

钛基二氧化铅电极的研究进展

姜妍妍, 郭忠诚, 曹梅, 陈步明

(昆明理工大学, 昆明 650093)

[摘要] 综述了国内外钛基二氧化铅电极的制备方法, 包括电沉积法、热分解法、热浸法、溶胶凝胶法; 分析了添加某些固体颗粒及离子对钛基二氧化铅电极改性的影响。结合相关学者最新的研究成果, 展望了未来钛基二氧化铅电极材料的发展趋势。

[关键词] 钛基二氧化铅电极; 制备方法; 改性

[中图分类号] TG174. 42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0099-04

The Research Progress of Ti-based PbO₂ Electrode

JIANG Yan-yan, GUO Zhong-cheng, CAO Mei, CHEN Bu-ming

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] The preparation methods of Ti-based PbO₂ electrode was described in this paper, including electro-deposition method, thermal decomposition, hot dip, sol-gel method. In addition, some foreign fine particles or ions added to the electrodeposition solution to improve the electrochemical activity and stability of Ti-based PbO₂ electrode were introduced. And upon the relevant research, the developmental tendency of Ti-based PbO₂ electrode was prospected.

[Key words] Ti-based PbO₂ electrode; preparation method; modification

二氧化铅具有类似金属的良好导电性, 在水溶液体系中氧化能力强、析氧电位高、可通过大电流、耐腐蚀性好, 很早就作为不溶性阳极在电解工业中被采用。最初, 二氧化铅电极是没有基体的, 存在很多问题: 机械加工困难, 成品率低; 具有陶瓷制品特有的脆性, 容易损坏; 电极制造时间长, 成本高。早期对二氧化铅电极进行了改进——使用了电极基体。钛由于具有较强的耐腐蚀性, 其热膨胀系数和 PbO₂ 的接近, 这样不易产生因温度变化而引起的电沉积层剥离现象, 所以被广泛地作为 PbO₂ 电极的基体^[1]。国内外的专家学者对此进行了大量的研究, 这项工作正方兴未艾, 不断的深入发展。^[2]

1 钛基二氧化铅电极发展趋势

钛基金属氧化物电极是 20 世纪 60 年代发展起来的一类难溶性阳极材料, 其耐蚀性和电化学性能较好, 而且价格便宜, 因此受到冶金、化工、环保及防腐蚀各

行业有关人士的重视。这种氧化物镀层电极被称为尺寸稳定阳极。经过几十年的发展, 钛基金属氧化物电极的种类不断增多, 性能也越来越好, 主要有钛基二氧化铅涂层电极、钛基二氧化锰涂层电极、钛基钨系涂层电极和钛基铌系涂层电极^[3]。

开始只是以钛为基体, 在其表面用电沉积法沉积导电性和耐腐蚀性都比较好的 β -PbO₂, 但是由于 β -PbO₂ 具有较大的内应力, 导致镀层出现裂缝, β -PbO₂ 与基体的结合力下降, 镀层易脱落。S. R. Ellis 认为^[4]对于存在氧空位的 PbO₂, 甚至还有可能发生溶液中的氧离子穿透 PbO₂ 层的自由扩散。

为了解决上述问题, 在 β -PbO₂ 镀层与基体之间加入铂族金属及其氧化物作为底层。但 β -PbO₂ 镀层变脆的问题没有解决。此外, 加了底层的二氧化铅电极也因底层具有催化活性, 一旦电极表面破损, 露出来的底层会发生电解反应, 底层特性失效; 并且该电极的成本也高^[4]。

陈振方等人^[5]研制了 Ti/PbO₂/MnO₂ 阳极。此

[收稿日期] 2010-05-13; **[修回日期]** 2010-06-02

[作者简介] 姜妍妍(1985—), 女, 山东人, 硕士生, 主攻有色金属冶金。

[通讯作者] 郭忠诚(1965—), 男, 教授, 主要研究方向为有色金属深加工、冶金新材料、表面工程等。

种电极在对纯钛板进行前处理后,依次进行阳极电沉积 PbO_2 及 MnO_2 。此阳极成本低、电阻小、活性高、能提高阴极产品纯度,且寿命长等。

蔡天晓^[6]等人对 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的改性及其性能作了研究。在钛片上涂刷中间层,然后复合电沉积 $\beta\text{-PbO}_2\text{-TiO}_2$ (纳米级)。此电极能大大降低 $\beta\text{-PbO}_2$ 镀层的脆性和畸变,在温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫酸介质中使用,不与基材脱落,而是自然损耗。

