

文章编号: 1000-5013(2010)03-0297-05

# 电沉积条件对 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极性能的影响

杨卫华, 王鸿辉, 付芳, 黄婷婷

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用电沉积法镀制 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极, 研究电沉积时间、镀液温度、pH 值、NaF 浓度, 以及电流密度等因素对电极催化活性和稳定性的影响规律。结果表明, 当电沉积时间为 1 h, 镀液温度为 60 °C, 镀液 pH 值为 1, NaF 浓度为 0.04 mol · L<sup>-1</sup>, 组合电流密度为 600/400 A · m<sup>-2</sup> (梯度电流密度) 时, 电极性能最佳, 对苯酚降解率达 91.4%, 强化寿命为 23 h。

关键词: 电沉积; Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极; 电催化活性; 稳定性

中图分类号: O 646.54

文献标识码: A

二氧化铅电极属于典型的形稳性阳极(Dimensional Stable Anode, DSA)材料, 目前已广泛应用于化工、冶金、环保等工业领域<sup>[1-3]</sup>。DSA 电极的制备方法主要有溅射法<sup>[3]</sup>、高温热氧化法<sup>[4]</sup>和电沉积法<sup>[2, 5-7]</sup>, 其中电沉积法的设备简单、操作方便, 所得镀层致密均匀而成为二氧化铅电极最常用的制备方法。众所周知, 电极性能的优劣是制约电极应用的重要因素, 而电极的制备条件又直接影响着电极的性能。因此, 探索适宜的制备条件对制得性能优良的电极至关重要。本文采用电沉积法制备二氧化铅电极的活性表层, 考察电沉积过程中电极电催化活性和稳定性的影响因素和规律。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

四氯化锡、三氯化锑、硝酸铅、氟化钠、苯酚、硝酸、4-氨基安替比林等试剂均为分析纯, 实验用水为二次水。箱式电阻炉(杭州蓝天化验仪器厂); ZF-9 型恒电位/恒电流仪(上海正方电子电器有限公司); UV-2800H 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); S-3500N 型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

### 1.2 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极的制备

将打磨后的钛基体(10 mm × 20 mm × 1 mm)置于 40% NaOH 溶液中超声清洗 30 min, 用水清洗后浸入 60 °C, 20% 的硫酸溶液中 20 min, 然后取出用水洗净。最后, 在 80 °C, 15% 草酸溶液中浸泡 3 h, 取出后洗净并贮存于二次水中, 待用。

在处理好的钛基体上, 先采用高温热氧化法制备 Sb-SnO<sub>2</sub> 中间层<sup>[4]</sup>; 然后, 在一定电流密度和温度下电沉积 β-PbO<sub>2</sub> 镀层。其中, 镀液组成为 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5 mol · L<sup>-1</sup>), HNO<sub>3</sub> (pH = 0~5) 和 NaF (0~0.1 mol · L<sup>-1</sup>)。制得电极表示为 Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极, 简记为 PbO<sub>2</sub> 电极。

### 1.3 电催化性能和稳定性测试

在无隔膜电解槽中, 以 ZF-9 型恒电位/恒电流仪为电源, 自制二氧化铅电极为阳极, 不锈钢片为阴极, 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质, 测定 PbO<sub>2</sub> 电极对 100 mg · L<sup>-1</sup> 苯酚的降解率, 考察其电催

收稿日期: 2009-01-04

通信作者: 杨卫华(1974), 女, 副教授, 主要从事电化学与无机材料的研究。E-mail: yangwh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575023)

化性能. 其中, 苯酚质量浓度的测定及降解率计算方法参见文[8].

