



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108328703 B

(45) 授权公告日 2020.11.27

(21) 申请号 201810102120.0

C02F 101/36 (2006.01)

(22) 申请日 2018.02.01

C02F 103/16 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108328703 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.07.27

CN 102689948 A, 2012.09.26

CN 102689948 A, 2012.09.26

(73) 专利权人 环境保护部华南环境科学研究所
地址 510655 广东省广州市天河区员村西
街七号大院

CN 101857288 A, 2010.10.13

CN 102043004 A, 2011.05.04

ES 2482466 A1, 2014.08.01

专利权人 深圳大学

KR 101812269 B1, 2018.01.25

(72) 发明人 卓琼芳 魏清伟 易皓 许振成
王丽 杨波 黄大伟 邴永鑫
张政科 郑文丽 林健聪 王骥

蒋超金, 卓琼芳, 李静等. Ti /SnO₂ - F 新
型电极氧化降解全氟辛酸.《环境工程学报》
.2016, 第10卷(第11期), 摘要, 第6465页左栏第
一段至6467页第2.3节.

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

B. Thangaraju. Structural and
electrical studies on highly conducting
spray deposited.《Thin Solid Films》.2002,
第402卷第71-78页.

代理人 雷月华 裘晖

审查员 周芬

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

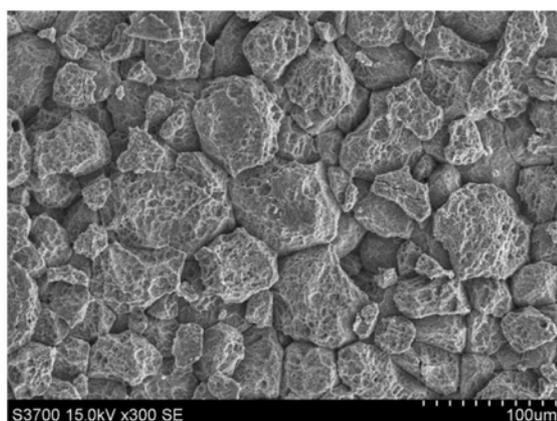
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制
备及其对电镀铬废水中铬抑雾剂降解的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种钛基二氧化钛纳米管沉
积锡铈氟电极的制备及其对电镀铬废水中铬抑
雾剂降解的应用。所述方法包括以下步骤: 首先
对钛基体表面处理, 然后采用阳极氧化法在钛基
体表面生长TiO₂-NTs, 形成Ti/TiO₂-NTs; 采用脉
冲电沉积技术将锡铈氟沉积到二氧化钛纳米管
中, 得到钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极。
本发明制备方法对设备要求不高, 制备电极的工
艺流程简单。本发明所得的电极具有析氧电位
高、寿命长、电化学氧化能力强、效率高等优点;
作为阳极材料处理难降解有毒有害有机废水, 降
解效果良好。



1. 一种钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极在处理F-53B有机废水中的应用,其特征在于,所述钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备方法包括以下步骤:

(1) 通过打磨、碱洗、酸洗和清洗,对钛板进行表面处理;

(2) 以两块经过步骤(1)表面处理后的钛板分别为阴极和阳极,放置在含有甘油和水的溶液中进行阳极氧化制备TiO₂纳米管阵列,然后将经过阳极氧化后的钛板放在温度为450~600℃的马弗炉中煅烧,冷却,得到Ti/TiO₂-NTs电极;具体操作为:经过步骤(1)表面处理后的钛板在室温下的两电极系统进行阳极氧化,两电极间距为1cm;电解质是体积比为1.3:1的甘油和超纯水的混合物,浓度为0.5wt%的氟化钠和0.2mol/L的硫酸钠;阳极氧化实验在30V的电压下进行240min连续搅拌;

(3) 对制备的Ti/TiO₂-NTs进行还原处理;操作如下:工作电极为Ti/TiO₂-NTs,对电极为Ti板,参比电极为甘汞电极,电解质为NH₄Cl,电解质的浓度为1mol/L,温度为40℃,设置工作电极的电位为-1.4569V,反应时间为10min;

