

文章编号: 1000-324X(2006)06-1362-05

MnO_x 活性层制备条件对 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x 电极性能的影响

王雅琼^{1,2}, 顾彬², 许文林², 陆路德¹

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 扬州大学化学化工学院, 扬州 225002)

摘 要: 研究了 MnO_x 活性层焙烧温度对 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x 电极性能的影响, 用 XRD、SEM 对电极活性层的结构、形貌进行了表征, 通过极化曲线和循环伏安曲线研究了电极在 25°C 1.0mol/L H₂SO₄ 溶液中的电催化活性, 并应用阳极快速寿命检测法测定了电极寿命. 结果表明: 焙烧温度为 200°C 时, 只有 β-MnO₂ 生成; 焙烧温度在 300 和 400°C 之间时, 同时有 α-Mn₂O₃ 和 β-MnO₂ 晶体生成, 即在该温度范围内, α-Mn₂O₃ 和 β-MnO₂ 共存; 焙烧温度高于 450°C 时, 在实验条件下, 只有 α-Mn₂O₃ 的衍射峰. 焙烧温度对电极电催化活性和电极寿命有显著的影响, α-Mn₂O₃ 和 β-MnO₂ 共存时电极具有较低的析氧电位. 焙烧温度为 400°C 时制备的电极电催化活性较高, 快速寿命检测法测得其电极寿命达 39h, 具有良好的稳定性.

关 键 词: 氧化锰; 阳极; 钛

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

1 引言

大多数电化学合成均在硫酸溶液中进行, 由于硫酸的强腐蚀性及其阳极析出的氧的强氧化性, 使得能满足要求的阳极材料很少^[1]. 因此硫酸介质中性能良好阳极材料的开发与研究受到了研究者的广泛关注^[2,3]. MnO_x 作为一种非贵金属氧化物, 被认为是除 RuO₂ 和 IrO₂ 电极外活性较高的析氧阳极^[4], 但是稳定性较差, 对 MnO_x 电极的研究多集中在添加不同的中间层提高电极稳定性^[4~6], 制备条件对电极电催化性能影响的报道较少. 采用热分解法制备电极, 焙烧温度 (*T_c*) 不同, 则涂层的化学组成和结构不同, 因此焙烧温度是影响电极电催化活性的一个重要因素.

本文用热分解法在不同的 MnO_x 活性层焙烧温度下制备了 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x 阳极, 并用聚合前驱体法制备电极的锡铈中间层增强电极寿命, 研究了 MnO_x 活性层焙烧温度对 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x 电极电催化性能及电极寿命的影响.

2 实验部分

2.1 电极的制备

钛基体的预处理及 SnO₂ 和 Sb₂O₃ 中间层的制备方法参见文献 [7].

在制备好的钛基中间层上均匀涂覆 50%Mn(NO₃)₂ 水溶液, 放入 80°C 烘箱中, 10min 后立即转入一定温度的马弗炉中焙烧 10min 后取出自然冷却至室温, 再进行涂覆. 反复 10

收稿日期: 2005-12-12, 收到修改稿日期: 2006-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (20176047, 20476087); 江苏省高校自然科学基金项目 (03KJB530164)

作者简介: 王雅琼 (1961-), 女, 博士, 教授. E-mail: yqwang@mail.yzu.edu.cn

次, 最后一次焙烧时间延长至 1.0h 并随炉冷却。

2.2 电极电化学性能测试

采用三电极体系, 以制备的电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极, 在 25°C 、 1.0mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 利用 CHI660B 型电化学工作站 (上海辰华仪器厂) 测定电极的阳极极化曲线和循环伏安曲线, 并对循环伏安曲线进行积分得到伏安电荷容量。

2.3 阳极寿命快速检测

采用 HYL-A 型恒压 / 恒流源 (延边永恒电化学仪器厂), 以制备的电极为阳极, 铜板为阴极, 测定电极在 60°C 、 1.0mol/L H_2SO_4 溶液中, 操作电流密度恒为 $4.0\text{A}/\text{cm}^2$ 时电压随时间的变化, 以电压上升到 10.0V 作为评价电极失活的判据, 此时的电解时间即为该电极的寿命。

