

•研究论文•

钛基二氧化铅电极电沉积制备过程中的立体生长机理

任秀斌^a 陆海彦^{a,b} 刘亚男^a 李伟^a 林海波^{*,a,b}

(^a 吉林大学化学学院 长春 130012)

(^b 吉林省表面与界面化学重点实验室 长春 130012)

摘要 采用恒电位的方法在涂有 SnO₂+Sb₂O₅ 中间层的 Ti 基体上电沉积制备了不同颗粒尺度的 Ti/PbO₂ 电极, 利用 XPS, XRD 和 SEM 等方法对 Ti/PbO₂ 电极电沉积制备过程中电极的结构、表面形貌等物理化学性能进行了研究. 结果表明, Ti/PbO₂ 电极涂层中 Pb 元素在 138.2~138.4 eV 之间有明显的 Pb 4f_{7/2} 峰, 表明电极表面上主要得到的是 PbO, XRD 和 XPS 分析结果证明电极涂层体相生成的是 PbO₂. 基于 Ti/PbO₂ 涂层的形成是不同晶面生长过程的事实, 提出 Ti/PbO₂ 电极的立体生长机理.

关键词 二氧化铅电极; 制备; 立体生长机理; 电沉积

3-Dimensional Growth Mechanism of Lead Dioxide Electrode on the Ti Substrate in the Process of Electrochemical Deposition

Ren, Xiubin^a Lu, Haiyan^{a,b} Liu, Yanan^a Li, Wei^a Lin, Haibo^{*,a,b}

(^a College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

(^b Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract PbO₂ on different particle scales was deposited potentiostatically onto SnO₂+Sb₂O₅ layer of Ti substrate. To further investigate the structure and morphology of Ti/PbO₂, the electrode was characterized by SEM, XPS and XRD, which shows that the binding energy value of Pb 4f core level for PbO₂ is between 138.2 and 138.4 eV, indicating that the surface of electrode is composed of PbO. XRD and XPS data also shows that the bulk is mainly composed of the PbO₂. Based on the fact that the electrochemical deposition process is the growth process in different crystal faces, the 3-dimensional growth mechanism of the Ti/PbO₂ electrode was suggested.

Keywords lead dioxide electrode; preparation; 3-dimensional growth mechanism; electrochemical deposition

二氧化铅电极由于具有较高的电化学活性、低廉的价格、良好的稳定性等特点被广泛地应用于电有机合成、污水处理、传感器和铅酸电池等方面. 但 PbO₂ 电极也有一些不足之处, 如在一定条件下易钝化、选择性不好等问题, 电极的电催化活性和电极寿命仍有待提高^[1].

为了改进电极性能, 人们进行了两方面工作: 一是制备钛基二氧化铅电极(Ti/PbO₂). 使用抗腐蚀能力强、

热膨胀性能与二氧化铅接近的金属钛作为基体^[2], 将钛基体进行表面粗化处理、再通过热分解法制备锡铈氧化物底层(SnO₂+Sb₂O₅ 中间层)^[3], 防止在基体上形成不导电的钝化层, 进一步提高二氧化铅涂层和基体的结合力、减少界面电阻和内应力; 二是通过改变电沉积 PbO₂ 镀层过程的条件, 如镀液组成、pH、温度、电流密度、搅拌速度和电沉积时间等对 PbO₂ 电极涂层进行改性,

* E-mail: lhb910@jlu.edu.cn

Received August 23, 2008; revised November 24, 2008; accepted January 5, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 20573045, 20873051)资助项目.

一般采用掺杂其它元素^[4]、增大电极面积^[5]和改变涂层粒度^[6]等方式。

深入认识 PbO₂ 电极电沉积制备机理是提高电极性能的关键, 目前报道的关于电沉积制备 Ti/PbO₂ 电极的机理有两种:

(1) Johnson 机理^[7-10]. H₂O 在电极表面形成吸附态的羟基自由基(OH_{ads}), 然后 Pb²⁺同 OH_{ads} 结合形成可溶性的中间产物 Pb(OH)₂²⁺, 最后转化成 PbO₂.

(2) Velichenko 机理^[11,12]. Pb²⁺与 OH⁻形成配合物 Pb(OH)⁺, 被吸附到电极上, 得到 Pb(OH)_{ads}⁺, 然后 Pb(OH)_{ads}⁺ 再与 OH⁻结合, 逐步被氧化至 PbO₂^[13].

