



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105776431 B

(45)授权公告日 2019.08.06

(21)申请号 201610293112.X

(22)申请日 2016.05.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105776431 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南
通大街145号哈尔滨工程大学科技处
知识产权办公室

(72)发明人 朱丽楠 刘琪 陈秋 禾海伶

米海蓉 刘桂芳 王春丽 孙勇

(51)Int.Cl.

C02F 1/46(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

C02F 1/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 105110425 A,2015.12.02,第[0006]段.

CN 102190351 A,2011.09.21,说明书第
[0007].

CN 201485310 U,2010.05.26,说明书第
[0032]-[0035]、[0050]段.

CN 102689939 A,2012.09.26,具体实施方
式.

CN 104591343 A,2015.05.06,具体实施方
式.

CN 101555051 A,2009.10.14,具体实施方
式.

CN 104451678 A,2015.03.25,具体实施方
式.

审查员 佟婧怡

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种电催化电极的制备及应用方法

(57)摘要

本发明提供的是一种电催化电极的制备及应用方法。以钛为基体,采用热沉积的方法将Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT沉积到钛基体上,然后利用电沉积的方法将PbO₂活性表层沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上,制备出Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电催化电极。所制备的电催化电极用于超声电催化杀藻和降解藻毒素。以电催化电极作为阳极,不锈钢或铜片作为阴极,对加有电解质的铜绿微囊藻溶液进行电解,电解过程中施加超声处理。本发明具有以下优点:1)使电极具有更多的催化活性位点,提高了电极的催化活性;2)能够增加电极导电性,能够降低能耗;3)电催化活性高和使用寿命长。4)将超声和电催化氧化联用,将产生协同作用,极大的提高了杀藻和降解藻毒素的效率。

1. 一种电催化电极的制备方法,以钛为基体,其特征是:采用热沉积的方法将Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT沉积到钛基体上,然后利用电沉积的方法将PbO₂活性表层沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上,制备出Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电催化电极;

所述采用热沉积的方法将Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT沉积到钛基体上具体包括:将0.05mmol Bi₂O₅、0.5gCNT、0.02g十二烷基苯磺酸钠、20gSnCl₄和2gSbCl₃加入100mL异丙醇和浓盐酸混合液中,超声处理5min,然后均匀涂覆在经预处理后的基体上,120℃烘干10min,再在500℃焙烧10min,重复涂覆、烘干、焙烧操作10~12次且最后一次焙烧时间为1h,在500℃下退火60分钟,得到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层;

所述利用电沉积的方法将PbO₂活性表层沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上所用的电沉积液为:100mL含有0.5mol/L Pb(NO₃)₂和0.05mol/LNaF的1.0mol./L HNO₃溶液。

2. 根据权利要求1所述的电催化电极的制备方法,其特征是基体的预处理方法为:首先将钛片依次用600目、1000目、1200目砂纸打磨,用去离子水洗净,然后将打磨过的钛片置于丙酮中超声10min,再将丙酮超声后的钛片置于去离子水中超声10min去除丙酮及其它杂质,最后将钛片置于85℃的质量分数为15%的草酸溶液中刻蚀2h,然后用去离子水清洗。

3. 根据权利要求1或2所述的电催化电极的制备方法,其特征是所述的CNT用石墨烯或富勒烯替换。

一种电催化电极的制备及应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种电催化电极的制备方法。本发明也涉及一种本发明的电催化电极的应用方法。

背景技术

[0002] 随着工农业生产和城镇化的迅速发展,大量含有氮、磷等营养元素的工业废水、农田地表径流和生活污水排入天然水体。导致水体中藻类的过量繁殖生长,从而形成了水华现象。在大多数水体发生的水华,主要为蓝藻水华,其中又以铜绿微囊藻为主。水华的出现不仅会导致水面被覆盖,水生植物光合作用被抑制,水中溶解氧降低,鱼虾窒息死亡,破坏水生态系统的平衡,而且藻细胞破裂后会释放出多种藻毒素,对人、畜的饮用水安全构成严重的威胁。微囊藻毒素是铜绿微囊藻等有毒蓝藻产生的一种代谢物,是一种肝细胞毒素,其能够攻击肝细胞,导致肝细胞损伤,促进肿瘤的发生,可引起原发性大肠癌和肝癌。微囊藻毒素同时还具有多器官毒性、神经毒性、遗传毒性、免疫毒性,并能引起受试生物发育异常,其毒性效应范围十分广泛。因此,寻求有效的杀灭铜绿微囊藻及降解藻毒素的方法具有十分重要的意义。

