecotoxicity of tetracycline antibiotics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):407-413.
- [3] WANG Chen, WU Yilin, LU Jian, et al. Bioinspired synthesis of photocatalytic nanocomposite membranes based on synergy of Au-TiO₂ and polydopamine for degradation of tetracycline under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28):23687-23697.
- [4] 智丹, 王建兵, 周云惠, 等. 钛基锡铈阳极电化学氧化去除水中的四环素[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1):57-64.
ZHI Dan, WANG Jianbing, ZHOU Yunhui, et al. Electrochemical oxidation of tetracycline in aquatic environment by Ti/SnO₂-Sb anode[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(1):57-64.
- [5] 卢宇轩. MnO₂ 涂层改性及其在电化学氧化和吸附电极中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
LU Yuxuan. Modification of MnO₂ coating and its application in electrochemical oxidation and electrosorption of wastewater[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [6] 孙岩柏, 郝文亭, 王维大, 等. 钛基 La 掺杂 SnO₂-RuO₂ 电极的制备及其电化学氧化焦化废水[J]. *应用化工*, 2021, 50(1):126-129.

- SUN Yanbai, HAO Wenting, WANG Weida, et al. Preparation of Ti-based La-doped $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ electrode and electrochemical oxidation treatment of coking wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(1): 126-129.
- [7] 岳文清, 倪月, 孙则朋, 等. 改性钛基 PbO_2 电极对有机污染物的降解性能: 以甲基橙和 4-硝基苯酚为例[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 706-716.
- YUE Wenqing, NI Yue, SUN Zepeng, et al. Degradation of organic pollutants by modified titanium based PbO_2 electrode: Taking methyl orange and 4-nitrophenol as examples[J]. China Environmental Science, 2022, 42(2): 706-716.
- [8] CHEN Sheng, CHEN Buming, WANG Shichuan, et al. Ag doping to boost the electrochemical performance and corrosion resistance of $\text{Ti/Sn-Sb-RuO}_x/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrode in zinc electrowinning[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152551.
- [9] YANG Chao, SHANG Shanshan, LI Xiaoyan. Fabrication of sulfur-doped TiO_2 nanotube array as a conductive interlayer of PbO_2 anode for efficient electrochemical oxidation of organic pollutants [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118035.
- [10] GUI Lai, CHEN Zhen, CHEN Bangyao, et al. Preparation and characterization of $\text{ZnO/PEG-Co(II)-PbO}_2$ nanocomposite electrode and an investigation of the electrocatalytic degradation of phenol[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123018.
- [11] ANSARI A, NEMATOLLAHI D. Convergent paired electrocatalytic degradation of *p*-dinitrobenzene by $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}/\beta\text{-PbO}_2$ anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118226.
- [12] QIAN Xubin, PENG Kefu, XU Lei, et al. Electrochemical decomposition of PPCPs on hydrophobic $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/La-PbO}_2$ anodes: Relationship between surface hydrophobicity and decomposition performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132309.
- [13] 程士, 安芮, 穆熙, 等. 水中四环素污染现状及其处理方法研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(16): 44-47.
- CHENG Shi, AN Rui, MU Xi, et al. Research progress in the pollution situation and treatment methods for tetracycline in water[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(16): 44-47.
- [14] LIU Guangwei, BAI Runcai. Development of the acidic mining wastewater treatment technology[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 295/296/297/298: 1372-1375.
- [15] ZHANG Jian, JIANG Yuting, WANG Ziyi, et al. Preparation of Pd/PANI/ITO composite electrode and its degradation of tetracycline wastewater[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(47): 51400.
- [16] AMADELLI R, DE BATTISTI A, GIRENKO D V, et al. Electrochemical oxidation of trans-3, 4-dihydroxycinnamic acid at PbO_2 electrodes: Direct electrolysis and ozone mediated reactions compared[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46(2/3): 341-347.
- [17] DONG Hao, FU Yanli, WANG Pengqi, et al. Degradation of chloramphenicol by $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ anodes and alteration in bacterial community and antibiotics resistance genes[J]. Environmental Pollution, 2022, 301: 119031.
- [18] DONG Hao, HU Xuyang, ZHANG Yinghao, et al. Co/La modified Ti/PbO_2 anodes for chloramphenicol degradation: Catalytic performance and reaction mechanism[J]. Chemosphere, 2021, 285: 131568.
- [19] ALEX C, SHUKLA G, JOHN N S. Introduction of surface defects in NiO with effective removal of adsorbed catalyst poisons for improved electrochemical urea oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2021, 385: 138425.
- [20] XU Mai, WANG Zhicheng, WANG Fengwu, et al. Fabrication of cerium doped $\text{Ti/nanoTiO}_2/\text{PbO}_2$ electrode with improved electrocatalytic activity and its application in organic degradation [J]. Electrochimica Acta, 2016, 201: 240-250.
- [21] FU Xiaolu, HAN Yanhe, XU Han, et al. Electrochemical study of a novel high-efficiency PbO_2 anode based on a cerium-graphene oxide co-doping strategy: Electrodeposition mechanism, parameter optimization, and degradation pathways [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 422: 126890.
- [22] 聂祚仁, 左铁镭, 周美玲, 等. MoLa_2O_3 模拟阴极的高温 XPS/AES 研究 II. 激活过程中 La 的变化及对发射的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 342-346.
- NIE Zuoren, ZUO Tiejong, ZHOU Meiling, et al. High temperature XPS/AES investigation of MoLa_2O_3 model cathode II. Changes of La during activation processes and its effects on emission [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(4): 342-346.
- [23] 毕强, 薛娟琴, 于丽花, 等. 镧掺杂对 Ti/Sb-SnO_2 阳极电催化性能影响的研究[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(4): 465-472.
- BI Qiang, XUE Juanqin, YU Lihua, et al. Influences of lanthanum doping on characteristics of Ti/Sb-SnO_2 electrode [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(4): 465-472.
- [24] ZHANG Lei, SONG Xiaoyan, LIU Xueyan, et al. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 26-33.
- [25] SHAO Dan, LIANG Jidong, CUI Xiaomin, et al. Electrochemical oxidation of lignin by two typical electrodes: Ti/SbSnO_2 and Ti/PbO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 288-295.
- 【作者简介】 张志军(1973—), 博士, 教授. E-mail: zzzj@cczu.edu.cn.
通讯作者: 束蒋成, 硕士. E-mail: 987734670@qq.com.
【收稿日期】 2023-01-07(修改稿)