

# 含 CNT 夹层的 $\text{PbO}_2$ 电极电催化氧化水中苯胺的研究

段小月, 赵雪松, 郑勤莹, 赵 爽, 王嘉琦, 夏宁雨

(吉林师范大学 环境科学与工程学院, 吉林 四平 136000)

**摘要:**结合电泳法和电沉积法制备了含碳纳米管(CNT)夹层的  $\text{PbO}_2$  电极(CNT- $\text{PbO}_2$ ),扫描电子显微镜图像表明,在 CNT 夹层表面电沉积 10 min  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  活性层可获得  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  晶粒较多、晶粒尺寸较小、比表面积较大的 CNT- $\text{PbO}_2$  电极。利用 CNT- $\text{PbO}_2$  电极电催化氧化降解水中苯胺,研究电流密度、苯胺初始浓度、温度、支持电解质浓度对苯胺降解率的影响。实验结果表明:随着电流密度的增加,苯胺的降解率升高;苯胺初始浓度越高,苯胺的降解率越低;在实验范围内,温度和支持电解质浓度对电催化氧化降解苯胺过程影响较小。

**关键词:**碳纳米管;  $\text{PbO}_2$  电极; 电催化氧化; 苯胺

**中图分类号:**O643.32 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2016)03-0053-03

**DOI:**10.16160/j.cnki.tsxyxb.2016.03.015

## A Research into Aniline in Oxidizing Water Electrolyzed by $\text{PbO}_2$ Electrode with CNT Interlayer

DUAN Xiao-yue, ZHAO Xue-song, ZHENG Qin-ying, ZHAO Shuang,  
WANG Jia-qi, XIA Ning-yu

(School of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** In this study, the  $\text{PbO}_2$  electrode with carbon nanotube (CNT) is prepared by electrophoresis and electric deposition. The images from the scanning electron microscopy show that the  $\text{PbO}_2$  electrode with large specific surface area of CNT containing many small Beta  $\text{PbO}_2$  grains can be obtained in the 10 min beta  $\text{PbO}_2$  electrodeposited active layer on the surface of CNT. The CNT  $\text{PbO}_2$  electrode is applied to electrocatalyse, oxidize and degrade aniline in water so as to study the effect of current density, aniline initial concentration, temperature, electrolyte concentration on the degradation rate of aniline. The results show that the aniline degradation ratio increases with the rise of applied current density, that the greater the aniline initial concentration is, the lower the aniline degradation ratio is and that in the experimental range, the temperature and the concentration of the supporting electrolyte has little influence on the electrocatalytic oxidation and degradation of aniline.

**Key Words:** carbon nanotube;  $\text{PbO}_2$  electrode; electrocatalytic oxidation; aniline

苯胺及其衍生物是染料、药物、树脂等物质合成中广泛应用的有机化合物,是最重要的胺类物质之一<sup>[1]</sup>。但苯胺能引起高铁血红蛋白血症和肝、肾及皮肤损伤,具有致畸、致癌、致突变性,是一种典型的

难生物降解有机污染物<sup>[2]</sup>。电催化氧化技术是处理难生物降解有机废水的最有效技术之一,通过阳极产生羟基自由基等强氧化剂降解水中有机污染物<sup>[3-4]</sup>,该技术具有操作简单、技术可控、降解能力

强、无二次污染等优点<sup>[5-6]</sup>。PbO<sub>2</sub> 电极是电催化氧化过程中最常用的金属氧化物电极之一，价廉易得、尺寸稳定、耐腐蚀、催化活性高<sup>[7-8]</sup>，前期实验研究表明碳纳米管(CNT)掺杂可提高 PbO<sub>2</sub> 电极的催化活性<sup>[9-10]</sup>。因此，本研究利用含 CNT 夹层的 PbO<sub>2</sub> 电极(CNT-PbO<sub>2</sub>)电催化氧化降解苯胺，考察电流密度、苯胺初始浓度、温度、电解质浓度对苯胺降解率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 电极的制备

电极的制备过程详见文献[10]，主要包括 Ti 基体预处理、热沉积 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 底层、电沉积 α-PbO<sub>2</sub> 中间层、电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 内层、电泳 CNT 夹层、电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层。

