

文章编号: 1000-324X(2004)06-1307-06

## 超声对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极材料结构及电极性能的影响

王雅琼, 童宏扬, 许文林, 王 鹏

(扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

**摘 要:** 用 SEM 和 XRD 技术测定和分析了不同超声波作用时间下  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极材料的表面形貌和结构, 应用循环伏安法研究了超声波作用时间对  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极在  $1.0\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的伏安特性的影响. 实验结果表明: 超声波作用于电极材料会对电极表面的形貌和结构产生影响; 电极经超声处理 20min 后, 其循环伏安峰电流与未经超声波作用时相比增加了近 1 倍; 电极的电化学活性表面积随超声波作用时间的延长呈先增大后减小的趋势, 在本实验中超声波作用时间为 20min 时, 伏安电荷最大, 即活性表面积最大.

**关 键 词:** 电极; 二氧化铅; 超声

**中图分类号:** TB 559, TM 911 **文献标识码:** A

### 1 引言

有机电化学合成作为“绿色化学”工艺研究开发的一个分支, 电极材料的选择与制备是该过程工业化的重要研究内容之一. 由于大多数的有机电化学合成过程在硫酸介质中进行, 因此对于在硫酸介质中使用的阳极材料的开发研究受到了研究者的极大关注<sup>[1,2]</sup>. 我们曾对  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极的制备条件对电极性能的影响以及该电极在  $\text{Cr}^{3+}$  电化学氧化过程中的应用进行了研究<sup>[3,4]</sup>. 超声波可以强化电化学过程<sup>[5~7]</sup>, 因此为了强化  $\text{Cr}^{3+}$  的电化学氧化, 在该电解体系中引入了超声波. 实验发现, 引入超声波后, 过程的电流效率明显提高. 电流效率的提高与超声在液体中产生空化效应强化了电解液主体及电极表面的传质有关. 但在实验中同时发现, 在超声波作用下, 电极材料的表面形貌也发生了变化, 说明超声不仅可以强化传质, 而且还会对电极材料的结构带来影响.

有机电化学合成中, 电极的表面因素(电极的表面状态、比表面积等)是影响电极材料电化学性能的重要因素<sup>[8~12]</sup>. 为此, 本文对热分解法制备的  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极进行超声处理, 研究了超声波作用时间对电极结构、形貌以及在  $1.0\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的电化学性能的影响.

### 2 实验

#### 2.1 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极的制备

收稿日期: 2003-11-19, 收到修改稿日期: 2004-01-02

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(03KJB530164); 国家自然科学基金(20176047)

作者简介: 王雅琼(1961-), 女, 博士研究生, 副教授. E-mail: yqwang@mail.yzu.edu.cn

以 Ti 为基体,  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  为中间层、 $\text{PbO}_2$  为活性层, 电极的制备参见文献 [3].

## 2.2 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极结构及表面形貌的表征

电极表面结构用 MO3XHF22 型 X 射线衍射仪 (日本 Mac Science 公司) 分析, 以铜靶为辐射源; 用 XL30 型环境电子扫描电镜 (荷兰 Philips 公司) 测定电极表面的形貌.

## 2.3 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极电催化活性的表征

用三电极体系, 以所制备的电极为工作电极, 铂片为辅助电极 (自制), 硫酸亚汞电极 (上海精密科学仪器有限公司) 为参比电极, 用 HPD-1A 型恒电位仪 (延边永恒电化学仪器厂) 测定经不同时间超声波作用后  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极在扫描电压范围为 0.4~1.8V 的循环伏安曲线, 并对循环伏安曲线进行积分得到还原伏安电荷 ( $q^*$ ).

实验中所用的超声仪为上海必能信超声有限公司生产的 CQX25-12 型超声仪, 超声频率为 20kHz, 电功率为 500W.

# 3 结果和讨论

## 3.1 不同超声作用时间下电极的表面形貌和结构

图 1(a)~(f) 是用 XL30 型环境电子扫描电镜测得的超声波作用时间分别为 0、10、20、60、120 及 180min 时,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极的 SEM 形貌.

