

# Electrooxidation of Metal Complexes on ATO/SiO<sub>2</sub> Macroporous Electrodes

Zhanglin Chai, Yu Zhang, Ruifeng Zhang, Tonghu Xiao

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo  
Email: chaizhanglin@163.com

Received: Nov. 13th, 2011; revised: Dec. 10th, 2011; accepted: Dec. 14th, 2011

**Abstract:** Large-sized and macroporous SiO<sub>2</sub> was used as a new support in which SnCl<sub>2</sub> and SbCl<sub>3</sub> were introduced in solution state and then converted into nano-sized Sb-SnO<sub>2</sub> (ATO) through two-step hydrolysis and subsequent calcination at high temperature. The structures of the new materials were characterized by SEM, HRTEM and XRD, and the properties such as specific surface area and conductivity were also measured. The new materials have been served as macroporous anodes to study the electro-catalytic oxidation of complexes containing metal ions such as Fe, Cu and Ni. The solid products from the oxidation of the Fe complexes and Ni complexes were identified by XPS to be Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O and NiO, respectively, while the product from Cu complexes was elementary copper. The measurement of the content of metal in solution by means of atom absorption indicated that above 90% of metal can be recycled from the solution of the corresponding complex. Through measuring the COD of pure ligands during oxidation it was found that CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> and EDTA can be degraded to produce less harmful substances, the final COD reached to a very low level. Further-step investigations indicated that SCN<sup>-</sup> can be desulfurized in the macroporous anode to produce CN<sup>-</sup> and sulfur. Since both of S<sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were found in the mixture of the products, it might be implied that a disproportionation reaction of the resulted sulfur had been induced on the surface of nano-ATO probably by strong effect of polarization.

**Keywords:** Electro-Catalytic Oxidation; Macroporous Electrode; Metal Complex

## 金属配合物在 ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔 电极上的电催化氧化

柴张琳, 张 钰, 张瑞丰, 肖通虎

宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波  
Email: chaizhanglin@163.com

收稿日期: 2011 年 11 月 13 日; 修回日期: 2011 年 12 月 10 日; 录用日期: 2011 年 12 月 14 日

**摘 要:** 通过 SnCl<sub>2</sub> 和 SbCl<sub>3</sub> 前驱物的两步水解和高温烧结方法将原位生成的纳米 Sb-SnO<sub>2</sub> (Antimony-doped tin oxide, ATO) 均匀负载到 SiO<sub>2</sub> 大孔材料上, 制备出具有三维复合结构的大孔电极。用 SEM、HRTEM 和 XRD 等对该新材料进行结构表征, 并测定了材料的比表面积与导电性。用该电极作为阳极开展了铁、铜、镍三种可溶性金属配合物的电催化氧化研究, 用 XPS 鉴定氧化后的固体产物分别是水合氧化铁、氧化镍和单质铜, 溶液中金属离子浓度则用原子吸收方法测定, 再通过 COD 测定来跟踪配体化合物的单独氧化过程, 这些金属配合物的电氧化实验结果证明: 其中的有机配体如 CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 和 EDTA 转变成低毒害物质而加以清除, 90% 以上的金属离子可转变成铁、镍的氧化物或金属铜加以回收。进一步的研究发现 SCN<sup>-</sup> 在大孔电极内部发生脱硫反应, 所生成的硫在纳米 ATO 表面的极化作用诱导下发生歧化反应, 生成 S<sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

**关键词:** 电催化氧化; 大孔电极; 金属配合物

## 1. 引言

电催化氧化技术主要是通过电极和催化材料的作用产生超氧自由基·O<sub>2</sub>、过氧化氢 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、羟基自由基·OH 等活性基团来降解毒害性有机物。因其具有效率高、操作简单、无二次污染等优点近年来受到关注<sup>[1-3]</sup>。该技术的核心问题就是如何制备综合性能良好的阳极材料<sup>[4,5]</sup>。在众多电极中, ATO 钛基涂层电极因其在氧化降解有机物方面表现优异<sup>[5-9]</sup>而受到关注, 它克服了金属电极易损耗、惰性电极易失活、碳素电极结构易变化等性能缺陷, 但在电氧化过程中易出现涂层脱落、电极使用寿命短<sup>[10]</sup>等问题。有研究者<sup>[11,12]</sup>通过 Dy 或 La 掺杂来增强涂层与钛基体的结合, 但仍存在晶界缝隙较大所导致的钛基体易氧化为 TiO<sub>2</sub> 的问题。金属本身容易氧化以及金属与氧化物无法键合的特性使得传统的涂层制备方法存在固有缺陷, 或许无法通过改进工艺加以克服。最近, 我们报道了在 SiO<sub>2</sub> 大孔材料<sup>[13,14]</sup>上负载 ATO 的实验方法, 获得了大尺寸、大孔径的阳极材料<sup>[15]</sup>, 不但解决了 ATO 脱落的问题, 还大大增加电极的表面积, 同时还能使 ATO 保持严格的纳米尺寸, 即使在没有金属基质的情况下也能获得良好的导电性, 这种新型结构的电极在电氧化方面会表现出特殊性, 因而有必要深入研究。