### 1.2 电催化氧化实验

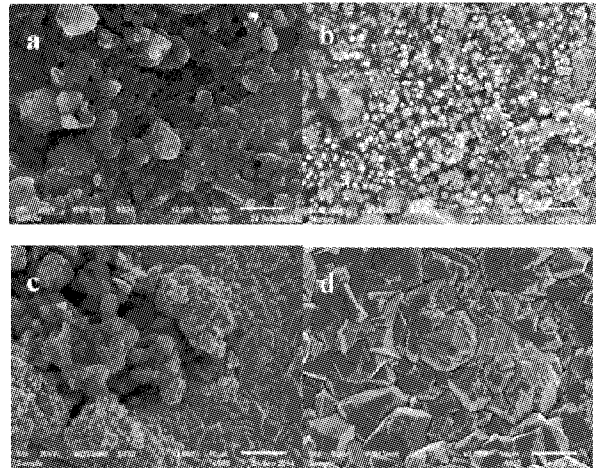
取 200 mL 苯胺溶液置于电解槽中，以 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极为阳极，不锈钢片为阴极，阳极与阴极面对面平行放置，电极之间的距离为 1 cm。每隔 10 min 从电解槽中取样，利用 TU1810 紫外-可见分光光度计测试苯胺浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面形貌表征

图 1a 为 CNT 夹层的 SEM 表面形貌图像，可以看出，电泳技术可以在电极表面形成 CNT 层，但由于 CNT 的团聚作用，CNT 并不能完全均匀地分散在电极表面。图 1b-d 为在 CNT 夹层表面电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层 5 min, 10 min, 15 min 后的 β-PbO<sub>2</sub> 活性层的 SEM 图像，由图可知，在 CNT 夹层表面电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层 5 min 以后，CNT 表面就形成了微小 β-PbO<sub>2</sub> 晶粒。随着电沉积的时间延长，β-PbO<sub>2</sub> 晶粒越来越大，CNT 被覆盖的面积也越来越大，电沉积 10 min 时，CNT 表层基本被覆盖，但形成的 β-PbO<sub>2</sub> 层并不平整，当电沉积时间为 15 min 时，电极表面形成了一层平整致密的 β-PbO<sub>2</sub> 活性层，但 β-PbO<sub>2</sub> 晶粒明显增大，大小接近传统的 PbO<sub>2</sub> 电极。课题组的前期实验结果表明，电沉积 10 min β-PbO<sub>2</sub> 活性层的 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极，虽然表面不平整，但表面形成的 β-PbO<sub>2</sub> 晶粒较多，且晶粒尺寸较小，比表面积更大，具有强于其他电极的羟基自由基的产生能力，所以本研究采用电沉积 10 min β-PbO<sub>2</sub>

活性层的 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极电催化氧化降解水中苯胺污染物。



a—CNT 夹层；b—电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层 5 min；c—电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层 10 min；d—电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 外层 15 min

图 1 CNT 夹层与电沉积不同时间 β-PbO<sub>2</sub> 外层的 SEM 图像

### 2.2 电流密度对苯胺降解效果的影响

电流密度是影响电催化氧化技术降解有机污染物效率的关键因素之一，本研究在苯胺初始浓度为 50 mg/L，支持电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 0.05 mol/L，温度为 30 ℃ 的条件下，采用 10 mA/cm<sup>2</sup>，20 mA/cm<sup>2</sup>，30 mA/cm<sup>2</sup>，40 mA/cm<sup>2</sup>，50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度电催化氧化苯胺，结果如图 2 所示。

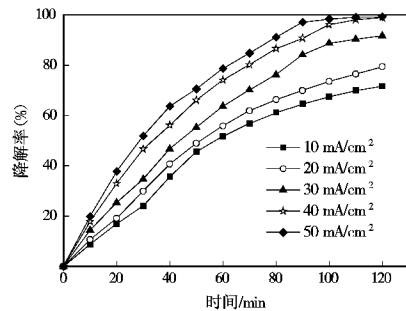


图 2 不同电流密度下苯胺降解率随时间变化曲线

由图 2 可知，在不同电流密度下，苯胺的降解率均随电解时间的延长而升高，且在降解初期降解率升高较快，当电解时间为 60 min 时，苯胺的降解率均在 50% 以上，其中在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下苯胺降解率高达 78.74%。由图 2 还可以看出，随着应用电流密度的增大，同样的电解时间，苯胺的降解率也明显升高，在 10 mA/cm<sup>2</sup>，20 mA/cm<sup>2</sup>，30 mA/cm<sup>2</sup>，

