

表面微观结构对钛基电极锡铈氧化物层泥裂的影响

朵亚琳, 王 岚, 张 烨, 王龙耀

常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164

摘要: 在钛基金属氧化物电极制备过程中, 锡铈氧化物 (ATO) 层泥裂是影响电极性能的一个关键难题。分别以致密钛板、钛金属粉末和多孔钛板为基体, 研究钛基材料表面微观结构对 ATO 层泥裂现象的影响, 并对电极的表面形貌、阻抗和抗氧化性能进行表征和分析。研究结果表明: 基体材料微米级薄壁弯曲结构对 ATO 层的应力具有明显的缓解效果, 刻蚀产生的坑道壁对 ATO 层具有分隔锚定作用, 二者结合能够有效消除钛基 ATO 层的泥裂现象, 电极性能得到大幅提升。以多孔钛板为基体制备得到的 ATO 电极的电荷转移电阻 (R_{ct}) 约为 0.5Ω , 仅为致密钛板基体的 $1/20$ 。电流-时间曲线 (扫描电位为 2.0 V , 电解质为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4) 表明, 多孔钛板基 ATO 电极的稳定电流密度为 40 mA/cm^2 , 致密钛板基 ATO 电极的则仅为 0.2 mA/cm^2 。

关键词: 钛阳极 锡铈氧化物层 电极 泥裂

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

电化学氧化能够将电能转化为化学能^[1], 在有机电合成及水处理等领域有着广泛的应用^[2]。阳极是实现电化学氧化的关键部件, 阳极的稳定性对电化学氧化反应效率有着重要的影响^[3]。与石墨电极和金属电极相比, 带有锡铈氧化物 (ATO) 层的钛基电极因其较好的稳定性^[4-6], 得到广泛的应用, 但由于与钛基体热膨胀系数的差异^[7], 制备得到的 ATO 层存在泥裂现象^[8-9]。在应用过程中, 电解液通过表面层裂隙与基体接触, 不仅使得钛基体钝化, 还会在电极析气的鼓泡作用下加速表面层剥离, 从而降低电极性能。

为了消除泥裂现象, 提高电极性能, 通常的 ATO 层改性方法为表面元素改性、电极制备技术的改变等^[10-12], 其常常存在操作复杂, 泥裂现象无法完全消除的问题^[13]。本课题组以多孔钛为基体, 成功制备出多孔无泥裂钛基 ATO 电极^[14], 并进一步研究上述钛基体材料表面微观结构对 ATO 表面层泥裂及其性能的影响。

1 实验部分

1.1 钛基体的预处理及 ATO 层的制备

实验使用纯钛 (TC2) 作为基体材料, 材料结构形式包括致密钛板、钛金属粉末和多孔钛板 (钛粉末烧结板)。钛基体材料预处理程序包括丙酮超声清洗 10 min , 20% (质量分数) 硫酸室温刻蚀 1 h , 再用去离子水洗至中性, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干备用。ATO 层制备流程: 先制备 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_3$ (质量比为 $85:15$) 的正丁醇-浓盐酸 (体积比为 $4:1$) 溶液, 然后将该溶液浸涂在预处理好的钛片表面, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘干

收稿日期: 2021-11-29; **修订日期:** 2022-06-23。

作者简介: 朵亚琳 (1997—), 女, 硕士研究生; 王龙耀 (1975—), 男, 教授, 通讯联系人。E-mail: wang.longyao@cczu.edu.cn。

5 min, 重复浸涂再烘干 5 遍, 最后在马弗炉中于 450 °C 加热 15 min, 取出冷却至室温, 制备得到钛基表面层。

1.2 分析与表征

材料的表面形貌采用扫描电镜 (SEM, 德国蔡司, SUPRA55) 进行表征。电极的电化学性能用电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司, CS350)测定。以制备的钛基 ATO 电极(40 mm×10 mm)为工作电极(极间距为 1 cm), 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在 H₂SO₄ 溶液(25 °C, 0.5 mol/L) 中进行伏安曲线测量和阻抗分析。

