

研究简报 ·

硫酸介质中 Ti/ SnO₂/ PbO₂ 析氧阳极的研究

李耀刚*

(太原理工大学材料工程学院材料系 太原 030021)

孙彦平 许文林

(太原理工大学化工系 太原 030024)

由于硫酸溶液具有高的电导、一般条件下性质稳定、价格相对低廉等优点,所以电化学合成大多在硫酸溶液中进行. 阳极析氧是电化学合成不可避免的阳极过程. 但因硫酸的强腐蚀性,以及从阳极析出的氧的强氧化性,使得能满足工业生产的阳极材料很缺乏. 自1950年荷兰 Henri Beer 首次提出以钛作阳极基体,并于1965年在南非获得含 RuTiO_x 涂层的钛阳极专利权以来,^[1]电化学工作者开发出一些用于硫酸溶液中的析氧阳极材料^[2-4],但大多含有贵金属. 考虑到价格问题,本文开发一种以钛为基体,SnO₂ 为抗氧中间层,PbO₂ 为活性层的阳极材料,作为硫酸介质中的析氧阳极材料时,具有寿命长,电催化活性好的特性.

1 实验

1.1 电极制备

(1) 基体处理

厚 0.8 mm,面积为 80 mm × 10 mm 的钛片,依次经洗涤,用砂布,水砂纸打磨后,于 10% 草酸溶液中煮沸 2 h,然后放入 1% 草酸溶液中待用.

(2) SnO₂ 中间层的制备

将(1)处理过的钛片背面用聚四氟乙烯封住,装在电镀槽上,进行单面镀. 电镀工艺条件为:电流密度,650 A/dm²;镀液组成,硫酸锡 55 g/L,硫酸 100 g/L,明胶 2 g/L, -萘酚 1g/L;温度,25 ± 1;电镀时间,60 min.

(3) PbO₂活性层的制备

将(2)制好中间层的钛片电镀一层 PbO₂. 工艺条件为:电流密度,600 A/m²;镀液组成,Pb(HO₃)₂ 300g/L;酸度,pH = 1 ~ 3;并加入少量 PbO₂ 粉末,5 滴 HF;温度,60 ± 1;电镀时间为 70 min.

本文 1997-11-23 收到,1998-03-09 收到修改稿

* 通讯联系人

(4) Ti/RuO₂、Pb 电极制备

经(1)处理的基体,涂刷 RuCl₃·3H₂O 的异丙醇溶液,烘箱中烘干,马弗炉中烧结,反复多次,末次热氧化 1 h,制得 Ti/RuO₂ 电极. 铅电极使用普通铅板.

1.2 电极涂层表征

用 TN-5400 型 X 射线能谱仪(EDS)测定电极表层 45 μm 的氧化物含量.

用 AM-RA Y-1000B 型扫描电子显微镜(SEM)观察所制备电极的表面形貌.

用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(XRD)确定涂层物相.

1.3 电极强化寿命测试

测定条件:1 mol/L H₂SO₄ 溶液,电流密度 4 A/cm²,温度 60 ±1,槽压升至 10 V 即停,表明电极已失活.

1.4 电极析氧动力学参数测定

测定条件:1 mol/L H₂SO₄ 溶液,温度:60 ±1,恒电势法.使用仪器:Model 363 型恒电位仪(PINE Instrument Company, U. S. A);参比电极:饱和甘汞电极;自制反应器一个;鲁金毛细管一支;501 型超级恒温槽(上海实验仪器厂).

2 结果与讨论

2.1 电极涂层形貌

对上述制备好的 Ti/SnO₂/PbO₂ 电极进行 SEM 测试,其中间层和活性层的表面形貌如图 1 所示.