40 mA/cm<sup>2</sup>, 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 120 min 后苯胺降解率分别达到 71.68%, 79.47%, 91.81%, 99.03%, 99.28%。

### 2.3 苯胺初始浓度对降解效果的影响

为了考察苯胺初始浓度对苯胺降解率的影响, 本研究在电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 0.05 mol/L, 温度为 30 °C 的条件下, 对初始浓度分别为 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L, 90 mg/L 的苯胺进行降解, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在实验范围内, 随着苯胺初始浓度的升高, 苯胺的降解率明显降低。电解 60 min 后, 初始浓度为 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L, 90 mg/L 的苯胺降解率分别为 99.27%, 89.23%, 63.71%, 55.85%, 43.15%; 而经过 120 min 降解以后, 10 mg/L 和 30 mg/L 的苯胺基本全部降解, 而 50 mg/L, 70 mg/L, 90 mg/L 的苯胺降解率为 90.81%, 80.99%, 75.02%。

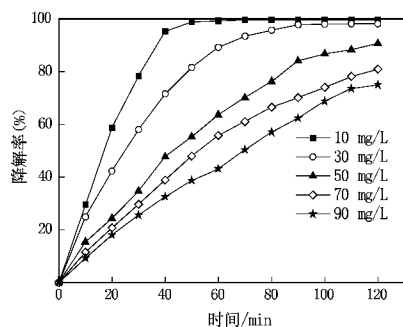


图 3 不同初始浓度下苯胺降解率随时间变化曲线

### 2.4 温度对苯胺降解效果的影响

在电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup>, 苯胺初始浓度为 50 mg/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 0.05 mol/L 的情况下, 研究温度对苯胺降解率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着温度的变化, 苯胺的降解率变化较小, 电解 120 min 后, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C 下苯胺的降解率分别为 89.04%, 93.67%, 89.56%, 87.97%, 可见温度并不是影响 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极电催化氧化降解苯胺的主要因素。

### 2.5 电解质浓度对苯胺降解效果的影响

在电催化氧化过程中, 反应液中需要含有一定量的支持电解质, 以提高溶液的导电性, 减小溶液电阻, 提高电流效率。本实验在电流密度为 30 mA/cm<sup>2</sup>, 苯胺初始浓度为 50 mg/L, 温度为 30 °C, 支持电解质

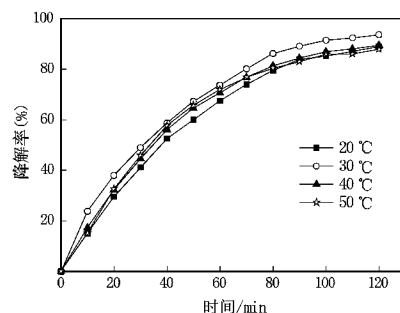


图 4 不同温度下苯胺降解率随时间变化曲线

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度分别为 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L 的条件下, 电催化氧化降解苯胺, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度分别为 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L 时, 降解 120 min 后苯胺的降解率分别为 90.25%, 92.81%, 91.48%, 88.07%。可见, 支持电解质的浓度对 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极电催化氧化降解苯胺的影响较小。

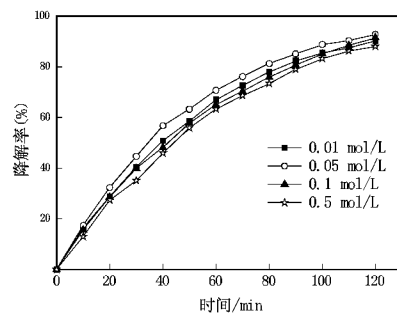


图 5 不同支持电解质浓度下苯胺降解率随时间变化曲线

## 3 结论

(1) 在 CNT 夹层表面电沉积 10 min  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 活性层可获得  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 晶粒较多、晶粒尺寸较小、比表面积较大的 CNT-PbO<sub>2</sub> 电极。

(2) 电流密度对苯胺的降解率有较大影响, 随着电流密度的增大, 苯胺的降解率升高。

(3) 苯胺的初始浓度越高, 苯胺的降解率越高。

(4) 温度和支持电解质的浓度对电催化氧化降解苯胺效果的影响较小。

### 参考文献:

- [1] Ferreira M, Pointo M F, Neves I C, et al. Electrochemical oxidation of aniline at mono and bimetallic electrocatalysts supported on carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 309-315. (下转第 66 页)

