

文章编号: 1004-0609(2003)06-1550-04

Ti 基 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层阳极的电催化性能^①

纪 红, 周德瑞, 周育红

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用热分解法制备了不同 CeO_2 含量的 Ti 基 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层阳极, 通过循环伏安曲线和电化学阻抗谱测试了所制备的涂层阳极的电催化性能, 并用扫描电镜对涂层阳极的表面形貌进行了观察。结果表明: 制备温度对涂层阳极的性能有很大影响, 在涂层阳极中引入 CeO_2 可以增加 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层的有效活性表面积, 从而提高涂层阳极的电催化活性, 且 CeO_2 含量的最佳摩尔分数为 0.4。

关键词: 氧化物阳极; 电催化; 掺杂; $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

钛基金属氧化物涂层阳极(DSA)开创了阳极材料选择的新领域。最初, 它被用于氯碱工业, 并获得了巨大的经济效益。目前, DSA 的应用开始被拓展到电镀、阴极保护、污水处理和水电解等领域中^[1-3]。为了满足特殊的使用要求, 需要在保持 DSA 具有一定活性组元的情况下(如 Ru、Ir 等), 在氧化物涂层中引入其它组元, 起到增加稳定性或增加催化活性的作用, 这些组元包括 Ti、Sn、Zr、Co 等。由于稀土元素具有很高的活性, 因而在催化剂领域得到了广泛的应用, 但利用稀土元素作为金属氧化物涂层阳极的组分在国内外研究的还较少。由于稀土元素 Ce 除了具有独特的 4f 电子层外, Ce III/Ce IV 电对还具有很高的电极电位, 因而本文作者利用 Ru、Sn、Ce 作为氧化物涂层的组元, 用热分解法在钛基体上制备 Ru-Ce-Sn 的氧化物涂层, 以研究含稀土元素的钛基金属氧化物涂层阳极的电催化性能。

1 实验

1.1 涂层阳极的制备

将纯钛板经碱洗除油和酸蚀粗化处理后, 用蒸馏水洗净, 吹干。在处理过的纯钛板上涂覆成分比例不同的含 RuCl_3 、 SnCl_4 的异丙醇+含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇涂覆液(金属离子的总浓度固定在 0.2 mol/L), 再在 100 °C 下烘干 10 min, 然后在马弗炉中于 350~550 °C 下煅烧 10 min, 取出空冷。重复涂敷、

烘干、煅烧共 10 次。为使涂层彻底氧化, 最后 1 次的煅烧时间为 1 h。当活性组元 RuO_2 的摩尔分数为 0.3 时, 依次改变 Ce 和 Sn 的含量, 从而得到一系列 $\text{Ru}_{0.3}\text{Ce}_x\text{Sn}_{0.7-x}\text{O}_2$ 涂层阳极。

1.2 测试

采用三电极体系, 利用 CHI660A 电化学综合测试系统, 对涂层进行循环伏安曲线、阳极极化曲线和电化学阻抗谱测试。循环伏安的测试溶液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 电位测试范围为 0.1~1.2 V(vs SCE), 扫描速率为 20 mV/s; 阳极极化曲线的测试溶液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 电位测试范围为 1~2 V(vs SCE), 扫描速率为 5 mV/s; 阻抗谱的测试电位为 1.4 V, 测试溶液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液, 测试频率范围为 10^{-1} ~ 10^5 Hz, 使用 EQUIV 软件对阻抗谱数据进行拟合。

利用 HITACHI 公司生产的 S-80 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 制备温度对涂层的影响

2.1.1 制备温度对涂层表面形貌的影响

图 1 给出了不同温度下制备的 Ru-Ce-Sn 涂层阳极的表面形貌。从中可以看出随制备温度的升高, 涂层的表面形貌有很大差别: 350 °C 时的涂层的表面为裂纹状; 450 °C 的涂层表面则变为蜂窝

