

# 石墨烯-水凝胶改性 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub> 电极的电催化性能研究

田 蕾 张钱丽 魏 杰\*

(苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

**摘 要** 在钛板上电沉积 TiO<sub>2</sub> 纳米管,并通过层层组装方式制备了 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极。用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)以及电化学等方法对电极形貌、微观结构和性能进行了表征。实验结果表明,该电极具有高的析氧电位(2.1V)和良好的导电性能。在亚甲基蓝(MB)模拟染料废水的电氧化降解实验中,该电极能够有效去除有机污染物,降解 1h,去除率为 97%,降解过程符合一级动力学方程,反应速率常数为 0.057min<sup>-1</sup>,降解机理为间接电化学氧化过程。电极的实验室加速寿命为 9h,折合工业寿命为 1.6a,表明该电极具有较长的使用寿命。

**关键词** 电催化氧化, TiO<sub>2</sub> 纳米管, 石墨烯, 亚甲基蓝

## Electrocatalysis of graphene-hydrogel modified Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>

Tian Lei Zhang Qianli Wei Jie

(School of Chemistry Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009)

**Abstract** Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO electrode was prepared using layer by layer coating of “Sb-Sn” mixture solution and graphene oxide on Ti/TNTs electrode, TiO<sub>2</sub> nanotube was firstly electrodeposited on Ti plate. The morphology, microstructure and performance of prepared electrodes were characterized by SEM, XRD, XPS and electrochemical method. It shown that Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO exhibited high oxygen evolution potential (2.1V) and outstanding electrical conductivity. Electrocatalytic oxidation degradation of methylene blue (MB, simulated dye wastewater) was used to evaluate the efficiency of Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO. MB was effectively degraded within 60min and the removal rate reached 97%. The degradation process followed a pseudo first order kinetics with a rate constant (k) value of 0.057min<sup>-1</sup>. The degradation mechanism was proved to be indirect electrochemical oxidation process. The electrode acceleration life was 9h (the real industrial life was 1.6 years), indicating that the electrode had good stability and long service life.

**Key words** electrocatalysis oxidation, TiO<sub>2</sub> nanotube, graphene, methylene blue

高级氧化技术中,电化学氧化技术被认为是绿色、环保、高效处理工业废水的技术手段之一。电化学氧化主要有两种机理:直接电化学氧化和由氧化介质引起的间接电化学氧化<sup>[1-2]</sup>。这两种过程的进行与阳极电极材料的结构和性能有着密不可分的关系。为了提高电化学氧化降解的效能并且有效地降低能耗,科研工作者开始研究开发更高性能的阳极材料。

TiO<sub>2</sub> 纳米管(TNTs)化学稳定性高、抗腐蚀性

强,并且其有序的阵列排布,赋予它更高的比表面积和电子转移速率等特性<sup>[3-4]</sup>,因而在过去的电催化研究中 TNTs 得到了广泛应用。

碳材料由于具有良好的导电性和一些特殊的结构性质常被应用在电极材料中。石墨烯作为最引人关注的材料之一,具有优秀的导电能力、二维平面结构、高的比表面积和快速的电子传输速率等特点,是提高电极导电和电子传递性能的最佳媒介材料之一<sup>[5-6]</sup>。

**基金项目:**国家自然科学基金(51178283);江苏省“六大人才高峰”资助;苏州科技大学研究生创新计划项目(SKCX16\_061)

**作者简介:**田蕾(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为材料化学及其应用。

**联系人:**魏杰,教授。

本研究以在 Ti 基体上原位生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米管作为基体与涂层之间的介质,与传统的以 Ti 板为基体的电极相比,既增加了催化涂层与基体材料之间的结合力,又增加了电极的稳定性和抗腐蚀性能,延长了电极寿命。同时,以石墨烯的蜂窝结构作为凝胶骨架,采用快速蒸发法和高温煅烧法将“Sb-Sn 水凝胶”涂层均匀地结合在基体表面,最终制得还原氧化石墨烯(rGO)-水凝胶为支撑结构的 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极<sup>[7]</sup>,并以该电极降解亚甲基蓝(MB)模拟废水来研究电极的电催化氧化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:无水乙醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;丙三醇(AR),国药集团化学试剂有限公司;氟化铵(AR),中国上海试剂总厂;HCl(AR),太仓市周氏化学品有限公司;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR),国药集团化学试剂有限公司;NaOH(AR),中国上海试剂总厂;草酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;SbCl<sub>3</sub>(AR),国药集团化学试剂有限公司;SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(AR),国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸钠(AR),中国上海试剂总厂;pluronic F127(AR),美国 SIGMA 公司。

