

[文章编号] 1004- 0609(2000)04- 0555- 05

# 高温氯化物熔体中 Tb 氧化物析氯电催化作用机理<sup>①</sup>

谢 中, 刘业翔

(中南工业大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

**[摘 要]** 在 700 ℃ 的高温氯化物熔盐中采用电化学暂态技术, 结合 SEM 和 XPS 等表面物理检测手段, 对稀土铽氧化物电极的表面物理化学和电化学表面特性进行表征。结果表明, 热分解产物为非化学计量的混合价态铽氧化物, 电极表面结构显微观“龟裂”状态。稀土铽氧化物高温析氯电催化作用的氧化还原机理是变价 Tb 氧化物在电极表面起活性中心的作用, 能降低 Cl 析出活化能。从稀土电子结构因素对稀土氧化物的电催化活性进行了解释, 并对稀土化合物作为电催化剂的性能进行预测。

**[关键词]** 电催化; 氯电极反应; 稀土电催化剂; 氯化物熔体

**[中图分类号]** O 643. 31

**[文献标识码]** A

电催化机理研究的目的是试图找出电催化活性与各种因素的关联性及其规律性, 以期为新型电催化剂的选择和电极材料的设计制备提供理论依据或指导<sup>[1]</sup>。由于熔盐体系的高温 and 腐蚀性, 许多在水溶液体系已获得应用的先进实验技术<sup>[2]</sup>, 如原位光谱技术, 因采用这些方法的许多实验技术尚未解决, 未能在高温熔盐体系获得应用。高温电催化机理研究目前还基本停留在推测和“过后”分析水平。对于为什么有些电极具有良好的催化作用而有些则没有, 还不能给出很好的解释。催化剂的选择及电极材料的制备还处于纯粹系统“试验”阶段。作者在前期的研究发现<sup>[3]</sup>, 许多稀土氧化物对高温氯析出过程具有高的电催化活性。本研究试图在此基础上, 以稀土铽为代表, 采用电化学暂态技术和 SEM 以及 XPS 等表面物理化学分析手段, 对铽氧化物电极的表面组成结构和氯析出的电化学过程进行分析, 以期获得电催化活性与表面物理化学性质和电化学特性关系的初步认识, 从表面结构和能量因素上解释一些稀土氧化物电极高温析氯电催化作用机理。

## 1 实验方法

电极制备采用热分解工艺。电化学实验研究方法和装置与文献[3]相同。

电化学暂态测试采用正反馈欧姆补偿技术校正

研究电极与对极的欧姆电阻。

## 2 铽氧化物电极的表面物理化学性质

### 2.1 铽氧化物电极表面的结构特征

涂层电极的微观结构对电极的性能起着决定性作用, 呈微观龟裂状态的涂层性能最佳。图 1 为热分解制备的涂层电极表面放大 4 000 倍时的 SEM 形貌相。从图可以观察到表面生成的氧化膜存在着细小的龟裂, 龟裂涂层使电极的真实表面积比几何表面积显著增大。高的真实面积在提高氧化物涂层电化学活性方面起着重要的作用。

### 2.2 铽氧化物电极表面的化学组成



图 1 氧化物涂层电极表面 SEM 形貌相

Fig. 1 SEM morphology of Tb oxide electrode

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59604005)

[收稿日期] 2000- 02- 28; [修订日期] 2000- 04- 20

[作者简介] 谢 中(1964- ), 男, 教授。

X 射线光电子能谱(XPS)在催化、电极过程及固态电子等表面化学物理研究中是一种强有力的表面分析工具。它可以提供固体表面层化学组成、原子的化学状态以及表面原子相互作用等一系列重要信息。试验对热分解制备的铽氧化物膜中 Tb 的化学价态采用 XPS 进行分析。氧化物价态通过比较元素铽与氧化物 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的 4d 峰结合能的位移来确定。所用仪器为 Mark II 型表面能谱仪, Mg 靶, MgK<sub>α</sub> 线的能量为 12 keV, 20 mA, 本征宽度 0.68 eV。

