

阳极电沉积条件对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 复合电极组成、形貌和结构的影响

丹媛媛¹, 陆海彦^{1,2}, 刘晓蕾¹, 林海波¹, 黄卫民¹, 赵敬哲³

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

2. 苏州耐思达化学科技有限公司, 苏州 215123;

3. 湖南大学化学化工学院, 长沙 410082)

摘要 在涂有中间层 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 的 Ti 基体上, 采用阳极复合电沉积法制备了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{nano-Co}_3\text{O}_4$ 复合电极材料, 利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法研究了制备条件对该复合电极材料组成、结构和形貌的影响. 结果表明, 纳米 Co_3O_4 的掺杂可提高 PbO_2 电极表面的粗糙度和空隙率; 沉积电位、镀液中 Co_3O_4 粒子浓度及有机溶剂的添加等均对镀层中 Co_3O_4 的嵌入量有较大影响.

关键词 复合物; 电沉积; 阳极; 氧化铅; 四氧化三钴

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)01-0124-05

掺杂 Co_3O_4 的 PbO_2 基复合电极材料 ($\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$) 因可提高 PbO_2 电极的析氧活性而受到广泛关注^[1]. PbO_2 基复合氧化物电极材料的制备方法主要有阳极电化学共沉积法^[2]和阳极复合电沉积法^[3]. 研究表明, 将具有电催化功能的 Co_3O_4 微粒分散在 Pb^{2+} 电镀液中, 通过阳极电沉积制备 $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料的方法简单适用^[4]. Musiani 等^[5]在 Ni 的旋转圆盘电极上将 100 ~ 500 nm Co_3O_4 粒子通过 Pb^{2+} 离子阳极电沉积掺杂到 PbO_2 镀层中, 得到 $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合物. Zanello 等^[6]沿用此方法在 Pb^{2+} 镀液中加入 Co_3O_4 悬浮颗粒, 得到 $(\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x) + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合镀层, 其导电性能和力学强度均优于 $\text{PbO}_2 + \text{CoO}_x$. 由于向 PbO_2 镀层中引入了 Co_3O_4 活性颗粒, 增大了 PbO_2 电极表面的粗糙度, 从而提高了 PbO_2 电极在碱性溶液中的析氧性能及其在碱性溶液中的稳定性, 大大拓展了 PbO_2 电极的应用领域. 该方法在制备复合材料的过程中主要受到基体材料、分散相的颗粒尺度和电沉积条件(镀液中颗粒的分散稳定性和浓度, 沉积电位/电流密度)等因素影响.

与通常使用的材料相比, Ti 具有价格低廉、机械性能良好和耐腐蚀性等优点, 是一种理想的、具有工业应用前景的材料. 但是, Ti 在作为阳极基体时, 在电沉积过程中容易发生钝化, 阻碍复合物连续生长, 因而在应用中受到限制^[7]. 如果对 Ti 基体进行预处理, 在其表面与 PbO_2 镀层间制备具有良好导电性的中间层, 不仅可以抑制 Ti 基体表面的钝化, 而且可以大大改善基体和 PbO_2 镀层之间的结合性能^[8].

本文以 Ti 为基体, 通过热氧化法在其表面制备了具有良好导电性的 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 过渡层, 并以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 作为阳极基体, 平均粒径为 20 nm 的尖晶石结构 Co_3O_4 粒子为分散相, 水或水与有机试剂的混合溶液作为溶剂, 利用阳极复合电沉积方法制备了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合电极材料,

收稿日期: 2010-06-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20873051)、吉林省重点项目(批准号: 20080306)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2009596)资助.

联系人简介: 林海波, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事电化学工程的研究. E-mail: lhb910@jlu.edu.cn

赵敬哲, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米功能材料的研究. E-mail: zhaojz@hnu.cn

研究了沉积电位、粒子浓度和有机试剂等因素对该复合电极材料的组成、形貌和结构的影响,从而进一步了解了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合物阳极电沉积过程。

1 实验部分

1.1 电极的制备

1.1.1 纳米 Co_3O_4 的制备 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中,将一定量的表面活性剂油酸钠(SOA)加入到含 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的水溶液中,依次向该体系中加入一定量的氨水作为沉淀剂,然后加入氧化剂 H_2O_2 ,在搅拌条件下反应 5 h. 反应结束后,将 Co_3O_4 粒子过滤,洗涤,最后在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下烘干 12 h. 用 MS 2000 激光粒度分析仪(英国 Mastersizer 公司)测得产物的平均粒径为 20 nm.