在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 电流密度为  $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 测定  $\text{PbO}_2$  电极的强化电解寿命<sup>[9]</sup>, 以电极开始电解到槽电压迅速升高超过  $10 \text{ V}$  (电极失活) 的整个阶段的时间评价电极的稳定性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电沉积时间对电极性能的影响

电沉积过程中, 镀层厚度对阳极性能有较大影响, 厚度不同, 镀层晶粒结构、内应力等都有很大差异<sup>[1]</sup>. 在其他条件相同情况下, 镀层厚度与电沉积时间基本成正比. 因此, 在镀液温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 值为 1, 电流密度为  $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  情况下, 通过镀层厚度变化考察沉积时间( $t$ ) 对电极性能的影响, 结果如图 1 所示. 图 1 中:  $\eta$  为电催化活性;  $t_{\text{SL}}$  为电极稳定性.

从图 1(a) 可看出, 随着沉积时间的延长, 电极的电催化活性先迅速升高, 在  $1.0 \text{ h}$  之后还略有升高, 电沉积  $2.0 \text{ h}$  时苯酚降解率达最高值  $81.2\%$ ; 之后, 又有所下降. 导致这一结果的原因可能是, 在一定时间内随着沉积时间的延长, 镀层厚度增加, 电极表面活性点增多, 催化活性增强<sup>[1,9]</sup>. 当电沉积时间超过  $2.0 \text{ h}$  后, 由于镀层厚度继续增加, 电极导电性变差, 催化活性降低.

图 1(b) 表明, 电沉积时间对电极稳定性的影响规律与对电催化活性的影响规律相似. 沉积时间为  $1.5 \text{ h}$  时, 电极的稳定性最好. 沉积时间较短(如  $0.5 \text{ h}$ ) 时, 由于镀层相对较薄, 强化电解过程中活性氧较容易穿过表层扩散至 Ti 基体表面, 生成导电性差的  $\text{TiO}_2$  钝化层<sup>[1]</sup>, 导致电极失活. 之后, 随着电沉积时间的延长, 镀层厚度增加, 阻碍了活性氧向基体扩散, 电极寿命增长. 当电沉积时间超过  $1.5 \text{ h}$  后, 电极强化寿命随电沉积时间的增加反而降低. 这主要是因为镀层越厚, 镀层内应力越大. 镀层内应力增大引起的微观裂纹增多, 而镀层与基体结合力又有所下降, 造成镀层易脱落, 电极稳定性降低.

综合图 1(a), (b) 可知, 电沉积  $2.0 \text{ h}$  电极的催化活性较  $1.0 \text{ h}$  电极的催化活性提高较少, 沉积  $1.5 \text{ h}$  电极的稳定性较沉积  $1.0 \text{ h}$  电极的稳定性提高程度也较小. 从节约能源和提高工作效率角度考虑, 后续实验可选取电沉积时间为  $1.0 \text{ h}$ .

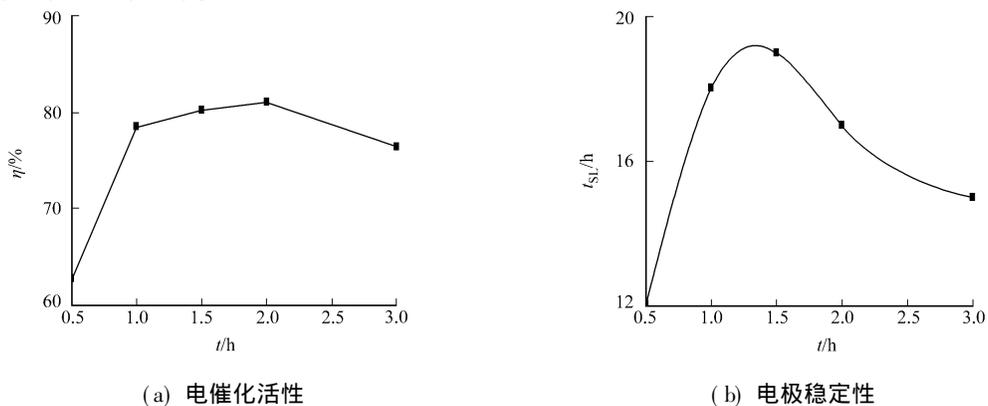


图 1 电沉积时间对电极性能的影响

Fig. 1 Influence of the electrodeposition time on the electrode performance

### 2.2 镀液温度对电极性能的影响

在电化学反应过程中, 温度对反应速率和活化能均有重要影响. 在  $\text{pH}=1$ , 电流密度为  $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  情况下, 考察镀液温度( $\theta$ ) 对电极性能的影响, 如图 2 所示.

