

高活性钛镀铂电极

肖秀峰* 朱则善

(福建师范大学化学系,福州 350007)

陈衍珍 胡文云

(厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘要 在电沉积过程中采用超声波振荡技术,选择最佳条件可制备牢固高活性钛镀铂电极. 超声波振荡技术改善了镀层与基底的粘结力. 电极活性与双层电容有关,并归因于表面粗糙度.

关键词 活性铂,超声波,电沉积

钛是一种高强度抗腐蚀金属材料,铂具有优异的电催化活性. 钛镀铂能发挥基底本身和铂层的优点,钛镀铂作为不溶性阳极,已有许多报道,并应用于电解工业^[1~4]. 但高活性铂镀层与钛基底粘结力差,易脱落. Marrese^[5]于电沉积过程采用超声波技术,改善了镀层与基底的粘结力. 本文采用超声波振荡技术同时于电镀液中添加铅离子、调节盐酸浓度、电流密度进行电沉积,制备了粘结力牢固的高活性钛镀铂电极,可望用于微传感器.

1 实验

1.1 仪器

HPD-1 恒电位仪, CQ50 型超声波清洗器, CHI660 电化学测量系统等用于电沉积和电极性能测试. HITACHI S-520 扫描电镜观测镀层形貌. EDAX 9100/70 能量色散谱仪分析镀层成份.

1.2 电沉积过程

钛基底用金相砂纸打磨抛光,经化学除油,10%草酸煮沸刻蚀,超声波振荡清洗,置于蒸馏水中备用.

于上述超声波清洗器中进行振荡电沉积,电镀液组成:氯铂酸(0.02~0.1 mol/L),盐酸(0~2.0 mol/L),醋酸铅($0 \sim 3.3 \times 10^{-4}$ mol/L). 电流密度(15~200 mA/cm²).

1.3 电极活性测量

采用三电极系统,0.5 mol/L H₂SO₄ 作电解液,研究电极即上述钛镀铂电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(文中所标电位均相对于此电极). 测试条件:扫描电位 - 0.25 ~ 1.20 V,扫速 0.1 V/s,以 - 0.25 ~ 0.15 V 电位区氢吸附电量表征电极活性.

2 结果讨论

本文 1996-07-08 收到,1996-08-31 收到修改稿; 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助课题

2.1 超声波振荡技术的效果

图 1 示出,对钛镀铂采用超声波振荡技术进行电沉积可使电极活性提高 2 倍,如将制备好的电极搁置振荡三分种后,其活性仅衰减 10%,而未采用超声振荡的钛镀铂电极活性却衰减 40%.

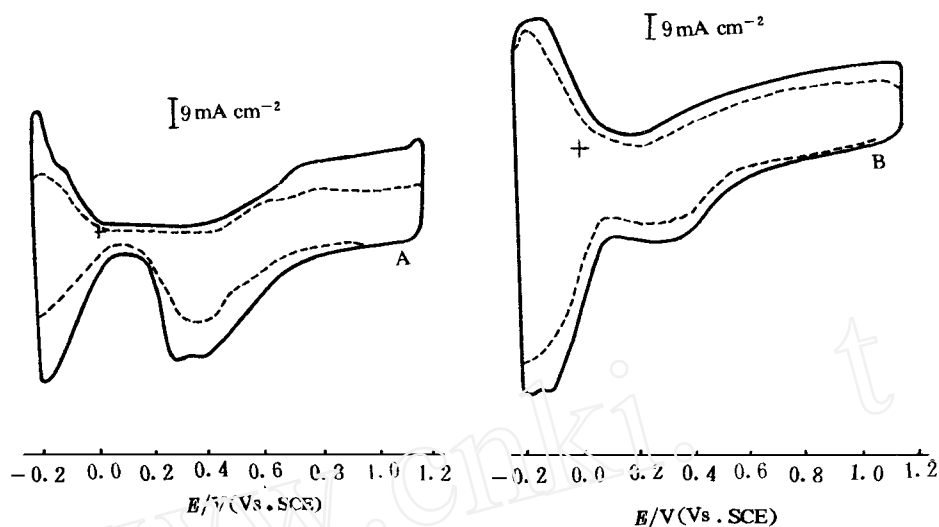


图 1 铂电极循环伏安图

(A) 无超声波振荡 (B) 有超声波振荡
——电沉积电极 ---搁置振动 3 分种后电极

Fig. 1 CV curves of platinum electrode

其次,扫描电镜(图 2)示出,由超声波振荡电沉积得到的镀层粗糙多孔,而无超声波振荡的沉积层则呈颗粒堆积状.

2.2 铅离子的作用

铅离子可在电极上发生吸附或欠电位沉积,故于镀液中加入微量铅离子有利于晶核形成,也提高了析氢过电位,从而提高镀层的电活性及其对基底附着力.但铅离子加入量过大,则将导致细小多晶铂的沉积,减弱镀层与基底间粘接力^[6].按本文实验条件,以镀液中铅离子浓度为氯铂酸浓度的千分之一为宜.

2.3 盐酸浓度的影响

镀液中加入少量盐酸可提高镀层(电极)活性,当氯铂酸浓度为 3.3×10^{-2} mol/L 时,低浓度盐酸(0.5 mol/L)镀液的镀层活性高于盐酸浓度为 1.0 ~ 2.0 mol/L 的镀液的镀层活性.这是由于 Cl^- 浓度随盐酸加入量而增大,不利于中间络离子 PtCl_4^{2-} 形成,同时,也加快了析氢反应,致使镀层活性下降.

