

溶胶凝胶法制备 Sb 掺杂 Ti/SnO₂ 电极及其电催化性能

陈野, 许维超, 温青, 段体岗

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘要] 采用溶胶凝胶法制备了 Sb 掺杂 Ti/SnO₂ 电极, 通过 XRD, SEM, EDS 及电化学测试、氧化物总量测试、加速寿命测试等技术手段, 研究了 Sb 的掺杂对电极结构、形貌、电催化性能、使用寿命的影响。结果表明: Sb 的掺入能有效改善电极的表面晶体结构和形貌, 降低电极的苯酚氧化电位和液界电阻, 提高电极的电催化效率; 当制备的溶胶中锡锑比为 9:1 时, 制得的电极表面形貌平整、致密, 稳定性和电催化效果最好。

[关键词] 溶胶凝胶法; Ti/SnO₂ 电极; Sb 掺杂; 电催化性能

[中图分类号] TQ050.4; O646

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0014-04

Preparation and Electrocatalytic Performances of Sb-doped Ti/SnO₂ Electrode by Sol-gel Method

CHEN Ye, XU Wei-chao, WEN Qing, DUAN Ti-gang

(Material Science and Chemical Engineering College, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

[Abstract] Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes were prepared using sol-gel method. The impacts of doping Sb on the properties of the Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes, which mainly included structure, morphology, electro-catalytic performance and service life, were investigated with some characterizing methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), electrochemical methods, total residual oxide detection (TRO), accelerated life test and so on. It was found that Sb doping level could improve effectively the surface crystal structure and morphology of Ti/SnO₂ electrodes, lower the oxidizing potential for phenol and liquid junction resistance of electrodes, and aggrandize electro-catalytic efficiency. When the optimizing doping level is Sn/Sb molar ratio of 9:1 in the sol, the prepared electrodes possess the smoothest and most compact surface morphology, the best stability and the optimal electro-catalytic activity.

[Key words] sol-gel; Ti/SnO₂ electrode; Sb doping; electro-catalytic performance

20 世纪 60 年代, Beer 等成功研制了钛基涂层电极。近年来, 钛基电极已经发展成为金属氧化物电极的主要形式, 被称为形稳性阳极 (dimensionally stable anode, 简称 DSA)^[1]。DSA 电极具有较高的析氧电位, 对有毒、难降解的有机污染物具有良好的电催化作用, 主要被应用于电解有机废水中, 其反应过程无二次污染、反应条件温和、可控制性强等优点日益引起人们的广泛关注。围绕 DSA 电极, 人们进行了许多研究, 包括制备工艺、催化氧化机理等^[2-11]。目前常用的制备方法有喷雾热解法、涂层热解法、电沉积法、溶胶凝胶法^[12-14]。采用喷雾热解法时, 母液喷制较均匀, 所制备的电极平整性、致密度较好; 但是制作过程繁琐, 使用的器械复杂, 涂液浪费较多。涂层热解法工艺简单, 易批量制备工业所需的大电极, 但是在制备过程中要经过不断升温、冷却, 电极表面容易发生龟裂而裸露

基底, 导致电极失活^[15]。电沉积法制备的电极比较致密, 但是温度和添加剂等条件很难控制, 并且镀层与钛基体的结合力不牢^[16-18]。传统溶胶凝胶法制备溶胶的过程较复杂, 需要先制备锡、锑的沉淀, 然后过滤、洗涤, 最后在一定条件下回溶, 制得溶胶。与传统溶胶凝胶法相比, 文中采用的溶胶凝胶制备方法, 其溶胶制备比较简单、快捷, 只需将配制的锡、锑的乙醇溶液在一定条件下沸腾回流一段时间, 即可制得溶胶, 并且可在一定程度上解决电极催化活性低和寿命较短的问题。

1 实验

1.1 电极的制备

钛板 (厚 0.5 mm) 用砂纸反复打磨光亮后, 剪切成规格为 85 mm×10 mm 的钛板, 用 10% (文中涉及

[收稿日期] 2012-05-31; **[修回日期]** 2012-06-15

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (51179033); 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目 (2009RFXXG204)

[作者简介] 陈野 (1975-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士, 教授, 主要研究方向为表面技术、电化学。

