锡锑中间层的铕掺杂量对 Ti/PbO_2 电极性能的影响

朱福良，李海宝，赵景新，赵薪
（兰州理工大学 材料科学与工程学院，兰州 730050）

[摘 要] 采用涂层热解法在 Ti 基体表面制备不同掺杂量的铕掺杂锡锑中间层，并在锡锑中间层的表面电镀上 PbO_2。对所制备的电极作 LSV 曲线，研究了电极的电化学性能；以对硝基苯酚为目标有机物，考察了电极的电催化活性；采用 SEM，XRD 等分析方法表征了电极中间层的形态、元素组成和结构组成，据此分析了电极的性质。结果表明，铕掺杂量对电极的各项性能有较大影响，制备电极时以 $n(Sn):n(Sb):n(Eu)=1:0.1:0.01$ 为佳，该掺杂量下得到的电极析氧电位和电催化能力较高，表面涂层结构和覆盖度较好，电化学寿命达 78.6 h。

[关键词] 铕掺杂；Ti/PbO_2 电极；电催化；电化学寿命
[中图分类号]TQ153.3；O646 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)02-0044-05

Effects of Eu Doping Amount on Intermediate Layer on Properties of Ti/PbO_2 Electrodes of Eu Doped Intermediate Layer of SnO_2-Sb

ZHU Fu-liang, *LI Hai-bao*, *ZHAO Jing-xin*, *ZHAO Xin*
(Materials Science and Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[**Abstract**] Eu doped intermediate layer of SnO_2-Sb with different doping amount were prepared by the thermal decomposition method. The PbO_2 was electroplated on the interme diate layer of SnO_2-Sb. The electrochemical performance of the prepared electrodes was evaluated with linear sweep voltammetry(LSV); The degradation ability of the prepared electrodes was investigated using p-nitrophenol as a model pollutant; The micrograph, the element composition and the structure of the intermediate layer were analyzed by SEM and XRD, thus the properties of the electrodes were investigate. The results show that, the Eu doping amount has more effect on various performance of electrode. The optimal doping amount is $n(Sn):n(Sb):n(Eu)=1:0.1:0.01$. The electrode at this doping amount has higher oxygen evolution potential and electrocatalysis ability, and better coverage and structure of the electrode. The eletrochemical life of the electrodes achives up to 78.6 h.

[**Key words**] Eu doped; Ti/PbO_2 electrodes; eletrocatalytic; electrochemical life

涂层钛阳极(DSA)具有尺寸稳定、耐腐蚀性优异、寿命长等特点，在很多领域获得了广泛应用，如水处理、氯碱工业、有机电合成、电解水制取氧气、氢气新技术等，尤其是在处理工业废水领域，近期已成为研究热点[1]。利用 DSA 表面涂层的催化氧化性能降解含有机物的废水，是目前研究者们普遍关注的问题[2]。稀土元素由于其特殊的 4f 电子层而具备催化性能，为 DSA 催化氧化性能的发展提供了新的方向。

前期实验中，笔者在锡锑电极中引入了铕元素，在最佳热处理温度及最佳掺杂量的条件下，电极对硝基苯的去除率可达到 70.2%，但电化学寿命仍然不理想。针对这一问题，文中制备了不同铕掺杂量下铕掺杂锡锑中间层 Ti/PbO_2 电极，并对电极的电催化降解性能，电化学性能，电极中间层的元素组成、形貌和结构，电极寿命进行了分析。

1 实验

1.1 电极的制备

钛基体采用 2 cm×2.5 cm×3 mm 的金属钛板。钛基体经 360 目和 600 目的砂纸依次打磨后，水洗，然后浸泡在 10% 的 NaOH 溶液中，水浴 100 ℃加热 2 h 除油，再超声水洗，最后放在 30% 的草酸溶液中，于 100 ℃加热 2.5 h。预处理后的钛基体表面呈现灰色麻面。

