



# 环境电催化电极

---

## —— 结构、性能与制备

---

**Environmental Electrocatalytic Electrode**

**—— Structure, Characteristic and Preparation**

冯玉杰 刘峻峰 崔玉虹 等著



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 环境电催化电极

## ——结构、性能与制备

**Environmental Electrocatalytic Electrode**  
——Structure, Characteristic and Preparation

冯玉杰 刘峻峰 崔玉虹 等 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书全面而系统地阐述了用于环境污染物去除的环境电催化电极的结构、性能、制备方法和应用情况,以及电催化氧化和半导体材料基础理论等方面的内容。全书共分10章:第1、3章介绍了电催化氧化和半导体材料相关基础理论;第2章介绍了电极结构和性能表征方法;第4章介绍了电极制备技术;第5、6章介绍了钛基二氧化锡电极制备、性能和结构表征方面的内容;第7章介绍了稀土掺杂钛基二氧化锡电极制备、性能和结构表征方面的内容;第8章介绍了苯酚在多种稀土掺杂电极上的电化学降解路径;第9章介绍了钛基二氧化铅电极和金刚石薄膜电极;第10章介绍了电催化氧化技术在有毒废水处理中的应用情况。本书是对作者十多年在该领域研究成果的系统整理和总结,具有较强的理论性和实用性。

本书可供环境科学与工程、材料科学与工程等领域的技术人员参考,也可供高等院校相关专业师生参阅。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境电催化电极:结构与制备/冯玉杰,刘峻峰,崔玉虹等著.  
科学出版社,2010  
ISBN 978-7-03-028243-9

I. ①环… II. ①冯… ②刘… ③崔… III. 电催化-电极  
IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 128979 号

责任编辑:张震/责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010年7月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2010年7月第一次印刷 印张: 24 1/4

印数: 1—1 500 字数: 488 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

随着化工、医药、农药等工业的迅速发展，工业废水中有毒有害污染物的种类和数量迅猛增加。传统生物处理技术难以使含有毒有机污染物的工业废水达标排放，对环境水体和人类健康构成了严重的威胁，废水达标处理迫在眉睫。近年来，高级氧化技术作为一种有毒有害污染物的处理方法引起了国内外学者的持续关注，电催化氧化技术即是其中的一种。与其他高级氧化技术相比，电催化氧化可在常温常压下进行，可以方便地通过改变固液界面电场而达到有效控制反应方向和速率的目的。电催化氧化技术的核心是电催化电极材料，由于污染物的降解多发生在电化学的阳极区，因此具有较高电催化活性的阳极材料一直是研究与开发的重点。

本书主要作者自 2000 年起开始从事环境电催化电极方面的研究，十余年来，课题组在环境电催化电极的设计、制备、结构表征和性能等方面进行了深入研究，在国际权威学术刊物上发表了多篇学术论文，获得了教育部自然科学二等奖和黑龙江省技术发明一等奖。本书从电催化氧化和半导体材料基本理论出发，在全面阐述用于环境污染物去除的环境电催化阳极材料的结构、性能、制备方法和应用等基础上，系统总结了作者十多年来在环境电催化电极方面的科研成果，对环境电催化电极方面的一些热点问题也进行了评述。

全书共分 10 章，第 1 章、第 3 章由冯玉杰教授撰写，第 2 章由崔玉虹博士和易琼撰写，第 4 章由崔玉虹博士和高娜撰写，第 5 章、第 6 章由刘峻峰博士撰写，第 7 章由崔玉虹博士撰写，第 8 章由崔柏艳博士撰写，第 9 章由吕江维博士撰写，第 10 章由刘峻峰博士和魏金枝副教授撰写，全书由冯玉杰教授统稿。在著书过程中，引用了一些参考文献的图、表、数据等，在此向相关作者表示感谢。

本书的完成，离不开多年来在实验室工作过的博士研究生和硕士研究生们坚持不懈的努力，在此对他们表示感谢。本书的撰写和出版，得到了哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室的大力支持，在此表示感谢。

本书可以作为研究生教学参考书使用，也可以作为环境科学与工程研究人员及材料科学与工程研究人员的科研参考用书。由于著者水平有限，加之时间较为仓促，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

