

# 新型泡沫镍阴极材料的制备及在电芬顿中的应用

朱英实<sup>1</sup>, 马放<sup>1,2</sup>, 李国君<sup>1</sup>, 邓凤霞<sup>1</sup>, 邱珊<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 采用浸渍法制备壳聚糖铁修饰泡沫镍极板,通过循环伏安曲线与 XPS 分析电极的电化学特性和表面形态,并研究其作为电芬顿阴极材料对罗丹明 B 脱色的最佳工艺条件。同时以罗丹明 B 脱色率为考察指标,利用单因素(pH 值、电流、掺铁量)分析方法确定因素水平,再通过正交试验获得最佳工艺条件。结果表明,修饰后的泡沫镍阴极具有良好的电催化性能以及抗化学腐蚀能力;当初始 pH 值为 2、电流为 20 mA、掺铁量为 0.15 g/mL 时,修饰后的泡沫镍阴极对罗丹明 B 的脱色率较高。

**关键词:** 泡沫镍; 电芬顿; 壳聚糖; 正交试验

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0066-05

## Preparation of a New Foam Nickel Cathode and Its Application in Electro-Fenton System

ZHU Ying-shi<sup>1</sup>, MA Fang<sup>1,2</sup>, LI Guo-jun<sup>1</sup>, DENG Feng-xia<sup>1</sup>, QIU Shan<sup>1</sup>

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin 150090, China)

**Abstract:** A chitosan-iron modified foam nickel plate was prepared by impregnation method, and its electrochemical characteristics and surface morphology were analyzed by cyclic voltammetry curve and XPS method. Then, the plate was applied to be a cathode to explore the optimum conditions for decolorization of rhodamine B (RhB) in electro-Fenton system. Taking RhB decolorization rate as the target, the factor level was determined by single factor (pH, current and iron content) analysis method, and the optimum technological conditions were obtained by orthogonal test. The results showed that the modified cathode had good electrocatalytic performance and resistance to chemical corrosion. Furthermore, when the initial pH was 2, the applied current was 20 mA and the iron content was 0.15 g/mL, the modified foam nickel cathode had higher decolorization rate of RhB.

**Key words:** foam nickel; electro-Fenton; chitosan; orthogonal test

电芬顿作为高级氧化技术之一,在处理难生物降解废水领域备受关注<sup>[1]</sup>。但该技术需要可以促进电极表面氧发生还原反应、高效产出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的阴

极。金属镍具有良好的导电性能,而泡沫镍具有理想的三维结构强度和通透的孔隙,能有效集结电流,使反应过程中物质和电子的传递引起的阻抗较小。

在未添加  $\text{Fe}^{2+}$  离子的情况下,泡沫镍作为阴极处理污染物效果并不理想,而直接加入  $\text{Fe}^{2+}$  离子的传统芬顿法又容易形成铁泥,因此需要寻找络合剂稳定  $\text{Fe}^{2+}$  离子。目前常用的铁络合剂有焦磷酸<sup>[2]</sup>、乙二胺四乙酸<sup>[3]</sup>、柠檬酸<sup>[4]</sup>、四氨基大环配体<sup>[5]</sup>、多聚磷酸<sup>[6]</sup>和壳聚糖<sup>[7]</sup>。其中壳聚糖可用作吸附剂、絮凝剂、重金属离子螯合剂等,而且不会产生二次污染<sup>[8]</sup>。

笔者用具有生物相容性的壳聚糖作为络合剂与亚铁离子进行络合反应,然后修饰到泡沫镍表面,再以修饰后的泡沫镍作为阴极,Pt 电极作为阳极,进行了电芬顿降解罗丹明 B 试验,考察了反应液 pH 值、电流和掺铁量对罗丹明 B 脱色率的影响,并探讨了电极的电化学特性,为修饰后电极的实际应用提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验试剂

壳聚糖、罗丹明 B、戊二醛(50%)、硫酸亚铁、无水硫酸钠、硫酸、氢氧化钠均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

直流稳压电源,紫外可见分光光度计,电化学工作站,真空干燥箱。

### 1.3 电极的修饰

修饰前先将泡沫镍放入丙酮中超声振荡 15 min,然后将其放入去离子水中超声清洗 20 min,再将泡沫镍放入 1 mol/L 的稀硫酸中,超声清洗 3 min,随后放入去离子水中超声清洗数次,直到清洗液 pH 值达到 7,最后真空干燥保存备用。

