

# 不同金属氧化物阳极上甲基橙的电化学氧化降解

王树勇, 李刚

(太原科技大学化学与生物工程学院, 山西 太原 030021)

**摘要:** 分别以  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极为阳极进行甲基橙的电化学氧化, 研究了两种金属氧化物阳极上甲基橙氧化降解过程的反应速率、电流效率及 COD 的变化. 实验结果表明, 两种金属氧化物阳极都能有效氧化降解甲基橙, 氧化反应符合一级反应动力学规律, 在  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极上甲基橙氧化降解过程的表现速率常数分别为 0.148 和  $2.43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . 以  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  为阳极电解 30 min, 甲基橙的浓度从初始时的 0.305 mmol/L 降至  $4.89 \times 10^{-3}$  mmol/L, 甲基橙的转化率达 98.4%; 在  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极上, 相同电解时间下甲基橙的浓度只降至 0.14 mmol/L, 转化率为 55.0%. 对不同电极上甲基橙电化学氧化过程电流效率的研究表明,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的电流效率明显高于  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极.  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的反应速率大、电流效率高主要源于其较高的析氧电位.

**关键词:** 氧化物阳极; 电化学氧化; 甲基橙

**中图分类号:** TQ150.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2007)06-1149-05

## 1 前言

印染、纺织行业用水量大, 排放废水量多, 其排放的废水具有水质复杂多变、色度高、污染物浓度高、生物毒性大、难降解等特点<sup>[1]</sup>. 目前对于印染废水的处理以生化法为主<sup>[2-4]</sup>, 其主要优点是处理成本较低, 但该方法处理时间相对较长、处理设备的占地面积较大、基础建设投资大, 而且染料废水中含有具有生物毒性的有机物也使菌种的选用受到限制. 因此, 一些物理化学方法, 如吸附法、光催化法、声催化法、电化学法及不同方法的联用技术倍受关注<sup>[5-8]</sup>.

电化学法处理废水因具有不消耗或很少消耗化学试剂、不会带来二次污染、操作控制容易等其他方法难以比拟的优点引起了研究者的兴趣<sup>[9-12]</sup>. Polcaro 等<sup>[13]</sup>研究了 2-氯酚在  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  电极上的氧化, Feng 等<sup>[14]</sup>、林海波等<sup>[15]</sup>也对不同电极上苯酚的氧化降解过程进行了研究, 结果表明电极材料对有机物的电化学氧化降解有明显的影响. 有关电极材料对甲基橙电化学氧化降解的影响研究报道较少, 吴星五等<sup>[16]</sup>研究了  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{PdO}$ ,  $\text{Ti}/\text{NiO}$  和石墨 5 种电极对苯酚、甲醛、甲基橙偶氮染料等 10 种模拟废水的电化学降解过程, 测定了有机物在不同电极上降解时的 COD 去除率, 实验表明  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  的 COD 去除率最高,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$  的 COD 去除率最低. 他们认为阳极电氧化有机物的关键之一在于提高析氧电位.

本工作采用与上述研究不同的聚合前驱体方法制

备了钛基金属氧化物电极  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 并通过在  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  上加制  $\text{PbO}_2$  活性层制备了  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极. 用聚合前驱体方法制得的金属氧化物涂层的表面结构均匀细密, 电极的比表面大, 使用寿命长<sup>[17]</sup>. 但该类电极用于甲基橙的电化学氧化降解还未见报道. 因此, 本研究以这两种不同金属氧化物电极为阳极进行甲基橙的电化学氧化, 探讨了阳极材料对甲基橙电化学氧化降解过程的反应速率、电流效率及 COD 去除率的影响.

## 2 实验

### 2.1 主要仪器与药品

DH1715A 系列双路直流稳压稳流电源, 5B-1 型 COD 快速测定仪, TU-1800SPC 紫外-可见分光光度计, CHI660 型电化学工作站. 甲基橙、硫酸钠均为分析纯.

