

# 铝掺杂改性钛基 $\text{PbO}_2$ 电极性能研究

唐长斌<sup>1</sup>, 李晨光<sup>1</sup>, 于丽花<sup>1</sup>, 薛娟琴<sup>1</sup>, 康轩齐<sup>2</sup>, 冯庆<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西安泰金工业电化学技术有限公司, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 采用阳极电沉积技术制备了金属铝掺杂改性的钛基  $\text{PbO}_2$  电极。通过表面粗糙度测量, 扫描电镜、X 射线衍射结构分析, 线性极化和交流阻抗谱电化学测试和加速寿命试验分析了铝掺杂对  $\text{PbO}_2$  涂层电极的物理化学特性的影响并考察了铝掺杂  $\text{PbO}_2$  电极对苯酚模拟废水的电催化氧化降解行为。结果表明,  $\text{Al}^{3+}$  添加可使得  $\text{PbO}_2$  电极涂层结晶细化、沉积均匀致密, 表面粗糙度明显降低, 结瘤缺陷改善; 铝掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  电极析氧电位升高, 电荷传递及催化性能提高, 但呈非单调变化, 其中添加 3 mmol/L  $\text{Al}^{3+}$  制备电极的析氧电位最高, 可达 2.09 V, 导电性优异, 电催化性能最佳, 电化学稳定性高, 其强化寿命可达 460 h, 比未掺杂电极寿命提高了 100 h。铝掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  电极对苯酚模拟废水具有良好的降解能力, 180 min 处理后苯酚去除率最高可达 94%, COD 去除率最大可达 73.6%。

**关键词:** 铝掺杂;  $\text{PbO}_2$  电极; 电化学氧化; 苯酚降解

**中图分类号:** TQ050.4; X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)06-1909-07

由于耐腐蚀性强、价格低廉、允许通过电流大、电催化性能良好等特性,  $\text{PbO}_2$  作为阳极电极材料已广泛被应用于铅酸电池、电冶金和有机废水电氧化处理等领域<sup>[1,2]</sup>。选择以钛材为基, 通过阳极电沉积简便、可控地制备钛基  $\text{PbO}_2$  电极是主流制备技术。然而, 在实际大尺寸钛基  $\text{PbO}_2$  阳极制备中却常暴露出极板边缘异常粗糙, 甚至结瘤等表观质量问题。而且, 钛基  $\text{PbO}_2$  电极相比于  $\text{SnO}_2$ <sup>[3]</sup>、掺硼金刚石<sup>[4]</sup>等其它能用于难降解有机废水进行电催化氧化处理的电极材料, 虽具有经济性和易于可控制备等优势, 但仍存在催化效率低、能耗大、寿命有限等不足, 故依然无法很好地满足其在环境工程上的高效、可靠应用, 无法充分显现出电化学高级氧化技术的潜力。

对  $\text{PbO}_2$  电极进行金属离子添加, 实现掺杂改性被证实是一种有效的优化催化活性和改进电极稳定性的技术途径。在选择金属离子种类时, 从最初的引入 IIIA (In、Ga、Tl) 和 VA (Bi、Sb) 金属原子, 使其生成偏离化学计量的氧化铅, 调控  $\text{PbO}_2$  的缺陷程度, 改变电极表面电子结构, 从而提高其电催化性能<sup>[5]</sup>; 到而后提出利用稀土金属 (Ce、Nb 等) 元素借助其特殊的 4f 电子层结构, 常显现出优异的催化性能, 掺杂后会对包括氧化铅在内的电极材料的电催化

性能得以增强<sup>[6]</sup>; 再到随后利用过渡金属 (Fe、Ni、Mn、Co、Ag、Cu) 原子结构中有空余的 d 轨道或未成对的 d 电子能与反应物形成吸附键可使掺杂电极的电催化活性及稳定性增强均已被实验事实所证实<sup>[7]</sup>。但是实际上因向槽液中添加的离子常有不同的特性, 如  $\text{Ni}^{2+}$  呈深绿色、 $\text{Co}^{2+}$  呈暗红色, 添加后往往引起沉积溶液颜色变化会造成视觉上一定程度干扰, 对生产操作不便; 而  $\text{Bi}^{3+}$  难溶于电沉积液中, 且掺杂 Bi 后常会引发阴极在制备中出现难以去除的白色附着物, 不利于阴极的重复使用;  $\text{Ce}^{3+}$  等一些稀土离子价格昂贵, 成本高。所以, 寻找适宜的添加离子进行掺杂以提高  $\text{PbO}_2$  电极综合性能依然是电极材料开发中被持续关注焦点。

