

La 掺杂对 Ti/Sb-SnO₂ 电极改性机制的研究： 电化学分析

薛娟琴, 张 晓, 毕 强

(西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

摘 要: 为研究稀土掺杂对 Ti/Sb-SnO₂ 催化电极的改性机理, 采用溶胶凝胶法制备了 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极, 以苯酚为目标有机物, 考察了电极的电化学性能。极化曲线和 Mott-Schottky 分析表明: La 改性 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位先增大后减小, 且在 2.0 V 电位下 Sn:Sb:La (摩尔比) 为 100:10:1.5 时电极交换电流密度值最大; 改性后电极的平带电势负移, Mott-Schottky 拟合直线斜率从 2.96 降为 1.66, 活性表面积增大, 载流子浓度提升。循环伏安和交流阻抗分析表明: 掺杂后电极电化学反应电阻减小, 活性电荷由 14.1 μF 提升至 322 μF ; 苯酚直接氧化峰电流增大, 峰电位减小。以上结果解释了电极电催化活性提升的内在原因。

关键词: 稀土掺杂; SnO₂ 电极; 电化学性能

中图分类号: O614.33⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2440-06

近年来, 电化学处理技术用于难降解有机污染物的处理, 以其设备小、易操作、无二次污染等特性, 被认为是环境友好, 具有良好前景的方法^[1-4]。电极在电化学处理技术中处于“心脏”的地位, 电极“电催化”特性是电化学处理技术的核心^[5,6]。而电极电催化过程重要的是电化学反应过程, 研究电极的电化学性能也是最直接最根本的途径^[7-10]。

在已有文献报道中, Sb 掺杂 SnO₂ 涂层电极对难降解有机污染物具有良好的催化降解效果^[11-14]。然而, 电化学氧化技术中高性能电极材料仍需进一步提高。改善高效 DSA 电极性能最主要的途径之一是将外部元素掺入电极涂层中^[15,16]。稀土元素由于其特殊的 4f 电子层结构, 具有独特的物理和化学性质, 被广泛应用于各种催化剂的制备中^[17,18]。但是, 研究者对稀土 La 元素的掺杂甚少, 对掺杂电极的电化学性能研究还不够全面, 掺杂后对电极电化学性能的影响机理还缺乏详细报道。

因此, 为了研究稀土掺杂引起电极电催化活性增强的内在原因, 本实验主要利用稀土 La 制备掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极, 选用电化学 (包括循环伏安、极化曲线、交流阻抗、Mott-Schottky) 表征电极性能, 确定稀土 La 掺杂的最佳浓度, 进一步考察稀土 La 对 Ti/Sb-SnO₂ 电极电化学性能的影响。

1 实 验

Ti 基体表面的预处理: 将 50 mm×30 mm×3 mm 的钛片分别用粗、细不同的 180#、240#、400#砂纸打磨, 使电极表面呈银白金属光泽, 在丙酮中超声清洗 0.5 h, 置于 10%的 NaOH 溶液中, 恒温水浴加热 1 h 后取出, 水冲净后置入 10% H₂C₂O₄ 溶液中, 微沸情况下草酸蚀刻 2 h, 处理后钛板表面成凹凸不平的麻面, 灰色无金属光泽。去离子水冲洗干净, 置于 3%的 H₂C₂O₄ 溶液中备用。

电极涂层的制备: 采用溶胶凝胶法制备电极涂层。首先, 将不同摩尔比例的 SnCl₄·5H₂O、Sb₂O₃ 和 La₂O₃ 用 HCl (约 2 mL) 完全溶解, Sn:Sb:La 摩尔比为 100:10:M (M=1.0, 1.5, 2.0, 2.5), 其中 Sn 浓度为 1.0 mol/L。其次, 加入 18 mL 无水乙醇, 混合均匀。用毛刷将涂液与钛基体的表面接触涂刷, 均匀覆盖基体表面后, 放入 120 °C 烘箱中烘干 10 min, 再放入马弗炉中热氧化 10 min (约 370 °C)。冷却至室温后再次涂膜, 此过程重复 15 次, 最后一次热氧化 1 h, 在马弗炉中退火至室温。

