

Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 阳极的性能研究^①

梁镇海 王 森 孙彦平* 许文林

(太原工业大学化工系电化学工程研究室, 太原 030024)

摘要 以SEM、EDS和XRD研究Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂阳极,测定该阳极在1 mol/L H₂SO₄中的使用寿命及其电化学动力学参数 α 、 b 、 i_0 ,并用双位垒模型讨论了其动力学参数.结果表明该电极具有优良的电化学性能和较长的使用寿命.

关键词 极化性能, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极, 析氧反应

许多有机电化学合成需要在硫酸水溶液中进行.由于硫酸的强腐蚀性,使得能满足工业条件的阳极材料很少.理想的阳极应具有导电性好、寿命长、催化活性好、价格低和污染小等优点^[1].钛金属在电解过程中具有“自愈”功能,是阳极材料的理想基体.60年代末发明的DSA(Dimensionally Stable Anode)金属阳极(Ti/RuO₂)使氯碱工业发生了巨大变化.但Ti/RuO₂阳极在硫酸中寿命很短,且Ru价格昂贵,不易采用.因此,选择制备耐硫酸腐蚀的特别是非贵金属阳极材料是有机电解工业的重要课题^[2,3].本文研制了一种非贵金属阳极——Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂,并考察了其在1 mol/L H₂SO₄中,60℃下的电催化性能.

1 实验部分

1.1 电极制备

将70 mm×10 mm×2 mm的钛片用粒度100的1#砂布打磨,在草酸溶液中处理3 h,使呈均匀麻面.在预处理过的钛片上涂刷SnCl₄·5H₂O+SbCl₃+HCl的正丁醇溶液,烘干,于500℃左右烧结,重复多次.按文献^[4]于此中间层上再电沉积PbO₂作为活性层.

Ti/RuO₂电极按氯碱工业配方制备.

1.2 电极涂层表征

用Y-4Q型X射线衍射仪确定涂、镀层物相.

用AMRAY-1000B型扫描电子显微镜(SEM)观察电极表面形貌.

用TN-5400型X射线能谱仪(EDS)测定电极45 μm表层相对含量.

① 本文1994-12-12收到,1995-06-23收到修改稿;山西省回国留学人员基金资助项目

1.3 电极寿命试验

鉴于在工业电流密度下电极寿命实验时间很长,本文采用高电流密度下的加速寿命实验^[5],以研究电极作阳极,铜电极为阴极,电解开始时,槽压维持3~5 V,一般时间后若槽压急剧上升且达10 V以上,则认为该电极失效,并定义槽(电)压上升至≤10 V时所经历的电解时间为电极寿命,本文选用60 ℃、1 mol/L H₂SO₄和4 A/cm²进行寿命测试。

1.4 电化学性能测试

采用三电极体系,研究电极为Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂,辅助电极为铜电极,参比电极为硫酸亚汞电极,温度60°±1,用PAR363型恒电位仪(美国)和3036型X-Y函数记录仪,恒电势法测定1 mol/L H₂SO₄中析氧极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 电极涂层性质

上述Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂的EDS分析见图1,显然该电极表层主要是铅的化合物,铅占99%。

图2示出同一电极的SEM结果,如图其中间层(a)晶粒细小,密集,晶粒间无裂缝,故能阻止氧的扩散,减少TiO₂绝缘层的形成,即使有部分的TiO₂形成,也与层中的氧化物(半导体)互成固熔体,降低界面电阻,活性层(b)的表面呈峰窝状,粗糙度、表面积均大,符合多孔电极要求,对电极反应有利。

上述电极的XRD分析结果见图3,其中β-PbO₂(2θ=25.375, 31.992和49.108), SnO₂(2θ=26.600, 36.210和52.149)和Sb₂O₃(2θ=27.578, 31.993和45.787),均为半导体,且SnO₂, β-PbO₂和TiO₂又均是金红石结构,因其晶格常数相近,互成固熔体,从而使结合力增强,并提高了寿命和电化学性能。

2.2 电极使用寿命

氯碱工业中的Ti/RuO₂电极在高电流密度(4 A/cm²)下的使用寿命仅有两小时,而Ti/

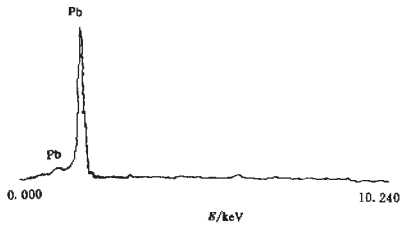


图1 电极表层成份(EDS)
Fig. 1 The composition of surface layer of the electrode (EDS)

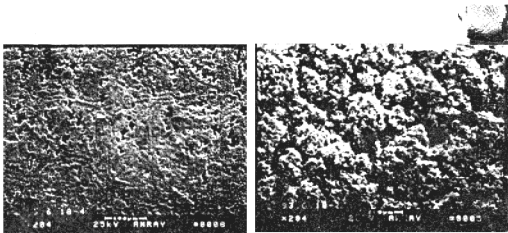


图2 电极表面形貌(SEM)
a. 中间层 b. 活性层
Fig. 2 Morphology of the electrode (SEM)
a. Intermediate layer b. Activate layer

SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 电极在 86 h 后还很稳定. 其原因可能在含有中间层的 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 电极能有效地阻止氧的渗透和扩散; 防止 TiO₂ 绝缘层的形成. 同时, β-PbO₂ 又是一种耐蚀性强, 导电性好的析氧阳极材料.

2.3 电化性能

图 4 同时示出 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂, Pb 及 Ti/RuO₂ 三种电极的线性回归后极化曲线, 其相关的动力学参数如表 1 所列.

