

电解离子水用 Pt/Ti 电极研究

鞠鹤, 张玉萍, 蔡天晓, 王昆, 李淑娟

(西北有色金属研究院泰金公司, 陕西 西安 710016)

[摘要] 铂电极电化学性能很稳定, 铂钛电极是离子水生成器用的最佳电极, 国外离子水生成器基本采用此类电极。铂钛电极基本上依靠进口, 由于价格较贵, 目前在国内离子水生成器上应用较少。用电镀法和烧结法制备了 Pt/Ti 电极, 分析了电极反应原理, 测试了 Pt/Ti 电极表面形貌及电极性能。结果表明: Pt/Ti 电极强化寿命和铂含量呈正比, 阴阳极交换电解特性满足离子水器使用要求。使用该电极可以生产出性能优异的离子水, 电镀法和烧结法生产的 Pt/Ti 电极性能相差不大, 但烧结法更适合规模化生产。

[关键词] 离子水; 电解; 铂钛电极; 离子水生成器; 电镀; 烧结

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0077-03

Study on Pt/Ti Electrode in Ionized Water Generator

JU He, ZHANG Yu-ping, CAI Tian-xiao, WANG Kun, LI Shu-juan

(Taijin Co., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

[Abstract] Platinum electrode has steady electrochemistry property. Pt/Ti electrode is the best electrode used for ionized water generator. Overseas ionized water generator usually adopt Pt/Ti electrode. Because Pt/Ti electrode is costly, domestic ionized water generator doesn't adopt it. Pt/Ti electrode was prepared by electroplating and sintering. The electrode reaction principle was analyzed. Surface morphology of Pt/Ti electrode and electrode property were tested. The result shows that life of Pt/Ti electrode is directly proportional to platinum content. At the same time, exchange electrolysis property of cathode and anode can meet the requirement of ionized water generator usage. High quality ionized water can be produced by Pt/Ti electrode. Property of electrode produced by two methods is equivalent, but sintering method is more adapted to large scale production than electroplating method.

[Key words] Ionized water; Electrolysis; Pt/Ti electrode; Ionized water generator; Electroplating; Sintering

0 引言

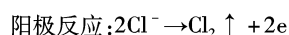
电解离子水分酸性离子水和碱性离子水。自来水通过离子水生成器, 在离子交换膜的选择透过性和直流电场的作用下, 在阳极制得酸性离子水, 在阴极制得碱性离子水。酸性离子水具有较强的氧化性, 可有效除去各种病菌。碱性离子水的氧化还原电位低, 具有还原性, 可有效去除人体内多余的自由基, 保持人体健康, 且原水经过电解后, 组成水分子团的水分子数由原来的 10~13 个减少为 5~6 个, 与人体组织内水结构相似, 适合人类饮用^[1,2]。

电极是离子水生成器中重要的部件。根据离子水生成器的特点, 要求电极能在高槽压下电解、阴阳极反向电解、间断电解 3 种特殊条件下正常运转^[3]。铂是一种电化学性能很稳定的电极, 铂钛电极是离子水生成器的最佳电极, 国外离子水电极基本采用此类电极。铂钛电极基本上依靠进口, 由于价格较贵, 目前在国内离子水生成器上应用较少。作者通过多年研究, 针对离

子水生成器用 Pt/Ti 电极铂层厚度在 0.5 μm 左右的特点, 采用了烧结法制造 Pt/Ti 电极。该方法简单易行, 避免了传统电镀法电镀溶液需不断回收的麻烦, 适合批量化, 规模化生产铂涂层较薄的电极。该电极已在上海、北京等离子水厂家使用, 得到了厂家的认可。由于铂钛电极和国外同类电极相比, 性能相当, 但价格较低, 在国内各离子水厂家可以推广使用。

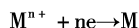
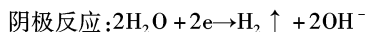
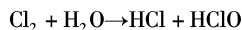
1 离子水电极反应原理

