

纳米铂微粒电极催化氧化有机污染物的研究

赵国华¹, 李明利¹, 李琳¹, 高廷耀² (1. 同济大学化学系, 上海 200092; 2. 同济大学城市污染控制国家工程中心, 上海 200092)

摘要: 采用电化学阴极还原-阳极氧化方法制备了纳米铂微粒电极. 电极表面的微观结构表征表明, 铂微粒在三维网状的氧化钛膜孔道中呈均匀、高度分散状态, 且粒径细小, 铂微粒充分裸露, 使得纳米铂微粒电极活性点多, 催化性能高. 采用循环伏安法研究了铂微粒电极对有机小分子代表性物质甲醇的电催化氧化行为. 结果表明, 在酸性、中性和碱性介质中纳米铂微粒电极对甲醇的电催化氧化性能均明显优于光滑铂片电极, 甲醇在纳米铂微粒电极上产生的氧化电流密度比光滑铂片电极高 100 倍以上. 2 种铂电极催化氧化降解甲醇、苯酚和甲基橙 3 种有机物时, 纳米铂微粒电极的平均氧化电流效率是光滑铂片电极的数倍, 这进一步表明纳米铂微粒电极对有机污染物具有良好的催化氧化降解能力.

关键词: 纳米铂微粒电极; 电催化氧化; 循环伏安法; 氧化电流效率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-06-0090

Electrocatalytic Oxidation for Organic Pollutant on the Nanoparticle Platinum Coated Titanium Electrode

Zhao Guohua¹, Li Mingli¹, Li Lin¹, Gao Tingyao² (1. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The nanoparticle platinum coated titanium electrode was prepared using the method of electrochemical cathodic reduction followed by anodic oxidation. The surface microstructure of electrode has demonstrated that platinum particles dispersed in the three-dimensional network of channels of the titanium oxide film were in the super-fine and well-distributed state. The nanoparticle platinum electrode owned plenty of active points and well electrocatalytic property based on the exposed platinum particles with very small diameters. Electrochemical behaviors of two kinds of platinum electrode for methanol has been performed through Cyclic Voltammetry. The results have showed that the nanoparticle platinum electrode had a much better electrocatalytic property for methanol than smooth platinum electrode in acidic, neutral or alkaline medium. The oxidation current densities on nanoparticle platinum electrode are over 100 times of that on smooth platinum electrode. Furthermore, the values of average current efficiency on nanoparticle platinum electrode are several times of that on smooth platinum electrode when degrading three kinds of organics methanol, phenol and methyl orange. This clearly revealed that the nanoparticle platinum electrode had stronger ability to degrade organic pollutants.

Keywords: nanoparticle platinum electrode; electrocatalytic oxidation; Cyclic Voltammetry; current efficiency

有机污染物的电催化氧化降解技术是使有机物质在阳极上直接被电催化氧化分解, 或者通过电极反应过程中产生的羟基自由基等强氧化剂使水中的有机污染物间接氧化降解. 该方法具有处理污染物能力强、设备简单、无二次污染等优点, 因此在水处理中的应用一直受到重视并有着较好的应用前景^[1-3]. 但长期以来, 由于受电极材料的限制, 电催化氧化法降解有机污染物的电流效率低, 能耗较高, 因而这一方法未能发挥其应有的潜在优势和处理功效. 近年

来, 国际上已注重从研制高效催化电极材料入手, 对有机物电催化氧化的方法、降解效果和机理进行了研究, 并逐渐应用于某些生物难降解有机废水的处理^[4-7].

铂电极在电化学及环境领域应用中发挥着重要作用^[8,9]. 由于铂良好的催化活性在粉碎或

基金项目: 留学回国人员科研启动基金项目 (49525102)

作者简介: 赵国华 (1965~), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为绿色化学与催化.

收稿日期: 2002-10-17; 修订日期: 2003-01-06

分散状态下更高,因此本文采用电化学阴极还原法将铂金属负载在钛基体上,然后通过阳极氧化使铂微粒均匀弥散在氧化钛膜中,并呈超细微粒分散状态.采用循环伏安法研究了铂微粒电极在酸性、中性和碱性介质中的电化学性能以及对代表性有机物甲醇的电催化氧化行为,并对一些有机污染物的电化学降解效果进行了探讨.