1.1.2 Ti 基体的预处理 首先将 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 1.0\text{ mm}$ 的 Ti 基体(宝鸡中色特种金属有限公司)用质量分数为 10% 的 NaOH 热碱液脱油,水洗后,用体积分数为 30% 的盐酸水溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下蚀刻 0.5 h,用去离子水冲洗干净,备用.

1.1.3 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ 中间层的制备 将 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 按摩尔比 9:1 溶于 2.5 mL 正丁醇中,加入几滴浓盐酸防止水解. 按 SnCl_2 浓度为 1 mol/L 配制成涂液,刷涂在预处理好的钛基体上,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,然后在氧气中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热氧化 10 min,反复操作,直至将涂液全部涂完,最后于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 h. 每块电极上的涂层质量约为 17.5 mg.

1.1.4 $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合物镀层的制备 配制 100 mL 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,加入 1 mol/L HNO_3 溶液调节 pH 值至 3~4,放入适量 Co_3O_4 粒子,超声搅拌 5 min,待粒子完全稳定悬浮后,将溶液移入三电极电镀槽中. 以饱和甘汞电极(SCE, 222 型,上海精密科学有限公司)为参比电极;辅助电极(阴极)为 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 电极,几何面积为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$;将制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ 作为电镀基体(阳极),几何面积为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$;于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒电位电沉积 2 h. 在电沉积过程中,持续向电解槽中鼓空气泡并搅拌. 制备完成后将电极用超纯水冲洗多次,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h.

1.2 仪器和测试方法

X 射线衍射谱(XRD)用 Rigaku 转靶型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)测定,管电压 40 kV,管电流 200 mA,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为光源;XPS 能谱用 VG ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司)测量,以 Al 为激发光源;样品形貌用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM,日本 JEOL 公司)观测;粒子的 Zeta-电位通过 ZetaPALS 装置(英国 Brookhaven Instrument 公司)测量;恒电位仪(8511B 型,延边永恒电化学仪器厂)用于复合电沉积测定;线性伏安扫描于 1 mol/L NaOH 溶液中在 PARSTAT 2273(美国 Princeton Applied Research 公司)电化学工作站上进行.

所用超纯水由摩尔实验室超纯水器(重庆摩尔水处理设备有限公司)制备. α 定义为镀层中 Co 原子数占镀层中各元素原子数总和的比例.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合电极表面的结构与形貌

图 1 为所制备的掺杂 Co_3O_4 粒子的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合电极表面的 XRD 谱图. 根据标准卡 JCPDS No. 42-1467,在 22.70° , 31.26° , 36.18° , 39.64° , 43.34° , 61.08° 及 64.82° 处的衍射峰可分别归属于尖晶石型 Co_3O_4 的 (111), (220), (311), (222), (400), (511) 及 (440) 晶面;根据标准卡 JCPDS No. 41-1492, 31.26° , 47.72° , 48.64° , 49.96° , 57.44° , 57.54° , 65.94° , 71.46° 及 77.26° 处的衍射峰可分别归属于 $\beta\text{-PbO}_2$ 的 (101), (211), (220), (002), (310), (112), (202), (321) 及 (222) 晶面. 这表明所制备的

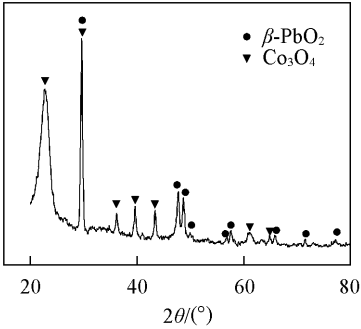


Fig. 1 XRD pattern of the composite electrode surface

Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ + Co₃O₄ 复合电极表面是尖晶石结构的 Co₃O₄ 与 β-PbO₂ 的复合物。