著者

2010年5月

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 电催化相关基础理论简介</b> .....	1
1.1 电化学及其在环境领域的研究与应用 .....	1
1.1.1 电化学及其研究与应用的发展 .....	1
1.1.2 电化学与环境问题 .....	4
1.1.3 环境污染物的电化学处理 .....	5
1.2 电化学体系的基本结构单元 .....	12
1.2.1 电极 .....	13
1.2.2 电解质溶液 .....	14
1.2.3 隔膜 .....	15
1.3 电化学和电化学工程中的几个基本概念 .....	15
1.3.1 电化学反应、电荷传递与电流 .....	15
1.3.2 电位与电压 .....	17
1.3.3 法拉第定律 .....	23
1.3.4 电流效率 .....	24
1.3.5 能耗 .....	27
1.4 电极/溶液界面的结构与性质 .....	27
1.4.1 双电层的结构 .....	27
1.4.2 双电层中剩余电荷的巨大作用 .....	30
1.4.3 零电荷电位 .....	31
1.4.4 电极/溶液界面的吸附现象 .....	32
1.5 电极反应动力学简介 .....	34
1.5.1 电极的极化 .....	34
1.5.2 电极反应速率 .....	37
1.6 电化学中的液相传质理论 .....	40
1.6.1 液相传质的方式 .....	40
1.6.2 浓差极化 .....	44

1.7 电化学催化	45
1.7.1 电催化概述及其特点	45
1.7.2 电催化反应机理	48
1.7.3 电极的催化作用	52
参考文献	56
<b>第2章 电极结构表征与电催化机理研究</b>	<b>57</b>
2.1 电极形貌表征方法	57
2.1.1 扫描电子显微镜	57
2.1.2 透射电子显微镜	61
2.1.3 原子力显微镜	62
2.2 半导体电催化材料结构表征方法	64
2.2.1 X射线衍射	64
2.2.2 X射线光电子能谱	67
2.2.3 拉曼光谱	75
2.3 电化学分析方法	77
2.3.1 循环伏安法	78
2.3.2 极化曲线法	80
2.3.3 交流阻抗法	82
2.4 电催化氧化有机物降解性能分析方法	87
2.4.1 紫外-可见分光光度法	87
2.4.2 总有机碳	92
2.4.3 COD	92
2.4.4 有机物降解中间产物的检测方法	93
2.5 自由基检测方法	97
2.5.1 电子顺磁共振	98
2.5.2 荧光光谱	101
2.6 本章小结	104
参考文献	105
<b>第3章 半导体电极及其电催化性能</b>	<b>106</b>
3.1 半导体电极的性质及相关理论	106
3.1.1 固体能带理论简介	106
3.1.2 半导体材料结构与导电机理	108
3.1.3 半导体电极/溶液界面的特点及电荷传递机理	114
3.2 氧化物半导体电极对有机物的电催化降解	120

3.2.1 电极材料与有机物的电化学反应效率 .....	120
3.2.2 电极表面状态与有机物的电化学反应 .....	132
参考文献 .....	136
<b>第 4 章 DSA 类电催化阳极材料制备技术 .....</b>	<b>138</b>
4.1 基体 .....	138
4.1.1 基体的选择 .....	138
4.1.2 基体的预处理 .....	140
4.2 液相法 DSA 电极制备技术 .....	142
4.2.1 浸渍法 .....	142
4.2.2 溶胶-凝胶法 .....	143
4.3 电辅助法制备 DSA 薄膜 .....	147
4.3.1 电沉积法 .....	147
4.3.2 阳极电氧化法 .....	149
4.4 气相法电极制备技术 .....	151
4.4.1 溅射法 .....	152
4.4.2 化学气相沉积法 .....	155
4.5 本章小结 .....	165
参考文献 .....	166
<b>第 5 章 钛基二氧化锡电极的制备及性能评价 .....</b>	<b>168</b>
5.1 浸渍法电极制备工艺 .....	168
5.1.1 制备工艺参数优化 .....	168
5.1.2 电极结构表征 .....	170
5.2 电沉积法电极制备工艺 .....	171
5.2.1 制备工艺参数优化 .....	172
5.2.2 电极结构表征 .....	178
5.3 溶胶-凝胶法电极制备工艺 .....	181
5.3.1 制备工艺参数优化 .....	182
5.3.2 电极结构表征 .....	187
5.4 钛基二氧化锡电极电催化性能比较 .....	190
5.4.1 有机物降解能力比较 .....	191
5.4.2 产生自由基能力比较 .....	194
5.5 钛基二氧化锡电极表面结构与性能关系研究 .....	201
5.5.1 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极的电化学行为研究 .....	202
5.5.2 SnO <sub>2</sub> 电极半导体结构与性能关系 .....	206