(4) 将还原处理后的Ti/TiO₂-NTs垂直地浸入一号电沉积液中沉积10分钟,再在二号电沉积液沉积2小时,其中所述一号电沉积液和二号电沉积液中氯化亚锡浓度均为0.1mol/L,三氯化铈浓度均为0.02mol/L;沉积后得到所述钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极;

所述一号电沉积液通过如下步骤配制:将氯化亚锡和三氯化铈用水溶解,使氯化亚锡浓度为0.1mol/L,三氯化铈浓度为0.02mol/L,再加盐酸避免锡和铈水解产生浑浊,并且把它们在超声浴中脱气10分钟,以除去截留的空气;

二号电沉积液通过如下步骤配制:将氯化亚锡和三氯化铈用水溶解,使氯化亚锡浓度为0.1mol/L,三氯化铈浓度为0.02mol/L,加盐酸避免锡和铈水解产生浑浊;再加入饱和氟化钠溶液,其中每升氯化亚锡和三氯化铈的混合溶液加入4.5mL的饱和氟化钠溶液;加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷来降低表面张力,3-氨基丙基三甲氧基硅烷的加入量为氯化亚锡和三氯化铈的混合溶液与饱和氟化钠溶液重量的0.05%。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,步骤(1)中所述打磨、碱洗、酸洗和清洗的具体操作为:先用砂纸打磨钛板至出现银白色金属光泽;然后将打磨后的钛板置于质量浓度为5%的NaOH溶液中进行碱洗,碱洗在90℃水浴中进行;再将碱洗后的钛板置于质量浓度为10%的盐酸溶液中进行酸洗,酸洗在98℃水浴中进行;最后用超纯水清洗酸洗后钛板。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,步骤(2)中将经过阳极氧化后的钛板在500℃马弗炉中煅烧90-150min,升温及冷却速度均为1-2℃/min,以获得垂直排列的Ti/TiO₂-NTs。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,步骤(4)在两电极系统中使用脉冲电沉积法参数如下:阳极脉冲为5mA/cm²,50ms;阴极脉冲为5mA/cm²,5ms;弛豫时间为0mA/cm²,1s;恒温水浴为40℃。

钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备及其对电镀铬废水中铬抑雾剂降解的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学电极制备技术领域,具体涉及一种钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备及其对电镀铬废水中铬抑雾剂降解的应用。

背景技术

[0002] 全氟化合物的典型代表之一是全氟辛基磺酸及其盐(PFOS),在电镀镀铬行业被用作铬雾抑制剂,PFOS在2009年被列入斯德哥尔摩公约后,被限制使用。我国的电镀行业大多采用F-53B(分子结构如表1)作为PFOS的替代品。

[0003] 表1PFOS、F-53B分子结构

缩写	分子式	化学结构
PFOS	$C_8F_{17}O_3SK$	
F-53B	$C_8ClF_{16}O_4SK$	

[0005] F-53B分子稳定性强,较难降解。F-53B在UV和芬顿系统分别反应2h,并未发现F-53B浓度减小;在UV/H₂O₂和O₃系统分别氧化2h后,F-53B降解率分别低于5%和10%;而在O₃/H₂O₂氧化系统,降解率仅为25%。生物法对其降解效果也不显著,经过连续7天的生物降解测试,F-53B平均降解率18%。因此有必要开发高效降解F-53B的技术。由于电化学氧化技术的可控性好、对有机污染物的氧化能力强的特性,已被成功应用到硝基苯工业、垃圾渗滤液、印染废水等高浓度工业废水的处理处置。

发明内容

[0006] 为解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的首要目的在于提供一种以TiO₂-NTs为中间层的SnO₂-Sb掺氟阳极——钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备方法。本发明从增加二氧化钛中间层、掺加F到SnO₂-Sb层两点出发,制备Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极,提高电极的寿命与催化活性。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种由上述制备方法制得的钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极。

