

新型 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的研制

熊信勇^{*1}, 范列朋¹, 王茂华², 郭琦龙¹, 洪艳萍¹, 黄长辉¹, 吴佳林¹

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 福建 厦门 361012; 2 福州市煤气公司 福建 福州 350002)

摘要: 制备超细 Fe_3O_4 颗粒, 然后与还原铁粉混合烧结制成 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极, 分别进行析氯电位、循环伏安和强化电解寿命等实验测试, 优化该复合阳极的最佳烧结温度和最佳 Fe 含量, 为实用型 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的制作提供了可行性依据。

关键词: 四氧化三铁; 烧结; 析氯电位; 极化曲线; 循环伏安

中图分类号: TGI74; O646

文献标识码: A

辅助阳极是阴极保护电化学应用技术的重要组成部分。目前我国投入应用的辅助阳极品种较少, 多采用高硅铸铁阳极, 但此种阳极有质硬性脆、安装困难和工作电流密度低等缺点^[1]。虽然磁性氧化铁阳极因其耐蚀性能好、消耗率低、表面工作电流密度高等优点而引起国内外的广泛关注, 同样也因为它的反尖晶石结构致使材质硬而脆, 难于施行机械加工^[2]。为克服这一缺点, 本文采用超细 Fe_3O_4 颗粒和还原铁粉混合烧结的方法制备 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极, 并对该复合阳极的组分、烧结温度、致密度及其电化学性能之间的相互影响作了较系统的研究。

1 实验部分

1.1 Fe_3O_4 超细颗粒的制备

量取 200 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液置于三孔蒸馏瓶中, 加两滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 后再加进还原铁粉, 经封闭剂封闭, 搅拌。然后以饱和甘汞电极作参比电极, 铂电极作指示电极测量溶液的电位, 当 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ 电位达到一定值时, 再将溶液逐滴滴加到在磁力搅拌器迅速搅拌下浓度为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 60 mL 氨水溶液中, 立即生成黑色超细的 Fe_3O_4 粒子, 滴加完毕后粒子用磁铁吸出 Fe_3O_4 颗粒, 蒸馏水洗 3 次^[3]。

1.2 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的制备

将以上所制得的超细 Fe_3O_4 颗粒与还原 Fe 粉按质量比为 5%、15%、25%、50%、75% 和 100% 的 Fe 含量混合研磨后, 再加入 15% PVA, 用 60 目筛造粒。然后放入直径为 1.33 cm 的钢模中, 在 $10 \text{ kN} / \text{cm}^2$ 的压力下制成圆片形样品, 并分批装入 99.99% N_2 气氛的高温管式炉中烧结。烧结温度分别为 700、750、800、850、900、950, 升温速率为 $3^\circ / \text{min}$, 恒温时间 1 h。烧结好的样品从炉中取出, 称重, 样品密度用 Archimedes 排水法测定: 依 $D = w_{\text{空}} / (w_{\text{空}} - w_{\text{水}})$ 计算。最后将烧结的样品用环氧树脂密封制成电极。

1.3 XRD、TEM 和 SEM 表征

用 RD/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本理学) 测定样品的 XRD, $\text{CuK} \alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速率 $6^\circ / \text{min}$; H600CX 透射电子显微镜 (日本日立) 作 TEM 测试; XL30ESEM 扫描电子显微镜 (荷兰 PHILIPS) 观察样品形貌。

1.4 电极性能测试

1) 析氯电位及极化曲线^[4]

使用 AUTOLAB 电化学工作站 (荷兰), 三电极体系 (H 型电解池) 工作电极即 Fe_3O_4 -Fe 电极, 甘

汞电极为参比电极,辅助电极为铂电极,外加鲁金毛细管,饱和氯化钾溶液盐桥,电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液,室温下测试.

电位扫描范围: $-0.5 \sim 2.5\text{V}$; 扫速: $15\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2) 阳极电位—时间曲线的测定

在 $2000\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的电流密度下强化电解 3.5% 的 NaCl 溶液 40 h 测试装置同上.