溶质含量的百分数均为质量分数)的 NaOH 溶液在 90 °C 的水浴锅中碱洗 1 h,然后用 5% 的 HF 刻蚀,最后置于 4% 的草酸中备用。称取一定量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 ,分别溶于 100 mL 和 50 mL 无水乙醇中,先沸腾冷凝回流 2 h,然后再混合沸腾冷凝回流 2 h,最后在 40 °C 恒温水浴锅中陈化,即得到含锡、锑的淡黄色溶胶。通过控制 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 称取的量,分别制得锡锑比为 19 : 1,9 : 1,6 : 1 的溶胶。为作对比,直接沸腾冷凝回流 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的无水乙醇溶液 4 h,制得不掺 Sb 的溶胶。

用提拉机进行提拉涂膜,涂 4 层后,在 100 °C 的鼓风干燥箱中干燥 10 min,然后在 350 °C 电炉中煅烧 30 min。反复涂膜、煅烧 10 次,最后一次在 600 °C 煅烧 2 h,即制得不掺 Sb 和 Sb 掺杂的 Ti/SnO₂ 电极。肉眼观察,四种电极表面的涂层都比较光滑、平整、致密,无脱落现象,结合力较好。

1.2 表征及测试

1) 电极活性层的表征。采用 JSM-6480 型扫描电子显微镜(日本电子公司)对电极活性层的表面形貌和结构组成进行分析,加速电压为 20 kV。XRD 测试在 D/Max2500 型 X 射线衍射仪(日本岛津)上完成,测试参数如下:Cu 靶 K 线,管电压 40 kV,管电流 150 mA,2 θ 范围为 20°~80°。

2) 电化学性能测试。采用三电极体系,以制备的电极作为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,在 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中,利用 CHI760C 型电化学工作站测定电极的循环伏安曲线和电化学阻抗谱。

3) TRO(氧化物总量)测试。将电极置于 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中,在 1.5 V 条件下电解 30 min,利用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法^[19]测定电极电解产生的 TRO。

4) 加速寿命测试。参考文献[20],将电极置于 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中,利用 CHI760C 型电化学工作站,在电流密度为 0.1 A/cm² 的条件下测定加速寿命。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1 为四种电极的 XRD 图谱,A 峰(2 θ =26.4°)是 SnO₂(110)面的衍射峰,B 峰(2 θ =33.9°)是 SnO₂(101)面的衍射峰,C 峰(2 θ =38.1°)是 SnO₂(200)面和 Sb₂O₅(111)面的衍射峰,D 峰(2 θ =40.1°)是 Sb₂O₅(202)面的衍射峰,E 峰(2 θ =52°)是 SnO₂(211)面的

衍射峰,F 峰(2 θ =70.2°)是 Sb₂O₅(404)面的衍射峰。随着 Sb 掺入量的增加,峰 A,B 和 E 的峰强逐渐减弱,且半峰宽逐渐增大,由谢乐公式 $D = K\lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$ (D 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长, β 为半峰宽, θ 为衍射角)可知,在 λ 和 θ 不变的条件下, β 变大,则 D 变小,说明 Sb 的掺入改变了 SnO₂ 晶粒的生成速度和成长速度之比,使得 SnO₂ 晶粒粒径减小,而晶粒越细小意味着电极比表面积越大,即电极表面的活性点越多,有利于提高电极的催化效率。而峰 C,D 和 F 则是随着 Sb 掺入量的增加,峰强变得更强,且当锡锑比为 9 : 1 时,峰强最强。这是因为 Sb₂O₅ 随着 Sb 的掺入,结晶度越来越好,当锡锑比为 9 : 1 时,结晶度最好。

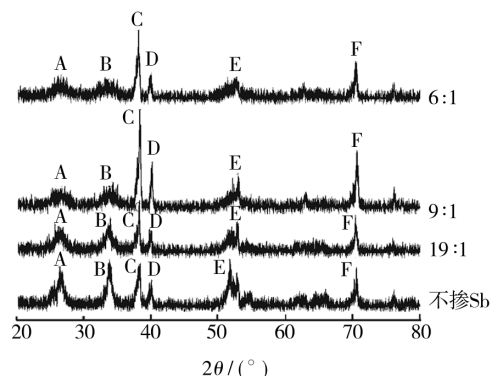


图 1 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO₂ 电极的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Ti/SnO₂ electrodes and Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes

2.2 SEM 形貌及 EDS 图谱分析

几种电极表面活性层的微观形貌如图 2 所示。由图 2a 可看出,未掺 Sb 的电极表面呈现了非常明显的块状“干泥”结构,裂痕较多且很深。随着 Sb 的掺入,

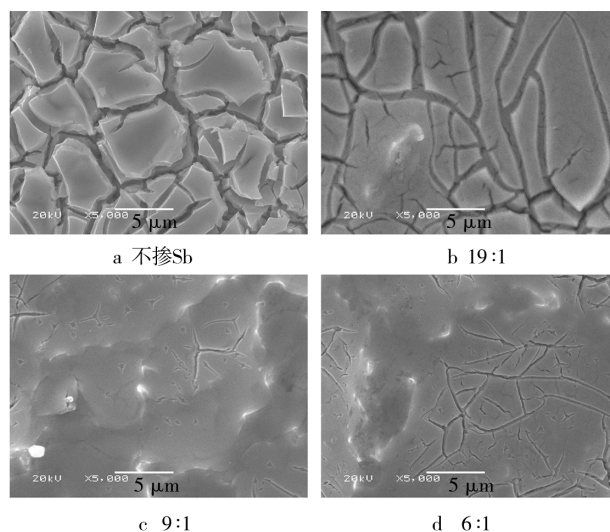


图 2 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO₂ 电极的 SEM 图
Fig. 2 SEM photographs of Ti/SnO₂ electrodes and Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes

电极表面裂痕逐渐减少,变得比较平整、致密,如图 2b 和 c 所示。而比较图 2c 和 d 可以发现,随着 Sb 含量的逐渐增大,裂痕又逐渐增多。当锡锑比为 9 : 1 时,电极表面最为平整、致密。这说明适量掺杂 Sb 能有效改善电极涂层的形貌,阻止氧向基体扩散,减少 TiO₂ 绝缘层的形成。

对溶胶锡锑比为 9 : 1 的电极进行 EDS 分析,结果见图 3,分析数据见表 1。可以看出,电极表面的主要成分是 Sn,Sb 和 O,这充分说明了电极表面的活性物质是锡和锑的氧化物。至于还存在少量的钛,可能是因为电极涂层比较薄,被 X 射线穿透的缘故。

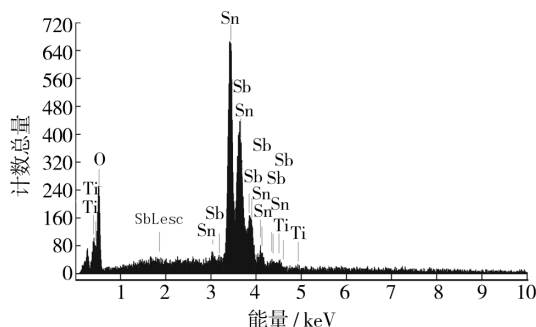


图 3 锡锑比为 9 : 1 的 Ti/SnO₂ 电极的 EDS 分析图

Fig. 3 EDS of Ti/SnO₂ electrodes with Sn/Sb ratio of 9 : 1

表 1 EDS 分析数据
Tab.1 EDS analysis data

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O K	24.79	70.67
Ti K	1.25	1.19
Sn L	44.32	17.03
Sb L	29.64	11.11

制备电极的溶胶中锡锑比为 9 : 1,而电极表面的锡锑比为 1.5 : 1,可见电极表面 Sb 的相对含量远大于溶胶中 Sb 的相对含量,可能是因为 Sb₂O₃ 更倾向于在薄膜表面出现。在电极表面的活性层中,很大一部分 Sb 集中在了电极的表面。

2.3 线性伏安曲线分析

图 4 是以 Na₂SO₄ 作为支持电解质,四种 Sn/Sb 电极在 1000 mg/L 苯酚溶液中的线性伏安曲线。从图 4 可以看出,各电极均在 1.2~1.5 V 之间出现了一个氧化峰,该氧化峰就是苯酚的氧化峰^[21]。电极降解苯酚的氧化电位越低,表示反应越容易发生;氧化峰的峰值电流越大,表示电极的电催化效果越好。

