

# 电镀镍中间层对钛基二氧化铅阳极性能的影响

唐长斌, 郑超, 于丽花, 薛娟琴

(西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 通过阴极电镀在钛基表面制备出镍中间层, 随后在其上再进行阳极电沉积  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  涂层来制备 Ti/Ni/ $\text{PbO}_2$  电极, 并与无镍中间层的 Ti/ $\text{PbO}_2$  电极进行对比。通过微结构分析、1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的加速寿命试验、电化学性能测试和电催化苯酚模拟废水行为研究, 考察了电镀镍中间层对二氧化铅涂层电极的结构和性能的影响。结果表明, 电镀镍中间层的引入不仅使活性  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  涂层的晶粒细化, 增强了电极的催化活性, 而且有效地改善了电极表面的导电性, 降低了槽压, 使得电极表面电势均匀分布, 从而明显地延长了电极寿命, 降低了电催化氧化降解苯酚模拟废水的能耗。

**关键词:** 电镀镍中间层; 电极寿命; 电能耗; 电催化

**中图分类号:** TQ050.4; X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)01-0143-09

印染、农药和化工行业大量产出的含苯环等稳定结构、对人畜等生物体高毒性的有机污水, 采用常规的生化处理已被证实难以胜任<sup>[1-3]</sup>, 通过电化学氧化技术则具有操作简便、处理效率高、机组体积小、不消耗或很少消耗化学试剂环境相容性优等特点, 从而成为极具发展潜力的技术方法<sup>[3-7]</sup>。然而该技术在工业上得以应用推广却仍存在许多急需解决的问题, 特别是高性能阳极材料的开发与应用<sup>[7-9]</sup>。

作为电化学氧化处理有机污水用阳极材料, 良好的导电性、优异的电催化氧化性能(高效的羟基自由基生成和氧化反应能力)、适宜的经济性能是其选择的基本原则。尽管掺硼金刚石(BDD)<sup>[10]</sup>、二氧化锡<sup>[11]</sup>、二氧化锰<sup>[12]</sup>等电极均被大量的研究者所关注, 但钛基二氧化铅涂层电极因其优异的化学稳定性、高的耐腐蚀性、相对低的经济成本和较高的析氧电位(工艺参量调控范围大, 析氧副反应不易发生)等优势而成为最可能实用的选择<sup>[13,14]</sup>。然而, 尽管表层  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  导电性和耐腐蚀性较好, 但自身存在不可避免的电结晶应力, 因此, 钛基二氧化铅电极在实际应用中常暴露出诸如附着力低、易剥落, 在电氧化处理过程中寿命短, 耐久性差等缺陷亟待有效解决<sup>[15]</sup>。选择制备适宜的中间层改善电极性能是解决这一问题的一条有效的技术途径<sup>[16]</sup>。借用形稳阳极制备中的热解形成锡铈氧化物可实现导电、互溶结合良好的中间层, 被证实是可行的。此外, 梁镇海还尝试增加  $\text{MnO}_2$ <sup>[17]</sup>, 薛彩霞提出加入碳纤维<sup>[18]</sup>, 徐浩<sup>[14,19]</sup>开发引入  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  以进一步改

善中间层性能, 然而这类热解方法存在刷涂繁琐、工艺控制难及加热放出大量有机溶剂污染环境和危害操作者健康的弊端; 采用电沉积或热解方法制备贵金属中间层, 如  $\text{Au}$ <sup>[20]</sup>、 $\text{Ag}$ <sup>[21]</sup>、 $\text{Pt}$ <sup>[22]</sup>等来增加电极的耐蚀及导电性能被发现也有助于改善电极的性能, 但制备成本高难以工业化。为此, 基于能与钛基材良好结合, 且自身具有优异的导电和“氧障”(镍耐活性氧化)性能, 同时考虑阴极电沉积方便可控地制备, 故提出采用相对价廉的电镀镍层来作为在近中性有机污染废水氧化降解涂层阳极的中间层(连接钛基和活性氧化物的过渡层), 试验将考察这一技术途径的可行, 这将为高性能阳极电极材料的设计和制备提供有益的思路, 有助于生物难降解废水电化学氧化技术的实用化推广。

## 1 实验

将 1 mm 厚的 TA1 钛基材切割为所需的试样尺寸, 并进行预处理: 依次用 80#、240#、400#水砂纸机械打磨; 再放入用 15% (质量分数, 下同) 的氢氧化钠溶液中在 80 °C 下碱洗 1 h, 而后放入 10% 的草酸溶液中在微沸的条件下进行刻蚀 2 h 形成凹凸不平的麻面, 用水洗干燥后待用。

**Ti/ $\text{PbO}_2$  电极制备:** 以预处理好的钛板试样为阳极, 不锈钢板作为阴极, 置于添加了 50 mg/L 离子液体[Emim]BF<sub>4</sub> 的  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  混合氧化溶液<sup>[23]</sup>中, 在 50 °C 和 10 mA/cm<sup>2</sup> 恒流条件下阳极氧化沉积 60 min 后取出

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51278407); 榆林市科技计划项目(2015cxy-14-01)

作者简介: 唐长斌, 男, 1973 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82205124, E-mail: tcbtop@126.com

试样用蒸馏水冲洗干净, 冷风吹干。

Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极制备: 首先在处理好的钛基体上制备镍中间层 (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 160~200 g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 50~80 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20~35 g/L, NaCl 10 g/L, 18~40 °C, 电流密度为 0.5~1.2 A/dm<sup>2</sup>, 1 h 电镀), 然后以上述制备 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的相同方法在中间层表面制备活性层, 最终得到 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 涂层电极试样。