仪器:场发射环境扫描电子显微镜(Quanta 400/250),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(D8 Advance),德国 Bruker 公司;X 射线光电子能谱(Escalab 250Xi),美国 ThermoFisher Scientific;电化学工作站(CHI 660D),上海辰华仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(T6 新世纪),北京普析通用仪器有限公司;COD 快速消解器(HACH DRB200),美国哈希公司。

### 1.2 Ti/TNTs 基体的制备

将 Ti 片剪成有效面积 2cm×2cm 大小,预处理步骤参见文献[8]。采用阳极氧化法制备 Ti 基 TiO<sub>2</sub> 纳米管(Ti/TNTs)<sup>[9]</sup>:将处理好的 Ti 片置于电解液中,在 35V 恒压、45℃ 条件下保持 2.5h,在 Ti 片表面制得 TNTs,得到 Ti/TNTs 基体。电解液采用丙三醇作为有机相,3% (vol, 体积分数) H<sub>2</sub>O、0.85% (wt, 质量分数) NH<sub>4</sub>F, 调节溶液 pH=7.7。所得 Ti/TNTs 在 300℃ 下保持 2h 进行结晶反应。

### 1.3 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极的制备

取 1.50g pluronic F127 加入到 30mL 乙醇溶液中,在 50℃ 下搅拌 10min,得到均匀分散的无色

透明溶液;再向上述溶液中加入 5mL 水、0.02g SbCl<sub>3</sub>、3.50g SnCl<sub>4</sub> 和 2mL HCl,室温下搅拌 2h,配成 Sb-Sn 混合涂液 I<sup>[10]</sup>;称取 0.02g GO 于 5mL 水中超声 2h 使之均匀分散,再加入 30mL 乙醇,5mL 水配成涂液 II。GO 的制备采用改进 Hummer's 方法<sup>[11]</sup>。

第一步,在 Ti/TNTs 基体表面涂溶液 I,于 100℃ 下烘干之后置于 400℃ 下煅烧 10min;第二步,涂溶液 II,之后在 100℃ 下烘干 20min,快速蒸发溶剂,再在 400℃ 下煅烧 10min。以上步骤重复 8 次。最终将所制得的 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极(1<sup>#</sup> 电极),在 400℃ 下保持 2h,使其充分结晶。

作为对比,同时根据王炼等<sup>[12]</sup>的研究制备了 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub> 涂层电极(2<sup>#</sup> 电极)和 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>(3<sup>#</sup> 电极)。

### 1.4 电极的性能测试和表征

#### 1.4.1 电极表面形貌和组成表征

采用热场发射扫描电镜(SEM, Quanta 400 FEG, FEI)(带 EDS)对电极表面结构和形貌进行表征;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)对电极的晶型结构进行表征;X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo)进行电极表面成分分析。

#### 1.4.2 电化学性能测试

电化学测试在上海辰华电化学工作站(CHI 660D)上进行。采用三电极体系,自制电极做工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,金属铂片电极为对电极。以 0.1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质,进行线性扫描伏安法测试,扫描速度为 50mV/s;交流阻抗(EIS)测试,频率范围为 1×10<sup>6</sup>~1Hz,振幅为 5mV;循环伏安测试,电压范围为-0.5~2V,扫描速度为 50mV/s。

#### 1.4.3 电极加速寿命测试

电极加速寿命测试在 4A/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,50℃,0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行,每隔一段时间记录槽压变化,当槽压上升 5V 时视为电极失活。电极的工业使用寿命根据公式(1)计算<sup>[13]</sup>。

$$T = \left[ \frac{i}{I} \right]^2 \times t \quad (1)$$

式中,  $T$  为实际工业使用寿命, h;  $i$  为实验中采用的电流密度, A/cm<sup>2</sup>;  $I$  为工业应用中的电流密度, 0.1A/cm<sup>2</sup>;  $t$  为电极加速寿命测试中的使用寿命, h。