离子水生成器利用水的电解原理和阳离子交换膜对阳离子的选择透过性, 在直流电场的作用下, 正负电极之间加置阳离子交换膜, 构成两室电解槽。水流通过时, 在电解槽的阴极生成浓度较高的氢氧根离子, 同时释放出氢气, 使水显弱碱性。由于该电极反应为还原反应, 溶液体系呈还原态, 所得碱性离子水的氧化还原电位(ORP)为负值。在阳极生成浓度较高的氢离子, 释放出氧气, 同时水中含有少量氯根, 失去电子, 生成氯气, 从而使水中富含氢离子和少量氯根。该电极反应为氧化反应, 所得酸性离子水呈氧化态, 氧化还原电位(ORP)为正值^[4]。阴阳极发生的反应如下^[5]:



[收稿日期] 2007-10-23

[作者简介] 鞠鹤(1966-), 男, 陕西渭南人, 高级工程师, 硕士, 主要从事表面技术研究。



2 铂钛电极制备

2.1 钛基体表面处理

在自然状态下钛表面会形成 1 层氧化膜,如果在其上直接镀铂或烧结铂,很容易造成铂镀层脱皮。为了得到和基体结合良好的铂层,必须对钛基表面进行活化处理。对钛表面进行活化处理,即去掉其表面的氧化皮。钛表面用丙酮除油、水洗,然后在 10% 的草酸溶液中刻蚀 30 ~ 60min,钛表面便形成均匀的麻面,钛表面的氧化皮被去除,均匀的灰色麻面一方面增大了钛基的比表面积,另一方面也可以增强铂涂层和钛基体的结合力。钛基材经草酸刻蚀后,用去离子水冲洗干净备用^[6]。

2.2 钛表面电镀铂

水溶液电镀铂是目前应用较广泛的镀铂工艺,它的溶液种类主要分酸性和碱性两大类,碱性镀铂溶液有:以二亚硝酸二氨铂为主盐即 P 盐镀铂溶液,以六羟基铂酸钾为主盐的强碱性镀铂溶液等。酸性镀铂溶液有氨基磺酸型镀铂溶液和硫酸盐 DNS 镀铂溶液等。作者选用氨基磺酸型镀铂液^[6-7]。

通过正交试验和镀液性能测试,最后确定镀液最佳配方为: P 盐 15g/L, 氨基磺酸 100g/L, 添加剂 L 为 4g/L。添加剂 L 为胺类有机物,它可以提高金属离子在阴极还原时的极化作用,使镀层细致、均匀、平整、光亮。

2.3 钛表面烧结铂

传统电镀法生产铂钛电极中电镀溶液需不断回收,且镀铂层厚度在 0.5μm 左右时较难控制,如果批量化,规模化生产,电镀工艺难于稳定,需要经验丰富的技术人员进行跟踪管理。作者研究了一种烧结制作铂钛电极的方法。选用了一种铂配位化合物加适当的有机溶剂如正丁醇、异丙醇等,配置成刷涂液,通过下列工艺制作烧结铂钛电极:钛表面处理→刷涂涂液→烘干→烧结。下面的图 1 为烧结 Pt/Ti 电极 SEM, 图 2 为电镀 Pt/Ti 电极 SEM。