[0008] 本发明的再一目的在于提供上述钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极对电镀铬

废水中铬抑雾剂降解的应用。

[0009] 本发明目的通过以下技术方案实现：

[0010] 一种钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备方法，包括以下步骤：

[0011] (1) 通过打磨、碱洗、酸洗和清洗，对钛板进行表面处理；

[0012] (2) 以两块经过步骤(1) 表面处理后的钛板分别为阴极和阳极，放置在含有甘油和水的溶液中进行阳极氧化制备TiO₂纳米管阵列，然后将经过阳极氧化后的钛板放在温度为450~600℃的马弗炉中煅烧，冷却，得到Ti/TiO₂纳米管阵列电极(Ti/TiO₂-NTs电极)；

[0013] (3) 在脉冲电沉积之前，对制备的Ti/TiO₂-NTs电极进行还原处理；

[0014] (4) 然后将还原处理后的Ti/TiO₂-NTs电极垂直地浸入一号电沉积液中沉积10分钟，再在二号电沉积液沉积2小时，其中所述一号电沉积液和二号电沉积液中氯化亚锡浓度均为0.1mol/L，三氯化铈浓度均为0.02mol/L；沉积后得到所述钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极(Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极)。

[0015] 优选的，步骤(1) 中所述打磨、碱洗、酸洗和清洗的具体操作为：先用砂纸打磨钛板至出现银白色金属光泽；然后将打磨后的钛板置于5% (质量) NaOH溶液中进行碱洗，碱洗在90℃水浴中进行；再将碱洗后的钛板置于10% (质量) 盐酸溶液中进行酸洗，酸洗在98℃水浴中进行；最后用超纯水清洗酸洗后钛板。

[0016] 优选的，步骤(2) 中所述具体操作为：经过步骤(1) 表面处理后的钛板在室温下的两电极系统进行阳极氧化，两电极间距为1cm；电解质是甘油和超纯水(1.3:1, V/V) 的混合物，此外还含有氟化钠(0.5wt%) 和硫酸钠(0.2mol/L)。阳极氧化实验在30V的电压下进行240min连续磁力搅拌。

[0017] 优选的，步骤(2) 中将经过阳极氧化后的钛板在500℃马弗炉中煅烧90-150min，升温及冷却速度均为1-2℃/min，以获得垂直排列的Ti/TiO₂-NTs。

[0018] 优选的，步骤(3) 中所述还原处理目的是提高Ti/TiO₂-NTs的电导，操作如下：工作电极为Ti/TiO₂-NTs，对电极为Ti板，参比电极为甘汞电极，电解质为NH₄Cl，电解质的浓度为1mol/L，温度为40℃，设置工作电极的电位为-1.4569V，反应时间为10min。

[0019] 优选的，步骤(4) 所述一号电沉积液通过如下步骤配制：将氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O) 和三氯化铈(SbCl₃) 用水溶解，使氯化亚锡浓度为0.1mol/L，三氯化铈浓度为0.02mol/L，再加一定浓度的盐酸避免锡和铈水解产生浑浊，并且把它们在超声浴中脱气10分钟，以除去截留的空气；

[0020] 二号电沉积液通过如下步骤配制：将氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O) 和三氯化铈(SbCl₃) 用水溶解，使氯化亚锡浓度为0.1mol/L，三氯化铈浓度为0.02mol/L，加一定浓度的盐酸避免锡和铈水解产生浑浊；再加入饱和氟化钠溶液，其中每升氯化亚锡和三氯化铈的混合溶液加入4.5mL的饱和氟化钠溶液；在电解质溶液中加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷来降低表面张力，3-氨基丙基三甲氧基硅烷的加入量为氯化亚锡和三氯化铈的混合溶液与饱和氟化钠溶液重量的0.05%。在此溶液中用同样的脉冲电沉积法沉积2小时。