#### 1.4.4 电极降解实验

电极催化氧化降解能力测试在 100mL 浓度为

10mg/L 的 MB 溶液中进行,以 0.1mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质,在  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  恒流条件下,每隔一定时间取 1mL 样品稀释,采用分光光度法测试溶液中 MB 的浓度变化。采用重铬酸钾快速消解法测试溶液的化学需氧量(COD)的变化;催化降解 MB 的平均电流效率根据公式(2)计算<sup>[14]</sup>。

$$ACE = \frac{FV[\text{COD}_0 - \text{COD}_t]}{8I(\Delta t)} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\text{COD}_0$  为初始时刻的 COD 值, g/L;  $\text{COD}_t$  为  $t$  时刻的 COD 值, g/L;  $F$  为法拉第常数, 96487C/mol;  $V$  为溶液的体积, L;  $I$  为工作电流, A;  $\Delta t$  为反应时间, s;  $ACE$  为平均电流效率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形态与晶型结构分析

TNTs 电极的表面形貌如图 1 所示。图 1(a) 和 (b) 为 TNTs 的表面形貌, 由图可见纳米管呈阵列排布, 管径约  $0.1\mu\text{m}$ , 管长约  $2.4\mu\text{m}$ 。3<sup>#</sup> 电极[图 1(c)]表面 Sb-SnO<sub>2</sub> 涂层呈现出严重龟裂现象, 颗粒团聚在一起且不均匀分布在电极表面。在 Ti 基体上原位生长 TNTs 以后(2<sup>#</sup> 电极), 电极表面形态未出现明显变化, 如图 1(d) 所示。1<sup>#</sup> 电极表面形态如图 1(e) 和 (f), 可以看到电极表面更为平整, 主要原因是涂液中加入 pluronic F127 后, 快速蒸发溶剂会在凝胶表面形成小的空腔; 涂覆 GO 溶液时, GO 分子占据凝胶中的空隙, 之后高温快速蒸发溶剂, 留下

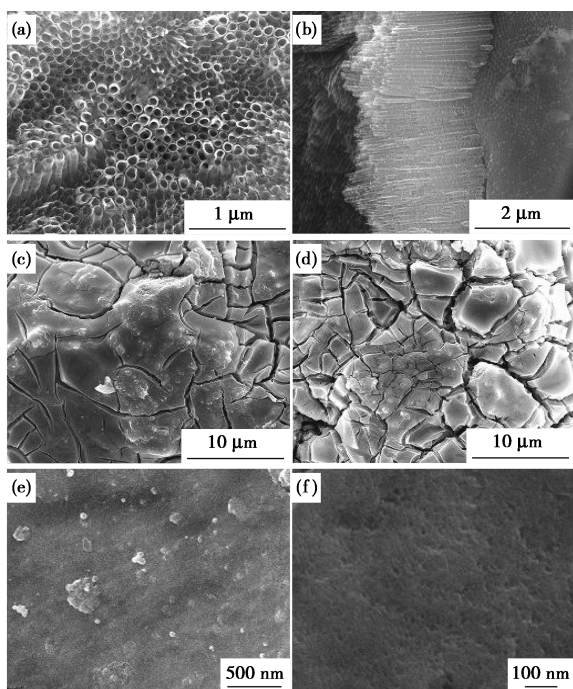


图 1 TNTs(a,b)和 1<sup>#</sup>(e,f)、2<sup>#</sup>(d)、3<sup>#</sup>(c)电极的 SEM 图

蜂窝结构的 GO 作为支撑骨架;再涂覆 Sb-Sn 混合涂液时,溶液中的 Sb、Sn 元素在 GO 作用下均匀分布在表面;最后在高温移除 pluronicF127 的同时,涂层中 Sb-SnO<sub>2</sub> 就会堆叠下来,从而使电极表面更为平整<sup>[7]</sup>。

电极的 XRD 晶型结构分析如图 2(a) 所示, 图中  $2\theta \approx 38.3^\circ$ 、 $40.0^\circ$ 、 $52.9^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $70.5^\circ$ 、 $76.1^\circ$ 、 $77.2^\circ$  处强的衍射峰, 分别来自 Ti 的 (002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面;  $47.9^\circ$  弱的衍射峰来自锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (200) 晶面;  $26.5^\circ$ 、 $33.7^\circ$ 、 $51.8^\circ$  处的峰分别对应 SnO<sub>2</sub> 的 (110)、(101) 和 (211) 晶面;  $22.5^\circ$  左右的衍射峰证明了 rGO 的存在。图中没有明显的 Sb 的氧化物的峰, 可能是由于 Sb 元素含量过少, 未能明显检出。另外, 1<sup>#</sup> 电极的能谱(EDS)测试见图 2(b), 由图可见, 共检出 C、Sn、Ti、O、Sb 5 种元素, 其中强烈的 Ti 峰来自于 Ti 基体。

