

新型 Nd 掺杂 PbO₂ 阳极性能及 对 AOII 的电催化氧化作用

乔启成^{1,2}, 赵跃民¹, 王立章¹, 金洁蓉², 李 鹏¹

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

(2. 南通科技职业学院, 江苏 南通 226007)

摘 要: 采用电沉积法制备了稀土金属 Nd 改性 PbO₂ 电极 (Nd-PbO₂), 并通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、荧光光谱 (FP)、线性极化扫描 (LSV)、强化寿命测试 (ALT)、循环伏安扫描 (CV) 等方法表征了其表面结构和电化学性能, 探讨了酸性橙 II (AOII) 的电催化氧化性能。SEM、XRD、XPS 测试结果表明, Nd 以 Nd³⁺ 形式掺杂进入电极镀层, 同时对表面形貌、元素组成均有不同程度的改变, 但不改变镀层表面的 β-PbO₂ 晶型; 电化学性能测试表明, Nd 掺杂可有效提高电极的析氧电位和稳定性; CV 测试及 AOII 降解实验结果表明, Nd-PbO₂ 电极对 AOII 还表现出直接氧化作用, 电催化氧化 AOII 能力更强; FP 分析表明, Nd-PbO₂ 具有较强的催生羟基自由基能力, 可增强电极降解有机物的催化活性。

关键词: 酸性橙 II; PbO₂ 电极; Nd; 电催化氧化

中图分类号: X703.1; TQ035

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0157-07

Ti/PbO₂ 电极作为阳极材料, 具有析氧电位高、氧化能力强、导电性好、制备方法简单、成本低廉、稳定性较好、可大面积制备等特点, 对工业废水中难降解的有机物有很好的电催化氧化降解能力, 因而得到了广泛关注。但在使用过程中发现, Ti/PbO₂ 电极活性还有待进一步提高, 同时还存在与基体结合力差、活性层稳定性差、电极寿命较短等缺点。改进 Ti/PbO₂ 电极性能的有效途径之一是将某些外部元素掺入电极表面活性层中, 其目的是改善电极电催化活性层的微观结构、改善镀层性能、提高催化活性、增强稳定性, 拓展其应用领域^[1]。人们在电镀液中添加如 Bi^[2]、Co^[3]、Fe^[4]、Ag^[5]、F^[6] 等元素, 结果表明掺杂离子可以提高电极的催化活性、结合力和稳定性。近年来, 掺杂稀土金属元素对电极的改性研究也引起了广泛关注^[7]。研究稀土金属掺杂对 Ti/PbO₂ 电极性能的影响, 特别是对有机污染物的降解和消除具有理论意义和应用价值。本实验以 Ti 基 SnO₂-Sb₂O₅ 中间层为阳极, 采用电沉积法制备了未掺杂及 Nd 掺杂的 PbO₂ 电极, 以偶氮染料酸性橙 II (AOII) 为目标有

有机物, 研究了 Nd 掺杂 PbO₂ 阳极性能及对 AOII 的电催化氧化作用。

1 实 验

首先将 20 mm×25 mm×0.3 mm 钛板先后用 120# 和 600# 砂纸打磨, 置于 40% NaOH 溶液中在 60 °C 下加热 2 h, 除油后用蒸馏水冲洗; 用 10% 草酸在微沸下刻蚀 2 h, 取出后放在 1% 草酸中备用。

将 SnCl₄·5H₂O 和 SbCl₃ 按 9:1 摩尔比溶于适量正丁醇中, 控制金属离子总浓度为 1.1 mol/L, 加入几滴浓盐酸防止水解^[8]。将溶液用毛刷刷涂在预处理好的 Ti 基体上, 120 °C 下烘干 10 min, 反复 5 次后在马弗炉中通氧气 500 °C 热氧化 10 min, 然后刷涂-烘干-焙烧反复操作 10 次, 最后在 500 °C 温度下烧结 1 h, 空气中冷却后备用。

采用电沉积法以制备的中间层电极为阳极 (20 mm×20 mm), Ti 板为阴极制备 PbO₂ 电极。在电极间距 1.5 cm, 电流密度 20 mA/cm², 反应温度为 60 °C 条件下, 镀液组成为 0.5 mol/L Pb(NO₃)₂、0.1 mol/L