称取 2 g 壳聚糖放入 1% 乙酸中,磁力搅拌 1 h,使其溶解成均一体系,然后在搅拌状态下加入一定量  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,连续搅拌 4 h。将已清洗好的泡沫镍放入壳聚糖铁溶液中,浸泡 24 h;为了防止壳聚糖在电芬顿的酸性体系中溶解,与 1% 戊二醛交联 12 h,最后在温度为 55 °C 的真空干燥箱中干燥 12 h。

### 1.4 反应装置

试验装置是容积为 100 mL 的烧杯,配有直流电源、空气泵、气体流量计。以 Pt 片作为阳极,泡沫镍作为阴极,Pt 片尺寸为 1 cm × 2 cm,泡沫镍尺寸为 1 cm × 2 cm,初始罗丹明 B 浓度为 10 mg/L。试验以 0.05 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解液,用 6 mol/L 的硫酸溶液调节 pH 值。试验开始前先对反应液预曝气 30 min,气体流量为 0.2 L/min,使溶液溶解氧达到

饱和。反应过程中保持磁力搅拌,以增大传质。

## 1.5 电化学测试

采用三电极体系,工作电极为泡沫镍,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极,配制 0.05 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质。为了解修饰电极的电化学性能进行循环伏安测试与塔菲尔测试。

## 1.6 XPS 分析

ESCALAB 250Xi 光谱仪用以进行光电子能谱分析,X 射线源为单色的 Al  $\text{K}\alpha$ 。全谱和各元素的精细谱的扫描步长分别为 1 和 0.05 eV,恒定分析能分别为 100 和 20 eV。

## 1.7 影响因素分析

分析 pH 值、电流和掺铁量对罗丹明 B 脱色率的影响。首先进行单因素试验,然后采用正交试验获得最佳工艺条件。用分光光度计测定 555 nm 波长处的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极特性

#### 2.1.1 循环伏安测试

将电极电势控制在一定范围内(-1.5 ~ 1.5 V),扫描速度为 0.1 V/s,采样间隔为 0.001 V,灵敏度为 0.1 A/V,绘制电流-电势曲线并分析电极的氧化还原性能及可逆性能,结果如图 1 所示。

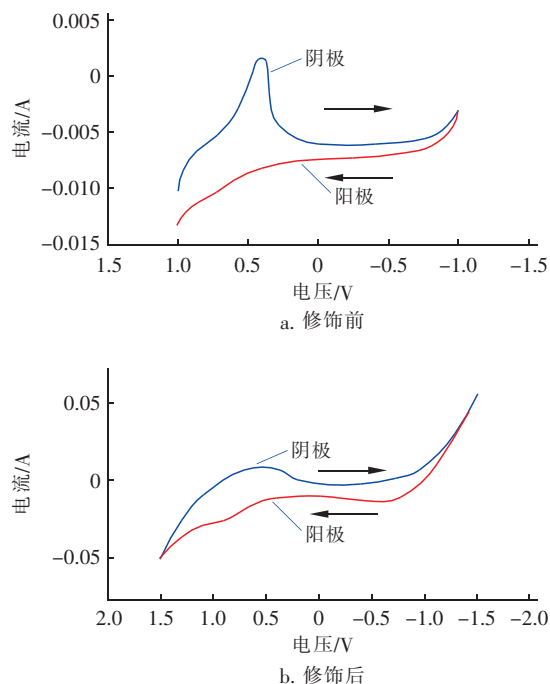
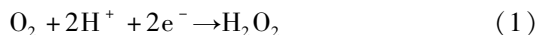


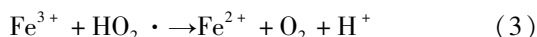
图1 泡沫镍阴极循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of foam nickel cathode

从图1(a)可以看出,在负扫描方向出现了一个阴极还原峰,对应于电极表面氧化态物质的还原,见式(1),而在正扫描方向未出现氧化峰。



从图1(b)可以看出,在负扫描方向出现了一个阴极还原峰,对应于电极表面氧化态物质的还原,而在正扫描方向出现了两个氧化峰,对应于还原态物质的氧化,见式(2)、(3)。



相比于纯泡沫镍增加了  $\text{Fe}^{2+}$  离子,可为  $\text{Fe}^{2+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生电芬顿反应提供理论基础。

### 2.1.2 塔菲尔测试

初始电压为 0.6 V,终止电压为 -0.6 V,扫描速度为 0.01 V/s,选择自动调节灵敏度,可避免因灵敏度设置不当造成测试溢出致使测试结果不准确问题。

按照塔菲尔理论,极化曲线在偏离平衡电位大约为 50 mV 以上处,电压( $U$ )与电流的对数( $\lg I$ )近似呈线性关系,其直线斜率即为塔菲尔斜率,截距即为塔菲尔截距。本试验中泡沫镍阴极修饰前后塔菲尔斜率为阴极极化斜率,阴极极化曲线与阳极极化曲线的交点坐标分别为自腐蚀电流的对数值和自腐蚀电位值,结果见表1。