在本实验中以 ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔材料为阳极, 着重研究阴离子配合物的电氧化问题。迄今为止研究电氧化的主要是针对有机物降解, 很少有报道关于阴离子配合物的电氧化行为, 然而阴离子配合物也是一类污染源, 在电镀废水中大量存在含有氰化物和重金属的配合物, 目前对这些有害物质的处理成本高, 方法比较繁琐, 易造成二次污染, 我们试图用新的电极将这一类配合物通过直接电氧化方式来破坏配合物, 在降解配体并消除其毒性的同时回收金属资源, 阻止金属离子对水体的污染, 所以这项研究具有现实意义。此外, 将简单的阴离子配体作为降解目标, 通过跟踪其中某种元素的价态变化, 可以获得关于大孔内部电氧化机制的信息。实验证明, 铁、铜、镍三种金属配合物可以在电极的催化下实现“去配位化”, 使金属以氧化物或单质形式从溶液中析出并回收。

## 2. 试验

### 2.1. SiO<sub>2</sub> 载体的制备

取 16.0 g 环氧树脂、18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 混合, 以 4.0 g 二乙烯三胺为固化剂, 在 70°C 下固化反应 3 h, 得到一种具有三维骨架结构的多孔聚合物。将上述聚合物模板在 60°C 下干燥 2 h 后, 浸泡在正硅酸四乙酯中 3 h, 然后于 50°C 下放置在 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的气氛中 12 h 使正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO<sub>2</sub>, 在 60°C 下干燥 2 h 后置于马弗炉中煅烧, 去除聚合物后即得到与聚合物模板外形、尺寸一样的大孔 SiO<sub>2</sub> 载体, 详细步骤可见文献<sup>[13,14]</sup>。

### 2.2. ATO/SiO<sub>2</sub> 电极的制备及导电性测量

将 16.92 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(25.00 mmol)和 1.90 g SbCl<sub>3</sub> (2.78 mmol)溶解在 24 g 乙二醇中配成 ATO 溶液, 再加入乙腈与 ATO 溶液混合得到所需的前驱液(ATO 溶液与乙腈的体积比为 5:3)。将上述 SiO<sub>2</sub> 载体在前驱液中充分浸泡, 取出后在 80°C 的烘箱中烘 2 h, 然后在密闭的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 气氛中于 60°C 下的水解 1 h, 完成氯化物的初步水解。取出样品在室温下放置 1 h, 然后在 1 M 的稀氨水中浸泡 1 h 进行第二次水解。将样品用清水反复洗涤以清除氯离子, 然后在无水乙醇中浸泡过夜, 使孔道内部的水分被乙醇置换, 减少干燥过程中液体表面张力对大孔复合物的破坏作用。第二天取出样品, 待乙醇完全挥发后在马弗炉中煅烧, 设置马弗炉的程序为 1) 保持 200°C 烧结 30 min, 2) 200°C 升 400°C 烧结 40 min, 3) 保持 700°C 烧结 30 min。此时二价的锡完全被氧化成四价的锡, 形成 Sb 掺杂 SnO<sub>2</sub>, XPS 表征结果显示, ATO 中 Sb 与 Sn 的原子数量比为 1:8.8, 重复上述步骤就可以进行多次负载, 增加 ATO 的含量。

导电性测量: 在尺寸为 6 cm × 4 cm × 0.4 cm 的样品两端涂上银质导电胶焊并接出铜线, 待导电胶充分固化后, 测量电阻并计算出其体积电阻。

### 2.3. ATO/SiO<sub>2</sub> 电极的性能及表征

采用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察 ATO/

SiO<sub>2</sub> 电极的形貌, 加速电压为 5 kV; 采用美国 FEI 公司 Tecnai F20 型高分辨透射电镜(HRTEM)观察 ATO/SiO<sub>2</sub> 电极的微观结构, 样品经充分研磨后在乙醇介质中超声分散 30 min 后, 在铜网碳膜上进行测定分析; 采用 Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪(XRD)在室温下测定样品的晶相, CuK $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.15406$  nm), Ni 滤波片滤波, 电流为 30 mA, 电压为 40 kV, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ ; 采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪(北京精微高博科学技术有限公司)对样品的比表面积进行分析, 样品首先在真空下加热到 150°C 并维持 4 h 以去除样品吸附的物质, 然后在 77 K 下进行测定, 用 BET 公式计算其比表面积。

