

基于 RuO_2 -PPy 复合电极的制备及其电催化性能研究

冯岐, 何芳, 刘德蓉, 潘越, 袁涛, 徐靖, 熊伟

(重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 通过引入稀土元素 Er 对中间层 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 进行改性, 提高基体与活性层的结合力。在 RuO_2 作活性层的基础上添加导电 PPy (聚吡咯), 增强电极的电催化氧化性能。**方法** 以 Ti 为基体, 分别采用涂覆-热分解法和电沉积法制备 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 中间层和 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 活性层, 应用 X-射线衍射 (XRD) 考察掺杂不同比例的 Er 和 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 对晶相结构的影响, 采用扫描电镜 (SEM)、能量散射光谱 (EDS) 和红外光谱 (FT-IR) 分析中间层和活性层的形貌、元素组成和物相结构, 通过线性极化法 (LSV)、电化学阻抗 (EIS) 和加速寿命测试对电极的析氧过电位和稳定性进行分析, 最后利用复合电极组成的电解工艺对页岩气返排废水进行处理, 考察其降解有机物的能力。**结果** 在 $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+})=100:4$ 时, 形成的涂层晶粒尺寸最小, 且相对未掺杂 Er 的中间层, 掺杂后的表面裂纹减少, 说明其可进一步阻止电极的钝化。PPy 可对活性层进行有效改性, 其加入后可使复合 RuO_2 电极的析氧过电位由 1.6 V 增至 1.8 V, 膜电极电阻由 $56.2\ \Omega$ 降低到 $7.6\ \Omega$, 电极寿命由 267 天延长至 391 天, 返排废水的 COD 去除率可达 93.7%。**结论** Er 的掺杂和 PPy 的加入可提高电极的电催化活性, 且对废水中的有机物降解效果显著。

关键词: $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$; $\text{RuO}_2\text{-PPy}$; 掺杂; 活性层; 返排废水; 电催化活性

中图分类号: TQ153; O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0105-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.015

Preparation and Electrocatalysis Performance of Composite RuO_2 -PPy Electrode

FENG Qi, HE Fang, LIU De-rong, PAN Yue, YUAN Tao, XU Jing, XIONG Wei

(Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce rare-earth element Er to modify the intermediate layer $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ and improve the binding force between the substrate and the active layer. PPy (polypyrrole) is added to the active layer of RuO_2 to enhance the electrocatalytic oxidation performance of the electrode. $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$ as intermediate layer and $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ active layer were prepared by coating thermal decomposition and electrodeposition with Ti as the matrix. The effects of Er and $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ concentra-

收稿日期: 2018-04-19; 修订日期: 2018-11-26

Received: 2018-04-19; **Revised:** 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51604052); 重庆市科委资助项目 (cstc2015shmszx0358)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51604052) and the Chongqing Municipal Science and Technology Commission Project (cstc2015shmszx03580)

作者简介: 冯岐 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为油田气废水处理。

Biography: FENG Qi (1993—), Male, Master, Research focus: wastewater treatment in oil and gas field.

通讯作者: 熊伟 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化工安全和多相催化反应。邮箱: xqxw_xx@163.com

Corresponding author: XIONG Wei (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: chemical safety and heterogeneous catalytic reaction. E-mail: xqxw_xx@163.com

tion on the crystal phase structure were investigated by X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscope (SEM), energy spectrum analysis (EDS) and infrared light (FT-IR) were used to analyze the morphology, element composition and phase structure of the intermediate and active layers. The oxygen potential and stability of the electrodes were tested by linear polarization (LSV) and electrochemical impedance testing (EIS) and accelerated life test. The electrolytic technology of composite electrodes was used to treat the waste water from shale gas and the ability to degrade organic matter was investigated. When $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+}) = 100:4$, the grain size of the coating was the smallest, and the surface crack of intermediate layer doped with Er decreased relative to the intermediate layer undoped with Er. Thus, the passivation of the electrode could be prevented further. The PPy could effectively modify the active layer. After PPy was added, the oxygen evolution potential of the composite RuO_2 electrode could be increased from 1.6 V to 1.8 V, the electrode resistance was reduced from 56.2Ω to 7.6Ω , the life of the electrode was extended from 267 days to 391 days and the COD removal rate of reflow wastewater could reach 93.7%. The addition of Er and PPy can improve the electrocatalytic activity of the electrode, and the degradation effect of organic matter in the wastewater is remarkable.

KEY WORDS: $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$; $\text{RuO}_2\text{-PPy}$; doping; active layer; back row wastewater; electrocatalytic activity

电化学氧化法处理废水具备工艺简单、处理效率高、不会产生二次污染的优点^[1],目前在工业废水、油田废水等领域有着广泛的应用。电极(主要为阳极)的性能很大程度上决定了电化学氧化法的工业使用价值,钛基电极材料(DSA 阳极)因为具备电极寿命长、电催化活性高、成本低等优点^[2-3],成为了当今的研究重点。为了优化电极的性能,对电极的改性可以分为以下两个方面。

