

钛基二氧化铅电极的制备及其应用

乔庆东* 李 琪 于大勇 梁红玉

(抚顺石油学院应用化学系 抚顺 113001)

关键词 钛基二氧化铅电极,制备,电氧化反应,甲基吡啶

中图分类号: O646

Ti 基体 PbO_2 是一种新型的不溶性金属氧化物阳极材料,由于它具有较好的导电性,且对强酸 (H_2SO_4 或 HNO_3) 有较高的稳定性,其性能优于石墨及合金电极^[1],目前已广泛应用于电化学氧化法合成中^[2~5]. 但金属氧化物电极的制备工艺对电极的导电性及寿命有很大的影响,如 PbO_2 电沉积在 Pt-Ta 石墨、陶瓷上时,由于镀层存在空隙,镀层不均,附着力低,使其在电解氧化过程中变得十分不稳定^[6,7]. 本文针对 Ti 基 PbO_2 电极导电性和稳定性不高的问题,研究了制备 Ti 基 PbO_2 电极的方法. 在电解氧化合成 4 吡啶甲酸的实验中,该电极表现出优良的导电性能和稳定的使用寿命.

将 $8.3\text{ cm} \times 3.2\text{ cm} \times 0.10\text{ cm}$ 的 Ti 片机械抛光,用 20% H_2SO_4 在 60°C 下浸泡 15 min 除去氧化层,在丙酮中用超声波清洗脱油污,用 15% 草酸溶液于 80°C 下浸泡 3 h,使之成为有均匀麻面的 Ti 基体. 然后将一定量的 SnCl_4 、 Sb_2O_3 用盐酸溶解,与丁醇配成混合溶液,用毛刷将其均匀地涂在 Ti 片上,放在马弗炉中于 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 干燥 15 min,再用毛刷涂上述混合溶液并再次干燥 15 min. 反复 3~5 次后,在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h. 配制镀液 700 mL,其中含 105 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 35 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.28 g NaF. 在 3.00 和 1.50 A 的电流下分别进行阳极沉积 0.4 和 3.6 h. 电镀过程中,加入 PbCO_3 以保持镀液 $\text{pH} = 1\sim 2$. 镀完后,用蒸馏水冲洗,晾干,称重,备用. 在 H 型电解槽中,分别加入阳极液 170 mL (25% H_2SO_4 和 7% 4-甲基吡啶) 和阴极液 170 mL (25% H_2SO_4). 以 Cu 为阴极, Ti 基 PbO_2 为阳极,在 1.86 A 下电解 10 h. 反应完成后,对 4 吡啶甲酸进行提纯和精制,用 20% NaOH 中和至 $\text{pH} = 3.6$,即有大量产品析出. 经过滤,洗涤,烘干,测定产品纯度和反应的转化率及电流效率.

所用仪器有 SQ-10 型计量电源 (浙江三强科技工业公司), HDV-7C 型恒电位仪 (福建三明无线电二厂), 3086 型 X-Y 记录仪 (四川仪表厂), PHS-3D 型酸度计 (成都仪器厂), CSF-1B 型超声波清洗仪, H 型阳离子交换膜电解槽 (自制).

结果与讨论

Ti 基体上的半导体中间层可以避免电沉积 PbO_2 时生成不导电的 TiO_2 , 提高基体与 PbO_2 的结合力和导电性,以提高电极的使用寿命和机械强度. 半导体涂层可由 Sn 盐和 Sb 盐的丁醇溶液经过烘焙热解,生成 SnO_3 、 Sb_2O_3 、 Ti_2O 、 Ti_3Sb 等化合物. 这些化合物导电性较好,同时 Sb 还与 Ti 形成合金,可增加 Ti 与中间层的结合力. 另外 SnO_2 与 U-PbO_2 均是金红石型的 n 型半导体,晶格常数相近,容易形成固溶体^[8]. 涂层中 Sb 含量是决定半导体中间层的结

构和导电性的一个重要参数. 由实验结果可知,当 Sb_2O_3 质量分数在 15% ~ 25% 时, PbO_2 镀层导电率较高,镀层外观均匀致密.

电沉积 PbO_2 时,选用溶液的基本组成为 $\text{Pb}(\text{O}_3)_2$ (150 g/L)和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (50 g/L). 本文选用 4种添加剂进行比较,即 NaF NaCl FeCl_3 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (均为 0.40 g/L),温度为 80℃. 结果表明 NaF 是最好的添加剂, NaF 主要是降低 PbO_2 在电极表面的沉积速度,使镀层晶粒细小,提高镀层的致密性,降低镀层应力^[8]. 而 Cl^- 由于容易析出,使镀层出现多孔和裂开现象. 同时在电镀的过程中酸度不断增加,如果不控制 pH值,镀层会变脆. 所以本实验采用加入 PbCO_3 对酸度进行控制,保持 pH在 1~ 2,同时又能及时补充消耗的 Pb^{2+} .

电镀 PbO_2 时电流密度会影响沉积 PbO_2 的晶型, PbO_2 有 T U V 3种晶型. T型结合力强, U型导电性好. 所以应该控制电流密度,使先沉积的 PbO_2 为 T型,后沉积的 PbO_2 为 U型. 在电沉积 PbO_2 时,大电流密度所获 PbO_2 多为 T型,小电流密度所获 PbO_2 多为 U型. 由 25% H_2SO_4 溶液中电解氧化 4甲基吡啶时测定的腐蚀实验结果可知,先用大电流密度 (0.05 A/cm²)后用小电流密度 (0.025 A/cm²)沉积的 PbO_2 ,不但表面致密光滑,而且腐蚀速度最小 (11.7 $\mu\text{g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$). 这主要是由于大电流可以获得与 Ti有较好结合力的 T型 PbO_2 . 所以电沉积 PbO_2 时应控制不同的电流密度,生成不同晶型的 PbO_2 ,以达到最佳性能.