图 2 为 TbCl<sub>3</sub> 经 700 °C 热分解制备的氧化物表面的 XPS 图谱。Tb 4d<sub>5/2</sub> 峰(结合能 151.5 eV)位置介于金属 Tb(结合能 150 eV), Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(结合能 151.2 eV)和 TbO<sub>2</sub>(结合能 151.7 eV)<sup>[4]</sup>之间, 较金属元素 Tb 正位移 1.5 eV。图谱中未发现有金属铽的峰出现。表明表面氧化膜中铽的价态介于 3~4 之间, 主峰分裂说明至少存在两种以上价态的 Tb 原子, 产物为混合价态 Tb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(可能为 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>); 图谱中微弱的 Cl 2p 峰(结合能 199.9 eV)表明热分解的 Tb 氧化物含有一定残余氯, 推测产物为缺氧结构的非化学计量(氯)氧化物; 非化学计量使得氧化物存在缺陷, 这些缺陷氧化物可能成为反应粒子潜在吸附的活性中心。此外, 产物的非化学计量保证半导体氧化物高度掺杂, 使氧化物表层具有高的电导率。

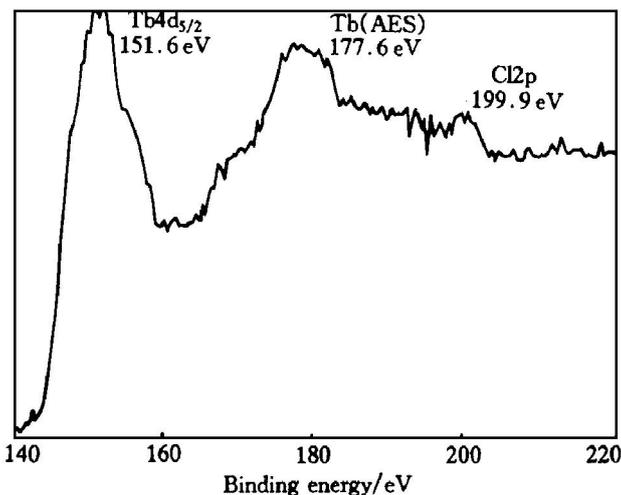


图 2 700 °C 热分解制备的铽氧化物表面 XPS 图谱  
Fig. 2 Surface XPS analysis of Tb oxide electrode prepared at 700 °C

### 3 铽氧化物电极的电化学表面特征

#### 3.1 铽氧化物电极双电层电容测定

双电层电容反映电极/溶液界面的结构、电极

表面吸附状况及真实面积的相对大小。电极真实面积对于解释表面催化数据是必不可少的。试验采用小角度三角波法测定氧化物电极与溶液界面的双电层电容。

从开路电位  $\varphi_{oc}$  至氯析出电位之间约 1 V 的电位范围内无氯析出电化学反应, 仅存在残余电流和可能的表面吸附。可在无溶液组分反应的电位范围内采用较大幅度的三角波电位扫描技术来测定双电层电容。图 3 为铽氧化物电极采用小角度三角波法测得的  $J-t$  响应。由于测定过程中采用的正反馈欧姆补偿水平为 85%, 残余的欧姆电阻使得曲线发生变形, 采用外推法测得  $\Delta J_{Tb}$  为 0.717 A/cm<sup>2</sup>, 求得氧化物电极上的双电层电容为  $1.79 \times 10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup>。类似地, 测得石墨电极的双电层电容为  $8.71 \times 10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup>。

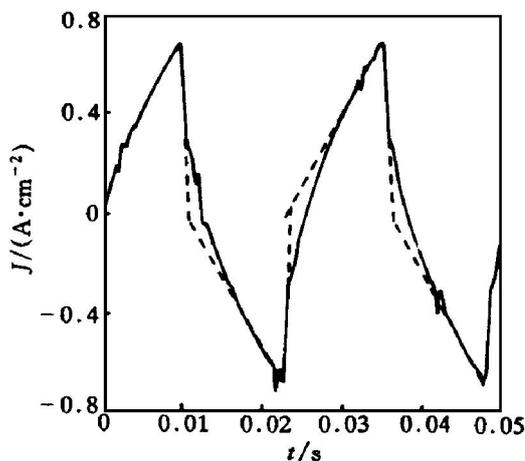


图 3 Tb 氧化物电极小角度三角波  $J-t$  响应  
Fig. 3  $J-t$  response of small triangle potential sweep on Tb oxide electrode (Scanning rate: 20 V/s)