5.6 本章小结 .....	210
参考文献 .....	211
<b>第 6 章 提高钛基二氧化锡电极稳定性研究 .....</b>	<b>213</b>
6.1 电极失效原因分析及解决方法 .....	213
6.1.1 涂层剥落 .....	213
6.1.2 涂层溶解 .....	214
6.1.3 钛基体氧化 .....	215
6.2 提高浸渍法制备电极稳定性研究 .....	216
6.2.1 含 Co 中间层对电极稳定性的影响 .....	216
6.2.2 含 Mn 中间层 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极的制备及性能研究 .....	220
6.2.3 电镀中间层对电极稳定性的影响 .....	224
6.3 提高溶胶-凝胶法制备电极稳定性研究 .....	228
6.3.1 含 Mn 中间层对电极稳定性的影响 .....	228
6.3.2 含 Ru 中间层对电极稳定性的影响 .....	234
6.4 本章小结 .....	238
参考文献 .....	238
<b>第 7 章 稀土掺杂对钛基二氧化锡电极性能的影响 .....</b>	<b>240</b>
7.1 Gd 掺杂钛基二氧化锡电极 .....	240
7.1.1 Gd 掺杂对二氧化锡电极电催化性能的影响 .....	240
7.1.2 Gd 掺杂对二氧化锡电极形貌和元素组成及分布的影响 .....	241
7.1.3 Gd 掺杂对二氧化锡涂层晶体结构的影响 .....	244
7.2 Ce 掺杂钛基二氧化锡电极 .....	245
7.2.1 Ce 掺杂对二氧化锡电极电催化性能的影响 .....	245
7.2.2 Ce 掺杂对二氧化锡电极形貌和元素组成及分布的影响 .....	247
7.2.3 Ce 掺杂对二氧化锡涂层晶体结构的影响 .....	248
7.3 Eu 掺杂钛基二氧化锡电极 .....	249
7.3.1 Eu 掺杂对二氧化锡电极电催化性能的影响 .....	249
7.3.2 Eu 掺杂对二氧化锡电极形貌和元素组成及分布的影响 .....	250
7.3.3 Eu 掺杂对二氧化锡涂层晶体结构的影响 .....	251
7.4 Dy 掺杂钛基二氧化锡电极 .....	252
7.4.1 Dy 掺杂对二氧化锡电极电催化性能的影响 .....	252
7.4.2 Dy 掺杂对二氧化锡电极形貌和元素组成及分布的影响 .....	253
7.4.3 Dy 掺杂对二氧化锡涂层晶体结构的影响 .....	254
7.5 稀土掺杂对电催化性能影响机理分析 .....	256

7.5.1	电极涂层的表面形貌、元素组成及晶体结构与电催化性能的关系	257
7.5.2	稀土掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极降解有机物的性能比较	258
7.5.3	稀土掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极的表面分析	260
7.5.4	稀土掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极生成羟基自由基的比较	265
7.5.5	稀土掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极的界面双电层结构分析	270
7.6	本章小结	273
	参考文献	274
<b>第 8 章</b>	<b>苯酚在几种电催化电极上的电催化降解路径分析</b>	<b>276</b>
8.1	酚类物质催化氧化机理研究现状	276
8.1.1	国内研究现状	276
8.1.2	国外研究现状	277
8.2	影响电催化氧化降解苯酚的反应因素分析	282
8.2.1	电极材料及其表面结构的影响	282
8.2.2	反应条件的影响	283
8.3	苯酚在钛基 SnO <sub>2</sub> 电极上的电催化降解历程	285
8.3.1	Ti/SnO <sub>2</sub> 电极降解苯酚的中间产物和反应历程分析	286
8.3.2	Gd 掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极降解苯酚的中间产物和反应历程分析	301
8.3.3	Ce 掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极降解苯酚的中间产物和反应历程分析	308
8.3.4	Eu 掺杂 Ti/SnO <sub>2</sub> 电极降解苯酚的中间产物和反应历程分析	315
8.3.5	苯酚在不同掺杂的钛基 SnO <sub>2</sub> 电极上的电催化氧化过程比较分析	322
8.4	本章小结	324
	参考文献	324
<b>第 9 章</b>	<b>其他电催化电极</b>	<b>326</b>
9.1	钛基二氧化铅电极	326
9.1.1	电极制备工艺	326
9.1.2	制备工艺参数优化	327
9.1.3	电极结构表征	331
9.2	金刚石薄膜电极	331
9.2.1	金刚石薄膜生长工艺	332
9.2.2	电极制备工艺参数优化	338
9.2.3	硼掺杂金刚石薄膜电极对苯酚的降解特性研究	340
9.2.4	薄膜生长特性及电极结构表征	346
9.3	本章小结	350
	参考文献	351

