

## 涂膏热解法制备钛基 Sn、Sb 氧化物电极\*

张乃东<sup>1,2</sup>李 宁<sup>1</sup>彭永臻<sup>2</sup><sup>1</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001;<sup>2</sup> 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要** 研究了涂膏热解法制备 Ti/Sn、Sb 氧化物电极的新工艺, 考察了 SnCl<sub>4</sub>、SbCl<sub>3</sub> 加入量和烧结温度对电极寿命和析氧电位的影响, 并对电极进行了 SEM、EDS、XRD 测试. 结果表明, 在涂层厚度相近时, 涂膏法制备的电极与热解法相比, 具有表面氧化物分布均匀和 TiO<sub>2</sub> 不易裸露的优点, 从而提高了析氧电位, 延长了电极寿命, 使电极具有很高的电催化活性和电化学稳定性.

**关键词:** 热解, Sn、Sb 氧化物, 电极

**中图分类号:** O646, O484

钛基 Sn、Sb 氧化物电极具有析氧电位高, 催化性能优良, 导电性良好的优点, 故被广泛应用于水处理、有机电合成、制备 O<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、电池的板栅电极等领域. 目前, 钛基氧化物电极的制备方法基本分为两类: 涂层热解法<sup>[1]</sup>和喷雾热解法<sup>[2]</sup>. 涂层热解法所要求的仪器设备简单, 易被一般实验室采用, 也适于大规模生产. 涂层热解法的制备工艺是: 首先配制 SnCl<sub>4</sub>、SbCl<sub>3</sub>、HCl 的醇溶液, 然后用毛刷将此溶液刷在预处理好的钛基体表面, 或将钛基体浸渍于该溶液中一段时间, 烘干后在高温下煅烧, 反复多次后便在钛基体表面生成 Sn、Sb 氧化物膜. 由于高温下醇溶剂的挥发挟带作用和 Sn、Sb、Ti 的扩散作用, 此法制备的电极易出现表面氧化物分布不均匀和 TiO<sub>2</sub> 的裸露. 为解决这一问题, 需从涂层原料的组分着手, 新的涂层原料应能维持基体表面处 Sn、Sb 的量基本恒定, 同时又不能引入杂质. 我们在按文献[3]的方法制备 Sn、Sb 氧化物纳米粉实验中发现, 对 Sn、Sb 氢氧化物烧结时坩埚壁上形成了一层特别均匀致密的蓝灰色膜, 这层膜特别牢固, 用王水浸泡数天也不能将其溶解. 经分析表明, 这层膜的主要成分是 SnO<sub>x</sub> 和 SbO<sub>x</sub>. 受到这次实验的启发后, 我们对涂层热解法进行了改进, 即将 Sn、Sb 的醇溶液涂于钛基表面后, 再涂上一层乳膏状的 Sn、Sb 氢氧化物, 然后进行高温热解. 新工

艺在一定程度上解决了电极表面氧化物分布不均和 TiO<sub>2</sub> 裸露的问题. 由于新工艺采用了乳膏状的 Sn、Sb 氢氧化物, 所以称其为涂膏法.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂及仪器

试剂为正丁醇, 草酸, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, SbCl<sub>3</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 皆为分析纯. 仪器为坩埚电阻炉, ZK-072 型真空干燥箱.

#### 1.2 基体处理

金属钛先用金相砂纸打磨, 然后用水砂纸打磨, 在 100 °C 浓度为 20% (w) 的草酸溶液中处理 2 h, 放入 1% (w) 草酸中待用.

#### 1.3 电极制备

取一定量的 SnCl<sub>4</sub>、SbCl<sub>3</sub>, 加入 10 mL HCl, 再加正丁醇至 100 mL 制得涂液. 用共沉淀法制备乳膏状 Sn、Sb 氢氧化物<sup>[3]</sup>. 将涂液涂于钛基表面后, 再涂上一层乳膏状的 Sn、Sb 氢氧化物, 于 100 °C 烘干, 550 °C 热分解, 反复 5 次. 每次烧结后, 均用 HCl 溶液清洗电极表面的黄色物质. 将涂液涂于钛基表面后, 于 100 °C 烘干, 550 °C 热分解 3 次, 每次 10 min.