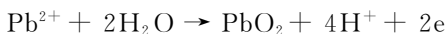
为了提高二氧化铅电极的稳定性、导电性和耐腐蚀性,研究人员开发了由钛基体、底层、中间层和表面层构成的新型二氧化铅电极^[6-8]。底层可以镀银、铅银合金,或涂敷氧化钡、锡铈氧化物等;中间层为不存在畸变的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 镀层;表面层为 $\beta\text{-PbO}_2$ 。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 层起缓冲融合的过渡作用,防止 $\beta\text{-PbO}_2$ 层的剥落。新型二氧化铅电极的优越性有^[1]:能在高电流密度下使用;可提高电流效率;具有良好的耐腐蚀性和长寿命。

梁镇海^[9]得出了:具有二元、三元中间层的钛基二氧化铅电极的性能优良; $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ 等多元氧化物形成的固溶体中间层能使电极的寿命明显增加,催化活性优良;具有不同复合氧化物多元中间层的钛基二氧化铅电极,是酸性溶液中较理想的高析氧电位的耐酸阳极材料,比单纯的用 Pb 作阳极节约电能。

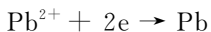
2 钛基 PbO_2 电极的制备方法

1) 电沉积法是制备钛基 PbO_2 电极的主要方法。中子散射和 XRD 研究显示^[10],电化学方式制备的 PbO_2 由于比用化学方法得到的 PbO_2 具有更加均衡的质子分布结构(意味着更好的导电性),因此目前 PbO_2 电极的制备一般采用电化学方法直接在基体或中间层上电沉积得到。电沉积 PbO_2 时阴极和阳极反应见下。

阳极反应:



阴极反应:



要使 PbO_2 在阳极上沉积,其电位值必须高于电沉积过程中 PbO_2 与 Pb^{2+} 间的平衡电位。

在制备钛基 PbO_2 电极时,沉积 PbO_2 时先通过大电流密度,后通过小电流密度,即先得到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 层,再得到 $\beta\text{-PbO}_2$ 层,电极不但表面致密光滑,而且腐蚀速度很小。

电化学沉积是一种方便和简单的获得合金和复合

材料镀层的表面强化工艺,它能使金属或合金与无机、有机或金属颗粒共同沉积,形成复合材料镀层,所获得的合金或复合镀层具有某些特殊功能,如耐磨、自润滑、耐高温、耐腐蚀、有电接触功能和光电转换性能等^[11]。这种对材料表面进行改性和强化处理,既可使它具有新的性能和功能,又可降低成本,扩大材料的使用范围,延长使用寿命。

2) 涂覆法(又称热沉积法、热分解法)。先对钛基体进行预处理,除掉油污和氧化物,再在其表面平整地涂抹金属化合物涂层,将其烘干后在高温下进行烧结,最后涂刷、烘干及烧结,重复多次,直到涂层符合要求为止^[12]。王留成^[13]等人将前驱体溶液均匀涂在钛网上,先放在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 10 min ,然后放入 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中, 10 min 后将其取出,重复 10 次,第 10 次延长至 1 h ,即可制备出中间层。通过研究发现,此法制备出的镀层均匀平整,表层和基体的结合力也有所提高。

3) 热浸法。热浸法和涂覆法的原理大体一致,先对基体进行预热,浸泡在涂层溶液中一定时间,再将其置于高温下进行热分解,重复多次,最后一次烧结数小时。李善平等人^[14]在制备电极底层时,将基体浸在涂层中,取出后在温度为 $100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的红外灯下烘 15 min ;然后放在马弗炉中程序升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$,并恒温 10 min ,将上述步骤反复进行多次且最后一次恒温 30 min 。研究表明,镀层致密,比表面积较小。