第 10 章 电催化氧化技术在有毒废水处理中的应用	352
10.1 电催化氧化技术简介	352
10.1.1 电催化氧化技术的特点	352
10.1.2 电催化氧化技术的基本原理	353
10.2 电催化氧化技术的研究现状	354
10.3 电催化氧化法处理含百草枯农药废水	355
10.3.1 百草枯及其危害	355
10.3.2 百草枯生产废水及处理简介	357
10.3.3 电催化氧化法对百草枯生产废水的处理	357
10.4 电催化氧化处理含阿特拉津农药废水	361
10.4.1 阿特拉津废水的水质及危害	361
10.4.2 阿特拉津废水处理技术简介	363
10.4.3 电催化氧化法处理阿特拉津废水及运行效能	364
10.5 电催化氧化法处理煤化工废水	373
10.6 本章小结	375
参考文献	375

# 第 1 章 电催化相关基础理论简介

## 1.1 电化学及其在环境领域的研究与应用

### 1.1.1 电化学及其研究与应用的发展

电化学是研究化学能与电能之间相互转化的一门古老学科,从学科性质上讲,其属于物理化学的一个重要分支,在与无机化学、有机化学、分析化学、化学工程等学科相互渗透、协调发展的过程中逐渐形成了自己完备的理论与应用体系。

电化学可以定义为研究电子导电相(金属、半导体)和离子导电相(溶液、熔盐、固体电解质)之间的界面上所发生的各种界面效应,即伴有电现象发生的化学反应的科学。具体地讲,电化学的研究对象包括三部分:电子导体、离子导体和两类导体的界面及其效应。电子导体已属于物理学研究范畴,在电化学中只需引用它们所得出的结论;电解质溶液理论则是离子导体研究中最重要的重要组成部分,也是经典电化学的重要领域;至于两类导体的界面性质及其效应,则是现代电化学的主要内容。

电化学的发展已经有两百多年的历史。1799 年伏打(Valta)将锌片与铜片折叠、中间用浸有硫酸的毛毡隔开,这就是世界上第一个化学能转化为电能的化学电源装置,1800 年尼克松(Nichoson)和卡利苏(Carlisle)发现伏打电源电解水溶液时,电极上有气体产生,这也是世界上电解水的第一次实验,此后利用原电池进行电解的电能转化为化学能的电解工作引起了相当的重视,1882 年恩格斯(Engels)在自然辩证法中以相当大的篇幅讨论电能、化学能之间的相互转换问题,足见电化学在自然科学发展中占有很重要的地位。伏打电堆出现后,大量科学实验的积累推动了电化学理论的发展,1826 年发现了欧姆定律,1833 年反映电流与化学反应关系的法拉第定律被发现,这些都极大地促进了电化学理论与应用的发展。随后,19 世纪 70 年代亥姆霍兹(Helmholtz)首次提出了双电层的概念,1887 年阿伦尼乌斯(Arrhenius)提出了电离学说,1889 年能斯特(Nernst)提出了电位的概念,并建立了电极电位与电极反应各组分浓度之间关系的能斯特方程式,1905 年塔菲尔(Tafel)公式被提出,揭示了电流密度与氢过电位的的关系,即著名的 Tafel

曲线, 20 世纪 50 年代前后伏卢姆金(ФРУМКИН)和博克瑞斯(Bochris)经过大量艰苦研究, 发展了电极过程动力学, 使之成为电化学理论的主体。近几十年, 电化学理论在其他学科发展的带动下, 出现了飞跃发展。例如, 以量子理论解释溶液界面的电子转移问题、半导体电极过程特性的研究等丰富了电极与溶液界面双电层特性的有关内容, 一些传统的较为模糊的概念逐渐得到澄清, 使得电化学逐渐由起初的边缘化学学科发展成独立于化学学科之外的一个新学科, 涉及领域相当广泛, 包括电极过程、电合成、电化学腐蚀以及带有电荷传递、质量传递和离子传递的表面过程等。