#### 1.4 电极性能测试

1.4.1 电极寿命的测试 以 1 cm<sup>2</sup> 的制备电极为阳

**表 1** 热解温度对电极寿命的影响  
**Table 1** Effect of sintering temperature on electrode lifetime

$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$
450	38
550	54
650	47

极,  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  ( $E^0 = -0.4026 \text{ V}$ ) 为参比电极, 铂为辅助电极, 在  $25^\circ\text{C}$ 、浓度为  $1.280 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中电解, 电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 用 HDV-7C 晶体管恒电位仪测阳极寿命, 每 2 h 换一次溶液, 以保持  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的恒定, 记录从开始到槽电压上升时 (3 V 左右) 所经历的时间。

1.4.2 析氧电位的测定 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂为辅助电极, 在 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \approx 1$ ) 溶液中, 温度为  $25^\circ\text{C}$  的条件下, 用 CHI630A 型电化学分析仪测定极化曲线。

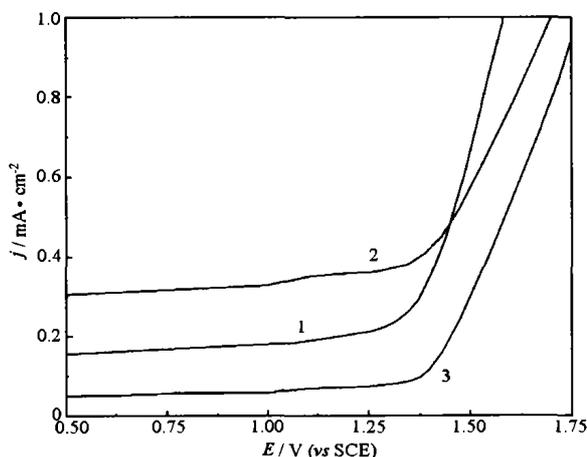
1.4.3 电极涂层表征 用 S507 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察电极表面形貌; 用 TN5502 型 X 射线能谱仪 (EDS) 测定电极表层金属元素的相对含量; 用岛津 -6000 X 射线衍射仪 (XRD) 确定涂层物相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解温度对电极析氧性能和寿命的影响

$\text{SnCl}_4$  加入量为  $0.1 \text{ mol}$ 、 $\text{SbCl}_3$  加入量为  $0.02 \text{ mol}$ 。热解温度为  $450$ 、 $550$ 、 $650^\circ\text{C}$  时, 电极寿命如表 1 所示。550  $^\circ\text{C}$  时寿命最长。

温度升高, Sn、Sb、Ti 三者间相互扩散作用加强, 渗入  $\text{SnO}_2$  晶格中的 Sb 增多, 电极导电性增强,



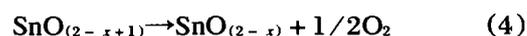
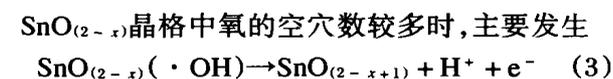
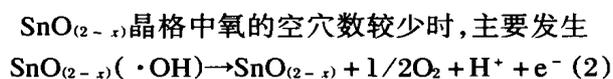
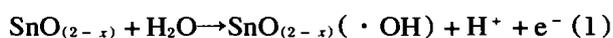
**图 1** 不同热解温度时电极的极化曲线  
**Fig. 1** Polarization curves of the electrode at different sintering temperatures  
 1)  $450^\circ\text{C}$ ; 2)  $550^\circ\text{C}$ ; 3)  $650^\circ\text{C}$