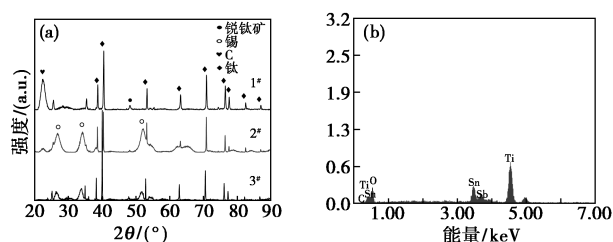


图 2 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极的 XRD 谱图(a)和 1<sup>#</sup> 电极的 EDS 谱图(b)

### 2.2 表面组成成分分析

1<sup>#</sup> 电极的 XPS 表征结果如图 3 所示, 图 3(a)–(d) 分别对应不同元素的高分辨 XPS 谱图。图 3(a) 中 531.1eV 和 540.6eV 处的特征峰代表 Sb 3d 的结合能; 487.1eV 和 459.2eV 处的结合能分别

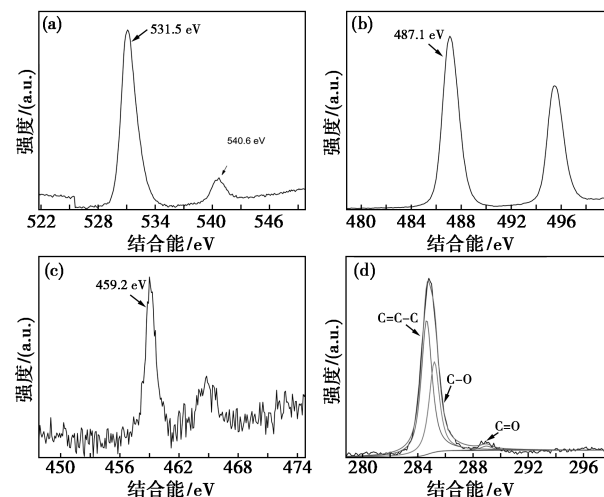


图 3 1<sup>#</sup> 电极的 XPS 谱图

[(a)Sb 3d; (b)Sn 3d; (c)Ti 2p; (d)C 1s]

归属于 Sn 3d(图 3b)和 Ti 2p(图 3c)。对于 GO 及其还原程度的表征,可以由 C 1s 的键能状态得到初步判断(图 3d)。图 3(d)检测到的 3 种峰:C=C—C (284.7 eV)证明了石墨烯的 Csp<sup>2</sup> 杂化的存在;弱的密集峰对应 C—O(285.2 eV)、C=O(288.9 eV)的结合能,表明了 rGO 中未被完全还原的含氧官能团的存在<sup>[15]</sup>。

### 2.3 电化学测试结果分析

析氧电位(OEP)可以作为衡量电极电化学氧化能力的方法之一,OEP 越高越有利于污染物氧化分解。反之,析氧反应的发生会抑制·OH 的生成,从而降低·OH 对污染物的氧化降解作用<sup>[16-18]</sup>。图 4(a)为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极的极化曲线图,由图可知,1<sup>#</sup> 电极的 OEP 最高,约 2.1 V;其次是 2<sup>#</sup> 电极和 3<sup>#</sup> 电极,分别为 1.9 V 和 1.8 V。

电化学阻抗(EIS)测试结果如图 4(b)所示,半圆的直径大小可表征电极的传质阻抗。由图可以看出,3 种电极的阻值由小到大依次为 1<sup>#</sup> < 2<sup>#</sup> < 3<sup>#</sup>。低阻值代表电极与催化剂之间高效地电荷迁移速率<sup>[19]</sup>,将有利于提高电极催化性能,降低能耗。引入石墨烯修饰之后的电极导电性能明显增加,原因在于石墨烯优良的导电性促进了界面间的电子转移<sup>[20]</sup>。