从双电层电容可知, 与石墨电极相比, 热分解制备的 Tb 氧化物电极具有高的真实表面积, 这在一定程度上从电极的表面结构因素解释了稀土氧化物电极在高温下具有降低过电位的作用。

#### 3.2 铽氧化物电极的计时电流研究

电催化作用强烈依赖于中间产物的吸脱附。对放出气体的电化学反应, 产物与反应物在电极表面的吸附是非常重要的, 反应粒子必须先要在表面吸附, 然后才能进行电荷转移, 在某种意义上, 吸附可以提高物质的反应能力。计时电量法是测定吸附的一种有效方法。图 4 为铽氧化物电极上双电位阶跃(阶跃幅值 500 mV)的实验结果。对图 4 的  $J-t$  曲线积分得电量  $Q-t$  关系。在  $t \leq \tau$  时以正向阶跃电量  $Q_f(t \leq \tau)$  对  $t^{1/2}$  作图, 在  $t > \tau$  时以反向阶跃电

量  $Q_b$  对  $\theta$  ( $\theta = [\sqrt{t - \tau} + \sqrt{\tau - t}]$ ) 作图得两条直线, 结果如图 5 示。直线的斜率分别为 5.16 和 4.43; 截距  $Q_f$  和  $Q_b$  分别为 9.545 和 11.69 mC/cm<sup>2</sup>。差值  $\Delta Q$  为

$$\Delta Q = Q_b - Q_f = a_2 n F A \Gamma_{Cl} = 2.195 \text{ mC/cm}^2$$

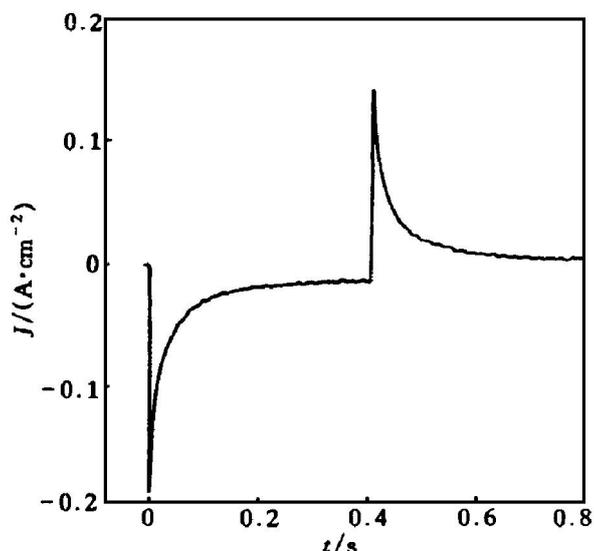


图 4 Tb 氧化物电极的双电位计时电流响应

Fig. 4 Potentiostatic pulse trace for CER on Tb oxide electrode (Potential step: 500 mV)

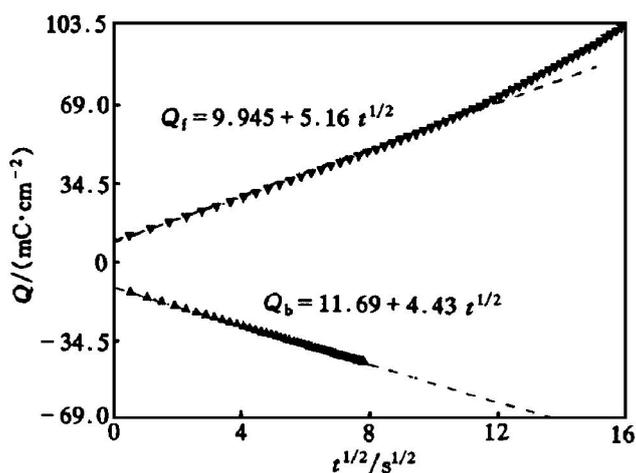


图 5 Tb 氧化物涂层电极双电位阶跃计时电量试验结果

Fig. 5 Chronocoulometric measurement on Tb oxide electrode (Potential step: 500 mV)