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50908226); 江苏省自然科学基金 (BK2011224); 江苏省高校“青蓝工程”资助项目 (苏教师 (2012) 39 号); 江苏省农村环境污染防治工程技术研究开发中心资助项目 (苏教办科 (2010) 8 号); 南通市社会事业科技创新与示范计划项目 (HS2011014)

作者简介: 乔启成, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 南通科技职业学院环境与生物工程学院, 江苏 南通 226007, 电话: 0513-81050582, E-mail: qqc1983@126.com

HNO_3 、0.2 mol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.04 mol/L NaF 、0.01 mol/L $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 时, 制得无 Nd 掺杂的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极, 记为 PbO_2 ; Nd 掺杂的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极, 记为 Nd-PbO_2 。

电极表面形貌在美国 FEI 公司产 Quanta 250 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 上测定; 电极表面晶体结构分析在 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司) 上进行; 电极表面的元素化学态采用美国赛默飞世尔 (Thermo Fisher) 公司的 ESCALAB 250XiX 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定。

电极电化学性能测试在 CHI660D 型电化学工作站上进行。测试采用三电极体系, 制备的电极作为工作电极 (20 mm×10 mm), 铂片电极为辅助电极 (20 mm×20 mm), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。线性极化曲线 (LSV) 测试电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 扫描速度为 10 mV/s, 扫描电位范围为 0~2.5 V; 循环伏安曲线 (CV) 测试电解液为含或不含 100 mg/L AOII 的 3% Na_2SO_4 溶液, 扫速为 50 mV/s, 扫描电位范围为 0~2 V。

强化寿命测试在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中进行, 电流密度设定为 2 A/cm², 溶液温度恒为 60 °C, 定义槽电压上升至 10 V 以上所经历的电解时间为电极的强化寿命^[9]。

采用岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计, 以对苯二甲酸作为捕获剂进行电极催生羟基自由基 (OH) 能力测试^[10]。

在无隔膜电解槽中, 采用 APS3005Si 直流稳压电源, 以制备的电极作为阳极, Ti 板为阴极, 3% 硫酸钠为支持电解质, 测定电极在 3 h 内对 AOII 的降解性能。

AOII 降解产物的紫外可见吸收光谱在 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司) 上扫描, 扫描范围 200~700 nm, AOII 的浓度变化在最大吸收波长 485 nm 处测定。采用日本岛津 TOC-L CPH 型总有机碳 (TOC) 测定仪测定溶液中 TOC 的变化。

根据 TOC 和 COD 的换算关系, 基于 TOC 法来计算电解 AOII 过程中的瞬时电流效率 $\varepsilon_{\text{inst}}$, 如式 (1) 所示^[11]:

$$\varepsilon_{\text{inst}} = \frac{2.67[(\text{TOC})_t - (\text{TOC})_{t+\Delta t}]FV}{8I\Delta t} \quad (1)$$

式中, $(\text{TOC})_t$ —电解时间为 t 时对应的 TOC 值 (g/L); $(\text{TOC})_{t+\Delta t}$ —电解时间为 $t+\Delta t$ 时对应的 TOC 值 (g/L); t —降解时间 (s); Δt —降解时间间隔 (s); F —法拉第常数 (96487 C/mol); V —电解液体积 (L); I —电解过程中通入的电流 (A)。

2 结果与讨论

2.1 电极表面形态与结构

2.1.1 电极表面形貌分析

PbO_2 和 Nd-PbO_2 电极表面的 SEM 照片分别见图 1a 和图 1b。由图 1a 可见, 未掺杂的 PbO_2 电极表面呈现出典型的电沉积 PbO_2 晶体形态, 表面晶体颗粒分布均匀, 晶体颗粒粒径较小, 镀层致密平整, 这与镀液中添加了 NaF 有关^[12]。如图 1b 所示, 当 Nd 修饰后, 形成的 Nd-PbO_2 电极表面呈现出更为明显的四面体立体晶型结构, 晶粒均匀分布, 且晶粒粒径变大, 这可能是由于 PbO_2 晶体表面 Pb^{4+} 丢失形成空穴而被离子半径更大的 Nd^{3+} 取代, 使得晶格发生改变所致。