利用 PARSTAT 4000 型电化学工作站对不同浓度稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极进行循环伏安, 极化曲线, 交流阻抗, 肖特基曲线测试。试验采用三电极体

收稿日期: 2017-08-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51278407, 51408468); 陕西省教育厅项目 (14JK1434)

作者简介: 薛娟琴, 女, 1966 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: zhangxiao416@163.com

系, 以制备的不同浓度 La 掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极为工作电极, 铂片为辅助电极, 以饱和硫酸亚汞电极为参比电极, 用饱和硫酸钾溶液为盐桥, 测试温度为室温, 所有研究电极均被绝缘成单面 1 cm²。

循环伏安测试以苯酚为目标有机物, 苯酚浓度为 500 mg/L (0.25 mol/L Na₂SO₄ 为支持电解质), 扫描速率为 20 mV/s, 扫描范围 0~2.5 V。极化曲线测试在 1.0 mol/L 的硫酸溶液中, 电位范围为 0~2.5 V, 扫描速度 1.0 mV/s。交流阻抗谱测试在 500 mg/L 苯酚和 0.25 mol/L Na₂SO₄ 溶液中, 以 5 mV 为扰动振幅, 高频设置 100 kHz, 低频设置 10 mHz, 电位设置为 1 V, 等效电路参数用 ZsimpWin 软件进行拟合。Mott-Schottky 测试在 1.0 mol/L 的硫酸溶液中, 起始频率和终止频率均为 1 kHz, 电位区间 -0.4~1.0 V。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安特性

循环伏安法是在一定电位下测定体系的电流强度, 得到循环伏安曲线, 并根据循环伏安曲线进行定性定量分析。循环伏安曲线的峰电流值以及峰电位值是循环伏安法中最为重要的参数。电压从负到正为电极阳极氧化过程, 其对应的峰电流峰电位大小可表征电极的直接电氧化能力强弱^[19]。图 1 为不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 500 mg/L 苯酚溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出, 掺杂电极在 0.7~1.5 V 之间出现 1 个明显的氧化峰, 该峰被认为是苯酚在电极表面的氧化反应峰。

深入分析苯酚在电极表面的氧化反应峰, 其氧化峰电流越大, 氧化峰电位越小, 表明对苯酚的直接电催化氧化能力越强。从图 1 可以看出, 稀土 La 掺杂

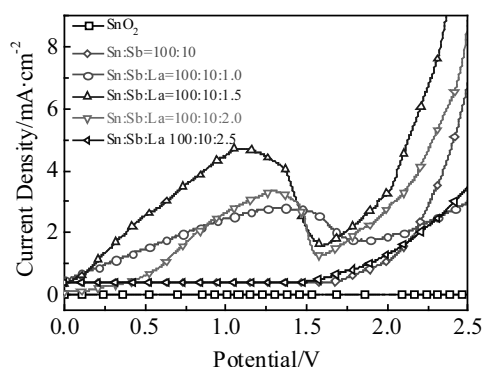


图 1 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在苯酚溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammety curves of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in phenol solution

Ti/Sb-SnO₂ 电极均提高了电极直接电催化氧化能力, 且当 Sn:Sb:La =100:10:1.5 时, La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极电催化氧化苯酚的氧化峰电流最大, 峰电位最小, 对苯酚的电催化氧化能力最强。这是因为 La 具有特殊的 4f 和 5d 电子层结构, 电子的转移容易发生。稀土 La 进入 SnO₂ 半导体内部, 在 SnO₂ 半导体内部引入新的杂质能带, 为电子的转移提供了低能级, 从而提高了 SnO₂ 电极的导电性能。再者因为 La 掺杂后 SnO₂ 电极晶粒分布比较均匀, 晶粒发育比较饱满, 电极表面的凹凸感明显变小, 缝隙变窄, 电极表面的结合力增强, 加强了电极的电催化性能^[20]。另外, La³⁺ 离子半径较 Sn⁴⁺ 离子半径大, 进入 SnO₂ 电极内部, 导致部分晶格膨胀, 引起电荷不平衡, 进一步形成新的局部能级, 从而提高电极的电催化性能。但是, 当 La 掺杂含量持续增加, 又促使电子-空穴对的复合, 降低了电极电催化性能。