这两个机理都基于一个共同假设: PbO₂ 涂层是 Pb²⁺ 在电极表面直接氧化得到. Johnson 机理和 Velichenko 机理最大的差别在于中间产物的价态, 为 Pb(IV), Pb(OH)_{ads}⁺ 为 Pb(III).

本文采用恒电位方法制备了不同颗粒尺度涂层的 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极(以下表示为 Ti/PbO₂), 对不同条件制备的 Ti/PbO₂ 分别进行了 XPS、XRD、SEM 分析, 在此基础上研究了 Ti/PbO₂ 电极电沉积制备过程, 提出了电沉积制备 Ti/PbO₂ 电极的立体生长机理。

1 实验部分

1.1 电极的制备

1.1.1 Ti 基体的预处理

首先将 1 cm×3 cm×1.0 mm 的 Ti 基体用 10 wt% 的 NaOH 热碱液脱油、水洗后, 用体积比为 1:2 盐酸水溶液在 80 °C 下蚀刻 0.5 h, 用去离子水冲洗干净备用。

1.1.2 中间层的制备

将 SnCl₂·2H₂O 和 SbCl₃ 按 9:1 摩尔比溶于正丁醇中, 加入几滴浓盐酸防止水解. 按 SnO₂-Sb₂O₅ 含量为 10 mg/cm² 配制涂液, 刷涂在 1.1.1 节所述方法处理好的钛基体上, 120 °C 下烘干, 然后在氧气气氛中 500 °C 热氧化 10 min, 反复操作, 直至将涂液全部涂完为止, 最后

在 500 °C 温度下烧结 1 h.

1.1.3 电沉积制备 Ti/PbO₂ 电极

电镀液: 0.1 mol·L⁻¹ Pb(NO₃)₂+0.04 mol·L⁻¹ NaF+0.01 mol·L⁻¹ HNO₃.

以 Ag/AgCl 电极作为参比电极; 辅助电极(阴极)为 Ti/RuO₂+TiO₂+SnO₂ 电极^[14], 几何面积为 2 cm×2 cm; 1.1.2 节所述方法制备的 Ti/SnO₂+Sb₂O₅ 作为电镀基体(阳极), 控制几何面积为 1 cm×1 cm; 恒电位方法室温电沉积 2 h. 电解池体积 50 mL.

1.2 电极涂层结构、组成以及表面形态测试

X 射线衍射(XRD)用日本 Ragaku 转靶型 X 射线衍射仪测定, 管压 40 kV; 管流 200 mA, Cu Kα 射线源为光源, 用来测定电极的晶体结构. X 射线光电子能谱用 VG ESCA LAB MK II 型 X 射线能谱仪测量, Al 作为激发光源, 测定电极表面的原子价态. 扫描电子显微镜(SEM)照片用日本 JEOL 公司用 JSM-6700F 型电子扫描电镜测定, 用来分析电极表面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 Ti/PbO₂ 电极的表面形态

图 1 为不同电位下制备的 Ti/PbO₂ 电极的扫描电镜图片. 由图可见, 随着电极电位的提高, 涂层表面颗粒尺度不断减小. 当电位为 1.55 V 时, 颗粒尺度约为 500 nm (图 1A); 当电位为 1.60 V 时, 颗粒为 100 nm (图 1B); 当提高电位到 1.65 V 时, 颗粒尺度在十几纳米(图 1C). 表明电沉积电位影响 PbO₂ 涂层粒度大小, 这是由于电位提高, 电极表面的电化学反应加剧, 导致电极表面成核速度加快, 颗粒成长速度滞后^[15].

