

电镀烧结法制备 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的研究张乃东<sup>\*1,2</sup> 李 宁<sup>1</sup> 彭永臻<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)<sup>(2)</sup> 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)关键词: 电镀 烧结 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极  
分类号: O611.6 O484

电催化氧化法是处理水中难降解有机物的一种有效方法, 由于其具有简单、快速, 可产生电吸附、电絮凝的特点而倍受人们关注。电极材料是影响电催化法处理效果的关键因素之一, 用 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 覆盖的 Ti/SnO<sub>2</sub> 电极是一种有高析氧电位, 催化性能优良, 导电性良好, 适于处理有机工业废水的电极。文中从水处理角度对电镀烧结法制备的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的性能进行了研究。

## 1 实验部分

## 1.1 基体处理

厚 0.8mm 的钛片用丙酮超声清洗后, 在 HF (HF 体积分数为 10%) 水溶液中刻蚀 5min, 去离子水超声清洗, 然后用 240 目金相砂纸打磨, 再次用去离子水超声清洗, 氮气吹干<sup>[1]</sup>。

## 1.2 电极制备

## 1.2.1 镀锡(中间层)

把处理好的钛片放入按文献<sup>[2]</sup>所配制的电解液中, 锡板作阳极, 电流密度 5A·cm<sup>-2</sup>, 镀液组成: 硫酸锡 55g·L<sup>-1</sup>, 硫酸 100g·L<sup>-1</sup>, 明胶 2g·L<sup>-1</sup>, β-萘酚 1g·L<sup>-1</sup>, 时间 60min 后钛片上可形成 0.5mm 厚的锡镀层。把电镀好的钛片涂上水, 放入 90℃ 的烘箱中烘干, 反复多次, 钛表面的 Sn 可转化成 SnO<sub>2</sub>。

## 1.2.2 烧结(活性层)

把锡涂液 (SbCl<sub>3</sub> 0.2g, 36% HCl 1mL, 正丁醇 5mL) 用毛刷涂在经 1.2.1 处理的钛片上, 烘干后在

550℃ 下煅烧 1h, 反复多次, 使其生成致密的锡锑氧化物涂层<sup>[3]</sup>。

## 1.3 电极性能测试

## 1.3.1 电极寿命的测试

以 1cm<sup>2</sup> 的制备电极为阳极, 铂为参比电极, 铂为辅助电极, 在 25℃ 的  $d = 1.280\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电解, 电流密度为 10mA·cm<sup>-2</sup> 时, 用 HDV-7C 晶体管恒电位仪测阳极极化曲线, 每 2h 换一次溶液, 以保持 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度的恒定, 记录从开始到槽电压上升时 (3V 左右) 所经历的时间。

## 1.3.2 析氧电位的测定

Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·KCl 为参比电极, 铂为辅助电极, 在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 温度 25℃ 的情况下, 用 CHI630A 型电化学分析仪测定伏安曲线。

## 1.3.3 电极涂层表征

S507 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察电极表面形貌; TN5502 型 X 射线能谱仪 (EDX) 测定电极表层金属元素的相对含量; 岛津 -6000X 射线衍射仪 (XRD) 确定涂层物相。

## 2 结果与讨论

2.1 锡涂液中 SbCl<sub>3</sub> 加入量对电极性能的影响

锡涂液中 SbCl<sub>3</sub> 的加入量分别为 0.05g、0.1g、0.2g 时, 烧结温度为 450℃ 时, 电极的伏安曲线如图 1 示, 通过对曲线的二阶求导, 可求出三条曲线在 1.5~1.6V 间的拐点为 1.572V、1.553V、1.545V,

收稿日期: 2002-07-24。收修改稿日期: 2002-09-12。

\* 通讯联系人。E-mail: liningt@ihw.com.cn

第一作者: 张乃东, 男, 33 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 水污染控制。

考虑  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$  电极电位  $\varphi = 0.241\text{V}$ , 得出  $\text{SbCl}_3$  加入量为 0.05g、0.1g、0.2g 时的电极析氧电位分别为 1.813V、1.794V、1.786V, 这是因掺杂的 Sb 量增加, 电极导电性上升而使析氧电位降低。但下降幅度不大。

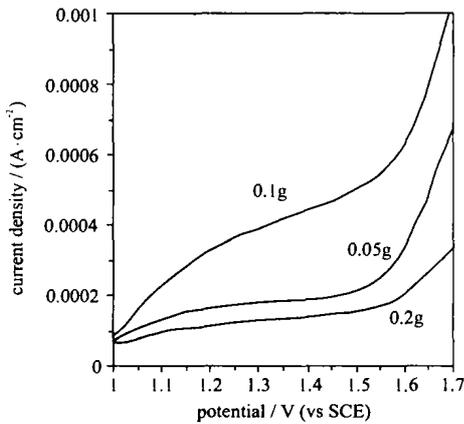


图 1  $\text{SbCl}_3$  加入量不同时的伏安曲线

Fig. 1 Voltammograms with different adding amounts of  $\text{SbCl}_3$

阳极极化曲线如图 2,  $\text{SbCl}_3$  加入量增加, 电极寿命增加明显。 $\text{SnO}_2$  是 N 型半导体, 其导电载流子主要是间隙电子, 在一定浓度范围内 Sb 的渗入可使  $\text{SnO}_2$  晶格膨胀造成缺陷, 因而使  $\text{SnO}_2$  的能级发生分裂, 产生新的缺陷能级, 使得价带中的电子容易进入一些缺陷能级, 导致载流子数目的增加, 导电性提高。掺杂的 Sb 量增加, 有利于电极导电性的改善, 电极寿命增加。综合两方面的原因, 选择  $\text{SbCl}_3$  的加入量为 0.2g 较合适。

## 2.2 烧结温度对电极性能的影响

$\text{SbCl}_3$  的加入量为 0.2g, 烧结温度分别为

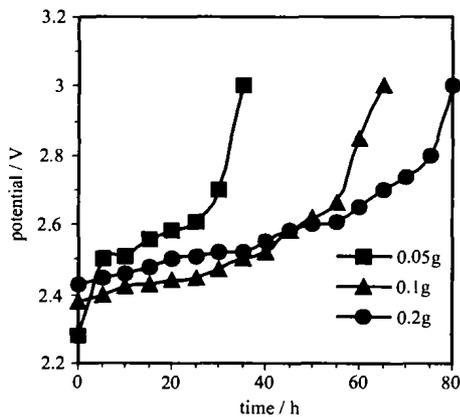
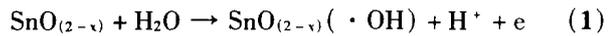


图 2  $\text{SbCl}_3$  加入量不同时的阳极极化曲线

Fig. 2 Anode polarization curves with different adding amounts of  $\text{SbCl}_3$

450℃、550℃、650℃时, 电极的伏安曲线如图 3, 通过对曲线的二阶求导, 得出温度为 450℃、550℃、650℃时的电极析氧电位分别为 1.813V、2.067V、2.091V。析氧电位随温度升高而升高, 650℃时稍高于 550℃。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  电极在析氧过程中有如下反应<sup>[4]</sup>发生:



$\text{SnO}_{(2-x)}(\cdot\text{OH})$  具较高的析氧电位,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  可看成  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  组成<sup>[5]</sup>, 温度升高时  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  中  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  含量增加, 由于  $\text{Sb}^{5+}$  得电子能力很强, 导致  $\text{SnO}_{(2-x)}(\cdot\text{OH})$  含量增加。

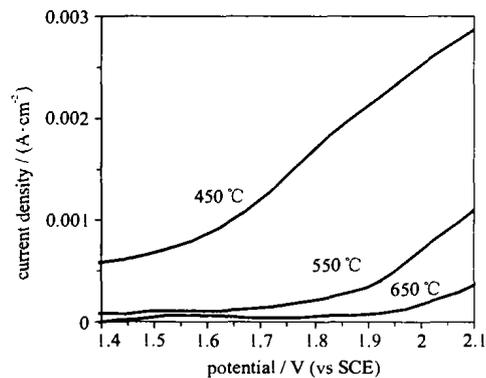


图 3 不同烧结温度的伏安曲线

Fig. 3 The voltammograms at different sintering temperatures

阳极极化曲线如图 4 所示, 电极寿命随温度升高而降低, 450℃时略长于 550℃。过高的温度可使钛严重氧化, 生成了钝化层, 降低了 Ti 基体与  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  之间的结合力。

综合两方面的原因, 选择烧结温度为 550℃较合适。

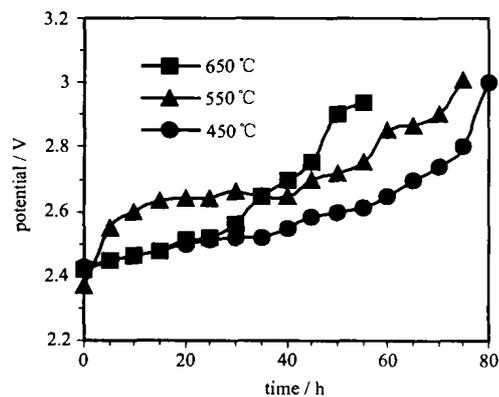


图 4 不同烧结温度的阳极极化曲线

Fig. 4 Anode polarization curves at different sintering temperatures

### 2.3 电极涂层形貌

对制备好的电极 (烧结温度 550℃, SbCl<sub>3</sub> 的加入量为 0.2g) 进行 SEM 测试, 其中间层和活性层的表面形貌如图 5 所示。中间层表面均匀, 致密, 这样的的外观结构可有效阻止氧向基体的扩散; 活性层表面粗糙度较大, 比表面积大, 利于增加电极的活性。

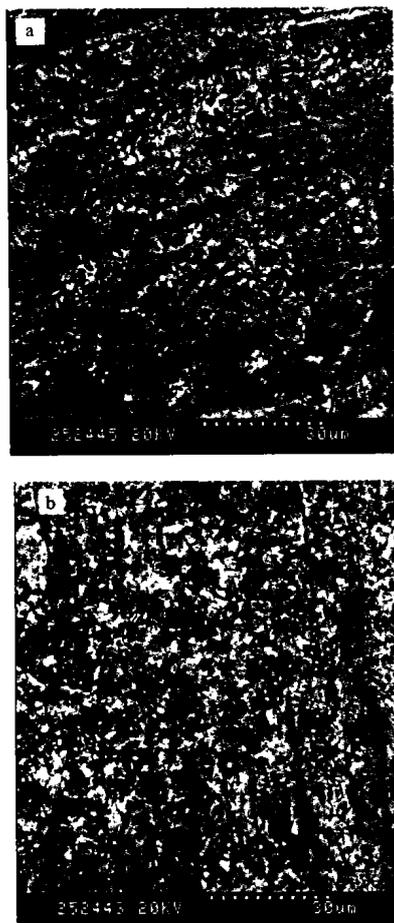


图 5 电极的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photos of the electrode

(a) Intermediate layer

(b) Surface layer

### 2.4 电极表层金属元素的比例

图 6(a) 显示了极化实验前电极的 EDX 分析结果, 电极表层的原子百分比为: Sn 83.91, Sb 16.09; 重量百分比为: Sn 83.57, Sb 16.43。电极表层没有钛, 说明由于锡镀层较厚, 在高温下钛没有扩散到电极表层。

图 6(b) 显示了极化实验后 EDX 分析结果, 电极表层的原子百分比为: Sn 26.28, Sb 4.53, Ti

69.19; 重量百分比为: Sn 44.65, Sb 7.89, Ti 47.45。说明极化实验过程中电极活性层已逐渐溶解, 钛裸露面积逐步增大, 最终导致电极失活。

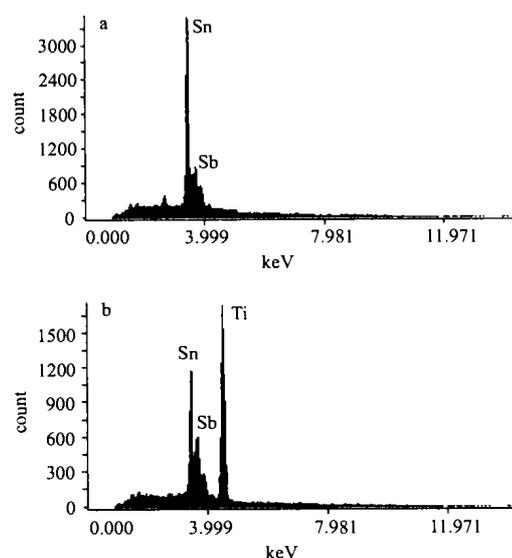


图 6 电极的 EDS 图谱

Fig. 6 EDS of spectrum the electrode

(a) Before polarization

(b) After polarization

### 2.5 电极涂层物相

图 7 显示的 XRD 分析结果, 与 ASTM 卡片对照可知, 电极表层的主要成分是 SnO<sub>2</sub> ( $2\theta/(\circ) = 26.5550, 33.8400, 51.7650, 54.6700, 61.8700, 66.0400, 71.3700, 79.4300$ ) 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta/(\circ) = 27.5000, 34.8800, 39.0900$ ), SnO<sub>2</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形成了固熔体。

## 3 结 论

电镀烧结法制备的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化物电极可使 Ti 基体完全被覆盖, 避免了由于 TiO<sub>2</sub> 裸露而产生的导电性和析氧电位下降的现象, 同时由于工艺

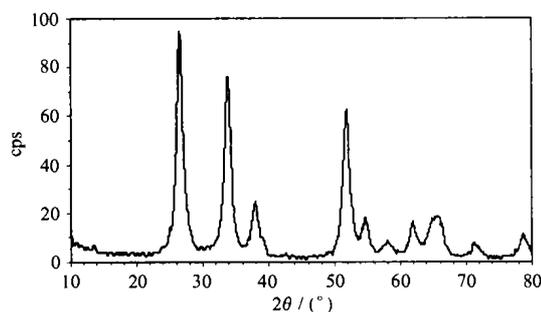


图 7 电极的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the electrode

中采用了电镀法, 这可以增加 Ti 基体与  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  之间的结合力, 增加中间层的致密性, 减少新生态的氧向电极表面的扩散, 从而使电极具有很高的电催化活性和电化学稳定性。

### 参 考 文 献

[1] SHEN Cheng-Min(申承民), ZHANG Xiao-Lin(张校林), LI Hu-Lin(力虎林) *Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue(Photographic Science and Photochemistry)*, **2001**, **19**(1), 1.

- [2] LI Yao-Gang(李耀刚), SUN Yan-Ping(孙彦平), XU Wen-Lin(许文林) *Dianhuaxue( Electrochemistry)*, **1998**, **4**(4), 439.
- [3] Vicent F., Morallon E., Quijada C. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1998**, **28**, 607.
- [4] Correa-Lozano B., Comninellis Ch. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1996**, **26**, 683.
- [5] BO Zhan-Man(薄占满) *Wuji Cailiao Xuebao( Journal of Inorganic Materials)*, **1990**, **5**(4), 324.

## Study on the Preparation and Properties of Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ Electrode by the Electroplate-Sinter Method

ZHANG Nai-Dong<sup>\*·1,2</sup> LI Ning<sup>1</sup> PENG Yong-Zhen<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

The Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  electrode has been prepared by the electroplate-sinter method. The effect of  $\text{SbCl}_3$  adding amount and sintering temperature on its electrode lifetime and oxygen evolution potential were investigated by means of EDX, SEM and XRD analysis. The results indicated that the electrode appeared the best performance when the  $\text{SbCl}_3$  adding amounts was 0.2g and the sintering temperature was 550°C. In optimized conditions Ti substrate was entirely covered by  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  and the combinations among them were tight. Due to the use of electroplate method, the electrical conductivity, the oxygen evolution potential and the electrode lifetime were increased, so the electro-catalytic activity and the electrochemical stability of the prepared electrode were found to be superior.

**Keywords:** electroplate sinter Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$  electrode