IIIA 族铝离子 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 的水溶液无色, 且价廉易得。Chen<sup>[8]</sup> 的研究中已发现铝掺杂能明显提高  $\text{PbO}_2$  电极对氯霉素的氧化降解活性和电极应用可靠性, 但对铝掺杂引起电极综合性能如何影响电极物理化学特性尚缺乏系统研究。同时, 考虑通常添加金属离子掺杂改性也多数会使得电极表面颗粒细化<sup>[9-11]</sup>, 故掺杂可能也具有改善其表面质量的作用。实验结果确实表明,  $\text{Al}^{3+}$  添加对电沉积液颜色无干扰, 不存在阴极“结垢”现象, 还能显著改善大尺寸钛电极表面质量, 是一种适宜的

收稿日期: 2018-06-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51278407, 51408468); 榆林市科技计划 (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

供掺杂用金属离子。为此有必要系统地考察电沉积液中添加不同浓度  $\text{Al}^{3+}$  所制备的  $\text{PbO}_2$  电极的表面结构、电化学特性、对模拟苯酚废水催化氧化行为和加速寿命的影响规律和作用机制，这有助于为高性能  $\text{PbO}_2$  电极制备提供技术参考。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

将  $150\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的钛片进行机械打磨和草酸蚀刻预处理<sup>[12]</sup>。随后采用成熟的涂覆技术制备  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  中间层。表层  $\text{PbO}_2$  活性层的制备则采用电沉积法。基础电沉积液为  $0.5\text{ mol/L Pb(NO}_3)_2$ 、 $0.1\text{ mol/L Cu(NO}_3)_2$ 、 $0.05\text{ mol/L NaF}$ ，加入适量  $\text{HNO}_3$  调节溶液 pH 值至  $2.5\sim 3$ 。以不添加  $\text{Al}^{3+}$  在基础沉积液中制备出的电极（记作  $\text{PbO}_2$ ）作为对比，以不同浓度（1、2、3、4 mmol/L） $\text{Al(NO}_3)_3$  添加沉积所得到的二氧化铅电极（相应的电极记作 1 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>、2 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>、3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 和 4 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>）用以研究。电沉积制备时是以含有  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  中间层的钛材为阳极，相同尺寸的钛板为阴极，控制沉积温度为  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ，电流密度为  $30\text{ mA/cm}^2$ ，沉积 3 h。

### 1.2 电极结构表征与性能测试

结构表征：采用 JSM-6390 型扫描电子显微镜（SEM）对所制备的电极表面进行观察；采用 TR300 型粗糙度测量仪对所制备电极表面粗糙度进行测试，每个电极表面进行 4 次测试，结果取平均值；利用 PHI-5400 型 X 射线衍射仪（XRD）对所制备电极涂层物相组成及晶体结构进行确认，并根据 Debye-Scherrer 公式来计算电极表面  $\text{PbO}_2$  活性层的平均晶粒尺寸。

电催化氧化性能测试：取初始浓度为  $100\text{ mg/L}$  的苯酚模拟废水（其中含  $0.25\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ） $200\text{ mL}$  于电解槽中，以所制备的钛基  $\text{PbO}_2$  涂层电极（有效面积为  $12\text{ cm}^2$ ）为阳极，以相同面积的钛板为阴极，极板间距  $10\sim 20\text{ mm}$ ，利用 LPS3010 型恒压-恒流直流电源进行恒流（ $10\text{ mA/cm}^2$ ）电解。氧化降解中通过恒温水浴控制温度在  $25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ，磁力搅拌器搅拌强化传质。180 min 降解中，每 30 min 取样 1 次，进行苯酚和 COD 去除率测试。利用双光束紫外分光光度计 TU-1901（北京普析通用仪器有限责任公司）用 4-氨基安替比林分光光度法（GB 7490-87）来测定水样的苯酚浓度。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。电氧化降解苯酚和 COD 去除率计算公式为：

$$\eta_{\text{PEL}} = \frac{\text{PEL}_0 - \text{PEL}_t}{\text{PEL}_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_{\text{COD}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中： $\text{PEL}_0$  和  $\text{PEL}_t$  分别为初始和降解  $t$  时间时的苯酚浓度，单位  $\text{mg/L}$ ； $\text{COD}_0$  和  $\text{COD}_t$  为初始和降解  $t$  时间时的 COD 浓度，单位  $\text{mg/L}$ 。

并采用 PARSTAT-4000A 型电化学工作站对所制备电极进行线性扫描和阻抗谱（EIS）测试。以不同浓度  $\text{Al}^{3+}$  添加所制备的  $\text{PbO}_2$  电极为工作电极（绝缘成单面  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ），铂片为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，室温（ $25\text{ }^\circ\text{C}$ ）下测试。线性扫描在  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中测试，扫描速率设定为  $20\text{ mV/s}$ 。对电极析氧过程进行交流阻抗谱测试，以正弦波扰动，最大振幅为  $5\text{ mV}$ ，频率范围  $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$ ，测试电位为  $1.95\text{ V}$ ，测试溶液为  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  介质。

强化寿命测试：采用两电极体系，被测电极（ $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ）为阳极，采用钛板（ $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ）为阴极，在  $1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  电解质中，选取  $20\text{ 000 A/m}^2$  恒定电流密度进行测试，跟踪槽压随时间的变化，以槽压突然急剧升高认定为电极失活时刻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Al}^{3+}$ 添加对制备的 $\text{PbO}_2$ 涂层电极结构的影响