4) 溶胶凝胶法。此种方法首先利用金属醇盐的水解和聚合反应制备金属氧化物或金属氢氧化物的溶胶,再用溶剂、催化剂、配合剂等将溶胶浓缩成透明凝胶,最后经干燥、热处理等过程得到纳米微粒^[15]。此法得到的涂层均匀,涂层中微粒的粒径小,而且具有较大的比表面积。余润洲等人^[16]采用溶胶-凝胶法,在不锈钢基体上制备铝硅酸盐陶瓷涂层。通过分析涂层微观结构发现,涂层材料与基体结合力强,涂层显微结构致密、均匀,有良好的抗氧化和抗热震性能;而且硅酸盐陶瓷涂层具有很好的高温抗氧化性能。王静等人^[17]采用溶胶-凝胶法制备稀土 Gd 掺杂钛基 SnO_2 电极,研究表明:所得到的为纳米涂层电极,其表面涂层中含有较多的 SnO_2 , Gd_2O_3 等催化活性物质,降解苯酚的效果较好。

3 钛基 PbO_2 电极的改性

有人对表面掺杂进行了研究,发现在镀液中掺杂某些外来颗粒或离子,会降低铅电极的阳极析氧电位,进一步改善电催化性和稳定性。掺杂添加剂后, PbO_2

沉积层的结晶更加致密,且催化活性也有所提高。

3.1 掺杂惰性颗粒的影响

Casellato 等人^[18]在酸碱两种镀液中加入 Al_2O_3 , TiO_2 惰性颗粒进行复合电沉积二氧化铅。通过 XRD 表征,惰性 Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒不影响 PbO_2 的择优取向生长;通过 SEM 和 EDX 发现,颗粒外和内的表面形貌大不相同,前者较粗糙,后者光滑致密。

3.2 掺杂活性颗粒的影响

1) 掺杂 RuO_2 颗粒。Musiani 等人^[19]以 Au 作基体复合电沉积 PbO_2 - RuO_2 , RuO_2 显著提高了 PbO_2 电极的电催化活性。镀层越厚,析氧电流密度小,催化活性好。

Bertoncello 等人^[20]进一步以 Ti 作基体,用不同的镀液进行实验研究其析氧活性,并与 PbO_2 - RuO_x 作对比,然后比较不同的镀液制备出的 PbO_2 - RuO_2 复合镀层的使用寿命,结果发现,在硝酸+醋酸的镀液体系中获得复合镀层活性最好。

Huet 等人^[21]对制备出的几种阳极材料(PbO_2 , PbO_2 - RuO_2 , PbO_2 - Co_3O_4 和 PbO_2 - CoO_x),将这 4 种材料依次编为:A,B,C,D)进行析氧催化活性实验发现,催化活性由大到小的顺序为:B=C>D>A。

2) 掺杂其他活性颗粒的影响。在二氧化铅中,稀土的掺杂能够使晶粒细化,提高镀层的结合力和耐蚀性,同时可以降低镀层内应力^[22-23]。

Casellato 等人^[24]掺杂 PbO_2 颗粒复合电沉积二氧化铅制得多孔的 PbO_2 电极,得到的电极的多孔性和粗糙度使表面的不规则性更加扩大。

苗志广等人^[25]制备出 PbO_2 -WC-ZrO₂ 复合电极,此电极含有惰性 ZrO_2 颗粒和具有活性的 WC 颗粒;既能提高电极的电催化活性,又可使镀液的内应力降低,大大提高了电极的寿命。

3.3 掺杂离子的影响

1) F^- 的影响。乔庆东等人^[26]选用 NaF, NaCl, FeCl_3 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 这 4 种添加剂进行比较,结果表明其中 NaF 最好。NaF 能够使 PbO_2 在电极表面的沉积速度降低,细化镀层晶粒,提高镀层的致密性,使镀层应力降低。

Fukuda 等人^[27-28]证实了 F^- 能取代吸附的氧。 F^- 对 PbO_2 在钛基上的沉积具有促进作用,因为电沉积时的电势负移^[29]。在这种情况下,在析氧反应中,虽然产生的氧化物催化活性较低,但镀层与基体的结合力明显增强。

2) Bi^{3+} 的影响。Popovie 等人^[30]制备出掺 Bi- PbO_2 电极,建立数学模型对其析氧反应进行研究,发现 Bi- PbO_2 复合电极的氧化性比单纯的 PbO_2 电极的