一是掺杂改性。对电极改性主要是通过减小晶粒间隙,增大电极的比表面积,使涂层更加致密。目前对于电极的掺杂改性又可以划分为以下三类^[4]:稀土元素、非稀土金属元素以及碳纳米管掺杂。稀土因具有特殊的 4f 结构,其掺杂后可引起涂层内部氧空位缺陷以及吸附氧的增多,从而使电极析氧过电位升高。有研究者通过 Eu、La 掺杂 SnO_2/Sb 电极处理苯酚的实验和电极寿命测试,说明改性电极具有更高的电催化活性和稳定性^[5]。还有人掺杂硼对金刚石电极(BDD)进行改性^[6],研究表明,液固两相表面的有效活性表面积和电荷转移能力得到明显改善,且该电极能够快速降解亚甲基蓝。Zhang Li 等^[7]通过电沉积工艺制备 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 碳纳米管修饰电极,结果表明,碳纳米管修饰的电极与没有修饰的电极相比,活性氧化物层的负载量提高了约 10%,并且为电化学催化提供了更多的活性位点。

二是制备复合层电极。金属电极存在部分涂层易剥落、稳定性差,致使电极基体容易钝化的问题,而制备中间层能够增强基体与表面层的附着力。 Sn-Sb 涂层具有成本低廉、与钛基结合性强的优点^[8-9],应用其作中间层,还可以阻止近乎不导电的 TiO_2 生成。冯建俊^[10]制备复合 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的研究表明,加入 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 底层和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 中间层后,电极活性和寿命都得到了显著提高。

文中结合上述两类电极改性方法,在 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

中间层中掺杂重稀土元素 Er,再制备 RuO_2 与导电 PPy 的复合物作表面活性层,以期在增强电极稳定性的同时,进一步提高电极的电催化氧化能力。

1 实验

1.1 基体预处理

分别采用 800、2000 和 4000 目砂纸打磨钛板(70 mm×10 mm×1 mm),以去除表面附着的油渍,直至表面为银白色后,置于乙醇和蒸馏水中超声 15 min,充分清除表面残留的杂质。再将钛板置于 10% 的氢氧化钠溶液中,水浴加热至 80 °C 恒温 2 h,取出后置于 15% 的草酸溶液中,水浴加热至 95 °C 恒温 2 h,使基体得到充分刻蚀。最终将得到的灰色麻面的钛片放置于无水乙醇中备用。

1.2 电极制备方案

采用涂覆-热分解法制备中间层,其中 SnCl_4 、 SbCl_3 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 分别按物质的量比为 100:10:x ($x=0,2,4,6,8$) 配制后,溶于 100 mL 异丙醇中。再向其中加入 2 mL 浓盐酸静置 30 min,将涂液均匀刷涂在基体上,80 °C 烘干后,在 450 °C 的马弗炉中煅烧 10 min。以上操作反复 10 次,最后一次煅烧 90 min,使基体充分老化。

通过电沉积法制备表面层,以上述制备的 Sn-Sb 涂层为阳极,钛网为阴极,电解液由 0.1 mol/L 的 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、一定浓度的吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、0.5 mol/L 的 H_2SO_4 、2 g/L 的工业明胶和 25 g/L 的 NaF 组成,选择电流密度为 5 mA/cm²。

1.3 电极表征

1) 采用 X 射线衍射仪(XRD-7000)测定电极的 XRD 谱,分析电极涂层和沉积层($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$,

RuO₂ 等) 的物相结构, 并通过 Jade 软件拟合出半峰宽, 计算出相应的晶粒尺寸。本研究选择的测试范围为 10°~80°, 扫描速度为 2 (°)/min, Cu Ka 射线源, 波长为 0.154 nm, 管压为 45 kV。

2) 机械剥离电极层, 采用扫描电子显微镜与能谱仪观察电极表面形貌及其元素组成, 了解镀层的晶粒大小和分布情况, 并利用电子激发的方法来测定微观区域中的元素含量。

3) 采用傅里叶红外光谱仪测定电极的 FT-IR 光谱, 由于红外光吸收频率的不同, 可得到不同化学键或官能团的信息, 本研究选择测试波长范围为 500~4000 cm⁻¹。

1.4 电化学性能测试

以复合 RuO₂-PPy 电极为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 通过电化学工作站 AUT8442, 采用线性极化法 (LSV)、电化学阻抗谱 (EIS) 和电极寿命测试电极的电化学性能和稳定性。

线性伏安测试选择电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液, 扫描范围为 0~2.5 V, 扫描速度为 50 mV/s。电化学阻抗的测试频率为 1×10⁻⁵~1×10⁻¹ Hz, 振幅为 1×10⁻² V_{RMS}。

为了实现复合电极的工业化生产, 在实际应用中需要使电极保持较长时间的电化学活性。以复合 RuO₂-PPy 电极为阳极, 不锈钢片为阴极, 1.0 mol/L H₂SO₄ 为电解液组成电解装置。在 5.0 A/cm² 的电流密度, 电极间距 1.0 cm 的条件下, 测试电极寿命^[11]。通过每隔一段时间添加 H₂SO₄ 溶液来控制浸入溶液的电极面积, 当槽电压上升至 10 V 时作为电极寿命的终点。根据式 (1) 换算电极的实际寿命:

$$T = \left(\frac{i_1}{i_0} \right)^2 \times t \quad (1)$$

式中: i_1 为测试电流密度, 5.0 A/cm²; i_0 为生产电流密度, 一般为 50 mA/cm²; t 为测试电流密度对应的使用寿命; T 为电极的实际应用寿命。