借助 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM)观察电极活性涂层的表面形貌及剖面结构; 利用 SH3-JB-1C(6 型)表面粗糙度测试仪进行表面粗糙度测试; 利用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪测定电极涂层的晶体结构, 扫描范围 20°~80°, Cu 靶; 采用 INCAx-sight 型能谱分析仪对电极表面进行元素分布分析; 采用 HDV-7C 晶体管恒电位仪对所制备的电极材料进行加速寿命测试, 其中测试电极为工作电极, 相同面积大小的钛板作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 测试的条件为: 电流密度为 1 A/cm<sup>2</sup>, 电解液为 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 温度控制不超过 50 °C, 每隔 1 h 记录工作电极的电位随测试时间的变化, 并以该电极电位的突然急剧上升作为电极失活的标志, 此时所对应的时间即为工作电极的加速寿命; 电极的电化学性能测试采用通常的三电极体系, 测试电极试样为工作电极, 铂电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 借助 PARSTAT4000 电化学工作站通过循环伏安 (扫描速率为 20 mV/s) 曲线法测定所制备电极在 0.25 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 支持电解质中的析氧电位; 通过交流阻抗谱 (频率范围 100 kHz~10 mHz, 10 mV 正弦波激励) 测定其析氧 (0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液) 反应过程的电化学行为特征, 测试温度为 25 °C。

采用电化学“三电极两回路”原理测试电极表面的电势分布<sup>[24]</sup>, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 同样以所制备的电极为阳极, 钛板作阴极, 尺寸均为 10 mm×10 mm×1 mm。电解液为饱和 KCl 溶液, 阴、阳极间距为 35 mm, 测试时参比电极由被测电极上端导电接触点往下端移动, 每个测试点间距 10 mm, 两极间输入电流密度为 5 mA/cm<sup>2</sup>, 测量阳极各点电势时, 采用循环 5 次测试取其均值的方法来分析涂层阳极表面的电势分布情况。

取初始浓度为 100 mg/L 的苯酚模拟废水 (其中含 0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 150 mL 于电解槽中, 以钛基涂层电极 (工作面积为 30 mm×35 mm) 为阳极, 相同面积的不锈钢板为阴极, 极板间距 20 mm, 利用 LPS3010 型恒压-恒流直流电源进行恒流电解, 电流密度控制为 10 mA/cm<sup>2</sup>, 氧化降解中通过恒温水浴控制温度(25±2) °C, 磁力搅拌器保持搅拌。在苯酚废水的降解过程中, 每

隔一定时间取样, 通过双光束紫外分光光度仪 TU-1901 (北京普析通用仪器有限责任公司) 采用 4-氨基安替比林分光光度法 (GB 7490-87) 对水样的苯酚浓度进行测定, 以考察苯酚浓度在降解过程中的变化。水样的化学需氧量 (COD) 测定则利用 COD 快速测定仪 (兰州连华环保科技有限公司) 进行测试。电解氧化过程的瞬时电流效率 (ICE) 及单位 COD 处理能耗 (EC) 计算公式为:

$$ICE = \frac{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}] \cdot FV}{8I\Delta t} \quad (1)$$

式中,  $t$  为电解时间 (s),  $(COD)_t$  和  $(COD)_{t+\Delta t}$  为该时间的 COD 值 (g/L),  $I$  为电流值 (A),  $F$  为法拉第常数。

$$EC = \frac{UIt}{[(COD)_0 - (COD)_t] \cdot V} \times 1000 \quad (2)$$

式中,  $U$  为电解期间槽电压均值 (V),  $I$  为电流值 (A),  $t$  为电解时间 (h),  $(COD)_0$  为废水初始 COD 值 (mg/L),  $(COD)_t$  为电解  $t$  时间后废水 COD 含量值 (mg/L),  $V$  为废水处理量 (L)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电镀镍中间层对 PbO<sub>2</sub> 电极结晶的影响

在铅盐溶液中通过阳极氧化沉积 PbO<sub>2</sub> 的过程遵循电化学成核、长大的生长历程, 多数研究者认为应该首先是 H<sub>2</sub>O 在待沉积电极表面形成 OHAqs (吸附态的羟基自由基), 然后是 Pb<sup>2+</sup> 与 OHAqs 结合, 经历一些中间转变, 最后形成 PbO<sub>2</sub> 电极沉积层<sup>[25]</sup>, 因而在不同的沉积底基上会造成 PbO<sub>2</sub> 电结晶过程的差异, 进而影响其微观结构及性能。图 1 所示的钛基板及其带有镍镀表面层试样分别氧化沉积 5 和 10 min 的沉积形貌, 直观地显示出电镀镍中间层的存在对 PbO<sub>2</sub> 沉积层电结晶成核的均匀性和易于性具有显著影响, 而且 PbO<sub>2</sub> 沉积层的生长往往是在已有晶核的表面聚集长大。不同基底对电结晶过程的影响, 主要相关于电结晶反应中决速分步骤的交换电流密度及相应过电位的差异, 从不同时刻电结晶形貌对比上可清晰地反映出电镀镍中间层表面对氧化沉积决速步具有相对较大的交换电流密度和较低的沉积过电位, 所以在外加恒流 (10 mA/cm<sup>2</sup>) 电能驱动下易于成核和长大。而且, 带有电镀镍中间层试样 PbO<sub>2</sub> 沉积中其槽压相比于直接在钛基板氧化的槽压略小 (起始槽压低 1 V 左右) 也证实了这一事实。而当钛基板上所沉积的 PbO<sub>2</sub> 层完全覆盖表面后, 槽压的差异消失, 可见底层的影响也就终止了。