由 Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ [图 2(A)] 和 Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ + Co₃O₄ [图 2(B)] 电极表面的 SEM 照片可见, 由于 Co₃O₄ 粒子的掺杂, PbO₂ 电极表面形貌发生了较大变化. Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ 电极表面呈块状紧密堆集; 而 Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ + Co₃O₄ 复合电极表面晶体粒径变小, 呈簇状堆积, 簇与簇之间不紧密的连接使得电极表面出现了大量孔隙, 表面的粗糙度增大。

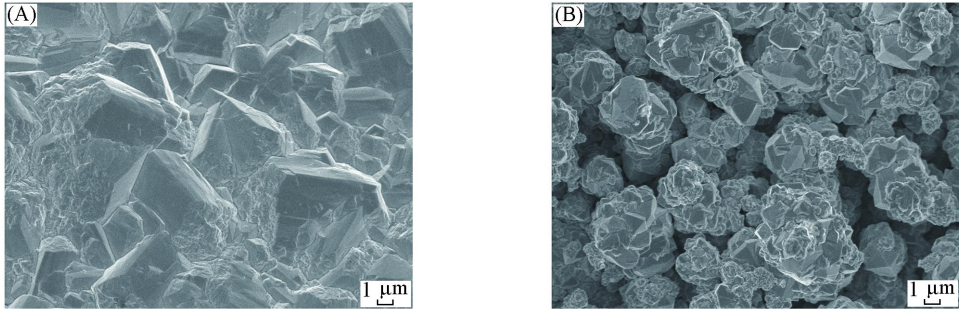


Fig. 2 SEM images of Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ electrode(A) and Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ + Co₃O₄ electrode(B)

2.2 沉积条件对 Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ + Co₃O₄ 复合电极表面组成的影响

2.2.1 沉积电位的影响 图 3 示出了在含相同 Pb²⁺ 浓度的电镀液中(溶液中 nano-Co₃O₄ 粒子含量为 1 mmol/L, pH = 3 ~ 4), 于不同沉积电位下制备的 PbO₂ + Co₃O₄ 复合镀层中 Co 元素的原子百分含量(α)与沉积电位(E)的关系. 可以看出, 镀层中 α 先随沉积电位的增大而增大; 当沉积电位达到 1.4 V 时, 镀层中 α 达到最大; 然后镀层中 α 随着沉积电位的增大而减小. 这种现象可能与 Co₃O₄ 粒子的性质和 PbO₂ 电沉积过程有关^[9,10]. 经测定, Co₃O₄ 粒子的 ζ 电位为 27.77 eV, 镀液中的阴离子 OH⁻, NO₃⁻ 会在粒子周围形成带负电的离子团, 在电场的作用下, 该离子团向正极移动, 并吸附在基体表面上, 由于 PbO₂ 的沉积使 Co₃O₄ 粒子固定在电极表面上. 由电沉积条件所得到的循环伏安图可知^[11], 在 1.4 V 之前电极的电流密度较小, 增长较慢, 并且似乎无氧析出, 在 1.4 V 之后电极的电流密度急剧增加, 可能伴随有氧的析出, 并且 PbO₂ 沉积的电流密度也增加. 在 1.4 V 之前, 随着电极电位的增加, PbO₂ 电沉积量增加的同时, Co₃O₄ 粒子被裹挟进入镀层中的量也增大, 并且 Co 原子增加的量大于 Pb 原子增加的量. 因此当电位较低时, 电流较小, PbO₂ 的电沉积速度较慢, α 增大. 但在 1.4 V 之后电极的电流密度急剧增加, 氧的析出对 Co₃O₄ 粒子的吸附不利, 可能使吸附在电极表面的 Co₃O₄ 粒子由于鼓泡而脱落, 因此 Co 的增加相对缓慢, α 降低。