从图 2 可看出, 镀液温度对电极性能的影响较大. 随着镀液温度的升高, 电极的电催化活性与稳定性均先升高后降低, 镀液温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时电极性能达到最佳. 当镀液温度低于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 随着温度的升高, 镀层内应力减小, 镀层质量提高, 电极性能增强. 但当温度过高(如  $70\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 时, 随着温度升高, 电沉积速度加快, 镀层中位错等晶体缺陷增多, 其致密性也相应下降, 电极导电性变差, 性能降低. 故在后续实验中控制镀液温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3 镀液 pH 对电极性能的影响

在电流密度为  $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  情况下, 采用浓硝酸调节镀液 pH 值并制备电极, 考察 pH 值对电极性

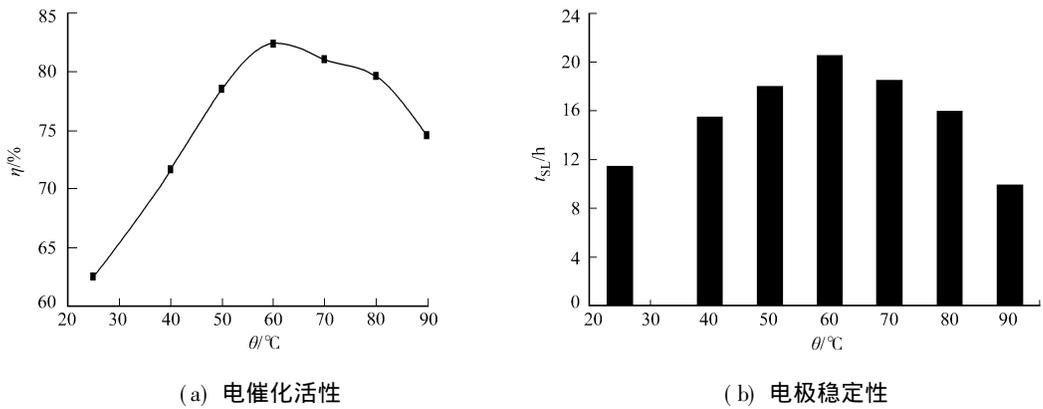


图 2 镀液温度对电极性能的影响

Fig. 2 Influence of the temperature on the electrode performance

能的影响, 如图 3 所示.

从图 3 可看出, 随着镀液 pH 值升高, 电极的电催化活性与稳定性均先升后降. 其中, 当 pH=1 时的电极性能最佳, 对苯酚的催化降解率达 82.4%, 强化寿命达 20.5 h. 当镀液 pH 值在 2.0~5.0 之间时, 阴极有铅粉生成并出现铅枝, 且随着 pH 值增大, 阴极铅枝的生成量增多, 与文[6]结果相一致.

