

镀铂钛电极的研究

张 建 华

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要:讨论了镀液温度、pH 值对钛电极镀铂工艺的影响。温度高于 360K 时, 铂的电沉积反应为主要反应。在强酸或强碱性电镀液中, 降低析氢反应速度, 可避免发生“氢脆现象”。与 RuIrTi 涂层阳极比较, 镀铂钛电极具有较高的析氧电位, 其使用寿命也较长。

关键词:钛基阳极; 镀铂; 电解沉积。

中图分类号: TG146.2+3 TQ153.1+9

文献标识码: A

在电化学领域, 铂作为阳极材料使用, 性能优良, 特别是在酸性介质中的电化学阳极析氧过程, 铂的抗氧化性能与电催化性能是其它材料难以媲美的。所以在许多重要的电化学生产领域, 如过氧化氢、过硫酸铵等的生产都以铂作为阳极材料。但是铂资源稀缺以及价格昂贵, 制约了铂电极的使用。为了降低成本, 又具有铂阳极的优良性能, 人们研究用镀铂材料来代替纯铂制品, 已取得了很好的效果^[1]。常用的镀铂基体为钛和铜, 镀铂液又分为酸性镀液和碱性镀液两种。为了生产应用需要, 本文研究在酸性镀液中制备钛基镀铂阳极, 并对其性能进行了测试考察。试验证明, 它具有良好的抗腐蚀性能及长时间稳定使用的电化学性能。

1 试验条件与方法

钛基电极:采用工业纯钛(99.6%)为电极基体, 用砂纸打磨, 使其表面光洁, 用水冲洗干净后, 放入浓度为 10 mol/L 的盐酸中浸蚀, 温度约 90℃, 时间 20 min, 然后取出, 用蒸馏水把表面的酸洗干净, 随后用红外灯烘干。

电镀液:用 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 配制。

辅助阳极:RuIrTi 涂层钛阳极、铅-3%银电极、铅-铂电极。

电镀时间:6 h。

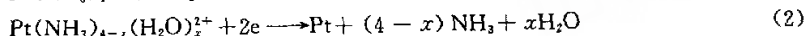
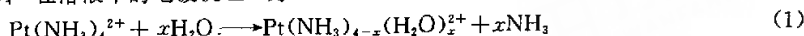
2 结果与讨论

收稿日期: 1999-09-27

作者简介: 张建华 (1972-), 男, 湖南衡阳人, 助工, 学士。

2.1 温度的影响

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在溶液中的电镀机理^[2]为:



在酸性溶液中阴极上发生的主要副反应为:



溶液温度对铂的电沉积反应有重要影响, 试验结果与 Lepenven R 等人^[3]的研究结果基本一致. 图1中曲线1表示镀液中 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的沉积反应, 曲线2表示镀液中含饱和氧的氧还原反应, 曲线3表示镀液中空气平衡状态下氧还原反应. 当镀液温度低于 330 K 时, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的电沉积反应峰的电流密度与氧还原反应的电流密度相比, 所占比例非常小, 此时氧还原反应为主要反应. 当镀液温度高于 333 K 时, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的电沉积反应峰的电流密度随着温度升高而快速增加, 氧还原反应的电流密度随温度升高而快速降低. 当温度高于 360 K 时, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的电沉积反应已成为主要反应. 由于整个装置没有密封, 阳极反应过程中析出的氧很快扩散并进入空气中, 电镀液中的氧很难达到饱和状态, 因而, 在铂沉积试验中, 氧还原反应电流密度随温度变化的曲线实际上介于图1中曲线2和曲线3之间.

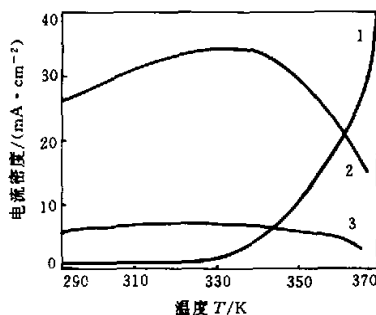


图1 反应峰电流密度与温度的关系(电位扫描速度 100mV/s)

Fig. 1 Relation between current density at reaction peak and temperature (potential scanning speed 100mV/s)

2.2 pH 的影响

在镀铂电沉积过程中, 由于反应(3)即析氢反应发生, 一方面降低了镀铂反应电流效率; 另一方面析出的氢可能渗透到铂镀层中间去, 即表面吸附的氢原子向铂层扩散复合成为氢分子, 并不断积累而造成所谓“氢脆现象”, 这样便降低了铂镀层结合力和机械强度.

氢电极的电极电位表示式为^[4]:



$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{MH}}} = \epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\theta_{\text{H}}]} \quad (6)$$

而
$$\epsilon_{\text{平衡}} = \epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\theta_{\text{H}}^0]} \quad (7)$$

式中, MH——电极吸附氢原子, a_{MH} ——吸附氢原子活度, $[\theta_{\text{H}}^0]$ ——平衡条件下氢原子覆盖度, $[\theta_{\text{H}}]$ ——氢原子覆盖度. 这时出现的过电位是:

$$\eta = \epsilon_{\text{平衡}} - \epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\theta_{\text{H}}^0]} - (\epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{[\theta_{\text{H}}]}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta_{\text{H}}}{[\theta_{\text{H}}^0]} \quad (8)$$

由(8)式得:

$$[\theta_{\text{H}}] = [\theta_{\text{H}}^0] \exp \frac{RT}{F} \eta \quad (9)$$

若假定化学复合脱附步骤 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 为控制步骤, 则电极反应速率可表示为:

$$i_K = 2Fk[\theta_H]^2 \quad (10)$$

式中, K 为反应速度常数, 把(9)式代入(10)式得:

$$i_K = 2Fk[\theta_H^0]^2 \exp\left(\frac{2F}{RT}\eta\right) \quad (11)$$

(11)式用对数形式表示为:

$$\eta = \text{常数} + \frac{2.303RT}{2F} \lg i_K \quad (12)$$

在 298 K 时, $\frac{2.303RT}{F}$ 为 0.0295 V. 在酸性条件下铂电极析氢, 测得 Tafel 公式 $\eta = a + b \lg i$ 中系数 $b = 0.03$ V. 两者数值基本一致.