表1 泡沫镍阴极塔菲尔曲线测试结果

Tab.1 Tafel test results of foam nickel cathode

项 目	修饰前	修饰后
自腐蚀电位/V	0.259 7	0.330 0
自腐蚀电流/A	6.919 5E-06	2.537 1E-05
塔菲尔斜率 $b$	-0.424 0	-0.641 4
反应传递系数 $a$	-1.928 0	-2.617 6

由表1可知,斜率  $b$  越小,表明当电流密度增大时电极的过电位升高缓慢,电极具有良好的反应稳定性,修饰后的电极更加稳定。截距  $a$  越小,表明在相同的电流密度下其能耗越低,并且  $a$  值代表电极为单位极化电流时的过电势,越小表明电极越不容易被极化。修饰后的腐蚀电位比修饰前的腐蚀电位大,表明修饰后的腐蚀推动力较小,更耐化学腐蚀,使用时间长。

### 2.1.3 XPS 的分析结果

$\text{Fe}^{2+}$  是影响电芬顿反应的主要因素之一,采用 XPS PEAK 软件对修饰后泡沫镍的 Fe 2p 进行

Gaussian 拟合,结果如图2所示。

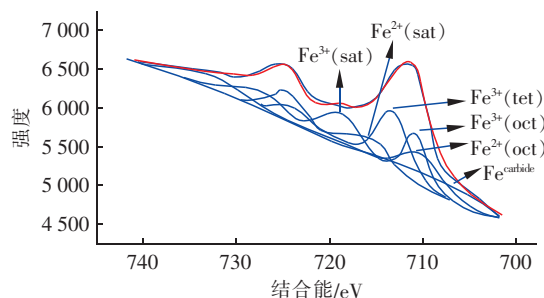
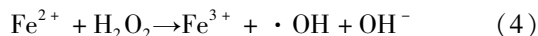


图2 修饰后泡沫镍阴极 Fe 2p 拟合曲线

Fig.2 XPS spectra in Fe 2p region of modified foam nickel cathode

由图2可知,波峰面积较大、结合能为 710.2 eV 的峰是  $\text{Fe}^{2+}$  的特征峰,其卫星峰(sat)结合能为 716.0 eV;  $\text{Fe}^{3+}$  八面体(oct)的结合能为 710.8 eV,  $\text{Fe}^{3+}$  四面体(tet)的结合能为 713.3 eV<sup>[9]</sup>,其卫星峰结合能为 718.8 eV<sup>[10]</sup>。拟合后,  $2p_{3/2}/2p_{1/2}$  值为 1.74,与 p 能级的次能级强度比较相近,并且在  $2p_{3/2}$  过渡区内  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  值为 0.42,表明修饰后的壳聚糖铁络合物中铁主要以三价的形式存在<sup>[9]</sup>。同时,在结合能为 708 eV 处有碳化铁( $\text{Fe}^{\text{carbide}}$ )的峰<sup>[11]</sup>。这与循环伏安曲线分析结果相符,即修饰后的电极中壳聚糖铁络合物会慢慢释放出  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  再被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,有利于原位生成  $\cdot\text{OH}$ 。修饰电极缓慢释放出的  $\text{Fe}^{2+}$ ,按式(4)与阴极产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应也生成  $\cdot\text{OH}$ 。