3) 强化电解寿命

用强化失重法测定各种不同含 Fe 量的 Fe_3O_4 -Fe 电极在 3.5% 的 NaCl 溶液中的平均腐蚀速率,进而评价其阳极的耐蚀性能.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 表征

图 1 为自制的超细 Fe_3O_4 颗粒的 XRD 图,图 2 为纯 Fe_3O_4 颗粒经 850 烧结后的 XRD 图,图 3 为该超细 Fe_3O_4 颗粒放大 10 万倍后 TEM 照片.从图 1、图 3 可看出,本方法制备的 Fe_3O_4 颗粒乃是 Fe_3O_4 纯相超细颗粒,平均粒径约在 20nm 左右;另据 Sherrer 公式计算得知,纯 Fe_3O_4 颗粒经 850 烧结后的粒径会有所增加^[5,6].

2.2 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的烧结

当 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极烧结时,Fe 起到了助熔剂的作用,从而使烧结温度降低,致密度增加^[7].

图 4 示出 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极烧结体的相对密度随烧结温度变化关系.可看出,各烧结体的相对密度随烧结温度的升高而逐渐增大,但升温后期出

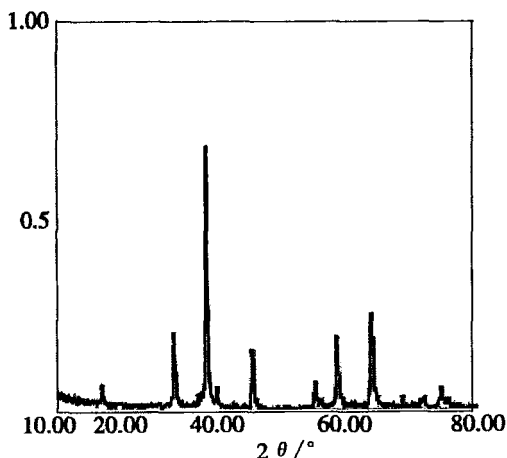


图 1 Fe_3O_4 粉末 XRD

Fig 1 XRD patterns of the magnetite powder (Fe_3O_4)

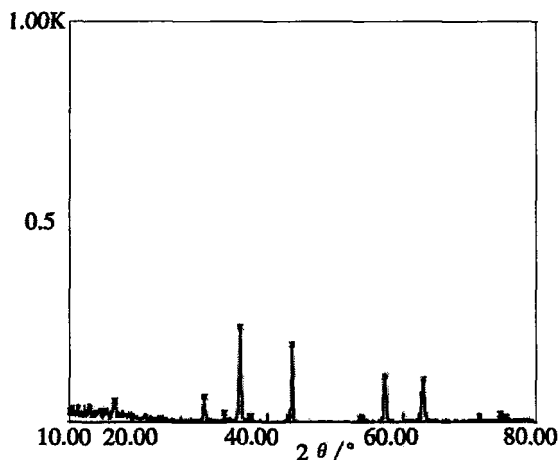


图 2 Fe_3O_4 粉末 850 烧结 XRD

Fig 2 XRD patterns of the magnetite powder (Fe_3O_4) sintered at 850

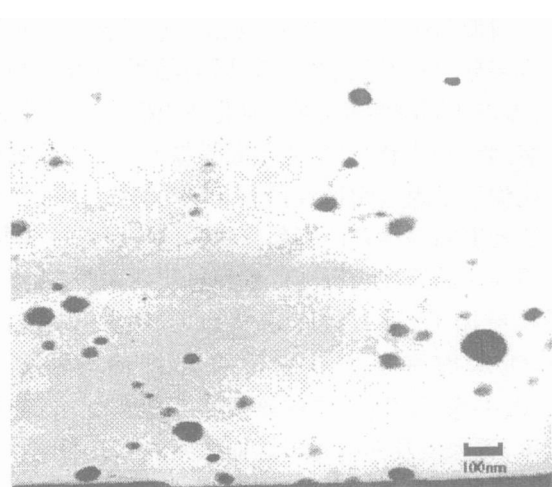


图 3 Fe_3O_4 颗粒的 TEM 照片

Fig 3 Transmission electron micrograph of Fe_3O_4

现致密度的下降.这是因为烧结初期,烧结主要由扩散传质控制,颗粒间只存在“颈生长”.进入烧结中期,过程转由流动传质控制,空隙率大大降低.至后期,气孔多为闭合孤立的,此阶段密度变化率较小,但晶粒生长迅速,有时还会发生气孔与晶界分离,出现异常的晶粒生长和晶粒包裹气孔,导致致密度下降^[8].