2.2 电极阻抗谱图及其拟合结果分析

电化学阻抗法是一种以小振幅的正弦波电位 (或电流) 为扰动信号作用于电极系统, 通过对电极系统的扰动响应求得等效电路各元件的数值, 如电极双电层电容、电荷转移过程的反应电阻参数等, 从而推断电极体系的反应机理。由图 1 所示 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的循环伏安曲线, 得到电极在 500 mg/L 苯酚溶液中苯酚的氧化峰电位在 0.7~1.5 V 之间, 因此选取其发生析氧反应后电极电位 1.0 V 进行交流阻抗分析。

而曲线拟合是阻抗谱数据处理的核心问题, 其对应的等效电路如图 2 所示。其中 R_s , R_f , R_{ct} 分别表示溶液电阻、涂层/基体之间的电阻和法拉第传荷电阻, 法拉第传荷电阻反映了阳极表面上电荷转移反应的难易程度。 C_f 和 C_{dl} 是电容元件, 表征电极表面活性点的数目, 其中 C_f 代表涂层的双电层电容, C_{dl} 代表电极/溶液界面上的双电层电容。

图 3 为不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 V 处测得的 Nyquist 图, 其 Nyquist 图形状相似, 说明它们具有相似的表面积及形态, 且具有较大表面积的电极往往有较大的电催化活性。半圆在高频域描述了电阻/电容行为与电子转移加上双层充放电过程, 而半圆在低频域是由于吸附中间体的反应 (主要是 $\cdot OH$)。

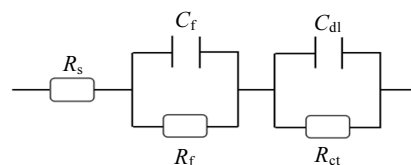


图 2 拟合等效电路图

Fig.2 Fitting equivalent circuit diagram

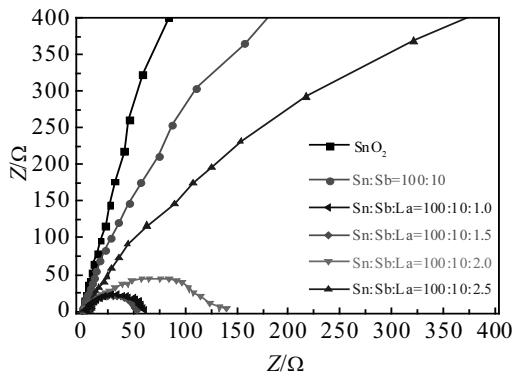


图 3 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 V 处的复平面图
Fig.3 Complex plane of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode under potential of 1.0 V

采用图 2 对阻抗谱图进行拟合, 拟合数值列于表 1。从表 1 可以看出随着掺杂浓度的增加溶液电阻 R_s 基本不变, 膜电阻 R_f 均大于 SnO₂ 电极膜电阻, 因为掺杂浓度不同, 生成羟基自由基的数量不同, 反应的膜电阻就不同, 亦电荷电阻发生变化, 总电阻亦不同, 总电阻的减少将更有易于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成, 这与图 3 半圆趋势一致。电极的双电层电容 C_{dl} 正比于电极的活性电荷, 由图 4 可以得出电极活性顺序为: Sn:Sb:La=100:10:1.5>Sn:Sb:La=100:10:2.0>Sn:Sb:La=100:10:1.0>Sn:Sb=100:10>Sn:Sb:La=100:10:2.5>SnO₂, 表明掺杂后有更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基吸附在电极表面, 改善电极的表面结构使得电极有较高的活性电荷, 进一步得出稀土 La 掺杂为 Sn:Sb:La 100:10:1.5 时电极的电催化活性最高。