图 1a 所示的未添加  $\text{Al}^{3+}$  基础溶液中阳极沉积所制备的电极结晶致密，表面整体上呈暗黑色，但 3 h 长时间沉积得到的电极表面粗糙度大，其边缘部分（图中虚线框）存在明显的“结瘤”现象（涂层表面局部凸出，明显大于周围），这应该与电沉积中传质粒子在“重力场”作用和边缘电场效应共同影响下而造成生长不均匀有关。但当添加  $\text{Al}^{3+}$  到沉积溶液中后则明显增强了“均镀”性，图 1a<sub>2</sub> 所示的添加  $3\text{ mmol/L Al}^{3+}$  所制备出的电极“结瘤”现象已得到明显改善。同时，添加  $\text{Al}^{3+}$  的  $\text{PbO}_2$  电极表面呈暗灰色，虽黑色度不及  $\text{PbO}_2$  电极，但颗粒生长更显细小，色泽柔和，表面粗糙度较低。图 1b 所示的不同  $\text{Al}^{3+}$  添加量下的电极表面粗糙度值对比则量化地证实了这一视觉判断。而且，可以看出  $\text{Al}^{3+}$  添加使得  $\text{PbO}_2$  涂层电极表面质量明显改善，但过多的添加又会引发劣化，即  $\text{Al}^{3+}$  添加对其表面粗糙度的影响呈非单调性规律（ $3\text{ mmol/L Al-PbO}_2$  电极表面粗糙度值最小）。

从图 2 所示的 5 种  $\text{PbO}_2$  电极表面微观形貌的对比，不难看出：（1）添加  $\text{Al}^{3+}$  电沉积制备的电极表面电结晶颗粒明显细化。随着  $\text{Al}^{3+}$  添加浓度的增大，细化作用先逐渐增强，达到最大作用效果后，浓度继续增加，反而又出现颗粒变大的趋势；（2） $\text{PbO}_2$  电极呈现棱锥状典型形貌，显现出相对“疏松”和“多裂纹”

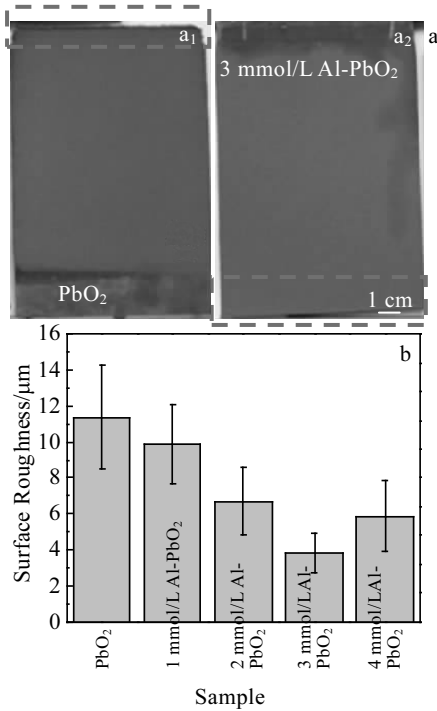


图 1 Al<sup>3+</sup>添加对 PbO<sub>2</sub> 电极宏观形态和表面粗糙度的影响  
 Fig.1 Influence of Al<sup>3+</sup> addition on macromorphology (a) and surface roughness (b) of electrodes

的特征，因而表面并不平整；而添加 Al<sup>3+</sup> 的电极表面致密性显著增强，有序性增加，结构上的松散和裂纹缺陷则随着 Al<sup>3+</sup> 添加量的增加而降低，但过量的 Al<sup>3+</sup>

使得棱锥状结晶形态发生改变而显得形态不规则。对于 PbO<sub>2</sub> 电沉积制备过程中结晶颗粒细化这一现象，其实在离子液体<sup>[13]</sup>、表面活性剂<sup>[2]</sup>及 F<sup>-</sup><sup>[14]</sup>添加对 PbO<sub>2</sub> 电沉积制备的影响研究中均有报道。通常认为是归功于这些活性粒子在沉积表面发生特性吸附，造成沉积表面双电层压缩，进而影响了电结晶过程中的成核和长大过程，其中成核率相对明显增加，相比而言，长大过程则显得受阻<sup>[12]</sup>，所以，导致结晶明显细化。然而，对于沉积中所添加的 Al<sup>3+</sup>而言，它不会在阳极待沉积表面上发生特性吸附，但可能因 Al<sup>3+</sup>极易快速在电极界面上形成 Al(OH)<sub>3</sub>，故在添加 Al<sup>3+</sup>的阳极电化过程中，会快速地发生 Al<sup>3+</sup>与溶剂水电化学分解产生的 OH<sup>-</sup>化合形成 Al(OH)<sub>3</sub>，从而与 Pb(OH)<sub>2</sub> 的生成形成竞争 (Al(OH)<sub>3</sub> 和 Pb(OH)<sub>2</sub> 的 K<sub>sp</sub> 分别为 1.3×10<sup>-33</sup> 和 1.2×10<sup>-15</sup>)，所以，同样也能有效地抑制电结晶过程中的成核和长大，特别是对结晶长大过程影响显著，也就有效地使得结晶颗粒细化。而添加 Al<sup>3+</sup>引起的电极表面致密性和有序性增加的现象，这类似于 Xia<sup>[9]</sup>和 Xu<sup>[7]</sup>在 PbO<sub>2</sub> 电沉积制备中掺杂 Ni、Fe 及 Ag 对电极微观结构的影响规律。适量 (3 mmol/L) 的 Al<sup>3+</sup>添加改变了 PbO<sub>2</sub> 电结晶过程，使得 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层上 PbO<sub>2</sub> 晶核生长的活性位分布更加均匀，提高电极涂层表面均匀度和致密度，降低电极表面粗糙度，有效地避免“结瘤”现象。但过量 (达到 4 mmol/L) 的 Al<sup>3+</sup>添加，反而会因为对电结晶的过度影响，造