寿命延长。温度过高, Sn、Sb 的挥发量增大, Ti 基体表面  $\text{TiO}_2$  含量增多。  $\text{TiO}_2$  禁带宽为  $3.0 \text{ eV}$ , 导电性一般。并且  $\text{TiO}_2$  增多也会降低 Sn、Sb 氧化膜与基体间的结合力, 这两种因素都将导致电极寿命的缩短。

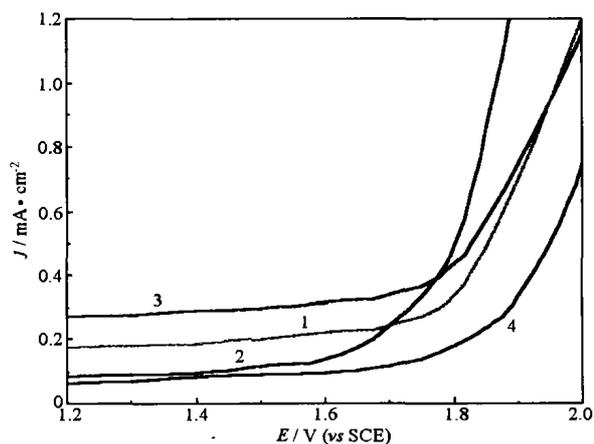
电极析氧电位与温度变化关系如图 1 所示, 通过对曲线的二阶求导, 可求出三条曲线在  $1.3 \sim 1.5 \text{ V}$  间的拐点分别为  $1.386$ 、 $1.403$ 、 $1.415 \text{ V}$ 。考虑到  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\cdot\text{KCl}$  电极电位  $\varphi = 0.241 \text{ V}$ , 得出热解温度为  $450$ 、 $550$ 、 $650^\circ\text{C}$  时的电极析氧电位分别为  $1.627$ 、 $1.644$ 、 $1.656 \text{ V}$ 。电极析氧电位随温度升高而增加, 但差别很小。

$\text{SnO}_2$  具有调节析氧电位的作用<sup>[4]</sup>, 在高温下  $\text{SnO}_2$  的晶格发生变异, 转化成  $\text{SnO}_{(2-x)}$ ,  $\text{SnO}_{(2-x)}$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的析氧机理<sup>[2]</sup>如下。

首先,  $\text{H}_2\text{O}$  在阳极表面放电并生成吸附态的羟自由基  $\cdot\text{OH}$



$\text{SnO}_{(2-x)}(\cdot\text{OH})$  数目多时电极的析氧电位高。界面处  $\text{SnO}_{(2-x)}$  晶格中氧的空穴数和电极的表面状态决定了  $\text{SnO}_{(2-x)}(\cdot\text{OH})$  数目的多少。温度在  $450 \sim 650^\circ\text{C}$  范围内升高,  $\text{SnO}_{(2-x)}$  晶格中氧的空穴数变化不大, 但可能使电极表面粗糙度增大, 导致  $\text{SnO}_{(2-x)}(\cdot\text{OH})$  数目增加。



**图 2** 不同 Sn/Sb 摩尔比的电极极化曲线  
**Fig. 2** Polarization curves of the electrode with different Sn/Sb molar ratio  
 1) 8, 2) 10, 3) 12.5, 4) 20

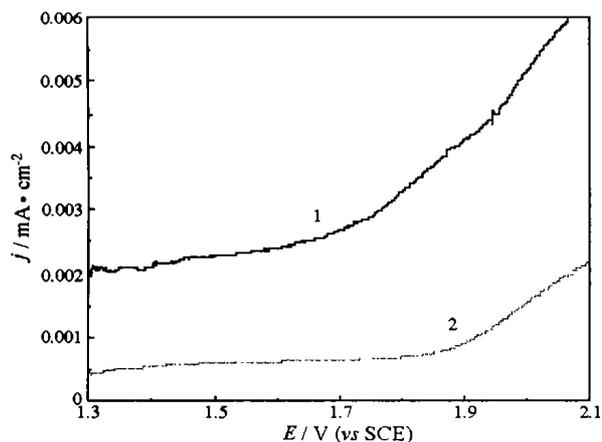


图3 两种工艺在析氧电位方面的对比

Fig. 3 Comparison of the oxygen evolution potential curves of the preparation two methods