1 实验部分

1.1 纳米铂微粒电极的制备

电极基体钛金属片在负载铂微粒前,用金相砂纸打磨,然后在 10% 的草酸溶液中煮沸处理 3h,使 Ti 基体表面呈银灰色的均匀麻面.将预处理过的 Ti 基体电极放入 2 mmol/L H_2PtCl_6 、0.01 mol/L H_2SO_4 溶液中,在 -0.2 V 电位下采用阴极还原将铂微粒均匀沉积在 Ti 基体上.然后将沉积铂微粒的电极作为工作电极,在 $pH = 4$ 、0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中,于 -0.20 ~ 1.60 V 电位范围扫描速率为 10 mV/s 条件下,经阳极氧化制得铂微粒催化电极.

1.2 循环伏安法测试纳米铂微粒电极的电化学性能

以铂微粒电极为工作电极,金属铂丝电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极,在 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 信号发生器和 LM20A-100 型 X-Y 记录仪组成的电化学测试系统上进行循环伏安测试.甲醇电催化氧化的测试溶液分别是含 0.1 mol/L CH_3OH 的酸性 (0.1 mol/L H_2SO_4)、中性 (0.1 mol/L Na_2SO_4) 和碱性 (0.1 mol/L NaOH) 3 种介质溶液.实验前通高纯氮气约 15 min,以除去溶液中的氧气,实验过程中通氮气加以保护.扫描电位为 -0.20 V ~ 1.60 V,扫描速率为 100 mV/s.

1.3 各种介质中纳米铂微粒电极析氧电位的测定

实验采用 3 电极电化学测量体系.被测电极为研究电极,以铂丝电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极.3 种电解质溶液分别为 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 , 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液.由测定铂微粒电极在

3 种介质中的阳极极化曲线,得到各种条件下的析氧电位.

1.4 有机污染物的电催化氧化降解试验

用去离子水分别将甲醇、苯酚、甲基橙染料 3 种有机物质,配制成浓度为 200 mg/L 的含酸性 (0.1 mol/L H_2SO_4)、中性 (0.1 mol/L Na_2SO_4) 和碱性 (0.1 mol/L NaOH) 不同介质的 9 种模拟废水.

以纳米铂微粒电极为阳极,纯钛板为阴极,电极面积为 15cm^2 ,电极间距为 0.5 cm,控制电流密度为 20 mA/cm²,模拟废水处理体积为 100 mL,采用磁力搅拌器进行连续搅拌.溶液的 COD_{Cr} 采用重铬酸钾标准法测定.

2 结果与讨论

2.1 纳米铂微粒电极表面微观结构的电镜表征

纳米铂微粒电极表面的微观结构与电极对有机污染物的电催化氧化能力有着密切的关系.图 1 是扫描电镜给出的铂微粒电极表面的微观结构.电极制备过程中经阳极氧化处理后,在电极表面形成的氧化钛膜相互交联,呈三维立体多孔网状结构,这种孔结构表现为有序、开放状态,很有利于铂微粒在其上分布或嵌入其内部.孔为圆柱型或椭圆形状,孔径约为几 μm 大小,且孔壁粗糙极易附着超细的铂微粒.在氧化钛立体多孔膜上均匀分散着铂微粒,铂微粒大小匀称,约在数 10 nm 尺寸范围,且各铂微粒间相互分离,不发生团聚凝结等现象,这使得铂微粒充分裸露,比表面积大,活性点多,因而电极的电催化性能高,不易中毒失效.

2.2 纳米铂微粒电极对甲醇在各种介质中的电催化氧化性能

甲醇是一种典型的有机小分子污染物,也是燃料电池中的重要原料,因此,对甲醇在各种介质中的催化氧化还原行为常作为考察电极电催化活性的方法.图 2 分别是光滑铂片电极和纳米铂微粒电极在酸性介质中对甲醇催化氧化还原循环伏安曲线,其中横坐标电极电位是指相对于饱和甘汞电极电位值 (V vs SCE).由于在光滑铂片电极表面发生了氢的吸附-脱附现