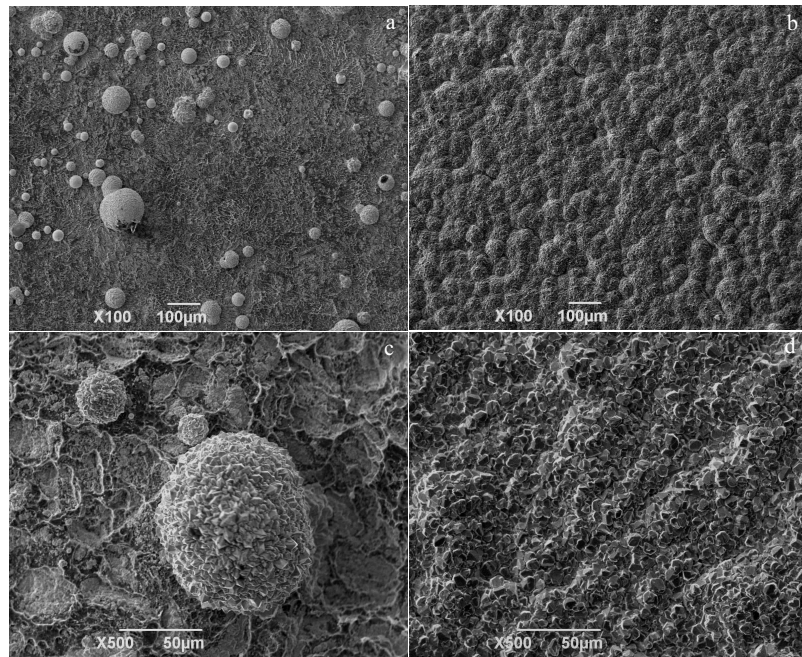


图 1 电镀镍中间层对  $\text{PbO}_2$  沉积层形貌的影响

Fig.1 Effect of nickel-plated inter-layer on the morphology of  $\text{PbO}_2$  deposit: (a) depositing for 5 min on titanium substrate, (b) depositing for 5 min on nickel-plated surface, (c) depositing for 10 min on titanium substrate, and (d) depositing for 10 min on nickel-plated surface

图 2 所示为钛基材表面直接沉积和带电镀镍中间层表面沉积所制备的  $\text{PbO}_2$  涂层电极的结构分析结果。从剖面结构中可以看出相同电流密度和相同沉积时间下所制备的  $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  层(图 b1)稍厚于  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  层(图 a1), 在所选定的参数下制备  $\text{PbO}_2$  层的沉积速率分别为  $28\sim 35$  和  $32\sim 36 \mu\text{m}/\text{h}$ , 表明 Ni 底层仅对初始  $\text{PbO}_2$  沉积覆盖表面具有促进作用; 而且从  $\text{PbO}_2$  剖面形貌上可以看出 Ni 底层上的  $\beta\text{-PbO}_2$  沉积层结晶应力导致的龟裂状裂纹相比于直接在 Ti 基材上沉积产生的裂纹密集曲折, 但贯穿整个沉积层直抵基底(Ni 层或钛基体)的裂纹数量一定程度上减小, 这将有助于抑制介质渗透引发底层溶解或阳极钝化而导电不良造成电极服役寿命的降低。从图 c1 所示的镍镀层截面看, 厚度  $10\sim 15 \mu\text{m}$  的电镀镍中间层结晶致密, 与钛基材结合良好。图 a2、b2 和 c2 分别是  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  电极及中间电镀镍层的表观形貌, 可以看出, 中间层电镀镍表面呈球状致密堆积形态, 颗粒大小均匀, 晶粒间无明显开裂缺陷, 这样的形态结构将能有效地阻止电化学氧化处理有机污染物过程中生成的新生态氧 $[\text{O}]$ 向基体侧扩散而使得钛基体氧化形成绝缘态的  $\text{TiO}_2$ ; 对比有无电镀镍中间层所制备的  $\text{PbO}_2$  表层的形貌, 不难看出均呈典型的棱锥形态, 宏观上观察到的  $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  电极表面结晶略显细腻, 而微观上则稍显晶粒相对细

小, 而二者的晶体完整及致密性相差不大。此外, 从有无电镀镍中间层所制备出的二氧化铅电极衍射图谱(图 2d)可以看出, 电沉积制备的二氧化铅层均是以四方晶系的  $\beta\text{-PbO}_2$  为主的物相, 其衍射峰表现出与  $\beta\text{-PbO}_2$  PDF 标准卡片(35-1222)所列的  $2\theta$  角分别为  $25.4^\circ$ ,  $49.1^\circ$ ,  $52.1^\circ$ ,  $58.8^\circ$ ,  $60.7^\circ$ ,  $62.3^\circ$ ,  $74.4^\circ$  相符, 但  $28.4^\circ$  和  $32.7^\circ$  上的衍射峰出现则说明其中仍含有少量的  $\alpha\text{-PbO}_2$ 。而且, 离子液体辅助电沉积制备的  $\beta\text{-PbO}_2$  呈现出明显的(110)择优取向特征<sup>[23]</sup>。其中添加电镀镍中间层所制备的  $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  电极在(110)晶面衍射峰强度更高且尖锐, 这说明该晶面上的二氧化铅的结晶度更好。图 2e 所示的中间层电镀镍 XRD 图谱分析结果表明镀层为立方结构的镍相。总之, 在制备  $\text{PbO}_2$  电极时, 添加电镀镍中间层虽不会改变其晶体结构, 但有利于初期二氧化铅晶粒在基底上的形核生长快速覆盖电极表面进而使增厚有效时间变长, 而且结晶相对细致。根据 Debye-Scherrer 公式计算有无电镀镍中间层的  $\text{PbO}_2$  沉积层的平均晶粒大小可知  $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  电极的平均粒径为  $28.3 \text{ nm}$ , 小于  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  电极  $33.8 \text{ nm}$  的平均粒径。并根据电极表面粗糙度的测试结果,  $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{PbO}_2$  电极表面粗糙度为  $2.2 \mu\text{m}$ , 而  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  电极表面粗糙度为  $2.7 \mu\text{m}$ , 由此也能说明镍中间层的引入可使得二氧化铅电催化活性层颗粒相对细腻。