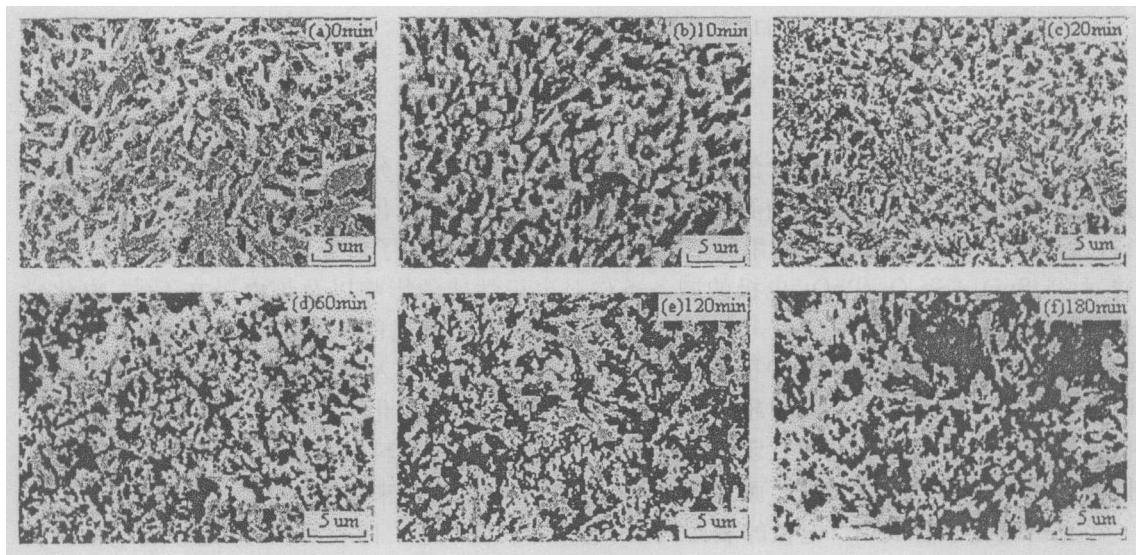


图 1 不同超声波作用时间下  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极的形貌

Fig. 1 Morphologies of  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  electrodes under ultrasound for different time

由图 1 可以看出, 超声使电极表面的形貌发生了明显的改变. 图 1(a) 是未经超声波作用的电极, 可以看出未经超声波作用的电极表面上的晶粒尺寸较大, 且晶体间的孔隙较少. 由图 1(b)~(c) 可见, 当超声波作用于电极后, 电极表面晶体细化, 晶体间的孔隙明显增多, 这说明超声能使电极表面晶体形貌发生改变, 增大了电极的比表面积. 超声波作用时间继续增长至 60min(图 1(d)) 时, 电极的表面形貌与 10 和 20min 时相比变化不大. 超声波作用时间继续增长至 120 和 180min(图 1(e),(f)) 时, 晶粒之间的孔隙变大. 这可能是由于多层电极经较长时间的超声波作用后使电极涂层脱落所致.

图 2(a)~(f) 是由 MO3XHF22 型 X 射线衍射仪测得的上述超声波作用时间下电极的 XRD 图谱. 由图 2 可以看出, 经超声波作用后, 电极表层结构发生了一定的变化. 未经超声波作用时,  $\alpha$  型  $\text{PbO}_2$  的衍射峰强度较高, 经超声波作用后,  $\alpha$  型  $\text{PbO}_2$  的衍射峰强度有明显下降, 在超声波作用时间为 20min 时最小, 后又有所增加. 结合不同超声波作用时间下电极