反向阶跃的截距比正向阶跃的截距高, 而它的直线斜率比正向的低, 这种图形很好地说明电极过程中存在产物氯原子的吸附。反向阶跃的截距大是由于正向阶跃过程中产物被吸附, 这种被吸附的产物对截距作出贡献; 而它的直线斜率低是因为在正

向阶跃过程中形成的产物被吸附在电极上而不扩散到溶液中去对斜率作出贡献的结果。通常, 产物的吸附使得反应易于进行<sup>[5]</sup>。

对于正向阶跃的截距, 如果不存在反应物氯离子的吸附, 则有双电层电量  $Q_{dl} \approx Q_f$ 。实际上, 以  $Q'_{dl} = \Delta \varphi C_d$  近似代替  $Q_{dl}$ ,  $Q_f > Q'_{dl}$ , 其差值为

$$\begin{aligned} \Delta &= Q_f - \Delta \varphi C_d = 9.545 - 17.9 \times 0.5 \\ &= 0.595 \text{ mC/cm}^2 \end{aligned}$$

$\Delta$  值可近似地反映极化过程也存在反应物 Cl<sup>-</sup> 的吸附。

### 3.3 氧化物表面活性中心上高低价氧化物的氧化还原行为

电极表面氧化物氧化态的变化对中间产物的吸脱附行为及催化活性具有重要作用。对界面达稳定的 Tb 氧化物电极进行循环伏安扫描, 结果如图 6 所示。循环伏安图谱上出现阳极电流峰和显著的阴极电流峰, 双电层区(氯析出电位之前)出现峰电流表明电极表面膜上存在氧化还原反应; 由电极表面的成分和价态(XPS 分析已证实铽的变价特征)分析可知, 表面氧化还原行为是由于铽的高低价氧化物的氧化态发生变化。不同扫描速率的阴极峰电流密度  $J_p$  与扫描速率  $v^{1/2}$  偏离直线关系(图 7), 表明过程存在着中间产物氯原子的吸(脱)附, 计时电量分析结果也证实了这一点。由此可推测表面氧化物的氧化还原行为伴随着吸脱附或者催化过程。Derek<sup>[11]</sup>指出获得有效催化的一种机理是催化剂中心的性质在反应过程中发生变化, 导致氧化物吸附键的强度降低。电催化剂中氧化态变化是这种机理最明显的例子, 这种高低价氧化物的氧化还原在 O<sub>2</sub> 析出过程的电催化作用已得到充分的证明<sup>[6-9]</sup>。由此可以认为稀土铽氧化物电极上氯析出过程的电催化作用机理是变价氧化物在电极表面起活性中心