1) coating-pyrogeneration, 2) paste-coating

综合两方面的因素选热解温度为 550 °C 较合适。

## 2.2 涂液中 Sn/Sb 摩尔比对电极析氧性能和寿命的影响

热解温度为 550 °C, SnCl<sub>4</sub> 加入量为 0.1 mol, SbCl<sub>3</sub> 加入量分别为 0.0125、0.010、0.008、0.005 mol 时, 电极寿命如表 2 所示。Sn/Sb 摩尔比为 10 时, 寿命最长。

5 价 Sb 原子取代了 SnO<sub>2</sub> 晶格中 4 价的 Sn 原子后, 多余的一个电子进入导带, 使导带电子浓度增加, SnO<sub>2</sub> 导电性也提高, 电极寿命延长。但掺 Sb 的量过多时, 增加了 SnO<sub>2</sub> 晶格混乱度, 甚至使 SnO<sub>2</sub> 晶格破坏, 导电性下降, 电极寿命缩短。

电极析氧电位与 Sn/Sb 摩尔比关系如图 2 所

表 2 Sn/Sb 对电极寿命的影响

Table 2 Effect of Sn/Sb ratio on electrode lifetime

Sn/Sb(molar ratio)	t/h
8	55
10	60
12.5	52
20	40

示。通过对曲线的二阶求导, 可求出 Sn/Sb 摩尔比为 8、10、12.5、20 时的电极析氧电位分别为 1.834、1.807、1.641、1.753 V。析氧电位较随 Sn/Sb 摩尔比增大而降低 (求导和读取数据用 Origin 软件完成)。

Sn/Sb 摩尔比增大, 电极中高价离子少, SbO<sub>x</sub> 中氧的百分含量随之减少, SnO<sub>(2-x)</sub> 晶格中氧的空穴数也将减少, SnO<sub>(2-x+1)</sub> 和 SnO<sub>(2-x)</sub>(·OH) 的稳定性降低, 析氧电位下降。SnO<sub>(2-x)</sub> 晶格中掺杂 Sb 能改变晶体结构<sup>[4]</sup>, 产生缺陷能级, 增加导电载流子。当 Sn/Sb 摩尔比增大到一定程度时, 由于 Sb 含量太少, 增加的载流子量不多, 引起导电性下降, 进而导致析氧电位升高。

综合各方面的因素, 选 Sn/Sb 比为 10 较合适。

## 2.3 涂层法和涂膏法在析氧电位方面的对比

两种工艺的析氧电位如图 3 所示。涂膏法的析氧电位高于涂层法。这是因为 Sn、Sb 氢氧化物阻止了 Sn、Sb 随溶剂的扩散作用, 增加了基体表面 Sn、Sb 含量, 且共沉淀法制备的 Sn、Sb 氢氧化物热解时能形成牢固、纳米级的 SnO<sub>2</sub> 和 SbO<sub>x</sub> 晶粒, 它们也能和基体很好地结合, 从而减小了 TiO<sub>2</sub> 的裸露面积, 使析氧电位升高。