2 结果与讨论

通常粗糙的表面有利于附着层的结合, 因此一般制备 ATO 层前, 需对钛基体进行酸蚀处理^[15]。实际上, 材料表面不同尺度错综曲折的三维结构, 对表面附着层内应力的缓解和消除有着复杂的影响。为此, 分别使用致密钛板、钛金属粉末和多孔钛板为基体, 考察钛基体表面微观尺寸结构对 ATO 层泥裂现象的影响。

2.1 致密钛板基 ATO 层

经过打磨的致密钛板在酸蚀之后, 其原有的粗糙表面上出现了棘刺状结构如图 1 (a)。在酸蚀致密钛板基体上制备 ATO 层, 其表面的微观形貌如图 1 (b)。宏观上, 棘刺状结构能够增加基体的比表面积; 微观上, 通过与 ATO 层的交错穿插, 棘刺状结构将能够增加基体与表面 ATO 层的结合力。

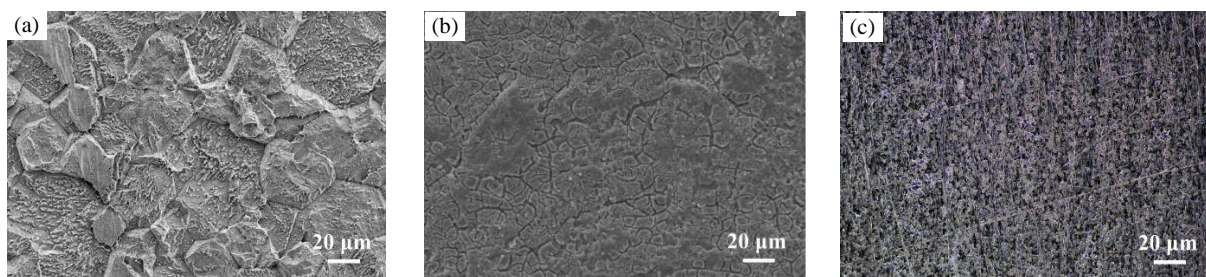


图 1 致密钛板及其表面 ATO 层的 SEM 图片

Fig.1 SEM images of dense Ti plate and its surface ATO layer

(a): dense Ti plate (20% acid etching, 1 h); (b): ATO layer; (c): original dense Ti plate

由图 11 还可以发现, 致密钛板基体为平板结构, 酸蚀后虽然有着粗糙表面及棘刺状结构, 但由于基体致密平板结构特性的限制, 所制备的 ATO 层将基体表面的微结构覆盖后, ATO 层呈现平板状。在 10 μm 尺寸范围内, 实验制得的致密钛板基 ATO 层难以消除制备过程中的应力, 产生了如图 1 (b) 中大量的不规则泥裂。

2.2 钛金属粉末基 ATO 层

从结构力学角度看, 薄壁的弯曲结构有助于削弱表面层因基体扩张拉伸产生的应力, 进而缓解和消除表面层可能发生的裂隙^[16]。为此, 采用平均粒径为 45 μm 的未经酸蚀处理的钛金属粉颗粒作为基体制备曲面 ATO 层。由图 2 钛粉颗粒及其表面 ATO 层的 SEM 图可见, 未经酸蚀处理的光滑钛金属粉颗粒表面制备的 ATO 层仍然出现了泥裂现象。但与图 1 (b) 相比, 图 2 (b) 中 ATO 层的裂隙明显更为细小。这表明在实验的微米级尺寸范围内, 曲面结构能够部分消除 ATO 层制备过程中的应力, 在一定程度上缓解了泥裂现象。