2.2 Ti/PbO₂ 电极涂层晶体结构的转化

图 2 为不同沉积电位下制备的 Ti/PbO₂ 电极涂层的 XRD 谱. 由图可见, PbO₂ 涂层的晶体结构随电沉积电位发生改变. 在 1.55 V 时, PbO₂ 涂层晶型主要为 β-PbO₂,

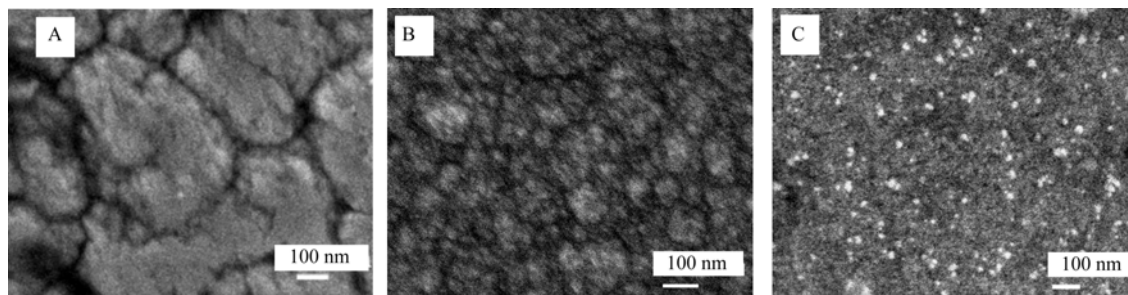


图 1 在 0.1 mol·L⁻¹ Pb(NO₃)₂+0.04 mol·L⁻¹ NaF+0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 中不同电位下制备的 PbO₂ 电极的 SEM 图像. (A) 1.55 V, (B) 1.60 V, (C) 1.65 V

Figure 1 SEM images of the PbO₂ layer in the Ti/PbO₂ electrodes prepared in 0.1 mol·L⁻¹ Pb(NO₃)₂+0.04 mol·L⁻¹ NaF+0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ solution at (A) 1.55 V, (B) 1.60 V, (C) 1.65 V

正交晶系的 PbO_2 (PDF 52-0753)和六角晶系的金属 Ti (PDF 65-3362). 表明在该电位下 PbO_2 电沉积速度较慢, PbO_2 涂层厚度较薄, X 射线可以透过 PbO_2 薄膜. 当沉积电位控制为 1.60 V 时, PbO_2 涂层的晶型, 除了 $\beta\text{-PbO}_2$ 外, 还有正交晶系的 PbF_2 (PDF 41-1086)晶体. 当沉积电位正移到 1.65 V, 涂层只有 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体. 这表明 $\beta\text{-PbO}_2$ 是电沉积涂层的主要成分, 电位低于 1.65 V, 其它的 PbO_2 晶型不能完全转化为 β 相.

在 1.60 V 时 PbF_2 相的出现很可能是镀液中的 F^- 在电沉积过程中所起到的作用的一种体现. 当沉积电位达到 1.60 V 时, Pb^{2+} 和 F^- 的沉积速率接近, PbF_2 发生沉积; 低于 1.60 V 时 F^- 的沉积速率较慢, 沉积在电极涂层的量很少; 高于 1.60 V 时, F^- 的沉积速率加快, 由于溶液中水的浓度足够大, 可以提供足够的氧原子, 其不受传质控制, 导致析氧速率也明显增大, 因此, 掺杂在电极涂层中 F^- 含量较少, F^- 也很难与 Pb 成相. 这个结果表明, F^- 由于在 PbO_2 形成过程中可能参与了相的转化, 1.55 和 1.65 V 下电极材料中 F^- 的含量很低, 可能只是取代了 PbO_2 晶体中的一个配位, 由于 F^- 半径同 O^{2-} 半径差别不大^[1], 所以仅在 F^- 含量较大时出现了 PbF_2 (PDF 41-1086)相.

在图 2 中还可以发现, 沉积电位对 $\beta\text{-PbO}_2$ 的晶体取向有显著的影响. 图 2B 中 $\beta\text{-PbO}_2$ 的(110)和(101)晶面强度相似, 图 2C 中(101)比(110)晶面的强度高出多倍. 在图 2C 中, 图 2A 和图 2B 中没有出现的(002)和(112)等晶面也有很强的衍射峰. 表明 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶体沿着某个晶面生长需要的能量是不同的, 提高沉积电位后, 在低电位时没有出现的晶面也得到了生长.