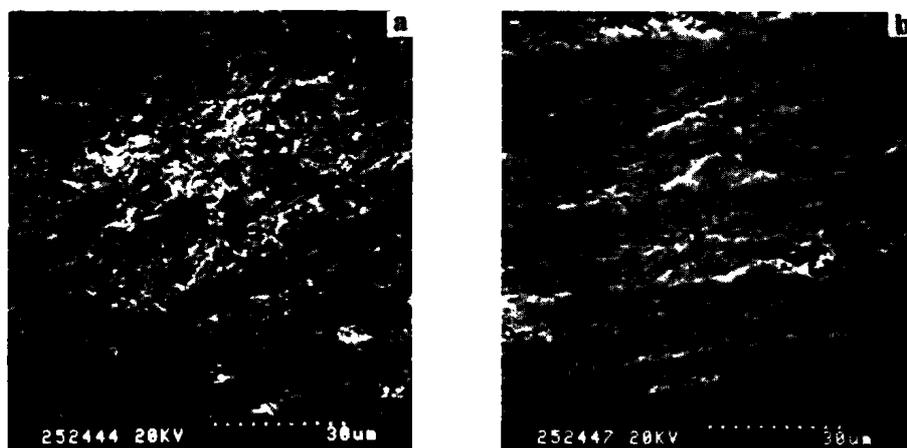


图 4 电极的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM photos of the electrode

a) coating-pyrogeneration, b) paste-coating

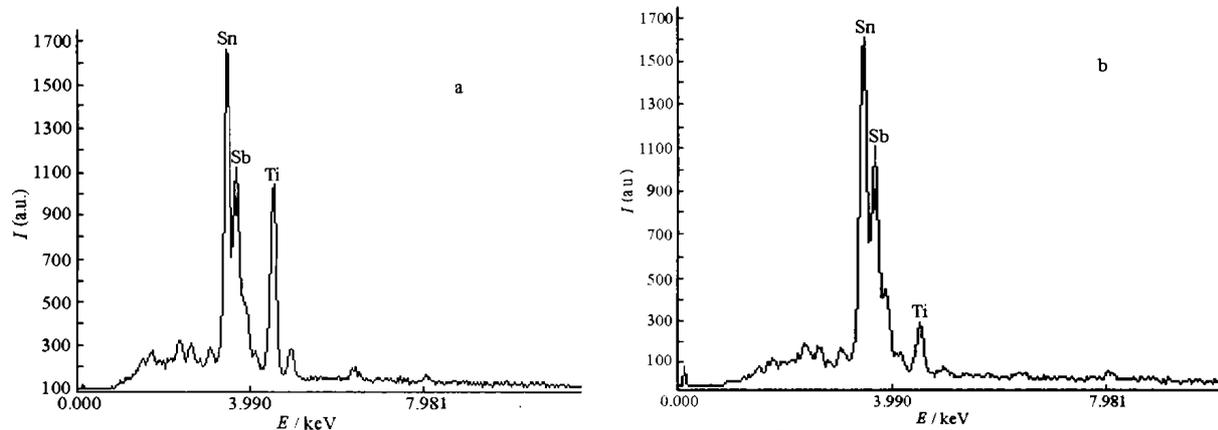


图 5 电极的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS spectra of the electrode

a) coating-pyrogenation, b) paste-coating

## 2.4 电极涂层形貌

对制备好的电极(烧结温度 550 °C, Sn/Sb 摩尔比为 10) 进行 SEM 测试, 其表面形貌如图 4 所示. 涂层法图案亮度不均匀, 说明电极表面上氧化物的含量不均匀. 涂膏法表面上氧化物的分布均匀, 粗糙度较小, 晶粒间裂缝小, 故能阻止氧的扩散, 减少 TiO<sub>2</sub> 绝缘层的形成, 利于导电性的提高. Sn、Sb 氢氧化物的加入提高了电极表面氧化物的均匀度和致密度.

## 2.5 电极表层金属元素的比例

图 5 显示了电极的 EDS 分析结果. 涂层法(烧结 12 次, 温度 550 °C, Sn/Sb 摩尔比为 10, 氧化物膜厚度 0.1 mm 左右) 制备的电极表层的原子含量百分数(%)为: Sn 45.03, Sb 7.99, Ti 46.98; 质量百分数(%)为: Sn 62.38, Sb 11.36, Ti 26.26. 涂膏法(烧结温度 550 °C, Sn/Sb 比为 10, 氧化物膜厚度 0.1 mm 左右) 制备的电极表层的原子含量百分数(%)为: Sn 68.91, Sb 12.66, Ti 18.43; 质量百分数(%)为: Sn 77.13, Sb 14.54, Ti 8.33. 高温下

Sn、Sb 向钛基体内部扩散的同时, 钛也将扩散到表层的氧化物中, 采用涂膏法时电极表层的 Ti 含量较少.

