

La 掺杂 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ 电极材料 的制备和电化学性能

张志刚¹, 吴伟钦¹, 李帅¹, 肖航¹, 林琅¹, 李巍², 张磊², 蒋晓瑜¹

(1. 福建工程学院 生态与环境建设学院, 福建 福州 350118;

2. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要: 采用热分解法制备了掺杂稀土 La 的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ 电极。对涂层材料作粉末衍射, 分析涂层的组成及结构; 对电极作强化寿命试验, 测定其使用寿命; 分别在硫酸、氯化钠溶液及两者混合溶液中作循环伏安曲线, 研究电极的电化学性能。结果发现两种电极的合成颗粒结晶度低并且都主要由金红石结构 TiO_2 、 RuO_2 和 SnO_2 组成, 掺杂稀土 La 能够提高电极的电化学性能和电极使用寿命。

关键词: La 掺杂; $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ 电极; 热分解; 循环伏安法

中图分类号: TM910

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2018)01-028-03

Preparation and electrochemical properties of La doped $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ electrode materials

ZHANG Zhigang¹, WU Weiqin¹, LI Shuai¹, XIAO Hang¹, LIN Lang¹,
LI Wei², ZHANG Lei², JIANG Xiaoyu¹

(1. School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ electrodes doped with La were prepared by the thermal decomposition method. The composition and structure of the coatings were analyzed with X-ray diffraction of the materials. Accelerated life test was carried out and their service lives were measured. Electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV) in sulfuric acid solution, sodium chloride solution and their mixed solution respectively. Results show that the synthesized particles of the two electrodes exhibit low crystallinity and are mainly composed of rutile TiO_2 , RuO_2 and SnO_2 . The doping of the rare earth La can improve the electrochemical performance and lifetime of the electrode.

Keywords: La doping; $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ electrodes; thermal decomposition; cyclic voltammetry (CV)

金属氧化物具有电子光学磁性和催化性能, 因而被广泛研究^[1-4]。在钛板上涂覆氧化物作为阳极, 也就是 DSA, 该电极在许多重要的电解过

程中应用广泛, 如氧或氯的生成、电化学氧化和废水中有机污染物的降解等^[4-6]。

电化学活性和化学稳定性对阳极材料至关重要

收稿日期: 2017-11-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51672271); 福建省重点科技项目(2014H0007); 福建工程学院科研启动基金(GY-Z12088)

第一作者简介: 张志刚(1976-), 男, 福建福州人, 实验师, 硕士, 研究方向: 水污染控制技术及环境功能材料。

通信作者: 蒋晓瑜(1965-), 女, 福建福州人, 教授, 博士, 研究方向: 环境功能材料, 材料电化学。

要,该性能主要与涂层的化学成分和结构有关。许多研究都集中在设计新方法和增加各种化学成分,以提高电极电催化活性和化学稳定性。一些金属氧化物电极,如 SnO₂, PbO₂, Sb₂O₃, RuO₂ 及其复合氧化物,已经被广泛研究^[7-11]。

Ru 的氧化物材料表现出较低的电阻率、高的热稳定性和强的抗化学腐蚀能力^[1],已成为研究热点^[5,7]。有研究表明,电极电化学性能的提高,是因为在电化学过程中,产生了羟基自由基^[8-9]。在电极中掺杂稀土,将改善电极表面结构,从而提高电极矿化有机化合物的能力^[4,9-11]。

本文采用涂层热分解法制备了掺杂稀土 La 的 Ti/SnO₂-RuO₂ 电极。通过循环伏安法,分析了 La 掺杂对电极电化学活性的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

实验采用 Ti2 板作电极基体,其面积为 10 mm×10 mm,厚度为 2 mm。经碱洗、硫酸洗后,用热分解法制备掺杂稀土 La 的 Ti/SnO₂-RuO₂ 电极(记为 TRL)和未掺杂 Ti/SnO₂-RuO₂ 电极(记为 TR)。具体操作步骤如下:将钛酸丁酯溶于乙醇中,加入少量的盐酸形成 A 液。将氯化钌溶于乙醇与异丙醇混合溶剂中,搅拌 2 h,按 $n(\text{钌}):n(\text{钛})=3:1$ 的比例加入钌的复合物^[12],再搅拌 2 h,然后加入 A 液,即得到涂层溶胶。以同样的方法制备未掺杂稀土 La 的 Ti/SnO₂-RuO₂ 涂层溶胶。之后,用毛刷将涂液涂抹在处理好的钛板上,使其均匀覆盖在钛板基体表面,烘干后在 450 ℃ 马弗炉中氧化烧结即为 TRL 和 TR 电极。