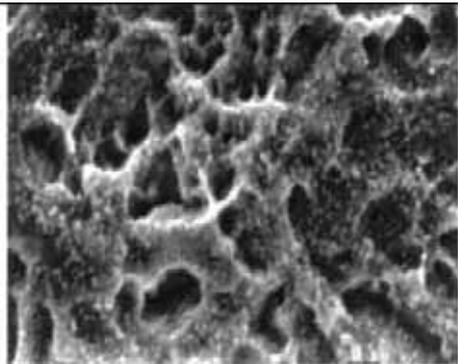


图 1 纳米铂微粒电极表面的 SEM 图

Fig.1 SEM image of the nanoparticle platinum electrode film

象,因此,在图 2(a) 曲线 $-0.1 \text{ V} \sim -0.14 \text{ V}$ 附近可观察到 2 对氢氧化还原峰;而在图 2(b) 曲线中,约 -0.1 V 处也能观察到吸附氢的氧化峰,但由于甲醇在纳米铂微粒电极表面有更强的解离吸附,使得氢的吸附解离不如在光滑铂片电极上明显.比较光滑铂片电极和纳米铂微粒电极对甲醇的催化氧化反应,甲醇在光滑

铂片电极上分别于电位正扫方向 0.66 V 电位处和电位负扫方向 0.38 V 电位处产生 2 个氧化峰,在 0.56 V 处产生一还原峰,对应的峰电流密度为 0.64 mA/cm^2 、 0.22 mA/cm^2 和 -0.18 mA/cm^2 ;甲醇在纳米铂微粒电极上分别于电位正扫方向 1.16 V 电位处和电位正扫和负扫方向 0.58 V 电位处产生 2 个氧化峰,对应的峰电流密度为 88 mA/cm^2 和 164 mA/cm^2 .结果表明,甲醇在纳米铂微粒电极上产生的氧化峰电流密度比光滑铂片电极高 100 倍以上.氧化电流密度越大,意味着电极对甲醇催化氧化的速率越快,由此也说明了纳米铂微粒电极上的铂微粒得到了很好地分散,形成了相当多的催化活性点,其催化性能比光滑铂片电极高得多.值得注意的是,从图 2(b) 曲线可发现,在向低电位负扫过程中纳米铂微粒电极上无还原峰电流产生,这意味着甲醇在该电极上的氧化过程中无强化学吸附,可还原性中间体产生,由此可减少铂催化电极中毒的可能性,提高了抗中毒性能.

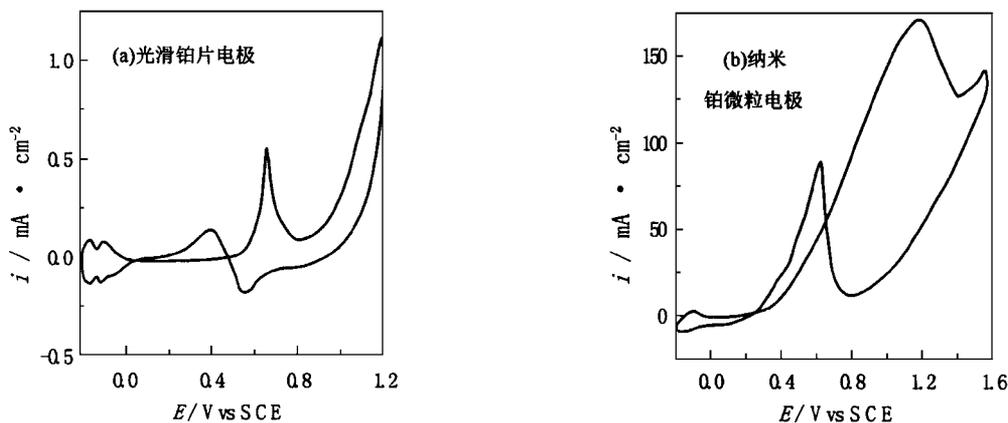


图 2 酸性介质中甲醇催化氧化还原循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms for two platinum electrodes in 0.1 mol/L methanol + 0.1 mol/L H_2SO_4

图 3 是 2 种铂电极在中性介质中对甲醇催化氧化还原循环伏安曲线,两者催化氧化行为有很大的差异.光滑铂片电极对甲醇的催化氧化过程较为复杂,在正向扫描时,分别在 0.5 V 和 1.1 V 附近出现 2 个氧化峰,在负向扫描时,

于 0.3 V 左右产生一个还原峰,同时在 0.2 V 处又产生另一氧化峰.这表明中性介质中甲醇在光滑铂片电极上的氧化是分步进行的,氧化中间产物被吸附在该电极上,然后再进一步氧化或还原,降解过程中经历的氧化中间产物较多,