2.3 Ti/PbO₂ 电极涂层的 XPS 分析

图 3 为在不同电位下制备的 Ti/PbO₂ 电极涂层的 XPS 谱. Pb 的价态一般是通过 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 来判定的, Pb(II)的 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 在 138.1~138.6 eV 之间^[16]. Ti/PbO₂ 电极涂层的 XPS 图谱在 138.2 和 138.4 eV 出现明显的 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 峰, 说明 1.55, 1.60, 1.65 V 制备的 Ti/PbO₂ 电极涂层表面主要是 Pb(II); O1s 的电子结合能为 529.7 eV, 表明 O 原子与 Pb 结合, 以化学结合氧(O^{2-})的形式存在; 532.5 eV 处峰代表电极表面的吸附的气体氧. 气体氧的存在可能有两方面的原因: 一是在沉积 PbO_2 的过程中伴随着析氧反应; 二是空气中的氧气吸附在电极表面上. 通过 Pb 和 O 的价态可以判定电沉积制备 Ti/PbO₂ 电极过程中在电极表面上形成了 PbO.

如图 4a, 我们控制 2.0 V 的高电位, 在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中对新制备的 Ti/PbO₂ 电极进行极化, 结果表明, 极化后的 Ti/PbO₂ 电极表面涂层组分的 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 结合能仍为 138.4 eV, 为 Pb(II), 同时发现极化过程中大量氧

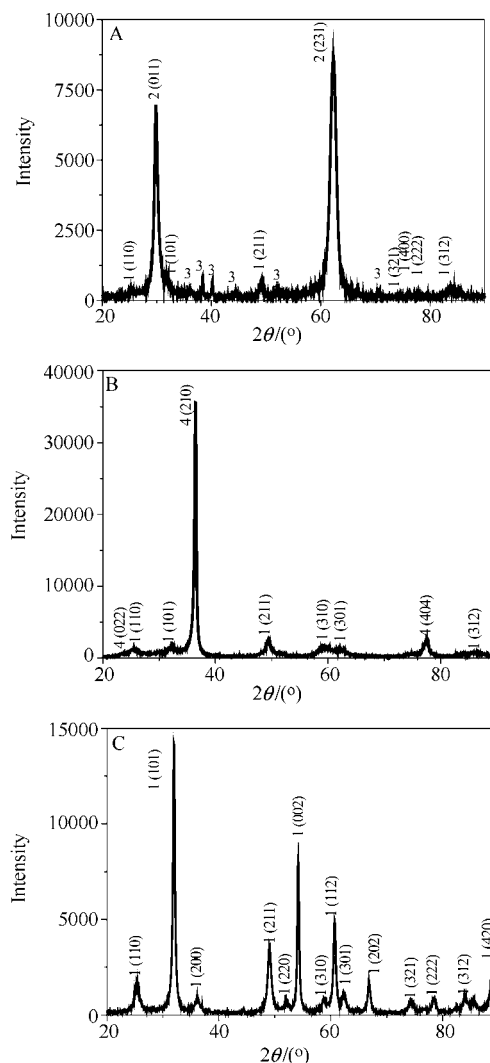


图 2 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液中不同电位下制备的 PbO_2 电极的 XRD 图像. (A) 1.55 V, (B) 1.60 V, (C) 1.65 V

Figure 2 XRD patterns of the PbO_2 layer in the Ti/ PbO_2 electrodes prepared in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ solution at (A) 1.55 V, (B) 1.60 V, (C) 1.65 V. 1— $\beta\text{-PbO}_2$ (PDF 41-1492); 2— PbO_2 (PDF 52-0753); 3—Ti (PDF 65-3362); 4— PbF_2 (41-1086)

气吸附在电极表面上. 说明 Pb(II)不能在电极表面被氧化成 Pb(IV), Pb(II)转化为 Pb(IV)的过程不是发生在电极表面, 而是发生在电极涂层内部. 显然这个结果与图 2 PbO_2 涂层晶体测定的结果一致, 因为 XRD 主要表示涂层体相的分析结果.