[0003] 电催化氧化法是通过阳极产生羟基自由基、臭氧等强氧化性的氧化剂,氧化降解水中的有机物。该技术可以彻底分解有机物,也能将难生化降解的有机物转化成可生化降解小分子有机物,或者将有毒、有害的有机物转化为低毒甚至是无毒的物质,对提高难生物降解有机物的可生化性有着良好的应用前景。

[0004] 在电催化氧化法中,电催化电极处于核心的地位,是实现电化学反应及提高电流效率,降低能耗的关键因素,因此寻找和研制低成本、长寿命、强度高、催化活性高的新型电极材料,具有十分重要的意义。 PbO_2 电极是一种十分理想的电催化电极材料,目前被广泛应用于处理有机废水。 PbO_2 电极具有良好的导电性,处理有机废水时具有较好的电催化活性、较高的析氧电位和较好的耐腐蚀性等优点,与石墨电极相比具有较高的机械强度,同时 PbO_2 电极是非金属材料,相比于铂、金等传统催化电极能够降低成本。

[0005] 超声波是频率大于20kHz的弹性波,具有能量集中、穿透力强、简洁高效、无二次污染等特点,将其与电催化氧化技术联用能够有效的提升有机物去除能力。超声电催化杀藻和降解藻毒素主要利用以下效应:①机械效应,超声在介质中传播时,介质的质点在平衡位置震动,20KHz、 $1W/cm^2$ 的超声在水中传播,产生的声压幅值可达173KPa,最大质点的加速度达到 $1440000m/s^2$ 。由此可见,在超声过程中,介质的质点具有巨大的能量。这种机械效应可以破坏铜绿微囊藻和藻毒素的结构。②热效应,超声波在介质中传播时,会在波面处形成很强的压强梯度,液面的震动能量被介质吸收转化为热能。同时,介质质点之间也会因摩擦而产生大量的热量,从而使介质的温度升高。高温对于铜绿微囊藻和藻毒素有一定的杀灭作用。③空化效应,当超声波能量足够高时,就会产生“超声空化”现象。“超声空化”现象是指溶解于液体中的微小气泡在超声场的作用下振动、生长并不断聚集声场能量,当能量达到某个阈值时,空化气泡急剧崩溃闭合的过程。空化气泡的寿命极短,约 $0.1\mu s$,它在急剧崩溃

时可释放出巨大的能量,并产生速度约为110m/s、有强大冲击力的微射流,使碰撞密度高达 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。空化气泡在急剧崩溃的瞬间产生5000K高温、50M高压,冷却速度可达109K/s。5000K的高温对挥发进入空化泡内的有机气体有热解断键作用,使得有机物得到降解。同时,声化学产生的高温高压条件可使水分子 H_2O 分解为 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 或者生成 H_2O_2 ,产生的强氧化性自由基扩散到水体中和有机物发生反应。而空化泡崩溃产生的冲击波和高速射流可使自由基及 H_2O_2 进入到空化泡外本体溶液中,通过未配对的电子继续氧化降解水中的有机物。

[0006] 超声和电催化氧化联用,能够对铜绿微囊藻和藻毒素的去除起到协同作用。在单独使用电催化氧化法降解有机物时,有机物在电极被氧化还原后会在电极表面形成一层聚合膜,这会影响到进一步降解有机物的效果。但是超声联合电催化氧化以后,超声本身的空化效应会降解有机物,超声还会加速介质的传质速度,使得聚合膜难以形成,电极表面不断更新或暴露反应中心,使得电化学反应持续进行。

[0007] 与本发明相关的已有技术主要包括:[1]公开号为CN 105239095A的专利文件中公开的“一种Ti/Sb-SnO₂/Nd-nanoTiO₂-PbO₂电极的制备及其降解活性蓝117的方法”;[2]张静等的论文“Pd、Ru/Ti催化电极超声电催化降解废水中苯酚的研究”等。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种强度高、使用寿命长、催化活性高的电催化电极的制备方法。本发明的目的还在于提供一种用电催化电极超声电催化杀藻和降解藻毒素的方法。

[0009] 本发明的目的是这样实现的:

[0010] 电催化电极的制备方法为:以钛为基体,采用热沉积的方法将Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT沉积到钛基体上,然后利用电沉积的方法将PbO₂活性表层沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上,制备出Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电催化电极。