[0021] 优选的，步骤(4) 在两电极系统中使用脉冲电沉积法参数如下：阳极脉冲为5mA/cm²，50ms；阴极脉冲为5mA/cm²，5ms；弛豫时间为0mA/cm²，1s；恒温水浴为40℃。

[0022] 上述制备方法得到的钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极。采用加速寿命测试法(电流密度0.1A/cm²) 测试得电极的寿命为71.1h。采用该电极电化学氧化难降解污染物F-

53B,在电压5V,电化学氧化20min的条件下,F-53B去除率90.5%,可见该电极具有较强的电化学氧化能力。

[0023] 电极寿命测试方法:采用电化学分析仪CHI6081D三电极系统恒电流法(Chronopotentiometry,CP),制备电极作为工作电极,相同面积的经过预处理的Ti板作为对电极,工作电极和对电极间距1.5cm,SCE作为参比电极,电解质溶液为0.5mol/L的H₂SO₄溶液。设置恒电流密度0.1A/cm²进行扫描,当电压升高5V或电极镀层有脱落现象时的时间被认为是加速运转电极寿命。

[0024] 上述制备方法得到的钛基二氧化钛纳米管沉积锡铋氟电极在处理F-53B有机废水中的应用。

[0025] 在电化学阳极材料中,Ti/SnO₂-Sb是比较常用的阳极材料,为了提高电极寿命,本发明以TiO₂-NTs作为中间层,提高基体Ti板与表层SnO₂-Sb-F之间的结合程度。二氧化钛纳米管是二氧化钛的一种存在形式,因其独特的管状结构,使二氧化钛纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力,以及更好的电催化性能。通过把SnO₂-Sb-F电化学沉积到二氧化钛纳米管中的方法,增多反应的活化位点、增加SnO₂-Sb-F的负载量、提高锡铋氟电极的电催化活性。Ti/SnO₂-Sb电极具有较高的析氧电位、较强的释放羟基自由基的能力及较低的价格,在电催化氧化处理难降解有机废水过程中表现出良好的催化性能和导电性。Ti/SnO₂-Sb电极寿命较短,掺F不仅能提高其电极寿命,还可以提高电极的析氧电位。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0027] (1) Ti/TiO₂-NTs能大大提高比表面积,和相同面积的钛板相比能负载更多SnO₂-Sb-F,从而提高电导性和析氧电位,达到提高降解效率的目的。

[0028] (2) 本发明采用电化学沉积法制备SnO₂-Sb-F,能够解决Ti-SnO₂-Sb电极寿命较短的问题。

[0029] (3) 本发明所述的制备方法易于操作,对设备要求较低,整体造价低;制备电极表面均匀、致密;涂层不易脱落,结合力好,电极寿命从Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb的2.8h延长到Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F的71.1h;析氧电位从Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb的2.6V提高到Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F的2.75V,同时电氧化能力有较大的提高。

附图说明

[0030] 图1为Ti/TiO₂-NTs电极的扫描电镜图谱(SEM);

[0031] 图2为Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极的SEM图谱;

[0032] 图3为对比例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb和实施例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极的析氧电位;

[0033] 图4为对比例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb和实施例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极对F-53B的去除率。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 实施例1

[0036] 一种钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极的制备方法,包括以下步骤:

[0037] (1) 将边长为42cm的正方形钛板依次用240目和360目的砂纸打磨至出现银白色金属光泽;然后将打磨后的钛板置于5% (质量) NaOH溶液(90°C水浴)中进行碱洗1h;再将碱洗后的钛板置于10% (质量) 盐酸溶液中进行酸洗2h,酸洗在98°C水浴中进行;最后用超纯水清洗,得到预处理后的Ti板;

[0038] (2) 预处理后的Ti板在室温下采用电化学阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列,阴阳极均为Ti板,间距1cm。阳极氧化实验在30V的电压下进行240min连续磁力搅拌。将制备的基底在500°C下退火煅烧90min,升温及冷却速度均为1°C/min,以获得垂直排列的Ti/TiO₂-NTs;