### 2.2 电极材料的制备<sup>[17]</sup>

**钛基体的预处理:** 经砂纸打磨处理后的钛基体用 10%(w)的草酸在 100 °C 下处理 2 h, 然后用丙酮洗涤, 再用蒸馏水冲洗.

**$\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的制备:** 60 °C 下将柠檬酸加入乙二醇中, 待柠檬酸溶解后加入  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SbCl}_3$  制得前驱体溶液(柠檬酸:乙二醇: $\text{SnCl}_4$ : $\text{SbCl}_3$  摩尔比为 1:4.5:0.297:0.033). 将该前驱体溶液均匀涂覆在钛基体上, 先在 130 °C 烘箱中处理 10 min, 然后转入 500 °C 的马弗炉中焙烧 10 min, 此步骤重复 10 次, 最后 1 次焙烧时间为 1.0 h, 制得  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极.

Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极的制备：在制得的 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层上涂覆加有少量正丁醇的饱和 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液，在 80 °C 烘箱中处理 10 min，然后转入 480 °C 的马弗炉中焙烧 10 min，反复 10 次，最后一次焙烧时间延至 1.0 h，制得 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极。

### 2.3 甲基橙的电化学氧化降解

甲基橙的电化学氧化降解在带夹套的电解池中进行，阳极为 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极，阴极为铜片，以 15 mA/cm<sup>2</sup> 的操作电流密度进行恒流电解。电解体系的温度为 25 °C，甲基橙的初始浓度为 0.305 mmol/L，支持降解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 70 mmol/L。降解一定时间后取样测定溶液中甲基橙浓度及 COD 值。

### 2.4 分析测试

甲基橙的浓度用分光光度法测定，用 1.0 cm 的比色皿，以去离子水作参比，在 465 nm 处测定溶液的吸光度，甲基橙的浓度在 9.20×10<sup>-6</sup>~1.10×10<sup>-4</sup> mol/L 范围内时，浓度与吸光度呈良好的线性关系，其吸光系数为 2.1×10<sup>4</sup> L/(mol·cm)。

化学耗氧量(COD)采用重铬酸钾法，用 COD 快速测定仪分析测定。

### 2.5 瞬时电流效率的计算

甲基橙电化学氧化过程的瞬时电流效率 (Instantaneous Current Efficiency, ICE) 用化学耗氧量法测定，按下式计算<sup>[18]</sup>：

$$ICE = \frac{FV}{8I} \frac{d[\text{COD}]}{dt} \times 100\%$$

式中， $F$  为法拉第常数(C/mol)， $V$  为电解液体积(L)， $I$  为电流(A)， $d[\text{COD}]/dt$  为瞬时 COD 去除率[g/(L·s)]， $t$  为电解时间(s)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电极材料对甲基橙降解的影响

分别以 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 为阳极，25 °C 下恒电流电解甲基橙溶液，甲基橙浓度随电解时间的变化如图 1 所示。由图可以看出，分别以 2 种电极为阳极进行甲基橙溶液的电化学氧化时，甲基橙浓度均随电解时间的增长而明显下降，经过一定时间的电解，甲基橙基本被氧化分解，但 2 种电极上甲基橙的转化速率不同。以 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为阳极时，其降解速率明显比 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极快，电解 30 min 后，甲基橙浓度已经从初始时的 0.305 mmol/L 降至 4.89×10<sup>-3</sup> mmol/L，转化率达 98.4%；在相同反应时间下，以 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极为阳极时，甲基橙浓度只下降至 0.14 mmol/L，转化率为 55.0%。

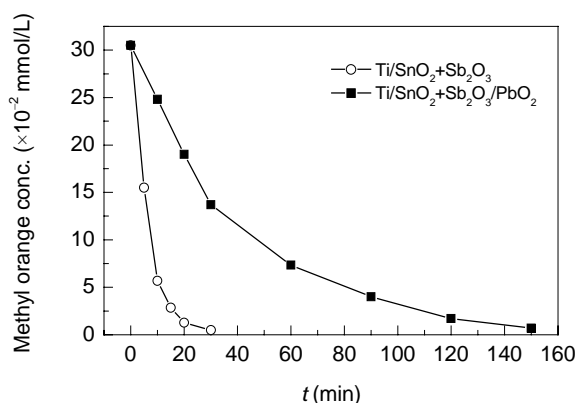


图 1 甲基橙浓度随电解时间的变化

Fig.1 Variation of the concentration of methyl orange with electrolysis time

通过电化学氧化，体系中的甲基橙浓度下降，这只能说明甲基橙被转化了，但甲基橙的降解是一个复杂的过程，从甲基橙到最终降解产物 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，还会产生一系列的中间产物。虽然中间产物很复杂，但电解体系中的有机物总量可以通过 COD 值来衡量，COD 值越小表示水中有机物含量越少，COD 值下降得越快，说明有机物的降解速率越快。