1.5 电催化氧化法处理返排废水

废水为四川宜宾某页岩气生产基地的返排废水, 其初始 COD 为 3975 mg/L。采用循环伏安测试 (CV) 研究电极对废水中有机物的处理过程, 测试电解液选用 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液和含有 50 mL 废水的 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液, 扫速为 10 mV/s, 扫描范围为 0~2.5 V。复合 RuO₂-PPy 电极为阳极, 钛板为阴极, 500 mL 页岩气返排废水为电解液组成电解工艺, 以 COD 为指标, 考察电极降解废水的能力, 并通过图解法拟合出 COD₀/COD_{*t*} (COD₀ 代表原废水的 COD, COD_{*t*} 代表处理 t 时刻废水的 COD) 的对数与时间的关系, 判断出该电催化反应级数。

2 结果与讨论

2.1 中间层的表征

2.1.1 XRD 分析

为确定稀土 Er 的最佳掺杂比例, 对制备的中间层进行 XRD 表征。通过掺杂不同比例的 Er 改性 SnO₂-Sb₂O₃, 得到的 XRD 谱图如图 1 所示。分析图 1 可知, 掺杂不同比例的 Er 时, 在 2θ 为 28.005°、35.283°、40.305°、54.277°、66.950°、69.559° 处的衍射峰与四方相 SnO₂ (JCPDS 41-1445) 卡片基本吻合, 在 2θ 为 38.01°、63.04° 处的衍射峰与 Sb₂O₃ 卡片 (JCPDS 71-0143) 基本一致, 表明在不同比例下得到的中间层为同一种晶相结构, 均为 SnO₂、Sb₂O₃。随 Er 掺杂比例的增加, 峰强度逐渐增强并变得尖锐。在 $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+})=100:4$ 时, 峰强度最强。由德拜-谢乐公式 (式 2), 根据 (101)、(110)、(201) 三个主峰晶面的半峰宽计算可知, 随着 Er 掺杂比例的增加^[12], SnO₂ 平均晶粒尺寸依次为 30.966、29.276、23.154、24.125、27.020 nm。晶体的晶粒尺寸先减小再增大, 说明 Er 的掺杂没有改变任何晶体的结构^[12], 但可以有效地降低晶粒尺寸, 增加比表面积。综上所述, 后续研究选择 $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+})=100:4$ 。

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

式中: D_{hkl} 为晶粒尺寸, nm; λ 为 X 射线波长, $\lambda=0.154\ 056$ nm; B 为半峰宽, rad; θ 为衍射角。

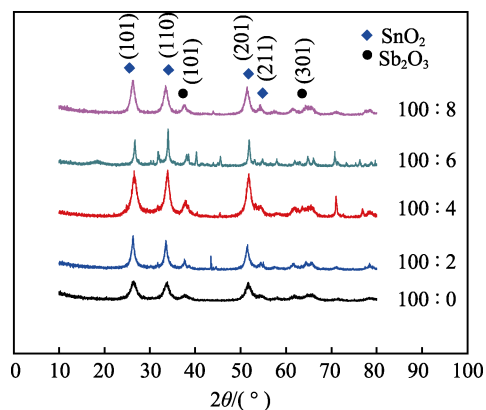


图 1 掺杂不同比例 Er 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of different doping ratios of Er

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

无 Er 元素掺杂和 $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+})=100:4$ 的条件下制备的中间层 SEM 如图 2 所示。由图 2 可知, 两者底层表面均呈均匀龟裂状, 这是由于金属盐在高温下氧化分解后形成内部应力所致。通过对比发现, 后者涂层裂隙较少, 镀层结构更加致密。这可能是由于 Er 的掺杂改善了涂层微观电流分布^[13], 使结晶应力分散, 阻止不导电的 TiO₂ 生成, 提高了其本身的

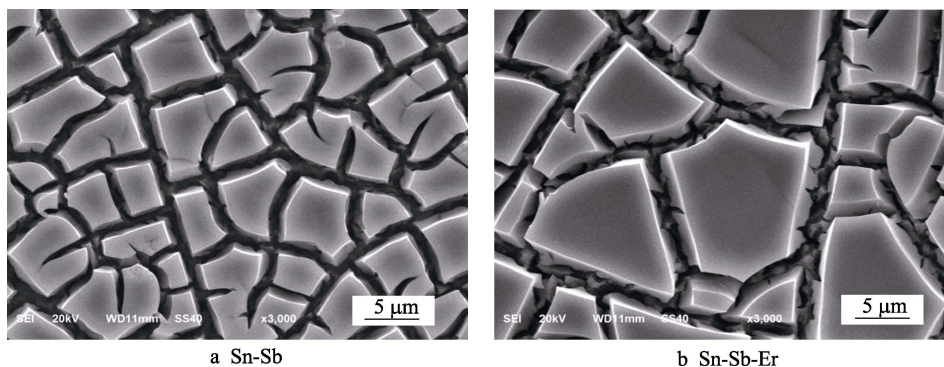


图2 Sn-Sb涂层的SEM图
Fig.2 SEM picture of Sn-Sb coating

析氧电位以及稳定性。

在 $n(\text{Sn}^{4+}) : n(\text{Er}^{3+}) = 100 : 4$ 条件下制备的 Sn-Sb-Er 涂层的 EDS 能谱如图 3 所示。结果显示, 没有检测到 Ti 元素的存在, 说明 Sn-Sb 涂层能够将 Ti 基体完全覆盖, 结合表 1 中 Sn 元素和 O 元素的原子比可以判断, 底层中的有效成分主要为 SnO_2 和 Sb_2O_3 。谱图中未检测到 Er 元素, 导致这种现象的原因可能是 Er_2O_3 的掺杂量较少, 在高温的情况下, 大部分已生成的 ErO_2 已挥发^[13], 从而使 Er 的掺杂量小于 EDS 的最低检测限度。