将 $SnCl_4$，Sb_2O_3 和 Eu_2O_3 按一定比例混合，然后加入一定量的盐酸。将混合液加入至无水乙醇和正丁

[收稿日期]2012-10-16；[修回日期]2012-11-04
[基金项目]甘肃省自然科学基金(3ZS042-B25-029)；兰州理工大学科研发展基金(0851)
[作者简介]朱福良(1975—)，男，新疆霍城人，博士，副教授，主要研究方向为电化学。

醇体积比为 1∶1 的醇溶液中,静置 12 h,制得涂液。用毛刷将涂液均匀地涂刷在预处理后的钛基体上,于 100 ℃干燥箱内烘干,再涂覆一次并烘干后,置于 450 ℃马弗炉中煅烧 20 min。重复上述刷涂、烘烤步骤 15 次,最后一次将马弗炉温度升至 550 ℃煅烧 2 h,获得含有铕氧化物的锡锑中间层。

采用电镀法制备表层。电镀液配方为 0.5 mol/L $Pb(NO_3)_2$+40 mmol/L NaF,用硝酸调节 pH 值至 2.0。将上述刷涂锡锑中间层的电极作为阳极,钛板为阴极,以 100 mA 的稳定电流电沉积一段时间,在阳极表面得到 PbO_2。

1.2　表征及性能测定

1.2.1　电极涂层的表征

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对中间涂层的形貌进行观察,用 D8ADRANCE 型 X 射线衍射仪对中间涂层的晶体结构进行分析[3]。

1.2.2　电极的电化学性能

通过 LK9805 电化学分析仪对不同铕掺杂量的电极(见表 1)进行 LSV 曲线测试。采用三电极体系,工作电极为制备的电极,辅助电极为钛片,参比电极为饱和甘汞电极。测试溶液为对硝基苯酚溶液,用去离子水配制,对硝基苯酚质量浓度为 500 mg/L,用 0.25 mol/L 的 Na_2SO_4 作为支持电解质。测试温度为室温,扫描速率为 20 mV/s。

表 1　电极锡锑中间层的铕掺杂量

Tab. 1 The doping amount of Eu on middle tier of electrode

电极编号	$n(Sn):n(Sb):n(Eu)$	铕掺杂量/%
1#	1∶0.1∶0	0
2#	1∶0.1∶0.005	0.5
3#	1∶0.1∶0.01	1.0
4#	1∶0.1∶0.015	1.5
5#	1∶0.1∶0.02	2.0

注:铕掺杂量以涂液中 Eu 物质的量占 Sn 物质的量的百分比计。

1.2.3　电极的电催化性能

电降解实验以 100 mg/L 的对硝基苯酚为目标有机污染物,溶液的体积为 90 mL,支持电解质为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。同样采用三电极体系[4],阳极为表 1 中的五种 Ti/PbO_2 电极,以钛板为阴极,电流密度稳定在 10 mA/cm^2,扫描采用 LK9805 电化学分析仪,记录槽电压随时间的变化曲线。降解 3 h 后取出样品,进行降解率和化学需氧量(COD)的测定。硝基苯酚的浓度通过直接分光光度法测定,COD 则通过标准重铬酸钾法[5]测定。

1.2.4　电极的寿命

采用与电降解相同的实验装置,用破损法测试电极寿命。测试在室温下进行,阳极为表 1 中的五种电极,阴极为钛板,阴阳极之间距离为 3.0 cm,用 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液作为电解液,将阳极电流密度控制在 100 mA/cm^2。采用 LK9805 电化学工作站进行扫描[6],观察槽电压变化,当槽电压超过 10 V 时,记录整个过程所经历的时间,即为电极的寿命。