[0039] 其中所述的电解液由如下方法制备得到:电解质是甘油和超纯水(1.3:1,V:V)的混合物中的水溶液,再称量加入氟化钠(0.5wt%)和硫酸钠(0.2mol/L)。

[0040] (3) 对制备的Ti/TiO₂-NTs进行还原处理。操作如下,工作电极为Ti/TiO₂-NTs,对电极为Ti板,参比电极为甘汞电极,电解质为NH₄Cl(1mol/L),温度为40°C,设置工作电极的电位为-1.4569V,反应时间为10min;

[0041] (4) 然后将还原后的Ti/TiO₂-NTs垂直地浸入一号电沉积液中沉积10分钟,再在二号电沉积液沉积2h。电沉积参数为阳极脉冲(5mA/cm²,50ms),阴极脉冲(5mA/cm²,5ms)和弛豫时间(0mA/cm²,1s)的脉冲电流。恒温水浴40°C。沉积后得到所述钛基二氧化钛纳米管沉积锡铈氟电极(Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极)。

[0042] 其中一号电解液为SnCl₂·2H₂O氯化亚锡(0.1mol/L),SbCl₃三氯化铈(0.02mol/L)和一定浓度的盐酸混合,并且把它们在超声浴中脱气10分钟,以除去截留的空气。二号电沉积液为SnCl₂·2H₂O氯化亚锡(0.1mol/L),SbCl₃三氯化铈(0.02mol/L)和一定浓度的盐酸;再加入饱和氟化钠溶液(4.5ml/L),在电解质溶液中加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷(0.05wt%)来降低表面张力。

[0043] 本实施例得到的钛基二氧化钛纳米管如图1所示,从图中可以看出制备得到的二氧化钛纳米管呈现中空管状结构。制备得到的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极如图2所示,电沉积法制备得到的SnO₂-Sb-F镀层表面晶粒较大,晶粒尺寸在几百微米范围。

[0044] 对比例1

[0045] Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极,制备方法包括以下步骤:

[0046] (1) 将边长为42cm的正方形钛板依次用240目和360目的砂纸打磨至出现银白色金属光泽;然后将打磨后的钛板置于质量比5%NaOH溶液(90°C水浴)中进行碱洗1h;再将碱洗后的钛板置于10% (质量) 盐酸溶液中进行酸洗2h,酸洗在98°C水浴中进行;最后用超纯水清洗,得到预处理后的钛基体;

[0047] (2) 清洁的Ti板在室温下采用电化学阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列,阴阳极均为Ti板,间距1cm。阳极氧化实验在30V的电压下进行240min连续磁力搅拌。将制备的基底在500°C下退火煅烧90min,升温及冷却速度均为1°C/min,以获得垂直排列的Ti/TiO₂-NTs;

[0048] 其中所述的电解液由如下方法制备得到:电解质是甘油和超纯水(1.3:1,V:V)的混合物中的水溶液,再称量加入氟化钠(0.5wt%)和硫酸钠(0.2mol/L)。

[0049] (3) 对制备的Ti/TiO₂-NTs进行还原处理。操作如下,工作电极为Ti/TiO₂-NTs,对电

极为Ti板,参比电极为甘汞电极,电解质为 NH_4Cl (1mol/L),温度为 40°C ,设置工作电极的电位为-1.4569V,反应时间为10min;

[0050] (4)然后将还原后的Ti/TiO₂-NTs垂直地浸入电沉积液沉积2小时。电沉积参数为阳极脉冲(5mA/cm²,50ms),阴极脉冲(5mA/cm²,5ms)和弛豫时间(0mA/cm²,1s)的脉冲电流。恒温水浴 40°C 。得到Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极。

[0051] 其中电解液为 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 氯化亚锡(0.1mol/L), SbCl_3 三氯化锑(0.02mol/L)和一定浓度的盐酸混合,并且把它们在超声浴中脱气10分钟,以除去截留的空气。