图 2 是以 2 种不同电极为阳极时，溶液的 COD 值随电解时间的变化。由图可见，2 种电极的 COD 值均随电解时间的增长而下降，且 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的 COD 下降速率明显高于 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极。另外，通过比较图 1 和 2 还可以看出，甲基橙的转化速率比 COD 的去除速率快得多，以 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极为阳极时，反应 30 min，甲基橙的转化率已经达到 98.4%(图 1)，但图 2 中相同反应时间下，COD 值仍较高，COD 的去除率只有 46.6%，当反应时间为 150 min 时，COD 的去除率才达到 93.1%(图 2)，说明甲基橙比较容易通过电化学氧化而降解为中间产物，但中间产物完全氧化为 CO<sub>2</sub>

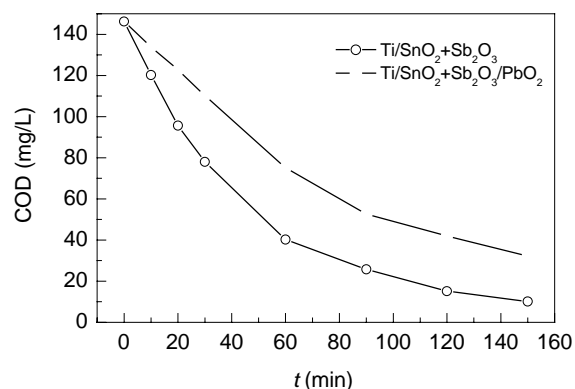


图 2 COD 随电解时间的变化

Fig.2 Variation of chemical oxygen demand (COD) with electrolysis time

和 H<sub>2</sub>O 还需要较长的时间。

### 3.2 不同阳极上甲基橙电化学氧化降解的速率常数

有机物的电化学氧化一般有 2 种方式<sup>[19,20]</sup>: (1) 直接氧化, 即有机物吸附在阳极表面, 在电极上直接被氧化降解; (2) 间接氧化, 即水中某种离子或易氧化物质先经阳极反应氧化成具有氧化能力的活性种, 该活性种再将有机物氧化降解。在低浓度下, 有机物的电化学氧化降解主要以第 2 种方式进行<sup>[20]</sup>, 其反应机理为: 溶液中的 H<sub>2</sub>O 在金属氧化物(MO<sub>x</sub>)电极表面生成羟基自由基·OH: MO<sub>x</sub>+H<sub>2</sub>O→MO<sub>x</sub>(·OH)+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>, 羟基自由基与有机物 R 反应: R+MO<sub>x</sub>(·OH)→CO<sub>2</sub>+MO<sub>x</sub>+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>。

含氮染料氧化后的降解产物通常是二氧化碳、氮气和硫酸钠, 其他还可能形成芳香酯、苯酚、脂类羧酸、脂肪烃、芳胺等<sup>[21]</sup>。形成的中间产物会进一步与羟基自由基反应而被继续氧化降解。

有机物氧化降解的反应动力学可表示为

$$-d[R]/dt=k[R][\cdot OH]$$

由于羟基自由基·OH 有很高的活性, 与有机物反应的速率很快, 可用稳态处理, 即自由基浓度[·OH]可视为常数合并到速率常数 *k'* 中, 因此, 有机物的氧化降解速率可表示为 -d[R]/dt=*k*[R]。由此可见, 低浓度下, 有机机电化学氧化降解呈一级反应动力学规律。

图 3 是 ln(*c/c*<sub>0</sub>) 与电解时间 *t* 的关系曲线(*c*<sub>0</sub> 和 *c* 分别为甲基橙溶液的初始浓度和 *t* 时刻浓度)。由图可以看出, 2 种电极的 ln(*c/c*<sub>0</sub>) 与 *t* 呈现良好的线性关系, 表明甲基橙在 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极上的电化学氧化降解符合一级反应动力学规律。ln(*c/c*<sub>0</sub>)-*t* 曲线的斜率即为甲基橙降解的表观速率常数 *k*。2 种电极电化学氧化甲基橙溶液的表现速率常数列于表 1。