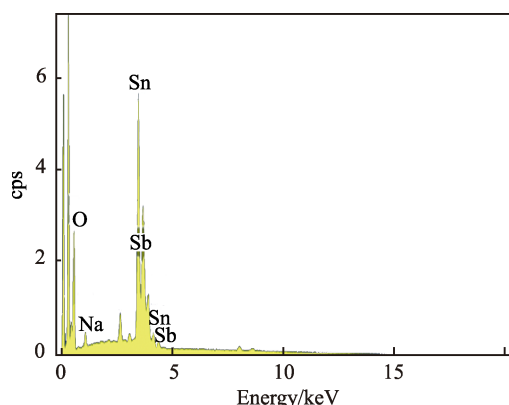


图3 Sn-Sb涂层EDS分析
Fig.3 EDS analysis of Sn-Sb coating

表1 Sn-Sb涂层元素组成
Tab.1 Elemental composition of Sn-Sb coating

Element	wt%	at%
O	24.95	68.70
Na	1.35	2.58
Cl	1.70	2.11
Sn	59.55	22.10
Sb	12.46	4.51
Total	100.00	100.00

2.2 活性层表征分析

2.2.1 XRD 分析

活性层 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 的 XRD 表征结果如图 4 所示。

与标准卡片 (JCPDS43-102) 进行对比可知, 在 2θ 为 28.150° 、 34.934° 、 39.157° 、 40.032° 、 54.065° 、 69.450° 的位置均形成了四方晶型 RuO_2 的特征峰, 且并没有检测到 Sn-Sb 氧化物的峰。说明表层能够很好地将中间层覆盖, 且 PPy 的引进并没有使 RuO_2 的峰位置发生偏移。这可能是因为 PPy 呈非晶相结构^[14], 亦或是其与 RuO_2 形成了固溶体。采用 Jade 软件对图谱拟合计算表层的晶粒尺寸可知, 随着 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 浓度的增加, 晶粒尺寸依次为 27.746、24.365、36.053、42.637 nm。可以看出, 在 $n(\text{RuCl}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}) = 1 : 2$ 时, 晶粒尺寸最小, 而后随着 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 浓度的继续增加, 晶粒尺寸不断升高。这是因为 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 浓度升高, 阳极的极化作用减弱, 复合电极电势降低, 生成的晶核减小, 晶粒尺寸增加。

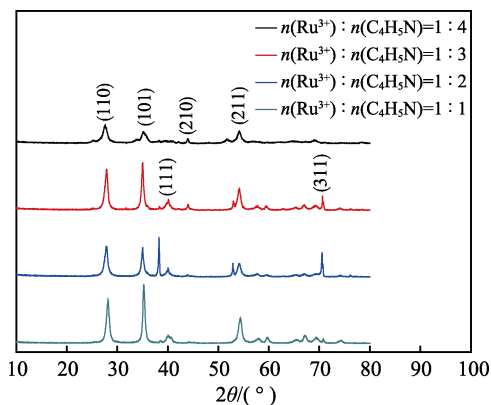


图4 不同 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 浓度的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of different $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ concentrations

2.2.2 FT-IR 分析

对在 $n(\text{RuCl}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}) = 1 : 2$ 的条件下制备的复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极进行 FT-IR 分析, 结果如图 5 所示。从图 5 可知, 在 3559 、 3472 、 3470 cm^{-1} 处的吸收峰是 -OH 伸缩振动引起的, 这种键对应于 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 吸收的水分子。而在 1601 cm^{-1} 处较强和 1385 cm^{-1} 处相对较弱的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰是由芳香环振动产生的。在 1052 cm^{-1} 处的弱峰为吡咯环上 C-H 的摇摆振动^[15], 其对 PPy 与 RuO_2 的整合十分敏感。

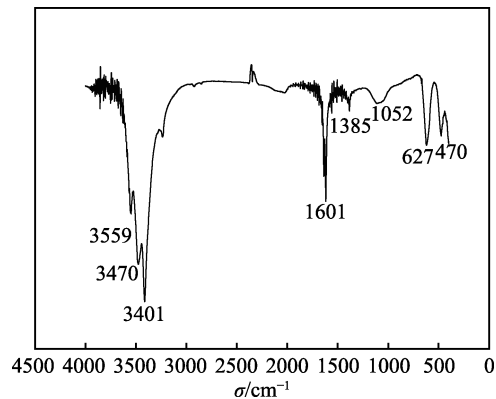


图 5 表面层的 FT-IR 谱图
Fig.5 FT-IR characterization of surface layer

626 cm⁻¹ 处是吡咯环上 C—H 键面内弯曲变形振动和苯环对位取代振动的结果。在 470 cm⁻¹ 的峰为 Ru—O 的对称伸缩振动吸收峰。综合以上对 FT-IR 的分析，说明电沉积产生了 RuO₂ 及其和 PPy 的复合物。