[0052] 图3为对比例1制备得到的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极和实施例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极的析氧电位。电极的线性扫描伏安测试,可以获得电极析氧反应电位。线性扫描伏安测试采取电化学三电极系统,Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极作为工作电极,相同尺寸的经过预处理的钛板作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,电解质溶液为0.5mol/L H_2SO_4 溶液。在分析参数为:初始电位:0V,终止电位:5V,扫描速率:0.1V,采样间隔:0.001V,静止时间:2s,灵敏度: 1×10^{-3} A/V条件下分析样品析氧电位。从图3可以看出Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极析氧电位为2.6V;Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极析氧电位为2.75V。掺F后的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极析氧电位提高了0.15V,间接表明氧化能力增强。

[0053] 图4为对比例1制备得到的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极和实施例1制备的Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极对F-53B的去除率。Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极电化学氧化F-53B的实验条件:50mL 100mg/L F-53B水溶液,电解质1mol/L,10ml的NaCl,制备电极作为阳极,相同尺寸的纯钛板作为阴极,两极板间距2cm。采用恒电压法,在阴阳极上加上电压5V,磁力搅拌速率为500r/min,室温下反应20min。由图4可以看出,Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb电极对F-53B的降解率为76.7%,Ti/TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-F电极对F-53B的降解率为90.54%,锡锑氟电极较大幅度提高了电极的电化学氧化性能。