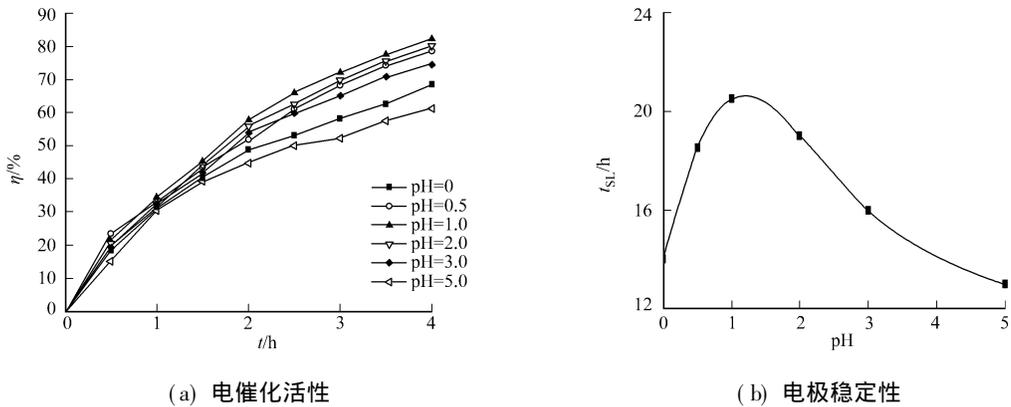
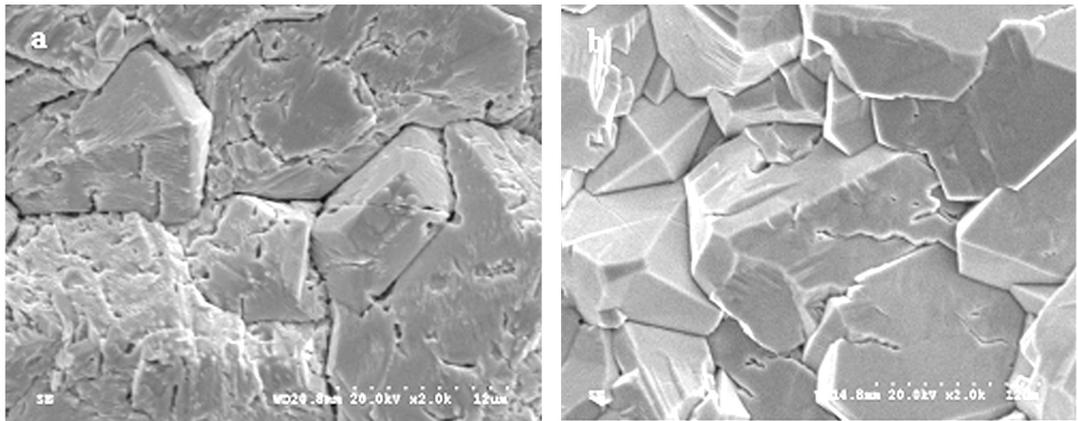


图 3 pH 值对电极性能的影响

Fig. 3 Influence of PH values on the electrode performance

不同 pH 值下 PbO<sub>2</sub> 电极的 SEM 图, 如图 4 所示. 从图 4 可知, 当 pH 值大于 3 时, 镀液中开始有少量 Pb(OH)<sub>2</sub> 析出, 导致镀层粗糙多, 电极的电催化活性与耐腐蚀性变差. 当镀液 pH 值在 0~1 之间时, 虽然阴极铅粉基本消失, 但随着 pH 值的降低, PbO<sub>2</sub> 镀层应力增大<sup>[6]</sup>, 脆性增强, 造成电极性能降低. 因此, 在后续实验中应控制镀液的 pH 值为 1.0.



(a) pH= 5 (b) pH= 1

图 4 不同 pH 值下 PbO<sub>2</sub> 电极的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PbO<sub>2</sub> electrode prepared at different pH

## 2.4 NaF 对电极性能的影响

在电镀过程中不可避免存在内应力, 而内应力又直接影响着镀层的性能. 向镀液中引入外来离子, 可降低电镀过程中的内应力, 改善电极的性能. 以 NaF 为添加剂, 电流密度为  $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 考察 NaF 浓度 ( $c(\text{NaF})$ ) 对电极性能的影响, 结果如图 5 所示.

由图 5 可知, 随着 NaF 浓度的增加, 电极的电催化活性与稳定性均先升后降. 当 NaF 浓度为  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 电极性能最佳, 催化活性与强化寿命分别为 88.6% 和 22 h. 研究表明, 电镀  $\beta\text{-PbO}_2$  活性层时, 适当添加 NaF 可以降低  $\beta\text{-PbO}_2$  在电极表面的生成速率, 从而减小镀层内应力, 使镀层更加细致均匀<sup>[6, 10]</sup>.