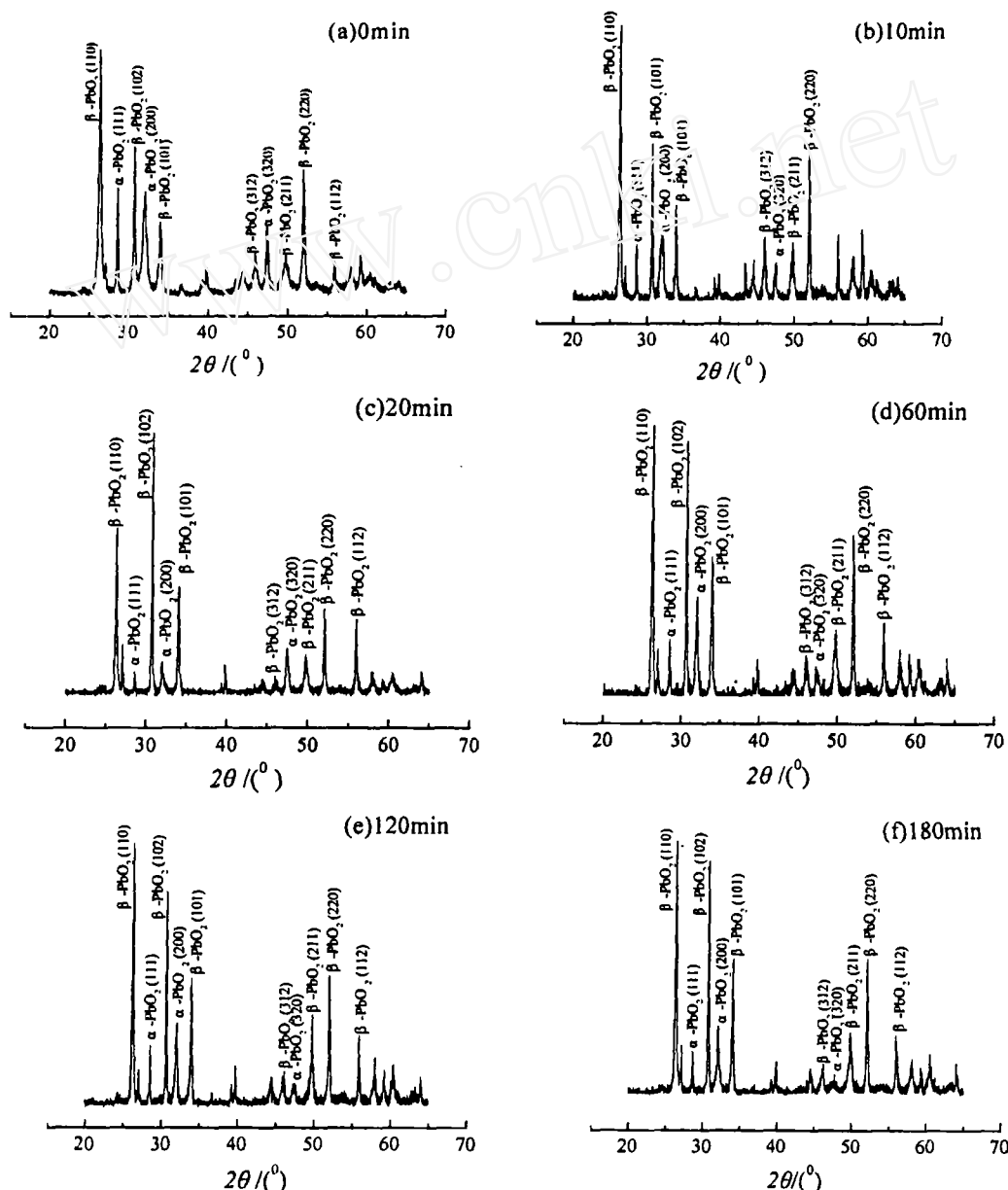


图 2 不同超声波作用时间下  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns for  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  electrodes treated with ultrasound for different time

的伏安电荷曲线 (图 5) 分析可以发现, 图 2(d)~(f) 对应了图 5 中伏安电荷  $q^*$  下降的区域, 而图 2(c) 则对应了伏安电荷  $q^*$  的最高点. 据文献 [13] 报道,  $\beta$  型  $\text{PbO}_2$  具有很好的导电性

和活性, 是  $\text{PbO}_2$  电极的有效活性组分.