氧化性好^[31]。

Jianren 等人^[29]采用钛作基体发现 Bi- PbO_2 镀层不易得到,这是因为钛在强酸下会溶解,一般在 pH 值 4.2~4.5 之间沉积最好;而 Bi^{3+} 在 $\text{pH}>4.2$ 时会发生水解。其后采用双镀层,先镀一层掺 F- PbO_2 ,此中间层结合力好,再镀掺 Bi- PbO_2 。

Yeo 和 Johnson^[32]指出,掺 Bi- PbO_2 电极比纯 PbO_2 电极的析氧反应活性高。采用电流法测得 Bi- PbO_2 电极的异相速率常数比未掺杂的电极要大很多,Bi 还能增强二氧化铅膜的稳定性。

3) 其他离子的影响。刘丽丽^[33]等人制备出分别掺杂 Fe^{3+} , Co^{2+} 钛基 PbO_2 电极,研究表明此两种电极具有较好的电催化性能,特别是明显地使槽电压降低,还可以节省大量能耗,降低处理成本,而且对苯酚降解能力较好,有着重要的实际应用价值。

4 结语

二氧化铅的研究趋势由原来的单一的直流电沉积向脉冲(或多脉冲)及超声波电镀的方向发展,由电沉积三维生长的平整光滑镀层向二维生长的多孔、高粗糙度及高活性的镀层方向研究,特别是利用纳米技术对二氧化铅电极进行改性^[34-36],可使其有效表面积增加,电催化活性提高。纳米技术的运用对制备更加高效耐用的 PbO_2 电极将起到有力的推动作用。但掺杂离子或粒子电沉积得到的 PbO_2 复合镀层是否具有长期不变的催化活性和稳定性,能否在电冶金、氯碱工业等行业中应用还有待于进一步的研究。开发性能更好,成本更低的钛基 PbO_2 复合电极成为研究热点。主要研究方向有:改进涂液,使其粒径达到纳米级,使涂层更均匀密致,提高电极的活性与稳定性;使用纳米材料改善电极性能,提高电极的催化活性。

[参 考 文 献]

- [1] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [2] 易惠民. DSA 阳极及其应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 1999(4):31-35.
- [3] 汪文兵,龙晋明,郭忠诚. 钛基金属氧化物涂层电极的研究进展[J]. 电镀与涂饰,2006,25(7):46-48.
- [4] Ellis S R. The Lead Dioxide Electrode[J]. Appl Electrochem, 1986,2(16):159-167.
- [5] 陈振方,蒋汉瀛. 有色金属电积新型阳极及其行为的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1989,20(3):16-19.
- [6] 蔡天晓,鞠鹤,武宏让. β - PbO_2 电极的改性制备及性能[J]. 表面技术,2002,31(5):22-23.