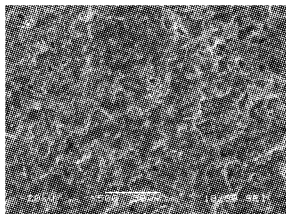


图 1 烧结 Pt/Ti 电极 SEM

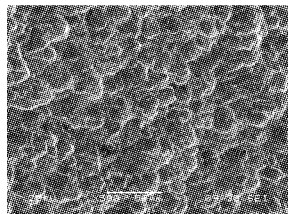


图 2 电镀 Pt/Ti 电极 SEM

Figure 1 SEM image of sintering Pt/Ti Figure 2 SEM image of plating Pt/Ti

从两图中可看出烧结和电镀的铂电极形貌不同,烧结的铂电极表面呈细粉状堆积,电镀的铂电极表面呈圆形颗粒堆积。

3 离子水应用中铂钛电极性能测试

3.1 电极强化寿命测试及强化寿命和铂含量的关系

为考察铂钛电极的强化寿命以及 2 种不同方法制造的电极

寿命和铂含量的关系,我们作如下强化寿命测试。测试条件: 0.5mol/L H_2SO_4 、40℃、20000A/m² 电流密度,测试结果见图 3。

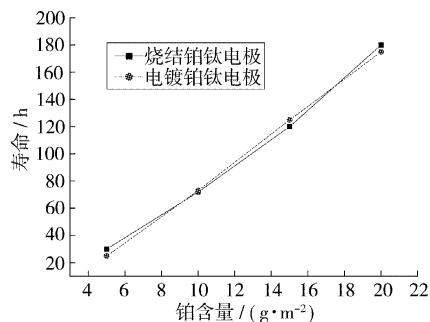


图 3 铂含量和电极寿命的关系

Figure 3 Correlation between platinum content and electrode life

从图 3 可以看出:在铂含量 10g/m² 时,电极的强化寿命达 70h,作者对进口铂含量在 10g/m² 的样片进行了测试,老化寿命 71.5h,考虑试验误差,和作者研制的铂钛电极寿命相差不多。从图 3 也可以看出烧结法和电镀法制造的铂钛电极在相同测试条件下,其寿命相差不大;随铂含量增加,电极寿命几乎呈线性增加。

3.2 阴阳极交换电解特性测试

由于水中含有带电荷的胶体和细菌等有机物,容易附着在电极表面上;同时,水中的钙镁等阳离子容易在阴极区碱性条件下生成硫酸盐、碳酸盐晶体,长时间累积很容易结垢。如果不及时清理,会造成水流的堵塞,而去除这些沉淀,使用反向电解(正负极倒向:原来的阴极改作阳极,阳极改作阴极)是一种较好的方法之一。因此,离子水电极涂层必须具备正反向电解而涂层不脱离的特性。

1) 倒极次数和 Pt/Ti 电极寿命关系

测试条件:介质为自来水,电流密度为 600A/m²,极间距为 2mm,水流速为 3 ~ 4L/min,铂含量为 5g/m²。

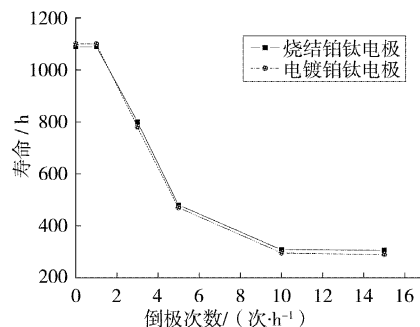


图 4 每小时倒极次数和电极寿命的关系

Figure 4 Correlation between number of reversal times and electrode life

从图 4 可以看出,每小时倒极次数越多,电极寿命越短。随倒极次数增加,电极寿命急剧缩短,但每小时倒极次数为 1 次时,电极寿命和不倒极时相当,每小时倒极次数增加到 10 次以上时,电极寿命随倒极次数增加变化不大。离子水生成器在实际使用中倒极次数很少,有厂家建议离子水生成器工作时间累计 10h 以上时,可倒极电解 1 次去除水垢,从上面测试结果可以看出,本文研制的铂钛电极完全可以满足使用要求。

2) 铂含量和 Pt/Ti 电极寿命关系

测试条件为介质为自来水,电流密度为 600A/m² (阳极

5min, 阴极 1min), 极间距为 2mm, 水流速为 3 ~ 4L/min。

[参 考 文 献]

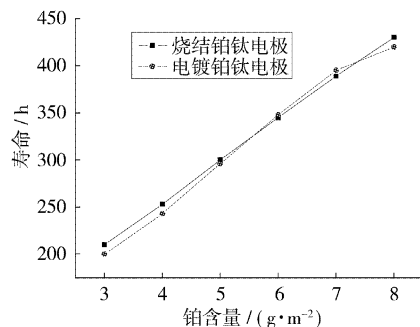


图 5 铂含量和电极寿命的关系

Figure 5 Correlation between platinum content and electrode life

从图 5 可以看出, 阴阳极交换电解 (阳极 5min, 阴极 1min) 时, 铂含量越高, 电极寿命越长, 这一变化大概成直线关系。在控制成本, 满足使用寿命条件下, 铂含量应越高越好。

3.3 电极材料和离子水的 pH 关系

本文研制的 Pt/Ti 电极和传统的钛基金属氧化物电极 (MMO) 在北京某离子水厂家进行装机测试 pH 和 ORP 值。测试条件: 市政自来水, 出水量 2L/min, 电压 30V。表 1 为测试结果。