将电化学理论应用于生产实际中, 形成了应用电化学体系, 或电化学工程体系。广义上讲, 电化学理论与任何工程体系结合, 所形成的以解决工程问题为主的工程技术体系均可以称为电化学工程, 它已远远超出了化学或化学工程的领域, 其共同的特征就是这些体系均以电化学理论为共同的理论基础。60 年代常常被认为是电化学工程发展的一个转折时期。

1962 年卡尔·瓦格纳(Carl Wagner)在他的《电化学与电化学工程进展》(*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*)一书中对他本人在电化学工程领域所取得的一些研究成果进行了总结, 当时他的研究一方面集中在以对流扩散为主的质量传递方面, 另一方面集中在电极上电流密度的分布问题, 卡尔·瓦格纳采用最多的是以精密的数学推理解决电化学问题, 例如, 电解质溶液和电极之间的质量传递和电荷传递等。尽管卡尔·瓦格纳的许多工作并不带有普遍性和系统性, 但他在电化学领域提出的鲜明的观点使得在此后的 20 年间电化学理论成为人们关注的学术焦点之一, 也正因为如此, 卡尔·瓦格纳被认为是电化学工程的创始人之一。20 世纪 60 年代的电化学工程大多局限在化学工程领域, 例如, 到 60 年代, 氯碱工业已有了近 60 年的发展历史, 电化学冶金也有类似的发展历程。这些传统的电化学领域的发展在很大程度上依赖实验结果的直接应用, 而对一些真正影响电化学过程稳定运行的基本现象则缺乏深入的理解和认识。60 年代, 化工单元操作得到迅速发展, 物理或物理化学现象与化学工程之间的关系逐渐被认识清楚, 化学工程的这种发展推动了电化学的发展, 以氯碱为主要研究对象, 对电化学应用中许多现象的研究逐渐深入, 对电化学过程的控制也更加主动。此后电化学与许多工业部门结合, 开拓了众多的新的应用领域, 同时电化学学科也与其他学科交叉发展, 派生了许多新的边缘学科, 如电分析化学、催化电化学、熔盐电化学、量子电化学、腐蚀电化学、生物电化学等, 这些学科中有一些已得到迅速发展, 成为相对独立的新的学科体系和工业部门。

不仅如此, 1963 年 Grubb 在他的文章中对电极动力学和电催化进行了较深入的讨论, 以及 1963 年 Beer 发明了 DSA 电极, 使得利用电极的电催化特性进行电

化学过程成为电化学工程延续至今的一种共识。今天的电化学应用领域已经大大超出了瓦格纳 1962 年对电化学工程范围的定义，成为国民经济中的一大支柱产业。

电化学涉及人类生活的许多领域，有着丰富的内容，并得到了广泛而重要的应用。例如，最古老的电化学工业生产之一——氯碱工业，直到今日仍被广泛使用。此外，利用电解方法还可以制取金属，称为电冶金或湿法冶金，例如，电解熔融氯化物制取碱金属和碱土金属(钠、钾、锂、镁等)，制取铝和钛等现代工业中的重要金属材料，以及高纯度的铜、锌、镉、镍等金属。电合成则是利用电解法合成某些有机物，如尼龙的基本原料己二腈就是通过丙烯腈在阴极还原反应产物的聚合而生产出来的。

电镀是电化学工业的又一重要部门。通过电镀可以使产品获得金属防护层或具有特种功能的表面层。类似的工业生产还有阳极氧化、电泳涂漆、电铸及其他表面装饰技术。

电解加工则是电化学在机械加工工业中的应用。其优点是不需要刀具或工件旋转，刀具不易磨损，特别适合韧性强的金属零件做复杂型面的加工。

除了上述利用电解过程电化学工业，电化学的另一个研究和应用方向即是化学电源。从日常生活中的锌锰干电池到人造卫星所使用的太阳能电池，从汽车用的蓄电池到宇宙飞船用的燃料电池，都是不同种类的化学电源。科学技术的发展对化学电源提出了更多的要求，需要它向体积小、质量轻、寿命长的方向发展。