- [7] Ueda M, Watanabe A, Kamey Ama T. Performance Characteristics of a New Type of Lead Dioxide-coated Titanium Anode[J]. J Appl Electrochem, 1995, 25: 817—822.
- [8] Peterson I, Ahlber E, Berghult B. Parameters Influencing the Ratio between Electrochemically Formed and β -PbO₂ [J]. Power Sources, 1998, 76: 98—105.
- [9] 梁镇海. 固溶体中间层钛基氧化物阳极研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
- [10] Boher P, Garnier P. Mise en Evidence et Localisation Des Protons Dans Les Bioxydes De Plomb PbO₂ α et β Chimiques et Electrochimiques[J]. J Solid State Chem, 1984(52): 146.
- [11] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.
- [12] 黄运涛, 彭乔. 钛基金属氧化物阳极的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(1): 10—12.
- [13] 王留成, 李晓乐. 掺杂 PbO₂/Ti 阳极在硫酸铬电氧化过程的电极行为[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(2): 172—175.
- [14] 李善评, 胡振. 新型钛基 PbO₂ 电极的制备及电催化性能研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2007, 37(3): 109—115.
- [15] 卢晓静, 李建玲, 林才顺. 溶胶-凝胶法制备电极材料 Li₄Ti₅O₁₂ 的研究进展[J]. 湿法冶金, 2007, 26(3): 128—131.
- [16] 余润洲, 曾爱香. 溶胶-凝胶法制备金属基铝硅酸盐陶瓷涂层[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(2): 70—72.
- [17] 王静, 冯玉杰. 溶胶-凝胶法制备稀土 Gd 掺杂 SnO₂ 电催化电极的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(7): 19—24.
- [18] Casellato U, Cattarin S, Guerriero P, et al. Anodic Synthesis of Oxide-matrix Composites, Composition, Morphology, and Structure of PbO₂-matrix Composites[J]. Chemistry of Materials, 1997(9): 960—966.
- [19] Musiani M, Furlanetto F, Beridncello R. Electrodeposited PbO₂ + RuO₂: a Composite Anode for Oxygen Evolution from Sulphuric Acid Solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 465(2): 160—167.
- [20] Bertoncello R, Cattarin S, Frateur I, et al. Preparation of Anodes for Oxygen Evolution by Electrodeposition of Composite Oxides of Pb and Ru on Ti[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 492(2): 145—149.
- [21] Huet F, Musiani M, Nogueira R P. Electrochemical Noise Analysis of O₂ Evolution on PbO₂ and PbO₂-matrix Composites Containing Co or Ru Oxides[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(27): 3981—3989.
- [22] 曹建春, 郭忠诚, 潘君益, 等. 新型不锈钢基 PbO₂/PbO₂-CeO₂ 复合电极材料的研制[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004, 29(5): 38—41.
- [23] Kong Jiang-tao, Shi Shao-yuan, Kong Ling-cai, et al. Preparation and Characterization of PbO₂ Electrodes Doped with Different Rare Earth Oxides[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2048—2054.
- [24] Casellato U, Cattarin S, Musiani M. Preparation of Porous PbO₂ Electrodes by Electrochemical Deposition of Composites[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(27): 3991—3998.
- [25] 苗治广, 郭忠诚. 新型不锈钢基 PbO₂-WC-ZrO₂ 复合电极材料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 15—17.
- [26] 乔庆东, 李琪. 钛基二氧化铅电极的制备及其应用[J]. 应用化学, 2000, 17(5): 555—557.
- [27] Fukuda K, Iwakura C H, Tamura H. Anodic Processes on a Titanium-supported Ruthenium Dioxide Electrode at High Potentials in a Mixture of Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate[J]. Electrochimica Acta, 1978, 23(7): 613—618.
- [28] Fukuda K, Iwakura C H, Tamura H. Effect of the Addition of NH₄F on Anodic Behaviors of DSA-type Electrodes in H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ Solutions[J]. Electrochimica Acta, 1978, 24(4): 367—371.
- [29] Feng Jian-ren, Johnson D C. Titanium Substrates for Pure and Doped Lead Dioxide Films[J]. Journal of Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3328—3337.
- [30] Popovic N D, Cox J A, Johnson D C. A Mathematical Model for Anodic Oxygen-transfer Reactions at Bi(V)-doped PbO₂-film Electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 456(1/2): 203—209.
- [31] 申哲民, 雷阳明, 贾金平, 等. PbO₂ 电极氧化有机废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(1): 105—108.
- [32] Yeo I H, Johnson D C. Effect of Groups IIIA and V A Metal Oxides in Electrodeposited β -PbO₂ Dioxide Electrodes in Acidic Media[J]. Journal of Electrochemical Society, 1987, 134(8): 1973—1977.
- [33] 刘丽丽, 温青. 掺杂钛基二氧化铅电极的制备及催化性能的研究[J]. 应用科技, 2006, 33(3): 53—55.
- [34] 顾静, 张文, 唐辉, 等. 纳米 Ag₂O₂-PbO₂ 化学修饰电极对大肠杆菌细胞膜壁和 DNA 损伤的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(12): 2214—2217.
- [35] Gu Jing, Zhang Wen, Tang Hui, et al. Preparation of the Ag₂O₂-PbO₂ Modified Electrode and Its Application Towards Escherichia Coil Fast Counting in Water[J]. Chinese Chemical Letters, 2005, 16(5): 635—638.
- [36] 万芳利, 张文, 顾静, 等. 掺锰纳米 PbO₂ 修饰电极光谱电化学用于四氢生物喋呤等物质的检测研究[J]. 化学传感器, 2003, 23(4): 15—21.