

文章编号: 1003-7837(2004)02-0097-04

IrO₂·Ta₂O₅ 涂层钛电极电化学性能的研究

张招贤, 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: 与 PbAg 电极、RuTi 涂层电极相比, IrTa 涂层钛电极析氧电极电位较低, 电催化活性高. 测量析氧电极电位时, 用汞-硫酸亚汞电极(MSE)作参比电极, 可避免溶液不同带来的测量误差. IrTa 涂层钛电极适合在较高槽电压下电解运转.

关键词: IrO₂·Ta₂O₅ 涂层; 钛阳极; 电化学性能; 析氧电极电位

中图分类号: TF111.52 文献标识码: A

IrO₂·Ta₂O₅ 涂层钛电极具有优良的电化学稳定性和电催化活性, 尤其在硫酸、硝酸、铬酸等腐蚀性极强的酸性介质中电解, 显示出卓越的性能, 被认为是目前最佳的析氧电极.

1 试验方法

将纯钛板除油后, 用草酸溶液蚀刻、冲洗干净, 烘干后待用. 涂液的制备是将化学试剂氯铱酸(H₂IrCl₆)和五正丁氧基钽[Ta(OC₄H₉)₅]按某一比例配制后, 溶于正丁醇中. 用毛刷将涂液涂敷在钛基板上, 烘干后, 在一定温度下煅烧, 如此反复数次, 最后制得 IrO₂·Ta₂O₅ 涂层钛阳极.

采用经典的三电极体系进行电化学性能测试. 阳极测试面积为 3 cm², 对电极为钛电极. 测试析氧电极电位时, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)自制双盐桥甘汞电极、市场购双盐桥甘汞电极和汞-硫酸亚汞(Hg/Hg₂SO₄/饱和 K₂SO₄)电极, 测试溶液为 0.5 mol/L H₂SO₄, 25℃. 测试析氯电极电位时, 参比电极为 232 型饱和甘汞电极, 测试溶液为饱和食盐水溶液(NaCl 315 g/L), 25℃.

在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中, 电流密度为 20kA/m², 室温, 当槽电压上升至 6 V 时, 涂层钛电极被认为已钝化.

2 结果和讨论

析氧电位是体现电极材料电催化活性的一个重要参数. 在硫酸盐体系中常用汞-硫酸亚汞电极作为测量电极电位的参比电极^[1].

在极化曲线的测试中, 常以参比电极的电位作为测量电极电位的参考点, 这样测得的电动势就等于所测电极相对于参比电极的电位. 考虑到溶液接界电位、溶液间的相互作用和污染等问题, 一般采用与测试电极溶液具有同种离子溶液的参比电极, 如在 NaCl 溶液中采用甘汞电极, 在 H₂SO₄ 溶液中采用汞-硫酸亚汞电极.

为了避免测试溶液与参比电极溶液不同所带来的电极电位测量误差, 可采用双盐桥的办法^[1,2]. 用硫酸溶液电解测量析氧电位, 使用双盐桥时, 可用饱和甘汞电极作参比电极, 且在盐桥指形管内加入饱和氯化钾溶液, 在鲁金毛细管内加入硫酸溶液.

2.1 析氧极化曲线

图 1 为 PbAg 电极、RuTi 涂层电极及 IrTa (n(Ir): n(Ta) = 0.6:0.4) 涂层电极的极化曲线.

从图 1 可以看到, 在相同的电流密度下, 所研制的 IrTa 涂层钛阳极的析氧电极电位均比 RuTi 涂层电极和 PbAg 电极的低. 在电流密度为 600 A/m² 时,

IrTa电极析氧电位为 1063 mV,而 RuTi 电极和 PbAg 电极的析氧电位分别为 1179 mV 和 1517 mV,比 IrTa 电极的析氧电位分别高 116 mV 和 454 mV.在电流密度为 5000 A/m² 时,IrTa 电极的析氧电位为 1457 mV,而 RuTi 电极和 PbAg 电极的析氧电位分别为 1628 mV 和 1843 mV,比 IrTa 电极的析氧电位分别高 171 mV 和 386 mV.由此可见,所研制的 IrTa 涂层钛阳极的电催化活性高于 RuTi 涂层电极,且大大高于 PbAg 电极.

2.2 氧过电位曲线

氧过电位也是衡量电极材料电催化活性的一个

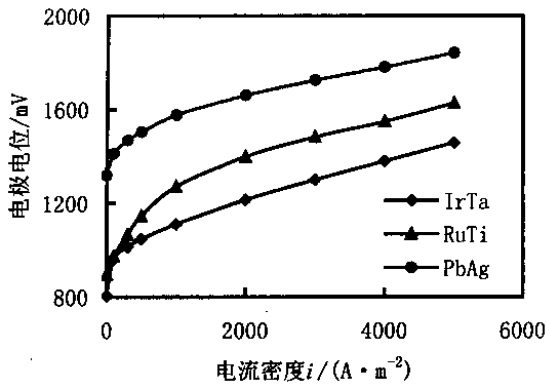


图 1 析氧极化曲线

Fig.1 Polarization curve for oxygen evolution

2.3 析氯极化曲线

为了全面了解 IrO₂·Ta₂O₅ 涂层钛电极的电化学性能,对其析氯电极电位进行了测试.图 3 为石墨电极和 IrO₂·Ta₂O₅ 涂层钛阳极(n(Ir): n(Ta) = 0.6 : 0.4)的析氯极化曲线.