## 2.4. 配合物电氧化

在本实验中, 阳极为自制的 ATO/SiO<sub>2</sub> 电极(尺寸为 6 cm  $\times$  4 cm  $\times$  0.4 cm), ATO 的含量为 75.3 wt%, 阴极为不锈钢板(尺寸为 6 cm  $\times$  4 cm  $\times$  0.1 cm), 阴极和阳极的间距固定为 2 cm。在电解槽中加入 60 mL 配合物水溶液(不添加其它强电解质)。Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 与 NaSCN 以 1:6 的摩尔比混合制备 [Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, CuSO<sub>4</sub> 与 EDTA 二钠盐以 1:1 的摩尔比混合制备 Cu-EDTA, NiSO<sub>4</sub> 与 EDTA 二钠盐以 1:1 的摩尔比混合制备 Ni-EDTA, 其余的配合物包括 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>4</sub>] 和 K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] 都是商品购得。待 ATO/SiO<sub>2</sub> 电极充分润湿后接通直流稳压电源, 在恒定电流(一般为 1.0 A, 电压为 4~7 V)下进行电解, 在电解过程中定时取出少量的电解液。

用 HG-9002 型原子吸收分光光度计(沈阳华光精密仪器研究所)测定溶液中的金属离子的浓度用来跟踪反应过程, 收集电解产生的固体物质, 待充分洗涤干燥后用英国的岛津/Kratos AXIS-ULTRA DLD 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品, 射线源为 Al K $\alpha$ (Mono), 150 W(10 mA, 15 kV)。吸附在电极上的产物用水/乙醇的 1:1 混合液浸泡, 收集后待溶剂挥发再在常温下真空干燥后获得固体物质。

用重铬酸钾滴定法<sup>[16]</sup>测定电氧化过程中配体的化学耗氧量:

$$[\text{COD}] = \frac{C(V_{t1} - V_{t2}) \times 8000}{V_s} \quad (1)$$

式中: C 硫酸亚铁铵标准滴定液浓度(mol·L<sup>-1</sup>),

V<sub>t1</sub> 未通电(t = 0)试样溶液滴定硫酸亚铁铵的体积(即 V<sub>t1</sub> = 0) (mL), V<sub>t2</sub> 通电时试样溶液滴定硫酸亚铁铵的体积(mL), V<sub>s</sub> 取样溶液体积(mL)。

瞬时电流效率(ICE)<sup>[16]</sup>:

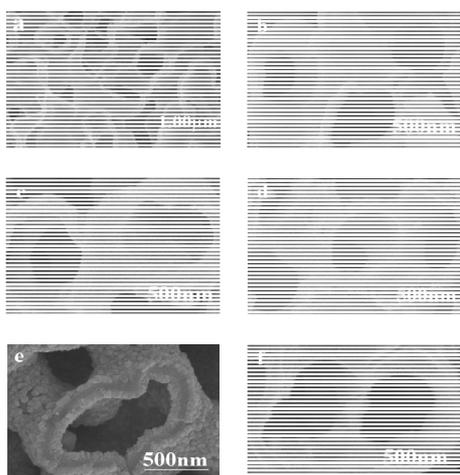
$$\text{ICE} = \frac{[\text{COD}]_t - [\text{COD}]_t + \Delta t}{8I\Delta t} FV \quad (2)$$

式中: [COD]<sub>t=0</sub> 初始(t = 0)化学需氧量(gO<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup>), [COD]<sub>t</sub> 为 t 时刻化学需氧量(gO<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup>), [COD]<sub>t +  $\Delta t$</sub>  为 t +  $\Delta t$  时刻化学需氧量(gO<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup>), I 电解电流(A), F 法拉第常数(96,487 C·mol<sup>-1</sup>), V 电解液体积(L)。