2　结果与讨论

2.1　铕掺杂量对电极电化学性能的影响

图 1 是测得的 LSV 曲线,掺铕电极的 LSV 曲线上都出现了不可逆的氧化峰(1.0~1.5 V 附近),笔者称这个氧化峰为对硝基苯酚在该电极上的电催化氧化峰。由图 1 可以得出,铕掺杂量不同的五种电极的氧化峰峰电流大小顺序为:1.0% 掺杂电极>0.5% 掺杂电极>2.0% 掺杂电极>1.5% 掺杂电极>未掺杂电极,1.0% 掺杂电极电催化氧化对硝基苯酚的峰电流最大;氧化峰峰电位顺序为:未掺杂电极>2.0% 掺杂电极>1.5% 掺杂电极>0.5% 掺杂电极>1.0% 掺杂电极。在相同的条件下,电极的峰电位越小或者峰电流越大,则电催化氧化性能就越好。根据前述分析可知,五种电极对对硝基苯酚电催化氧化的能力强弱顺序是:1.0% 掺杂电极>1.5% 掺杂电极>0.5% 掺杂电极>2.0% 掺杂电极>未掺杂电极。可见铕掺杂量为 1.0% 的电极对对硝基苯酚的电催化氧化能力最好。

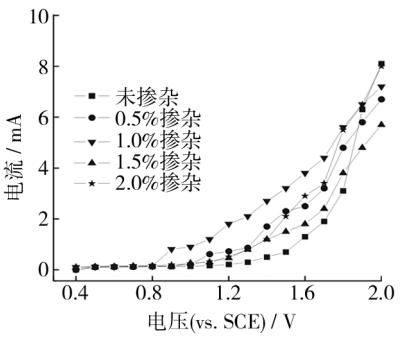


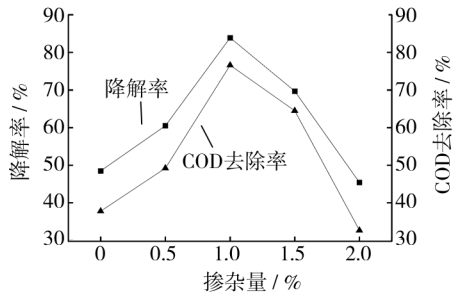
图 1　电极的 LSV 曲线

Fig. 1 LSV curves of electrades

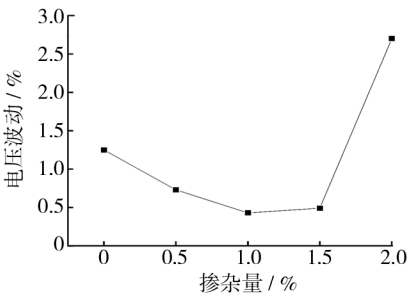
2.2　铕掺杂量对电极电催化性能的影响

电降解实验结果如图 2 所示,可见铕掺杂量不同,则电极对对硝基苯酚的降解效果也不相同。由图 2a 可见,随着掺杂量的增加,电极对对硝基苯酚的降解效率出现先增加、后减小的现象,这种变化在 COD 曲线中也有所体现。当未掺杂铕或铕掺杂量为 2.0% 时,电极的降解效率甚至比无中间层的电极还低,分别为 48.5% 和 45.4%,COD 去除率分别为 37.8% 和32.7%(无中间层电极的降解效率为 49.1%,COD 去除率为 41.2%)。这说明中间层中铕的掺杂量对电极的电催

化能力有较大的影响。1.0% 掺杂电极的降解效率明显高于其它几种掺杂量的电极,达 83.9%,COD 去除率则达到 76.6%,可见电极中间层的适宜铕掺杂量为 1.0%。图 2b 中可以明确看到五种电极电降解过程中的槽电压变化状况。电极是否稳定通过槽电压的波动幅度反映出来,电压变化幅度越小,表明电极越稳定,使用寿命也就随之越长。因此可以得出五种电极的稳定性排序为:1.0% 掺杂电极>1.5% 掺杂电极>0.5% 掺杂电极>未掺杂电极>2.0%。在电降解对硝基苯酚的过程中,随着槽电压的升高,电流效率降低,实验电极的析氧反应变得明显,对对硝基苯酚的降解效率降低。因此对铕掺杂锡锑中间层的 Ti/PbO_2 电极来说,电极稳定性越好,则电催化效率越高,降解效率亦随之提高[7]。