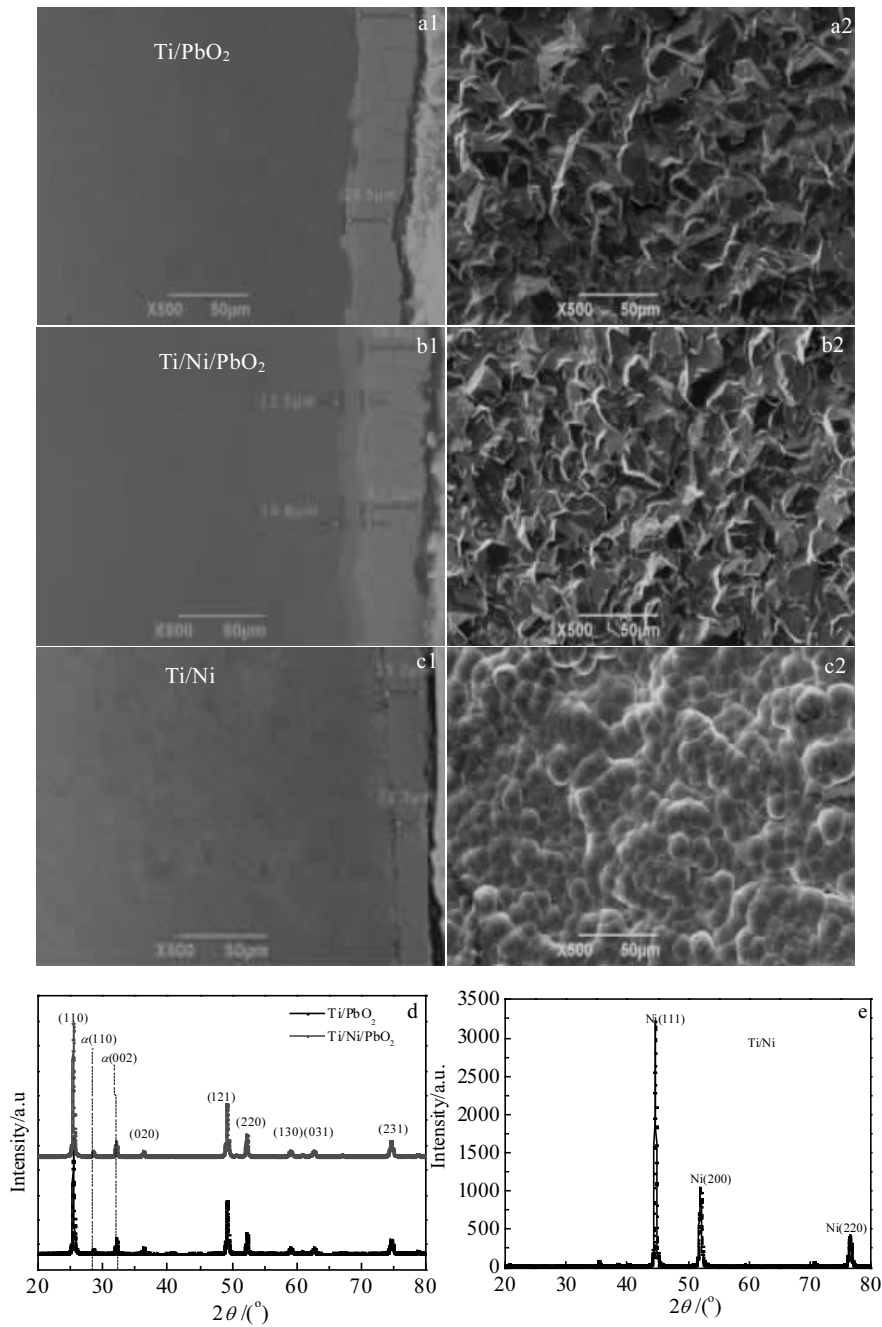


图 2 不同电极的结构分析

Fig.2 Structural analysis of different coated electrodes: cross-sectional (a1~c1) and surface (a2~c2) morphology of Ti/PbO<sub>2</sub> (a), Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> (b), and Ti/Ni (c) electrodes; XRD patterns of Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> electrodes (d) and Ti/Ni electrode (e)

### 2.2 电镀镍中间层对电极表面电势分布及稳定性的影响

图 3 所示为有无电镀镍中间层的二氧化铅电极表面电势的分布曲线。由图可知，Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的表面电势明显低于 Ti/PbO<sub>2</sub> 涂层电极表面电势，且表面电势分布均匀，说明电镀镍中间层的加入有效地改善了电极的导电性，不仅使得恒流状态下 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的表面电势降低约 5 V，并使得电极表面从电接触点到表面各处

的电势分布变得均匀（从 25 mV 降低到 3 mV），这与表面电流由低电阻率（镍的电阻率为 6.84 μΩ·cm，工业纯钛的电阻率为 60 μΩ·cm）的镍层传输降低了相应的传输电压降相关外，还应与表面所沉积微观结构有差异的 PbO<sub>2</sub> 电极上的极化过电位贡献有关。总之，电镀镍层引入作为中间层所制备的电极，槽压明显减小，这也有助于降低电化学氧化降解有机污染物的能耗。