[0011] 本发明的电催化电极的制备方法还可以包括:

[0012] 1、所述采用热沉积的方法将Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT沉积到钛基体上具体包括:将0.05mmol Bi₂O₅、0.5gCNT、0.02g十二烷基苯磺酸钠、20gSnCl₄和2gSbCl₃加入100mL异丙醇和浓盐酸混合液中,超声处理5min,然后均匀涂覆在经预处理后的基体上,120℃烘干10min,再在500℃焙烧10min,重复涂覆、烘干、焙烧操作10~12次且最后一次焙烧时间为1h,在500℃下退火60分钟,得到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层。

[0013] 2、所述利用电沉积的方法将PbO₂活性表层沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上所用的电沉积液为:100mL含有0.5mol/L Pb(NO₃)₂和0.05mol/LNaF的1.0mol/L HNO₃溶液。

[0014] 3、基体的预处理方法为:首先将钛片依次用600目、1000目、1200目砂纸打磨,用去离子水洗净,然后将打磨过的钛片置于丙酮中超声10min,再将丙酮超声后的钛片置于去离子水中超声10min去除丙酮及其它杂质,最后将钛片置于85℃的质量分数为15%的草酸溶液中刻蚀2h,然后用去离子水清洗。

[0015] 4、所述的CNT可以用石墨烯或富勒烯替换。

[0016] 5、Bi可以替换为Ce、La或Co。

[0017] 本发明的方法制备的电催化电极的应用方法为用于超声电催化杀藻和降解藻毒

素,以电催化电极作为阳极,不锈钢或铜片作为阴极,对加有电解质的铜绿微囊藻溶液进行电解0.5~1h;所述电解采用恒流恒压电源,电压为10~30V,温度25℃,pH=7,电流密度30~50mA/m²;电解过程中施加超声处理,超声频率为20~1000kHz,功率为20~1000W。

[0018] 所述电解质为NaCl、Na₂SO₄、NaClO中的一种。

[0019] 电解质浓度为0.01~0.1mol/L。

[0020] 本发明的方法由于纳米材料CNT和稀土元素Bi的引入使电催化电极改性,同时将超声和电催化氧化技术联用,具有以下优点:

[0021] 采用具有很大的比表面积、较高的导电性、高化学稳定性和优异电化学性能的CNT对PbO₂电极进行改性。CNT的掺杂能够抑制PbO₂膜层在高电位下的剥落和溶解。这是因为:一方面,在电解过程中电极的表面会吸附大量的分子氧,掺杂在膜层中的CNT能够提高分子氧转化为·OH的数量,从而使扩散到膜层中的活性氧原子的量相应减少;另一方面,PbO₂电极膜层剥落和溶解主要原因是电极析氧过程受到抑制,具有较高的吸附性的CNT参杂到电极膜层中,提高了溶液中反应物在电极表面的吸附量,有利于电解过程中反应物的转移。这两方面原因使CNT的掺杂明显提高了PbO₂电极的使用寿命。CNT的引入使电极具有很大的比表面积,能够提供更多的催化活性位点,提高电极的催化活性。

[0022] 另外,稀土金属氧化物具有强氧化性,常用作氧化反应的催化剂,利用稀土金属对金属氧化物电极进行改性,可以提高电极的催化活性和使用寿命。PbO₂晶格之间的空隙保证了Bi的掺杂,Bi的掺杂减弱了金属与氧的结合能,与Pb基点相比,Bi基点具有更高的氧表面活性。

[0023] 成功地制备CNT改性PbO₂电极后,继续向电沉积液中添加Bi₂O₅制备Bi与CNT复合改性PbO₂电极,以期利用Bi与CNT的复合作用,进一步提高PbO₂电极的电催化活性和使用寿命。

[0024] 中间层中引入SnO₂-Sb₂O₃-CNT能够增加导电性,能够降低能耗,同时在中间层制备过程中加入表面活性剂和超声处理能够解决CNT负载量小和分布不均的问题。

[0025] 超声电催化过程大大增加液相传质,减小浓差极化。超声波还可以加强电极表面的脱气作用,去除或改善电极的钝化现象,使电极不断地更新或暴露反应中心。超声波空化效应可能使电化学反应体系中的部分化学物质直接在空化泡内热解或与空化过程产生的活性自由基反应。电化学反应和超声联用可以产生协同作用,使藻毒素的去除速率加快。