a　对硝基苯酚降解率曲线



b　槽电压波动

图 2　铕掺杂量对电极性能的影响

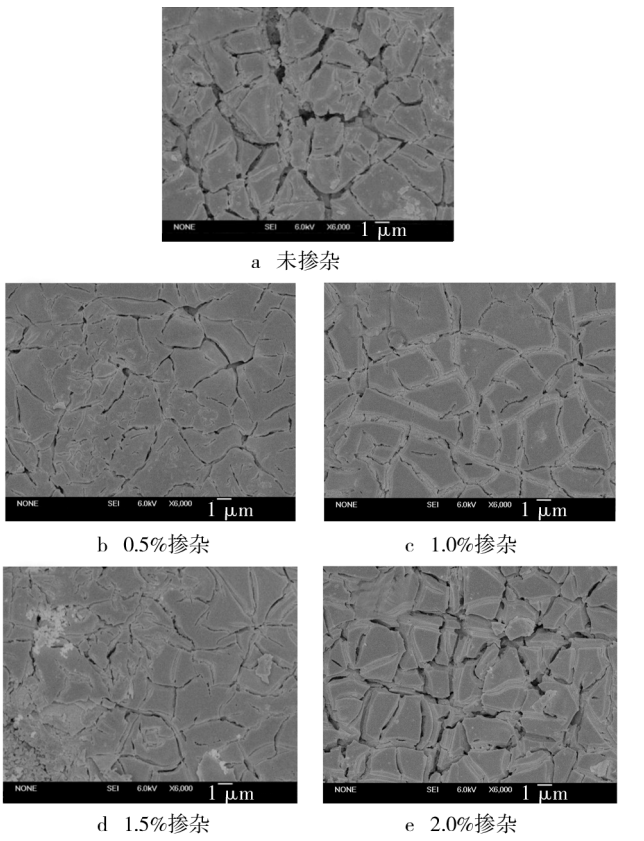
Fig. 2 Effect of Eu doping amounts rate on the electrode performance

2.3　铕掺杂量对电极涂层形貌和结构的影响

2.3.1　中间层形貌分析

一般来说,如果电解过程中新生态氧原子扩散到基体表面形成了 TiO_2 绝缘层,就认为得到的阳极性能不够理想。为了应对这个问题,笔者在基体与活性层之间添加一中间层,使钛基体的钝化过程减慢。截至目前为止,抗氧中间层除贵金属类氧化物外,最常见的就是锡或者锑的氧化物。图 3 为不同铕掺杂量的锡锑中间层表面的微观形貌。

由图 3 可见,中间层表面结构粗糙,晶粒细小,呈网状,这种结构有利于吸附性能的提高,而且增加了表面积,使中间层与表面层的结合更好[8]。从图 3 还可以看出,铕掺杂量为 1.0% 时,中间层表面较为致密,



a　未掺杂　b　0.5%掺杂　c　1.0%掺杂　d　1.5%掺杂　e　2.0%掺杂

图 3　锡锑中间层的表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of middle level of Sn and Sb

且平整地覆盖在电极表面,没有出现明显的粗裂纹;未掺杂铕或铕掺杂量为 0.5% 和 2.0% 时,表面出现了较大的碎块,这会降低中间层与基体及表面层之间的结合力,造成整个涂层脱落。铕掺杂量为 1.5% 的中间层虽然在致密度、平整性等方面与 1.0% 的相似,但是实验中观察到有白色晶体析出,说明表面晶体的结构已经遭到了破坏。由此可以得出,相比之下,铕掺杂量为 1.0% 时的中间层与表面催化活性层的机械楔力最高,有效表面积最大,使电极活性层的脱落速率最慢,电极寿命也就随之最长[9]。