这种变化有利于增加电极的比表面积, 提高电极的电催化活性与耐腐蚀性. 然而,  $\text{PbF}_2$  为微溶物<sup>[11]</sup>, 当 NaF 浓度超过  $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 由于  $\text{F}^-$  浓度增加, 镀液中有少量  $\text{PbF}_2$  析出, 导致电极表面镀层多孔、粗糙, 电极性能降低. 因此, 选取 NaF 的最佳浓度为  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

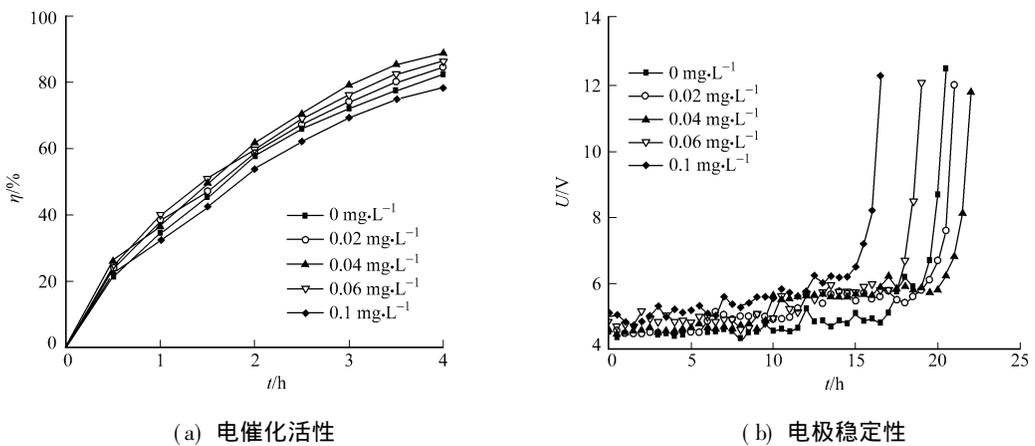


图 5 NaF 浓度对电极性能的影响

Fig. 5 Influence of the concentration of NaF on the electrode performance

## 2.5 电流密度对电极性能的影响

电流密度 ( $J$ ) 直接影响着电化学反应速率, 通常电流密度越大, 反应速率越快. 分别在电流密度为 200, 400, 600, 800, 600/400, 400/600  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  条件下制备电极. 其中, 600/400  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  为组合电流密度, 先 600  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  镀 20 min, 后 400  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  镀 40 min; 400/600  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  也是组合电流密度, 即先 400  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  镀 40 min, 后 600  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  镀 20 min. 考察电流密度对电极性能的影响规律, 结果如图 6 所示.

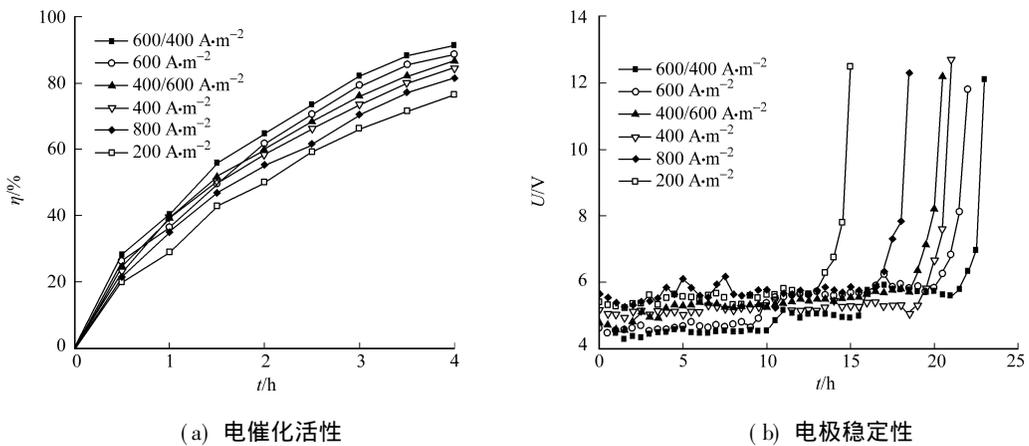


图 6 电流密度对电极性能的影响

Fig. 6 Influence of the current density on the electrode performance

从图 6 可看出, 电流密度对电极性能的影响较复杂. 在 200~600  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  范围内, 随着电流密度的升高, 电极的电催化活性与稳定性不断上升; 当电流密度继续升高至 800  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  时, 电极性能反而下降. 导致这一结果的原因可能是电流密度增大, 沉积应力亦增大, 镀层脆性和电沉积畸变加大, 镀层易破裂、脱落, 因此电流密度过大电极性能反而下降.