2.4 电极活性层的表征

采用 XL30 型环境电子扫描电镜 (荷兰 Philips 公司) 观察电极活性层表面形貌。采用 MO3XHF22 型 X 射线衍射仪 (日本 Mac Science 公司) 测定电极活性层结构, 以铜靶为辐射源 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

3 结果和讨论

3.1 焙烧温度对电极表面结构影响

图 1 是不同焙烧温度下 MnO_x 活性层的 X 射线衍射图谱。由图 1 可见, 焙烧温度 (T_c) 为 200°C 时, 在样品的 XRD 图上可以看到 $\beta\text{-MnO}_2$ 衍射峰, 表明 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 已经开始分解, 但是衍射峰强度很弱。焙烧温度为 300°C 、 350°C 和 400°C 的 XRD 图表明, 在 300°C 和 400°C 之间时, 同时有 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 晶体生成, 即在该温度范围内, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 共存。在焙烧温度为 400°C 时可以观察到 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的衍射峰。当焙烧温度高于 450°C 时, 只显示出 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 看不到 $\beta\text{-MnO}_2$ 的衍射峰。

3.2 焙烧温度对电极表面形貌的影响

不同焙烧温度下, MnO_x 活性层的表面形貌如图 2 所示。比较发现, 焙烧温度在 200°C 时 MnO_x 活性层晶体还未完全形成。随着焙烧温度的升高, 晶体逐渐形成。焙烧温度 400°C 时制备得到的电极, 其表面比较均匀致密。焙烧温度升高至 500°C 时, 氧化物聚集生长, 导致晶粒明显长大^[8]。

3.3 电极的阳极极化曲线

不同 MnO_x 活性层焙烧温度制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$ 电极在 25°C 、 1.0mol/L H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 焙烧温度在 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 之间制备的电极具有较低的析氧电位, 在相同的极化条件下电流密度较高。

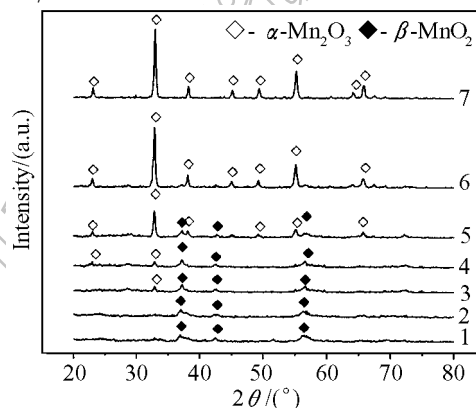


图 1 不同焙烧温度下 MnO_x 活性层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MnO_x layers prepared at several calcination temperatures