2.3.2　中间层结构分析

图 4 为不同铕掺杂量的锡锑中间层的 X 射线衍射图,四种掺杂了稀土铕的电极中间层中都出现了四方金红石型的 SnO_2。铕掺杂量为 0.5% 时,SnO_2 衍射峰的强度比较弱,表明此时的四方金红石晶型结构不完整;此外,该电极的衍射图中钛基体的衍射峰较强,TiO_2 的特征峰并没有出现,说明钛基体的氧化程度不高。通过对比发现,铕掺杂量为 1.0% 和 1.5% 时的衍射图相类似,图中 SnO_2 衍射峰的强度比另外两种铕掺杂量的电极明显提高,四方金红石的晶型结构发育很完整,有助于电极催化能力的提高[10];此外,这两个衍射图中还出现了强度很弱的 TiO_2 特征峰,而钛基体的特征峰比掺杂量为 0.5% 时要明显,说明这两种电极

的钛基体轻微氧化。根据图 4e 中的 SnO_2 衍射峰强度在几种掺杂电极中最高可知,中间层铕掺杂量为2.0%的电极晶型已经非常完整;此外,TiO_2 特征峰的峰强很大,Ti 的特征峰基本消失,说明钛基体表面已经完全氧化。TiO_2 的生成会对电极的导电性产生严重的影响,使电极的电催化能力减弱。

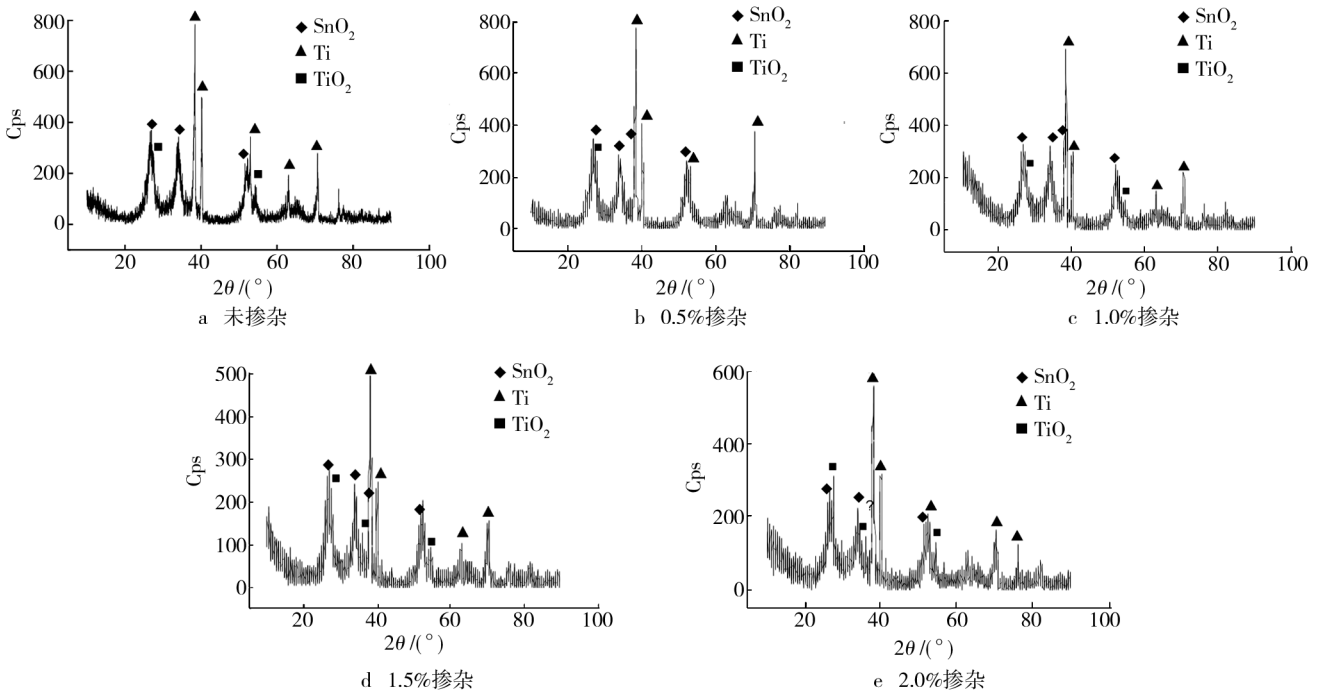


图 4　不同铕掺杂量的锡锑中间层 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Eu doped middle level of Sn and Sb at different amounts