2.3 极化曲线

电极表面吸附的 $\cdot\text{OH}$ 和晶格内的 O 均是不稳定的, 不仅与有机物发生反应, 还可能以 O₂ 的形式释放, 即发生了析氧反应。而析氧电位越高则电极发生的副反应越少, 电极的电流效率越高。为研究不同浓度 La

表 1 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 500 mg/L 苯酚溶液中的 EIS 拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in 500 mg/L phenol solution

| Electrode | R_s/Ω | $C_f/\mu\text{F}$ | R_f/Ω | $C_{dl}/\mu\text{F}$ | R_{ct}/Ω |
|---------------------|--------------|-------------------|--------------|----------------------|-----------------|
| SnO ₂ | 0.21 | 0.22 | 2.13 | 14.1 | 4322 |
| Sn:Sb=100:10 | 0.16 | 0.46 | 3.11 | 21.87 | 3009 |
| Sn:Sb:La=100:10:1.0 | 0.35 | 59.2 | 49.3 | 173 | 75.2 |
| Sn:Sb:La=100:10:1.5 | 0.54 | 112 | 4.69 | 322 | 52.9 |
| Sn:Sb:La=100:10:2.0 | 0.15 | 3.07 | 14.97 | 236 | 131.4 |
| Sn:Sb:La=100:10:2.5 | 0.33 | 2.87 | 8.72 | 11.32 | 772 |

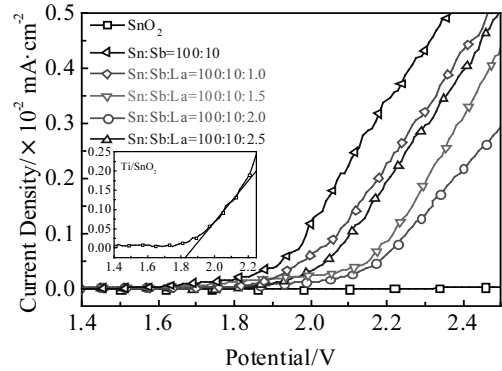


图 4 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的极化曲线
Fig.4 Polarization curves of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in 1.0 mol/L sulfuric acid solution

掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位, 测试了该电极在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的极化曲线, 如图 4 所示。从图 4 可以看出: La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的极化曲线分为两部分, 第 1 阶段随电压的增大电流基本保持不变, 第 2 阶段随电压的增加电流急速上升, 此时开始大量析氧, 对第 2 阶段曲线做切线, 与坐标轴的交点电位即为电极的析氧电位^[21]。结果表明 La 掺杂 SnO₂ 电极的析氧电位均高于 SnO₂ 电极, 提高了 SnO₂ 电极的电催化效率。

在电极动力学研究中, 衡量电极电催化活性最重要的参数是交换电流密度^[5]。交换电流密度越大, 意味着过电位越小, 反应越迅速, 电极电催化活性越强。截取图 4 中电位在 1.5~2.5 V 区间做 Tafel 图得到图 5, 选取电位 2.0 V 时比较不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电

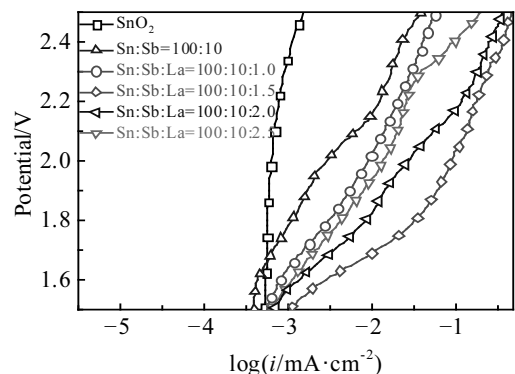


图 5 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的 Tafel 曲线
Fig.5 Tafel curves of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in 1.0 mol/L sulfuric acid solution