2.2.3 SEM 和 EDS 分析

从图 6a 观察可知，在垂直电极表面的方向有微米直径、呈圆形结构的 PPy 粒子生成，将某 PPy 粒子放大至 5000 倍后如图 6b 所示。可知 PPy 粒子呈杆状，更加有利于活性层与基体形成良好的界面扩散，这种机械结合程度的提高是羟基中的氢键之间相互作用的结果，它们没有造成任何明显的损害，如裂缝的纳米管的形貌破坏。

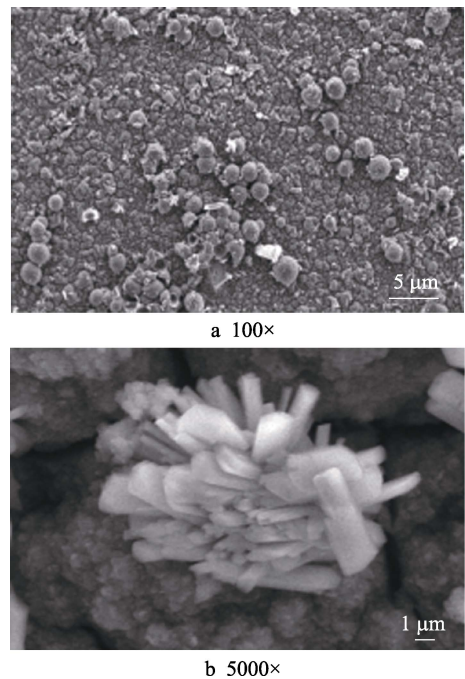


图 6 表面层 SEM 图谱
Fig.6 SEM images of surface layer: a) ×100 times; b) ×5000 times

活性层的元素分析见图 7 和表 2，可见电极表面活性层由 C、O、S、Ru 四种元素组成。因此，推断该电极表面主要组分为 RuO₂，并且工业明胶、NaF

等起到了稳定涂层结构的作用。通过计算 C 与剩余的 O、S 的原子比，说明 RuO₂ 和 PPy 形成了包覆结构，并且这种包覆难以实现 H⁺ 的掺杂^[16]。

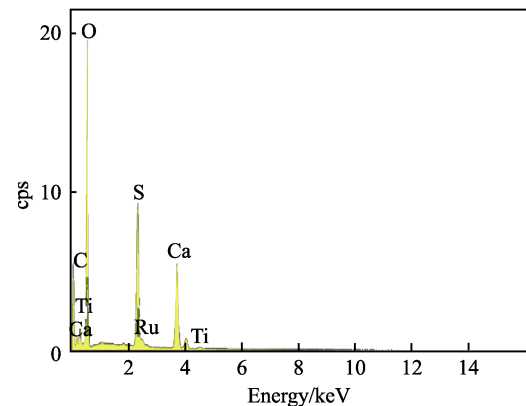


图 7 表面层 EDS
Fig.7 EDS of the surface layer

表 2 活性层元素组成
Tab.2 Composition of active layer elements

Element	wt%	at%
C	10.68	16.00
O	63.37	71.23
S	11.72	6.57
Ca	0.56	0.10
Ru	13.29	5.96
total	100.00	100.00

2.3 复合电极的性能测试

2.3.1 LSV 测试

在 $n(\text{RuCl}_3) : n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}) = 1 : 2$ 时，复合 RuO₂-PPy 电极和复合 RuO₂ 电极的 LSV 曲线如图 8 所示。通过对曲线作切线可得到电极的析氧电位，析氧电位的高低代表电极发生副反应的难易，即析氧电位越高，副反应越难以进行，越利于·OH 的生成，进而可以提高

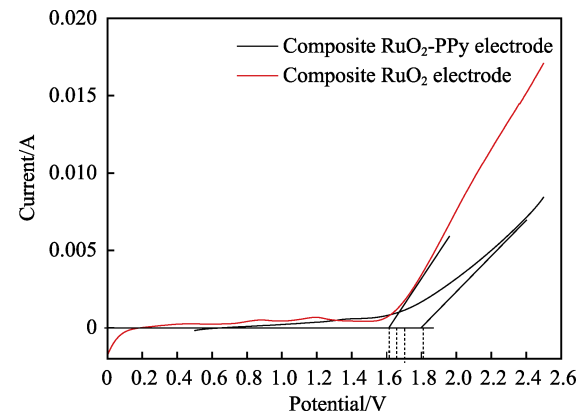


图 8 复合 RuO₂-PPy 和复合 RuO₂ 电极的 LSV 曲线
Fig.8 LSV curves of composite RuO₂-PPy and RuO₂ electrodes

电催化降解有机废水的效能。从图8中分析可知,复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极的析氧电位较高,可达 1.8 V,这说明 PPy 的添加,导致活性层的晶格结构更加稳定^[17],且析氧电流密度降幅偏大,代表电极的电催化活性也得到了一定程度的提升^[18]。