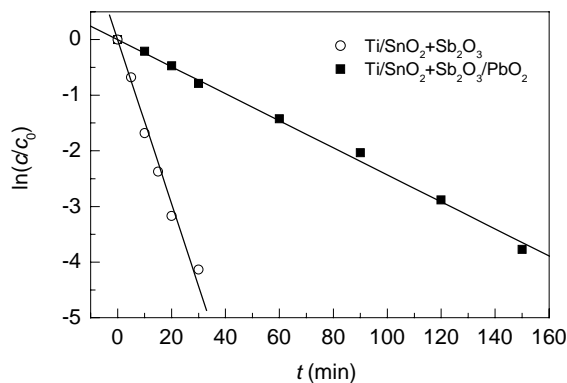


图 3 ln(*c/c*<sub>0</sub>) 与 *t* 的关系  
Fig.3 The curves of ln(*c/c*<sub>0</sub>) vs. *t*

溶液中甲基橙浓度的下降只反映了甲基橙的氧化速率, 不能反映溶液中其他有机物的氧化降解情况。由

于 COD 值可以反映体系中可被氧化的有机物的总量, 故以 ln(COD/COD<sub>0</sub>) 对电解时间 *t* 作图(COD<sub>0</sub> 和 COD 分别为甲基橙溶液的初始 COD 值和 *t* 时刻的 COD 值), 其结果见图 4。ln(COD/COD<sub>0</sub>) 与 *t* 同样也呈现良好的线性关系, 拟合得到的 COD 下降速率常数 *k*<sub>COD</sub> 也列于表 1 中。由表可以看出, 以 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为阳极时, 甲基橙的氧化速率常数比 COD 去除速率常数大了将近 7 倍, 说明甲基橙降解的速率快, 而中间产物的降解相对较慢。实验中也发现, 甲基橙溶液的颜色消退较快, 但相应电解时间下的 COD 值下降却比较慢。

表 1 不同阳极上电化学氧化降解甲基橙的表现速率常数  
Table 1 Apparent rate constant for the degradation of methyl orange on different anodes

Anode	Ti/SnO <sub>2</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti/SnO <sub>2</sub> +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO <sub>2</sub>
<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0.148	0.0243
<i>k</i> <sub>COD</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.0187	0.0104

Note: *k* is the apparent rate constant for removal of methyl orange, and *k*<sub>COD</sub> the apparent rate constant for removal of COD.

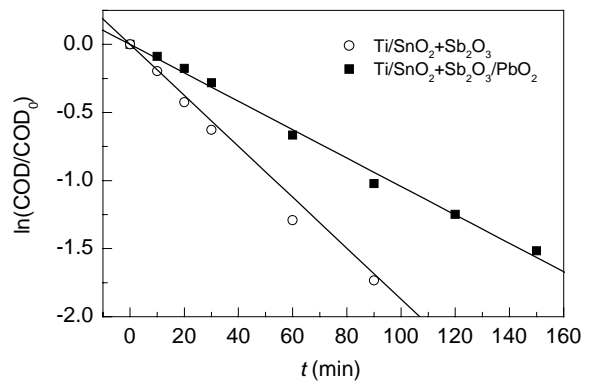


图 4 ln(COD/COD<sub>0</sub>) 与 *t* 的关系  
Fig.4 The curves of ln(COD/COD<sub>0</sub>) vs. *t*

### 3.3 甲基橙电化学氧化降解过程的电流效率

电流效率是衡量有机物降解过程经济性的一个重要指标。甲基橙溶液电化学氧化降解过程中, 主要的副反应是析氧反应, 反应体系中有有机物的浓度越低, 析氧反应的速率相对越高, 电流效率越低。图 5 是 2 种电极上甲基橙降解的瞬时电流效率(ICE)随电解时间的变化。由图可以看出, 随着电解时间的增长, 过程的电流效率降低。这是由于随着电解时间的延长, 溶液中有机物含量逐渐减小, 在恒电流电解时, 析氧反应所占的比例增大, 因此, 电流效率下降。比较 2 种电极的电流效率可以看出, Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的电流效率明显高于 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极, Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的初始瞬时电流效率为 46.3%, 而 Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极的初始瞬时电流效率只有 20%左右。