## 3. 结果与讨论

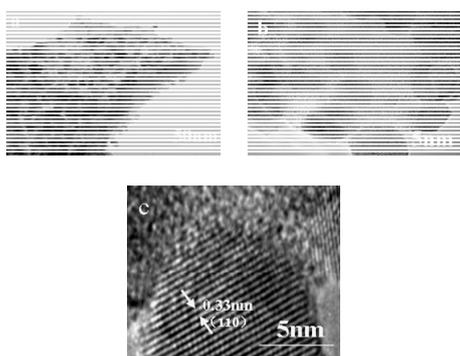
### 3.1. ATO/SiO<sub>2</sub> 电极的结构与属性

通过三维延伸构成大尺度的宏观体, 并留下三维贯通的孔道, 其孔隙率达到 90%以上, 比表面积达到 130 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。在 SiO<sub>2</sub> 大孔载体上进行 1~4 次 ATO 的原位沉积, 获得了 ATO 含量分别为 41.1 wt%(1 次负载)、66.5 wt%(2 次负载)、75.3 wt%(3 次负载)和 80.2 wt%(4 次负载)的 ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔材料, 图 1 中(b)~(e)分别是它们的 SEM 照片, ATO 微粒的尺寸随着 ATO 含量的增加从不到 10 nm 增大到 50 nm。微粒的排列在 ATO 含量为 41.4 wt%和 66.5 wt%时极为致密, 似乎看不到微粒之间的缝隙, 形成了一种连续的薄膜, 随着 ATO 含量的进一步增加, 微粒开始发生团聚, 从图 1(e)可以看到 4 次负载时 ATO 形成“鳞甲”状结构, 纳米粒子是紧贴着 SiO<sub>2</sub> 基底排列, 在照片上可以清晰地看到 ATO/SiO<sub>2</sub>/ATO 为三层夹心结构。图 1(f)是 ATO 含量为 75.3 wt%(3 次负载)的工作电极经过多次电氧化以及溶剂浸泡后的 SEM 照片, 其表面形貌没有明显变化, 表明 ATO 纳米颗粒与二氧化硅薄层的结合较为牢固, 没有发生脱落现象。图 2 是 ATO 含量为 75.3 wt%(3 次负载)的样品的 HRTEM 图片。图 2(a)所展示的是无定形二氧化硅薄层的表面负载了许多 ATO 纳米微晶, 放大后的图 2(b)上可以看到 ATO 微晶的大小约在 5 nm 到 10 nm 范围, 进一步放大后的图 2(c)显示了 ATO 微晶内原子的有序排列(110 晶面, 排与排的间距为 0.33 nm)。尽管样品经过研磨及超声波分散处理, 但所观察到的 ATO 微晶基本上都是与二氧化硅结合在一起, 很少有单独的 ATO 微晶出现, 这



(a) SiO<sub>2</sub> 模板; (b) ATO (41.1 wt%)/SiO<sub>2</sub>; (c) ATO (66.5 wt%)/SiO<sub>2</sub>;  
(d) ATO (75.3 wt%)/SiO<sub>2</sub>; (e) ATO (80.2 wt%)/SiO<sub>2</sub>;  
(f) ATO 含量为 75.3 wt% 的电极使用后

Figure 1. SEM images of ATO/SiO<sub>2</sub> macroporous material  
图 1. ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔材料的 SEM 图片

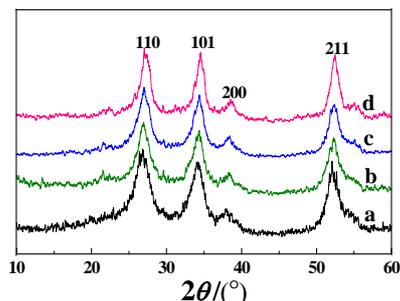


(a) ATO (75.3 wt%)/SiO<sub>2</sub>; (b) 放大的 a 图; (c) 放大的 b 图

Figure 2. HRTEM images of ATO/SiO<sub>2</sub> macroporous material  
图 2. ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔材料的高分辨 TEM 图片

再一次证明了 ATO 与二氧化硅的结合是牢固的。这种纳米微粒与纳米薄层三维复合的方式不但能有效控制了纳米微粒的团聚行为，而且获得了材料的稳定性。

图 3 中(a)~(d)是 ATO 含量分别为 41.1 wt%(1 次负载)、66.5 wt%(2 次负载)、75.3 wt%(3 次负载)和 80.2 wt%(4 次负载)的四个样品的 XRD 图。所有样品主要衍射峰的位置与四方金红石相 SnO<sub>2</sub> 的标准数据一致(卡号: 88-2348), 这表明铈的掺杂没有改变 SnO<sub>2</sub> 的晶体结构和晶体参数<sup>[17]</sup>。从 XRD 图上并没有发现与 Sb 相对的氧化物物相, 而 XPS 数据却显示有相当的 Sb 元素存在, 这说明 Sb 原子是以置换或填隙的方式进入 SnO<sub>2</sub> 晶格<sup>[9]</sup>。SiO<sub>2</sub> 载体是无定形的, 没有衍射



(a) ATO (41.1 wt%)/SiO<sub>2</sub>; (b) ATO (66.5 wt%)/SiO<sub>2</sub>;  
(c) ATO (75.3 wt%)/SiO<sub>2</sub>; (d) ATO (80.2 wt%)/SiO<sub>2</sub>

Figure 3. XRD Patterns of ATO/SiO<sub>2</sub> macroporous materials  
图 3. ATO/SiO<sub>2</sub> 大孔材料的 XRD 谱

峰, 只在  $2\theta = 23^\circ$  左右出现较弱的非晶衍射包, 与四方金红石相 SnO<sub>2</sub> 的(101)峰重叠。衍射峰的半峰宽反映了 ATO 晶粒的尺寸, 根据图 2 中三个最强的布拉格衍射峰的半峰宽计算出 ATO 的平均粒径分别为 5.24 nm(1 次负载), 6.13 nm(2 次负载), 6.91 nm(3 次负载)和 8.69 nm(4 次负载)。这些数值的范围与 HRTEM 的观察结果完全吻合。