极的交换电流密度, 可以得到 Sn:Sb:La=100:10:1.5 时更有利于电极生成羟基自由基。

2.4 Mott-Schottky

金属氧化物膜具有半导体性质, 当膜与溶液接触时, 半导体膜与溶液分别带相反的电荷, 半导体膜的过剩电荷分布在空间电荷层内, 在空间电荷层显示耗尽状态时, 空间电荷电容(C)与电位(E)可以用 Mott-Schottky 理论来进行描述, 同时也测定了电极的平带

电位。其中, n 型半导体膜的空间电荷电容(C)与电位(E)间的关系如下^[22]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D S^2} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right)$$

式中, ϵ_0 为真空电容率(8.85×10^{-14} F/cm); ϵ 为室温下锡氧化膜的介电常数(本文取为 14); N_D 为施主密度; E_{fb} 为平带电位; K 为玻尔兹曼常数; T 为温度; e 是电子电荷(1.602×10^{-19} C), 室温下 KT/e 约为 25 mV。

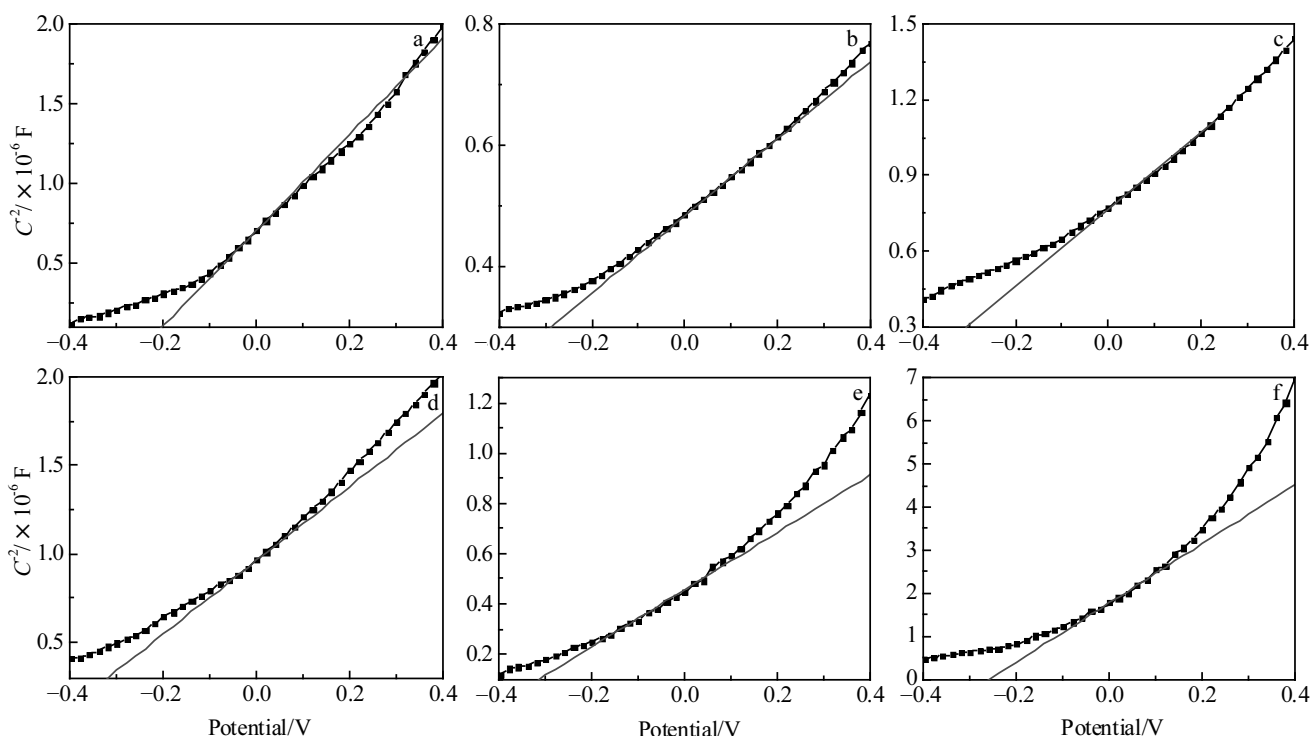


图 6 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 mol/L 硫酸溶液中的 Mott-Schottky 曲线