2.3.2 EIS 测试

对复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极和复合 RuO_2 电极进行电化学阻抗测试,结果如图9所示。其中半圆代表电荷在表面膜和活性物质间的转移阻抗,斜线代表韦伯阻抗,等效拟合后的电路图和各元器件数据见图10和表3。其中 CPE 代表常相位角原件 Q , R_p 代表电荷转移电阻,即膜电极电阻^[19], R_s 代表溶液电阻。根据表中数据可知,复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极的电阻为 7.61 Ω ,复合 RuO_2 电极的电阻为 56.2 Ω 。说明通过掺杂 PPy 可以有效增强电极的导电性,减小金属基体的腐蚀程度。复合电极的溶液电阻降幅较大,这是因为 PPy 的掺杂使涂层中原来存在于比较堵塞的通道中的腐

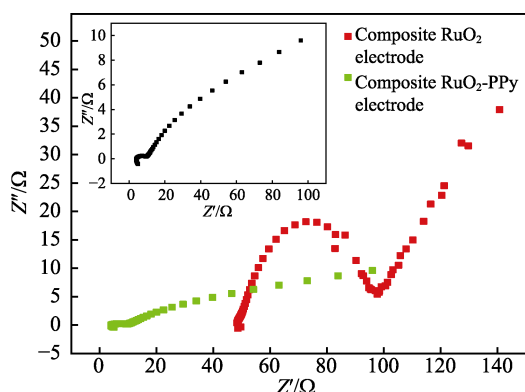


图9 复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极和复合 RuO_2 电极的 EIS 图
Fig.9 EIS of composite $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ and RuO_2 electrodes

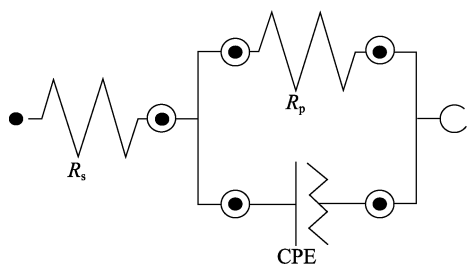


图10 复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极和复合 RuO_2 电极的 EIS 等效电路

Fig.10 EIS equivalent circuit of composite $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ electrode and composite RuO_2 electrode

表3 等效电路图相关数据

Tab.3 Relevant data of equivalent circuit diagram

Electrode	R_p/Ω	R_s/Ω	CPE $/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	dispersion effect n
Composite $\text{RuO}_2\text{-PPy}$	7.61	2.94	154	0.998
Composite RuO_2	56.2	49.6	24.2	0.996

蚀产物等粒子扩散速度加快^[21],通道变得畅通,低频扩散阻抗降低。

2.3.3 电极寿命测试

通过加速寿命试验检测电极的稳定性,测试的电流密度为 5 A/cm^2 ,当电极电位达到 10 V 时即可认为达到寿命极限。图11为加速寿命试验中三种电极的测试结果,根据式(1)换算为电极在实际使用电流密度下的实际使用寿命可知, Ti/RuO_2 、复合 RuO_2 、复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 的电极寿命分别为 203、267、391 天。这主要是由于 Ti/RuO_2 电极发生电解反应时,钛基底容易氧化,从而使电极的电阻增大,槽电压升高,副反应加快,导致电极表面活性层在较短时间就发生脱落现象。可以认为其稳定性较差,所以 Ti/RuO_2 电极寿命最短。在 Ti/RuO_2 电极中加入 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 中间层后,发现其寿命显著延长^[22]。这是因为 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 中间层可以增强 Ti 基体与 RuO_2 层的结合力,阻止电极钝化反应的发生。复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极的测试寿命最大,进一步说明了加入一层 PPy,可以起到缓冲融合作用,有利于 RuO_2 结晶,最终实现了延长电极使用寿命的目的。

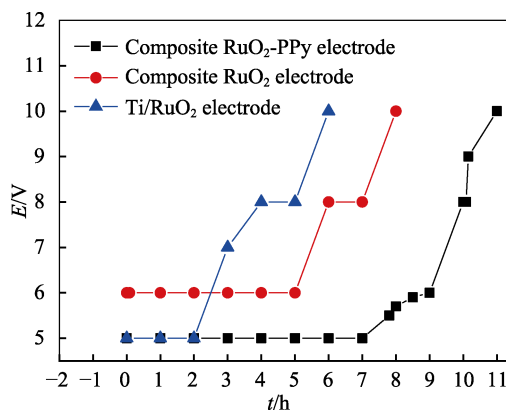


图11 加速寿命试验中阳极电位与反应时间的关系
Fig.11 Relationship between anode potential and reaction time in accelerated life test

2.4 电催化氧化法处理页岩气返排废水

2.4.1 复合电极对废水的循环特性研究

为了研究电极对废水中有机物的处理过程,进行复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极在废水- Na_2SO_4 体系与 Na_2SO_4 体系中的 CV 曲线测试,如图12所示。通过图中曲线对两个体系进行对比分析可知,起初在正向扫描范围内,两者均没有明显的氧化还原峰。随着电极电位的迁移,在废水- Na_2SO_4 体系的 -0.64 V 处有一个明显的氧化峰,且该曲线的电流响应值远远大于 Na_2SO_4 体系。表明在该体系中电催化过程消耗了大量的羟基,促使电极表面的电子移动速率加快,在曲线中的反映就是电流值明显升高,说明电极对废水中的有机物产生了明显的氧化作用,有机物可被有效降解。