2.1.2 电极表面晶相结构分析

图 2 是 PbO_2 和 Nd-PbO_2 电极与 $\beta\text{-PbO}_2$ 标准卡片 (PDF#75-2417) 的 XRD 图谱。可见, 两种电极在衍射角 2θ 为 25.397°、31.982°、36.224°、49.085°、52.162°、58.883°、62.506°、66.866°、74.433° 等处均出现了与标准卡片相吻合的衍射峰, 说明制备的电极表面活性层均主要是 $\beta\text{-PbO}_2$ 的四方体晶体结构。研究表明, $\beta\text{-PbO}_2$ 具有导电性好, 催化性能强等优点^[4]。但对比可见, 掺杂 Nd 后结晶度和结晶取向略有差别, 衍射角 2θ 为 66.866° 对应的衍射峰强度增强, 说明 Nd 掺杂促进了 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体的生长, 这与 SEM 观察结果一致。另外, Nd 的掺入没有引入新的物相, 这可能是 Nd 掺杂量较少的原因。说明 Nd 可能以置换或填隙的形式进入

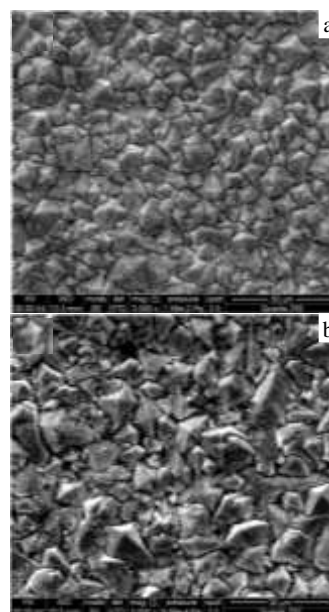


图 1 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极表面 SEM 像

Fig.1 SEM images of PbO₂ (a) and Nd-PbO₂ (b) electrodes

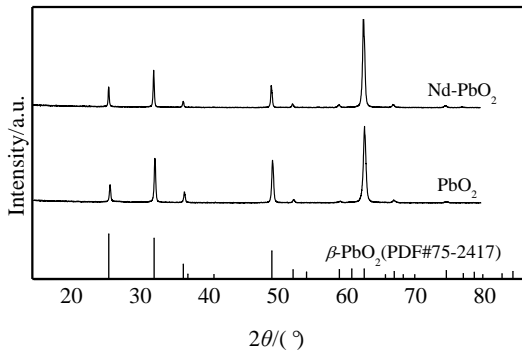


图 2 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极表面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of PbO₂ and Nd-PbO₂ electrodes

β -PbO₂ 晶格，形成固溶体，使得衍射峰发生微小变化。

2.1.3 电极表面元素组成分析

XPS 可用于研究电极表面涂层的组成和元素化学态。由图 3a PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极表层 Pb 元素的 XPS 图谱可知，PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极 Pb 4f_{7/2} 峰位对应的结合能分别为 136.83 和 138.03 eV，Pb 4f_{5/2} 峰位对应的结合能分别为 141.68 和 142.98 eV，Pb 4f_{7/2} 和 Pb

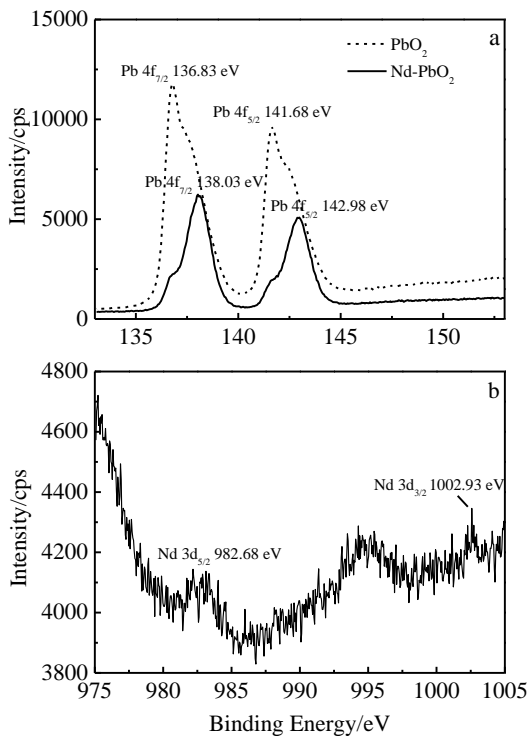


图 3 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极表层 Pb 元素及 Nd-PbO₂ 电极

表面 Nd 元素的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of Pb in PbO₂ and Nd-PbO₂ electrode

surface (a) and Nd in Nd-PbO₂ electrode surface (b)