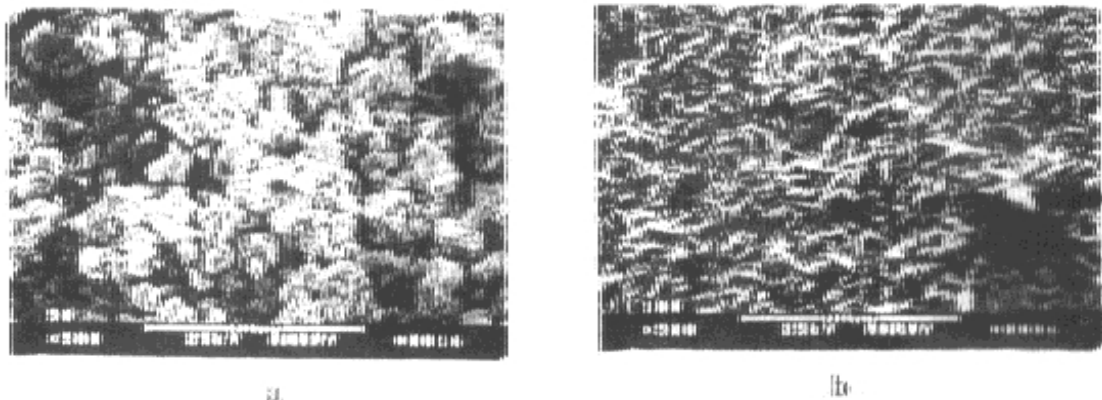


图 1 Ti/SnO₂/PbO₂ 电极的表面形貌(SEM)

Fig. 1 Morphology of the Ti/SnO₂/PbO₂ anode (SEM)

(a) Intermediate layer (b) Surface layer

可以看出,中间层表面均匀,致密,这样的外观结构可有效阻止氧向基体扩散;活性层表面粗糙度较大,晶粒发育较好,比表面积大,符合多孔电极的要求,有利于增加电极活性.

2.2 电极表面涂层组成

对 Ti/ SnO₂/ PbO₂ 电极进行 EDS 分析,结果表明:在 45 μm 表层的原子百分比为:Pb 33.24,Sn 0.08,O 66.38;Pb、O 原子数之比接近于 1:2,电极表面主要是铅的二氧化物。

2.3 电极涂层物相

对 Ti/ SnO₂/ PbO₂ 电极表层做 SRD 分析,结果如图 2。

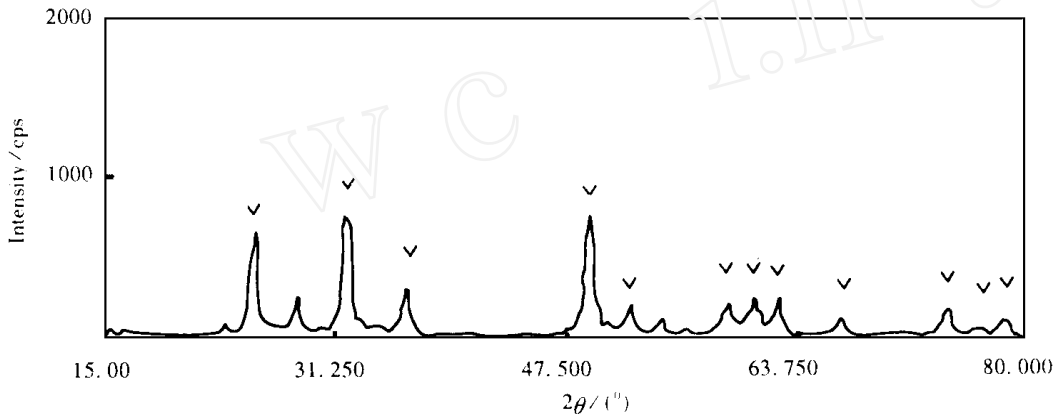


图 2 Ti/ SnO₂/ PbO₂ 电极的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of the Ti/ SnO₂/ PbO₂ anode

图 2 与 ASTM 卡片对照可知: $2\theta = (25.594, 32.190, 49.218)$ 处, I/I_0 都在 80% 以上. 说明涂层中主要含有 -PbO_2 . 这也与 EDS 分析结果一致。

2.4 电极的析氧寿命和动力学参数

表 1 列出三种析氧电极的析氧寿命和动力学参数测试结果。

表 1 三种析氧电极的寿命和动力学参数比较

Tab. 1 The Lifetime and kinetic Parameter of three oxygene evolution anodes

电极	Tafel 常数 a/V	Tafel 斜率 b/V	交换电流密度 $i^0 / A \text{ cm}^{-2}$	寿命/h
Pb	0.8745	0.0895	1.69×10^{-9}	9.0
Ti/ RuO ₂	0.5800	0.1060	3.37×10^{-5}	2.0
Ti/ SnO ₂ / PbO ₂	0.4251	0.4285	5.20×10^{-2}	35.0

图 3 示出以 Pb, Ti/ SnO₂/ PbO₂ 和 Ti/ RuO₂ 三种电极作为硫酸介质中析氧阳极经线性回归后的极化曲线。

1) 电极的析氧寿命

由表 1 可以看出, Ti/ SnO₂/ PbO₂ 电极具有较长的使用寿命,这可以从该中间层和活性层的特有性质得到解释,简述如下.