[0054] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

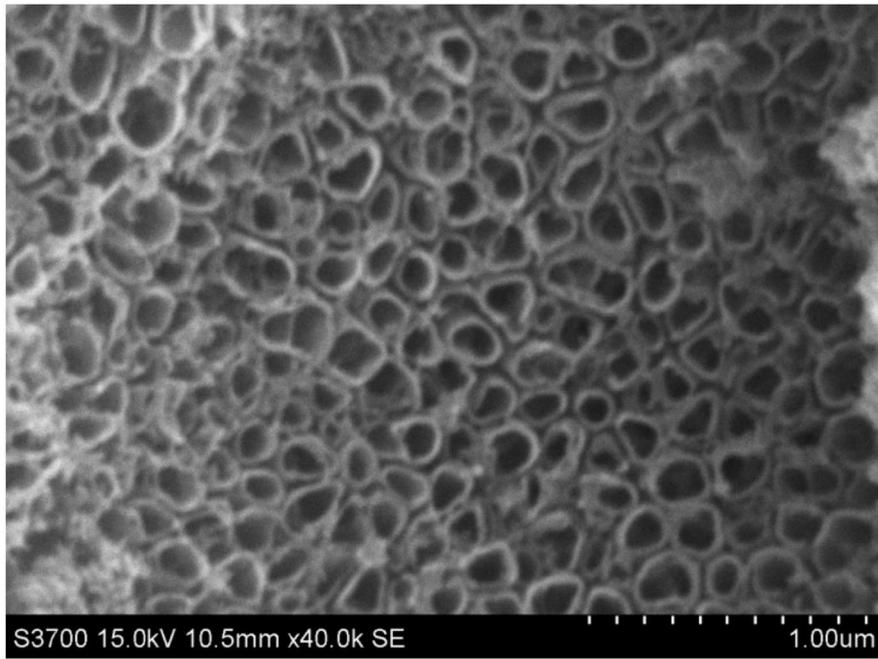


图1