图 2 示出汞电极氢过电位 η 与 pH 的关系. 从图 2 可见, 在强酸和强碱性电镀液中, 降低氢过电位, 可以降低析氢反应速度, 并避免发生“氢脆现象”.

2.3 镀铂钛电极的电化学性能

镀铂钛电极的析氯和析氧稳态极化曲线如图 3 和图 4 所示. 其中在 40℃ 饱和氯化钠溶液中测试析氯极化曲线, 在 40℃ 0.25 mol/L 的硫酸溶液中测试析氧极化曲线.

从图 3 可见, 在相同电流密度的条件下, 镀铂钛电极析氯电位比铅-3%银电极和铅-铂电极低, 且随着电流密度增大, 镀铂钛电极析氯电位变化不大. 由此可见, 镀铂钛电极对析氯反应有较好的电催化活性. 从图 4 可见, 与 RuIrTi 涂层电极比较, 镀铂钛电极析氧电位高, 对析氧反应有相当好的抑制性. 这对于阳极析氧反应为副反应的电解过程, 例如过硫酸铵的生产, 镀铂钛电极作阳极效果比较理想.

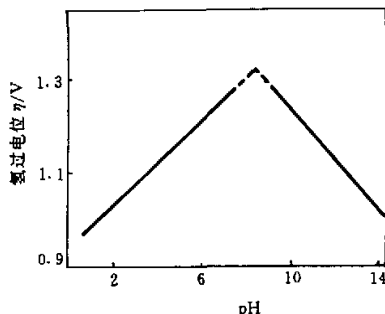


图 2 汞电极上氢过电位 η 与 pH 的关系
($J = 1 \text{ A/m}^2$, 电解质总浓度 0.15 mol/L)

Fig. 2 Relation between hydrogen's overpotential η on mercury electrode and pH
($J = 1 \text{ A/m}^2$, electrolyte's total concentration 0.15 mol/L)

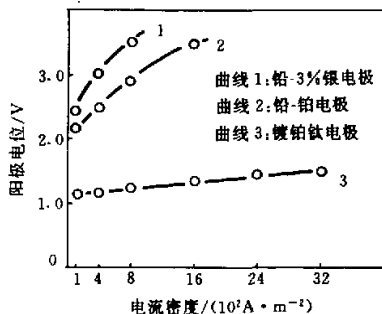


图 3 析氯极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of chlorine evolution

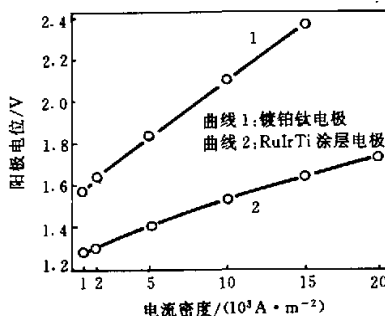


图 4 析氧极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of oxygen evolution

2.4 镀铂钛电极的寿命

为估计镀铂钛电极使用寿命,我们做了阳极的快速寿命测试.用镀铂钛电极作阳极,不锈钢作阴极,在0.5 mol/L 硫酸溶液中,在20 kA/m² 电流密度下连续电解1681.25 h,槽电压由3.2 V 升至8.7 V,镀铂钛电极失效.由于电极使用寿命 τ 与 J^2 成反比关系,在生产上使用的电流密度一般小于3 kA/m²,因此,镀铂钛电极的使用寿命将会大大超过1 681 h.

3 结 论

(1)当镀液的温度高于330 K时,铂的电沉积反应峰电流密度随着温度升高而快速增加;当温度高于360 K时,铂的电沉积反应已成为主要反应.

(2) η -lg i_k 成线性关系.在强酸或强碱性电镀液中,降低氢过电位,可以降低铂镀层上析氢反应速度,避免发生“氢脆现象”.

(3)与RuIrTi涂层电极相比,镀铂钛电极对析氧反应有相当好的抑制性,而且使用寿命长,具有广泛的使用价值.

参考文献:

- [1] Baumgartner M E, Raub Ch J. The common electroplating baths for platinum[J]. Platinum Met Rev, 1988,32:188—189.
- [2] Cross R J. Study of platinum electroplating baths[J]. Adv Inorg Chem, 1989,34:218—220.
- [3] Lepenven R, levason V, pletcher D. The chemistry of a platinum tetram mine bath[J]. J A Electrochemistry, 1992,22:415—420.
- [4] 蒋汉瀛. 冶金电化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1983. 138—139.

Study on a platinum-plated titanium electrode

ZHANG Jian-hua

(Department of Chemicals and Metallurgy under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In this paper, the influences of plating solution's temperature and pH on the process of platinum plating on titanium electrode are discussed. When the temperature is over 360K, the electrodeposition reaction of platinum is the dominant one. In a plating solution with strong acid or alkali, the phenomenon of hydrogen brittleness can be avoided by reducing the speed of hydrogen evolution reaction. Compared with a RuIrTi-coated anode, the platinum-plated titanium electrode possesses a higher oxygen evolution potential and a longer service life.

Key words: titanium-base anode; platinum plating; electrolytic deposition