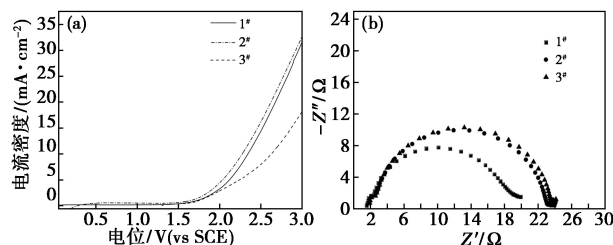


图 4 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极的极化曲线图(a)和 EIS 谱图(b)

### 2.4 电极降解实验结果分析

电氧化污染物的过程分为直接电化学氧化和间接氧化<sup>[1]</sup>,直接氧化时污染物分子吸附在阳极表面通过电荷转移直接降解,间接氧化主要是依靠水分子在阳极表面电解生成·OH 与氧化物之间反应。电催化降解 MB 模拟废水的实验结果如图 5(a)所示,由图可见,反应 1 h 后 3 种电极对 MB 均能达到有效降解。1 h 后,1<sup>#</sup> 电极对 MB 几乎达到完全降解(去除率达 97%),而对应的 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极的去除率分别达到了 90%和 92%。3 种电极的 COD 去除率大小为 1<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup>,见图 5(a)插图。1<sup>#</sup> 电极高的降解效率应归因于电极高的电子转移速率和较高的 OEP,从而使氧化降解性能得到显著提高。图 5(b)

是 MB 模拟废水的吸光度随降解时间的变化关系图,由图可见,吸光度随时间延长不断降低,60 min 后其吸光度几乎降为 0,说明 MB 在该电极作用下得到显著降解。

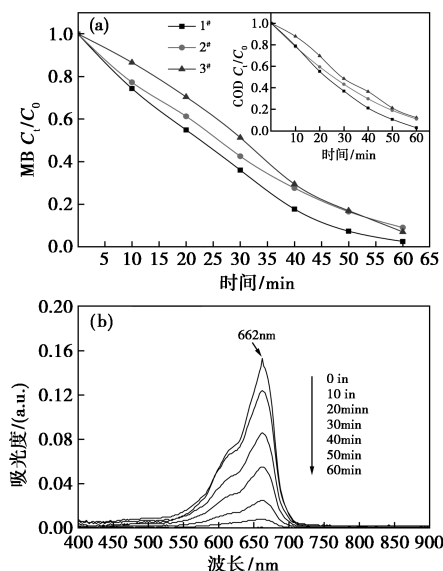


图 5 MB 在 1 h 内的降解趋势图(a)和在不同降解时间内吸光度强度的变化曲线图(b)  
(插图为 1 h 内 COD 的降解趋势)

为了验证有机染料分子的降解机理,在 MB 的降解过程中加入适量的异丙醇(IPA)作为·OH 捕获剂,观察加入前后 MB 的降解趋势变化。由图 6(a)可知,加入 IPA 之后 MB 降解效果明显变弱,说明 MB 的降解过程有·OH 生成,MB 的降解为间接氧化机理。结合图 6(b),对比加入 MB 之后与未加 MB 的循环伏安曲线,发现在支持电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中加入 MB 后没有明显氧化还原峰出现,说明 MB 在电极表面没有发生直接电化学氧化,因此 MB 的降解机理为间接电化学氧化过程。

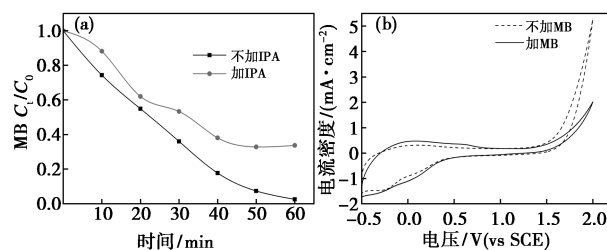


图 6 电解液添加·OH 捕获剂前后 MB 的降解趋势图(a)和添加 MB 前后 1<sup>#</sup> 电极的循环伏安曲线图(b)

从能耗的角度来说,根据公式(2)计算出 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极 60 min 的平均电流效率分别为 31%、28%和 24%[图 7(a)],其中 1<sup>#</sup> 电极的电流利用率最高,能耗最低。在对 3 种电极的动力学研究中

发现,降解 MB 的过程符合一级动力学方程,1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极对应的速率常数分别为  $0.057\text{min}^{-1}$ 、 $0.036\text{min}^{-1}$ 、 $0.035\text{min}^{-1}$ ,见图 7(b)。