根据谢乐公式 $D=K\lambda/(B\cos\theta)$,其中 K 取 0.89,θ 为衍射角,λ 为 X 射线波长 0.154 056 nm,代入 B,即可算得单个衍射峰所代表的晶面法向的晶粒厚度。取多个衍射峰计算 D,取平均值即得平均尺寸。结合 XRD 分析结果可知,铕掺杂量为 1.0% 和 1.5% 的电极的表面涂层呈现了纳米状态。细小的晶粒增加了电极表面积和催化物质的含量,从而进一步提高了电极的电催化性能[11]。与此同时,随着涂层更加致密,颗粒粒径更加细小,钛基体表面更好地被涂层覆盖,其氧化速度就会减慢,TiO_2 不会在基体表面大面积生成,从而使用寿命得以延长,整体稳定性能得以提高。此外,SnO_2 具有较高的机械强度、优良的耐腐蚀性能和较高的电导率[12],它与钛基体间形成了金属间化合物(钛和锡),作为中间层有效地避免了高阻性二氧化钛氧化膜的生成,加强了基体与活性涂层之间的附着力,有效阻止了活性层腐蚀,防止钛基体的钝化,提高了电极的稳定性。

2.4　铕掺杂量对电极寿命的影响

不同铕掺杂量的电极寿命测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,铕掺杂量对电极寿命的影响较大,相比之下,未掺杂铕和铕掺杂量为 2.0% 的电极的寿命要短很多,这可能是由电极中间层结构的差异引起的。根据前文的分析,未掺杂铕和铕掺杂量为 2.0% 的中间层有大的孔隙,减弱了基体与中间层的结合力[13],从而使附着在中间层上的 PbO_2 随之脱落,在降解过程中,电解液会渗透到基体上,使钛基体氧化,从而降低电极的导电性,加速电极涂层的溶解,因此它们的使用寿命低于另外三种电极。在最佳掺杂量的条件下,电极的电化学寿命可达 78.6 h。

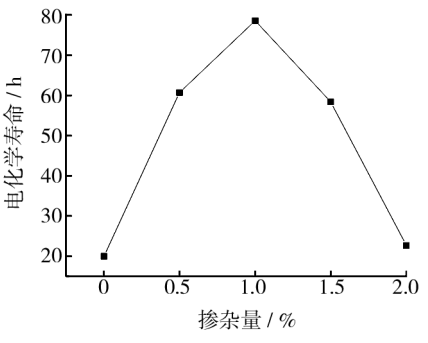


图 5　不同铕掺杂量的电极的寿命

Fig. 5 Electrode life of electrode with different Eu diping amounts

3　结论

1）与前期实验相比,铕掺杂锡锑中间层的 Ti/PbO_2 电极在电化学稳定性和电催化降解效率上虽然没有明显提高,但是在电化学寿命上有了明显提高,在最佳掺杂量的条件下,电极电化学寿命达到 78.6 h。

2）掺杂量对铕掺杂锡锑中间层的 Ti/PbO_2 电极的电化学性能、电催化氧化性能、电极寿命均有较大的影响。实验结果表明，热处理温度为 450 ℃，中间层的铕掺杂量为 1.0% 时，所得电极具有较高的析氧电位，优越的电催化降解性能，较长的使用寿命，综合性能最好。

[参 考 文 献]

[1] LOXANO B C, COMNONELLIS C H, BATISTI A D. Service Life of Ti/SnO_2-Sb_2O_5 Anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(8): 970—974.

[2] 朱福良，黄秀扬，余细波，等. 热处理温度对铕掺杂 Ti/SnO_2-Sb 电极性能的影响[J]. 中国稀土学报，2010，28(6)：709—715.

[3] DUVERNEUIL P, MAURY F, PEBERE N. Chemical Vapor Deposition of SnO_2 Coating on Ti Plates for the Preparation of Elecetrocatalytic Anodes[J]. Surface and Coating Technology, 2002, 151/152(1): 9—13.