图 5 为各烧结温度下 Fe_3O_4 -x% Fe 烧结体相对密度随组分比变化关系.如图,在各不同的烧结温度下,样品的相对密度均随 Fe 含量的增加呈先增而后减的变化.这可能是由于当 Fe 粉的含量相对较少时,烧结过程中 Fe 粉产生偏析,并伴随团聚

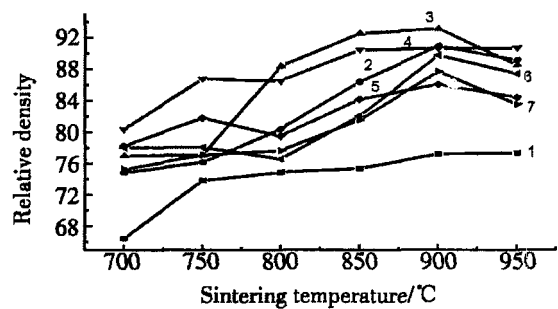


图 4 Fe_3O_4 -x% Fe 烧结体相对密度随烧结温度变化关系

Fig 4 Relation between relative density and sintering temperature for the Fe_3O_4 -x% Fe anodes

1) Fe_3O_4 , 2) Fe_3O_4 -5% Fe, 3) Fe_3O_4 -15% Fe,
4) Fe_3O_4 -25% Fe, 5) Fe_3O_4 -50% Fe, 6) Fe_3O_4 -75% Fe, 7) Fe_3O_4 -100% Fe

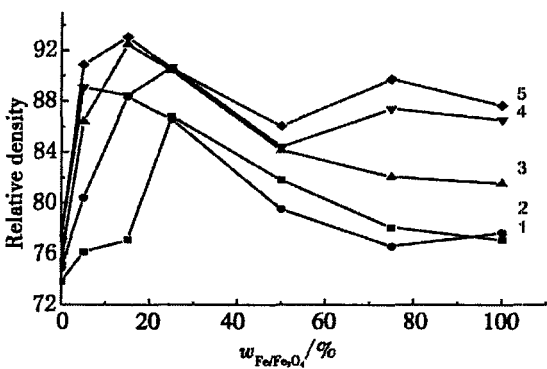


图 5 不同烧结温度下 Fe_3O_4 -x% Fe 烧结体相对密度随组分变化关系

Fig 5 Relation between relative density and composition for the Fe_3O_4 -x% Fe anodes at different temperature 1) 750 , 2) 800 , 3) 850 ,
4) 900 , 5) 950

形成晶界的结果^[9];而如 Fe 粉投入量过多则烧结时会使液相增多,导致晶粒的异常长大,同时阻滞气泡从气孔的排出,从而造成烧结密度降低^[10]。

据图 5,对 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极,最佳的烧结温度当在 800 ~ 900 之间,而 Fe 的含量则以 15% (by mass)以上为宜。

2.3 析氯电位与极化曲线

析氯电位是阳极析氯电解反应的一个重要标志,也是衡量阴极保护法阳极质量的主要因素,一般而言辅助阳极的析氯电位越低越好^[11]。用纯铁作阳极,主要发生的是铁的溶解反应,伴随有氯气