从图 6 还可以看出, 组合电流密度为 600/400 A·m<sup>-2</sup> 时, 镀制的电极具有最佳性能, 对苯酚催化降解率与强化电解寿命分别达 91.4% 和 23 h. 这可能与电流密度对电沉积机理的影响有关<sup>[1,12]</sup>. 电流密度大有利于晶体的迅速成核, 电流密度小有利于晶体的稳定生长. 因此, 采用先大后小的组合电流密度制备的镀层性能较好.

### 3 结束语

实验结果表明, 电沉积过程中沉积时间、镀液温度、pH 值、NaF 浓度, 以及电流密度等因素对 PbO<sub>2</sub> 电极性能都有不同程度的影响, 其中镀液 pH 值、NaF 浓度对电极的电催化活性与稳定性影响较大, 电流密度对电极性能的影响较复杂.

#### 参考文献:

- [1] 张招贤. 钛电极工学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 109-148.
- [2] SCHIIMANN U, GRITTLER P. Electrochemical degradation of organic substances at PbO<sub>2</sub> anodes: Monitoring by continuous CO<sub>2</sub> measurements[J]. Water Environment Research, 1998, 32(9): 2835-2842.
- [3] TAHAR N B, SACVALL A. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO<sub>2</sub> anode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(35): 3427-3435.
- [4] VICENT F, MORALLO N E, QUIJADA C, et al. Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(6): 607-612.
- [5] CASELLATO U, CATTARIN S, MUSIANI M. Preparation of porous PbO<sub>2</sub> electrodes by electrochemical deposition of composites[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(27): 3991-3998.
- [6] 王峰, 俞斌. 一种新型 PbO<sub>2</sub> 电极的研制[J]. 应用化学, 2002, 2(1): 194-196.
- [7] MAHALINGAM T, VELUMANI S, RAJA M, et al. Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films[J]. Materials Characterization, 2007, 58(9): 817-822.
- [8] 王鸿辉, 杨卫华, 黄龙, 等. Ti/α-PbO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> 电极电催化氧化处理苯酚废水[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2008, 29(2): 263-266.
- [9] 曹江林, 吴祖成, 李红霞, 等. PbO<sub>2</sub> 阳极在硫酸溶液中的析氧失活行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1510-1515.
- [10] CAO Jiang-lin, ZHAO Hai-yan, CAO Fa-he, et al. The influence of F<sup>-</sup>, doping on the activity of PbO<sub>2</sub> film electrodes in oxygen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(28): 7870-7876.
- [11] 杨宏孝, 凌芝, 颜秀茹. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 507.
- [12] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 288-342.

## Influence of Electrodeposition Conditions on the Performance of Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> Electrode

YANG Wei-hua, WANG Hong-hui,  
FU Fang, HUANG Ting-ting

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> electrodes were prepared by an electrodeposition method. Influence of experimental conditions including electrodeposition time, temperature, pH value, concentration of NaF and current density, on the electrocatalytic activity and stability of the electrode were studied. Results show that when the electrodeposition time is 1 h, the temperature is 60 °C, pH is 1, the concentration of NaF is 0.04 mol·L<sup>-1</sup>, and the current density is 600/400 A·m<sup>-2</sup>, the electrode exhibits the best performance. The degradation ratio of phenol and strength lifetime can reach 91.4% and 23 h, respectively.

**Keywords:** electrodeposition; Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>/β-PbO<sub>2</sub> electrode; electrocatalytic activity; stability

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)