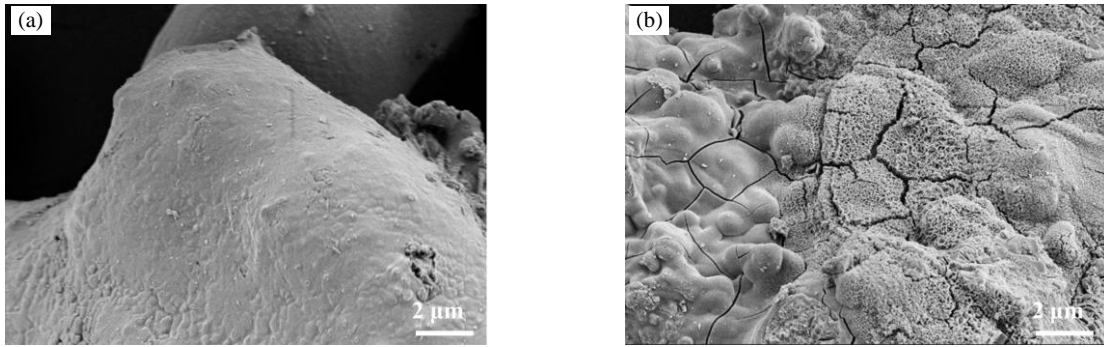


图2 钛粉颗粒及其表面 ATO 层的 SEM 图片

Fig 2 SEM images of Ti powder particle and its surface ATO layer

(a): Ti powder particle; (b): ATO layer

由图3酸蚀处理后的钛金属粉颗粒及其表面 ATO 层的 SEM 图可见, 酸蚀后的钛粉颗粒表面出现了密集的坑道状结构, 在该基体表面制备的 ATO 层, 部分填充了酸蚀的坑道。在钛粉颗粒曲面的应力缓解作用和坑道壁对 ATO 层的分隔锚定作用下, 实验观察范围内未发现 ATO 层有明显的泥裂现象。因此, 采用经酸蚀处理的钛金属粉颗粒作为基体制备的 ATO 层, 泥裂现象得到了有效的消除。

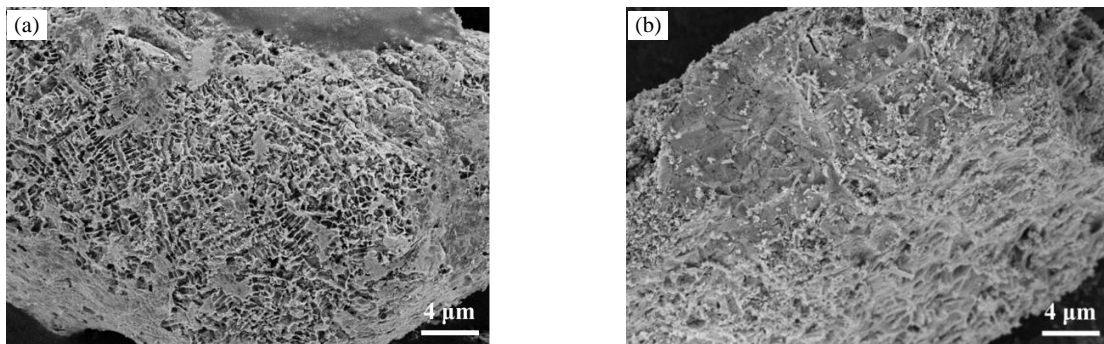


图3 酸蚀后的钛粉颗粒及其表面 ATO 层的 SEM 图片

Fig.3 SEM image of Ti powder particle after acid etching and its surface ATO layer

(a): Ti powder particle (20% acid etching, 1 h); (b): ATO layer

2.3 多孔钛板基 ATO 层

基于薄壁曲面结构的应力的缓解作用和酸蚀结构的分隔锚定作用考虑, 进一步采用酸蚀后的多孔钛板作为基体, 制备得到 ATO 层。图4为多孔钛板及其表面 ATO 层的 SEM 图。