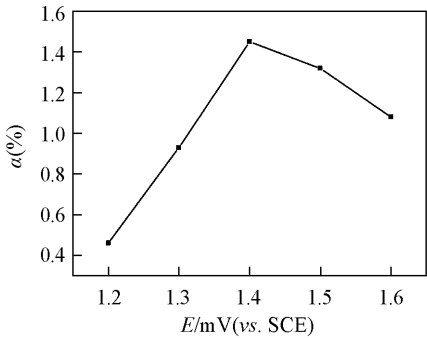


Fig. 3 Dependence of α on deposition potential

2.2.2 Co₃O₄ 粒子浓度的影响 图 4 示出了在 1.40 V 沉积电位下, 在不同 Co₃O₄ 粒子浓度的镀液(pH = 3 ~ 4)中制备的 PbO₂ + Co₃O₄ 复合镀层中 Co 元素的原子百分含量(α)与镀液中 Co₃O₄ 粒子浓度(c)的关系. 可以看到, 随着镀液中纳米 Co₃O₄ 粒子浓度的提高, 嵌入镀层中粒子的 α 值也随之增大; 但随着粒子浓度的不断增大, 镀层中的粒子含量并不是无限增大, 而是趋于一个极限值。

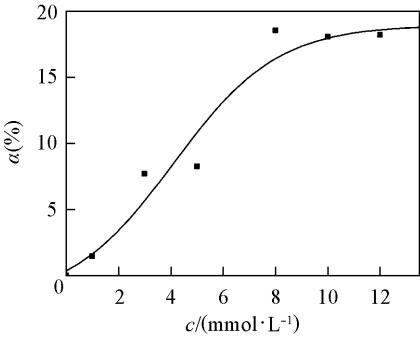


Fig. 4 Dependence of α on the concentration of nano-Co₃O₄ particles in the planting solution

根据 Guglielmi 模型^[12], 粒子的原子百分含量 α 与溶液中粒子的浓度 c 之间的关系可表示为

$$\alpha = \frac{1}{M\left(\frac{1}{\kappa c} + 1\right) + 1}$$

式中, κ 是与粒子吸附有关的常数, M 与沉积电位有关. 该关系式表明 α 与粒子的吸附性质和沉积电位有关. 由图 4 可知, 实验结果与 Guglielmi 模型相符.

2.2.3 有机试剂的影响 图 5 为沉积电位为 1.40 V、 Co_3O_4 粒子在镀液中的浓度为 1 mmol/L 时, 在纯水、水 + 乙醇及水 + 丙酮 3 个体系中得到的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 电极镀层表面的 α 值示意图. 由图 5 可见, 在有机试剂与水的混合溶液中制备的复合物, 其 α 值远比水溶液中制备的复合物的, 表明添加有机溶剂对 Co_3O_4 的掺杂量影响很大. 这可能是由于有机溶剂的加入改变了纳米 Co_3O_4 粒子在镀液中的分散稳定性, Co_3O_4 粒子在镀液中悬浮的稳定性越高, 越有利于粒子向镀层中嵌入. 这是因为有机溶剂会改变镀液中纳米粒子的荷电状态及粒子的润湿性, 从而减少纳米粒子的团聚现象, 改善粒子在镀液中的分散稳定性^[13]. 显然, 纳米 Co_3O_4 粒子的稳定性在不同体系差别很大, 即在电沉积液中的有效浓度降低, 从而影响了镀层中 Co_3O_4 粒子的含量.

图 6 为在 3 种不同体系中制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ 复合电极与 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ 电极在 1 mol/L NaOH 溶液中的线性扫描曲线. 由图 6 可见, 当镀层中纳米 Co_3O_4 粒子掺杂后, 电极的初始析氧电位发生负移, 氧析出反应更容易进行. 由于在 3 种体系中制备的复合物镀层含有 Co_3O_4 粒子的量不同, 因此各复合电极发生负移的程度不同, 丙酮 + 水体系中制备的复合电极的负移程度最大, 乙醇 + 水体系次之, 纯水体系最小. Co_3O_4 粒子的掺杂量在丙酮 + 水体系中为最大, 致使此体系中制备的复合物电极的初始析氧电位负移程度最大, 析氧活性最高.