4f_{5/2} 峰位对应的结合能差值均在 5 eV 左右，说明 Pb 以 Pb⁴⁺ 价态存在^[13]，与 XRD 测试结果一致；相比于 PbO₂ 电极，Nd 掺杂后使得特征峰位对应的结合能分别增加了 1.20 和 1.30 eV。外层电子结合能代表了元素对价电子束缚能力的大小，电子结合能的改变将显著影响电极在应用过程中的催化性能^[14]。图 3b 为 Nd-PbO₂ 电极表层中 Nd 元素的 XPS 图谱。Nd 3d_{5/2} 峰位对应的结合能为 982.68 eV，Nd 3d_{3/2} 峰位对应的结合能为 1002.93 eV，与 Nd₂O₃ 中的 Nd³⁺ 价态相对应^[15-17]，说明 Nd 掺杂后共沉积在电极表面主要以 Nd³⁺ 化学态存在。结合 SEM、XRD 分析可知，Nd³⁺ 的存在使得 β -PbO₂ 活性层物理特征发生了变化。

2.2 电极电化学性能测试

2.2.1 电极析氧电位

有机物的电化学氧化过程和溶液中的氧转移反应密切相关，一方面不同的氧活性基团会参与氧化有机物过程，电极析氧电位和电极电催化氧化有机物活性有一定联系^[18]；另一方面电极氧化有机物的过程往往伴随析氧副反应，析氧电位低将导致电流效率下降^[19]。因此，高的析氧电位是衡量电极材料对有机物具有较好的催化活性的重要指标。图 4 为 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极线性极化曲线测定结果。其析氧电位分别为 1.88 和 1.96 V (vs.SCE)。可见，Nd 的掺杂能较大幅度提高 PbO₂ 电极的析氧电位，将有利于提高电极对有机物的电催化氧化活性，提高电流效率。

2.2.2 电极强化寿命测试

强化寿命测试结果表明（如图 5 所示），PbO₂ 电极在反应 68 h 后，槽电压上升至 10 V，电极表面镀层开始脱落，而 Nd-PbO₂ 电极出现上述现象发生在电解 91 h 后，说明 Nd 的掺杂有利于提高电极的稳定性。这可能是由于 Nd 掺杂后，阻碍了电解过程中活性氧

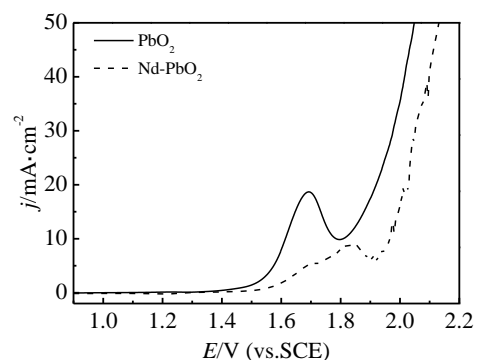


图 4 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极线性极化曲线

Fig.4 Linear-sweep voltammetry of PbO₂ and Nd-PbO₂ electrodes

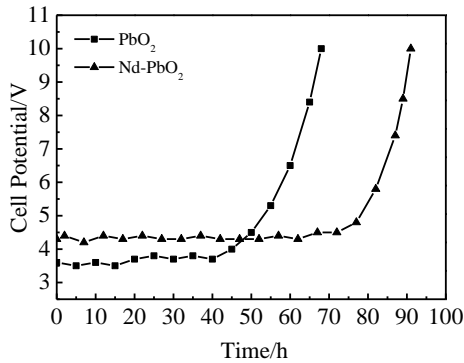


图 5 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极强化寿命

Fig.5 Cell potential variation with time in accelerated life test for PbO₂ and Nd-PbO₂ electrodes