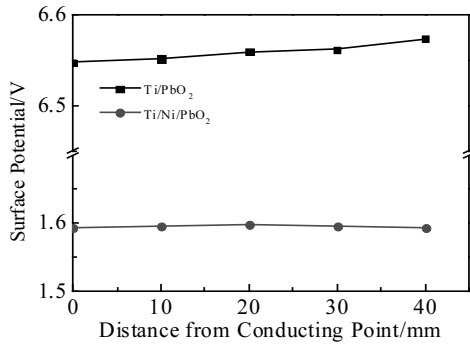


图 3 2 种电极材料的表面电势分布

Fig.3 Surface potential distribution curves of different coated electrodes

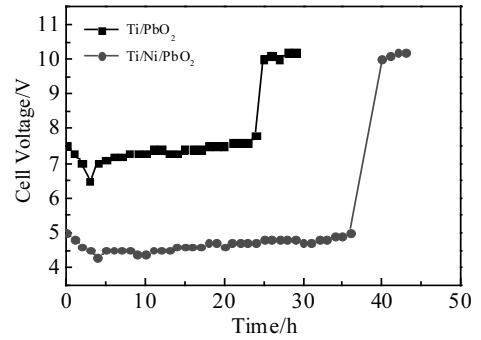


图 4 不同电极的强化寿命试验

Fig.4 Accelerated lifetime tests of different coated electrodes

图 4 所示为有无电镀镍中间层的二氧化铅电极所进行的加速寿命测试所得电压-时间曲线。从图上也能看出 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的析氧过程槽压明显低于 Ti/PbO<sub>2</sub> 的槽压（稳定区槽压降低约 2.5 V），同时，Ti/PbO<sub>2</sub> 电极在 26 h 以后槽电压急剧上升到 10 V，表明此时该电极已完全失活；而添加 Ni 层制备 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极在电解 40 h 后槽电压才发生急剧变化到达 10 V，相比而言，同等条件下 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极较 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极具有较高的稳定性。可见电镀镍层的引入使得 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极寿命有 54% 的延长。这应归功于：

- (1) 电镀镍中间层的引入使 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极表面 PbO<sub>2</sub> 活性层贯通性裂纹减少，裂纹扩展路径曲折（图 2 剖面形貌），加之，结晶致密的镍层也能起到阻挡作用从而较好地阻滞了电解溶液通过活性层向基体扩散，进而减少钛基体氧化成绝缘 TiO<sub>2</sub> 膜的生成<sup>[26]</sup>；
- (2) 电镀镍中间层的存在会阻挡通过活性层缝隙扩散进入的活性氧，起到“氧障”的作用<sup>[27]</sup>，也减弱了氧气对氧化物活性层的冲击效果，从而最终增加了电极的稳定性；
- (3) 电镀镍层不仅与基底钛具有良好的结合，而且能促进具有催化氧化特性的 PbO<sub>2</sub> 沉积层在其上沉积生长，两者结合牢固，这样实现了电极的整体性，避免了局部结合不良引发剥落失效发生。

图 5 所示为有无电镀镍中间层的二氧化铅电极在硫酸溶液中失效后的表面形貌对比。与图 2 中（a2 和 b2）所示的新制备电极表面形貌对比，Ti/PbO<sub>2</sub> 电极（图 5a）电极在硫酸中电解析氧反应导致结晶完整的 PbO<sub>2</sub> 颗粒出现了溶蚀和破碎，虽还可看出有最初颗粒的棱锥形形态，但多呈不规则的形状，表面粗糙度增加，如胶泥状；而 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极（图 5b）失效后的表面形貌与新制备电极及 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极失效形貌大不同，已经完全无法看出最初的棱锥状颗粒形态，而出现

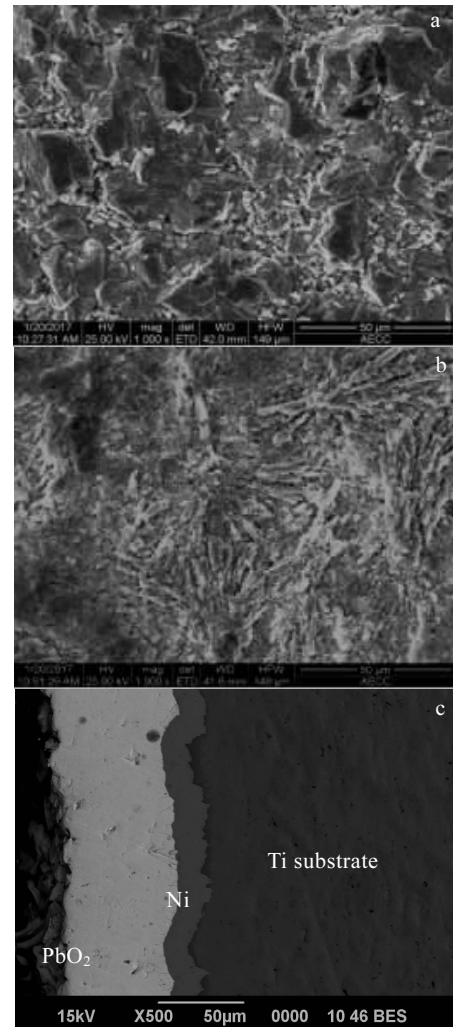


图 5 不同电极在硫酸中失效前的表面形貌及能谱分析

Fig.5 Surface morphologies (a, b) and energy spectrum analysis (c) of different electrodes after sulfuric acid failure: (a) Ti/PbO<sub>2</sub>, (b, c) Ti/Ni/PbO<sub>2</sub>