[0026] 以NaCl作为溶液的电解质,Cl⁻在阳极失去电子后和水反应并引发一系列的反应,生成ClO⁻、O₂等氧化剂。

[0027] 本发明具有以下优点可以归纳为:1) 电极中引入具有很大比表面积的CNT,使电极具有更多的催化活性位点,提高了电极的催化活性;2) 中间层中引入SnO₂-Sb₂O₃-CNT能够增加电极导电性,能够降低能耗;3) 利用Bi和CNT复合改性PbO₂电极,利用Bi与CNT的复合作用,进一步提高PbO₂电极的电催化活性和使用寿命。4) 将超声和电催化氧化联用,将产生协同作用,极大的提高了杀藻和降解藻毒素的效率。

具体实施方式

[0028] 一种Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极的制备方法,包括如下处理步骤:

[0029] 1) 钛基体选用纯金属钛,首先将裁好的钛片依次用600目、1000目、1200目砂纸打磨,用去离子水洗净,去除钛片表面的氧化层,然后将打磨过的钛片置于丙酮中超声10min,

去除油污,再将丙酮超声后的钛片置于去离子水中超声10min去除丙酮及其它杂质,最后将钛板置于85℃的15% (质量分数)的草酸溶液中刻蚀2h。然后用去离子水清洗刻蚀之后的Ti基体。

[0030] 2) 所述的钛基体为TA1型的纯钛金属,其纯度为99.7%,可以是钛板、钛网或泡沫钛中的一种。

[0031] 3) 钛基体尺寸为:长×宽×厚=40mm×30mm×1mm,阴极为与钛基体相同尺寸的不锈钢板或铜片,极间距为10mm。

[0032] 4) 将0.05mmol Bi₂O₅,0.5gCNT,0.02g十二烷基苯磺酸钠,20gSnCl₄和2gSbCl₃加入100mL异丙醇和浓盐酸混合液中。将上述混合液超声处理5min,然后均匀涂覆在预处理后的钛基体上放入120℃电热恒温干燥箱中烘干10min,再放入500℃的马弗炉中焙烧10min,反复操作12次,最后一次在马弗炉中焙烧时间为1h,将电极在500℃下退火60分钟,得到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层。

[0033] 5) 采用电沉积法将PbO₂沉积到Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层上,电沉积液为100mL含有0.5mol/L Pb(NO₃)₂和0.05mol/LNaF的1.0mol/L HNO₃溶液。电流密度10~20mA/cm²,电沉积温度50~80℃,电沉积时间0.5~2h。得到Bi-CNT改性的Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极。

[0034] 6) 本发明的一种高催化活性Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极电氧化杀藻和降解藻毒素的方法,将Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极作为阳极,不锈钢电极作为阴极,采用恒流恒压电源,电压为10~30V,温度25℃,pH=7,电流密度30~50mA/m²,降解液为:一定浓度铜绿微囊藻溶液+0.05mol/L NaCl。

[0035] 7) 在制备电极过程中会出现CNT负载量低,且分布不均的问题,为了解决这一问题,本发明在制备电极Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT中间层时加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,有利于CNT的负载,同时对含有Bi₂O₅、CNT、十二烷基苯磺酸钠、SnCl₄、2gSbCl₃、异丙醇和浓盐酸的混合液进行超声处理,由于超声波具有很大的能量,能够将较大的碳纳米管震荡破碎成较小的碳纳米管细小颗粒,从而进一步增大了比表面积,使CNT均匀分布在电极表面,同时超声处理还能使Bi均匀的分布CNT表面和晶格中。

[0036] 8) 所制备Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极中碳纳米管可以换为石墨烯、富勒烯等。

[0037] 9) Ti/Bi-SnO₂-Sb₂O₃-CNT/PbO₂电极中稀土元素可为Ce、La、Fe、Co、Ni等。

[0038] 一种超声电催化杀藻和降解藻毒素的方法,包括如下处理步骤和方法:

[0039] 1) 将制得的电极做阳极,不锈钢片做阴极,在超声频率为20~1000kHz,功率为20~1000W,采用恒流恒压电源,电压为10~30V,温度25℃,pH=7,电流密度30~50mA/m²,反应装置中加入电解质。