电化学科学还应用于其他许多方面。例如，生物体中也存在着电化学体系和电化学过程，如细胞电位的存在、电流通过神经的传导、血栓的形成等。用电化学理论研究生物学中的某些问题已逐步发展成了一门新的学科——生物电化学。它在探讨生命过程的机理和解决医学上的难题(如人造器官的植入而不导致血液凝固问题)中意义十分重大。另外，电化学还是腐蚀与防护科学的最重要的理论基础之一。

至于应用电化学原理而进行的化学分析方法，如电导滴定、极谱法、电位滴定等，得到了越来越多的应用，已占了分析化学课题的一半以上，并发展成了分析化学的一个重要分支——电分析化学。

总之，由于电化学与化工、冶金、材料、电子、机械、分析、腐蚀与防护、地质、能源、生物等科学技术部门有着密切关系，它的应用范围又在不断发展，经常出现一些与电化学有关的新领域，因此电化学科学在理论上和实际应用上都有着很强的生命力，是近现代高速发展的学科之一。

## 1.1.2 电化学与环境问题

通过将化学过程转化为电化学过程,可以用电化学方法处理污水、废渣,用化学电源代替内燃机中燃料燃烧而作为动力能源,避免有毒气体对大气的污染等。因而,电化学可以在解决环境污染中起重大作用。在表 1-1 中,可以看出与环境问题相关的应用电化学体系占应用电化学中的很大部分<sup>[1]</sup>。利用电化学技术解决环境问题是电化学技术在环境中应用的主要内容,也可以说是环境电化学的主要应用领域。

表 1-1 与环境问题相关的电化学应用领域

应用领域	内容
电合成	无机化学品、有机化学品、金属和合金、半导体、导电聚合物、复合物等
二次能源	燃料电池、氧化还原电池、太阳能电池等
传感器和环境监测	离子选择性电极、电化学传感器、生物电化学传感器、电化学在线分析等
污染物的电化学处理	金属离子去除、无机和有机污染物的去除、水体净化、氧化还原剂和其他试剂的循环利用、大气的电化学净化、电絮凝等
腐蚀防护	腐蚀检测、阴极保护、阳极保护等

表 1-1 中列入的是电化学对环境的正面作用,但一个需要注意的问题是,在电化学技术应用的过程中,有可能电化学技术本身又会带来新的环境污染问题,这些问题也一直是电化学应用体系进行技术更新和改进的动力。例如,传统的氯碱工业一直以液态汞作为阴极,由于氯碱工业需要大量的冷却水,因此氯碱企业一般建在河流附近或沿海地区。20 世纪 60 年代后期,在一些氯碱企业附近的河流的底泥中发现了大量的沉积汞,这些汞产生的根源在于生产过程中的不精确控制而导致汞的蒸发所致,要彻底解决这一问题,寻找替代汞的阴极材料和提高控制水平变得非常重要,这也是氯碱工业多年来技术改进的主要目标之一。再如,电池的废弃是一项重要的全球性的严重的环境问题,可以想象,仅铅酸电池一项,每天在全世界范围就有大量的废弃电池丢进垃圾站。由于电池中含有毒重金属(铅、镉等),不能够进行生物降解,因此填埋处理之后,重金属会残留在垃圾渗滤液中,常常造成地下水的污染。电池中某些材料的回收、重复利用被认为是从经济效益和环境效益两方面均有好的回报的方法,废旧电池的回收也是近年来的热门环境话题,若实现这一过程,仅仅靠法律法规的规定是不够的,还需要一定的技术支持。

广义上讲,电化学应用体系中类似的方面也应属于环境电化学的内容,主要是指将环境效益放在第一位的一些技术体系等,从这个角度来看,环境电化学体

系或电化学在环境工程中的应用体系具有丰富性和多学科性。在本书中涉及的与环境问题相关的电化学领域主要是污染物的电化学处理,尤其是电化学在水处理方面的应用。

### 1.1.3 环境污染物的电化学处理

早在 20 世纪 40 年代国外就有人提出利用电化学方法处理废水,但由于电力缺乏,成本较高,因此发展缓慢。60 年代初期,随着电力工业的迅速发展,电化学水处理技术开始引起人们的注意。自 80 年代以来,随着人们对环境科学认识的不断深入和对环保要求的日益提高,电化学水处理技术引起了广大环保工作者的关注,并得到快速发展。