3 结 论

在涂有中间层 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 的 Ti 基体上, 用阳极复合电沉积法制备了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2 + \text{nano-Co}_3\text{O}_4$ 复合电极材料. 研究表明, 沉积电位为 1.4 V 时, Co_3O_4 粒子的嵌入量最大; 而 Co_3O_4 粒子的嵌入量随溶液中 Co_3O_4 粒子的含量增大而增大, 并趋于极限值; 有机试剂的添加有利于 Co_3O_4 粒子在镀层中的沉积. 同时, 由于 Co_3O_4 粒子具有电子导电性, 使得 PbO_2 可以择优取向生长, 致使 PbO_2 晶体簇之间形成了一定的空隙, 因而使镀层表面的粗糙度提高.

参 考 文 献

- [1] Cattarin S., Guerriero P., Musiani M.. *Electrochim. Acta*[J], 2001, **46**: 4229—4234
- [2] Cattarin S., Frateur I., Guerriero P., Musiani M.. *Electrochim. Acta*[J], 2000, **45**: 2279—2288
- [3] Musiani M., Guerriero P.. *Electrochim. Acta*[J], 1998, **44**: 1499—1507
- [4] Cattarin S., Musiani M.. *Electrochim. Acta*[J], 2007, **52**: 2796—2805
- [5] Musiani M., Furlanetto F., Guerriero P.. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1997, **440**: 131—138

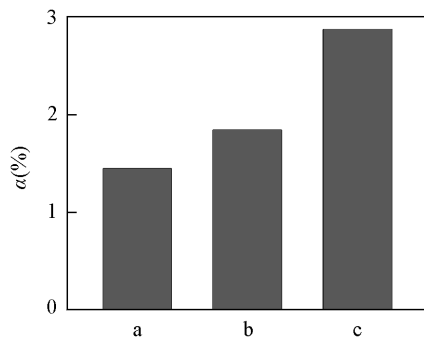


Fig. 5 Dependence of α on solution systems

a. Water; b. water + 20% (volume fraction) ethanol;
c. water + 20% (volume fraction) acetone.

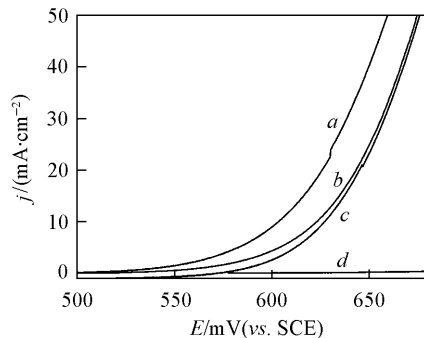


Fig. 6 Linear scanning voltammograms at the composite electrodes in 1 mol/L NaOH

Scan rate: 1 mV/s. a. $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ (water + 20% acetone);
b. $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ (water + 20% ethanol); c. $\text{PbO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
(water); d. PbO_2 (water).

- [6] Zanella C. , Lekka M. , Bonora P. L. . Journal of Applied Electrochemistry[J] , 2009 , **39** : 31—38
- [7] Jirkovsky J. , Hoffmannov'a H. , Klementov'a M. , Krtil P. . J. Electrochem. Soc. [J] , 2006 , **153** : E111—E118
- [8] Bertoncello R. , Cattarin S. , Frateur I. , Musiani M. . J. Electroanal. Chem. [J] , 2000 , **492** : 145—149
- [9] Mohd Y. , Pletcher D. . Electrochim. Acta[J] , 2006 , **52**(3) : 786—793
- [10] Velichenko A. B. , Girenko D. V. , Danilov F. I. . J. Electroanal. Chem. [J] , 1996 , **405** : 127—132
- [11] Munichandraiah N. . J. Appl. Electrochem. [J] , 1992 , **22** : 825—829
- [12] Guglielmi N. . Journal of the Electrochemical Society[J] , 1972 , **119** : 1009—1012
- [13] Berkh O. , Bodnevas A. , Zahavi J. . Plating and Surface Finishing[J] , 1994 , **81**(3) : 62—64