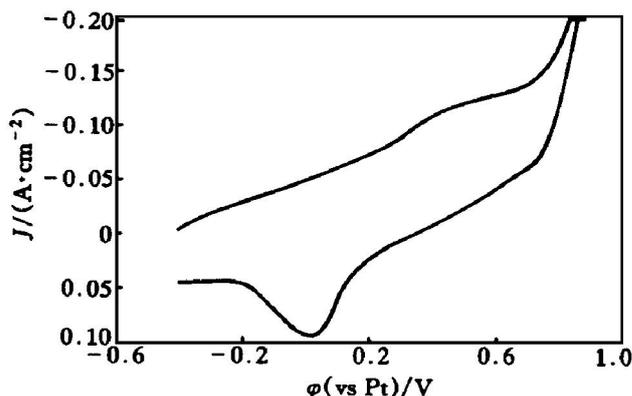


图 6 铽氧化物电极表面的循环伏安曲线

Fig. 6 Cycle voltammograms of Tb oxide electrode

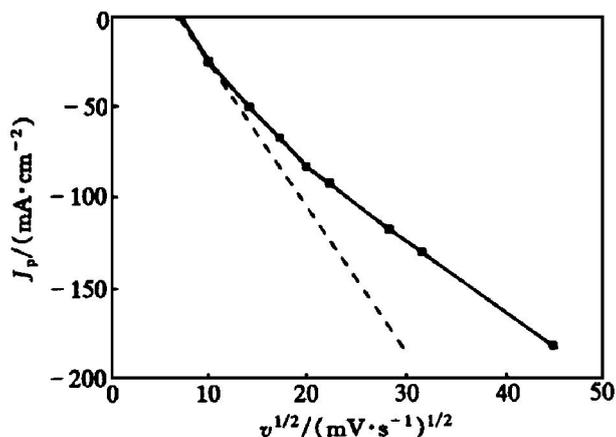


图7 阴极峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig. 7 Cathodic peak current density  $J_p$  vs square root of scanning rate  $v^{1/2}$

的作用，其氧化还原过程降低了中间产物  $\text{Cl}_{\text{ads}}$  吸脱附的活化能，改变了电极反应的历程，从而加速电极的反应速度。

## 4 稀土氧化物析氯电催化活性的能量因素

### 4.1 稀土元素的电子结构与析氯电催化活性

镧系稀土的变价特征与其特殊的 4f 电子构型和 4f 能级有关。4f 能级电子数目不同，形成化合物时化学键的强度不同。从半导体能带结构来分析，4f 能级的位置决定了稀土氧化物的半导体性能，进而影响活性中心的表面态。表面态不同，使吸附态中间产物处于不同的能量状态，其催化活性或反应机理是不同的；对于变价的稀土离子，其 f 电子与导带电子交互作用产生杂化，还可能产生“价不稳定和窄带现象”，导致化合物物理性质的“类康多” (Kandor-like) 反常；此外，变价稀土氧化物多具有非化学计量特征，其晶体具有结构缺陷，缺陷氧化物中晶格变化影响禁带宽度，过剩的阳离子起着施主作用，提高了  $E_F$  (费米能级)，使价带电子的脱出功变小、导带电子增多、满带 (导带) 空穴减少，半导体氧化物的电导率提高<sup>[10]</sup>。电子构型和能级变化所引起的物理性质特殊性可在一定程度上解释 Tb 和其它变价稀土氧化物活性的内因。

### 4.2 镧系稀土氧化物析氯电催化活性的预测

氧化物电催化剂的活性与它们在高低价态氧化物之间的切换能力，即高低价氧化物变化的 Gibbs 自由能有关。镧和铽的非化学计量氧化物的  $\text{RE}^{3+}$

$\leftrightarrow \text{RE}^{4+}$  氧化/还原极易进行，显示出高的催化活性，这些氧化物的催化作用和可变价的过渡族金属外缘元素的氧化物非常相似。从 Tb 氧化物电极表面性质的电化学研究可知，变价元素  $\text{Tb}^{*+}$  是析氯的活性中心，氯吸附在电极表面的活性点上完成  $\text{Tb}^{4+}$  的配位数，电极反应过程通过电极表面和吸附  $\text{Cl}_{\text{ads}}$  原子的电子交换来完成。因此变价稀土氧化/还原的难易程度决定了电子交换的速度。这也反映出不同变价稀土氧化物析氯催化活性的差异。非活性电极是由于它们在氯析出反应电位附近不存在氧化还原暂态(变化)过程。对于不存在变价能力的稀土(如 Gd)氧化物，不能提供表面进一步氧化还原的活性位置，在这种情况下，氧化物电极的 Tafel 斜率通常都是增加的。可以预测具有变价特征的大多数稀土元素 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm 和 Yb 等的氧化物将是潜在的良好高温析氯电催化剂。文献[3]的实验结果与此规律基本一致。也有少数例外，如 Ce 和 Eu，可能是由于形成的氧化物  $\text{CeO}_2$  和  $\text{EuO}$  具有  $f^0$  或  $f^7$  稳定构型，其可变价能力弱，基本不显示电催化活性。