表 1 三种电极在 60 ℃, 1 mol/L H₂SO₄ 中析氧动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameter of oxygen evolution of three electrodes in 1 mol/L H₂SO₄, at 60 ℃

电 极	a (V)	b (V)	i_0 (A/cm ²)	r
Pb	0.87	0.090	1.69×10^{-10}	0.99
Ti/RuO ₂	0.58	0.106	3.37×10^{-6}	0.99
Ti/SnO ₂ + Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	0.29	0.208	3.99×10^{-2}	0.99

从图 4 和表 1 可看出, Pb 电极的 a 值大, i_0 小, 以 Pb 作析氧反应的阳极时, 槽电压高, 耗电量大. Ti/RuO₂ 电极的 a 值小些, 但在 H₂SO₄ 中寿命太短. 因此在 H₂SO₄ 溶液中, 此两种电极均不宜用作析氧反应的阳极. 反之 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 电极的 a 值小, i_0 大, 其使用寿命也长, 以此作 H₂SO₄ 中的阳极材料较之前二者优. 对 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 电极其具有较大的 b 值塔非常数, 可从 Meyer^[6] 提出的双位垒模型予以解释, 即认为电极反应中电荷的传递同时受到金属/氧化物(M/O)和氧化物/溶液(O/S)两个界面位垒的阻碍, 整个反应乃是包含两个连续速度决定步骤的复杂过程. b 的关系式可表示

$$b = \frac{2.3RT}{aF} = \frac{2.3RT}{F \left(\frac{af \cdot as}{af + as} \right)} \quad (1)$$

式中, a 为表观传递系数, 而 af 和 as 分别是氧化物层的和电极/溶液界面的普通传递系数. 由双位垒模型导出的一个重要结果是表观传递系数 a 小于 af 和 as . 因而相

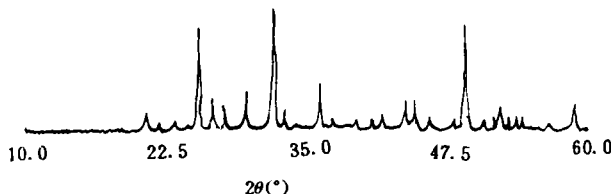


图 3 电极的 XRD 谱图

Fig. 3 Figure of XRD analysis of the electrode

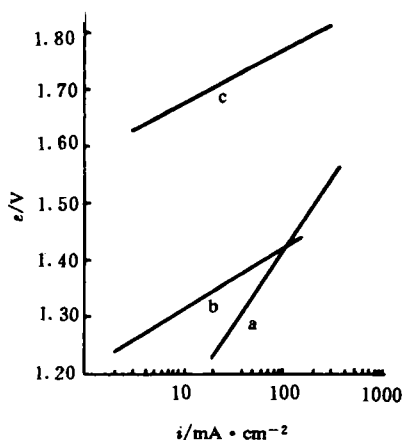


图 4 在 1 mol/L H₂SO₄ 中 60 ℃ 时三种电极的析氧极化曲线
a. Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ b. Ti/RuO₂ c. Pb

Fig. 4 Polarization curves of oxygen evolution of three electrodes in 1 mol/L H₂SO₄ at 60 ℃

应的斜率 b 比由单位垒模型导出的 (b) 高. 文献^[7]指出, 当 $b=0.208$ 时, $\alpha=0.32$, 而 $\alpha f=1$, $\alpha s=\frac{1}{2}$. 又如表2所列, 除Ru-Ir和Ir外, Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂电极的析氧超电势均比表中其它贵金属电极的低^[7]. 因其价廉, 故可认为这是一种有应用前途的析氧阳极材料.

表2 析氧超电势(1 mol/L H₂SO₄, 80 ℃, 20 mA/cm²)
Tab. 2 Overvoltage for oxygen evolution in 1 mol/L H₂SO₄ at 20 mA/cm² and 80 ℃

电 极	η (V)
Ru-Ir	0.40
Ir	0.43
Ti/SnO ₂ +Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	0.60
Ir-Pt	0.65
Ru-Pt	0.71
Pt	0.84

4 结 论

- 1) Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极在 60 ℃、1 mol/L H₂SO₄ 中比Ti/RuO₂ 电极的寿命长.
- 2) Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极具有优良的电催化性能.
- 3) Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 电极是H₂SO₄ 中较好的析氧电极材料.

Study on Properties of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ Anode

Liang Zhenhai Wang Sen Sun Yanping Xu Wenlin
(Research Laboratory of Electrochemical Engineering, Department of
Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A novel of anode-Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ was studied by means of SEM, EDS and XRD. The lifetime and kinetic parameters were determined in 1 mol/L H₂SO₄. The dual barrier model was used to interpret the results for the anode. The results show that the anode have better properties of electrochemistry and longer lifetime.

Key words Polarization characteristics, Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ electrode, Oxygen evolution

References

- 1 Trassatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochem. Acta*, 1984, 29(11): 1 503~1 512
- 2 Masayuki M, et al. The anodic characteristics of modified Mn oxide electrode Ti/RuO_x/MnO_x. *Electrochem. Acta*, 1978, 23:331~335
- 3 Oykstra P A et al. New electrode for oxygen evolution in acidic solution. *J. Apl. Electrochem*, 1989, 19:697~702
- 4 Kanagawa F S. Electrode catalyst and method for production thereof. EP 0319489, 1989
- 5 Chiaki Iwakura et al. The cause of the activity loss of titanium-supported ruthenium dioxide electrodes during the anodic evolution of oxygen. 电化学および工業物理化学, 1980, 48(2):91~96
- 6 Meyer R E. Cathodic processes on passive zirconium. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107(10):847~853
- 7 Miles M H et al, The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80 °C. in acid solution. *Electrochem, Acta*, 1978, 23:521~526