由于电解后期电流效率明显下降, 若用化学氧化的方法将有机物完全氧化降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 是很不经

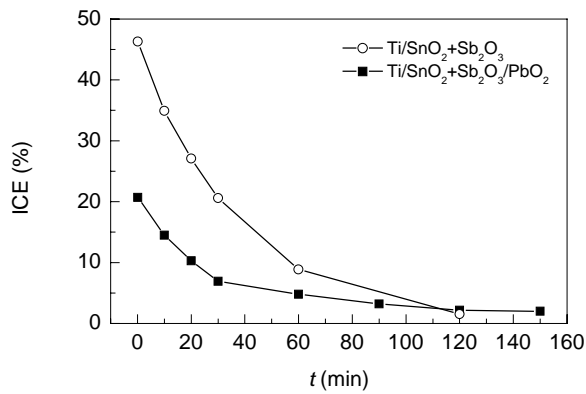


图5 不同阳极电解的瞬时电流效率随时间的变化  
Fig.5 Variation of instantaneous current efficiency (ICE) with time obtained with different anodes

济的。由实验结果可知,甲基橙能快速被氧化降解,因此可先通过电化学氧化将甲基橙降解为易生物降解的有机物分子,提高染料废水的生物降解性后,再进行生物处理。亦即将电化学氧化与生物法相结合,可达到既提高有机染料废水的处理效果又提高经济性的目的。

### 3.4 电极的电化学性质

以  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极为参比电极,铂电极为辅助电极,分别以  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极为工作电极,在  $25^\circ\text{C}$  及  $1\text{ mV/s}$  扫描速率下测定甲基橙溶液的伏安曲线,结果如图 6 所示。由图可以看出,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  两种电极的析氧电位分别为 1.3 和 1.0 V(相对于  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极)。由于有机物电化学氧化的主要竞争反应是阳极的析氧反应,因此电极具有较高的析氧电位能提高有机物被氧化的几率,从而提高有机物的氧化速率和电流效率。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的析氧电位较高,因此能有效减少析氧副反应,故其电化学氧化有机物的速率快、电流效率高。

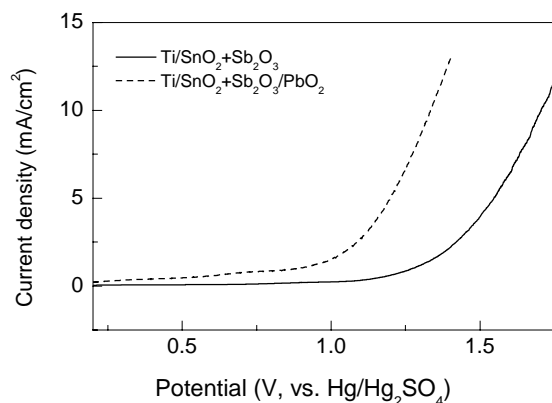


图6 不同阳极的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves in methyl orange solution for different anodes

$\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极析氧电位相对较低,有机物被氧化的速度较慢,导致过程的电流效率较低。

## 4 结论

$\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  两种金属氧化物阳极都能有效氧化降解甲基橙,电化学氧化过程符合一级反应动力学规律。在  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极上,甲基橙氧化降解的速率和电流效率均高于  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极。以  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  为阳极电解 30 min 后,甲基橙的转化率达 98.4%,而以  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  为阳极时,相同电解时间下,甲基橙的转化率仅为 55.0%。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的电流效率也明显高于  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  电极的反应速率大、电流效率高主要源于其较高的析氧电位。