的析出。而对纯 Fe_3O_4 阳极,则其反应主要是氯气的析出。图 6 示出,于 850 烧结时不同组成的 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的极化曲线。如图可见,各 Fe_3O_4 -x% Fe 阳极极化曲线的形状变化大致相近,均比较平稳,说明电极性能的稳定性较好,但随 Fe 含量的增加极化斜率有逐渐减小的趋势,表明采用外加电流阴极保护时,在提供相同的外加电压条件下,获得的保护电流会逐渐增大;当外加电压为 1.6 V 时,其阳极电流(保护电流)变化从纯 Fe_3O_4 至 Fe_3O_4 -x% Fe,依次为 42 mA (0%)、62 mA (15%)、106 mA (25%)、166 mA (50%)、193mA (75%) 和 272mA (100%)。又实验表明,不同的 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的极化率均小于纯 Fe_3O_4 的极化率,因为前者发生的电极反应是 Fe 的溶解伴随氯的析出。图 7 为 850 烧结的 Fe_3O_4 -25% Fe 阳极于 3.5% NaCl 溶液中极化前后的 SEM 照片。显然未极化(图 7a)时,均匀分布在烧结体中的 Fe 粉于阳极化过程中溶解析出,导致 Fe_3O_4 -25% Fe 表面孔洞增加,比表面积增大,从而极化曲线斜率减小;实验表明,如 Fe 含量在 15% ~ 75% 之间,相应的极化曲线斜率变化不大,该复合阳极表现出来的主要是 Fe_3O_4 的极化性能;析氯电位均在 1.44 ~ 1.50 V 的范围内,这可能跟氯气在电极上的吸附有关。

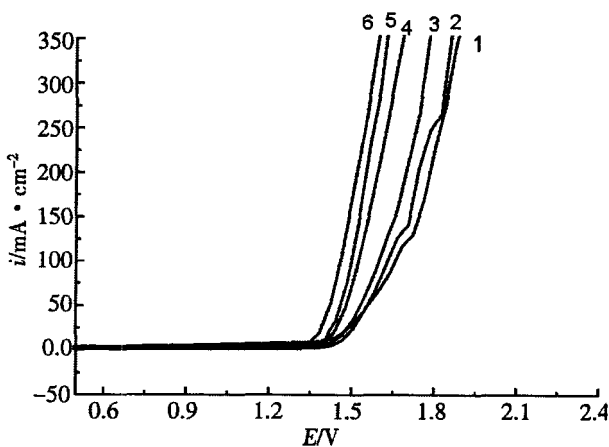


图 6 850 烧结的 Fe_3O_4 -x% Fe 复合阳极析氯极化曲线

Fig 6 Polarization curves of the Fe_3O_4 -Fe anodes with different compositions sintered at 850

1) Fe_3O_4 , 2) Fe_3O_4 -15% Fe, 3) Fe_3O_4 -25% Fe,
4) Fe_3O_4 -75% Fe, 5) Fe_3O_4 -50% Fe,
6) Fe_3O_4 -100% Fe

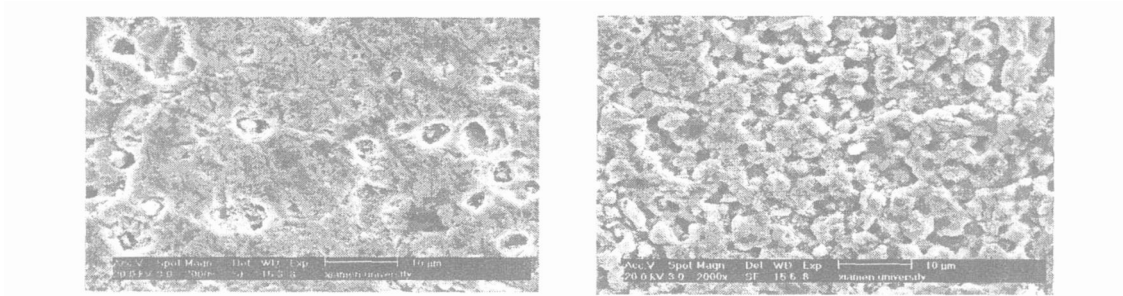


图 7 850 烧结的 Fe₃O₄-25% Fe复合阳极于极化前 (a)、后 (b)的 SEM照片

Fig 7 SEM images of the Fe₃O₄-25% Fe anode sintered at 850 °C before (a) and after (b) polarization in 3.5% NaCl solution

表 1 850 烧结的 Fe₃O₄-Fe复合阳极强化失重测试结果
Tab 1 Mass loss measurement results for the Fe₃O₄-Fe anode (850 °C)

Anode	Current density/A · m ⁻²	Time /h	Approx consumption rate /g · A ⁻¹ · a ⁻¹
Fe ₃ O ₄	2000	40	25.12
15% Fe- Fe ₃ O ₄	2000	40	15.11
25% Fe- Fe ₃ O ₄	2000	40	22.87
50% Fe- Fe ₃ O ₄	2000	40	26.29
75% Fe- Fe ₃ O ₄	2000	40	27.33
100% Fe-Fe ₃ O ₄	2000	40	28.79

2.4 Fe₃O₄-Fe复合阳极的强化电解

图 8给出了 850 烧结不同 Fe含量的 Fe₃O₄-Fe复合阳极的强化电解曲线. 如图所见,各电极电位在强化电解刚开始时均有所降低,这是由于复合阳极中 Fe粉的溶解和电解液充分浸润电极表面,使电极表面参与电化学反应的活性点增多了的缘故. 随后,电位趋于稳定,变化也不大,表明 Fe₃O₄-Fe复合阳极在 3.5%的 NaCl溶液中,具有比较好的电化学稳定性.

2.5 强化失重实验结果

表 1列出 850 烧结的 Fe₃O₄-Fe复合阳极在 3.5%的 NaCl溶液中强化电解失重后的平均腐蚀速率. 测试方法是:将上述强化电解 40 h后的电极放在 50 °C烘箱中保温 6 h,取出后置于干燥器皿内,经 48 h前后称重误差应不大于 0.4 mg,否则视为废样,称重所用的光电天平感量为万分之一. 实验表明,质量损失一方面是由于铁的溶解,另一方面是因为铁溶解后复合阳极孔隙率增加,结构变得疏松,在高电流密度下强化电解时于电极内部生成的气体压力导致外层的活性物质脱落. 从表中数据

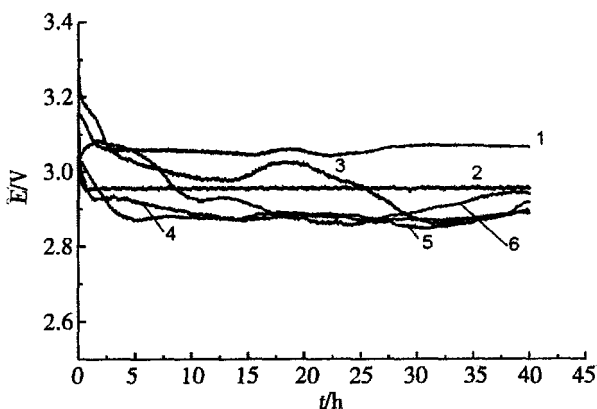


图 8 850 不同组成 Fe₃O₄-Fe烧结体恒电流下的阳极电位随时间变化关系

Fig 8 Variation of anodic potential with time at constant current density for the Fe₃O₄-Fe with different compositions sintered at 850 °C

- 1) Fe₃O₄, 2) Fe₃O₄-15% Fe, 3) Fe₃O₄-25% Fe,
4) Fe₃O₄-50% Fe, 5) Fe₃O₄-75% Fe, 6) Fe₃O₄-100% Fe

即可看出: Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的腐蚀速率比磁性氧化铁阳极在海水中的腐蚀速率(电流密度 $2000 \sim 4000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 消耗率约 $1.62 \text{ g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ 左右)偏大, 但均低于高硅铸铁的腐蚀速率和石墨阳极的消耗率^[12]。表中腐蚀速率较小的为 Fe_3O_4 -15% Fe 和 Fe_3O_4 -25% Fe 复合阳极, 但由于 Fe_3O_4 -15% Fe 的硬度较小, 故最合适 Fe 粉添加量应在 25% 左右。

3 结 论

1) 以 Fe_3O_4 加入还原 Fe 粉制备 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极后, 有利于降低烧结温度和提高电极的致密度。

2) 适宜的烧结温度 ($800 \sim 900$) 和合理的还原 Fe 粉添加量不但能增大复合阳极的比表面积而且可以获得催化性和电化学稳定性较好的 Fe_3O_4 -Fe 复合阳极。

3) 加入还原铁粉对 Fe_3O_4 的析氯电位影响不大, 但对极化曲线的斜率有较明显影响。

4) Fe_3O_4 -Fe 复合阳极的电化学稳定性、阳极极化率基本达到微溶性阳极的要求。

参考文献 (References):

- [1] Jiang Hanxiang (蒋汉祥), Wang Shaonuo (王少娜), Li Xueyao (李雪瑶), et al Research on the scarifical anode FC of magnetic iron oxide [J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2002, 25(4): 141 ~ 143.
- [2] Da Lijun (达丽君). The Primary Discussion of a New Type Anode Materials of Fe_3O_4 , Corrosion and Anode

- Materials [C]. YNan: YiHong Press, 1984.
- [3] Xiong Xinyong (熊信勇), Fan Liepeng (范列朋). A Method of preparing ultrafine magnetite particles [P]. CN: 200310103713.2, 2003.
- [4] Huo Chunguang (霍春光). The chlorine evolution voltage of metal anode [J]. Chlor-Alkali Industry, 1996, 8: 30 ~ 33.
- [5] Sesigur H, Acma E, Addemir O, et al The preparation of magnetic iron oxide [J]. Materials Research Bulletin, 1996, 31(12): 1573 ~ 1579.
- [6] Ma Zhenwei (马振伟), Zhang Hongguo (张洪国), Zhou Li (周丽), et al Investigation of low-temperature sintering Ni-Zn-Cu ferrites with ultra-high permeability [J]. Functional Materials, 2000, 31(4): 396 ~ 397.
- [7] Xu Xia (徐霞), Yuan Zhengying (袁正英), Lu Peiwen (陆佩文). Effect of additives on sintering properties of lead metaniobate [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 2000, 22(6): 31 ~ 33.
- [8] Zhu Linhua (祝琳华), Liao Xuepin (廖学品), Lang Xiaochuan (郎小川), et al The affection of sintering conditions to mechanic character of phosphate ceramic- $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_5(\text{PO}_4)_6$ [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2000, 25(6): 97 ~ 102.
- [9] Sun Zhaoqi (孙兆奇), Li Aixia (李爱侠), Xu Zhiyuan (徐志元), et al Sintering conditions and microstructure of Ag-MgF_2 cement [J]. Functional Materials, 2000, 31(3): 308 ~ 309.
- [10] Tsuchida T. Preparation of high surface area (rAl_2O_3) and its surface properties [J]. Appl Catal, 1993, 105: 141.
- [11] Huo Chunguang (霍春光). The chlorine evolution voltage of metal anode [J]. Chlor-Alkali Industry, 1996, 8: 30 ~ 33.
- [12] Kroon David H. Cathodic protection anodes underground [J]. Materials Performance, 1991, 28(1): 17.

Study on the New Type Fe_3O_4 composite Anode

XIONG Xin-yong^{*1}, FAN Lie-peng¹, WANG Mao-hua², GUO Qi-long¹,
HONG Yan-ping¹, HUANG Chang-hui¹, WU Jia-lin¹

(1. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361012, China,
2. Fuzhou Gas Company, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An ultrafine powder of magnetite has been prepared, and used to prepare the composite anode of Fe_3O_4 -Fe by sintering method. The voltage of chlorine evolution, polarization curves, service life and mass loss, and the optimum sintering temperature and the weight ratio of the sintered powder have been investigated. All results showed that the method of preparing the practical Fe_3O_4 -Fe composite uniform anode is feasible.

Key words: Sinter, Magnetite, Chlorine evolution voltage, Polarization curves