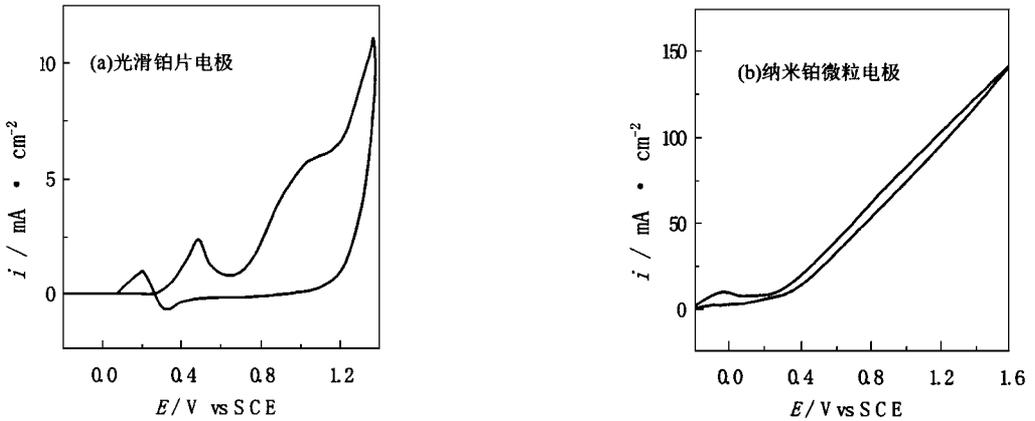


图 3 中性介质中甲醇催化氧化还原循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms for two platinum electrodes in 0.1 mol/L methanol + 0.1 mol/L Na₂SO₄

使得催化氧化效率较低.而在纳米铂微粒电极上甲醇的氧化则显得较为简单,当电位高于 0.35 V 时,氧化电流几乎随电位升高而线性增长.由测定阳极极化曲线实验结果可得到,在中性介质中铂微粒电极的析氧电位为 1.6 V.由此推断,CH₃OH-Na₂SO₄ 体系在纳米铂微粒电极上仅在电位高于 0.35 V 处就产生的线性增长的氧化电流,不应该是析氧反应产生的氧化电流,更有可能是甲醇在纳米铂微粒电极上直接催化氧化分解成 CO₂,反应强烈彻底,氧化电流随电位升高急剧增大.

碱性介质的甲醇在纳米铂微粒电极上的催化氧化反应与在光滑铂片电极上也不相同(见图 4).碱性介质环境下,2 种铂电极上容易发生

析氧反应,实验测得光滑铂片电极的析氧电位约为 0.9 V,而纳米铂微粒电极的析氧电位则更低,约为 0.85 V.分析碱性介质的甲醇体系在光滑铂片电极上电化学行为,当扫描电位低于析氧电位时,几乎无氧化还原电流产生;当扫描电位高于析氧电位后,即产生了析氧反应,但氧化电流迅速升高,在 1.1 V 电位附近产生一个不太明显的氧化峰,推测是电极上的有机物质发生了随后氧化反应所致.观察 CH₃OH-NaOH 体系在纳米铂微粒电极上的电化学氧化过程,当扫描电位高于 0.20 V 时即产生了氧化电流,并且随电位升高不断增大.可以发现,在该电极的析氧电位 0.85 V 前后,循环伏安曲线的斜率发生了明显的变化.当扫描电位大于析氧电位