图 4 上曲线 a,b,c,d 对应的苯酚氧化峰电位分别为 1.49,1.46,1.29,1.25 V,可见随着 Sb 掺入量的增加,苯酚氧化峰电位逐渐减小。对应的苯酚氧化峰峰值电流密度分别为 2.33,4.57,4.67,3.3 mA/cm²,可见随着 Sb 掺入量的增加,峰值电流密度先增大,后减

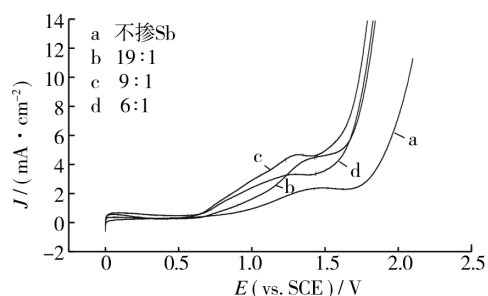


图 4 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO₂ 电极的线性伏安扫描曲线

Fig. 4 Linear sweep voltammetry curve of Ti/SnO₂ electrodes and Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes

小。溶胶锡锑比为 9 : 1 的电极的峰值电流密度最大,说明其电催化效果最好,而且该电极的苯酚氧化电位仅为 1.29 V,反应易发生。通过分析,认为溶胶中的最佳锡锑比为 9 : 1。

2.4 电化学阻抗谱分析

在 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液中,于 1.9 V 操作电位下测得四种电极的电化学阻抗图谱,见图 5。高频区半圆容抗弧的直径表示电极表面和溶液之间的液界电阻 R_{ct} ,可以看出, R_{ct} 随着 Sb 掺入量的增加,先急剧减小,后又逐渐增大。这是由于 Sb 掺杂使得禁带宽度减小,导电性增强,Sb⁵⁺ 取代 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺ 进入 SnO₂ 晶格,形成取代型半导体,且在导带底形成施主能级,较掺杂前,电子更易激发到导带,从而使电极导电性增强^[22]。但 Sb 过多时,增加了 SnO₂ 晶格的混乱程度,甚至使晶格破坏,反而使 SnO₂ 的导电能力迅速降低。当锡锑比为 9 : 1 时,电极的 R_{ct} 最小,因此其催化性能最好。

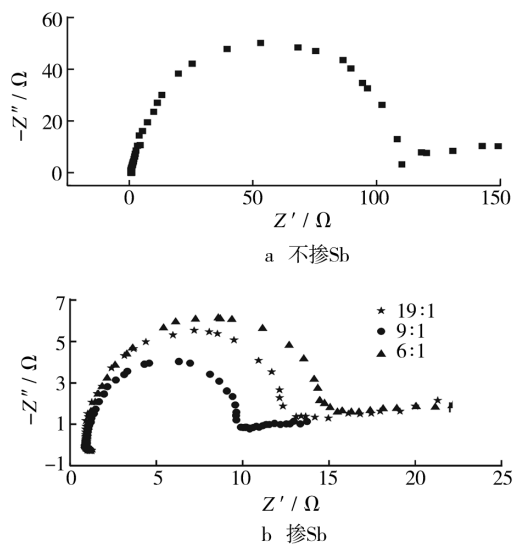


图 5 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO₂ 电极的阻抗谱

Fig. 5 EIS Nyquist plots of Ti/SnO₂ electrodes and Sb-doped Ti/SnO₂ electrodes

2.5 TRO 分析

文中的 TRO 是指电极电解溶液产生的氧化物总量。这里产生的氧化物主要是指,通过水分解过程中氧原子的转移,在电极表面生成的物理吸附态的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的电负性和亲电性,无论是初始有机物,还是中间产物,都能进行无选择性的氧化,因此当有机物存在于电极表面附近时, $\cdot\text{OH}$ 可与有机物发生反应,将有机物彻底氧化为 CO_2 和 H_2O 。所以通过测定电解产生的 TRO,可以间接反映电极的电催化活性。图 6 给出了四种 Ti/SnO_2 电极的 TRO 测定结果。