因为 X 射线能谱测定只涉及样品表面有限厚度, 一般小于 10 nm, VG ESCA LAB MK II 型 X 射线能谱仪可小于 5 nm, 因此, 为了进一步研究二氧化铅涂层内部的元素组成和价态, 我们对电沉积制备的 Ti/PbO₂ 电极采用 Ar 离子溅射法进行了蚀刻, 除去表面约 50 nm 厚的物质, 然后进行 XPS 分析. 图 4b 为蚀刻后的 Ti/PbO₂ 电极

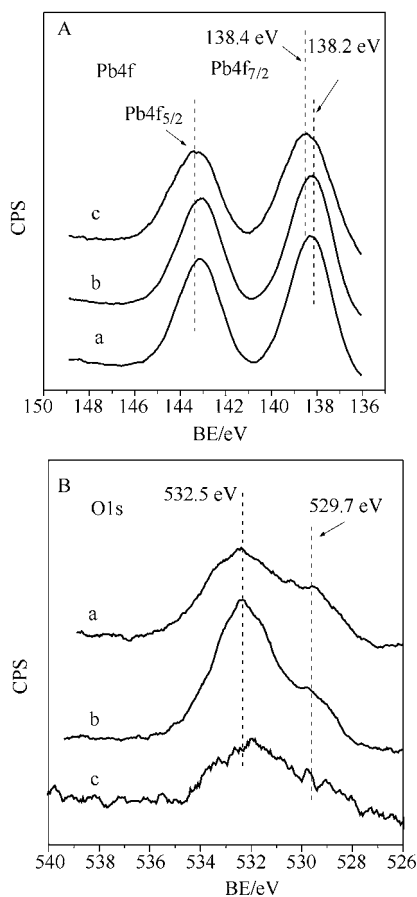


图3 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中制备的 PbO_2 涂层的(A) $\text{Pb}4f$ 和(B) $\text{O}1s$ 的 XPS 光谱. (a) 1.55 V, (b) 1.60 V, (c) 1.65 V

Figure 3 XPS spectra of (A) $\text{Pb}4f$ and (B) $\text{O}1s$ of the PbO_2 layer in the Ti/PbO_2 electrodes prepared in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ solution at (a) 1.55 V, (b) 1.60 V, (c) 1.65 V

涂层的 XPS 谱, $\text{Pb}4f_{7/2}$ 的结合能从 138.2 和 138.4 eV 改变为 137.3 eV, 为 $\text{Pb}(\text{IV})$ 的 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 结合能; $\text{O}1s$ 为 530.1 eV, 说明 O 以化学结合氧(O^{2-})形式存在. 表明电沉积制备的 Ti/PbO_2 电极涂层内部主要以 PbO_2 的形式存在.

2.4 机理

根据上述实验事实, 我们认为 Ti/PbO_2 电极电沉积制备过程可能遵循一个立体定向生长机理, 不是通常认为的简单电化学氧化沉积. 电沉积的中间产物为 $\text{Pb}(\text{II})$, 不是 Johnson 和 Velichenko 提出的 $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ 或 $\text{Pb}(\text{OH})_{\text{ads}}^+$.

具体过程如下:

(1) 水电解生成吸附的羟基自由基



(2) Pb^{2+} 与吸附的羟基自由基发生反应, 使 Pb^{2+} 与

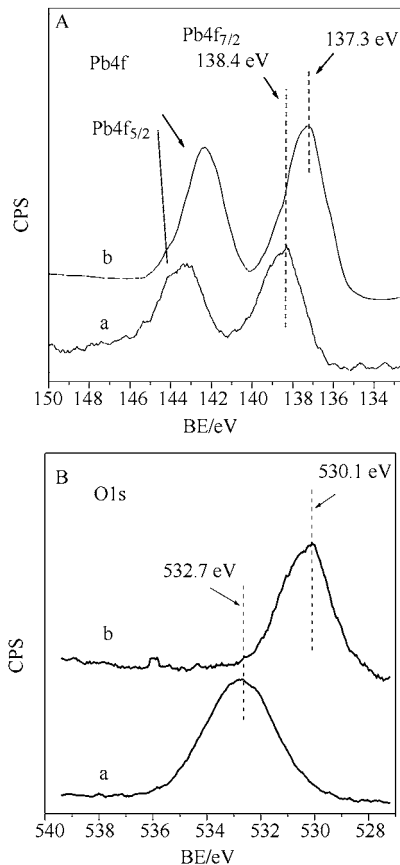
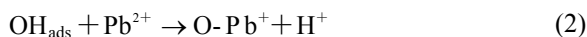


图4 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液中 1.65 V 电位下制备的 PbO_2 涂层的(A) $\text{Pb}4f$ 和(B) $\text{O}1s$ 的 XPS 光谱