向 Nd-PbO₂ 电极基体的扩散,使电极稳定性增强^[20,21]。

2.3 电极对 AOII 的电催化氧化能力

2.3.1 电极在 AOII 中的循环伏安曲线

图 6a 和图 6b 分别为 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极在 3%Na₂SO₄ 和 3%Na₂SO₄+100 mg/LAOII 溶液中的 CV

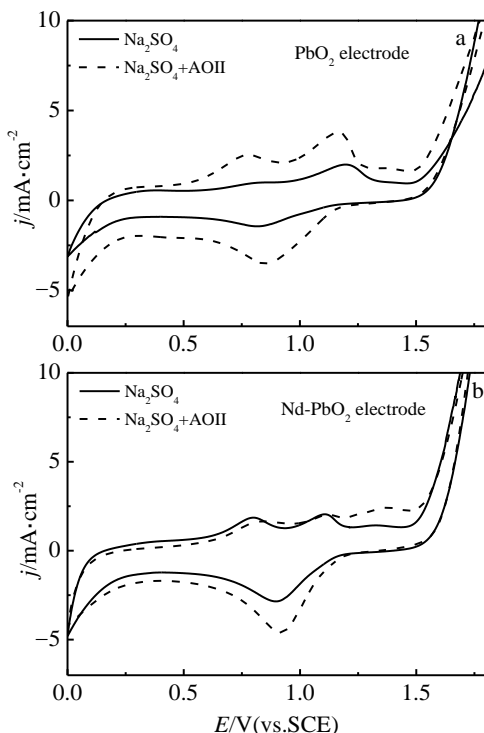


图 6 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极分别在 3%Na₂SO₄ 溶液和 3%Na₂SO₄+100 mg/LAOII 溶液中的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of PbO₂ (a) and Nd-PbO₂ (b) electrodes measured in 3% Na₂SO₄ and 3%Na₂SO₄+100 mg/L AOII solution

曲线,扫速为 50 mV/s。由图可知,当电解质为 3%Na₂SO₄时,PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极在 0.8 V(vs SCE) 和 1.15 V(vs SCE) 附近均观察到有氧化峰,可能分别对应由 PbO 到 PbO₂ 的两个阶段^[22]。当 AOII 存在时,PbO₂ 电极 CV 曲线无新的氧化峰出现,说明该电极对 AOII 的去除以间接氧化作用为主;而 Nd-PbO₂ 电极 CV 曲线表明,在 1.35 V(vs.SCE)附近出现了新的氧化峰,未有对应的还原峰出现,说明该氧化峰应为 AOII 在电极表面发生氧化反应的氧化峰,表明 Nd-PbO₂ 电极对 AOII 还具有直接氧化作用。同时可以看出,AOII 存在的溶液中,PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极电流响应值均较 3%Na₂SO₄ 溶液中大。这可能与 AOII 的电催化氧化过程中消耗 OH⁻,加快了电极表面电子的移动有关^[23]。

2.3.2 电极对 AOII 的降解性能

图 7 为 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极在电流密度为 10 mA/cm² 时,对 100 mg/LAOII 的降解效果的对比。由图 7a 可知,2 种电极对 AOII 均表现出了较好的去除效果。在反应初 60 min 时,AOII 的去除率迅速上升,随后去除效率上升缓慢,反应至 180 min 后去除率分别达 97.1% 和 99.2%。采用伪一级动力学方程可对

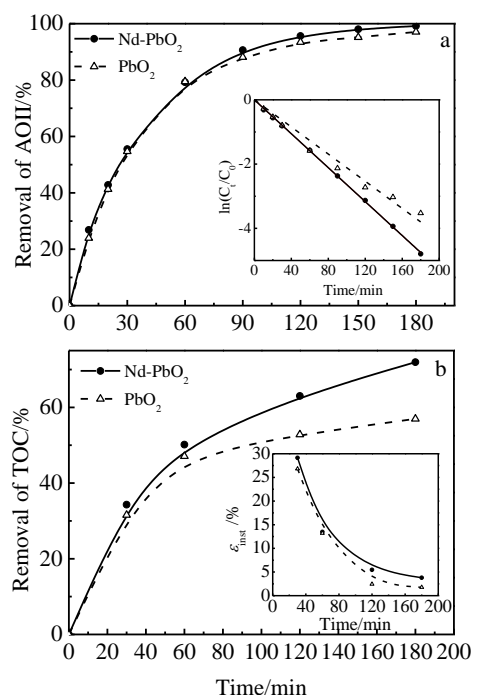


图 7 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极电解 AOII 的去除率及降解动力学, TOC 去除率和 ϵ_{inst}

