

不同组份 $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ 催化层钛基阳极的研究*

李耀刚** 许文林 孙彦平
(太原工业大学化工系 太原 030024)

摘 要

本文用热分解方法制备了 $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ 混合金属氧化物阳极. 对电极进行了 EDS、SEM、XRD 研究. 测定了电极在 $1\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的使用寿命和动力学参数. 结果表明: 所制备电极具有优良的电催化活性和电化学稳定性.

关键词 阳极, 电催化, 硫酸溶液

1 引言

电化学合成较传统的有机合成工业具有选择性好、污染小的优点^[1]. 但有机电化学合成大多需在硫酸溶液中进行, 电解过程中放出的氧易使钛基阳极钝化, 影响其寿命和活性. 近年来, 电化学工作者开发出不少用于硫酸介质中的阳极^[2~5], 但大都含有贵金属, 电极价格高. 不适用于工业生产. 本文开发出一种非贵金属涂层的阳极, 具有寿命长, 电催化活性好的特性.

2 电极制备原理

2.1 基体的选择

钛的导电性良好, 机械强度高, 密度较小, 便于加工, 化学稳定性好^[6], 所以选用钛作为电极基体材料.

2.2 活性层的选择

纯钛作为阳极时, 钛的表面易形成不导电的氧化膜 TiO_2 , 将阻止阳极过程在电极上进行^[2], 为了避免这种现象, 对阳极进行活化是很必要的. PbO_2 的耐蚀性好, MnO_2 属活性金属氧化物^[7], MnO_x 导电性好, 析氧有较高的催化活性^[8]. 所以, 选用 $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ 活性层, 预期所制备电极导电性良好, 电催化活性高, 作为硫酸介质中放氧阳极有一定的稳定性.

2.3 中间层的选择

考虑到阳极失效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 TiO_2 绝缘层所造成的. 所以最好在基体与活性层中间加制中间层, 以减缓钛基的钝化^[2]. Sn、Sb 元素的氧化物具有调节气体析出电位的作用^[9], SnO_2 不易氧化, Sb_2O_3 则可以优先氧化. 资料报道: Sn-Sb 中间层效果很好^[2], 这里考虑加入 MnO_2 , 一方面增加其导电性, 另一方面可形成金红石结构, 与钛基体很好结合, 所以选用 Sn-Sb-Mn 中间层.

3 实验方法

3.1 电极制备

* 1995年12月18日收到初稿, 1996年1月31日收到修改稿

** 现在太原工业大学材料工程学院材料系工作. 030021

3.1.1 基体处理

厚 0.8mm、大小为 80×10mm 的钛片，依次用砂布、水砂纸打磨后，在 10% 草酸溶液中煮沸 2h，然后放入 1% 草酸溶液中待用。

3.1.2 中间层的制备

Sn、Sb、Mn 的盐类按元素摩尔比 1:0.5:0.5 溶解在盐酸及正丁醇溶液中，把从 1% 草酸中取出的钛片，洗净、烘干后，将所配溶液涂在钛片上，于烘箱中烘干，马弗炉中焙烧，反复 5 次。保证中间层中 Sn、Sb、Mn 的含量在 10^{-5} mol/cm² 数量级。

3.1.3 活性层的制备

Pb、Mn 的盐类按一定比例溶解在蒸馏水中，逐次涂在 3.1.2 中制好的钛片上，烘干、焙烧、反复五次，保证活性层中 Pb、Mn 的含量在 10^{-5} mol/cm² 数量级。

3.2 电极性能测试

3.2.1 电极强化快速寿命测试

测试条件：1mol/L H₂SO₄ 溶液，电流密度 4A/cm²，温度 60±1°C。槽压升至 10V 即停。

3.2.2 极化曲线测定

测定条件：三电极体系，1mol/L H₂SO₄ 溶液中，温度 60±1°C，恒电势法。

3.2.3 电极涂层表征

用 TN-5400 型 X 射线能谱仪 (EDS) 测定电极在 45μm 表层的相对含量；用 AM-RAY-1000 B 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。

4 结果与讨论

4.1 铅锰比例对电极寿命的影响

制备电极的寿命，动力学参数测试结果如表 1。

表 1 不同铅锰比例混合催化层电极性能

Table 1 Properties of the mixed catalytic layer electrode with different Pb-Mn compositions