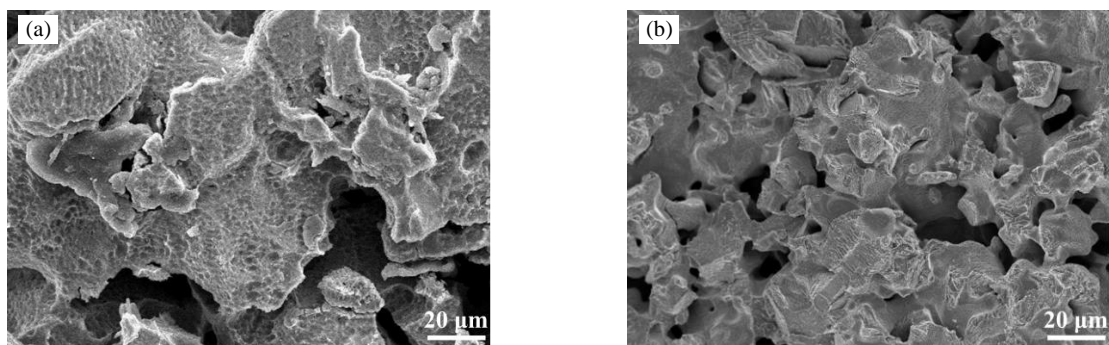


图4 多孔钛板及其 ATO 层表面的 SEM 图片

Fig.4 SEM image of porous Ti plate and its ATO layer

(a): porous Ti plate (20% acid etching, 1h); (b): ATO layer

由图 4 可见, 虽然多孔钛板在宏观上表现为与致密钛板一致的片状材料结构, 但其在微观上保留了钛粉颗粒的微观形貌特征, 说明以多孔钛板为基体制备得到的 ATO 层, 有效地消除了泥裂现象。

2.4 电极的阻抗与抗氧化性分析

阻抗值越小表明电极外表面的电化学反应越明显, 电极的电导率越高。分别对致密钛板基 ATO 电极和多孔钛板基 ATO 电极进行阻抗分析(2.5 V DC potential, 10 mV AC amplitude, $10\sim 1\times 10^6$ Hz), 相应电化学阻抗谱(EIS)结果如图 5 所示, 其中 Z' 代表电导组件(电阻电感电容)的总阻抗的实部, Z'' 代表虚部。

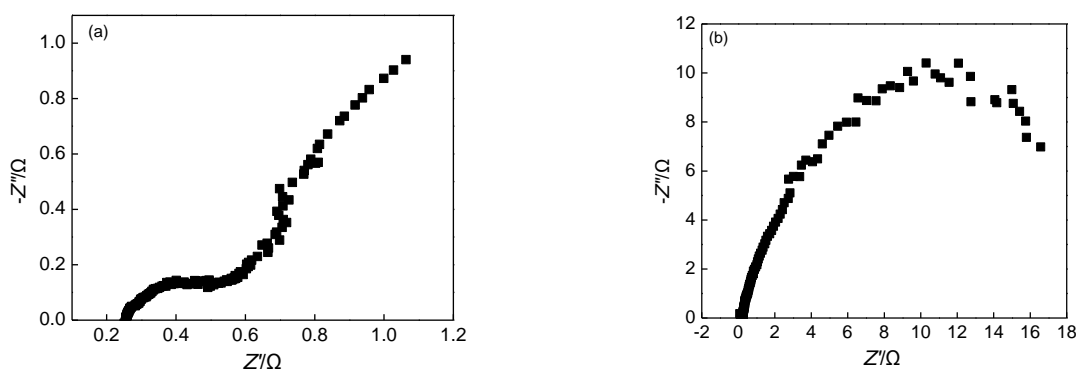


图 5 电极电化学阻抗谱

Fig 5 Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes

(a): porous Ti plate-based ATO electrode; (b): dense Ti plate-based ATO electrode

由图 5 可见, 多孔钛板基 ATO 电极在低频区为传质控制, 高频区为动力学控制。致密钛板基 ATO 电极的电荷转移电阻(R_{ct})约为 $10\ \Omega$, 而多孔钛板基 ATO 电极的约为 $0.5\ \Omega$, 二者相差了约 19 倍。这意味着在电荷穿过电极与电解质溶液相界面的过程中, 多孔钛板基 ATO 电极具有更高的效率, 电解过程功率的损失也会更低。

泥裂现象对电极的伏安稳定性有着直接的影响, 实验分别测定了以多孔钛板基 ATO 电极和致密钛板基 ATO 电极为阳极的电流(j)-时间(t)曲线(扫描电位为 2.0 V, 电解质为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4), 结果如图 6 所示。