2.4 电流密度的效率

对相同电量的电沉积镀层,其活性随沉积过程电流密度的减小而提高.同时,以小电流密

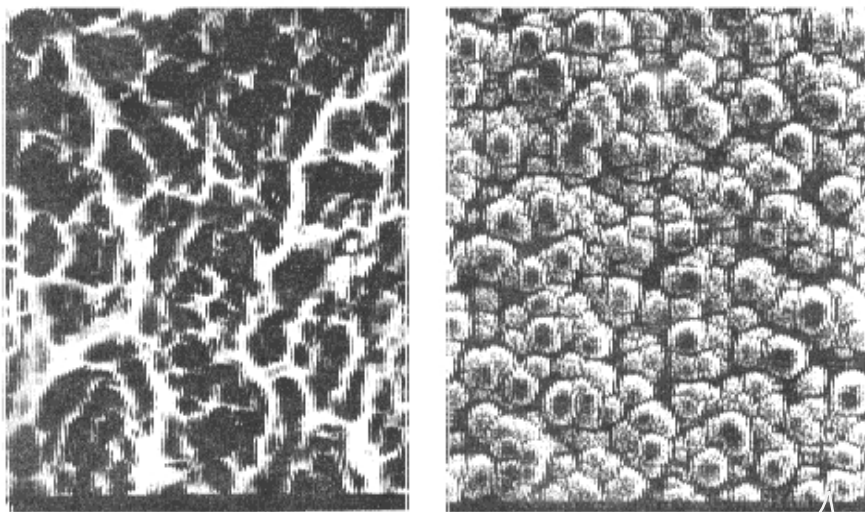


图 2 铂电极扫描电镜图

(A) 无超声波振荡

(B) 有超声波振荡

Fig. 2 The SEM photograph of electrode

度(如 60 mA/cm^2) 进行电沉积,也有较高的电流效率.

2.5 最佳电沉积条件的选择

综上所述,可采取如下最佳实验条件进行超声波振荡电沉积,电镀液组成: $3.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 氯铂酸, $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 醋酸铅, 0.5 mol/L 盐酸.电流密度 60 mA/cm^2 .

在最佳实验条件下超声波振荡电沉积 10 min ,对电极进行如下测试:

(1) 双层电容:图 3 示出由交流伏安法测定的有超声波振荡电沉积电极与未采用超声波振荡电沉积电极的双层电容变化曲线.双层电容值各为 $1.03 \times 10^{-3} \text{ F}$ 和 $5.3 \times 10^{-4} \text{ F}$,分别是光亮铂电极之 260 倍和 130 倍,与前面的氢吸附量测量结果相符,说明电极活性的改善可完全归因于表面粗糙度的增加.

(2) 表面能谱分析:根据 XPS 镀层成份分析(图略),得出各原子的相对百分含量为:

Pt:99.55%, Pb:0.15%, Cl:0.3%.

(3) 寿命试验:在 75 mA/cm^2 电流密度下,酸性介质中,经 24 小时长期通断电实验,电极活性衰减 10%.

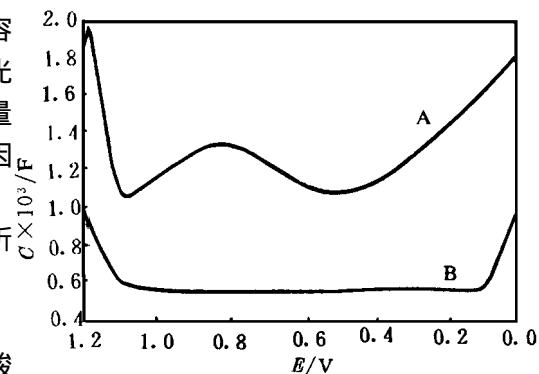


图 3 铂电极双层电容曲线

(A) 有超声波振荡 (B) 无超声波振荡

Fig. 3 Double Layer Capacity of electrode

3 结 论

采用超声波振荡技术进行电沉积可使电极活性提高 2 倍,并可制备高活性钛镀铂电极,电极具有一定的电化学稳定性.

High Active Platinum Plated Titanium Electrode

Xiao Xiufeng Zhu Zeshan

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Chen Yanzhen Hu Wenyun

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract To prepare the adherent and high active platinum plated titanium electrode, ultrasonic agitation technology and the best conditions of electrodeposition were adopted. Ultrasonic agitation technology can be improved the cohesion between coatings and substrate. The activity of electrode has related to the double layer Capacity of electrode, which was due to the electrode rugosity.

Key words Active platinum, Ultrasonic agitation, Electrodeposition.

References

- 1 中国科学院福建物质结构研究所二部金属腐蚀与防腐组. 钛镀铂工艺及其阳极性能的研究. 金属腐蚀与防护, 1976, 1: 44 ~ 49
- 2 朱松然, 向国朴. 钛基脉冲镀铂. 电镀与精饰, 1986, 8(5): 3 ~ 7
- 3 向国朴, 张永慧. 钛基电刷镀铂. 化学世界, 1991, 32(9): 392 ~ 394
- 4 栾永勤, 全小文. 不溶性阳极——钛网镀铂的研制. 电镀与精饰, 1990, 12(12): 10 ~ 11
- 5 Car A Marrese. Preparation of strongly adherent platinum black coatings. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 217 ~ 218
- 6 A M Felham, M Spiro. platinized platinum electrodes. *Chem. Rev.*, 1971, 71(2): 177 ~ 193