Fig.7 Evolution of AOII degradation efficiency and kinetics of AOII electrochemical degradation (a); TOC degradation efficiency and ϵ_{inst} (b) with reaction time during the electrolyses on electrodes of PbO₂ and Nd-PbO₂

AOII 的浓度变化进行有效拟合:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (2)$$

式中, k_{app} 为表观反应速率常数; C 为反应时间 t 时的 AOII 浓度; C_0 为 AOII 初始浓度。

PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极的反应速率常数 k_{app} 分别为 0.0211 和 0.0264 h⁻¹, 说明 AOII 在 Nd-PbO₂ 电极上电催化氧化速率更快。

采用 TOC 进一步考察电极对 AOII 的电催化氧化降解效果, 如图 7b 所示。PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极对溶液中 TOC 去除率分别达 57.0% 和 71.9%, 说明 Nd-PbO₂ 电极对 AOII 表现出了更强的矿化作用。瞬时电流效率 ϵ_{inst} 对比表明, Nd-PbO₂ 电极在矿化 AOII 过程中表现出了更高的电流效率。这与 Nd-PbO₂ 电极析氧电位高所表现出来的高的电催化氧化性能结论相一致。

为了进一步了解电极降解过程中 AOII 的结构变化, 扫描了溶液中紫外可见吸收光谱图如图 8 所示。可见 AOII 在整个扫描区内有 4 个特征吸收带, 在紫外光区内, 229 和 310 nm 的吸收峰为苯环和萘环共轭体系的 $\Pi-\Pi^*$ 跃迁引起, 而可见光范围内 485 nm 的吸收峰和 430 nm 的肩峰分别由 AOII 的 2 个同分异构体

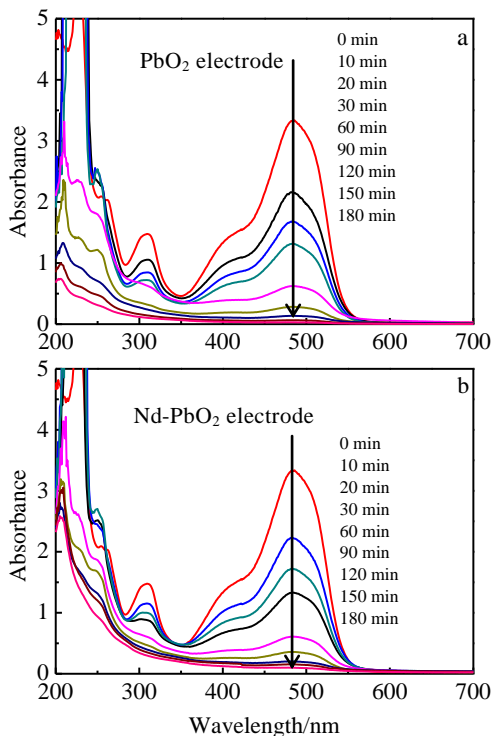


图 8 不同反应时间下 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极电解 AOII 时溶液紫外可见光光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of AOII with different reaction time during the electrolyses on electrodes of PbO₂ (a) and Nd-PbO₂ (b)

踪式结构和偶氮结构的 $n-\Pi^*$ 跃迁引起^[24]。2 种电极对 4 个特征吸收带对应的结构均能快速的破坏, 同时在 250 nm 处出现了新的吸收峰, 说明生成了新的物质, 该吸收应归属为苯胺类化合物^[25]。但相比于 PbO₂ 电极, Nd-PbO₂ 电极在 120 min 后几乎无特征峰出现, 且对应的光吸收强度逐渐减弱, 说明溶液中有有机物被矿化程度较高。