- [15] 张军营,任德贻,王运泉,等.煤中有机态微量元素与煤级的关系[J].煤田地质与勘探,2000,28(6):11-13.
- [16] 李大华,陈坤,邓涛,等.中国西南地区煤中砷的分布及富集因素探讨[J].中国矿业大学学报,2002,31(4):419-442.
- [17] 郑刘根,刘桂建,Chou C L,等.中国煤中砷的含量分布、赋存状态、富集及环境意义[J].地球学报,2006,27(4):355-366.
- [18] 风海元,吴晶.煤中砷的测定方法及其赋存状态的研究进展[J].理化检验(化学分册),2012(48):1000-1003.
- [19] Kolker A, Huggins F E, Palmer C A, et al. Mode of occurrence of arsenic in four US coals[J]. Fuel Processing Technology,2000(2):167-168.
- [20] Liu G J, Zheng L G, Zhang Y. Distribution and mode of occurrence of As, Hg and Se and Sulfur in coal seam 3 of the Shanxi Formation, Yanzhou Coalfield, China [J]. International Journal of Coal Geology,2007,71:371-375.
- [21] 任德贻,赵峰华,张军营,等.煤中有害微量元素富集的成因类型初探[J].地质前言,1999(6):17-20.
- [22] Liu G, Yang P, Peng Z, et al, Comparative study of the quality of some coals from the Zibo coal field[J]. Energy,2003,28(10):969-978.
- [23] Liu G, Yang P, Peng Z. Petrographic and geochemical contrasts and environmentally significant trace elements in marine-influenced coal seams, Yanzhou mining area, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2004,23:491-506.
- [24] Zhou Y, Ren Y. Distribution of arsenic in coals of Yunnan Province, China, and its controlling factors [J]. International Journal of Coal Geology,1992,20(1):85-98.
- [25] Ng J, Wang J P. A global health problem caused by arsenic from natural sources[J]. Chemosphere,2003,52(9):1353-1359.
- [26] Bhattacharya P, Mukherjee A B, Jacks G, et al. Metal contamination at a wood preservation site: characterization and experimental studies on remediation[J]. Science of the Total Environment,2002,29:165-180.
- [27] Wang S, Mulligan C N. Occurrence of arsenic contamination in Canada; sources, behavior and distribution[J]. Science of the Total Environment,2002,290:165-180.
- [28] Tian H, Qu Y. Inventories of atmospheric arsenic emissions from coal combustion in China[J]. Environmental Science,2009,30:956-962.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第 55 页)

- [2] 宁军,陈立伟,蔡天明.臭氧催化氧化降解苯胺的机理[J].环境工程学报,2013,7(2):551-556.
- [3] Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I, et al. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products[J]. Water Res,2011,459(2):828-838.
- [4] 卢强,安立超,钟秦,等.钛基锡锡电极催化氧化处理硝基苯废水[J].化工环保,2010,30(2):100-103.
- [5] Zhao Wei, Xing Juntao, Chen Donghui, et al. Study on the performance of an improved Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> based on porous titanium substrate compared with planar titanium substrate[J]. RSC Adv.,2015,5:26530-26539.
- [6] Xu Hao, Yuan Quansheng, Shao Dan, et al. Fabrication and characterization of PbO<sub>2</sub> electrode modified [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and its application on electrochemical degradation of alkali ligin[J]. J. Hazard. Matter., 2015,286:509-516.
- [7] Wu Jia, Xu Hao, Yan Wei. Fabrication and characterization of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/ $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode and its application in electrochemical degradation of Acid Red G[J]. RSC Adv.,2015,5:19284-19293.
- [8] Li Xiaolin, Li Xueming, Yang Wenjing, et al. Preparation of 3D nanospheres@SnO<sub>2</sub> nanowires/Ti electrode and its application in methyl orange degradation [J]. Electrochim Acta,2014,146:15-22.
- [9] Duan Xiaoyue, Ma Fang, Yuan Zhongxin, et al. Lauryl benzene sulfonic acid sodium-carbon nanotube-modified PbO<sub>2</sub> electrode for the degradation of 4-chlorophenol[J]. Electrochim Acta,2012,76:333-343.
- [10] Duan Xiaoyue, Li Jiarun, Liu Wei, et al. Fabrication and characterization of a novel PbO<sub>2</sub> electrode with a CNT interlayer[J]. RSC Adv.,2016,6:28927-28936.

(责任编辑:李秀荣)