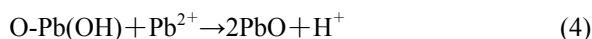
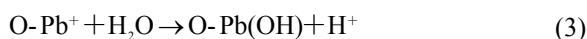
(a) 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中 2.0 V 电位下电解后; (b) 在 XPS 测试中蚀刻表面 0.5 h

Figure 4 XPS spectra of (A) $\text{Pb}4f$ and (B) $\text{O}1s$ of the PbO_2 layer in the Ti/PbO_2 electrodes prepared in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaF} + 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ solution at 1.65 V after electrolysis in the solution containing $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ at 2.0 V (a) and eaching the surface *ca.* 0.5 h in the process of XPS examination (b)

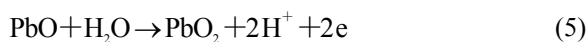
氧结合沉积在电极表面上



(3) 晶体生长: 吸附在电极表面上的铅氧化物晶体不断生长直至 PbO 形成



(4) PbO_2 的生成: 随着 PbO 不断生成, 同时在电极涂层内部也发生着 $\text{Pb}(\text{II})$ 到 $\text{Pb}(\text{IV})$ 氧化, 这个过程中可能是同结合的水发生了氧的转移.



就是说, 在电极的外部当有大量的水存在时候, 电极上首先发生的是羟基自由基($\bullet\text{OH}$)的吸附. 由于溶液中存在大量的铅离子和 H_2O , 因此铅在电极表面上的生长更容易, 所以在电极表面优先发生反应(1~4). 当电极表面的 Pb(II) 生长到一定厚度的时候, 电极内部的二氧化铅很难同外部 Pb^{2+} 和大量的水接触, 在高电位下, 电子转移只能通过反应(5)发生.

3 结论

电沉积制备 Ti/PbO_2 电极过程是一个立体定向生长过程, PbO_2 涂层颗粒大小与沉积电位有关, 电位向正方向移动时颗粒逐渐减小. XPS 证实 Pb^{2+} 沉积在电极表面为 PbO , XRD 进一步表明在电极内部体相生成 PbO_2 . 以此推断电沉积制备 PbO_2 电极过程遵循一个立体生长机理: Pb^{2+} 首先吸附在电极表面, 然后形成 PbO , 当 PbO 生长到一定厚度后, 电极涂层内部的 PbO 被氧化为 PbO_2 .

致谢 感谢吉林大学无机合成与制备国家重点实验室高忠民、李吉学老师的帮助.

References

- 1 Velichenko, A. B.; Devilliers, D. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 269.
- 2 Gilory, D.; Stevens, R. *J. Appl. Electrochem.* **1980**, *10*, 511.
- 3 Wang, Y.-Q.; Tong, H.-Y.; Xu, W.-L. *J. Inorg. Mater.* **2003**, *18*, 1033 (in Chinese). (王雅琼, 童宏扬, 许文林, 无机材料学报, **2003**, *18*, 1033.)
- 4 Velichenko, A. B.; Amadelli, R.; Baranova, E. A.; Girenko, D. V.; Danilov, F. I. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *527*, 56.
- 5 Casellato, U.; Cattarin, S.; Musiani, M. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3991.
- 6 Shen, P. K.; Wei, X. L. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1743.
- 7 Chang, H.; Johnson, D. C. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 23.
- 8 Chang, H.; Johnson, D. C. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 17.
- 9 Chang, H.; Johnson, D. C. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3108.
- 10 Yeo, I. H.; Lee, Y. S.; Johnson, D. C. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1811.
- 11 Velichenko, A. B.; Girenko, D. V.; Danilov, F. I. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *405*, 127.
- 12 Velichenko, A. B.; Girenko, D. V.; Danilov, F. I. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2803.
- 13 Hwang, B. J.; Santhanam, R.; Chang, Y. W. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 363.
- 14 Jin, X.-J.; Lin, H.-B. *Chemistry and Adhesion* **2003**, *3*, 12 (in Chinese). (金向军, 林海波, 化学与粘合, **2003**, *3*, 12.)
- 15 Ghasemi, S.; Karami, H.; Mousavi, M. F.; Shamsipur, M. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1257.
- 16 Wu, C. Z.; Hu, S. Q.; Lei, L. Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 300.

(A0808231 Lu, Y.)