## 2.6 电极涂层物相

图 6 显示了涂膏法制备电极的 XRD 分析结果, 电极表层的主要成分是 SnO<sub>2</sub> ( $2\theta/(\circ) = 26.620, 33.460, 50.060$ ), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta/(\circ) = 30.540, 46.160$ ), Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta/(\circ) = 39.090, 47.620$ ) 和 TiO<sub>2</sub> ( $2\theta/(\circ) = 32.380, 38.800$ ). SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub> 在  $2\theta = 0 \sim 50$  间吸收峰有时重合, 说明有固溶的现象发生.

## 3 结论

高温下 Sn、Sb、Ti 的扩散作用, 虽可增加它们氧化物晶格的缺陷, 但也造成 TiO<sub>2</sub> 在电极表面的裸露, 进而导致电极寿命的下降和析氧电位的降低. 改进后的涂膏法制备工艺基本与涂层热解法相同, 但在一定程度上解决了原工艺 TiO<sub>2</sub> 易裸露和电极表面 Sn、Sb 氧化物不均匀的问题, 使电极性能有所提高.

## References

- 1 Vicent, F.; Morallon, E.; Quijada, E. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1998**, **28**: 607
- 2 Correa, L. B.; Comninellis, C. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1996**, **26**: 83
- 3 Li, Q. S.; Zhang, J. Z. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2002**, **19**: 163 [李青山, 张金朝. 应用化学 (*Yingyong Huaxue*), **2002**, **19**: 163]
- 4 Correa, L. B.; Comninellis, C.; Battisti, A. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1996**, **26**: 683

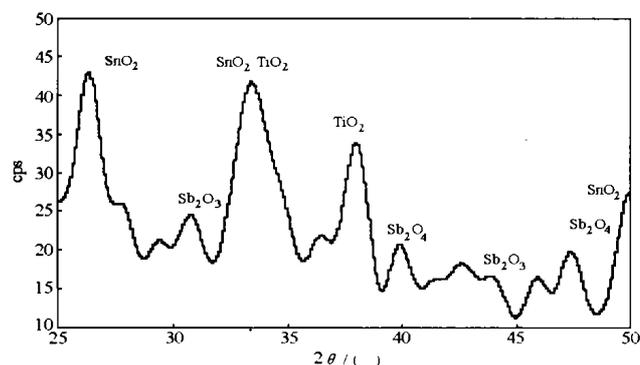


图 6 电极的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of the electrode

## Preparation and Properties of Ti/Sn,Sb Oxide Electrode by the Paste-coating Method\*

Zhang Nai-Dong<sup>1,2</sup>      Li Ning<sup>1</sup>      Peng Yong-Zhen<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001; <sup>2</sup>College of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

**Abstract** The paste-coating method is a modified method of coating-pyrogeneration. In this new method, Ti-substrate electrode coated by oxides is covered with paste of Sn,Sb hydroxide to decrease the volatilization of the coating component. The preparation conditions for Ti/Sn,Sb oxide electrode by the paste-coating method are investigated. The effect of the amount of SbCl<sub>3</sub> added and the sintering temperature on the electrode lifetime and oxygen evolution potential are investigated with EDS, SEM and XRD analysis. The results indicate that the electrode prepared by coating-pyrogeneration appears some exposure of TiO<sub>2</sub> due to inhomogeneous distribution of coating oxides on its surface, while the one prepared by paste-coating method enhances homogeneity for the same coating thickness. As a result, the electrode exhibits a higher oxygen evolution potential and has a longer lifetime for its higher electro-catalytic activity and the electrochemical stability.

**Keywords:** Pyrogeneration, Sn,Sb oxides, Electrode