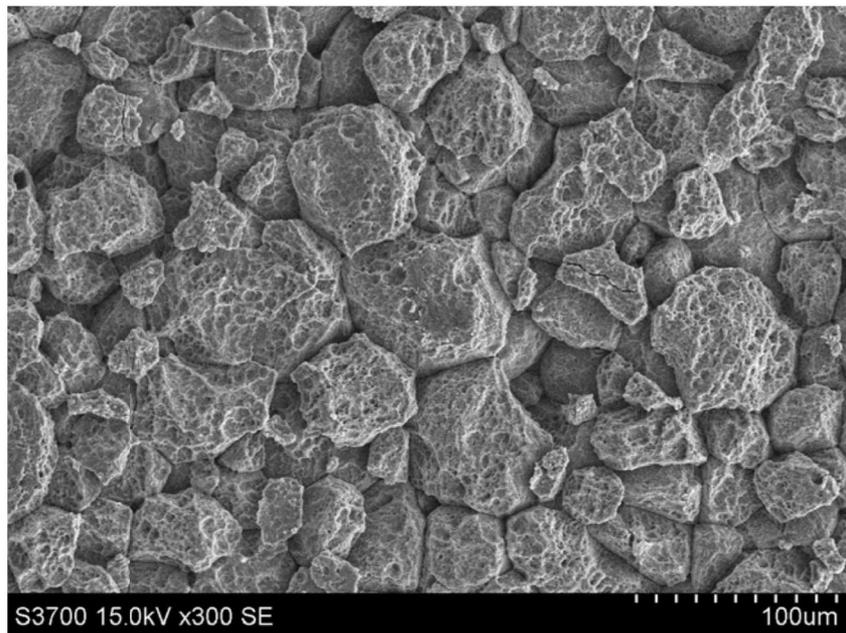


图2

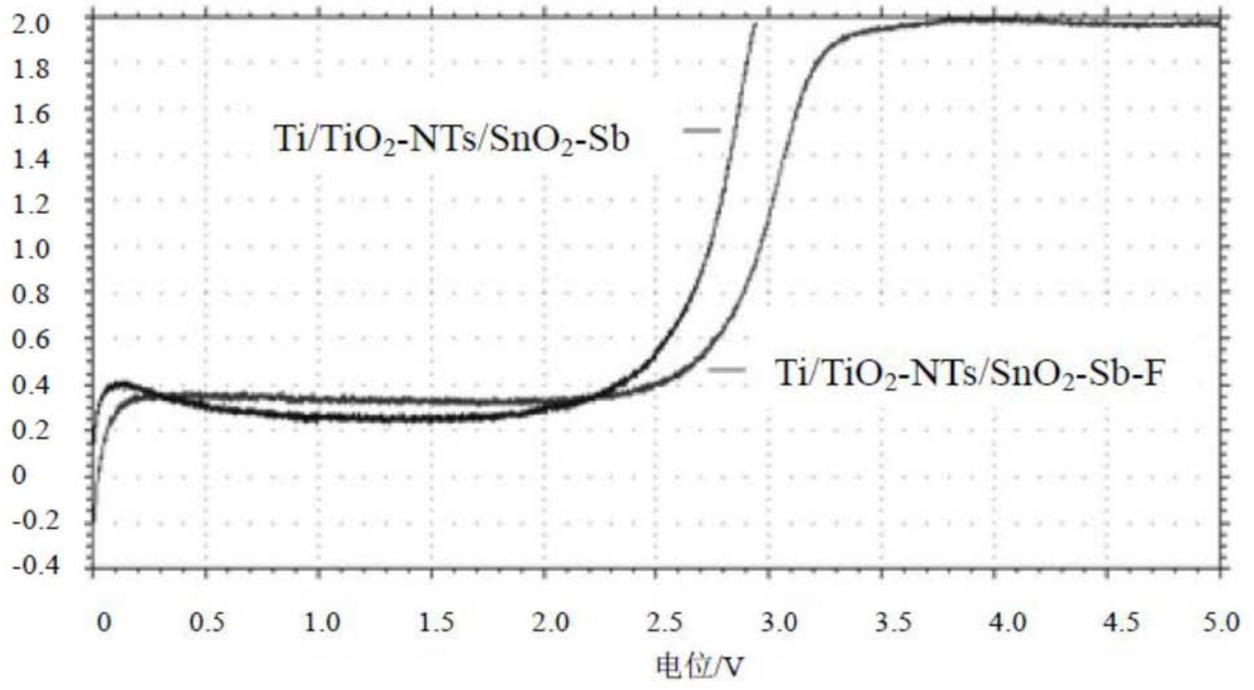


图3

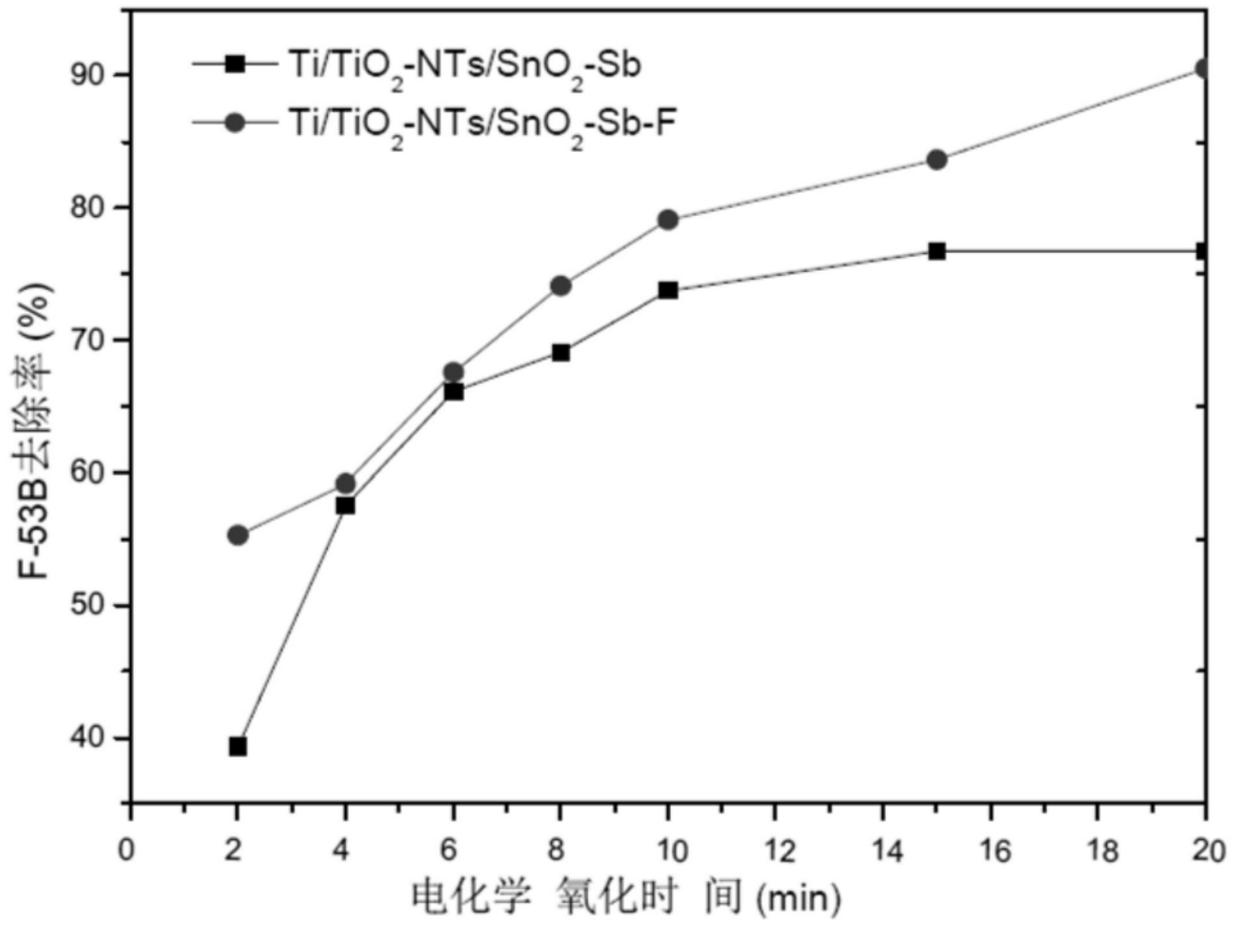


图4