[4] 张乃东，李宁，彭永臻. 电镀烧结法制备 Ti/SnO_2-Sb_2O_5 电极的研究[J]. 无机化学学报，2002，18(11)：1173—1176.

[5] 李善评，曹翰林，胡振. 钕改性钛基 SnO_2/Sb 电催化电极的制备及表征[J]. 中国稀土学报，2008，26(3)：291—297.

[6] FENG Y J, LI X Y. Electro-catalytic Oxidation of Phenol on Several Metal-oxide Electrodes in Aqueous Solution[J]. Water Research, 2003, 37(10): 2399—2407.

[7] 郝仕油，黎胜. CeO_2 形态对 CeO_2/Au 电极催化氧化乙醇的影响[J]. 中国稀土学报，2009，27(4)：31—34.

[8] 王敏，王里奥，张东，等. Eu/$FeVO_4$ 新型光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 中国稀土学报，2010，28(1)：27—32.

[9] 冯玉杰，崔玉虹，王建军. Dy 改性 SnO_2/Sb 电催化电极的制备及表征[J]. 无机化学学报，2005，21(6)：836—841.

[10] JEON Hyung-joon, JEON Min-kyu, KANG Misook, et al. Synthesis and Characterization of Antimony-doped Tin Oxide (ATO) with Nanometer-sized Particles and Their Conductivities[J]. Materials Letters, 2005, 59: 1801—1810.

[11] COMMINELLIS C H, VERCESI G P. Characterization of DSA R-type Oxygen Evolving Electrodes: Choice of a Coating [J]. J Appl Elec-trochem, 1991, 21: 335—345.

[12] 胡吉明，孟惠民，张鉴清，等. Ti 基 IrO_2 + Ta_2O_5 阳极在 H_2SO_4 溶液中的电解时效行为[J]. 物理化学学报，2002，18(1)：14—20.

[13] KIM Dae-wook, KIM Deok-soo, KIM Young-gon, et al. Preparation of Hard Agglomerates Free and Weakly Agglomerated Antimony Doped Tin Oxide (ATO) Nanoparticles by Coprecipitation Reaction in Methanol Reaction Medium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97: 452—457.

2013 海峡两岸功能材料科技与产业峰会暨《功能材料》编委会年会
会议通知(第一轮)

由重庆市人民政府台湾事务办公室、重庆市科协、重庆材料研究院主办，重庆功能材料期刊社有限公司、重庆市立嘉会议展览有限公司联合承办的“2013 海峡两岸功能材料科技与产业峰会暨《功能材料》编委会年会”定于 2013 年 5 月 24—26 日在中国·重庆举办。

会议将围绕当前功能材料领域科技与产业的热点、重点、难点和发展趋势等问题展开研讨。会议拟邀请海峡两岸若干院士、长江学者以及国际知名学者和企业家作大会特邀报告。报告内容将主要涉及近年来我国大陆与台湾地区功能材料领域中科学研究、技术创新、产业振兴及实际应用等方面所取得的创新成果和重要进展，同时还将介绍关于国内外功能材料领域的发展态势、最新进展等。

联系人： 黄桂春　　王　兵　　**电　话：** +86(023)68264739，+86(023)60315365

会议地点： 重庆国际博览中心(重庆两江新区悦来会展城)

日程安排

5 月 24 日：全天报到，20:30 召开《功能材料》编委会年会；　　5 月 25 日：大会开幕式；大会特邀报告；

5 月 26 日：参观考察；　　5 月 27 日：代表返程。

报到及住宿

地点： 重庆维景国际大酒店(五星)

地址： 中国重庆北部新区金开大道 1598 号(紧邻重庆园博园轻轨站)

电　话： +86(023)63118888　　**传　真：**+86(023)68264365

交　通： 重庆机场及火车站均可乘坐轻轨到达。

联系方式(组委会办公室)

联系人： 周　令，卢利平　　**电　话：**+86(023)60315361　　**E-mail**：gnclzl@163.com

地　址： 重庆市北碚区蔡家工业园嘉德大道 8 号重庆功能材料期刊社