Fig.6 Mott-Schottky curves of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in 1.0 mol/L sulfuric acid solution: (a) SnO₂, (b) Sn:Sb=100:10, (c) Sn:Sb:La=100:10:1.0, (d) Sn:Sb:La=100:10:1.5, (e) Sn:Sb:La=100:10:2.0, and (f) Sn:Sb:La=100:10:2.5

稀土 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极的 Mott-Schottky 曲线拟合结果如图 6 所示, 从拟合结果可得出掺杂电极均为 n 型半导体。因此, 可以利用上述公式解释空间电荷电容(C)与电位(E)间的关系。在半导体中, E_{fb} 反应费米能级的位置^[23], 与半导体的电催化活性有重要的关系, 对于 n 型半导体, 若 E_{fb} 变得更负, 则催化剂的活性增加^[20]。施主密度的增加也意味着 n 型半导体电导率的增加, 这也有利于提高半导体电极的电催化活性。

从表 2 可以看出掺杂电极的平带电位 E_{fb} 相比 SnO₂ 电极的 E_{fb} 值逐渐负移, 且在 Sn:Sb:La=100:10:1.5 时 E_{fb} 值越负, 表明掺杂电极比 SnO₂ 电极具有更高的电催化活性。同时, 我们也可以看出掺杂电极肖特基

表 2 不同浓度 La 掺杂 Ti/Sb-SnO₂ 电极在 1.0 mol/L 硫酸溶液中 Mott-Schottky 曲线拟合结果

Table 2 Fitting results of Mott-Schottky curves of La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode in 1.0 mol/L sulfuric acid solution

| Electrode | Slope | E_{fb}/V |
|---------------------|-------|------------|
| SnO ₂ | 2.82 | -0.2 |
| Sn:Sb=100:10 | 2.20 | -0.27 |
| Sn:Sb:La=100:10:1.0 | 2.15 | -0.3 |
| Sn:Sb:La=100:10:1.5 | 1.66 | -0.32 |
| Sn:Sb:La=100:10:2.0 | 1.29 | -0.3 |
| Sn:Sb:La=100:10:2.5 | 2.96 | -0.25 |

曲线斜率比 SnO₂ 电极的肖特基曲线略微减小, 意味着掺杂电极的施主浓度增加, 载流子浓度提升, 进一步增强半导体的电导率和电催化活性。

3 结 论

1) 苯酚在 Ti/Sb-SnO₂ 电极上发生不可逆的电催化氧化反应, 其中稀土 La 掺杂的 Ti/Sb-SnO₂ 电极最佳浓度为: Sn:Sb:La=100:10:1.5。