新型大孔电极的导电性以及比表面积是二个重要的性能指标。负载次数从一次到四次, 材料的导电性伴随着 ATO 含量的增加而显著提高, 它们分别是  $1000 \pm 20 \Omega \cdot \text{cm}$ (1 次负载),  $200 \pm 8 \Omega \cdot \text{cm}$ (2 次负载),  $70 \pm 3 \Omega \cdot \text{cm}$ (3 次负载)和  $10 \pm 2 \Omega \cdot \text{cm}$ (4 次负载), 材料的导电性与 ATO 微粒相互接触的紧密程度有关, 还可能与晶粒大小有关, 经过 3 次负载后, ATO/SiO<sub>2</sub> 材料的体积电阻一般要低于  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ , 其导电性完全可以满足电氧化操作的要求。随 ATO 含量的增加, 材料的密度迅速增加, 所以比表面积总体上呈下降趋势, 但因 ATO 纳米微粒本身对表面积有贡献, 所以比表面积随 ATO 增加而下降的幅度不大, 具体数值为  $128 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 次负载),  $108 \pm 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (2 次负载),  $93 \pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (3 次负载)和  $77 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (4 次负载)。大的比表面积是大孔电极一个特征, 能吸附溶液中的氧和有机物, 促使其在 ATO 表面聚集, 有助于提高有机物的降解率, 但是由于受到扩散因素制约, 其实际的使用面积应低于其总的表面积。

### 3.2. 铁、铜、镍三种金属配合物的电氧化

#### 3.2.1. 电解液中金属离子浓度的变化

图 4 是电解液中金属离子浓度随电解时间而减小

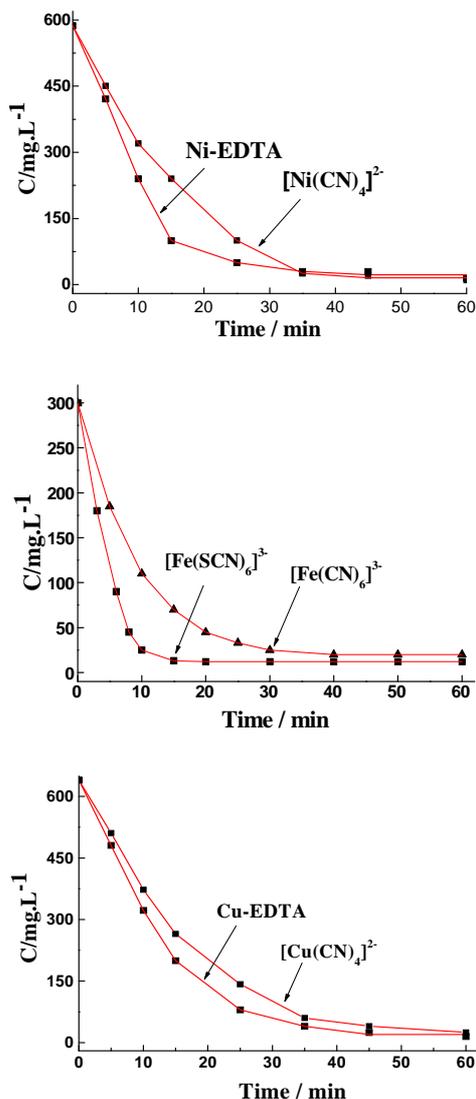


Figure 4. Dependence of metal content on the reaction time  
 图 4. 金属离子浓度随电氧化时间的变化曲线

的曲线，这些曲线所对应的现象是配合物的固有颜色在电解时迅速消失或变浅，同时有固体物质生成。金属离子浓度分析表明，在现有的条件下 90% 以上的金属可以在一小时之内从溶液中除去。通过本实验证明配合物是可以通过电氧化方式实现“去配位化”，其结果是：一方面使金属元素得到回收；另一方面使配体氧化分解转变成低毒性的物种。这种处理方法的优点是不需要使用其他的化学试剂，不增加废水的总量，不造成金属元素的二次污染，能耗也很低，所以电氧化应用于电镀废水处理应该有发展潜力。不过金属配合物的氧化机制主要取决于金属离子和配体的种类以及配合物的结构，目前尚不能给出明确的解

释。

### 3.2.2. 固体成分分析

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>和[Fe(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>电氧化后得到的棕褐色固体物质经过能谱鉴定后证明是同样的物质，其 XPS 结果如图 5 所示，从中看到的两个峰分别属于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub>，热失重试验表明，该固体物质含有约 15% 的水，因此两种配合物最终都变成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O。配合物 [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 和 Ni-EDTA 在氧化过程中的现象非常相似，首先可以观察到阳极上有黑色物质生成，但很快发现黑色物质变成了淡绿色，并从电极上脱落，该物质的能谱结果如图 6 所示，不难发现谱中所对应的是 NiO 中的 Ni 2p<sub>1/2</sub> 和 Ni 2p<sub>3/2</sub>，我们推测黑色物质很可能是具有强氧化性的 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，但它很快就被还原成 NiO。铜配合物 Cu-EDTA 和 [Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 的电氧化产物与前二者不同，配合物中的铜离子首先在阴极被还原得到单质的铜，这与电镀原理基本没有区别，而留下的配体则在阳极被氧化。值