析氧过程中,阳极涂层的脱落和失活是导致阳极寿命降低的两个主要原因^[5].失活主要是由于析氧反应所产生的新生态氧,扩散到电极基体表面,从而形成了 TiO₂ 绝缘层所造成的.加制 SnO₂ 中间层后,一方面 SnO₂ 元素具有调节气体析出电位的作用^[6],另一方面 SnO₂ 不易被氧化,可有效地阻止氧向基体扩散,防止了电极的失活.单一 PbO₂ 涂层的容易脱落主要是由于活性层与基体晶型结构及膨胀系数不同,二者结合力较弱,使用过程中成片掉入电解液中.

SnO₂, PbO₂, TiO₂ 同属金红石结构,可以形成固熔体,这样基体,中间层,活性层,结合紧密,防止了涂层的脱落.

基于上述原因,使得研制的电极析氧寿命较长.在 H₂SO₄ 溶液中,60 和 4 A/cm² 的电流密度下,强化寿命达 35 h,换算成一般工业电流密度(100 A/m²)下的寿命为:(40 000/ 1000)² ×35 = 56 000 h,即 56 000/ (24 ×365) = 6.39 年.

2) 电极动力学参数

由图 3 和表 1 可以看出,铅电极的 a 值大, b 值小,作为阳极材料的缺点是超电压高,电耗大,虽 Ti/ RuO₂ 电极的 a 值小,超电压小,催化活性好,但其寿命太短.而 Ti/ SnO₂/ PbO₂ 电极的 a 值小, i₀ 值大,寿命长,更适合于作硫酸介质中的析氧阳极.

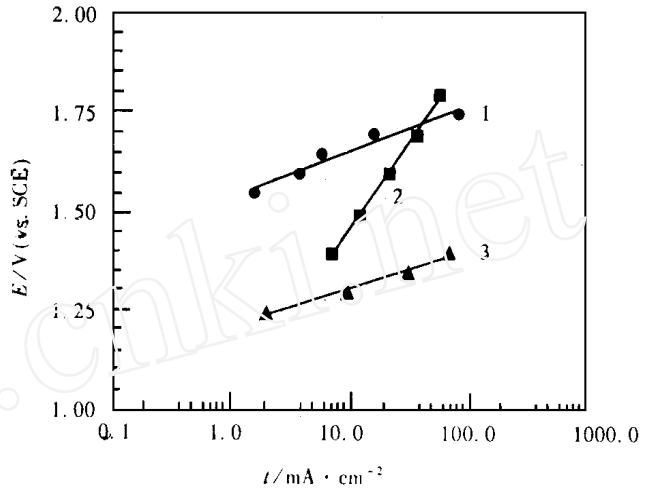


图 3 三种析氧电极在 1mol/L H₂SO₄, 60 时的析氧极化曲线比较

Fig. 3 Comparison of the Polarization curves of oxygen evolution in 1mol/L H₂SO₄ at 60 for three different electrodes (1) Pb (2) Ti/ SnO₂/ PbO₂ (3) Ti/ RuO₂

Study on the Ti/ SnO₂/ PbO₂ Anode in Sulphuric Acid Solution

Li yaogang * Shun Yanpin Xu Wenlin

(Dept of chem., Taiyuan univ. of tecnology, Taiyuan 030024)

Abstract The Ti/ SnO₂/ PbO₂ electrode, prepared by the electrodeposition method, was tested as the anode for the oxygen evolution reaction in 1 mol/L H₂SO₄ solution and examined

by means of EDS, SEM and XRD. The electrocatalytic activity and the electrochemical stability of the prepared electrode were found to be superior.

Key words Anode ,Oxygen evolution ,Electrocatalysis ,Ti/ SnO₂/ PbO₂ electrode

References

- 1 潘会波. 金属阳极涂层的研制及应用. 稀有金属材料与工程, 1990, 19(1): 56
- 2 CH. Comninellis, G. P. Vercesi. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. J. APPL. Electrochem. 1991, 21: 335
- 3 Nishiki, Yoshinori, et al. Electrode catalyst and method for production thereof. U. P. Pat. 0319489. 1989
- 4 Yukio Kawashima, et al. Oxygen-generating electrolysis electrode and method for the preparation thereof. U. K. Pat. 2239260. 1991
- 5 D. Gilroy. The breakdown of PbO₂-Ti anodes. J. APPL. Electrochem., 1982, 12: 171
- 6 鞠鹤等. 添加 Ir So Co 元素对 Ru-Ti 阳极的显微结构及电化学行为的影响. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(1): 52