NO.	Pb:Mn(mol)*	a/V	b/V	$i_0/A \cdot cm^{-2}$	Lifetime/h
1	Pb(NO ₃) ₂	0.1637	0.2941	5.566×10^{-4}	2.0
2	1:0.1	0.2129	0.2385	1.280×10^{-4}	7.5
3	1:0.2	0.1946	0.2452	1.615×10^{-4}	9.0
4	1:0.3	0.1778	0.2660	2.146×10^{-4}	12.5
5	1:0.4	0.1432	0.2736	2.990×10^{-4}	7.0
6	1:0.5	0.1217	0.3142	4.099×10^{-4}	5.5
7	1:0.6	0.1176	0.3275	4.374×10^{-4}	5.0
8	1:0.7	0.1070	0.3786	5.217×10^{-4}	8.0
9	1:0.8	0.0405	0.3882	7.865×10^{-4}	7.0
10	1:0.9	0.0100	0.4675	9.519×10^{-4}	9.0

可以看出，在 Sn-Sb-Mn 抗氧中间层上单一涂 Pb(NO₃)₂ 溶液所制备的电极寿命短。加一定的 Mn 后，寿命有较大的提高。这一实验现象可解释如下：假定 PbO₂ 电极的损坏是由于 O₂ 发生过程中间基 HO₂ 向基体内部扩散迁移，以及它与活性层之间的相互作用有关，它使活性层晶体内结合力减弱。当扩散到基体与活性层间的氧含量增加时，会使活性层膨胀；使电极寿命降低。由于 MnO₂ 是此中间基催化分解的良好催化剂，当活性层中掺入一定

量的 MnO₂ 时, 有可能使此中间基 HO₂⁻ 的表面浓度降低, 这时, 此中间基向活性层内部扩散的几率减小, 上述胀裂作用减小, 电极寿命增加.

4.2 铅锰比例对电化学性能的影响

对实验数据进行处理, 得电极放氧极化曲线, 如图 1.

从图 1 和表 1 可以看出, 随着锰元素量的增加, 电极动力学参数 a 、 b 的变化趋势为: b 值逐渐增大, a 值逐渐减小. 可见, 随着 Mn 元素的增加, 电极在较低电流密度下的过电位也逐渐降低.

制备电极与 Pb 电极和 Ti/RuO₂ 电极相比较, Pb 电极的 a 值大, 超电势大, i_0 小, 因此 Pb 作为阳极时, 槽电压高, 电耗大. Ti/RuO₂ 电极的 a 值小, 超电势小, 催化活性好, 但其寿命太短. 所以两种材料在 H₂SO₄ 溶液中均不宜作为阳极材料. 作者通过正交试验优化后得出: 涂液中 Pb、Mn 比例为 1:0.3 时, 制备的阳极性能最佳. 表 1 中 4 号电极 a 值小, 超电势小, 寿命长, 可以作为硫酸介质中的阳极材料.

4.3 电极涂层性质

对 4# 电极进行 EDS、SEM 和 XRD 研究.

EDS 分析结果是: 按原子百分数为 Mn 6.48%, Pb 26.8%, O 66.64%; 按重量百分比为: Mn 5.11%, Pb 79.49%, O 15.28%. 由此可得其相对百分含量为 MnO₂ 8.08%, PbO₂ 91.77%, 可见, 电极表面主要是以铅为主的铅锰氧化物复合体.

SEM 观察所制备电极的中间层和活性层的形貌, 如图 2(a) 为中间层, 晶粒细小, 致密, 晶粒间无裂缝, 这样可有效地阻止氧的扩散, 减少 TiO₂ 绝缘层的形成. (b) 为活性层, 表面粗糙度较大, 比表面积大, 因此, 此电极具有催化性能良好的外观特点.