枝晶状形态，但显得相对致密、均匀。考虑电解过程中涂层电极的中间层可能会阳极溶解，为此对 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极失效后的表面形貌进行能谱分析，结果发现 PbO<sub>2</sub> 电极表面确实出现了中间层的镍元素，这应归因于 PbO<sub>2</sub> 涂层电极电沉积制备 β-PbO<sub>2</sub> 中存在结晶应力，使得涂层存在裂隙缺陷（图 2b1）导致其致密度不足以很好地抵御硫酸介质扩散与其下的电镀镍层接触，因此在阳极电解作用下会发生镍中间层溶解而向外扩散到电极表面，但从失效后的剖面形貌（图 5c）上可以看出作为中间镀镍层还是受表层 β-PbO<sub>2</sub> 一定程度上的屏障保护作用，在电极加速失效后，该中间层也仅有部分溶解，因此，中间层对电极稳定性依然起到了增强作用。然而从避免电镀镍中间层溶解考虑，是非常有必要再引入导电性好、致密性高于表层 β-PbO<sub>2</sub> 的阻挡层，这尚需进一步深入探讨。图 6 为 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极在电解前（图 6a）后（图 6b）的 O、Pb 和 Ni 元素的 EMPA 面分布图。从图中可知电沉积法制备的二氧化铅电极表面是由多个颗粒堆积，其间存在间隙，每个颗粒上 O 和 Pb 分布较均匀，总体上应为缺氧的 PbO<sub>2</sub> 化合；当电解失效后，表面上出现了较多均匀分布的 Ni 元素，同时 Pb 元素分布较电解前有所增加，这可能由于电极在电解后表层发生溶解及表面氧参与催化氧化或向内扩散而显得 Pb 相对含量有所增加。

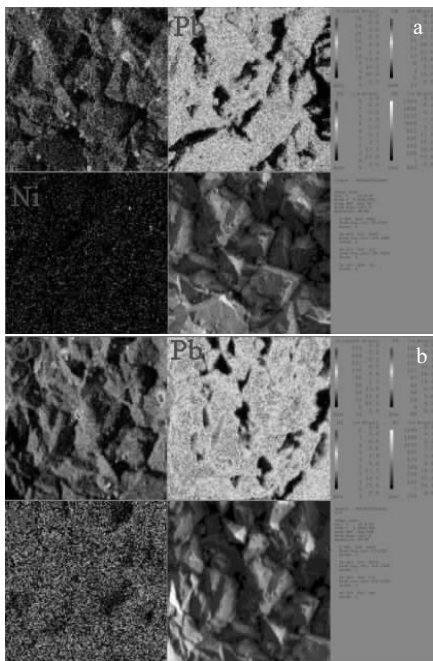


图 6 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电解前后涂层表面元素分布对比

Fig.6 Elements distribution on the Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> electrode before (a) and after (b) electrolysis

### 2.3 电镀镍中间层对电极电化学特性的影响

图 7 所示为有无电镀镍中间层的二氧化铅电极的循环伏安曲线。由图可知，Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极相比于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极呈现出高的氧化电流，说明该电极的电催化氧化能力较强；但从析氧电位来看，Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 的析氧电位为 1.55 V 略低于 Ti/PbO<sub>2</sub> 的析氧起始电位 1.6 V。图 8 所示为 2 种电极在电解硫酸体系中发生析氧反应（控制电极电位为 1.85 V）的交流阻抗谱 Nyquist 曲线。采用  $R_s(R_{ct}Q_{dl})(R_fQ_f)$  等效电路图进行拟合，其中等效电路中  $R_s$  代表参比电极与测试的二氧化铅电极间溶液电阻， $R_{ct}$  为法拉第电阻， $Q_{dl}$  为双电层电容， $R_f$  为金属表面因介质渗入所产生的电阻， $Q_f$  为膜电容。从 Nyquist 图可知，在 2 种不同溶液中，Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极所产生的容抗弧半径均大于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极所产生的容抗弧。表 1 为 2 种电极在硫酸溶液中交流阻抗图的拟合数据。从中可知，在硫酸溶液中 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极所拟合的  $R_{ct}$  值小于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极，表明其对析氧过程的反应阻力小，并且 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的双电层电容  $Q_{dl}$  大于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的双电层电容，证明镍层的引入增加了该电极的催化活性，同时 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的  $R_f$  元件值小于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极，可见添加镍层有效地降低电极的电阻使电极导电性改善。

### 2.4 电镀镍中间层对二氧化铅电极降解苯酚模拟废水活性的影响

利用有无电镀镍中间层的二氧化铅电极在电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 下对 100 mg/L 苯酚模拟废水进行电解，对比以考察电镀镍中间层对电极氧化降解苯酚污染物的电催化活性影响。由图 9 所示的苯酚（图 9a）和 COD（图 9b）的去除率随时间的变化曲线可以看出，2 种不同二氧化铅电极的苯酚去除率相差并不大，在 180 min 时都可以达到 95% 左右，但这 2 种电极的 COD 去除率却有明显差异，Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极在降解 180 min

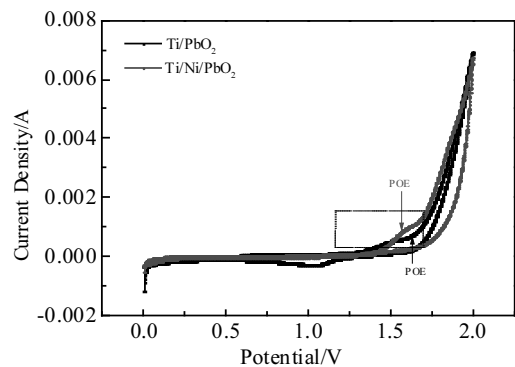


图 7 2 种电极的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of the both electrodes

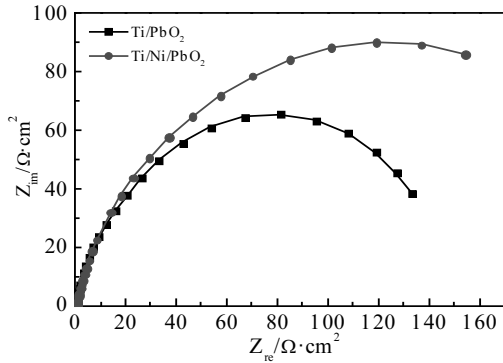


图 8 电极在硫酸中的交流阻抗 Nyquist 谱图

Fig.8 Nyquist plots of both electrodes

表 1 电极在硫酸中的交流阻抗拟合数据

Table 1 EIS fitted data of the electrodes in sulfuric acid solution

Electrode	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$	$n$	$R_f/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_f/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^n$
Ti/PbO <sub>2</sub>	0.72	16.21	0.0021	0.94	22.97	0.00081
Ti/Ni/PbO <sub>2</sub>	0.70	14.31	0.0042	0.88	18.65	0.00068