2.4 电极对 AOII 的电催化氧化机理分析

诸多学者的研究表明, 在电化学反应器中, 有机污染物的降解主要由 OH 氧化实现, 这种无选择性的强氧化剂极易使得还原性有机物完全氧化为 CO₂ 和 H₂O。电极材料的电催化氧化性能可以用 OH 产生量来表征。由图 9 可知, PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极电解对苯二甲酸体系中, 溶液在 425 nm 处均有明显的荧光信号, 且随着反应时间增加, 荧光强度不断增强, 说明两种电极均具有催生 OH 的能力; 采用零维模型对荧光强度和反应时间的关系进行拟合, PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极催生 OH 的速率常数分别为 0.4369 和 0.5443 min⁻¹, 说明 Nd 掺杂明显提高了电极催生 OH 的能力。

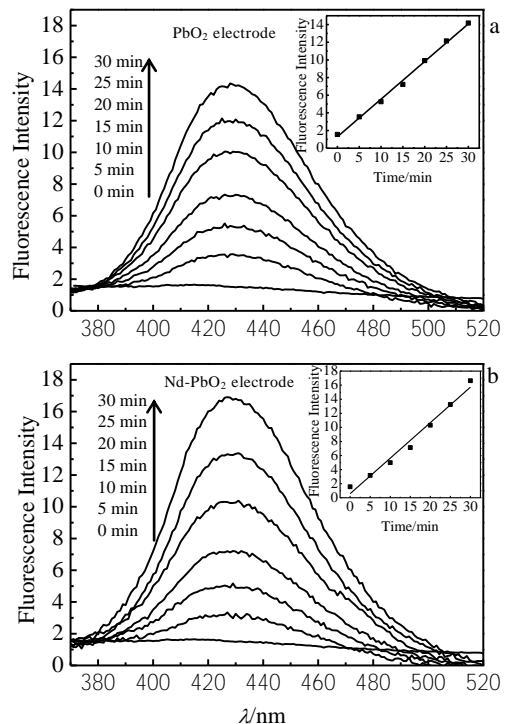


图 9 不同反应时间下 PbO₂ 和 Nd-PbO₂ 电极电解对苯二甲酸的荧光光谱

Fig.9 Fluorescence spectra with different reaction time during electro-catalytic oxidation processes in aqueous solution of terephthalic acid on electrodes of PbO₂ (a) and Nd-PbO₂ (b)

这是由于 Nd-PbO₂ 电极具有较高的析氧电位, 抑制了电极的析氧反应, 有利于电极表面形成的 M-OH 向生成 OH 的方向进行^[26]。因此 Nd-PbO₂ 电极依靠较强的催生 OH 能力表现出对 AOII 的直接氧化能力, 相比于 PbO₂ 电极表现出了更高的电催化氧化能力。

3 结 论

- 1) Nd 掺杂不改变镀层表面的 β -PbO₂ 晶型, 但对于表面形貌、元素组成均有不同程度的改变。
- 2) Nd 掺杂提高了电极的析氧电位和稳定性。
- 3) 相比于 PbO₂ 电极, Nd-PbO₂ 电极对 AOII 还表现为直接氧化作用, 对 AOII 降解性能更强。
- 4) Nd-PbO₂ 电极催生 OH 能力更强。
- 5) 较强的催生 OH 能力以及对 AOII 所表现出来的直接氧化能力是 Nd-PbO₂ 电极对 AOII 表现出更高电催化氧化能力的主要原因。