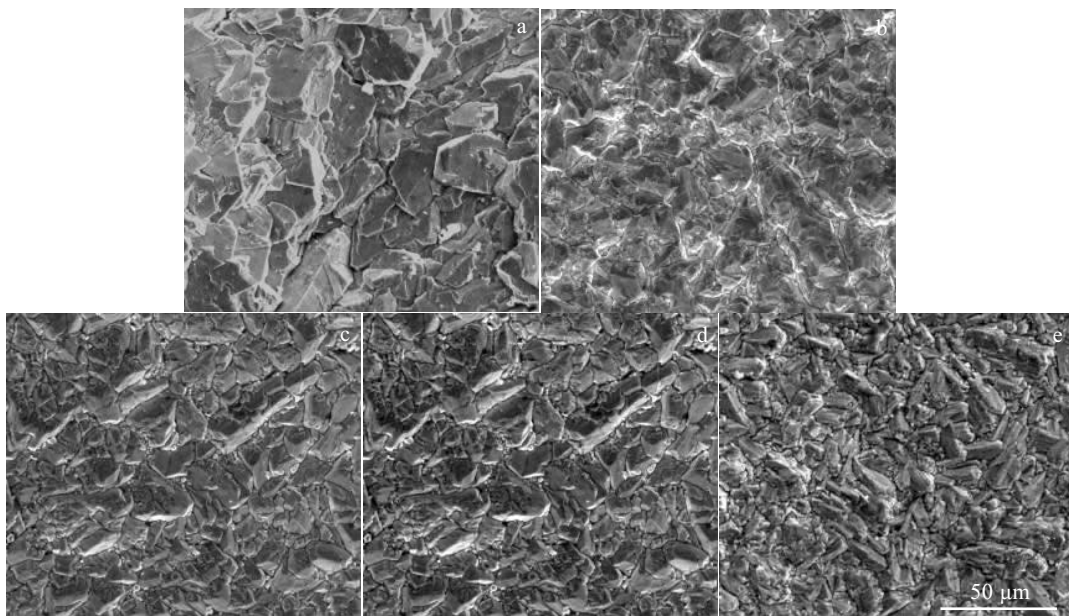


图 2 不同电极的表面微观形貌对比

Fig.2 Surface morphologies of different electrodes: (a) PbO<sub>2</sub>, (b) 1 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>, (c) 2 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>, (d) 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>, and (e) 4 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>

成了均匀性变差。正是由于电沉积过程的均匀进行，加之添加  $\text{Al}^{3+}$  影响了电沉积过程，制得了细化晶粒，且致密有序生长，从而导致表面粗糙度明显降低，涂层电极真实表面积增大，催化活性位点增多。