## 2.2 脱色条件的选择

### 2.2.1 pH 值

当溶液 pH 值为 1~7、电极修饰时掺铁量为 0.15 g/mL、电流为 20 mA 时, pH 值对罗丹明 B 脱色率的影响如图3所示。

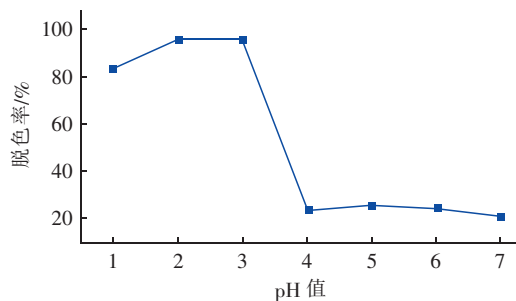


图3 pH 值对罗丹明 B 脱色率的影响

Fig.3 Effect of pH value on decolorization rate of RhB

由图 3 可以看出,随着 pH 值的增加,罗丹明 B 脱色率整体呈降低趋势。由于溶解氧转化成  $\text{H}_2\text{O}_2$  需消耗酸性溶液中的  $\text{H}^+$ ,所以低 pH 值有利于产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,因此也有利于产生  $\cdot\text{OH}$ 。 $\text{H}^+$  浓度越高反应就越容易发生,产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  也就越多。然而,pH 值过低可促进析氢,减少了可用于产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活性位点数量<sup>[12]</sup>。此外,在 pH 值非常低时溶液中的  $\text{H}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,抑制了  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应。另一方面,当 pH 值偏高时溶液中的铁离子容易以  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  的沉淀形式存在,从而使得溶液中具有催化能力的  $\text{Fe}^{2+}$  离子浓度大大减少。

### 2.2.2 电流

当电流为 5 ~ 35 mA、电极修饰时掺铁量为 0.15 g/mL、溶液 pH 值为 3 时,电流对罗丹明 B 脱色率的影响如图 4 所示。

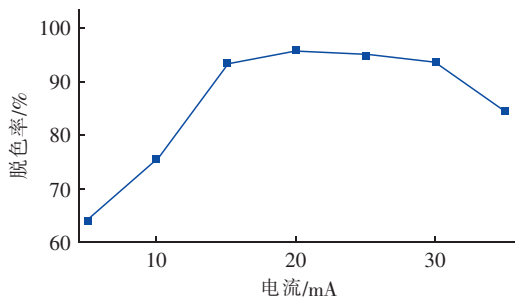


图 4 电流对罗丹明 B 脱色率的影响

Fig. 4 Effect of current on decolorization rate of RhB

由图 4 可知,随着电流的增加,罗丹明 B 的脱色率增大,当电流为 20 mA 时罗丹明 B 脱色率达到最大值,再增加电流,脱色率降低。分析原因,随着电流增加,单位时间内电解槽通过的电量也增加,促进溶液中反应的进行。但是增加电流会导致副反应增多,即阳极发生析氧反应,阴极发生析氢反应,从而降低电流效率,不利于体系中产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,进而导致  $\cdot\text{OH}$  的产量减少。

### 2.2.3 掺铁量

当溶液 pH 值为 3、电流为 20 mA 时,不同掺铁量(0 ~ 0.3 g/mL)对罗丹明 B 脱色率的影响如图 5 所示。可知,起初随着掺铁量的增加,罗丹明 B 的脱色率增大,当掺铁量为 0.15 g/mL 时,罗丹明 B 脱色率达到最大值,继续增加掺铁量,脱色率迅速降低。这是由于  $\text{Fe}^{2+}$  浓度过大时, $\text{Fe}^{2+}$  与壳聚糖之间的静电力增大,分散的胶粘物质不易自发聚合,吸附率逐渐下降。

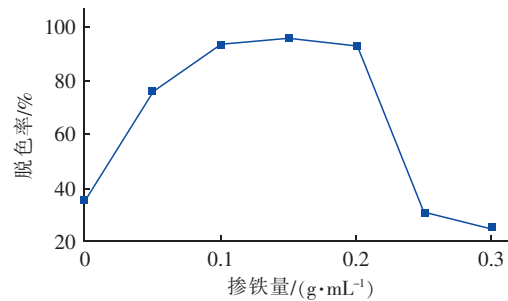


图 5 掺铁量对罗丹明 B 脱色率的影响

Fig. 5 Effect of iron content on decolorization rate of RhB

## 2.3 正交试验

正交试验设计见表 2。根据相关文献报道及单因素试验结果,在罗丹明 B 初始浓度为 10 mg/L 的条件下,分析 pH 值、电流、掺铁量 3 个因素对罗丹明 B 脱色率的影响。

表 2 泡沫镍阴极正交试验因素水平

Tab. 2 Factors and levels of orthogonal test

水平	pH 值	电流/mA	掺铁量/(g·mL <sup>-1</sup> )
1	2	10	0
2	3	15	0.05
3	4	20	0.10
4	5	25	0.15
5	6	30	0.20

正交试验的极差和方差结果分别见表 3 和表 4。

表 3 泡沫镍阴极正交试验极差分析

Tab. 3 Analysis of deviation in orthogonal test

项 目	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$R$
pH 值	81.33	78.75	24.72	23.47	24.75	57.86
电流	30.74	47.94	53.36	55.28	45.71	24.54
掺铁量	28.63	47.72	51.52	53.85	51.31	25.22
注: $k_n$ 代表某因素 $n$ 水平试验指标的平均值; $R$ 代表某因素的极差。						