时的 COD 去除率达到 62%左右, 而 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极在降解了 180 min 时, COD 去除率只有 50%左右, 相差达 12%, 可见电镀镍中间的引入提高了电极的催化活性, 这是由于电镀镍中间层的引入使得活性层的微观结构发生变化, 使得表层二氧化铅晶粒变得细致、均匀, 这一结构也增加了电极表面的比表面积, 从而导致电极的催化活性增加。

图 10 所示为不同电极对苯酚电化学氧化降解的电流效率。从图中可知, Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的降解苯酚的电流效率明显高于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的电流效率, 表明添加镍中间层制备的电极可以降低电催化氧化有机物的能耗。同时, 根据公式 (1) 计算可知在相同时间内采用不同种电极对模拟苯酚废水进行电氧化时, Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的单位 COD 处理能耗为 156.7 kW·h/kg, 较之 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的单位 COD 处理能耗 204.6 kW·h/kg, 降低了近 50 kW·h/kg。因为 Ni 中间层的加入增加了电极的导电性, 明显降低了电解期间的槽电压, Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极在电解稳定期间槽电压维持在 4~5 V 之间, 明显低于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极在电解稳定期间槽电压维持在 6~7 V 间。可见由于镍中间层的加入, 一方面增加了电极的导电性, 另一方面同时细化活性层的晶粒, 从而增加了电极的比表面积, 提高了电极的催化活性, 达到提高电极的电流使用效率及降低电解能耗的作用。

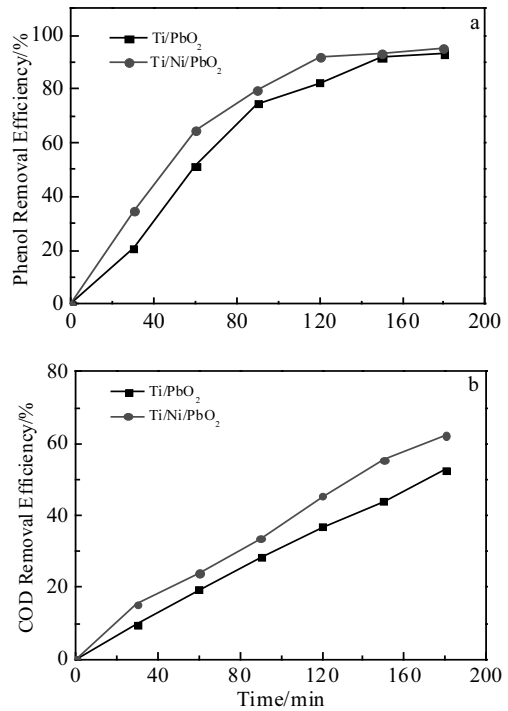


图 9 电极对苯酚和 COD 的去除率随时间变化曲线

Fig.9 Removal rates of phenol (a) and COD (b) of the both electrodes over time during the electrochemical oxidation

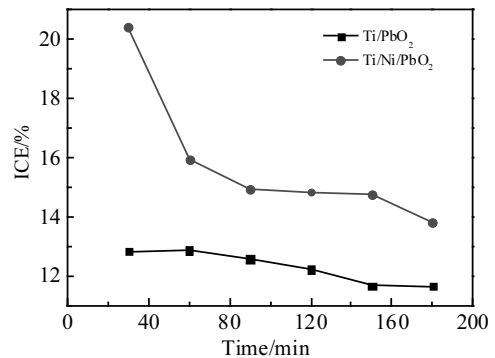


图 10 电极对苯酚电化学氧化降解效率(ICE)随时间变化曲线  
Fig.10 Instantaneous current efficiency (ICE) during bulk electrolysis of phenol by different electrodes

图 11 为 2 种电极降解苯酚模拟废水时不同时刻的苯酚浓度进行动力学拟合图 (相应的拟合数据见表 2), 可得模拟废水的降解符合假一级动力学模型, 其中 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 在降解苯酚模拟废水时其动力学拟合斜率比 Ti/PbO<sub>2</sub> 更大, 说明该电极降解苯酚模拟废水的速率更大, 即镍中间层的加入增大了电极降解速率。

表 2 不同电极降解苯酚的动力学分析

Table 2 Kinetic analysis of degradation of phenol by different electrodes

Electrodes	Fitted equation	$k/\text{min}^{-1}$	$R^2$
Ti/PbO <sub>2</sub>	$Y=0.01693x-0.40716$	0.01693	0.9842
Ti/Ni/PbO <sub>2</sub>	$Y=0.01762x-0.16609$	0.01762	0.987

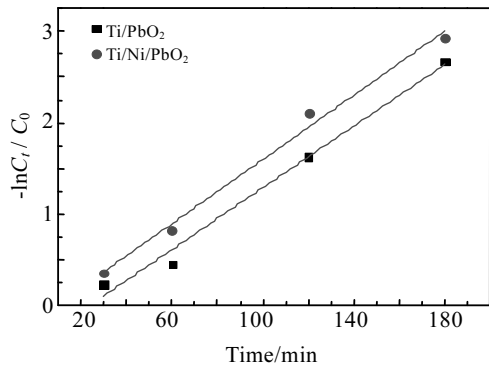


图 11 不同电极降解苯酚动力学曲线

Fig.11 Kinetic curves of degradation of phenol by different electrodes

### 3 结 论

1) 引入电镀镍中间层, 通过阳极电沉积技术可制备出结晶良好、表面致密平整的 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 阳极材料。在 Ni 中间层上制备表层 β-PbO<sub>2</sub> 时, 电镀镍层的存在有利于初期二氧化铅形核生长, 能实现快速覆盖电极表面进而使增厚生长有效时间变长, 结晶相对细致。