图 3 所示为不同  $\text{Al}^{3+}$  添加所制备电极的 XRD 谱图。从图中可以看出：(1)  $\text{Al}^{3+}$  添加所制备的各电极均为  $\beta\text{-PbO}_2$  相，虽然其四方晶型结构并未改变，但添加  $\text{Al}^{3+}$  后其结晶择优取向明显不同于基础溶液中所获得的  $\beta\text{-PbO}_2$ ，呈现出明显的 (200) 方向优先生长，而且随着  $\text{Al}^{3+}$  添加量增加到 3 mmol/L 时 (310) 和 (301) 方向也具有一定的优先生长特性。特别是当  $\text{Al}^{3+}$  添加量达 4 mmol/L 时，因表面粗糙导致衍射强度总体减小，且该试样上只剩下 (200)、(310) 和 (301) 3 个衍射峰。总体上， $\text{Al}^{3+}$  添加引起了 (110) 晶面生长抑制(添加量大于 2 mmol/L 时， $25.4^\circ$  (110) 和  $32.0^\circ$  (101) 晶面峰消失)，促进了平行于表面的 (200) 方向的主导峰优先生长。这不仅有利于结晶生长，能很好地覆盖在试样中间层上，涂层平整性增加，粗糙度降低；而且根据其他研究者的研究成果，认为改性的  $\text{PbO}_2$  电极具有 (200) 择优取向时电极的电催化性能常会增强，将会表现出对电氧化的有机物实现高效降解<sup>[15]</sup>。(2) 相比于基础溶液中电沉积制备的  $\text{PbO}_2$  电极，添加  $\text{Al}^{3+}$  制备的电极在 (200)、(310) 和 (301) 衍射峰上显现出明显的宽化特征。在排除应力和设备因素的影响外，这主要反映了结晶颗粒的细化特征。根据 Debye-Scherrer 公式计算出  $\text{PbO}_2$ 、1 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>、2 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub>、3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 和 4 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极的平均晶粒尺寸分别为 32.5、27.1、21.7、17.4 及 19.2 nm。所以，添加  $\text{Al}^{3+}$  使得  $\text{PbO}_2$  电极结晶颗粒细化，其中以 3 mmol/L 添加量时，细化作用最佳。这与 SEM 观察及表面粗糙度测试的结果相一致。涂层电极结晶细化可使得真实表面积增

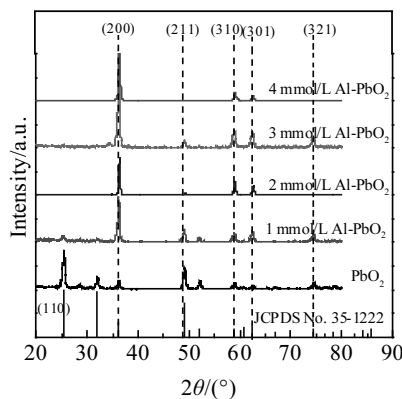


图 3 不同电极的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of different electrodes

加，反应活性位点数量增多，从而能增强电催化氧化有机污染物的能力<sup>[2,15]</sup>。需要指出的是，由于  $\text{Al}^{3+}$  添加量较少，故在  $\text{PbO}_2$  改性涂层中未能通过 EDS 和 XRD 探测到，这与 Bi 掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  电极类似<sup>[10]</sup>。而添加  $\text{Al}^{3+}$  制备改性电极过程中所形成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中间产物同样会如同电沉积中氧化形成  $\text{PbO}_2$  的历程一样，使得铝也将以掺杂原子形式进入  $\text{PbO}_2$  涂层电极实现掺杂，所生成的铝原子进入  $\text{PbO}_2$  晶格中会置换部分 Pb 原子，从而产生了多余的氧负电子，引起电极的电子结构变化而导致其电化学属性改变。

## 2.2 铝掺杂改性对 $\text{PbO}_2$ 电极电化学性能的影响

通常，高析氧电位可以抑制电极电催化氧化过程中析氧副反应的发生，使得电能主要用于生成  $\cdot\text{OH}$ ，通过间接氧化降解有机污染物<sup>[3]</sup>，所以，析氧电位是影响电极电催化性能的重要参量。图 4 为不同铝掺杂改性的电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的线性极化曲线。曲线上电流密度随着极化电位突然增大处表明发生了明显析氧反应。由图 4 可以看出，未掺杂铝改性的  $\text{PbO}_2$  电极析氧电位最低 (1.86 V)，而添加不同量铝掺杂改性后电极的析氧电位均出现不同程度的升高 (1 和 2 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极的析氧电位分别为 1.89、1.91 V，而 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极具有最高析氧电位 2.09 V，但当铝添加量达到 4 mmol/L 时电极析氧电位则又有所下降，为 1.93 V)。

图 5 所示为不同铝掺杂改性的电极在 1.95 V (vs. SCE) 下测得的交流阻抗 Nyquist 谱图。依照相应的等效电路图<sup>[16]</sup>，图中  $R_s$  代表参比电极与测试的  $\text{PbO}_2$  电极间溶液电阻； $R_fQ_f$  代表高频区电子通过氧化膜 (含金属氧化物涂层和底部基材表面膜) 的反应过程， $R_f$  表示氧化膜电阻， $Q_f$  表示膜电容； $R_{ct}Q_{dl}$  表示氧化物与溶液界面的电荷传送过程， $R_{ct}$  表示析氧反应法拉第电阻， $Q_{dl}$  表示双电层电容。由于高频区电子通过金属氧