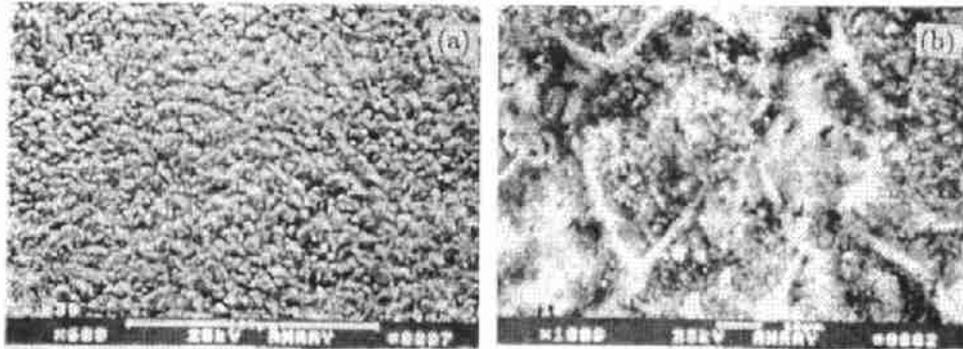


图 2 电极表面形貌

Fig.2 SEM morphology of the electrode

(a) Intermediate layer (b) Surface layer

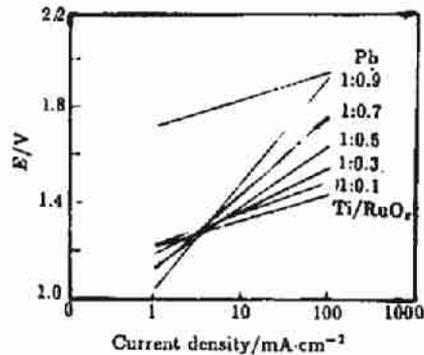


图 1 1mol/L H₂SO₄、60°C 放氧极化曲线
Fig.1 Polarization curves of oxygen evolution in 1 H₂SO₄ at 60°C

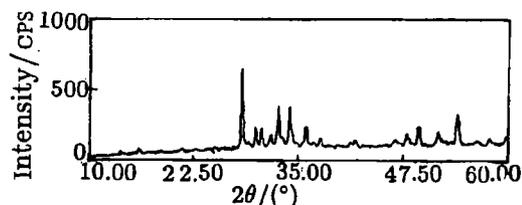


图 3 电极的 XRD
Fig.3 XRD of the electrode

XRD 分析结果如图 3. 图 3 与 ASTM 卡片对照可得 SnO_2 ($2\theta=31.584$ 、 35.834 、 25.610), MnO_2 (2θ : 28.145 、 37.511 、 56.441), PbO_2 ($2\theta=25.008$ 、 30.427 、 49.313). 三种氧化物均为半导体, 且均为金红石结构, 晶格常数相近, 互成固溶体, 使电极导电性增强, 机械性能提高.

5 结论

1. Ti 基 $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ 电极与 Pb 电极, Ti/ RuO_2 电极比, 更适合于作酸性介质中的阳极材料.

2. Ti 基 $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ 电极制备过程中, 加制 Sn-Sb-Mn 中间层效果良好.

3. 活性层涂液中, Pb、Mn 摩尔比为 1:0.3 左右时, Ti/ $\text{SnO}_2\text{+Sb}_2\text{O}_3\text{+MnO}_2\text{/PbO}_2\text{+MnO}_2$ 阳极性能最佳.

致谢 本文受到梁镇海同志的热情帮助, 特此感谢.

参 考 文 献

- 1 野中勉著, 陈敏元译. 近代有机电化学的动向和未来. 云南工学院出版社. 1985.
- 2 潘会波. 稀有金属材料与工程, 1990, (1): 56.
- 3 Comnneuis C H, Vercesi G P. *J. Appl. Electrochem.* 1991, 21: 335.
- 4 Nishikl, Yoshinori, et al. *EP Pat.* 0319489. (1989)
- 5 Yukio Kawashima, et al. *U K Pat.* 2239260. (1991)
- 6 方 度. 氯碱工艺学, 化学工业出版社, 1990.
- 7 唐 电. 材料科学与工程, 1989, (1): 42.
- 8 张蕴珊, 刘瑞霞. 材料科学进展, 1992, 6 (1): 47.
- 9 鞠鹤等. 稀有金属材料与工程, 1992, 21 (1): 52.

Studies on Ti-Based Anodes with Different $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ Compositions Catalytic Layer

LI Yaogang XU Wenlin SUN Yanping

(Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology TaiYuan 030024 China)

Abstract

$\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ mixed metal oxide electrodes were prepared by the thermo-decomposition method. The electrodes were tested by means of EDS, SEM and XRD. The lifetime and the kinetic parameters of the electrodes were measured in 1mol/L H_2SO_4 solution. The results showed that the prepared electrodes had better electrocatalytic activity and electrochemical stability.

Key words anode, electrocatalysis, sulphuric acid solution