① 收稿日期: 2003-01-03; 修订日期: 2003-03-26

作者简介: 纪 红(1978-), 女, 博士研究生。

通讯联系人: 纪 红, 博士研究生; 电话: 13054295926; E-mail: jihongred@yahoo.com.cn

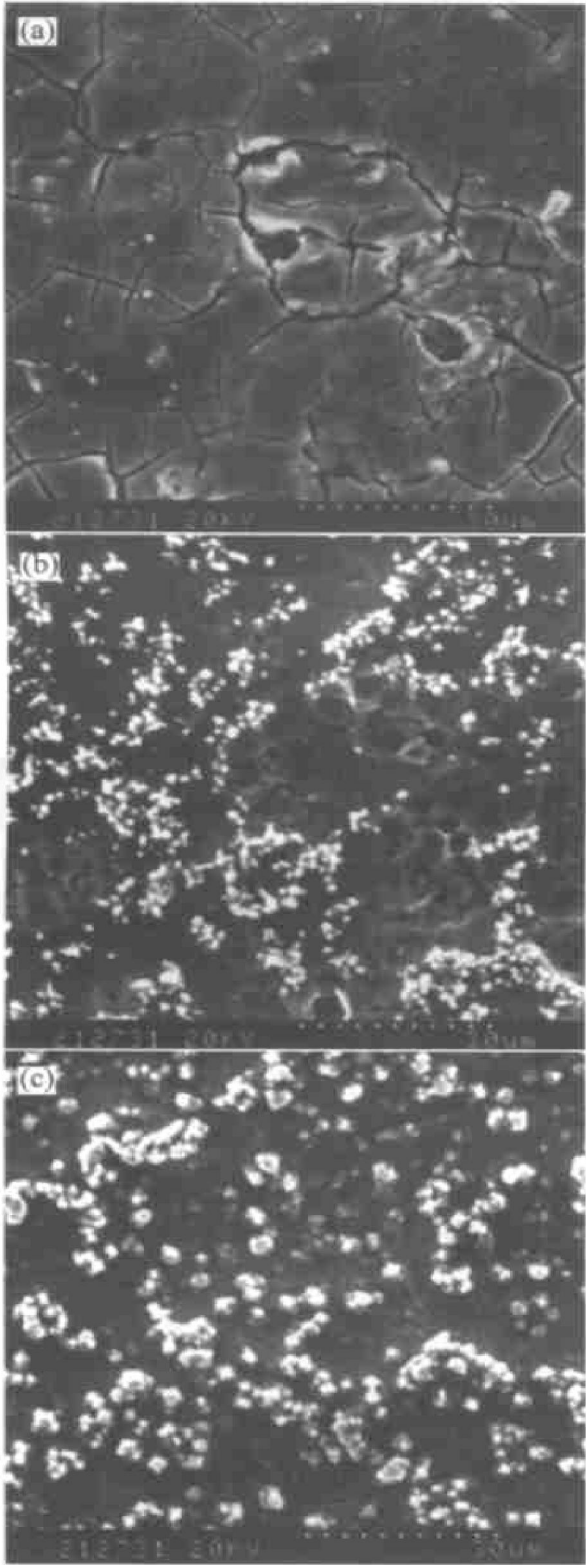


图 1 不同热处理温度下
Ru-Ce-Sn 涂层的形貌

Fig. 1 Morphologies of Ru-Ce-Sn coatings at different temperatures
(a) —350 °C; (b) —450 °C; (c) —550 °C