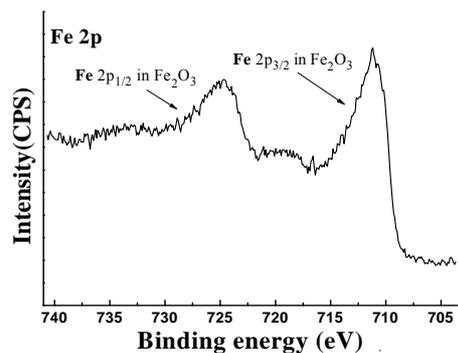


Figure 5. XPS spectra of the solid obtained after oxidation of iron complexes

图 5. 铁配合物氧化后得到固体的 XPS 谱

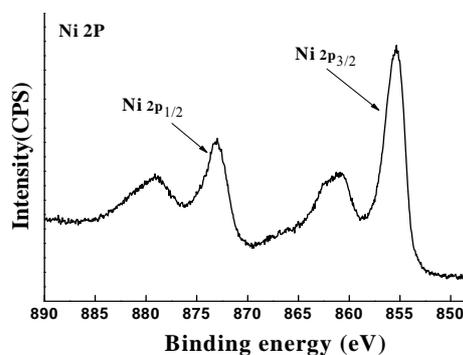


Figure 6. XPS spectra of the solid obtained after oxidation of nickel complexes

图 6. 镍配合物氧化后得到固体的 XPS 谱

得说明的是含有氰和硫氰的配合物在电氧化过程中都有氨气放出,而含有 EDTA 的配合物没有氨气放出,但是所有电解后的溶液用盐酸酸化后都有二氧化碳放出,这些事实说明配合物在电氧化作用下产生了“去配位化”现象,配体被氧化后生成了碳酸根和氨气,金属沉淀物的最终状态似乎与配体的差异无关,能谱数据只能定性的分析固体成分,对金属沉淀物的纯度无法进行判断,相信在沉淀物中很可能混杂其他的负离子。

### 3.3. 配体 EDTA 和 NaSCN 的电氧化

为了能进一步了解配体的电氧化过程,按照一般研究有机物电氧化的惯例,我们采用测量化学耗氧量(COD)的方法来跟踪其电氧化的程度。图 7 配体 EDTA 和 NaSCN 在电氧化过程中 COD 去除率及瞬时电流效率(ICE)随时间变化的曲线,其中 EDTA、NaSCN 的起始浓度为  $1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。经过 100 min 电解,EDTA 和 NaSCN 的 COD 去除率分别达到 91.2%和 90.7%,这就意味着配体留下的污染以及其中的毒性都可以得到有效地清除。在电解过程中,由于可氧化物质的浓度不断下降,ATO/SiO<sub>2</sub> 电极的瞬时电流效率会随着时间减小。从耗氧量去除率及瞬时电流效率来看,大孔 ATO/SiO<sub>2</sub> 电极对 EDTA、NaSCN 具有较强的电氧化降解能力。

研究配体单独氧化有助于解释配合物氧化后的踪迹。EDTA 二钠盐在电氧化前后的红外光谱见图 8,光谱中的精细结构在氧化后消失,进一步比对发现氧化后的红外光谱与碳酸钠的光谱相似,氧化产物经盐酸酸化后有大量二氧化碳气体放出,说明氧化产物中含有碳酸根离子。EDTA 中氮原子的化学环境也发生很大的变化,图 9 是氧化前后氮的 XPS 谱,氮原子的 1S 结合能在氧化后明显向低能量方向移动,这说明氮原子本身并没有被氧化,相反氮原子相邻的吸电子基团被排除,很有可能是 EDTA 上的羧基脱除,生成了碳酸盐,而氮原子以脂肪胺或者亚胺形式存在。

本实验中 NaSCN 的水溶液本来是中性的,在通电后不久就可以观察到电极上有大量黄色物质析出,同时溶液中又有氨气放出。经过一段时间的电解后溶液变成了碱性,分别从溶液中和电极上收集反应后的固体产物,用 XPS 谱跟踪产物中硫原子和氮原子价态

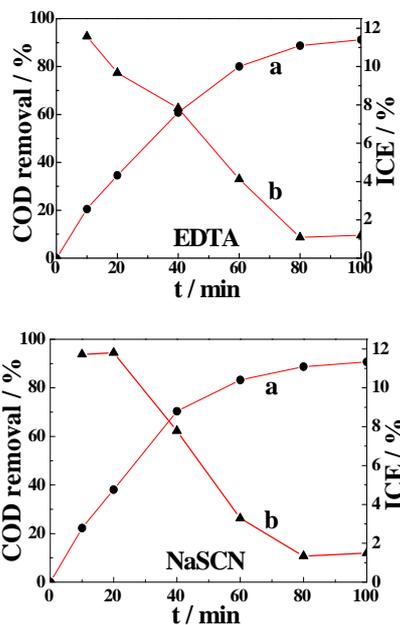


Figure 7. Plots of COD removal rate vs t (a) and plots of ICE vs t; (b) during electro-oxidation of metal ligand at ATO/SiO<sub>2</sub> electrode  
图 7. 配体氧化过程中 COD 去除率(a)及瞬时电流效率;(b)随时间变化曲线