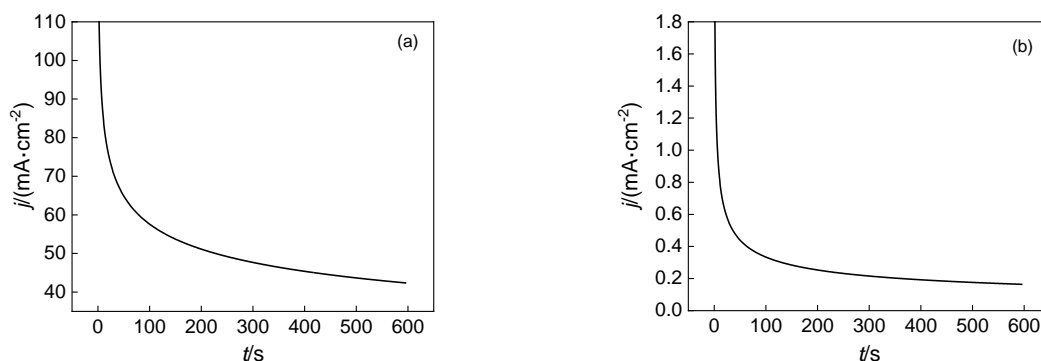


图 6 钛基 ATO 电极电流-时间曲线

Fig 6 Current-time curve of Ti-based ATO electrodes

(a): porous Ti plate-based ATO electrode; (b): dense Ti plate-based ATO electrode

从图 6 中可以看出, 两个电极在反应初始阶段电流密度均迅速降低, 然后渐趋稳定。反应 10 min 后, 多孔钛板基 ATO 电极的电流密度约为 $40\ \text{mA}/\text{cm}^2$, 而致密钛板基 ATO 电极的仅约为 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

通过比较二者的曲线可以发现, 多孔钛板基 ATO 电极的稳定电流密度较高, 活性衰减速率也相对较慢, 表明其具有更好的抗氧化性能。

3 结论

a) 在钛基金属氧化物电极的制备与应用过程中, ATO 层泥裂会导致钛基体钝化及表面活性层的剥离脱落, 因此 ATO 层的泥裂问题成为影响电极性能的一个关键难题。分别采用致密钛板、钛金属粉末和多孔钛板为基体制备了 ATO 层, 发现钛基体材料微米级薄壁弯曲结构对 ATO 层的应力具有明显的缓解效果, 硫酸刻蚀产生的坑道壁对 ATO 层具有分隔锚定作用, 二者结合能够有效消除钛基 ATO 层的泥裂现象。

b) 无泥裂 ATO 电极的性能有了大幅度的提升, 以致密钛板为基体制备得到的 ATO 电极的 R_{ct} 约为 10Ω , 约为多孔钛板为基体 ATO 电极的 20 倍; 阳极氧化实验(扫描电位为 2.0 V , 电解质为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4) 表明, 多孔钛板基 ATO 电极的稳定电流密度为 40 mA/cm^2 时, 致密钛板基 ATO 电极的仅为 0.2 mA/cm^2 。

参考文献:

- [1] 陆恬奕, 李宇, 徐瑞, 等. 高级氧化技术水处理研究进展[J]. 当代化工, 2021, 50(5):1257-1260.
LU Tianyi, LI Yu, XU Rui, et al. Research progress of advanced oxidation technology in water treatment[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(5):1257-1260.
- [2] 侯俭秋. 高级氧化技术处理难降解有机废水的应用[J]. 环境与发展, 2019, 31(7):66-67.
HOU Jianqiu. Application of advanced oxidation process in refractory wastewater treatment[J]. Environment and Development, 2019, 31(7):66-67.
- [3] 刘浩, 陈勇, 刘晓东, 等. 电化学氧化法处理工业废水现状研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(5):100-102.
LIU Hao, CHEN Yong, LIU Xiaodong, et al. Advances in the treatment of industrial wastewater by electrochemical oxidation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(5):100-102.
- [4] 李晓良, 徐浩, 延卫, 等. 钛基 SnO_2 电极的制备、改性及其应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(5):16-22.
LI Xiaoliang, XU Hao, YAN Wei, et al. Research progress in the preparation, modification and application of Ti-based SnO_2 electrode[J]. Plating & Finishing, 2016, 38(5):16-22.
- [5] 胡新发, 刘全兵, 廖世军. 钛基涂层不溶性阳极的开发与研究进展[J]. 材料保护, 2008(8):41-45.
HU Xinfu, LIU Quanbing, LIAO Shijun. Development of coated titanium insoluble anodes and research progress[J]. Materials Protection, 2008(8):41-45.
- [6] 匙春华, 赵金兰, 王三反. 钛基金属氧化物涂层电极的研究与应用[J]. 广东化工, 2013, 40(4):65-66.
SHI Chunhua, ZHAO Jinlan, WANG Sanfan. Research and application on titanium anode coated with metal oxide[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(4):65-66.
- [7] 王志平, 费宇杰, 刘延宽. 热障涂层失效机理、改进方法及未来发展方向[J]. 表面技术, 2021, 50(7):1-20.
WANG Zhiping, FEI Yujie, LIU Yankuan. Failure mechanism, improvement method and future development direction of thermal barrier coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(7):1-20.
- [8] 关江勇. 钛基金属氧化物涂层电极的制备及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [9] XU L, WANG Y, ZHANG W. Preparation of a SnO_2 -Sb electrode on a novel TiO_2 network structure with long service lifetime for degradation of dye wastewater[J]. RSC Advances, 2019, 9(67):39242-39251.
- [10] WANG Q, JIN T, HU Z X, et al. TiO_2 -NTs/ SnO_2 -Sb anode for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants: effect of TiO_2 -NTs architecture[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 102:180-186.
- [11] 黄琳琳, 刘峻峰, 戴常超, 等. 不同结构网基 Ti/Sb- SnO_2 电极电催化降解苯酚效能[J]. 给水排水, 2020, 56(S2):47-52, 58.
HUANG Linlin, LIU Junfeng, DAI Changchao, et al. Electrochemical catalytic oxidation efficiency of phenol on mesh Ti/Sb- SnO_2 with various structures[J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(S2):47-52, 58.
- [12] 刘洪浩, 戴磊, 陈钊, 等. 新型多孔 Ti/Sb $_2$ O $_4$ - SnO_2 电极的制备及性能[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2020, 42(3):40-48.