1.2 性能表征、电化学测量

X 射线粉末衍射(XRD)测试在德国 Bruker 公司 D₈-advance 型 X 射线衍射仪上完成,采用光源 Cu K α (26 847 eV) 辐射,扫描范围 20°~60°。电化学测量在上海辰华 CHI760C 电化学工作站上进行,采用三电极系统,其中 TRL 和 TR 电极作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。工作电极所有电势都相对于饱和甘汞电极(SCE)电势。电解液为 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄、0.5 mol·L⁻¹ NaCl 和 0.5 mol·L⁻¹ NaCl+1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液,电化学性能测量在室温下进行,扫描速度为 100 mV·s⁻¹。强化寿命测定(AST)采用电解槽金属阳极涂层化工行业标

准方法(HGT 2471-2011),以稀硫酸为电解液,以钛板为对电极。

2 结果与讨论

2.1 涂层的性质

图 1 为 TRL 和 TR 涂层材料的 X 射线粉末衍射谱图。结果显示衍射峰不尖锐,说明颗粒结晶度低。谱图主要由金红石相结构,分别为 TiO₂、RuO₂ 和 SnO₂ 金红石相。谱图未见明显的氧化钽特征峰,可能是 La 掺杂的浓度低或者 La 掺进金红石 SnO₂ 晶胞^[13]。

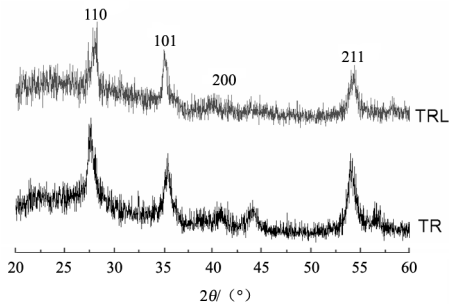


图 1 X 射线衍射光谱

Fig.1 X-ray diffraction spectrum

2.2 电化学测量

强化寿命试验(AST)的结果是 TR 电极为 75 h,TRL 电极超过 101 h,这表明 TRL 电极比 TR 电极稳定。

TR 和 TRL 电极在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl、1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 和 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄+0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液的循环伏安曲线如图 2 所示,扫描速率为 100 mV·s⁻¹。循环伏安曲线呈现典型的 DSA 电极曲线形状^[2],其析氧电位为 1.2 V,析氯电位为 1.1 V。

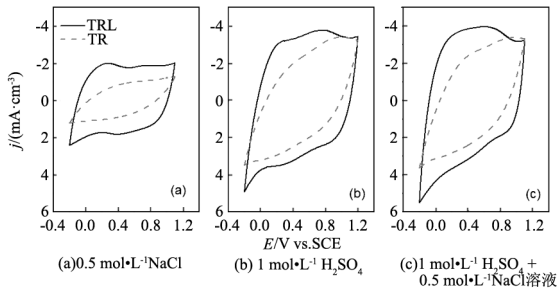
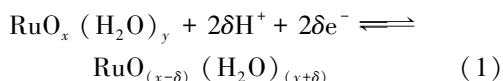


图 2 TRL 和 TR 电极的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammetry curves of TRL and TR coatings

3 种溶液中 TRL 电极的循环伏安曲线面积均比 TR 电极大,说明 TRL 电极电容更高,活性更

好。TRL 电极和 TR 电极在酸性溶液中的曲线比在 NaCl 溶液中宽大,这主要由于质子参与有利于钌氧化还原的进行。在循环伏安曲线处 0.6 V 左右出现典型金红石结构 RuO_2 的氧化还原峰,是由于固体表面质子参与氧化还原反应,即:



从负电位到 0.2 V 的阳极扫描过程中,质子嵌入到水合结构的氧化物^[2]。TRL 电极在 0.8 V 和 0.6 V 处可以观察到 2 个小的准可逆峰。准可逆峰值可归因于氧化还原过程 $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2$ ($\text{Ru}_3^+ + \text{Ru}_4^+$) 和 $\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{Ru}(\text{Ru}_3^+ + \text{Ru})$ 。

与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液相比,在 NaCl 电解液中电流较小,这意味着 TRL 和 TR 电极在 NaCl 溶液中的电容性较差。由于质子的缺乏,电极表面上的质子参与氧化还原反应受到了抑制。

参考文献:

- [1] BERENGUER R, QUIJADA C, MORALLÓN E. Electrochemical characterization of SnO_2 electrodes doped with Ru and Pt [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(22): 5230–5238.
- [2] KOŠEVIĆ M, STOPIC S, BULAN A, et al. A continuous process for the ultrasonic spray pyrolysis synthesis of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ particles and their application as a coating of activated titanium anode[J]. *Adv Powder Technol*, 2017, 28: 43–49.
- [3] SOARES C O, CARVALHO M D, TAVARES A C, et al. PtRu/C-LaNiO_3 composite electrodes for electrocatalysis[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(10): F1138–F1142.
- [4] ZHU F L, MENG Y S, HUANG X Y. Electro-catalytic degradation properties of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrodes doped with different rare earths[J]. *Rare Metals*, 2014, 35(5): 412–418.
- [5] TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA ©[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 2377–2385.
- [6] MONTILLA F, MORALLO'N E, VA'ZQUEZ J L. Evaluation of the electrocatalytic activity of antimony-doped Tin dioxide anodes toward the oxidation of phenol in aqueous solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(10): B421–B427.
- [7] PANIC V V, DEKANSKI A B, MITRIC M, et al. The effect of the addition of colloidal iridium oxide into sol-gel obtained titanium and ruthenium oxide coatings on titanium on their electrochemical properties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(27): 7521–7528.
- [8] MAKGA E M, THERON C C, PRZYBYLOWICZ W J, et al. Preparation and surface characterization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 92(2/3): 559–564.
- [9] CUI Y H, FENG Y J, LIU J, et al. Comparison of various organic compounds destruction on rare earths doped Ti/Sb-SnO_2 electrodes[J]. *J Hazard Mater*, 2012(239/240): 225–232.
- [10] FENG Y, CUI Y, LOGAN B, et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO_2 anodes for electrochemical destruction of phenol[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1629–1636.
- [11] DAI Q, XIA Y, CHEN J. Mechanism of enhanced electrochemical degradation of highly concentrated aspirin wastewater using a rare earth La-Y co-doped PbO_2 electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 871–881.
- [12] 蒋晓瑜,陈文哲. 钌钴氧化物合成的溶胶凝胶形成过程分析[J]. *福建工程学院学报*, 2009, 7(1): 59–63.
- [13] CHEN X, CHEN G, YUE P. Stable $\text{Ti/IrOx-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ anode for O_2 evolution with low Ir content[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4623–4628.

TRL 电极与 TR 电极相比,其循环伏安电流明显增加,表明镧 La 参与 Ru 的氧化还原作用。La 的掺杂导致涂层性质的变化,帮助质子在电极表面的水合结构氧化物中嵌入或溢出。

3 结论

通过热分解法制备了掺杂 La 和未掺杂 La 的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-RuO}_2$ 电极。通过 X 射线粉末衍射分析,表明 TRL 和 TR 电极材料主要由金红石相 TiO_2 、 RuO_2 和 SnO_2 组成,这与典型的 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ 涂层是一致的。

电化学研究表明,这两种电极具有典型的活性钛阳极电化学性能,TRL 电极活性更高,具有更大的电容性质。在循环伏安曲线 0.8 V 和 0.6 V 处观察到两个准可逆峰,分别是 ($\text{Ru}_3^+/\text{RuO}_4^+$) 和 ($\text{Ru}_3^+ + \text{Ru}$)。研究表明,质子参与了电极表面氧化还原反应,La 的掺杂导致了涂层性质的变化,利于质子在电极表面的水合结构氧化物中嵌入或溢出。