[0040] 2) 超声波发生器采用探头式或者杯式中的一种。

[0041] 3) 以NaCl作为溶液的电解质,电解质对有机物电催化氧化过程的影响主要体现在以下两个方面:一是电解质浓度增加,导电能力增加,槽电压降低,电流效率提高;二是电解过程中会发生复杂的电化学反应,电解质性质不同其作用不同。有报道认为,在没有Cl⁻存在的条件下,有机物以直接方式降解;在有Cl⁻存在的条件下,有机物以间接方式降解,Cl⁻在阳极失去电子后和水反应并引发一系列的反应,生成ClO⁻等氧化剂。

[0042] 4) 溶液的电解质还可为 Na_2SO_4 、 NaClO 等, Na_2SO_4 在电解作用下会产生过硫酸盐,过硫酸根离子具有很强的氧化性。

[0043] 5) 电解质浓度为 $0.01\sim 0.1\text{mol/L}$ 。

[0044] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0045] 1. 本实施例的一种新型高催化活性 $\text{Ti/Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT/PbO}_2$ 电极的制备及其超声电催化降解水中藻毒素的方法,其具体的步骤如下:

[0046] (1) 钛基体的处理:钛基体用 TA_1 型的纯钛金属做钛基体,其纯度为99.7%,首先将裁好的钛片依次用600目、1000目、1200目砂纸打磨,用去离子水洗净,去除钛片表面的氧化层,然后将打磨过的钛片置于丙酮中超声10min,去除油污,再将丙酮超声后的钛片置于去离子水中超声10min去除丙酮及其它杂质,最后将钛板置于 85°C 的15% (质量分数)的草酸溶液中刻蚀2h。然后用去离子水清洗刻蚀之后的Ti基体。

[0047] (2) $\text{Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ 中间层的制备:将 $0.05\text{mmol Bi}_2\text{O}_5$, 0.5gCNT , 0.02g 十二烷基苯磺酸钠, 20gSnCl_4 和 2gSbCl_3 加入100mL异丙醇和浓盐酸混合液中。将上述混合液超声处理5min,然后均匀涂覆在预处理后的钛基体上放入 120°C 电热恒温干燥箱中烘干10min,再放入 500°C 的马弗炉中焙烧10min,反复操作12次,最后一次在马弗炉中的焙烧时间为1h,将电极在 500°C 下退火60分钟,得到 $\text{Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ 中间层。

[0048] (3) PbO_2 表层的制备:采用电沉积法将 PbO_2 沉积到 $\text{Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ 中间层上,电沉积液为100mL含有 $0.5\text{mol/L Pb(NO}_3)_2$ 和 0.05mol/L NaF 的 1.0mol/L HNO_3 溶液。电沉积条件为:电流密度 $10\sim 20\text{mA/cm}^2$,电沉积温度 $50\sim 80^\circ\text{C}$,电沉积时间 $0.5\sim 2\text{h}$ 。得到Bi和CNT改性的 $\text{Ti/Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT/PbO}_2$ 电极。

[0049] (4) 超声电催化降解含藻毒素的水样:将 $\text{Ti/Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT/PbO}_2$ 电极作为阳极,不锈钢电极作为阴极。

[0050] (5) 钛基体尺寸为:长 \times 宽 \times 厚= $40\text{mm}\times 30\text{mm}\times 1\text{mm}$,阴极为与钛基体相同尺寸的不锈钢板,极间距为10mm。

[0051] (6) 在制备电极 $\text{Bi-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ 中间层时加入表面活性剂十二烷基苯磺酸钠,有利于CNT的负载,同时对含有 Bi_2O_5 、CNT、十二烷基苯磺酸钠、 SnCl_4 、 2gSbCl_3 、异丙醇和浓盐酸的混合液进行超声处理。

[0052] 2. 电源向阳极和阴极提供电压,电压为 $10\sim 30\text{V}$,电流密度 $30\sim 50\text{mA/m}^2$,温度 25°C , $\text{pH}=7$,含有铜绿微囊藻的水中加入 $0.01\sim 0.1\text{mol/L NaCl}$ 、 Na_2SO_4 、 NaClO 中的一种作为电解质,电解质的加入可以增大溶液电导率以提高原电池反应效率。含铜绿微囊藻的水在反应装置内的停留时间为 $0.5\sim 1\text{h}$,每隔5min超声1min,超声方式为探头式超声发生器,超声频率为 $20\sim 1000\text{kHz}$ 、功率为 $20\sim 1000\text{W}$ 。

[0053] 3. 含有铜绿微囊藻的水先通过不锈钢滤网,去除水中较大悬浮物,然后通过微孔过滤器,然后通过蠕动泵泵入装置中。