2) 添加电镀镍中间层制备的 Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 电极的稳定性相比于 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极明显提高, 在 1 mol/L 硫酸溶液中的加速 (1 A/cm<sup>2</sup>) 实验寿命较 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极延长了 54%。在阳极电解作用下镍中间层虽会发生溶解而向外扩散到电极表面, 但镍中间层仅为部分溶解, 这一定程度上得益于 β-PbO<sub>2</sub> 的屏障保护作用。

3) 添加电镀镍中间层能够增加涂层电极的导电性, 减小槽压, 电极表面电势分布更均匀, 从而提高电流利用效率, 显著降低能耗。而且, Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> 阳极电催化活性较 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极稍有增强。

#### 参考文献 References

[1] Petrick A Soares, Renata Souza, Juan Soler *et al.* *Separation and Purification Technology*[J], 2016, 172: 450  
 [2] Liang Xin(梁新), Xu Mingqiang(徐敏强), Li Weiran(李伟然) *et al.* *Environmental Science & Technology*(环境科学与技术)[J], 2009, 32(7): 163

[3] Benisek M, Marcano G, Betzler C *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2015, 754(2): 46  
 [4] Moreira F C, Rui A R B, Brillas E *et al.* *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2016, 202: 217  
 [5] Aquino J M, Rocha-Filho R C, Ruotolo L A M *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 251: 138  
 [6] Dai Qizhou(戴启洲), Zhou Minghua(周明华), Lei Lecheng(雷乐成) *et al.* *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2007, 52(9): 1088  
 [7] Wu W, Huang Z H, Lim T. *Journal of Environmental Chemical Engineering*[J], 2016, 4(3): 2807  
 [8] Sáez C, Cañizares P, Llanos J *et al.* *Electrocatalysis*[J], 2013, 4(4): 252  
 [9] Sheng Yi(盛怡), Li Guangming(李光明), Hu Huikang(胡惠康) *et al.* *Industrial Water Treatment(工业水处理)*[J], 2006, 26(3): 4  
 [10] Migliorini F L, Steter J R, Rocha R S *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2015, 65: 5  
 [11] You Hong(尤宏), Chui Yuhong(崔玉虹), Feng Yujie(冯玉杰) *et al.* *Materials Science and Technology(材料科学与工程)*[J], 2004, 12(3): 230  
 [12] Shi Yanhua, Hui Min, Sun Dongbai *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2007, 23(10): 1553  
 [13] Hong Yi, Yong Chen, Yao hui *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2013, 689: 193  
 [14] Li Xiaoliang, Hao Xu, Wei Yan *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2016, 775: 43  
 [15] Zhang Tieming(张铁明), Wang Xunhua(王勋华), Zhao Fengming(赵峰鸣) *et al.* *CIESC Journal(化工学报)*[J], 2008, 59(S1): 64  
 [16] Yang Xiaoyong(杨小勇), Si Yunshen(司云森), Zu Peixian(竺培显) *et al.* *Materials Review(材料导报)*[J], 2013, 27(21): 31  
 [17] Liang Zhenghai(梁镇海), Sun Yanping(孙彦平). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2001, 16(1): 183  
 [18] Xue Caixia(薛彩霞), Liang Zhenghai(梁镇海). *Journal of Taiyuan University of Technology(太原理工大学学报)*[J], 2007, 38(5): 431  
 [19] Xu Hao(徐浩), Wei Yan(延卫), Chang Le(常乐). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(3): 90  
 [20] Comminellis Ch, Plattner E. *Journal of Applied Electrochemistry* [J], 1982(12): 399  
 [21] Zhang Zhaoxian(张招贤). *Titanium Electrode Engineering (钛电极工学)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 206



- [22] Tao Zichuan(陶自春), Pan Jianyue(潘建跃), Luo Qifu(罗启富). *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2004, 22(2): 240
- [23] Yu Lihua(于丽花), Xue Juanqin(薛娟琴), Jiang Men(蒋 滕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(8): 1932
- [24] Zhang Jin(张瑾). *Thesis for Master Degree*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014: 28
- [25] Ren Xiubin(任秀斌), Lu Haiyan(陆海彦), Niu Yanan(刘亚南) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2009, 67(9): 888
- [26] Yang Xiupei, Zou Ruyi, Huo Feng *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2009, 164(1): 367
- [27] Cheng Xinhua, Fan Lei, Yin Huayi *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 112(1): 54

## Effect of Electroplating Nickel Inter-layer on Performance of Ti-based Lead Dioxide Electrodes

Tang Changbin, Zheng Chao, Yu Lihua, Xue Juanqin

(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** A nickel intermediate layer was firstly electrodeposited on the titanium substrate by cathodic electroplating, and then the  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> coating was electrosynthesized by anodic oxidation. The Ti/Ni/PbO<sub>2</sub> was compared with the Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes without intermediate layer. The effects of plating nickel intermediate layer on the structure and performance of PbO<sub>2</sub>-coated electrodes were investigated by microstructure characterization, accelerated life test in 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, electrochemical performance and electro-oxidation behavior of simulated phenol wastewater. The results indicate that the introduction of nickel electroplating intermediate layer leads to the grain refinement of the surface active  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> coating, thus enhancing the catalytic performance of PbO<sub>2</sub>-coated electrodes. Furthermore, the Ni intermediate improves the conductivity of the electrode, significantly reduces cell voltage, and enhances potential uniform distribution of the electrode surface, thus extending the electrode lifetime and reducing the energy consumption of electrocatalytic oxidation of simulated phenol wastewater.

**Key words:** nickel intermediate layer; electrode life; energy consumption; electrocatalysis

---

Corresponding author: Tang Changbin, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82205124, E-mail: tcbtop@126.com