参考文献 References

- [1] Chen Buming(陈步明), Guo Zhongcheng(郭忠诚), Yang Xianwan(杨显万) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal* (中国有色金属学报)[J], 2008, 18(9): 1711
- [2] Cui Y H, Li X Y, Chen G. *Water Res*[J], 2009, 43(7): 1968
- [3] Velichenko A B, Baranova E A, Girenko D V *et al. Russ J Electrochem*[J], 2003, 39(6): 615
- [4] Devilliers D, Dinh T M T, Mahe E *et al. J Electroanal Chem* [J], 2004, 573(2): 227
- [5] Mohd Y, Pletcher D. *Electrochim Acta*[J], 2006, 52(3): 786
- [6] Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C *et al. Environ Sci Technol*[J], 2005, 39: 363
- [7] Kong Jiangtao, Shi Shaoyuan, Kong Lingcai *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(4): 2048
- [8] Dan Yuanyuan(丹媛媛), Lu Haiyan(陆海彦), Liu Xiaolei(刘晓蕾) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2011, 32(1): 124
- [9] Xu Likun, Xin Yonglei, Wang Juntao *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 55(6): 1820
- [10] Ding Haiyang(丁海洋), Feng Yujie(冯玉杰), Lv Jiangwei(吕江维) *et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry*(分析化学)[J], 2007, 35(10): 1395
- [11] Souza F L, Aquino J M, Irikura K *et al. Chemosphere*[J], 2014, 109: 187
- [12] Cao Jianglin, Zhao Haiyan, Cao Fahe *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53(28): 7870
- [13] Shmychkova O, Luk'yanenko T, Amadelli R *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2013, 706: 86
- [14] Yan Jianzhong(阎建中), Qu Jiuhui(曲久辉), Sun Zhimin(孙志民) *et al. Environmental Science*(环境科学)[J], 2004, 25(1): 30
- [15] Rivera-López F, Pérez M. *Surf Interface Anal*[J], 2012, 44: 927
- [16] Zhang Z H, Zhong X L, Liao H *et al. Appl Surf Sci*[J], 2011, 257(17): 7461
- [17] Zhao Zhen, Song Jiling, Zheng Jiahong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(5): 1434
- [18] Kapalka Agnieszka, Fái György, Comninellis Christos. *J Appl Electrochem*[J], 2008, 38(1): 7
- [19] Li Xiaoyan, Cui Yuhong, Feng Yujie *et al. Water Research* [J], 2005, 39(10): 1972
- [20] Yang Weihua(杨卫华), Wang Honghui(王鸿辉), Fu Fang(付芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1215
- [21] Andrade Leonardo S, Rochafilho Romeu C, Bocchi Nerilso *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2008, 153(1-2): 252
- [22] Munichandraiah N. *J Electroanal Chem*[J], 1991, 309(1-2): 199
- [23] Pavlov D, Monahov B. *Journal of Electrochemical Society*[J], 1996, 143(11): 3616
- [24] Stylidi M, Kondarides D I, Verykios X E. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2003, 40(4): 271
- [25] Liu Shiheng(刘士姮), Wang Shilong(汪世龙), Sun Xiaoyu(孙晓宇) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2005, 25(5): 776
- [26] Johnson D C, Feng J, Houk L L. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 46(2-3): 323

Performance of a Novel Nd-Doped PbO₂ Anode and Its Electro-Catalytic Oxidation Activity for the Degradation of Acid Orange II

Qiao Qicheng^{1,2}, Zhao Yuemin¹, Wang Lizhang¹, Jin Jierong², Li Peng¹

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Nantong College of Science and Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: A novel PbO₂ electrode doped with rare earth of Nd (Nd-PbO₂) was prepared by an electrodeposition technique. The microstructure and electrochemical properties of the doped electrode were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fluorospectrophotometry (FP), linear-sweep voltammetry (LSV), accelerated lifetime (ALT) and cyclic voltammetry (CV). SEM, XRD and XPS analyses reveal that the Nd-PbO₂ electrode is covered by β -PbO₂ with tetragonal crystal structure and the main chemical valence of Nd is 3⁺. The morphology and elementary composition of the electrode surface have changed at different degrees. Electrochemical performance tests show that Nd doping can increase oxygen evolution potential and stability of PbO₂ electrode. The results of CV and AOII degradation experiments indicate that Nd-PbO₂ electrode can enhance the direct anodic oxidation, which is helpful to mineralize AOII. Besides, the FP analysis reveals that the electrocatalytic activity of the Nd-PbO₂ electrode in the degradation of organic materials is higher than that of the PbO₂ electrode because more hydroxyl radicals can be generated on its surface.

Key words: acid orange II (AOII); PbO₂ electrode; Nd; electro-catalytic oxidation

Corresponding author: Wang Lizhang, Ph. D., Associate Professor, School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83590092, E-mail: wlzh0731@126.com