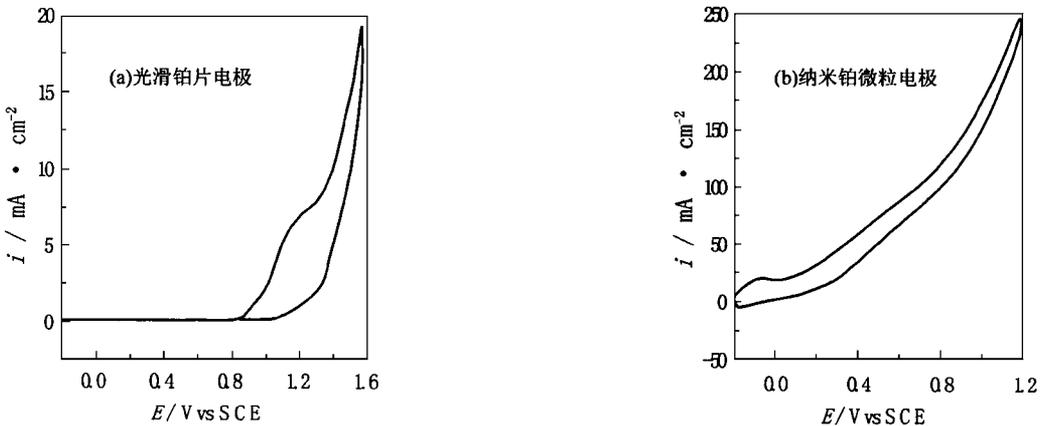


图 4 碱性介质中甲醇催化氧化还原循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms for two platinum electrodes in 0.1 mol/L methanol + 0.1 mol/L NaOH

后,曲线斜率更大,氧化电流随电位升高增加更快,这表明在低于析氧电位下该电极上仅仅发生了甲醇的氧化分解反应,当扫描电位高于析氧电位时,甲醇氧化分解反应和析氧反应两者同时进行,导致催化氧化电流更大.由此也说明,在碱性介质中,尤其在低电位下,纳米铂微粒电极对甲醇的电催化氧化性能比光滑铂片电极高得多.

2.3 纳米铂微粒电极催化氧化降解有机污染物

为了进一步比较纳米铂微粒电极与铂片电极的电催化氧化能力,考察了 2 种电极对醇、酚和偶氮染料 3 种有机污染物的降解效果.有机污染物的电化学降解效果可采用在一定电降解时间 Δt 内的平均氧化电流效率来表征.

在有机物电解氧化过程中,由于在电极上同时发生了其它一些副反应,因此有机物的氧化电流效率应小于 100%.为此,有机物的氧化电流效率可定义为:

电流效率 = 有机物实际氧化的物质的量(mol) / 按法拉第定律计算应被氧化的有机物的物质的量(mol)

其中,按法拉第定律计算应被氧化的有机物的量:

$$\text{有机物的量} = \frac{\text{所通电量 } Q(C)}{1 F(C/mol)} = \frac{I(A) \cdot dt(h)}{1 F(C/mol)}$$

在 dt 时间内,水中 COD 的变化值反映了有机物实际被氧化的物质的量.其中 COD 是以耗氧量 O_2 (mg/L) 来定义的.由于 1 mol O_2 发生反应时应有 4 mol 电子参与反应,因此,有机物

实际氧化的物质的量:

$$\begin{aligned} \text{物质质量(mol)} &= \frac{d[\text{COD}(\text{mg/L})] \cdot V(\text{L}) \cdot 10^{-3}}{\text{氧气的摩尔质量}(\text{g/L}) / 4} \\ &= \frac{d[\text{COD}] \cdot V}{8000} \end{aligned}$$

由此可得到有机物的氧化电流效率 ICE:

$$\text{ICE} = \frac{d[\text{COD}] \cdot V / 8000}{I \cdot dt / 1 F} = \frac{d[\text{COD}]}{dt} \cdot \frac{FV}{8000 I}$$

式中,ICE(instantaneous current efficiency)表示电化学降解 t 时刻有机物氧化的瞬时电流效率, $d[\text{COD}]/dt$ 表示在 t 时刻 COD 的瞬时降解速率,COD 的单位为(O_2) mg/L,时间 t 的单位为 h,废水体积 V 的单位为 L,电流 I 的单位为 A. F 为法拉第常数, $1 F = 96485 C/mol$.

由实验可测得 COD 与 t 的关系曲线,通过曲线斜率求得 $d[\text{COD}]/dt$,从而计算得到瞬时电流效率 ICE.但在实际研究中,往往需考察在电化学降解处理一段时间(Δt)内,有机污染物的氧化电流效率.为此,可定义:

$$\begin{aligned} \text{ACE} &= \frac{\Delta[\text{COD}]}{\Delta t} \cdot \frac{FV}{8000 I} \\ &= \frac{[\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t}] \cdot F \cdot V}{8000 I \cdot \Delta t} \end{aligned}$$

ACE(average current efficiency)表示有机物在一定电降解时间 Δt 内的平均氧化电流效率. ACE 反映了在给定条件下有机物发生电化学氧化的程度,ACE 越大,表明有机物氧化分解越彻底.