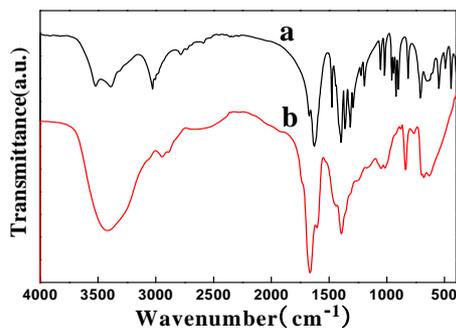


Figure 8. FTIR spectra of EDTA-Na<sub>2</sub> before and after the electro-oxidation  
图 8. EDTA 二钠盐在电氧化前(a)和后(b)的 FTIR 谱图

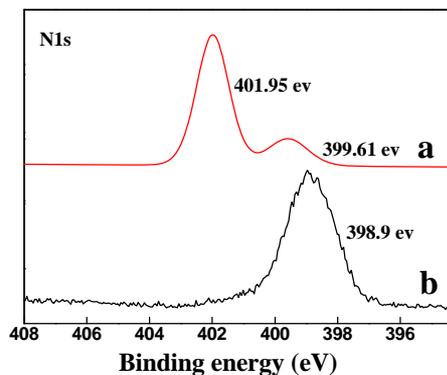


Figure 9. XPS spectra of EDTA-Na<sub>2</sub> before and after the electro-oxidation  
图 9. EDTA 二钠盐在电氧化前(a)和后(b)的 XPS 谱图

变化, 获得关于氧化反应的详细信息。图 10 是电解液干燥后留下的固体物质的 S2p 和 N1s 能谱, 硫的 2p(包含 2p<sub>1/2</sub> 和 2p<sub>3/2</sub> 两个峰)谱显示, 在溶液中存在来自原料的 SCN<sup>-</sup> 和氧化产物 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 两种离子, N1s 谱显示溶液中除了有原料 SCN<sup>-</sup> 外还存在 CN<sup>-</sup> 和少量的 NO<sup>2-</sup>。图 11 是吸附在电极内部的氧化产物的 S2p 和 N1s 谱, 含硫组分包括 S、SCN<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup> 和少量的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 含氮组分包括 SCN<sup>-</sup> 和 CN<sup>-</sup>, 根据这些产物的成分信息, 我们可以推断在电氧化过程中发生如下的主要反应: 1) SCN<sup>-</sup> 离子在电极内部发生脱硫反应, 生成单质的硫和 CN<sup>-</sup> 离子, 因为硫不溶于水, 因而它只吸附在纳米 ATO 表面, 而 CN<sup>-</sup> 离子在溶液中大量存在; 2) CN<sup>-</sup> 离子在溶液中被氧化主要生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>, 有极少量的 NH<sub>3</sub> 被氧化成 NO<sup>2-</sup>; 3) 电极内部存在 S<sup>2-</sup> 完全是个例外, 一般而言, 在一个氧化气氛的电极内部不会发生还原反应, 这也许只能解释为硫发生了歧化反应, 电极表面的强极化作用可能是导致硫发生歧化反应原因, 在一部分硫被还原成 S<sup>2-</sup> 的同时又有一部分氧化成了 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 然后再进一步氧化变成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 随后从电极内部溶出(碱性溶液中 S<sup>2-</sup> 不会转化成毒性 H<sub>2</sub>S)。一般观念认为, 阳极产生的活性物质如 ·OH 是氧化反应的主要参与者, 对于大多数非孔性电极而言, 有机物与电极的接触机会有限, 极化作用对电氧化的贡献微小, 但是对于大孔电极而言, 因为有足够量的被氧化物被电极吸附, 所以极化作用就有可能改变电氧化方式。这也许就是大孔电极的特殊性所在。