- LIU Honghao, DAI Lei, CHEN Zhao, et al. Preparation and performance of novel porous Ti/Sb₂O₄-SnO₂ electrode[J]. Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020, 42(3):40-48.
- [13] 梁吉艳, 耿聪, 李丹, 等. 钛基锡锑氧化物电极掺杂改性及应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3):810-814.
- LIANG Jiyao, GENG Cong, LI Dan, et al. Research progress on doping and application of titanium-based tin antimony oxide electrode[J]. Rare Metals Materials and Engineering, 2016, 45(3):810-814.
- [14] WANG L Y, PAN F R, WANG L. Novel approach for preparing Ti based ATO film without mud cracking[J]. Materials Letters, 2014, 136:195-197.
- [15] XU H, YANG W, YANG H H. Surface analysis of Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ electrode after long time electrolysis[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(11):2637-2641.
- [16] 崔昌禹, 姜宝石, 郑虹妍, 等. 自由曲面结构的力学性能研究[C]. 第十三届空间结构学术会议论文集, 北京: 中国土木工程学会, 2010, 456-461.

Effect of Surface Microstructure on Mud Crack in Antimony-Doped Tin Oxide Layer of Ti Electrode

DUO Yalin, WANG Lan, ZHANG Ye, WANG Longyao

School of Petroleum and Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

Abstract: In the preparation process of titanium-based metal oxide electrodes, the mud cracking of the antimony-doped tin oxide (ATO) layer is a key problem that affects the performance of the electrode. Using dense titanium plate, titanium metal powder and porous titanium plate as the matrix, the effect of the surface microstructure of the titanium-based material on the mud cracking phenomenon of the ATO layer was experimentally studied, and the surface morphology, impedance and oxidation resistance of the electrode were characterized and analyzed. The results showed that the micron-level thin-walled bending structure of the matrix material had a significant relief effect on the stress of the ATO layer, and the tunnel wall produced by etching had a separation and anchoring effect on the ATO layer. Based on the above two reasons, the mud crack of the Ti-based ATO layer was effectively eliminated and the performance of the electrode was greatly improved. The charge transfer resistance (R_{ct}) of the ATO electrode prepared with the porous titanium plate as the matrix was about 0.5 Ω , which was only 1/20 of the dense titanium plate matrix. The current-time curve (scanning potential: 2.0 V, electrolyte: 0.5 mol/L H₂SO₄) showed that the stable current density of the porous titanium plate-based ATO electrode was 40 mA/cm², while the dense titanium plate-based ATO electrode was only 0.2 mA/cm².

Key words: Ti-based metal anode; antimony-doped tin oxide; electrode; mud cracks

栏目编辑 夏王琼