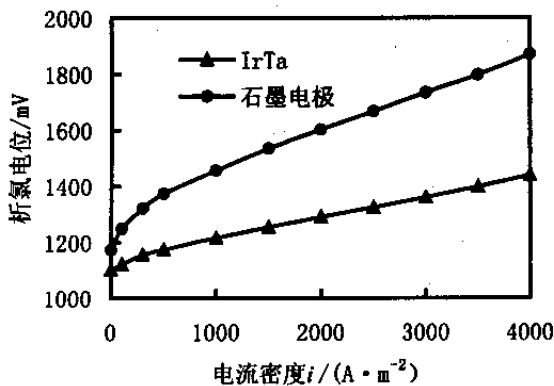


图 3 析氯极化曲线

Fig.3 Polarization curve for chlorine evolution

由图 3 可知,在相同电流密度下,IrTa 涂层钛阳极的析氯电位均低于石墨电极,说明阳极发生放氯

重要参数. IrTa 涂层电极(n(Ir): n(Ta) = 0.5 : 0.5)的氧过电位曲线如图 2 所示.由图 2 可知,随电流密度增大,IrTa 电极氧过电位缓慢地增加.电积镉的电流密度为 100 A/m² 时,氧过电位为 89 mV;电积铜的电流密度为 200 A/m² 时,氧过电位为 133 mV;电积锌的电流密度为 600 A/m² 时,氧过电位为 223 mV;生产铜粉的电流密度为 3 kA/m² 时,氧过电位为 403 mV;镀铬的电流密度为 5 kA/m² 时,氧过电位为 496 mV;生产铜箔的电流密度为 8 kA/m² 时,氧过电位为 614 mV.在各种生产工艺的电流密度条件下,IrTa 涂层钛阳极氧过电位均较小,说明其电催化活性高.

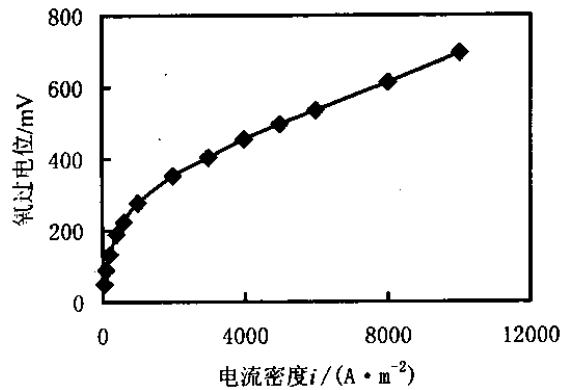


图 2 IrTa 涂层钛阳极氧过电位曲线

Fig.2 Oxygen overpotential curve of Ti-anode coated with Ir and Ta

反应时,IrTa 电极的电催化活性更高.

2.4 参比电极的比较

氯碱工业所使用涂层钛阳极的标准规定,测试阳极析氧电极电位时,可用汞-硫酸亚汞电极和饱和氯化亚汞电极(双盐桥)作参比电极.为了搞清楚它们之间的关系,选用汞-硫酸亚汞电极、饱和甘汞电极、自制双盐桥甘汞电极和市售双盐桥甘汞电极作为参比电极.在相同的测试条件下,测试值列于表 1.

饱和甘汞电极电位为 244 mV,饱和硫酸亚汞电极电位为 652 mV,两者相差 408 mV^[1].由表 1 数据可知,差值 a 和 b 均与 408 mV 相差较大,只有差值 c,即用 217 型双盐桥甘汞电极测出的析氧电位与用硫酸亚汞电极测出的析氧电位的差值接近 408 mV.

为了避免测试溶液的不同引起测量误差,建议测定析氧电极电位时用汞-硫酸亚汞电极作参比电极.

表 1 各种参比电极析氧电极电位的测量值

Table 1 Electrode potential of oxygen evolution measured with different reference electrodes