#### 4. 结论

利用两次水解与高温烧结相结合的方法可以在

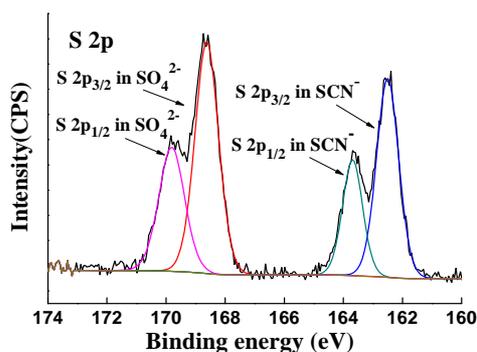


Figure 10. XPS spectra at S2p (left) and N1s (right) of the product in solution

图 10. 溶液中产物的 S2p(左)和 N1s(右)能谱

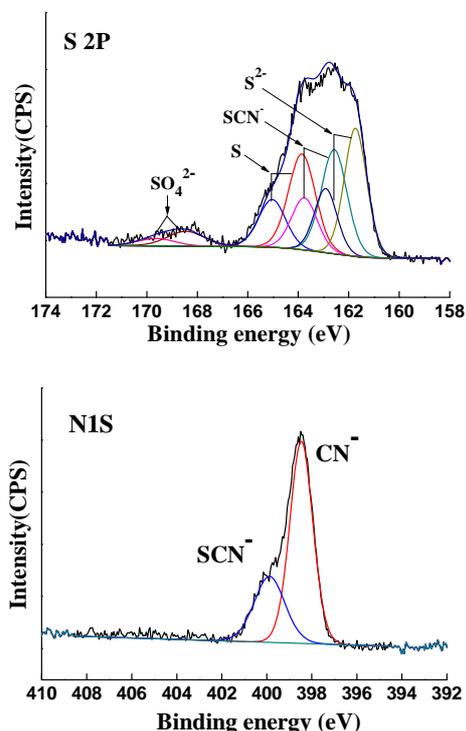


Figure 11. XPS spectra at S2p (left) and N1s (right) of the product in anode

图 11. 电极内吸附产物 S2p(左)和 N1s(右)的能谱

SiO<sub>2</sub> 三维薄层上形成均匀的 ATO 纳米导电膜, 复合材料的导电性完全可以满足电氧化操作的要求。利用新型大孔电极对铁、铜、镍三种金属的配合物进行电氧化研究, 证明这些配合物可以通过电氧化来转化成铁、镍的氧化物和金属铜, 有 90% 以上的金属可以从溶液中被去除, 同时 CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 和 EDTA 配体氧化成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub> 等无害物质, 进一步的电氧化研究发现 SCN<sup>-</sup> 在大孔电极内部发生脱硫反应, 所生成的硫在纳米 ATO 表面发生歧化反应, 生成 S<sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

#### 5. 致谢

本论文是在导师张瑞丰研究员的悉心指导和亲切关怀下完成的。每当我在实验和生活中遇到挫折和茫然时, 导师都在第一时间引导我解决问题。恩师渊博的专业学识、严谨的治学态度、敏锐的洞察力以及孜孜不倦的求索精神都将使我受益终生。借此机会, 我将最诚挚的感谢献给我尊敬的张瑞丰导师!

感谢国家 973 前期专项(基金号 2010CB635116)的资助和宁波大学提供的良好学习环境;

最后, 感谢父母一如既往的支持, 感谢他们为我

创造了宽松、优越的学习生活环境!

## 参考文献 (References)

- [1] L.-C. Chiang, J.-E. Chang and S.-C. Tseng. Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants. *Journal of Water Science and Technology*, 1997, 36(2-3): 123-130.
- [2] L. L. Houk, S. K. Johnson and J. Feng. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(11): 1167-1177.
- [3] G. Sarracco, L. Solarino, R. Aigotti, et al. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochimica Acta*, 2000, 46(2-3): 373-380.
- [4] J. D. Rodgers, W. Jedral and N. J. Bunce. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(9): 1453-1457.
- [5] E. Elangovan, K. Ramesh and K. Ramamurthi. Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:Sb thin films as a function of substrate temperature. *Solid State Communication*, 2004, 130(8): 523-527.
- [6] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, et al. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(2): 99-104.
- [7] Y. Hu, S. H. Hou. Preparation and characterization of Sb doped SnO<sub>2</sub> thin films from colloidal precursors. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86(1): 21-25.
- [8] E. Fockedey, A. Van Lierde. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Journal of Water Research*, 2002, 36(16): 4169-4175.
- [9] 崔玉红, 冯玉杰, 刘俊峰. Sb 掺杂钛基 SnO<sub>2</sub> 电极的制备、表征及其电催化性能研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 234-237.
- [10] 孔德生, 吕文华, 冯媛媛等. DSA 电极电催化性能研究及尚待深入探究的几个问题[J]. *化学进展*, 2009, 21(6): 1108-1117.
- [11] 冯玉杰, 崔玉红, 王建军. Dy 改性 SnO<sub>2</sub>/Sb 电催化电极的制备及表征[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(6): 837-841.
- [12] 李善评, 曹翰林, 胡振. 稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> 电极的制备及性能研究[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(3): 369-374.
- [13] R. F. Zhang, N. B. Long and L.-L. Zhang. Preparation of 3-dimensional SiO<sub>2</sub> structures via a templating method. *Thin Solid Films*, 2009, 517(24): 6677-6680.
- [14] 龙能兵, 张瑞丰. 大尺寸 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 大孔材料的制备及光降解性能[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(7): 1153-1158.
- [15] 李文丽, 张瑞丰. 大孔 SiO<sub>2</sub>/ATO 电极的制备及其电化学性能研究[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(8): 1382-1388.
- [16] S. P. Tong, C. A. Ma and H. Feng. A novel PbO<sub>2</sub> electrode preparation and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(6): 3002-3006.
- [17] J. R. Zhang, L. Gao. Antimony-doped tin oxide nanocrystallites prepared by a combustion process. *Material Letters*, 2004, 58(22-23): 2730-2734.