T_c : 1— 200°C ; 2— 250°C ; 3— 300°C ; 4— 350°C ; 5— 400°C ; 6— 450°C ; 7— 500°C

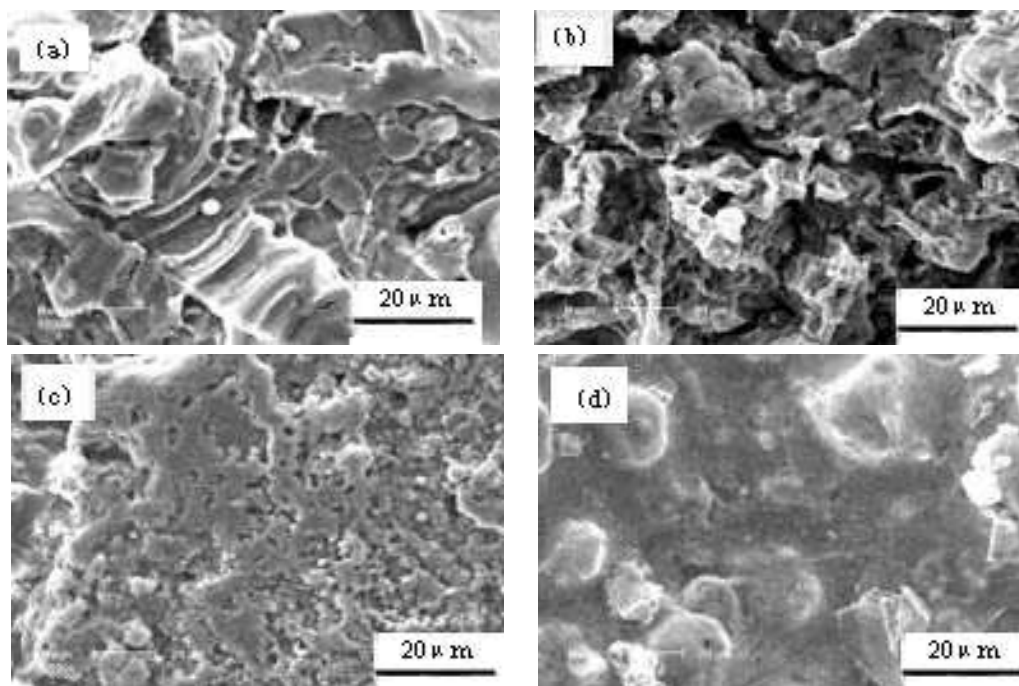


图2 不同焙烧温度下 MnO_x 活性层的 SEM 照片

Fig. 2 SEM morphologies of MnO_x layers prepared at several calcination temperatures

T_c : a—200°C; b—300°C; c—400°C; d—500°C

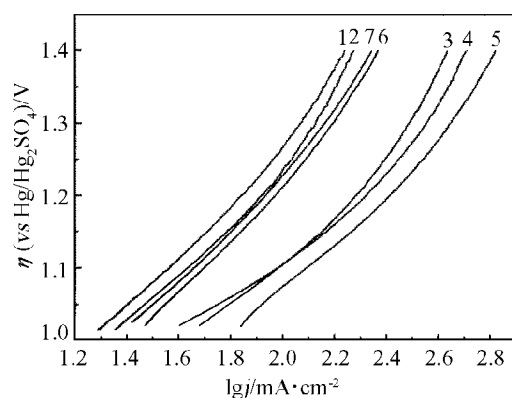


图3 不同焙烧温度下电极的阳极极化曲线

Fig.3 Anodic polarization curves of anodes prepared at several calcination temperatures

T_c : 1—200°C; 2—250°C; 3—300°C; 4—350°C; 5—400°C; 6—450°C; 7—500°C

文献[9,10]认为, MnO_x 电极的活化位可能是 Mn(III) 转变为 Mn(IV) 的反应. 在相同的电位下, 具有 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \beta\text{-MnO}_2$ 电极的电流密度比 $\beta\text{-MnO}_2$ 电极高出一个数量级, 也就是说 Mn(III) 比 Mn(IV) 具有相对高的活性. 但是与 $\beta\text{-MnO}_2$ 相比, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的电阻较高^[11], 因此当电极表面完全为 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 时, 电极的导电性会减弱.

据前述的 XRD 分析, 300°C 下, $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 均可以生成, 此时 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 共存, 结合图 3 中可见, 此时制备的电极具有较低的析氧电位. 焙烧温度 400°C 时 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 的衍射峰比较明显, 活性也相对较高. 而当焙烧温度高于 450°C 时, 由于电极表面主要为导电性较差的 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, 因此电催化活性明显下降. 表明 MnO_x 电极的活化位是 Mn(III) 转变为 Mn(IV) 的反应所致.

3.4 电极的循环伏安曲线及伏安电荷容量

图 4 是在 25°C、1.0mol/L H_2SO_4 溶液、扫描电位范围为 $-0.2\text{V} \sim +1.2\text{V}(\text{vsHg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4)$ 、扫描速率 20mV/s 条件下, 几个 MnO_x 活性层焙烧温度下制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$ 电极的循环伏安曲线图. 从图 4 中可以看出, 随着焙烧温度的升高, 峰电位基本未变, 析氧电流和峰电流则呈现先逐渐增大后减小的趋势. 当焙烧温度为 400°C 时峰电流最高, 而 500°C