### 3.2 超声波对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极性能的影响

#### 3.2.1 循环伏安曲线

实验测定了不同超声波作用时间后,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极在  $25^\circ\text{C}$  下  $1.0\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中、不同扫描速率下的循环伏安曲线, 图 3 给出的是超声波作用 20min 时的循环伏安曲线. 将图 3 与未经超声波处理的电极在相同条件下所得的循环伏安曲线 (图 4) 相比, 曲线形状相同, 峰电位也基本相等, 但经超声波作用后的电极, 其峰电流增加了将近 1 倍. 其它经不同超声波作用时间处理的电极, 其循环伏安曲线的形状与图 4 相同, 只是经不同超声波作用时间处理的电极在相同的扫描速率下对应的峰电流值不同而已.

将实验测定得到的不同超声波作用时间下的循环伏安曲线积分可得到伏安电荷  $q^*$ , 下面讨论超声波作用时间对伏安电荷  $q^*$  的影响.

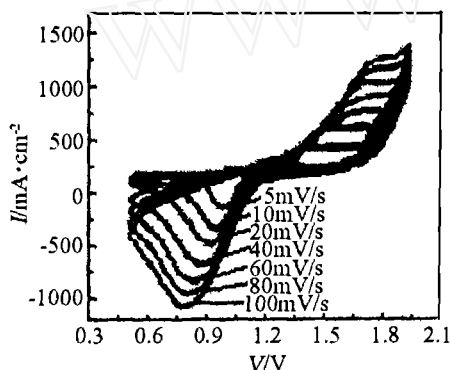


图 3 超声波处理后电极的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions with ultrasound

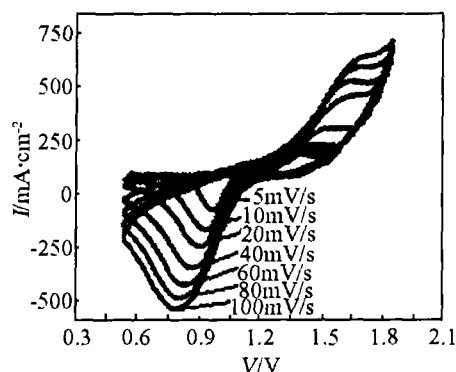


图 4 未经超声处理的电极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions without ultrasound

#### 3.2.2 不同超声波作用时间下电极的伏安电荷

循环伏安曲线的积分电荷可以表示电极表面的电活性点数目<sup>[9]</sup>. 对一定扫描速率下的循环伏安曲线积分可得到的伏安电荷  $q^*$ , 在一定的扫描速率范围内  $q^*$  与总的伏安电荷  $q_{\text{tot}}^*$ 、外表面的伏安电荷  $q_{\text{out}}^*$  及内表面的伏安电荷  $q_{\text{in}}^*$  之间的关系可用公式 (1)~(3) 表示<sup>[9,10]</sup>:

$$q^* = q_{\text{out}}^* + k_1 v^{-1/2} \quad (1)$$

$$q^{*-1} = q_{\text{tot}}^{*-1} + k_2 v^{1/2} \quad (2)$$

$$q_{\text{tot}}^* = q_{\text{in}}^* + q_{\text{out}}^* \quad (3)$$

其中  $q_{\text{tot}}^*$  反映了总的活性表面积,  $q_{\text{out}}^*$  和  $q_{\text{in}}^*$  分别反映了电极的外活性表面积和内活性表面积.

图 5 是扫描速率为  $20\text{mV/s}$  时的伏安电荷随超声波作用时间的变化曲线. 由图 5 可以看出, 随着超声波作用时间的延长, 伏安电荷呈先增加后逐渐减小的趋势. 超声波作用时间为 20min 时, 伏安电荷最大, 即此时电极活性点的数目最多. 结合图 1 可知, 经超声波作用后, 超声的空化效应使电极表面的晶体细化, 从而使经过超声波作用后电极的活性表面积增大. 在图 5 中, 当超声时间较长时, 电极活性表面有所减小. 在实验中发现, 当超声波作用时间  $>30\text{min}$  后, 电极涂层有一定的脱落. 这可能是由于所制的多层电极经受较长时间的