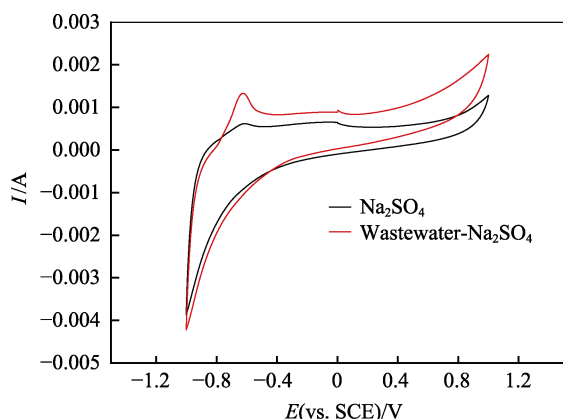


图 12 复合 $\text{RuO}_2\text{-PPy}$ 电极在返排废水- Na_2SO_4 体系与 Na_2SO_4 体系中的循环伏安曲线

Fig.12 Cyclic voltammetry curves of composite electrode in wastewater- Na_2SO_4 and Na_2SO_4 system

2.4.2 废水处理效果测试

图 13 为通过电催化氧化法降解废水的过程。从图中分析可知，随着电解时间的延长，COD 去除率不断增大，最后处理效率趋于稳定，COD 去除率最高可达 93.7%。应用图解法确定 $\ln(\text{COD}_0/\text{COD}_t)$ 与 t 的关系，如图 14 所示。由图 14 可知，线性关系的拟合曲线呈直线，且拟合相关系数 R^2 为 0.96，即电催

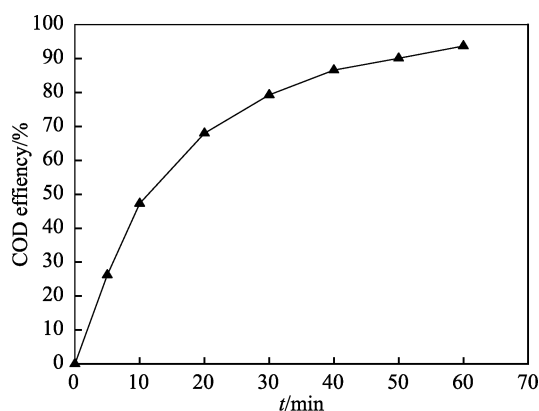


图 13 不同电解时间下 COD 去除率

Fig.13 COD removal rate for different electrolysis time

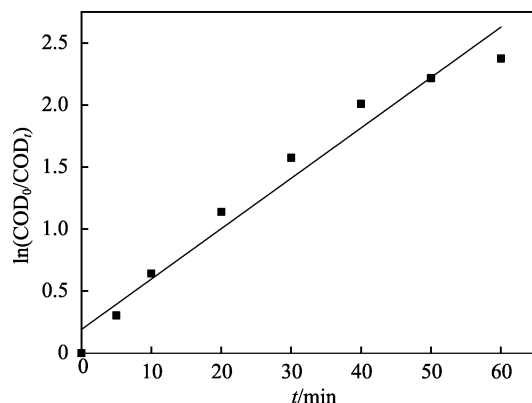


图 14 电催化氧化处理废水的动力学拟合曲线

Fig.14 Kinetic fitting curve of electrocatalytic oxidation treatment of wastewater

化处理废水的反应动力学符合一级动力学模型。通过计算曲线的斜率可知，反应速率常数为 0.040 62，表明电极的催化性能较强。

3 结论

1) 通过涂覆热分解法制备了 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Er}$ 中间层，采用 XRD 表征确定了当 $n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{Er}^{3+})=100:4$ 时，所形成的物相结构晶粒尺寸最小。通过 SEM 和 EDS 测试可知，中间层 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂 Er 后，镀层结构更加致密，且可以完全覆盖钛基体。

2) 采用 XRD 表征考察了 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 浓度对表面层晶相结构的影响，确定了表面层的最佳制备条件为 $n(\text{RuCl}_3):n(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})=1:2$ 。对在最优条件下制备的镀层进行 FT-IR、SEM 和 EDS 分析，通过官能团分析可知，涂层有吡咯环生成，通过形貌测试可知，表层呈平整致密状，且有 PPy 粒子生成。对电极进行稳定性测试可知，添加 PPy 后，复合电极的析氧电位从 1.6 V 增至 1.8 V，膜电阻显著降低，由 56.2 Ω 降至 7.61 Ω ，且电极寿命得以延长，由 267 天增加至 391 天。

3) 电催化氧化法处理页岩气返排废水的研究结果表明，复合电极具有较强的电催化活性，可使 COD 去除率高达 93.7%，且降解过程符合一级动力学方程。

参考文献:

- [1] MUKIMIN A, ZEN N, PURWANTO A, et al. Application of a full-scale electrocatalytic reactor as real batik printing wastewater treatment by indirect oxidation process[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2017, 5(5): 5222-5232.
- [2] 张翼, 刘蕾, 张荣庆, 等. 氧化物修饰电极及其在电化学处理有机废水中的应用[J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1395-1399.
ZHANG Yi, LIU Lei, ZHANG Rong-qing, et al. Oxide modified electrode and its application to organic wastewater by electrochemical method[J]. Chemical industry and engineering progress, 2006, 25(12): 1395-1399.
- [3] FANG Q, CHENG H Y, YU J X, et al. Effects of flaky rare earth oxide additives on the high temperature performance of nickel electrodes[J]. Journal of rare earths, 2010, 28(1): 72-78.
- [4] 梁吉艳, 耿聪, 李丹, 等. 钛基锡铈氧化物电极掺杂改性及应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 810-814.
LIANG Ji-yan, GENG Cong, LI Dan, et al. Research progress on the modification and application of antimony doped Tin dioxide electrode[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(3): 810-814.
- [5] LI X, LI H, LI M, et al. Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic

- degradation of organic pollutants[J]. Carbon, 2018, 129: 543-551.
- [6] LI X, ZHENG F, LUO Y, et al. Preparation and electrochemical performance of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, doped RuO_2 , composite electrode for supercapacitors[J]. Electrochimica acta, 2017, 237: 177-184.
- [7] FENG Y, CUI Y H, LIU J, et al. Factors affecting the electro-catalytic characteristics of Eu doped SnO_2/Sb electrode[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 178(1): 29-34.
- [8] ZHANG L, LI X, HE J, et al. Preparation of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration[J]. Electrochimica acta, 2014, 117(4): 192-201.
- [9] DUAN Y, WEN Q, CHEN Y, et al. Preparation and characterization of Ti N-doped $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrode by dip coating for orange II decolorization[J]. Applied surface science, 2014, 320: 746-755.
- [10] 冯建俊, 黎学明, 苏德水, 等. PbO_2 复合电极预处理甲苯二胺废水[J]. 化工环保, 2017, 37(6): 673-678.
FENG Jian-jun, LI Xue-ming, SU De-shui, et al. Preparation of composite PbO_2 electrode and its application in the treatment of toluene two amine wastewater[J]. Environmental protection of chemical industry, 2017, 37(6): 673-678.
- [11] 陈野, 吴荣华, 段体岗, 等. $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极的制备及降解不同污染物性能研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3): 606-611.
CHEN Ye, WU Rong-hua, DUAN Ti-gang, et al. Preparation and performance of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ as electrode material for the degradation of different pollutants[J]. Journal of environmental science, 2014, 34(3): 606-611.
- [12] 李善评, 付敬, 胡振, 等. 稀土 Y 改性 $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 电催化电极的制备及表征[J]. 山东大学学报: 理学版, 2008, 43(9): 22-26.
LI Shan-ping, FU Jing, HU Zhen, et al. Preparation and characterization of Y doped $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ electrocatalytic electrodes[J]. Journal of Shandong University: Science edition, 2008, 43(9): 22-26.
- [13] 燕群, 李传宪, 石恩华, 等. 电化学合成聚吡咯/二氧化硅复合膜及其防腐性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(3): 7-14.
YAN Qun, LI Chuan-xian, SHI En-hua, et al. Electrochemical synthetic polypyrrole / SiO_2 composite films and its anti-corrosion performance[J]. Polymer materials science and engineering, 2016, 32(3): 7-14.
- [14] XIE R, MENG X, SEN P, et al. Electrochemical oxidation of ofloxacin using a TiO_2 based $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ /polytetrafluoroethylene resin- PbO_2 electrode: reaction kinetics and mass transfer impact[J]. Applied catalysis B environmental, 2016, 203: 515-525.
- [15] REN Y, ZHANG S, WEI X. Ru effect on the catalytic performance of Pd@Ru/C catalysts for methanol electro-oxidation[J]. Journal of energy chemistry, 2015, 24(2): 232-238.
- [16] SHENG N, LEI Y, HYONOO A, et al. Improvement of polypyrrole films for corrosion protection of zinc-coated AZ91D alloy[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(11): 1724-1734.
- [17] 庞海丽, 蒙鹏君, 杨莹, 等. La 掺杂的 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 中间层对钛基 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 51-56.
PANG Hai-li, MENG Peng-jun, YANG Ying, et al. Effect of La-doped $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ interlayer on properties of $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrode[J]. Surface technology, 2017, 46(7): 51-56.
- [18] 杨卫华, 王鸿辉, 付芳. 稀土改性 $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ 电极的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(7): 1215-1218.
YANG Wei-hua, WANG Hong-hui, FU Fang. Preparation and performance of $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ electrode modified with rare earth[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(7): 1215-1218.
- [19] LIU H, YU S, SHEN T, et al. Preparation of a high-performance composite PbO_2 electrode from a new bath for p-chlorophenol oxidation[J]. Separation & purification technology, 2014, 132(2): 27-32.
- [20] LIM I, BUI H T, CHAN Y S, et al. Study of PEDOT and analogous polymer film as back-electron injection barrier and electrical charge storing materials[J]. Materials letters, 2017, 211: 1-4.
- [21] 徐浩, 延卫, 常乐. Pb_3O_4 层引入对钛基 PbO_2 电极强化寿命的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(3): 462-466.
XU Hao, YAN Wei, CHANG Le. Effect of Pb_3O_4 layer introduction on the accelerated life of the Ti-PbO_2 electrodes[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(3): 462-466.