2) 稀土 La 掺杂提高了 Ti/Sb-SnO₂ 电极的析氧电位和活性电荷, 降低了电极的反应电阻, 提高了电极的催化活性。

3) 稀土 La 改性后电极的平带电势负移、活性表面积增大、载流子浓度进一步提升。

参考文献 References

- [1] Li Shanping(李善评), Hu Zhen(胡 振), Sun Yiming(孙一鸣) et al. *Journal of Shandong University*(山东大学学报)[J], 2007, 37(3): 109
- [2] Zhou Minghua(周明华), Dai Qizhou(戴启洲), Lei Lecheng(雷乐成) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2004, 20(8): 871
- [3] Xu L, Wang W, Wang M Y et al. *Desalination*[J], 2008, 222(1-3): 388
- [4] Berenguer R, Sieben J M, Quijada C et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 199: 394
- [5] Feng Yujie, Ding Haiyang, Zhang Wenjun et al. *Materials Science and Technology*[J], 2009, 17(2): 278
- [6] Yang Cheng(杨 成), Ren Jie(任 杰), Sun Yuhan(孙予罕). *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(2): 176
- [7] Jiao Limiao(焦立苗), Cui Lihua(崔丽华), Li Yang(李 杨) et al. *The Third Link Bohai Sea Surface Finishing Development BBS*(第三届环渤海表面精饰发展论坛)[C]. Taiyuan: China Surface Engineering Association, 2014: 81
- [8] Kim H, Piqué A. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(2): 218
- [9] Li D, Tang J Y, Zhou X Z et al. *Chemosphere*[J], 2016, 149: 49
- [10] Liang J Y, Geng C, Li D et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31(5): 473
- [11] Xu Haiqing(徐海青), Sun Yueming(孙岳明), Qi Qi(齐 齐). *The 15th National Conference on Electrochemical*(第十五次全国电化学学术会议)[C]. Changchun: The Electrochemical Academic Conference, 2009: 1
- [12] Zhao G H, Xiao C, Liu M C et al. *Environmental Science & Technology*[J], 2009, 43(5): 1480
- [13] Liang Jiyan(梁吉艳), Geng Cong(耿 聪), Li Dan(李 丹) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 810
- [14] Liu Xiaolei(刘晓蕾), Dan Yuanyuan(丹媛媛), Lu Haiyan(陆海彦) et al. *Journal of Electrochemistry*(电化学)[J], 2013, 19(1): 59
- [15] Bi Qiang(毕 强), Xue Juanqin(薛娟琴), Yu Lihua(于丽花) et al. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(4): 465
- [16] Han G C, Liu Z, Wang Y L. *Journal of Rare Earths*[J], 2008, 26(4): 532
- [17] Chu Qiuxia(褚秋霞), Liang Zhenhai(梁镇海), Sun Yanfa(孙颜发) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(5): 821
- [18] Feng Yujie(冯玉杰), Liu Junfeng(刘俊峰), Cui Yuhong(崔玉虹) et al. *Environmental Electrocatalytic Electrode-Structure, Characteristic and Preparation*(环境电催化电极-结构、性能与制备)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 289
- [19] Li Shanping(李善评), Cao Hanlin(曹翰林), Hu Zhen(胡 振). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2008, 24(3): 369
- [20] Qin Qixia(覃奇贤), Liu Shulan(刘淑兰). *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2008, 30(7): 29
- [21] Yang W H, Yang W T, Lin X Y et al. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(15): 5716
- [22] Sharon M, Kumar S, Jawalekar S R. *Bulletin of Materials Science*[J], 1986, 8(3): 415
- [23] Yang W H, Yang W T, Lin X Y. *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2012, 28(4): 831

Modification Mechanism of Lanthanum Doping on Ti/Sb-SnO₂ Electrode: Electrochemical Analysis

Xue Juanqin, Zhang Xiao, Bi Qiang

(Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to study the modification mechanism of Lanthanum doping on Ti/Sb-SnO₂ catalytic electrode, La doped Ti/Sb-SnO₂ electrode was prepared by a sol-gel method. Taking phenol as target organics, the electrochemical performance of the electrode was investigated. Polarization curves and Mott-Schottky curve of the prepared electrodes were tested, and the results show that the oxygen evolution potential of lanthanum modified Ti/Sb-SnO₂ electrode first increases and then decreases. And the exchange current density of Sn:Sb:La=100:10:1.5 electrode is maximum under potential of 2.0 V. The La doping promotes the negative shift of flat band potential and the slope of fitting straight-line of Mott-Schottky curve falls from 2.96 to 1.66, enhancing the active surface area, and improving the carrier concentration correspondingly. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy of prepared electrodes were performed; the results indicate that the electrochemical reaction resistance of the doped electrode decreases, and the active charge increases from 14.1 μF to 322 μF. At the same time, the peak current of the direct oxidation of phenol increases, and the peak potential decreases. The above results explain the intrinsic reason for the improvement of the electrocatalytic activity.

Key words: rare earth doping; SnO₂ electrode; electrochemical performance

Corresponding author: Xue Juanqin, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: zhangxiao416@163.com