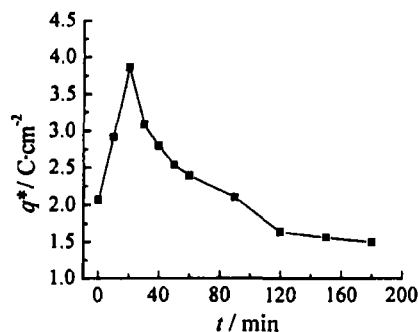


图 5 扫描速率为 20mV/s 时不同超声波作用时间下电极的伏安电荷

Fig. 5 Dependence of  $q^*$  on ultrasonic irradiation time at 20mV/s sweep rate

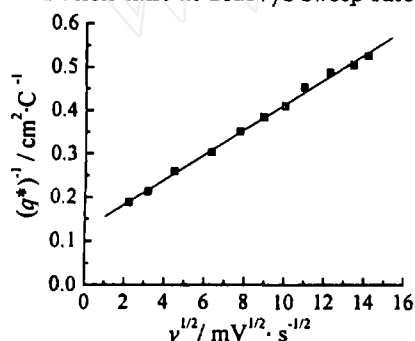


图 6  $(q^*)^{-1}$  与  $v^{1/2}$  的关系曲线

Fig. 6 Relationship between  $(q^*)^{-1}$  and  $v^{1/2}$  under ultrasound for 20min

用同样的处理方法可以得到不同超声波作用时间下电极的总伏安电荷  $q_{\text{tot}}^*$ 、外伏安电荷  $q_{\text{out}}^*$  和内伏安电荷  $q_{\text{in}}^*$ , 将超声波的作用时间与  $q_{\text{tot}}^*$ 、 $q_{\text{out}}^*$  和  $q_{\text{in}}^*$  作图, 其关系曲线如图 8 所示. 由图 8 可以看出, 随着超声波作用时间的延长, 电极的内伏安电荷、外伏安电荷和总伏安电荷均呈现出先增加后减少的趋势, 即电极的活化表面积与超声波的作用时间有关. 在实验范围内, 超声波作用时间为 20min 时电极的活化表面积达到最大, 这与图 5 中反映出的规律是一致的.

#### 4 结论

超声波作用使  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极材料的形貌和结构发生了变化, 一定的超声

超声波作用后使电极各层之间的结合力减弱, 电极涂层脱落, 从而使电极的总活性面积减小.

超声波作用时间为 20min 时, 不同扫描速率下的伏安电荷  $q^*$  如图 6 和图 7 所示. 由图 6 可见, 在整个扫描速率范围内,  $(q^*)^{-1}$  与  $v^{1/2}$  呈良好的线性关系. 但图 7 中  $q^*$  与  $v^{-1/2}$  仅在低的扫描速率范围内呈线性关系, 在高扫速区  $q^*$  值下降较快. 这可能是由于在高扫速下电流响应较大, 未补偿的欧姆降导致  $q^*$  值下降<sup>[14]</sup>. 对图 6、7 中的线性段分别外推至  $v=0$  及  $v=\infty$ , 则可分别得到超声波作用时间为 20min 时电极的总伏安电荷  $q_{\text{tot}}^*$  和外伏安电荷  $q_{\text{out}}^*$ , 两者的差则为电极的内伏安电荷  $q_{\text{in}}^*$ .

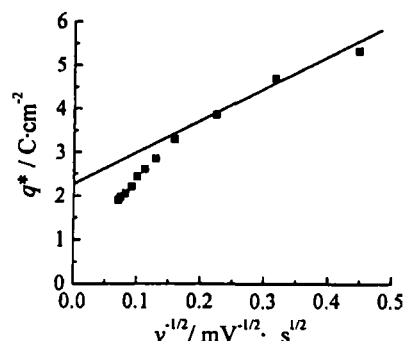


图 7  $(q^*)$  与  $v^{-1/2}$  的关系曲线

Fig. 7 Relationship between  $(q^*)$  and  $v^{-1/2}$  under ultrasound for 20min