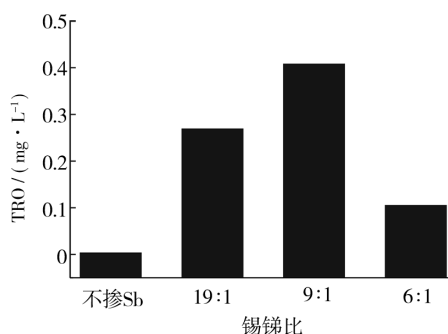


图 6 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO_2 电极的 TRO 测定结果

Fig. 6 TRO results of Ti/SnO_2 electrodes and Sb-doped Ti/SnO_2 electrodes

由图 6 可知,溶胶中锡锑比为 9:1 时,所得电极测得的 TRO 值最高,说明该电极对有机物的氧化能力最强,即电极的电催化活性最高。

2.6 加速寿命分析

图 7 为四种 Ti/SnO_2 电极的加速寿命曲线。从图 7 中可以看出,当锡锑比为 9:1 时,电极的寿命最长,说明适量掺杂 Sb 可以延长电极的寿命。结合图 2 中的 SEM 照片发现,电极的寿命与其表面形貌有很大关系:电极表面越平整、致密,电极的稳定性越好;电极表面龟裂程度越大,裂痕越多,则电极的稳定性越差。由此认为,可能是由于水进入电极裂痕内部发生

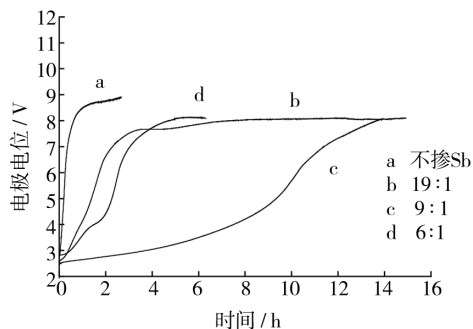


图 7 不掺 Sb 和掺 Sb Ti/SnO_2 电极的加速寿命曲线

Fig. 7 Accelerated life curves of Ti/SnO_2 electrodes and Sb-doped Ti/SnO_2 electrodes

析氧反应,反应产生的氧气不断冲击裂痕,使裂痕进一步加深,最后在钛基体表面生成了不导电的 TiO_2 膜使电极钝化,从而导致电极失活。

3 结论

1) 适量地掺入 Sb 能有效改善电极的表面形貌,阻止氧向基体扩散,延长电极的寿命。

2) Sb 的掺入降低了电极的苯酚氧化电位,使电极反应更容易发生。

3) 掺入一定量的 Sb 可以降低电极的液界电阻 R_{ct} ,减少电流的损耗,从而提高电流利用率。

[参 考 文 献]

- [1] 崔玉虹,冯玉杰,刘峻峰. Sb 掺杂钛基 SnO_2 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.
- [2] GOTSIS M, KALOGERAKIS N, PSILLAKIS E. Electrochemical Oxidation of Olive Oil Mill Wastewaters[J]. Water Research,2005,39:4177—4187.
- [3] 范亚卓,鞠鹤,蔡天晓,等. 多孔钛基贱金属阳极的制备[J]. 表面技术,2009,38(3):13—14.
- [4] 崔玉虹. 钛基 SnO_2 电极电催化性能及机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2005:27—28.
- [5] 孙凤梅,曾明敏. 新型二氧化铅电极的制备及其性能研究[J]. 表面技术,2010,39(5):30—31.
- [6] YI H, HOU S H. Preparation and Characterization of Sb-doped SnO_2 Thin Films from Colloidal Precursors[J]. Materials Chemistry and Physics,2004,86:21—25.
- [7] 刘俊峰,冯玉杰,吕江维,等. 含 Mn 中间层提高钛基 SnO_2 电催化电极的稳定性[J]. 材料研究学报,2008,22(6):593—598.
- [8] 孙智权,陆海彦,任秀彬,等. 刷涂热分解法制备 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 阳极及其性能[J]. 物理化学学报,2009,25(7):1385—1390.
- [9] 史艳华,孟惠民,孙冬柏,等. $\text{SbO}_x + \text{SnO}_2$ 中间层对 Ti/MnO_2 电极性能的影响[J]. 物理化学学报,2007,23(10):1553—1559.
- [10] 张招贤,赵国鹏,胡耀红. 应用电化学[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:146—335.
- [11] 王均涛,韩严,许立坤,等. Ru-Ir-Ti 氧化物阳极正反电流电解失效机理研究[J]. 电化学,2005,11(4):407—411.
- [12] 王清泉,刘贵昌,景时. 稀土 Ce 对涂层阳极电催化性能的影响[J]. 材料保护,2005,38(12):1—3.
- [13] 丁海洋. 稀土掺杂钛基 SnO_2 电极降解苯酚的电极过程研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007:1—3.