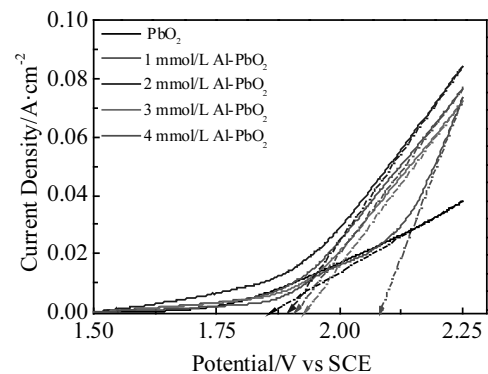


图 4 不同电极的线性极化曲线

Fig.4 Linear polarization curves of different electrodes

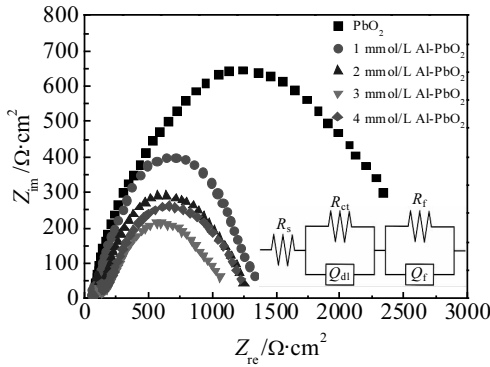


图 5 不同电极的交流阻抗图谱及等效电路图

Fig.5 EIS plots of different electrodes and their equivalent circuit

化物涂层速率较快，因此，Nyquist 谱图上主要显示的是涂层电极与溶液界面的电荷传送过程的容抗弧，其容抗弧半径相对大小则反映了 PbO<sub>2</sub> 涂层发生析氧电化学反应的难易程度，容抗弧越小，说明对析氧电催化性能优异，反应速率快，这也表明该电极的电化学催化性能高，将具有高效的羟基自由基生成能力，从而能对有机污染物实现高效降解。从图 5 中的容抗弧半径可以直观地看出，适量铝掺杂改性的 PbO<sub>2</sub> 电极具有更高的电催化性能。利用 ZsimpWin 软件拟合等效电路

的各部分参量，结果列于表 1。从相应的参量数值可以看出，未经铝掺杂改性 PbO<sub>2</sub> 电极的析氧反应电阻  $R_{ct}$  以及氧化膜电阻  $R_f$  分别为 21.54 和 21.76  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而掺杂不同量的铝改性的 PbO<sub>2</sub> 电极的  $R_{ct}$  和  $R_f$  均先减小后增大，其中添加量为 3 mmol/L 时掺杂电极的析氧反应电阻 (12.55  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 及氧化膜电阻 (7.96  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 均最小，此时电极具有最佳的催化活性和电子导电性。这反映出铝掺杂导致生成偏离化学计量的 PbO<sub>2</sub> 的缺陷增加，从而对电极微结构和电子传递良好的导电性产生调控，也体现了电极结构与其电化学性能的一致性。

### 2.3 铝掺杂改性 PbO<sub>2</sub> 电极对模拟苯酚废水的降解行为

图 6 给出了有无铝掺杂改性 PbO<sub>2</sub> 电极对模拟苯酚废水的降解行为对比。由图 6a 可知，掺杂铝改性电极相比于 PbO<sub>2</sub> 电极对苯酚污染物的去除率均有所增加。降解 180 min，其中 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极具有最高的苯酚去除率，达 94%，2 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极、1 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极和 4 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极相比于未掺杂改性的 PbO<sub>2</sub> 电极 (86%) 也有提高，相应的苯酚去除率分别为 91.3%、87.6%和 86.9%。同时，从图 6b 可知，3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极对模拟苯酚废水的 COD 去除率最高，降解 180 min 后 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极的 COD 去除率达到 73.6%，高于未掺杂改性 PbO<sub>2</sub> 电极的 65.4%。PbO<sub>2</sub> 电极对苯酚去除率数值高于对 COD 去除

表 1 不同电极的交流阻抗图谱参数拟合结果

Table 1 EIS fitting parameters of different electrodes

Electrode	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl}/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n_1$	$R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$n_2$
PbO <sub>2</sub>	4.38	21.54	0.00052	0.77	21.76	0.0013	0.73
1 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	3.85	18.07	0.00067	0.78	16.34	0.0021	0.75
2 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	3.25	15.84	0.00076	0.76	12.58	0.0036	1.000
3 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	2.68	12.55	0.00084	0.79	7.69	0.0054	1.000
4 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	2.94	13.67	0.00080	0.78	9.72	0.0049	0.86

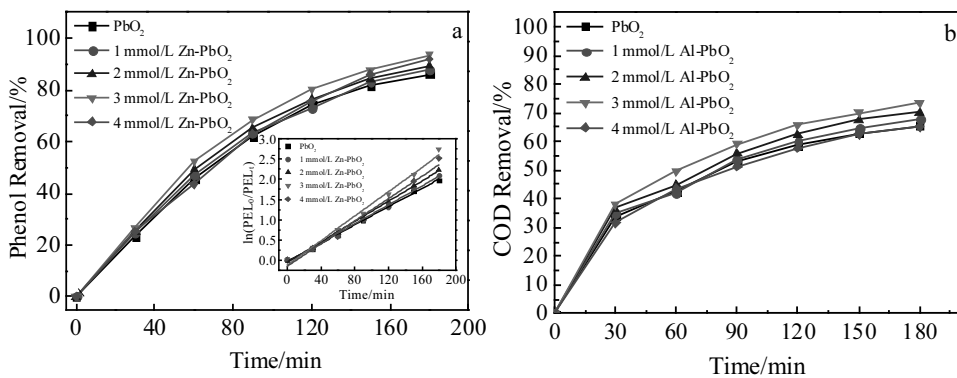


图 6 不同电极对模拟苯酚废水的降解性能测试结果及动力学分析

Fig.6 Degradation test results and kinetic analysis of simulated phenol wastewater using different electrodes:

(a) phenol removal rates and kinetic analysis and (b) COD removal rates

率数值，这说明降解过程中存在部分苯酚只是生成中间产物而并未被彻底去除。图 6a 中的插图显示的是各电极对苯酚模拟废水降解过程中的反应动力学拟合直线，可见苯酚去除率-降解时间之间的关系符合准一级动力学方程，即  $\ln(PEL_0/PEL_t)=kt$ ，其中  $t$  为降解时间， $k$  为反应速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ )。动力学拟合结果列于表 2。其中，未经铝掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  电极反应速率常数最小 ( $0.01135 \text{ min}^{-1}$ )，而掺杂铝改性后的电极反应动力学速率常数  $k$  均有所增加，其中 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极具有最大的反应速率常数 ( $0.01516 \text{ min}^{-1}$ )，即添加 3 mmol/L Al<sup>3+</sup> 改性使得该电极具有最优的催化活性，相比于  $\text{PbO}_2$  电极的苯酚降解速率提高了 34%。这应该首先与 Al<sup>3+</sup> 添加使得结晶颗粒细化，表面真实面积增大，电催化活性位点增多有关<sup>[17]</sup>；另外，由于铝掺杂对  $\text{PbO}_2$  电极的电子结构的调控使得电极电催化性能有所增强；此外，高的析氧过电位使得在相同的电参数条件下，析氧副反应所占据的能量消耗份额少，而用于羟基自由基的生成反应份额居多，从而充分发挥了羟基自由基氧化降解苯酚污染物的功效。

### 2.4 铝掺杂改性 PbO<sub>2</sub> 电极稳定性对比

图 7 所示为添加不同量 Al<sup>3+</sup> 制备的掺杂改性电极进行强化寿命测试时槽压随时间的变化曲线。从图中可知，3 h 长时间沉积所制备的  $\text{PbO}_2$  电极在加速寿命试验中有 360 h 的寿命，经铝掺杂改性的电极寿命明显延长，其中最优的 3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极强化寿命可达 460 h 左右，相比于未掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  电极加速寿命延长了 27.8%，延长 100 h。需要说明的是，在强化寿命测试过程中，虽始终保持恒定电流密度，但由于测试过程中，因反应放热未能及时很好地降温实现温度恒定，而造成硫酸溶液因温升而有一定量的蒸发，以及由于周期性向溶液中补充/更换硫酸溶液而造成槽压小幅度波动。根据目前对于电极失活机制的认识<sup>[18]</sup>，3 mmol/L Al-PbO<sub>2</sub> 电极具有长寿命的主要原因应与长时间沉积得到较大厚度、细化致密的  $\text{PbO}_2$  涂层有效地阻止了活性氧及电解液穿透涂层，避免了涂层下钛基材表面生成绝缘性的 TiO<sub>2</sub> 膜有关。另外，铝掺杂  $\text{PbO}_2$  电极涂层中电子传递导电性增强，使得

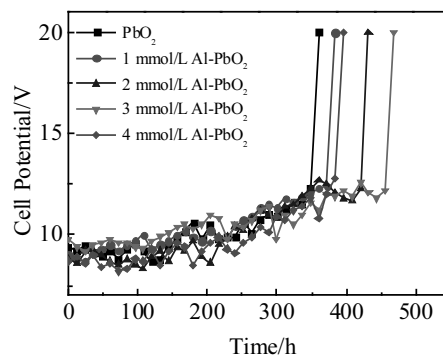


图 7 不同电极强化寿命测试的槽压变化曲线

Fig.7 Cell voltage variation curves of different electrodes in accelerated life test

涂层的电压负荷减小，不致过早地出现槽压快速升高，而使得电极迅速失活。若添加 Al<sup>3+</sup> 量较大时，由于会引起电极表面粗糙度增大，加之涂层中存有缝隙(图 2e)，会成为电解溶液很容易透过涂层电极的“捷径”，导致在基材与涂层之间发生电化学反应，致使 TiO<sub>2</sub> 膜生成，却造成了涂层脱落或电极过早失活，从而降低了电极稳定性。