表 4 泡沫镍阴极正交试验方差分析

Tab. 4 Analysis of variance in orthogonal test

项 目	SS	$f$	MS	$F$	$P$
pH 值	18 657.37	4	4 664.34	17.80	<0.05
电流	1 875.43	4	468.86	1.789	>0.05
掺铁量	2 115.76	4	528.94	2.019	>0.05
误差	3 144.51	12	262.04	1	
注: SS 为偏差平方和; $f$ 为自由度;MS 为均方差。					

由表 3 可知,根据各因素  $R$  值的大小,影响罗丹明 B 脱色率的强弱顺序为:pH 值 > 掺铁量 > 电流。同时,对比各因素的  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$ 、 $k_5$  值,将其中



最大值对应的水平确定为该因素对罗丹明 B 进行脱色的最优条件:pH 值为 2、电流为 25 mA、掺铁量为 0.15 g/mL。

从表 4 可以看出,pH 值的  $P$  值小于 0.05,而电流和掺铁量的  $P$  值均大于 0.05,因此可认为 pH 值有显著性,为主要影响因素,电流和掺铁量无显著性,为次要影响因素。另外,由于电流的影响不显著,从节能的角度考虑,取电流为 20 mA 可以减少能源消耗。

综合考虑,罗丹明 B 脱色的最佳工艺条件如下:pH 值为 2,电流为 20 mA,掺铁量为 0.15 g/mL。

### 3 结论

① 循环伏安曲线与 XPS 结果表明,修饰的泡沫镍电极具有良好的电催化性能,壳聚糖铁络合物可以缓慢释放  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ,有助于与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{OH}$ 。

② 塔菲尔测试结果表明,修饰的泡沫镍阴极具有良好的抗化学腐蚀能力。

③ 正交试验结果表明,当初始 pH 值为 2、电流为 20 mA、掺铁量为 0.15 g/mL 时,修饰的泡沫镍阴极具有最高的罗丹明 B 脱色率。

综上所述,新型泡沫镍阴极材料由于其络合剂无毒、亲环境,有望广泛应用于电芬顿技术中。

### 参考文献:

- [1] Liang P Y, Rivallin M, Cerneaux S, *et al.* Coupling cathodic Electro-Fenton reaction to membrane filtration for AO7 dye degradation: A successful feasibility study[J]. J Membr Sci, 2016, 510: 182–190.
- [2] Rachmilovich-Calis S, Masarwa A, Meyerstein N, *et al.* The effect of pyrophosphate, tripolyphosphate and ATP on the rate of the Fenton reaction[J]. J Inorg Biochem, 2011, 105(5): 669–674.
- [3] De Luca A, Dantas R F, Esplugas S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH[J]. Water Res, 2014, 61: 232–242.
- [4] Pardo F, Rosas J M, Santos A, *et al.* Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil with activated persulfate by different sources of iron[J]. Water Air Soil Pollut, 2015. DOI:10.1007/s11270-014-2267-4.
- [5] Kundu S, Chanda A, Khetan S K, *et al.* TAML activator/peroxide-catalyzed facile oxidative degradation of the persistent explosives trinitrotoluene and trinitrobenzene

in micellar solutions[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(10): 5319–5326.

- [6] Kim H H, Kim M S, Kim H E, *et al.* Nanoparticulate zero-valent iron coupled with polyphosphate: the sequential redox treatment of organic compounds and its stability and bacterial toxicity[J]. Environ Sci: Nano, 2017, 4(2): 396–405.
- [7] Lee Y, Lee W. Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction[J]. J Hazard Mater, 2010, 178(1/3): 187–193.
- [8] Liu T, Luo Y Q, Wang W, *et al.* Non-enzymatic detection of hydrogen peroxide based on Fenton-type reaction on poly(azurine A)-chitosan/Cu modified electrode[J]. Electrochimica Acta, 2015, 182: 742–750.
- [9] Wilson D, Langell M A. XPS analysis of oleylamine/oleic acid capped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a function of temperature[J]. Appl Sur Sci, 2014, 303: 6–13.
- [10] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in oxide materials[J]. Appl Sur Sci, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [11] Tan P. Active phase, catalytic activity, and induction period of Fe/zeolite material in nonoxidative aromatization of methane[J]. J Catal, 2016, 338: 21–29.
- [12] Wang C T, Hu J L, Chou W L, *et al.* Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 601–606.



作者简介:朱英实(1992–),女,吉林龙井人,博士研究生,主要研究方向为电芬顿法处理废水。

E-mail: 16b927065@stu.hit.edu.cn

收稿日期:2017–09–22