### 参考文献:

- [1] 丁忠浩. 有机废水处理技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 317-319.
- [2] Ledakowicz S, Solecka M, Zylla R. Biodegradation, Decolourisation and Detoxification of Textile Wastewater Enhanced by Advanced Oxidation Processes [J]. *J. Biotechnol.*, 2001, 89(2/3): 175-184.
- [3] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 生物降解常见染料的研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(3): 39-43.
- [4] 徐文东, 文湘华. 微生物在含染料废水处理中的应用 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2000, 1(2): 9-16.
- [5] 范洪波, 孙晓娟, 吴卫忠, 等. 难降解染料废水处理方法的研究进展 [J]. *江苏石油化工学院学报*, 2002, 14(1): 61-64.
- [6] Guettaï N, Ait Amar H. Photocatalytic Oxidation of Methyl Orange in Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension: Part II. Kinetics Study [J]. *Desalination*, 2005, 185(1/3): 439-448.
- [7] Wang J, Guo B D, Zhang X D, et al. Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of  $\text{TiO}_2$  Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase [J]. *Ultrason. Sonochem.*, 2005, 12(5): 331-337.
- [8] Zainal Z, Lee C Y, Hussein M Z, et al. Electrochemical-assisted Photodegradation of Dye on  $\text{TiO}_2$  Thin Films: Investigation on the Effect of Operational Parameters [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2005, 118(1/3): 197-203.
- [9] Sanroman M A, Pazos M, Ricart M T, et al. Electrochemical Decolourisation of Structurally Different Dyes [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(3): 233-239.
- [10] Fernandes A, Morao A, Magrinho M, et al. Electrochemical Degradation of C.I. Acid Orange 7 [J]. *Dyes and Pigment*, 2004, 61(3): 287-296.
- [11] Feng C P, Sugiura N, Shimada S, et al. Development of a High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2003, 103(1/2): 65-78.
- [12] Goncalves M, Joyce A, Alves M, et al. Anodic Oxidation of Oleate for Wastewater Treatment [J]. *Desalination*, 2005, 185(1/3): 351-355.
- [13] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al. On the Performance of  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  and  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  Anodes in Electrochemical Degradation of 2-Chlorophenol for Wastewater Treatment [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29(2): 147-151.

- [14] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-oxide Electrodes in Aqueous Solution [J]. *Water Res.*, 2003, 37(10): 2399–2407.
- [15] 林海波, 刘小波, 孙智权, 等. Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/Ru–Ti–Sn 氧化物涂层电极上苯酚的电化学氧化和降解 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(9): 1709–1711.
- [16] 吴星五, 赵国华, 高廷耀. 电化学法水处理新技术 — 降解有机废水 [J]. *环境科学学报*, 2000, 20(增刊): 80–84.
- [17] Wang Y Q, Tong H Y, Xu W L. Effects of Precursors Preparing for Intermediate Layer on the Performance of Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> Anode [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(3): 238–242.
- [18] Comninellis Ch, Pulgarin C. Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21(8): 703–708.
- [19] Comninellis Ch. Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutions for Waster Water Treatment [J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39(11/12): 1857–1862.
- [20] 宋卫锋, 吴斌, 倪亚明. 形稳阳极电解处理有机废水机理及动力学的研究 [J]. *上海环境科学*, 2001, 20(2): 78–81.
- [21] 冯玉杰, 李晓岩, 尤红, 等. 电化学技术在环境工程中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 148.

## Degradation of Methyl Orange by Electrochemical Oxidation with Different Oxide Anodes

WANG Shu-yong, LI Gang

(College of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, Shanxi 030021, China)

**Abstract:** The electrochemical oxidation of methyl orange was carried out using Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> electrodes as anodes, respectively. The degradation rate, instantaneous current efficiency (ICE) and chemical oxygen demand (COD) were determined for the different electrodes. It is found that the reaction rate of the electrochemical oxidation of methyl orange on the different anodes follows the first-order reaction kinetics, and the apparent rate constants at 25 °C are 0.147 and 2.43×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> for Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anodes, respectively. When the degradation has lasted for 30 min with the Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode, the concentration of methyl orange decreases from 0.305 mmol/L to 4.89×10<sup>-3</sup> mmol/L and the conversion rate of methyl orange is 98.4%, while decreases only to 0.14 mmol/L with the Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anode at same conditions and the conversion is 55.0%. ICE for the Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode is more than that for the Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anode. The Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode with a higher oxygen evolution potential presents high reaction rate and current efficiency for the elimination of methyl orange.

**Key words:** oxide anode; electrochemical oxidation; methyl orange