## 3 结 论

- 1) 添加 Al<sup>3+</sup> 阳极电沉积制备的掺杂改性大尺寸钛基  $\text{PbO}_2$  电极表面粗糙度显著降低，“结瘤”现象明显改善，电极涂层表面晶粒细化，结晶均匀致密。
- 2) 铝掺杂改性的  $\text{PbO}_2$  涂层电极，主相虽仍为  $\beta\text{-PbO}_2$ ，却提高了电极的析氧电位和电子传输能力。其中 Al<sup>3+</sup> 添加量为 3 mmol/L 所制备的掺杂改性电极不仅具有最优的催化活性，最高的析氧电位 (2.09 V)，对苯酚模拟废水中的苯酚和 COD 去除率最高，分别达 94% 和 73.6% (电氧化 180 min)，且该电极的稳定性最佳，相比未改性的  $\text{PbO}_2$  电极的强化寿命延长了 100 h。

### 参考文献 References

[1] Zhuo Qiongfang, Xiang Qian, Yi Hao *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2017, 801: 235

[2] Li Xiaoliang, Xu Hao, Yan Wei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 718: 386

[3] Khum Gurung, Mohamed Chaker Ncibi, Marina Shestakova *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 221: 329

[4] Aleix Benito, Aida Penadés, Josep Lluís Lliberia *et al.* *Chemosphere*[J], 2017, 166: 230

[5] Xu Pindi(徐品弟), Liu Houtian(柳厚田). *Battery*(蓄电池)[J], 1994(2): 1

表 2 不同电极的电化学降解苯酚动力学参数  
Table 2 Kinetics parameters of different electrodes for phenol electrochemical degradation

Electrode	$K/\text{min}^{-1}$	$R^2$
$\text{PbO}_2$	0.01135	0.9987
1 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	0.01182	0.9986
2 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	0.01261	0.9993
3 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	0.01516	0.9952
4 mmol/L Al-PbO <sub>2</sub>	0.01397	0.9907

- [6] Dai Qizhou, Xia Yijing, Chen Jianmeng *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 188: 871
- [7] Xu Hao, Li Jingjing, Yan Wei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(5): 885
- [8] Chen Jianmeng, Xia Yijing, Dai Qizhou *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 165: 277
- [9] Xia Yijing, Dai Qizhou, Chen Jianmeng *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2015, 744: 117
- [10] Shmychkova O, Luk'yanenko T, Velichenko A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 111: 332
- [11] Dai Qizhou, Zhou Jiazhong, Meng Xiaoyang *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 289: 239
- [12] Wang Lei(王磊), Xue Juanqin(薛娟琴), Yu Lihua(于丽花) *et al. Electrochemical*(电化学)[J], 2017, 23(4): 480
- [13] Yu Lihua, Xue Juanqin, Wang Lei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(7): 1833
- [14] Velichenko A B, Devilliers D. *Journal of Fluorine Chemistry* [J], 2007, 128(4): 269
- [15] Duan Xiaoyue, Zhao Cuimei, Liu Wei *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 240: 424
- [16] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q *et al. Corrosion Science*[J], 2002, 44(8): 1655
- [17] Zhao Wei, Xing Juntao, Chen Donghui *et al. RSC Advances* [J], 2015, 5(34): 26 530
- [18] Yang Kun, Liu Yuyu, Qiao Jinli *et al. Separation and Purification Technology*[J], 2017, 189: 459

## Properties of Al-doped Titanium Based PbO<sub>2</sub> Electrodes

Tang Changbin<sup>1</sup>, Li Chenguang<sup>1</sup>, Yu Lihua<sup>1</sup>, Xue Juanqin<sup>1</sup>, Kang Xuanqi<sup>2</sup>, Feng Qing<sup>2</sup>

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

(2. Xi'an Taijin Industrial Electrochemical Technology Co. Ltd, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Al-doped Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes were prepared by anodic deposition from solution containing Al (III) cation. Influence of Al-doping on the physicochemical properties of modified PbO<sub>2</sub> coating electrodes was characterized by surface roughometer, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, and accelerated life test. The electrocatalytic oxidation degradation behavior of Al-doping PbO<sub>2</sub> electrodes for phenol simulation wastewater was compared. The results show that PbO<sub>2</sub> coatings with smaller grain size, uniform and dense surface, lower surface roughness and less nodulation defect are obtained when a certain amount of Al<sup>3+</sup> is added into the electrodeposition solution. Al-doping results in the increase of oxygen evolution potential, improvement of charge transfer capacity and enhancement of electrocatalytic performance for PbO<sub>2</sub> electrodes. Nevertheless, these properties do not uniformly vary with increase of Al<sup>3+</sup> addition amount. When deposited for 3 h in the bath solution containing 3 mmol/L Al<sup>3+</sup>, the prepared electrode has maximum oxygen evolution potential 2.09 V, excellent electrical conductivity, the best electrocatalytic property and the longest accelerated life of 460 h. The Al-doped Ti/PbO<sub>2</sub> electrodes show excellent electrochemical oxidation degradation capacity for phenol simulated wastewater. After treatment for 180 min the removal rate of phenol is up to 94%, and the maximum removal rate of COD can reach 73.6%.

**Key words:** aluminum doping; PbO<sub>2</sub> electrodes; electrochemical oxidation; phenol degradation

---

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