表 1 是在不同介质中 2 种铂电极在 30 min 时间(Δt)内催化氧化降解甲醇、苯酚和甲基橙 3 种有机污染物的平均氧化电流效率 ACE_{30} 值.

表 1 2 种铂电极催化氧化降解甲醇、苯酚和甲基橙的 ACE_{30} 值

Table 1 ACE_{30} values of catalytic oxidation of degradation for methanol, phenol and methyl orange on two kinds of platinum electrode

有机物	酸性介质		中性介质		碱性介质	
	纳米铂微粒电极	铂片电极	纳米铂微粒电极	铂片电极	纳米铂微粒电极	铂片电极
甲 醇	0.25	0.03	0.22	0.03	0.31	0.05
苯 酚	0.38	0.14	0.33	0.10	0.54	0.19
甲基橙	0.40	0.15	0.31	0.09	0.51	0.17

表 1 结果表明,纳米铂微粒电极对甲醇、苯酚和偶氮染料甲基橙 3 种模拟有机污染物的电

催化氧化降解能力均明显优于铂片电极. 由此也表明, 由于纳米铂微粒电极表面的催化剂铂呈均匀、高度分散状态, 且粒径细小, 铂微粒充分裸露, 比表面积大, 因此纳米铂微粒电极活性点多、电催化性能高, 对有机污染物及反应过程中产生的中间体的氧化电流效率远高于铂片电极. 有机物的氧化电流效率也与物质本身的结构有关, 苯酚、甲基橙分子中含有苯环、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{N}-\text{N}-$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等基团, 其 ACE_{30} 值在 2 种铂电极上均高于甲醇分子, 推测当分子中形成共轭离域键时, 有机物易在电极上被氧化降解. 表 1 的数据还表明, 催化电极对有机污染物的氧化电流效率还与处理体系的介质密切相关. 碱性介质中 3 种有机物质在 2 种铂电极上发生氧化分解时的 ACE_{30} 值均明显高于在酸性、中性介质中的 ACE_{30} 值.

3 结 论

采用电化学阴极还原法将铂金属负载在钛基体上, 再通过阳极氧化使铂微粒均匀弥散在氧化钛膜中的实验方法制备了纳米铂微粒电极. 电极表面的微观结构表征表明, 铂微粒在三维网状的氧化钛膜孔道中呈均匀、高度分散状态, 且粒径细小, 铂微粒充分裸露, 使得纳米铂微粒电极活性点多、电催化性能高. 采用循环伏安法研究了铂微粒电极对代表性有机物甲醇的电催化氧化行为, 结果表明, 在酸性、中性和碱性介质中纳米铂微粒电极对甲醇的电催化氧化性能均明显优于光滑铂片电极. 通过比较 2 种

铂电极降解甲醇、苯酚和甲基橙 3 种有机物的氧化电流效率, 进一步表明纳米铂微粒电极对有机污染物具有良好的催化氧化降解能力.

参 考 文 献:

- 1 Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, **24**: 1077 ~ 1091.
- 2 Naumczyk J, Szpyrkowicz L, Zilio Grandi F. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(11): 17 ~ 24.
- 3 O' M. Bockris J, Bardwaj R C, Tennakoon C L K. Electrochemistry of waste removal. *Analyst*, 1994, **119**(5): 781 ~ 789.
- 4 Comniellis Ch, Pulgarin C. Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment using SnO_2 anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, **23**: 108 ~ 112.
- 5 Cossu R, Polcaro A M, Lavagnolo M C et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO_2 and Ti/SnO_2 Anodes. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**: 3570 ~ 3573.
- 6 赵国华, 朱仲良, 胡惠康, 高廷耀. 二维紫外吸收光谱解析有机污染物降解动力学过程. *环境科学学报*, 2002, **22**(4): 625 ~ 629.
- 7 王亚云, 赵国华, 李通化. 染料茜素红电解过程分析. *分析化学*, 2000, **28**(2): 142 ~ 146.
- 8 Szpyrkowicz L, Naumczyk J, Zilio Grandi F. Electrochemical treatment of tannery wastewater using $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Ir}$ Electrodes. *Water Research*, 1995, **29**(2): 517 ~ 524.
- 9 Vlyssides A G, Loizidou M, Karlis P K, Zorpas A A, Papaioannou D. Electrochemical oxidation of a textile dye waste water using a Pt/Ti electrode. *J. Hazardous Material*, 1999, **70**: 41 ~ 52.