状,且有大量细小晶粒簇析出; 550 °C 的涂层呈现出少量浅而短的裂纹,有大尺寸颗粒析出。

涂层阳极失效的主要原因是反应过程中产生的氧气会沿着涂层表面的裂缝逐渐扩散到涂层和钛基

体的界面,逐渐形成一层 TiO_2 的绝缘膜,使涂层失去导电活性。450 °C 下涂层的表面没有明显的裂纹存在,也观察不到其它温度下制备涂层的龟裂痕迹。这种现象会大大增强涂层对钛基体的保护,延缓氧气侵入和在钛基体与涂层间生成 TiO_2 绝缘膜的进程,延长涂层的寿命。另外,450 °C 下制备的涂层表面呈蜂窝状,布满了凹陷的空穴和一些微小晶体,有利于增大涂层的实际活性表面积和增加涂层的催化活性。相比之下,350 °C 时,涂层的裂纹表面虽然可以增加涂层的真实表面积,但也容易使氧气通过裂纹扩散到钛基体表面,影响涂层的使用寿命。而 550 °C 时,涂层的表面析出了大颗粒晶体,且为非多孔多裂纹形貌,这些特征使其不能对涂层的电催化性能产生正面影响,因而本研究采用 450 °C,作为涂层阳极的制备温度。

2. 1. 2 制备温度对涂层活性表面积的影响

由于伏安电荷 (Q) 正比于表面活性点的数量,因此人们常用一定电位范围内测得的循环伏安曲线上的 Q 来描述涂层的活性表面积^[4,5]。不同温度下制备的 Ru-Ce-Sn 涂层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线测试结果如图 2 所示。其结果可与相应的涂层表面形貌相对应,550 °C 时,涂层的表面分布着少许的裂纹及大尺寸的颗粒,这使得其对应的 Q 值远小于多孔多裂纹涂层的 Q 值(350 °C 和 450 °C 的涂层)。

2. 2 涂层的电催化性能

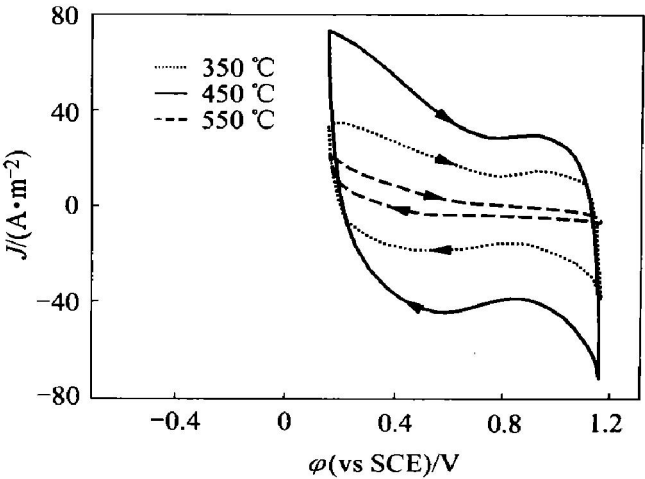


图 2 不同温度下涂层的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of coatings at different temperatures

2.2.1 伏安电荷

采用 0.1~1.2 V 电位范围内测得的循环伏安曲线的 Q 来表征涂层的活性表面积。图 3 给出了 450 °C 时, 不同 CeO_2 含量涂层的 Q 。可以看出, Q 随 CeO_2 含量的增加而增加, 但当 CeO_2 的摩尔分数达到 0.4 以后, Q 的增加就变得较为平缓。在涂层阳极中引入稀土元素可以起到孔引发剂的作用^[6], 因而在加入适量的 CeO_2 后, 可以改善阳极涂层的表面结构, 使涂层的有效活性表面积增大, 相应的 Q 也会增大。但随着 CeO_2 含量的增大, 晶格的完整性将会被破坏, 并且在相同热处理方式下, 涂覆液中的稀土化合物将不能完全分解, 这会引起涂层阳极寿命的下降, 因而在 Ru-Ce-Sn 涂层中引入 CeO_2 含量的最佳摩尔分数应在 0.4 左右。

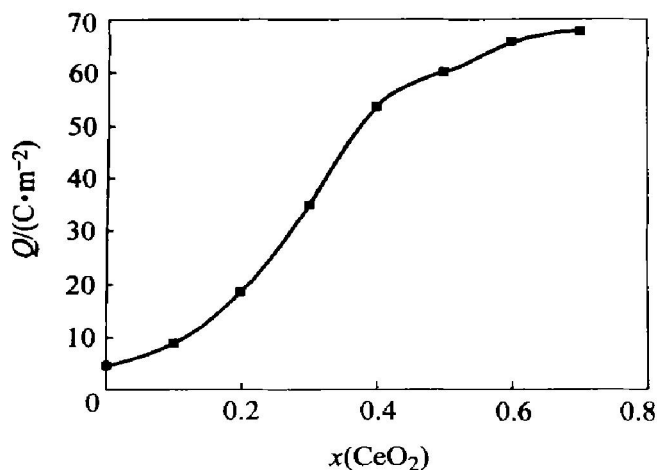


图 3 伏安电荷与 CeO_2 含量的关系

Fig. 3 Dependence of voltammetric charge on CeO_2 content

2.2.2 电化学阻抗谱

在 450 °C 煅烧不同 CeO_2 含量的涂层阳极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 于 1.4 V 电压下, 测得的电化学阻抗谱图都近似表现为一段容抗弧, 可以用等效电路 $R_s(R_1 Q_1)(R_{ct} C_{dl})$ ^[7-9] 进行拟合(R_s 代表溶液电阻, R_{ct} 为反应电阻, C_{dl} 为双层电容, Q_1 为涂层本身的常相位角元件, R_1 为涂层本身的电阻, $(R_1 Q_1)$ 为涂层本身的阻抗, 而 $(R_{ct} C_{dl})$ 为阳极与溶液界面间的阻抗)。这种双时间常数的拟合与涂层阳极的多孔多裂纹性相关^[7]。图 4 给出了 $\text{Ru}_{0.3}\text{Ce}_{0.4}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ 涂层阳极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 于 1.4 V 电位下测得的电化学阻抗谱的 Nyquist 图, 其中实心圆点是测量值, 空心圆点是拟合值。从图中可以看出, 测量值与拟合值符合得很

好, 说明此等效电路可以用来代表 Ru-Ce-Sn 涂层阳极的等效系统。

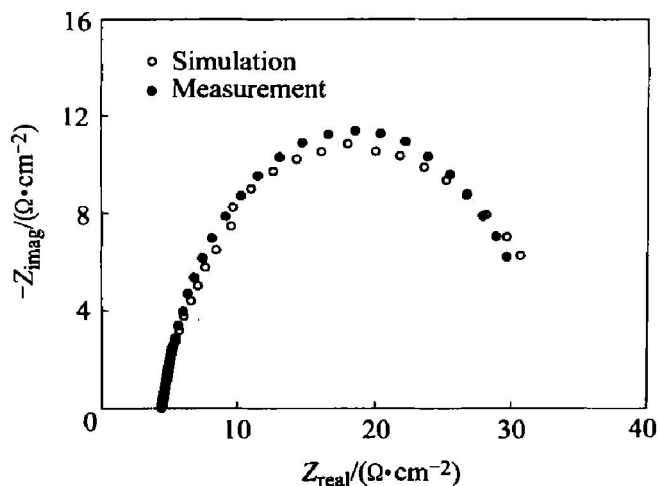


图 4 Ru-Ce-Sn 涂层的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of Ru-Ce-Sn coating ($\varphi = 1.4 \text{ V (vs SCE)}$)

将不同 CeO_2 含量涂层阳极的电化学阻抗谱按上述等效电路进行拟合, 可得到如图 5 所示的 C_{dl} 与 CeO_2 含量的关系图。这种关系与 Q 和 CeO_2 含量的关系相似, 说明 C_{dl} 和 Q 都可以用来代表涂层阳极的活性表面积^[7]。

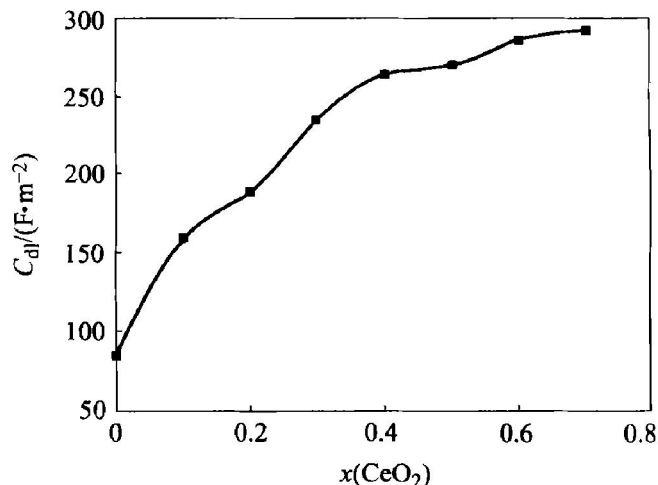


图 5 涂层的双层电容 C_{dl} 与 CeO_2 含量的关系线

Fig. 5 Dependence of double layer capacitance C_{dl} on CeO_2 content

3 结论

1) 制备温度对 Ti 基 $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ 涂层阳极的表面形貌和电催化性能都有很大的影响, 最佳制备温度在 450 °C 左右。

2) 随涂层阳极中 CeO_2 含量的增加, 涂层阳极的电催化性能也随之增加, 但过高的 CeO_2 含量则

会引起涂层阳极寿命的下降, 因而 CeO_2 含量的最佳摩尔分数为 0.4。

3) 在涂层中引入 CeO_2 可以改善涂层的多孔性结构, 进而提高涂层的有效活性表面积和电催化性能。

REFERENCES

- [1] Morimitsu M, Tamura H, Matsunaga M. Polarization behavior and lifetime of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2/\text{Ti}$ anodes in α -phenolsulfonic acid solutions for tin plating[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(4): 511 - 514.
- [2] Fujimura K, Izumiya K, Kawaashima A. Anodically deposited manganese-molybdenum oxide anode with high selectivity for evolving oxygen in electrolysis of seawater [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(6): 765 - 771.
- [3] Yang C H, Lee C C, Wen T C. Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30(9): 1043 - 1051.
- [4] Farla L A D, Boodta J F C, Trasatti S. Physico-chemical and electrochemical characterization of Ru -based ternary oxides containing Ti and Ce [J]. Electrochem Acta, 1992, 37(13): 2511 - 2518.
- [5] Pauli C P D, Trasatti S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysis[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 396(1 - 2): 161 - 168.
- [6] Yasushi M, Takeshi K, Yoshihiro S. Effects of rare earth chlorides on the preparation of porous ruthenium oxide electrodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 239(2): 111 - 113.
- [7] Deng T S, Bing J H. Morphology and electrochemical activity of Ru-Ti-Sn ternary-oxide electrodes in 1M NaCl solution [J]. Electrochem Acta, 1993, 38(15): 2329 - 2246.
- [8] Silva L A D, Alves V A, Silva M A. Oxygen evolution in acid solution on $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ ceramic films. a study by impedance, voltammetry and SEM [J]. Electrochem Acta, 1997, 42(2): 271 - 281.
- [9] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhoes L O S. Charging processes and electrocatalytic properties of $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements [J]. Electrochem Acta, 1999, 44(24): 4203 - 4216.

Electrocatalytic activity of titanium based $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ coating anodes

Ji Hong, ZHOU Derui, ZHOU Yuhong

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Titanium based $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ coating anodes with various CeO_2 content were prepared by thermal decomposition. The electrocatalytic activity of coating anodes was studied by cyclic voltammetry test and alternation current impedance test. The morphology of coating anode was studied by scanning electron microscopy (SEM). Results show that the sintering temperature influences electrocatalytic properties of coating anode, the electrocatalytic properties of coating anode are improved by doping with CeO_2 , and CeO_2 content of 0.4 (mole fraction) is adaptive. The reason of improving the electrocatalytic properties is that CeO_2 composition increases the activity surface area of coating anode.

Key words: oxide anode; electrocatalysis; doping; $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2\text{-SnO}_2$ coating

(编辑 李艳红)