| 电流密度 i ($A \cdot m^{-2}$) | 硫酸亚汞电 极 ¹⁾ φ_o/mV | 饱和甘汞电极 ¹⁾ | | 自制双盐桥甘汞电极 ¹⁾ | | 硫酸亚汞电 极 ²⁾ φ_o/mV | 217 型双盐桥甘汞电极 ²⁾ | |
|----------------------------------|---|----------------------|------------|-------------------------|------------|---|----------------------------|------------|
| | | φ_o/mV | 电位差 a/mV | φ_o/mV | 电位差 b/mV | | φ_o/mV | 电位差 c/mV |
| 0 | 805 | 1250 | 445 | 1286 | 481 | 884 | 1309 | 425 |
| 50 | 937 | 1337 | 400 | 1327 | 390 | 999 | 1408 | 409 |
| 100 | 959 | 1365 | 406 | 1352 | 393 | 1044 | 1455 | 411 |
| 200 | 991 | 1402 | 411 | 1384 | 393 | 1098 | 1497 | 399 |
| 300 | 1013 | 1425 | 412 | 1405 | 392 | 1130 | 1529 | 399 |
| 400 | 1031 | 1445 | 414 | 1419 | 388 | 1157 | 1560 | 403 |
| 500 | 1047 | 1468 | 421 | 1433 | 386 | 1182 | 1583 | 401 |
| 600 | 1063 | 1482 | 419 | 1449 | 376 | 1204 | 1608 | 404 |
| 700 | 1072 | 1497 | 425 | 1464 | 392 | 1223 | 1622 | 399 |
| 800 | 1094 | 1509 | 415 | 1479 | 385 | 1241 | 1635 | 394 |
| 900 | 1103 | 1522 | 419 | 1488 | 385 | 1256 | 1650 | 394 |
| 1000 | 1111 | 1535 | 424 | 1496 | 385 | 1271 | 1664 | 393 |

注: 1) IrTa 涂层阳极 $n(\text{Ir}):n(\text{Ta})=0.6:0.4$;

2) IrTa 涂层阳极 $n(\text{Ir}):n(\text{Ta})=0.65:0.35$

2.5 钝化曲线

涂层钛阳极的一个重要性能就是工作寿命长. 经典的 Beer 配方 RuTi 涂层电极的强化寿命只有 5.3 h, 而且槽电压从 3 V 上升至 5 V 只需要 1 h, 电极便钝化.

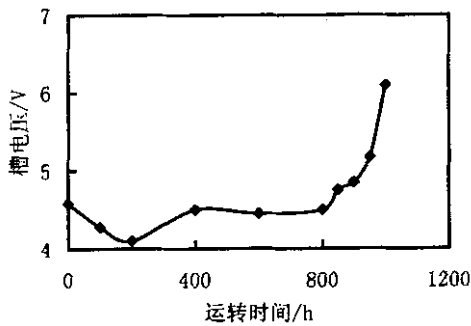


图 4 IrTa 涂层电极的钝化曲线

Fig.4 Passivation curve of Ti-electrode coated with Ir and Ta

从 IrTa ($n(\text{Ir}):n(\text{Ta})=0.6:0.4$) 涂层钛电极的钝化曲线(图 4)可知, IrTa 涂层钛电极的寿命达到

1000 h, 比 RuTi 涂层电极高 188 倍. IrTa 涂层钛电极在 4~5 V 可运转约 950 h. 槽电压升至 5 V 以上时, 仍运转了 50 h, 电极才钝化. 说明 IrTa 涂层钛电极适合在高槽电压下进行电解运转.

3 结 论

(1) 所研制的 IrTa 涂层钛电极的析氧电极电位比 PbAg 电极和 RuTi 涂层电极都低, 说明 IrTa 涂层钛电极的电催化活性较高.

(2) 测量析氧电极电位时, 最好采用汞-硫酸亚汞电极作参比电极, 以避免溶液接界电位及不同的溶液相互作用和污染带来的测量误差.

(3) IrTa 涂层钛电极与 RuTi 涂层电极相比, 适合在更高的工作电压下进行电解运转.

参考文献:

[1] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
 [2] 陈康宁. 金属阳极[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989.

Study on electrochemical performance of the titanium electrode coated with $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$

ZHANG Zhao-xian, ZHANG Jian-hua

(*Research Department of Chemical Engineering and Non-ferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

Abstract : Compared with Pb-Ag electrode and Ti-electrode coated with Ru and Ti, Ti-electrode coated with Ir and Ta has low electrode potential for oxygen evolution and high electro-catalytic activity. If Hg-HgSO₄ electrode was used as the reference electrode during measuring electrode potential for oxygen evolution, measurement error caused by different solution was avoided. Ti-anode coated with Ir and Ta is applicable to electrolyzing at high cell voltage.

Key words : $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ coating ; titanium anode ; electrochemical performance ; electrode 's potential for oxygen evolution

纳米晶稀土贮氢合金

广州有色金属研究院开发的纳米晶稀土贮氢合金材料,具有优良的性能,适合于制作高容量的普通型及动力型的 Ni/MH 电池.该合金有适宜的平衡氢压 $p(\text{H}_2) = 8.31 \times 10^4 \text{ Pa}$, 较低的磁滞 $\lg(p_a/p_d) = 0.077$, 低的平台斜率 $\lg(p_3/p_{1.5}) = 0.035$. 用该合金制备的模拟电池的 0.2C 放电比容量为 340 mA·h/g. 用该合金制备的 AA1800, AA2000 电池具有高的重量比能量和体积比能量. 用该纳米晶贮氢合金制备的动力型 Ni/MH 电池, 其 0.2C 放电比容量为 320 mA·h/g, 10C 放电比容量大于 230 mA·h/g, 高倍率放电能力 HRD 为 80%, 其充放电循环稳定性可与用进口贮氢合金粉制备的动力型电池相媲美. 目前, 已建成了纳米晶稀土贮氢合金的生产线.