根据高低价氧化物氧化还原的电催化作用机理，非化学计量的氧化物可能存在大量潜在的析氯电催化活性中心，因此，另一类有前途的高温析氯电催化剂将是具有特殊结构如尖晶石型、石榴石型、钙钛矿型和白钨矿型等的稀土复合氧化物。稀土复合氧化物常产生协同效应，在改善电极的综合性能方面卓有成效，是高温析氯电催化剂研究的一个新方向。

## 5 结论

1) 铽氧化物电极表面的 SEM 和 XPS 分析表明，热分解产物为非化学计量的混合价态铽氧化物，电极表面结构呈微观“龟裂”状态。界面双电层电容测定证实了铽氧化物具有高的真实表面积，具备了作为析氯电催化剂的表面结构因素。

2) 计时电量与电化学循环伏安分析揭示析氯电催化机理是变价 Tb 氧化物在电极表面起活性中心的作用，其高低价氧化物的氧化还原及对中间产物的吸脱附，降低了 Cl 析出活化能，改变了电极反应的历程，从而加速电极的反应速度。

3) 变价特征是 Tb 氧化物析氯电催化活性的能量因素。预测具有变价能力的稀土氧化物和复合氧

化物将是潜在的高温析氯电催化剂。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Pletcher D. Electrocatalysis: present and future [ J ]. *J App Electrochem*, 1984, 14: 403– 415.
- [ 2 ] XIN Qin( 辛 勤 ). In Situ Technique for Catalytic Study( 催化研究中的原位技术 ) [ M ]. Beijing: Beijing University Press, 1993.
- [ 3 ] XIE Zhong( 谢 中 ) and LIU Yexiang( 刘业翔 ). 高温氯化物熔体氯电极过程的电催化作用 [ J ]. *Acta Metallurgica Sinica( 金属学报 )*, 1999, 35( 3 ): 295– 297.
- [ 4 ] WANG Jianqi( 王建祺 ), et al. Introduction to Electronic Energy Spectroscopy( 电子能谱学导论 ) [ M ]. Beijing: Defense Industrial Press, 1992. 513.
- [ 5 ] Anson F. Electrochemistry and Electro-analytic Chemistry( 电化学和电分析化学 ) [ M ]. HUANG Weizheng transl. Beijing: Beijing University Press, 1981. 68.
- [ 6 ] Rasiyah P and Tseung A C C. A mechanistic study of oxygen evolution on  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [ J ]. *J Electrochem Soc*, 1982, 129( 8 ): 1724– 1727.
- [ 7 ] Tseung A C C and Jasem S. Oxygen evolution on semi-conducting oxides [ J ]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22: 31– 34.
- [ 8 ] Jasem S and Tseung A C C. A potentiostatic pulse study of oxygen evolution on Teflon-bonded nickel-cobalt oxide electrodes [ J ]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126( 8 ): 1353 – 1360.
- [ 9 ] Liu T C and Conway B E. Evaluation of electroactive intermediate states in anodic  $\text{O}_2$  evolution at chemically formed nickel oxide: comparison with behavior at nickel metal anodes [ J ]. *J Appl Electrochem*, 1987, 17: 983 – 996.
- [ 10 ] Chemical Department of Jilin University( 吉林大学化学系 ). Fundamental of Catalytic Function( 催化作用基础 ) [ M ]. Beijing: Science Press, 1980. 309.

## Electrocatalytic mechanism of chlorine evolution reaction on Tb oxide in chloride melts at high temperature

XIE Zhong, LIU Yexiang

( Department of Metallurgical Science and Engineering,  
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China )

**[ Abstract ]** The surface physicochemical and electrochemical features of Tb oxide electrode in chloride melts at 700 °C were characterized by SEM, XPS and electrochemical transient techniques. Testing results revealed the electrocatalytic behaviors of chlorine evolution on Tb oxide to be the redox mechanism. In addition, an attempt was made to elucidate the electronic factors responsible for electrocatalytic activity for chlorine evolution on rare earth metal oxides, laying a prediction for the choice of potential RE electrocatalysts.

**[ Key words ]** electrocatalysis; chlorine evolution reaction; rare earth electrocatalyst; chloride melts

( 编辑 袁赛前 )