以含重金属盐的污水处理为例,传统的方法是向含重金属废水中加入碱,使重金属以氢氧化物的形式沉积出来,与废水分离。但目前应用这种方法的出水中,重金属离子浓度已不能达到某些国家的排放标准,且已沉淀下来的金属无法得到回收。离子交换可以作为一种替代技术,但离子交换法的处理成本偏高,而且处理重金属离子后,离子交换树脂不能再生,这些方法固有的不足为开发电化学沉积、提取工艺提供了很大的空间。

此外,电化学法在去除水中有机物方面也不断受到重视,传统的生物处理方法虽然在有机物去除方面已得到广泛应用,但本质上生物处理技术只能有效地去除水体中生物相溶的有机物,对越来越多的非生物相溶物质却不适用。虽然利用特殊的生物酶制剂对清除某些非生物相溶物质(如芳香族有机物)是一个很有潜力的发展方向,但酶制剂的获得、活性等问题仍需解决。利用电极表面产生的强氧化性自由基,可以无选择地对有机物进行氧化处理,且可以通过电极的电催化活性的控制,使电化学转化控制在完全降解或作为生物处理预处理而应用。即电化学方法在污水处理应用中不但能独立应用,还可与生物方法结合形成生物-电化学方法。

除了水处理过程,环境污染物去除的其他领域,如处理工业废气、土壤污染去除等方面电化学技术也有其独特的作用。尤其是电化学方法与其他方法兼容性较好,较容易与其他方法配合使用,从而达到最佳处理效果。电化学法在污水、废气和重金属离子等污染物处理中的应用,从原理和方法上可以分为电化学氧化、电化学还原、光电化学氧化、电吸附和电浮选/电凝聚等,而这些都离不开特定的电极过程,下面介绍一下电化学在环境工程尤其是水处理技术中的几个主要的研究应用方向<sup>[2]</sup>。



### 1.1.3.1 电化学氧化

电化学氧化主要是指电化学阳极过程,一般是针对生物不相溶的有机污染物,包括水中、大气中、土壤中等的一些有毒有害污染物的去除。

阳极氧化可以使有机污染物和部分无机污染物转化为无害物质。研究指出,在多种非生物相溶有机物和无机物的处理中,如芳香类有机物、含氮有机染料、氰化物等,阳极氧化都能发挥有效的降解作用。阳极氧化过程可以是目标反应物直接在电极表面失去电子而被氧化,也可以通过阳极过程产生具有强氧化作用的中间物质或者发生阳极反应之外的媒介反应,使目标污染物被氧化,最终达到氧化降解污染物的目的。

例如,Comninellis 等的研究指出,在水溶液的电解过程中,SnO<sub>2</sub> 阳极表面产生了大量的羟基自由基(·OH),能够对电极表面附近的有机物进行无选择性的氧化,而且是发生所谓的“电化学燃烧”过程将有机物彻底氧化为CO<sub>2</sub>和水。他们的研究同时指出,IrO<sub>2</sub>电极和Pt电极表面基本没有或只有很少量的·OH产生,与之相对应的是这两种电极在氧化有机物方面的能力远远落后于SnO<sub>2</sub>电极。显然,这种类型的电化学氧化过程与电极材料的性质密切相关。一般来说,用于电化学氧化的阳极应该兼具高的催化活性、良好的稳定性、低的成本和环境兼容性,此外在使用过程中还要考虑溶液介质的组成和腐蚀性等因素。由于大多数有机或无机污染物的氧化电位较高,甚至高于水的氧化电位,在阳极氧化过程中由于水的分解而导致的析氧反应常常是伴生的主要副反应,从而使电流效率降低,因此,需要通过电极材料的选择和电位控制以防止或尽量减小其影响。具有比较高的析氧电位的阳极材料被认为是阳极氧化去除有机物所需要的性质。目前在环境污染物去除方面研究最多的金属氧化物电极主要包括各种PbO<sub>2</sub>和掺杂SnO<sub>2</sub>电极,而限制其应用最主要的问题是在有机物电解过程中电极往往不够稳定。此外,近年来研究较多的BDD电极也具有较高的析氧电位和很好的稳定性,但是由于制备成本太高,目前尚难以大规模推广。

如果水溶液中含有大量的Cl<sup>-</sup>,则阳极氧化过程还可以通过电解产生的各种含氯的氧化剂,如氯气、次氯酸和次氯酸根等媒介来氧化污染物。其产生过程可以描述如下:

