

稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的制备及性能研究

李善评* 曹翰林 胡 振

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 采用浸渍法制备稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极, 以活性艳红 X-3B 为目标有机物, 考察电极的电催化性能, 对制备温度和 La 掺杂量进行了详细的实验研究, 确定了适宜的制备条件为热处理温度 450 ℃、La 掺杂量 0.7%。采用 SEM、EDS、XRD、XPS 等分析方法表征了电极的形貌、组成及结构。发现掺杂稀土 La 能降低界面电阻, 使 Sb 元素向电极表面富集, 电极中的 Sb、La 元素分别以 Sb⁴⁺、La³⁺ 的形式存在。对空白电极和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极进行了动电位扫描测定, 考察了空白电极和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位; 并采用破损法测定它们的电极寿命。结果表明, La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极具有更高的析氧电位和更长的电极寿命。

关键词: Ti/Sb-SnO₂ 电极; 掺杂; La

中图分类号: O614.33¹; O643.32; X703.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0369-06

Preparation and Performance of Ti/Sb-SnO₂ Electrodes Doped with Rare Earth La

LI Shan-Ping* CAO Han-Lin HU Zhen

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: The Ti/Sb-SnO₂ electrode doped with rare earth La were prepared by Dip coating method. Degeneracy of the prepared electrodes was investigated using reactive brilliant red X-3B as a model pollutant. The parameters of the electrode preparation, including temperature and La doping amount, were studied in detail. The optimal pyrolytic temperature, La doping amount were 450 ℃, 0.7%, respectively. The micrographs, crystal structure, chemical environments of elements and element content on the surface of electrodes were analyzed by SEM, EDS, XRD and XPS. The interface electric resistance dropped and Sb were found to be enriched in the coated layer on the electrode surface when La was introduced; the doped Sb and La were existed in the form of Sb⁴⁺ and La³⁺, respectively. The oxygen evolution potential of the blank electrode and the Ti/Sb-SnO₂ electrode doped with rare earth La was investigated by potentiodynamic scanning method. Electrode life was also measured by damaged checking method. The results show that the Ti/Sb-SnO₂ electrode doped rare earth La has higher oxygen evolution potential and longer electrode life than the blank electrode.

Key words: Ti/Sb-SnO₂ electrode; lanthanum; dope

稀土元素由于其特殊的 4f 电子层结构, 具有独特的物理和化学性质。稀土元素的催化性能已被研究证实^[1-4], 并广泛应用于各种催化剂的制备中^[5-9]。然而, 国内外将稀土应用在电化学水处理中电催化电极的研制方面却很少。电化学水处理技术对有机

污染物的去除具有较高的效率, 近年来已成为世界水处理技术相当活跃的研究领域, 受到国内外的广泛关注^[9,10], 而电催化电极是电化学水处理技术的核心。研究表明^[11,12], 掺杂对电催化电极的性能有较大影响。本文对实验室制备的稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂

收稿日期: 2007-10-15。收修改稿日期: 2007-12-20。

* 通讯联系人。E-mail: caohanlin@yahoo.cn

第一作者: 李善评, 男, 44 岁, 教授; 研究方向: 环境污染防治理论与工程技术。

电催化电极进行了形貌组成及结构的分析表征,同时考察了掺杂稀土元素 La 对 Ti/Sb-SnO₂ 电催化电极的析氧电位和使用寿命的影响。

1 实验部分

1.1 电极的制备

1.1.1 钛基体预处理

(1) 打磨: 采用机械抛光, 去除基体表面氧化物和污垢, 然后用粒度 25 μm 的砂纸打磨边角, 用去离子水冲洗干净, 钛基体呈银白色金属光泽。

(2) 碱洗: 配制 5% 的 Na₂CO₃ 溶液, 将整个电极浸没在洗液中, 加热至沸腾, 保持 1 h, 停止加热, 冷却, 用去离子水冲洗干净, 去除电极表面的油污。

(3) 酸洗: 配制 10% 左右的草酸, 将整个电极浸没在洗液中, 沸腾状态下处理 2~3 h (需不停加去离子水, 保持草酸浓度恒定), 直到钛网表面呈现灰色麻面。

1.1.2 涂液制备

本实验将 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃ 和稀土硝酸盐按一定的物质的量比调配 (根据实验室前期工作, n_{Sn}, n_{Sb} = 100 15), 溶于选择好的溶剂中, 即为涂液, 其中 SnCl₄ 0.484 mol·L⁻¹, SbCl₃ 0.072 6 mol·L⁻¹。本实验采用等体积的正丁醇、异丁醇、异丙醇、乙醇的混和溶液作为溶剂, 并加入适量盐酸以利于各种盐类的溶解。

1.1.3 涂层的制备

本实验采用浸渍法制备电极涂层: 首先把钛基体完全浸泡在涂液中, 1 min 后取出钛基体, 用电吹风吹去多余涂液, 并保持基体表面润湿; 然后在 100~120 °C 烘箱中烘干 10 min, 保证溶剂全部挥发; 再放入设定好温度 (450 °C) 的马弗炉中热氧化 15 min, 取出冷却至室温后, 再次浸渍、干燥、热氧化, 重复 15 次, 最后 1 次浸渍、干燥后, 采用程序升温 (<5 °C·min⁻¹) 至所要求热氧化温度, 恒温 1 h; 最后在马弗炉中退火至室温, 用蒸馏水清洗干净, 干燥后放入洁净室备用。

1.1.4 制备条件优选

以 100 mg·L⁻¹ 活性艳红 X-3B 为目标降解有机物, 溶液体积为 200 mL, 以 0.3 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 作支持电解质, 用所制备的 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极作阳极, 以钛板为阴极, 控制电流为 0.12 A。电解时间定为 60 min, 每隔 10 min 测定 1 次活性艳红 X-3B 溶液的吸光度, 计算其脱色率, 同时记录反应器槽电压的变化情况。

本实验选择热氧化温度和稀土掺杂量作为稀土掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极制备的主要影响因素, 并把脱色率和电极电压变化作为考核指标。

1.2 电极表征

1.2.1 SEM 及 EDS 分析

采用日本日立公司的 H-800 扫描电子显微镜分析电极形貌; 采用 Oxford 的 INCAx-sight 型 X 射线能谱仪分析电极表面涂层的元素组成。

1.2.2 XRD 分析

本实验采用日本理学电机株式会社 D/max-rA X 射线衍射仪分析电极表面的晶体结构。测定条件: Cu Kα 射线, 石墨单色器; 电压: 45 kV; 电流 50 mA; 狭缝: DS 1°, SS 1°, RS 0.15 mm; 辐射线波长: 0.154 184 nm。

1.2.3 XPS 分析

采用 PH15700 型 X 射线光电子能谱仪研究电极的表面元素组成及化学态, X 射线源为 Al 靶 Kα 射线 (hν = 1 486.6 eV), 采用容式半球型电子能谱分析器, 固定通过能模式, 全谱通能 187.85 eV, 价态谱能 29.35 eV, 分析室真空度为 9.3 × 10⁻⁸ Pa, 采用污染碳 C1s (E_b = 284.62 eV) 作能量校正。

1.3 电极性能测试

1.3.1 动电位扫描测试

采用三电极体系, 以制备稀土掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极为工作电极, 以钛板为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用 CHI7003B 电化学工作站进行扫描, 测定稀土掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中的动电位扫描曲线。起始电位 -2 V, 终止电位 +3 V, 扫描速度 20 mV·s⁻¹。

1.3.2 强化电极寿命测试

电极寿命的测试采用破损法。以所制备电极为阳极, 其活性涂层保留 1.0 cm² ± 5% 的有效反应面积 (投影面积), 以钛板为阴极, 其有效导电面积远大于有效阳极反应面积, 极板间距为 20 mm, 电解液为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 阳极电流密度为 200 A·dm⁻², 电解液温度控制 40 ± 1 °C, 用 CHI7003B 电化学工作站进行扫描 (扫描速度为 20 mV·s⁻¹) 记录槽电压超过 10 V 的时间, 即为各电极的强化电极寿命。依据电极寿命预测公式 (1), 按照 1 年连续运转 300 d, 预测各电极的实际工作寿命。

$$\tau = \tau_i \left(\frac{i_1}{i_2} \right)^2 \quad (1)$$

式中: τ : 工作寿命, h; τ_i : 强化电极寿命, h; i_2 : 工作

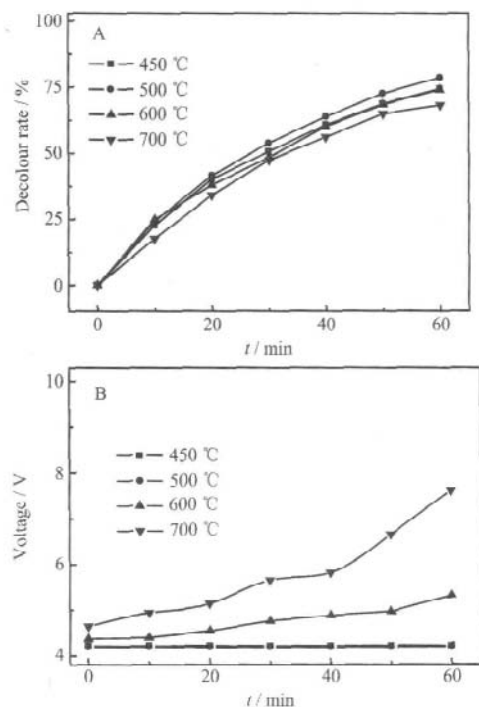
电流密度, $A \cdot m^{-2}$ (一般取工作电流密度 $1000 A \cdot m^{-2}$);
 i_1 : 强化电极寿命运转的电流密度, $A \cdot m^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对电极性能的影响

2.1.1 热处理温度对电极性能的影响

图 1 是不同温度、相同 La 含量 (涂液中 La 与 Sn 摩尔比含量为 0.8%) 的 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极对 $100 mg \cdot L^{-1}$ 活性艳红 X-3B 的电催化氧化降解曲线, 以及电解过程中反应器槽电压变化情况。



A: Reactive brilliant red X-3B degradation curves;
 B: Cell voltage fluctuation

图 1 热处理温度对 La 改性电极性能的影响

Fig.1 Effect of preparation temperature on the performance of La doped electrode

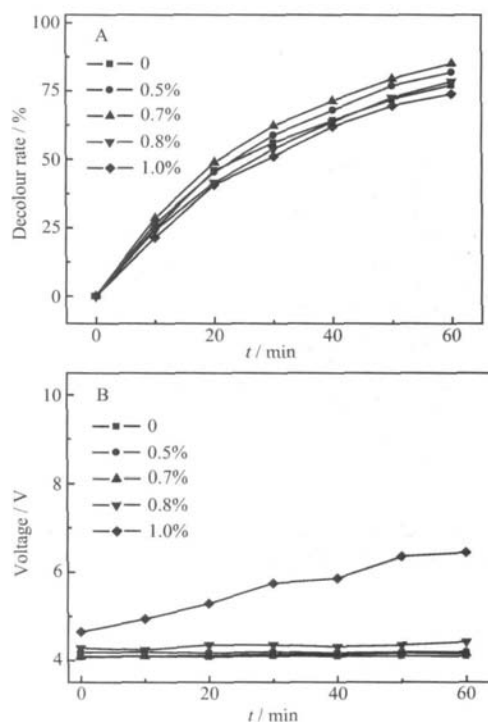
由图 1A 可以看出, 电极催化活性顺序为: $500 > 450 > 600 > 700$ 。由图 1B 可以看出, 电压波动幅度顺序为: $700 > 600 > 450 > 500$ 。

温度低时, Sn、Sb 和 La 转化不完全, 不耐腐蚀, 影响活性和寿命。随着热氧化温度的提高, Ti、Sn 两种物质相互扩散, 固溶度不断加深, 从而增强了涂层与基体间的结合力, 同时晶粒发育趋于完整。但热氧化温度过高时, Sb₂O₃ 会挥发, 影响涂层组分, 且温度过高, Sb 会氧化成 Sb₂O₅。5 价 Sb 没有电子放出, 同时 Ti 的氧化程度逐渐加深, TiO₂ 的生成量增加, 从而大大降低涂层的导电性能。由以上实验

结果可知, La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的热氧化温度为 450~500 °C 为宜, 本实验选择热氧化温度为 450 °C。

2.1.2 La 掺杂量对电极性能的影响

图 2 是相同温度(450 °C)、不同 La 含量(涂液中 La 与 Sn 物质的量比) 的 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极对 $100 mg \cdot L^{-1}$ 活性艳红 X-3B 的电催化氧化降解曲线, 以及电解过程中反应器槽电压变化情况。



A: Reactive brilliant red X-3B degradation curves;
 B: Cell voltage fluctuation

图 2 La 掺杂量对 Nd 改性电极性能的影响

Fig.2 Effect of doping amount on the performance of La doped electrode

由图 2A 可以看出, 电极催化活性顺序为: $0.7\% > 0.5\% > 0.8\% > 0 > 1.0\%$ 。由图 2B 可以看出, 电压波动幅度顺序为: $1.0\% > 0.8\% > 0.7\% > 0.5\% > 0$ 。

La 具有特殊的 4f 电子结构, 因而极易因极化发生形变, 从而以填隙或置换的方式进入 SnO₂ 晶格内部, 由于 La³⁺ 的离子半径大于 Sn⁴⁺ 的离子半径, 当 La³⁺ 进入 SnO₂ 晶格内部, 会发生晶格膨胀, 引起电荷不平衡, 在半导体材料内出现杂质缺陷, 形成新的局部能级, 从而提高电极催化性能。这些缺陷随着 La 掺杂量的增加而增加, 当 La 掺杂量增加到一定值时, 又可成为电子-空穴的复合中心, 增大电子与空穴复合的几率, 同时使得 SnO₂ 晶格遭到破坏而有序度上升, 发生杂质的淀析, 从而降低电极

的催化性能。由以上实验结果可知, 稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的 n_{Sb} , n_{La} 最佳范围为 100 0.5~100 0.8, 本实验选择 La 的掺杂量为 0.7%。

2.2 电极结构形貌组成分析

2.2.1 SEM 照片

图 3 是各个电极的表面形貌照片。由图可知, 各电极的涂层均呈“裂泥”状, 表面有平坦部、微裂纹、结晶粒子三部分组成。

图3(A、B)为空白电极的 SEM 照片。空白电极表面很不均匀, 凹凸不平, 有很多交错的裂缝, 缝隙较大, 有结晶粒子, 电极耐腐蚀性不好, 涂层容

易脱落。过多的裂缝势必加速钛基体氧化成 TiO₂ 的过程, 这就降低了涂层与基体间的结合力, 同时电解产生的气体的冲刷作用也使得涂层容易脱落。

图 3(C、D)为稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的 SEM 照片。掺杂后电极形貌发生了明显的改变。电极晶粒分布比较均匀, 晶粒发育比较饱满, 电极表面的凹凸感明显变小, 缝隙变窄, 结晶粒子减少。这说明适量稀土掺杂能改善 Ti/Sb-SnO₂ 电极涂层的形貌, 阻止氧向基体的扩散, 减少 TiO₂ 绝缘层的形成, 降低界面电阻。

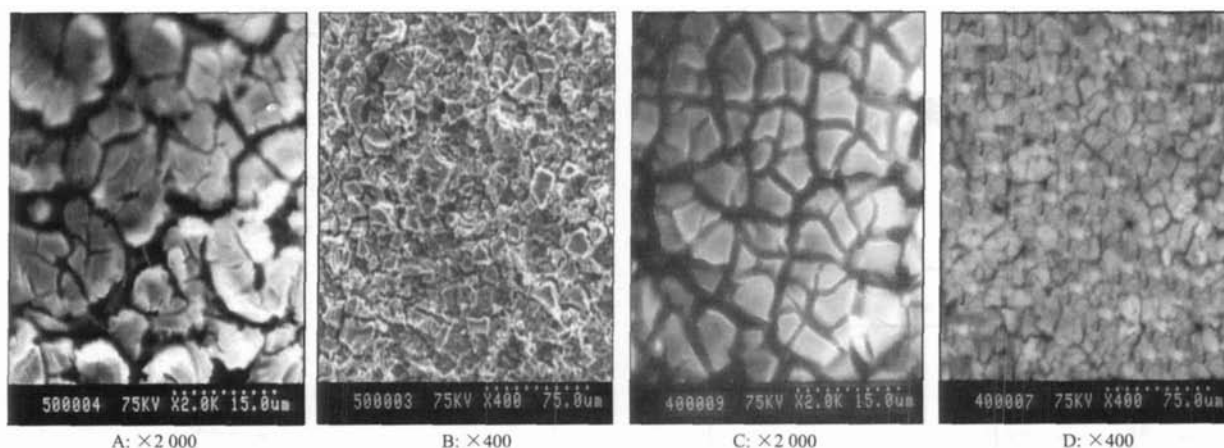


图 3 空白电极(A、B)和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极(C、D)的 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of blank electrode (A, B) and La doped electrode (C, D)

2.2.2 元素组成分析

本实验所用涂液是 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃ 和稀土硝酸盐按一定的物质的量比调配而成的。采用 Oxford 的 INCAx-sight 型 X 射线能谱仪(EDS)测定电极表层元素的实际含量, 并与理论值对比, 分析结果如表 1 所示。

表 1 反应了空白电极和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的表层 Sn、Sb、La 分布情况。以 Sn 元素的量作为参照, 即将 Sn 元素的总量定为 100, 其它元素与之

相比较得到相对含量。其中理论值为浸渍液中 Sb 或 La 的含量, 实际值为 EDS 的测定结果。从表 1 可知, 空白电极表面的 Sb 含量要低于浸渍液中的 Sb 含量, 而 La 掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极的表面 Sb 含量要明显高于空白电极表面的 Sb 含量, 并且高于浸渍液中的 Sb 含量。这表明 La 的掺杂使原本倾向于存在于体相中的 Sb 向电极表面富集。此外, La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极中的 La 含量也高于浸渍液中的 La 含量, 这说明 La 具有向电极表面富集的趋势。

表 1 电极的表层元素含量表

Table 1 Coating composition of electrodes

Electrode	Sn	Sb / mol%		La / mol%	
		Theoretical	Observed	Theoretical	Observed
Blank electrode	100	13.04	9.17	0	0
La doped electrode	100	13.04	15.34	0.69	2.87

2.2.3 电极晶相分析

图 4 是空白电极和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的 XRD 图。由图可知, 各电极涂层与四方金红石相 SnO₂ 的 PDF 标准卡片 (卡号 21-1250) 数据大致相

符, 表明电极涂层主要为四方金红石相 SnO₂, 其主要衍射峰所对应的晶面指数已在图中加以标注。从图中发现 Sb 和 La 的掺入, 没有引入新的物相, 这说明 Sb 和 La 可能以置换或填隙的形式进入 SnO₂

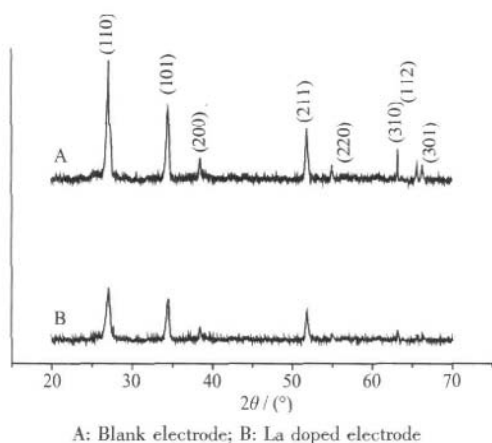


图4 电极的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of electrodes

晶格,或是以小团簇的形式均匀地弥散在 SnO₂ 粒子中,使得衍射峰发生微小变化。此外,电极 XRD 图中没有发现 Ti 基体或 TiO₂ 的特征峰,这说明涂层均匀,覆盖度较好。与空白电极相比,La 的掺入使得 SnO₂ 晶相所对应的衍射峰强度变弱且峰形宽化。这可能是因为 La³⁺ 的离子半径为 0.106 nm,大于 Sn⁴⁺ 的离子半径 0.071 nm,它们的掺入使得 SnO₂ 晶

胞有所膨胀。

2.2.4 电极的表面分析

对 La 掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极的 XPS 全谱分析表明电极表面除了 Sn、O 元素外,还有 La 元素,这与 EDS 的测试结果一致。

图 5 为 La 掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极和空白电极的表面 Sn、Sb、O 和 La 元素的 XPS 谱。由图分析可知,2 种电极表面上的 Sn3d_{5/2} 峰均比较尖锐,峰位对应的结合能均在 486~487 eV 之间,与 XPS 手册的 SnO₂ 峰结合能基本一致,可以确定 Sn 元素以 Sn⁴⁺ 形式存在,这与 XRD 测试结果一致。由图可知,Sn3d_{5/2} 峰与 O1s 峰重叠,2 种电极表面的 O 元素的 O1s 峰均宽化且不对称,这表明在电极表面至少存在 2 种结合状态的 O。查看 XPS 手册^[13],按照结合能依次增加的顺序,可以认为电极表面的 O 存在晶格氧和吸附氧 2 种形式。La 元素所对应的谱峰产生了多重劈裂,这可能是由于其 4f 轨道的杂化引起的。稀土 La 元素的最强谱峰所对应的结合能为 836.42 eV,根据 XPS 手册可知,稀土 La 元素以 La³⁺ 复合氧化物形式存在。

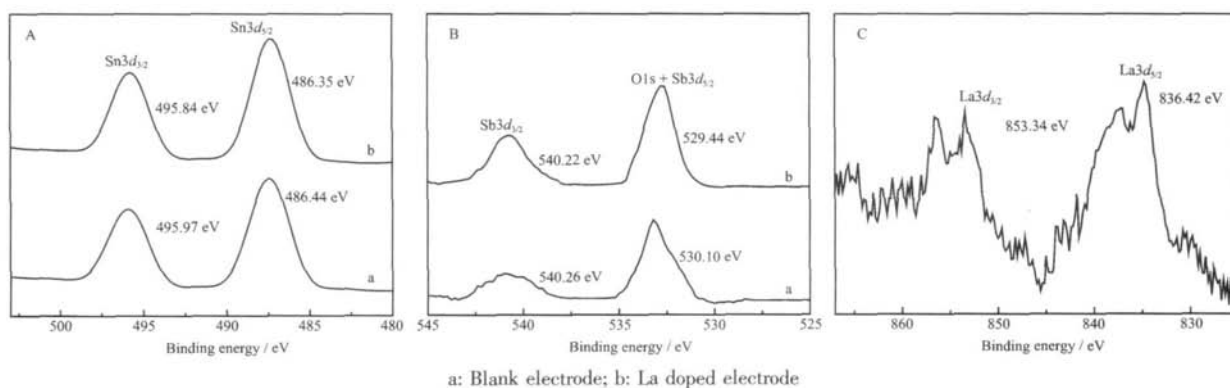


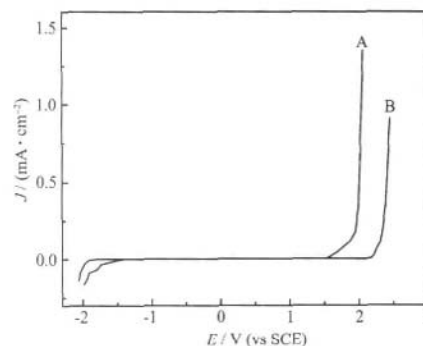
图5 电极表层的 Sn (A),Sb 和 O (B),La (C)元素的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of Sn (A), Sb and O (B), La (C) in the electrode surface

2.3 电极性能分析

2.3.1 动电位扫描

图 6 是空白电极和 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的动电位扫描曲线图。由图可知,各电极的动电位扫描曲线形状基本相似,在 -1.5~1.5 V 之间是与横坐标平行的直线,且纵坐标值为 0,说明这时各电极上都没有发生反应,无反应电流;而在 1.5 V 之后,各电极的曲线先后迅速上翘,电流密度快速上升,这时开始有氧气析出。这种现象与采用的支持电解质为惰性 Na₂SO₄ 是相符的。同时,我们可以看到空白电极析氧电位为 1.53 V,La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极析



A: Blank electrode; B: La doped electrode

图6 电极的动电位扫描曲线图

Fig.6 Dynamic potential scanning curves of electrodes

氧电位是 2.10 V。

析氧反应主要是因为电极表面吸附的 $\cdot\text{OH}$ 和转移到晶格内的 O 是不稳定的,除了可与有机物发生反应外,还可能以 O_2 的形式释放,即发生析氧反应。析氧反应为副反应,会降低有机物降解的电流效率,而具有较高的析氧电位的电极材料可减少副反应所造成的电流损耗。

2.3.2 强化电极寿命

在测得各电极的强化电极寿命的基础上,依据

电极寿命预测公式,按照 1 年连续运转 300 d,预测各电极的实际工作寿命,详见表 2。

由表 2 可知,La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的电极寿命比空白电极更长。这主要是由涂层的结构所决定的。通过各电极的 SEM 照片对比可知,La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的涂层更为均匀、致密、晶型细、裂缝少,在电解过程中基体和涂层间不易形成 TiO₂ 钝化膜,涂层与基体间的结合力较强。因此,La 的掺杂使得 Ti/Sb-SnO₂ 电极的寿命延长。

表 2 电极寿命测试结果
Table 2 Results of electrode life test

Electrode	Electrode life	
	Accelerated electrode life / h	Real working life / a
Blank electrode	35.3	2.0
La doped electrode	53.2	3.0

3 结 论

(1) 掺入稀土元素 La 改善了 Ti/Sb-SnO₂ 电极涂层的形貌,阻止氧向基体的扩散,降低界面电阻,并使 Sb、La 向表面富集。

(2) 掺入稀土元素 La 提高了 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位,降低了副反应所造成的电流损耗,提高了电流效率

(3) 掺入稀土元素 La 后使得 Ti/Sb-SnO₂ 电催化电极基体与涂层的结合力增强,延长了电极的寿命。

参考文献:

- [1] ZOU Zhong(邹 忠), LI Jie(李 劫), DING Feng-Qi(丁凤其), et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(Zhongguo Youshe Jinshu Xuebao), 2001,11(1):91~94
- [2] Feng Y J, Li X Y. Water Research, 2003,37(10):2399~2407
- [3] ZHU Wang-Peng(祝万鹏), YANG Hong-Wei(杨宏伟), YIN Tong(殷 彤), et al. Environmental Chemistry(Huanjing Huaxue), 2004,23(4):361~365
- [4] FAN Hong-Fu(范洪富), WANG Lei(王 磊), GUAN Jie(关杰), et al. Journal of The Chinese Rare Earth Society(Zhongguo Xitu Xuebao), 2007,25(3):299~304
- [5] FAN Li-Ping(范利萍), CHEN Min(陈 敏), SHAO Jie(邵

杰), et al. Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2007,23(4):748~752

- [6] CAI Wei-Quan(蔡卫权), LI Hui-Quan(李会泉), ZHANG Yi(张 懿), et al. Techniques and Equipment For Environmental Pollution Control(Huanjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei), 2004,5(4):58~61
- [7] CHEN Li-Jie(陈立杰), WANG En-De(王恩德), LI Yuan-Hui(李元辉). Environmental Protection Science(Huanjing Baohu Kexue), 2004,30(12):6~8
- [8] LI Jun-Hua(李俊华), CHEN Jian-Jun(陈建军), HAO Jie-Ming(郝吉明). Chemical Industry and Engineering Progress(Huagong Jinchuan), 2005,24(7):703~708
- [9] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N J, et al. Environmental Science & Technology, 1999,33(9):1453~1457
- [10] Lozano B C, Commonellis C, Battisti A D, et al. Journal of Applied Electrochemistry, 1997,27(8):970~974
- [11] Vei Ichenko A B, Amadei I R, Benedetti E A, et al. Electrochemical Society, 2002,149(9):445~449
- [12] SUN Feng-Mei(孙风梅), PAN Jian-Yue(潘建跃), LUO Qi-Fu(罗启富), et al. Ordnance Material Science and Engineering(Bingqi Cailiao Kexue Yu Gongcheng), 2004,27(1):68~71
- [13] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344, 1979.42~43,118~119