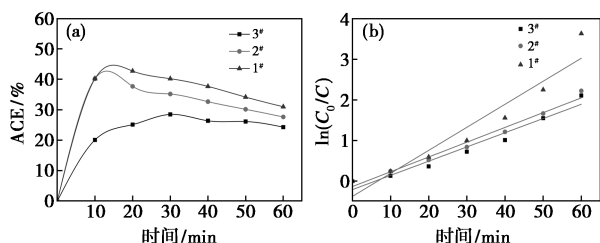


图 7 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极在不同时间的平均电流效率曲线图(a)和降解 MB 的  $\ln(C_0/C) \sim t$  关系图(b)

## 2.5 电极稳定性测试结果分析

寿命和稳定性也是电极性能的主要指标,对 1<sup>#</sup> 电极进行 8 次重复试验发现,MB 的降解效率只有轻微下降,说明电极具有较好稳定性[图 8(a)]。对 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 电极在  $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行电极加速寿命测试,结果如图 8(b)所示。由图可见,1<sup>#</sup> 电极拥有最长加速寿命,约为 9.0h,根据公式(1)计算出其工业使用寿命约为 1.6a。2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 电极的加速寿命分别为 3.2h、2.1h,对应工业寿命分别为 0.6a 和 0.4a。2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 电极使用寿命较差可能是由于电极表面裂纹使得电解液更易进入电极内部与 Ti 基体反应,从而增加电极基体与催化剂之间内应力,导致电极膨胀失活<sup>[21]</sup>。

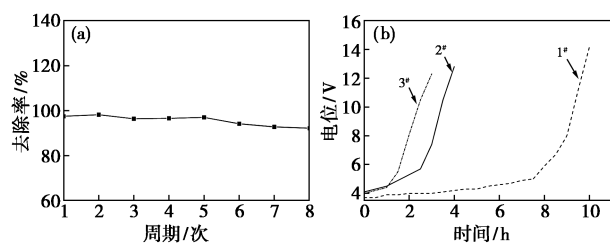


图 8 电极重复使用对 MB 的降解效率影响曲线图(a)和电极的加速寿命测试曲线图(b)

## 3 结论

(1)所制备的 3 种电极中,石墨烯-水凝胶改性 Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极的 OEP 最高,约 2.1V;具有更加平整的表面形貌、更好的导电性能,能有效提高电极的催化降解性能。

(2)MB 模拟染料废水的降解结果表明,Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极在 1h 内对 MB 的去除率达到了 97%,降解机理是间接氧化过程。电极对 MB 降解过程符合一级动力学方程,反应速率常数为  $0.057\text{min}^{-1}$ ,分别是另外两种 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 电极的

1.63 和 1.58 倍。

(3)Ti/TNTs-Sb-SnO<sub>2</sub>-rGO 电极相较于其他两种电极,平均电流效率最高,60min 平均电流效率达 31%。重复实验和电极寿命测试表明该电极具有较好的稳定性和较长的使用寿命。

## 参考文献

- [1] Panizza M, Cerisola G. Electro-fenton degradation of synthetic dyes[J]. Water Research, 2009, 43(2): 339-344.
- [2] Jüttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15-16): 2575-2594.
- [3] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [4] 陈玉进. TiO<sub>2</sub> 纳米管的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 42-44.
- [5] Singh V, Joung D, Lei Z, et al. Graphene based materials: past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.
- [6] Fu X, Choi J Y, Zamani P, et al. Co-N decorated hierarchically porous graphene aerogel for efficient oxygen reduction reaction in acid[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(10): 6488-6495.
- [7] Asim S, Zhu Y, Rana M, et al. Nanostructured 3D-porous graphene hydrogel based Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>-Gr electrode with enhanced electrocatalytic activity [J]. Chemosphere, 2017, 169(2): 651-659.
- [8] Chen Y, Hong L, Xue H, et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by electrodeposition [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 648(2): 119-127.
- [9] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(5): 505-509.
- [10] Fan J, Zhao G, Zhao H, et al. Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen [J]. Electrochimica Acta, 2013, 94(4): 21-29.
- [11] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(18): 5856.
- [12] 王炼, 张钱丽, 王东田, 等. 高性能二氧化铅电极制备及降解邻甲酚 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1657-1664.

(下转第 103 页)