时已没有明显的特征峰。

对循环伏安曲线进行积分得到如图 5 所示的阳极伏安电荷容量 q 随焙烧温度的变化曲线。 q 值的大小与氧化物的电化学活性表面积成正比, 因此 q 值的变化反映了电化学活性点的数量变化^[12]。从图 4 可以看出, 在所研究的焙烧温度范围内, 400°C 时具有较大的 q 值, 因此活性表面积较大, 电催化活性较好。其原因可能是焙烧温度较低时热分解过程还未完全, 随着焙烧温度升高氧化物逐渐生成, 活性表面积逐渐增大, 电催化活性提高; 而焙烧温度较高时氧化物聚集生长晶粒长大, 导致活性表面积下降^[13]。

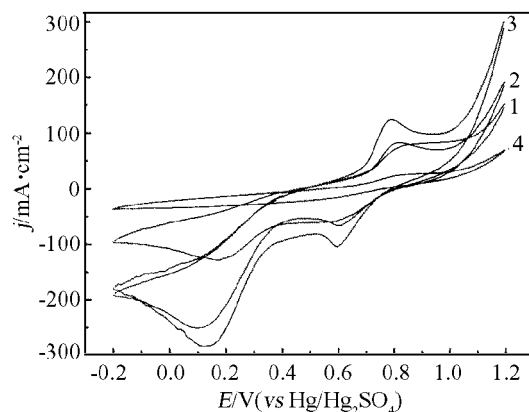


图 4 不同焙烧温度下电极的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammograms of anodes prepared at several calcination temperatures
 T_c : 1— 200°C ; 2— 300°C ; 3— 400°C ; 4— 500°C

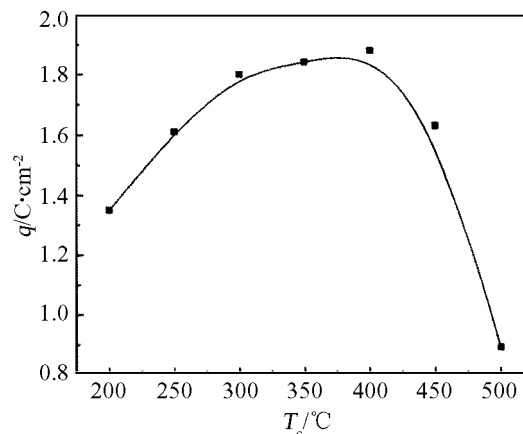


图 5 不同焙烧温度下电极的伏安电荷容量变化曲线
Fig. 5 Anodic voltammetric charges of anodes as a function of calcination temperatures

3.5 焙烧温度对电极寿命的影响

表 1 是用阳极寿命快速检测法测得的电极在 60°C 、 1.0mol/L H_2SO_4 溶液中, 操作电流密度恒为 $4.0\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 不同 MnO_x 活性层焙烧温度下 $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$ 电极的寿命。

表 1 不同焙烧温度下制备的电极寿命

Table 1 Accelerated lifetime of anodes prepared at several calcination temperatures

$T_c / ^\circ\text{C}$	200	250	300	350	400	450	500
Lifetime/h	11.77	19.78	27.32	29.57	39.17	18.48	4.53

由表 1 可见, 随着焙烧温度的升高, 电极寿命呈先增大后又急剧下降的趋势。因为随着焙烧温度的升高, 活性表面积逐渐增大, 因此有效电流密度减小, 电极寿命增强。焙烧温度较高时, 活性表面积下降, 有效电流密度增大, 使电极寿命减小。当焙烧温度在 400°C 时, 用阳极寿命快速检测法测得的电极寿命达到了 39h, 这是由于添加的 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 中间层有效地阻止了电解液向基体的渗透, 延缓了导电性差的 TiO_2 的生成, 同时采用聚合前驱体法制备中间层能改善电极的微观结构^[14], 增强了活性层与基体的结合力, 从而提高了电极的寿命。

4 结论

MnO_x 活性层焙烧温度对电极的微观结构有显著的影响。焙烧温度为 200°C 时, 只有 $\beta\text{-MnO}_2$ 生成; 焙烧温度在 300 和 400°C 之间时, 同时有 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 晶体生成, 即

在该温度范围内, α - Mn_2O_3 和 β - MnO_2 共存; 焙烧温度高于 450°C 时, 在实验条件下, 只有 α - Mn_2O_3 的衍射峰. 焙烧温度对电极电催化活性和电极寿命有显著的影响, α - Mn_2O_3 和 β - MnO_2 共存时电极具有较低的析氧电位. 焙烧温度为 400°C 时制备的电极电催化活性较高, 快速寿命检测法测得其电极寿命达 39h, 具有良好的稳定性.

参考文献

- [1] Mottram Couper A, Derek Pletcher, Frank C Walsh. *Chem. Rev.*, 1990, **90**(5): 837–865.
- [2] Kristof Ianos, Szilagyi Tamas, Horvath Erzsebet. *Thermochimica Acta*, 2004, **413**(1–2): 93–99.
- [3] 王雅琼, 童宏扬, 许文林, 等 (Wang Yaqiong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(6): 1307–1312.
- [4] Masayuki morita, Chiaki Iwakura, Hideo Tamura. *Electrochim. Acta*, 1979, **24**: 357–362.
- [5] 梁镇海, 王 森, 孙彦平, 等 (Liang Zhenhai, *et al.*). 化工冶金 (Engineering Chemistry & Metallurgy), 1995, **16**(2): 139–142.
- [6] 梁镇海, 王 森, 孙彦平, 等 (Liang Zhenhai *et al.*). 稀有金属材料与工程, 1995, **24**(4): 46–48.
- [7] 王雅琼, 童宏扬, 许文林 (Wang Yaqiong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(5): 1033–1038.
- [8] 胡吉明, 吴继勋, 孟惠民, 等 (Hu Jiming, *et al.*). 表面技术 (Surface Technology), 1999, **28**(5): 1–3.
- [9] Masayuki morita, Chiaki Iwakura, Hideo Tamura. *Electrochim. Acta*, 1979, **24**(4): 357–362.
- [10] 于德龙 (Yu Delong). 材料保护 (Material Protection), 1995, **28**(3): 12–15.
- [11] Grupioni A A F, Arashiro E, Lassali T A F. *Electrochim. Acta*, 2002, **48**(4): 407–418.
- [12] Trasatti S. *Electrochim. Acta*, 1991, **36**(2): 225–241.
- [13] Terezo A J, Pereira E C. *Electrochim. Acta*, 2000, **45**(25–26): 4351–4358.
- [14] 王雅琼, 童宏扬, 许文林 (Wang Yaqiong, *et al.*). 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2004, **33**(9): 976–979.

Effects of Preparation Conditions of MnO_x Coatings on Characteristics of $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$ Anodes

WANG Ya-Qiong^{1,2}, GU Bin², XU Wen-Lin², LU Lu-De¹

- (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: MnO_x coatings deposited on a $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ were prepared by the thermal decomposition of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Surface morphology and microstructure of the coating were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrocatalytic activity of the anodes was assessed by polarization curves and voltammetric charge at 25°C and 1.0mol/L in aqueous H_2SO_4 , and accelerated life tests were performed at 60°C and 1.0mol/L in aqueous H_2SO_4 with an anodic current density of $4.0\text{A}/\text{cm}^2$. The aim of this work was to prepare anodes based on ternary oxides showing high stability and electro-catalytic activity in acid solution. The XRD analysis reveals that β - MnO_2 is formed at 200°C , after that, β - MnO_2 and α - Mn_2O_3 coexist between 300°C and 400°C and above 450°C main composition is α - Mn_2O_3 . It is suggested that calcination temperatures affect the electro-catalytic activity and the lifetime of the anodes. The anode possesses relatively low overpotential, when the coexistence of β - MnO_2 and α - Mn_2O_3 . The $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$ electrode, the MnO_x coatings prepared at 400°C , exhibits excellent electrocatalytic activity and higher coating stability with accelerated life of 39h.

Key words MnO_x ; anode; titanium