表 1 不同电极材料电解槽测试结果

Table 1 Test results of electrolysis cell with different electrodes

| 电极类型 | 酸性水 | | 碱性水 | |
|-------------|------|--------|------|--------|
| | pH 值 | ORP/mV | pH 值 | ORP/mV |
| MMO 电极 | 5.87 | 290 | 9.52 | -250 |
| 电镀 Pt/Ti 电极 | 5.12 | 312 | 9.74 | -356 |
| 烧结 Pt/Ti 电极 | 5.11 | 313 | 9.75 | -354 |

离子水的行业标准为碱性还原水, pH 值为 7.5 ~ 10, ORP ≤ -250mV, pH 值在标准范围内越高越好, ORP 越低, 还原性越强, 水质越优。酸性还原水的 pH 值为 2.5 ~ 6.5, ORP ≥ 300mV, pH 值在标准范围内越低越好, ORP 越高, 氧化性越强, 水质越优^[5,8]。从表 1 可以看出, 本文研制的 Pt/Ti 电极生产的离子水水质完全符合离子水行业标准, 且 Pt/Ti 电极生产的离子水水质性能优于钛基 MMO 电极生产的离子水水质。

4 结 语

1) 研制了 2 种铂钛电极 (烧结和电镀铂钛电极), 通过寿命测试, 相同条件下, 烧结铂钛电极寿命和电镀铂钛电极寿命相当。在铂涂层厚度 0.5μm 左右时, 烧结法比电镀法生产效率更高, 更适合规模化, 批量化生产。

2) 相同测试条件下, 在硫酸介质中, 铂钛电极老化寿命随铂含量的增加而增加。

3) 在相同条件下, 自来水介质中, 倒极条件下, 本文研制的两种铂钛电极均符合使用要求。

4) 在相同电解条件下, 采用 Pt/Ti 电极电解的离子水水质优于采用钛基 MMO 电极电解的离子水水质。

- [1] 李美超, 马淳安, 张文魁, 等. 电解离子水及其生成器[J]. 化学通报, 2002, 12: 811-812
- [2] 丘翠环. 离子功能水研究[J]. 中国医学物理学杂志, 1999, 16 (3): 175-177
- [3] 张招贤, 张建华, 梁永红, 等. 离子水生成器用涂层钛电极的研究和应用[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11 (2): 112-114
- [4] 三浦俊之. 电解水杀菌效果と其の利用[J]. 食品开发, 1994, (7): 13-15
- [5] 程华月, 张建华, 崔静. 离子水生成器电解槽的研究开发[J]. 材料研究与应用, 2007, 1 (2): 154
- [6] 张玉萍, 鞠鹤. 钛基镀铂工艺研究进展[J]. 钛工业进展, 2002, (2): 7-9
- [7] 张玉萍, 鞠鹤. 铂钛不溶性阳极研制[J]. 表面技术, 2002, 31 (4): 37-39
- [8] 刘杰, 马臣. 离子功能水制备及杀菌功能研究[J]. 佳木斯大学学报 (自然科学版), 2005, 23 (4): 651-654

(上接第 70 页)

- [38] Ibrahim Kante, Thierry Devers, Rachid Harba, et al. Electrical behaviour of fractal nanosized tin dioxide films prepared by electrodeposition for gas sensing applications [J]. Microelectronics Journal, 2005, 36: 639-643
- [39] Chang S T, Leu I C, Hon M H. Electrodeposition of nanocrystalline SnO₂ coatings with two-layer microstructure [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 273: 195-202
- [40] Zong Baoyu, Wu Yihong, Han Guchang, et al. Synthesis of iron oxide nanostructures by annealing electrodeposited Fe-Based films [J]. Chem. Mater, 2005, 17: 1515-1520
- [41] 屠振密, 胡会利, 李宁, 等. 电沉积纳米材料制备方法与机理[J]. 电镀与环保, 2006, 26 (4): 4-8
- [42] Clark D, Wood D, Erb U. Industrial applications of electrodeposited nanocrystals [J]. Nano Structured Materials, 1997, 9: 755-758
- [43] Walter E C, Ng K, Zach M P, et al. Electronic devices from electrodeposited metal nanowires [J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61/62: 555-561
- [44] Cedric Ccheung, Uwe Erb. Advancing microsystem technologies through electroplated nanostructures [A]. AESF SUR/FIN Conference [C]. USA Chicago: 2004 & Interfinish World Congress, 2004. 804-820

《表面技术》杂志

欢迎点击进入:

www.bmjs2007.com