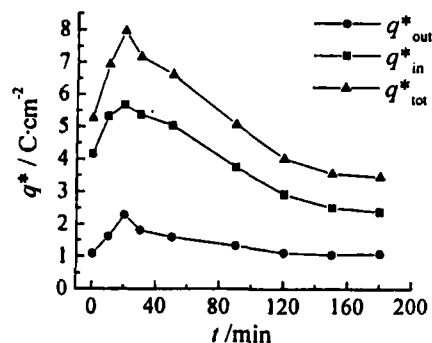


图 8 伏安电荷与超声波作用时间的关系曲线

Fig. 8 Relationship between the ultrasonic irradiation time and  $q_{\text{tot}}^*$ ,  $q_{\text{out}}^*$ ,  $q_{\text{in}}^*$

波作用时间可以使电极表面的晶体细化, 电极的比表面积增大. 在实验中, 电极经超声波作用 20min, 其循环伏安峰电流与未经超声波作用的峰电流相比增加了近 1 倍. 但超声波作用时间过长, 会减弱多层复合电极层与层之间的结合力, 使电极活性层脱落, 电极有效活性面积减少, 因此电极的电化学活性表面积随超声波作用时间的增长呈现出先增大后减小的趋势.

### 参考文献

- [1] Pelegrino R R L, Vicentin L C, De Andrade A R, *et al. Electrochem Commun*, 2002, **4** (2): 139-142.
- [2] Kim Kwang-Wook, Lee Eil-Hee, Kim Jung-Sik, *et al. Electrochim Acta*, 2002, **47** (15): 2525-2531.
- [3] 王雅琼 (WANG Ya-Qiong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1033-1038.
- [4] 王雅琼, 陈昌平, 童宏扬, 等. 过程工程学报, 2003, **3** (2): 125-129.
- [5] Marken F, Akerman R P, Compton R G. *J Electroanal Chem*, 1996, **415** (1-2): 55-63.
- [6] 王雅琼, 傅相林, 李 敏, 等. 扬州大学学报 (自然科学版), 2003, **6** (1): 29-32.
- [7] 许文林, 傅相林, 王雅琼, 等. 扬州大学学报 (自然科学版), 2003, **6** (2): 21-24.
- [8] 王雅琼, 童宏扬, 许文林. 过程工程学报, 2003, **3** (4): 356-360.
- [9] Trasatti S. *Electrochim Acta*, 1991, **36** (2): 225-241.
- [10] Vogt H. *Electrochim Acta*, 1994, **39** (13): 1981-1983.
- [11] Da Silva L A, Alves V A, Trasatti S, *et al. J Electroanal Chem*, 1997, **427** (1-2): 97-104.
- [12] Da Silva L M, Boodts J F C, De Faria L A. *Electrochim. Acta*, 2000, **45** (17): 2719-2727.
- [13] Cifuentes G, Cifuentes L, Kammel R, *et al. Z Metallkd*, 1998, **89** (5): 363-367.
- [14] De Pauli C P, Trasatti S. *J Electroanal Chem*, 1995, **396** (1-2): 161-168.

## Effects of Ultrasound on the Microstructure and Electrochemical Behavior of Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> Electrodes

WANG Ya-Qiong, TONG Hong-Yang, XU Wen-Lin, WANG Peng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

**Abstract:** The morphology and microstructure of the electrodes under ultrasound were observed and analyzed by means of ESEM and XRD. The effects of ultrasonic irradiation time on the electrochemical active surface of the Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> electrodes in 1.0mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions were studied by cyclic voltammetry. The experimental results show that the ultrasound has the influence on the morphology and microstructure of the electrodes surfaces. Under ultrasound for 20min, the cyclic voltammetric peak current density is about two times as high as that of the anode without ultrasonic irradiation. The voltammetric charge of the electrodes increases firstly as the time under ultrasound increases, after ultrasonic irradiation 20min, and the voltammetric charge decreases with increasing ultrasonic irradiation time. The voltammetric charge is the highest under the condition of ultrasonic irradiation for 20min, which means that the electrochemical active surface of the electrodes is the largest at the ultrasonic irradiation time.

**Key words** electrode; PbO<sub>2</sub>; ultrasound