(下转第 69 页)

综上所述,有、无结合底层的对比试样涂层,前者断裂时比后者产生了更多的滑移带,消耗了更多的能量,因此结合强度更高。随着扩散处理温度的升高,结合底层与基体之间以及与工作层之间的元素扩散加剧,底层与基体间断面呈现出多种复杂的断口,说明涂层的结合强度提高。

4 结论

1) 随着扩散处理温度升高,涂层/基体结合强度和涂层内聚强度增加。处理温度在 450 °C 以下时,涂层结合强度的变化较小;处理温度达 650 °C 时,结合强度出现突变递增;处理温度达 930 °C 时,结合强度达到最大值。扩散时间延长,涂层/基体结合强度和内聚强度均有所增加。

2) 涂层的断口形貌上可见未熔颗粒、暗色区域和白亮区域。随着扩散温度的提高,未熔颗粒数量减少,白亮区域内部析出大量第二相细小颗粒;延长扩散时间,颗粒数量和尺寸均有所增加。这些细小颗粒物的存在对涂层的结合强度有利。

3) 对含结合底层的涂层而言,随着扩散处理温度的升高,底层与基体间的结合强度增加,在 650 °C 的增加幅度较大;处理温度超过 750 °C 时,涂层与基体断裂部位为涂层内部;处理温度达到 930 °C 时,结合强度进一步增大。

4) 与无底层的涂层相比,有 NiCrAl 结合底层的涂层断口白亮区域面积增大,且在断面处有很多的“台

阶状”或“尖针状”解理断口,这些特征都说明此种涂层的结合强度较高。

[参 考 文 献]

- [1] 张永康,孔德军,冯爱新,等. 涂层界面结合强度检测研究(Ⅱ) 涂层结合界面应力检测系统[J]. 物理学报, 2006(5): 6008—6011.
- [2] 吴玉萍,林萍华,曹明,等. Ni60+ TiC 等离子熔覆层的汽蚀特征[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(5): 128—133.
- [3] 徐维普,徐滨士,张伟. 高速电弧喷涂涂层的结合强度与结合方式研究[J]. 焊接切割, 2007, 36(7): 62—64.
- [4] 马崇. 弯曲载荷下涂层断裂行为[J]. 焊接, 2008(4): 34—38.
- [5] 李志君,吴玉萍. 等离子熔覆超厚金属-陶瓷梯度涂层的工艺与组织[J]. 机械工程材料, 2007, 31(11): 52—54.
- [6] 王学伦,卫英慧,王巍,等. 二相粒子钉扎晶界的行为研究[J]. 太原理工大学学报, 2009, 39(1): 1—5.
- [7] 吴玉萍,林萍华,王泽华,等. HVOF 喷涂 Fe₂Cr 基涂层中非晶与纳米晶形成的研究[J]. 材料热处理学报, 2006(4): 15—21.
- [8] 胡庚祥,蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005.
- [9] 孙茂才. 金属力学性能[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- [10] 杨昊,方达经,张业明,等. 钛基表面电沉积钎的工艺研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(4): 10—13.
- [11] GB/T 11898—89, 水质、游离氯和总氯的测定[S].
- [12] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 370—374.
- [13] 冯玉杰,丁海洋,张文军. CV 和 Tafel 曲线对稀土掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极电催化性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(2): 278—280.
- [14] 孟惠民. 贵金属氧化物电极电解处理有机废水[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 405—409.
- [15] 王科,韩严,王均涛,等. 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. 电化学, 2006, 12(1): 74—79.
- [16] CHOU S L, CHENG F Y, CHEN J. Electrodeposition Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured γ -MnO₂ Films[J]. Power Source, 2006(162): 727—734.
- [17] LEE Jaeyoung, VARELA Hamilton, UHM Sunghyun. Electrodeposition of PbO₂ onto Au and Ti Substrates[J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2: 646.
- [18] 梁镇海,丁永波,樊彩梅,等. Sn_{1-x}Sb_xO₂ 固溶体电极的形成能与电子结构[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 240—244.