图 1是电解氧化前后 PbO_2 电极的 XRD图谱. 从中可见,所制备的 PbO_2 以 U晶型为主,有少量 T晶型. 经过 44 h的电解实验,晶型没有发生较大的变化,只是结晶度略有下降.

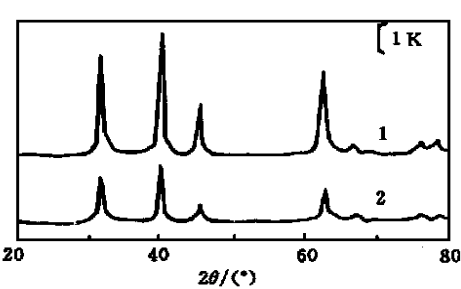


Fig. 1 XRD patterns of PbO_2 electrode before(1) and after(2) electro-oxidation

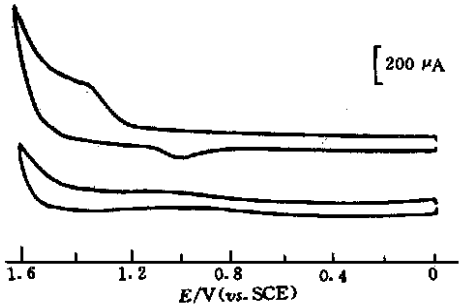


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 4-methylpyridine oxidation on PbO_2 electrode(V vs. SCE)

以 H_2SO_4 中电解氧化 4甲基吡啶为例,以 Ti基 PbO_2 电极为工作电极,考察了工作电极的性能. 图 2是其循环伏安曲线. 即 4甲基吡啶要在大于 1.50 V 时才被氧化,所以应控制工作电极电位大于 1.50 V(vs. SCE).

通过测定 Ti基 PbO_2 的极化曲线(图略)可知,以相同电流密度 (0.03 A/cm²)沉积的 PbO_2 导电性比以两种电流密度 (0.05和 0.025 A/cm²)沉积的 PbO_2 导电性略差. 所以实验是以后一种 Ti/ PbO_2 为工作电极,进行电合成 4吡啶甲酸. 经过 44 h的电解氧化反应,电极腐蚀速率为 11.7 $\mu\text{g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$,电极的性能基本保持稳定. 表 1是采用该电极合成 4吡啶甲酸

Tab 1 Electrosynthesis of 4-picolinic acid on Ti/ PbO_2 electrode

Electrolysis time/h	Conversion %	Current efficiency %	Electrolysis time/h	Conversion %	Current efficiency %
4.0	41.0	67.5	5.5	58.4	60.6
4.5	48.1	66.0	6.0	64.6	58.5
5.0	52.5	63.5			

时的实验结果,经过 44 h 的电解实验,电极仍保持致密,未出现裂缝,说明该电极对电解氧化 4 甲基吡啶有较好的反应活性和稳定性. 而采用 0.03 A/cm^2 电流沉积制备的两种 PbO_2 电极 (SnCl_4 质量分数分别为 1.44% 和 0.77%),在相同条件下,寿命分别为 15 和 7.5 h,电解 4 h 时的电流效率分别为 83.7% 和 48.4%. 综合考虑,采用两种电流密度 (0.05 和 0.025 A/cm^2) 沉积的 PbO_2 电极性能为佳. 这表明本实验制备的 Ti 基 PbO_2 电极在电合成 4 吡啶甲酸中是较成功的.

参 考 文 献

- 1 许学敏 (XU Xue-Min), 张秋香 (ZHANG Qiu-Xiang), 丁平 (DING Ping). 化学世界 (Huaxue Shijie), 1998, **1**: 26
- 2 Couper A M, Pletcher D, Walsh F C. *Chem Rev*, 1990, **90**: 837
- 3 陈振方 (CHEN Zhen-Fang), 舒余德 (SU Yu-De), 蒋汉瀛 (JIANG Han-Ying), *et al.* 材料保护 (Cailiao Baohu), 1989, **3**: 16
- 4 梁振海 (LIANG Zhen-Hai), 王森 (WANG Shen), 孙颜平 (SUN Yan-Ping), *et al.* 电 化 学 (Dian Huaxue), 1995, **1**(4): 456
- 5 邵志刚 (SHAO Zhi-Gang), 衣宝廉 (YI Bao-Lian), 张新革 (ZHANG Xin-Ge), *et al.* 电 化 学 (Dian Huaxue), 1997, **3**(3): 319
- 6 黄永昌 (HUANG Yong-Chang). 无机盐工业 (Wujiyan Gongye), 1980, **2**: 14
- 7 杨建朝 (YANG Jian-Chao), 潘会波 (PAN Hui-Bo), 陈凤云 (CHEN Feng-Yun), *et al.* 稀有金属材料与工程 (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng), 1994, **23**(1): 50
- 8 Gilroy D, Stevens R. *J Appl Electrochem*, 1980, (10): 511

Preparation and Application of Ti-Supported Lead Dioxide Electrode

QIAO Qing-Dong^{*}, LI Qi, YU Da-Yong, LIANG Hong-Yu

(Department of Applied Chemistry, Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001)

Abstract The Ti-supported lead dioxide electrode (Ti/PdO₂) consisted of a Sb₂O₃/SnO₂ semiconductive interlayer and electrodeposited PbO₂ films was prepared. The optimum ratio of Sb₂O₃ to SnO₂ was 15% ~ 25%. Addition of NaF (0.40 g/L) in electroplating solution could decrease the rate of PbO₂ deposition, which resulted in the formation of small crystal particles and compact PbO₂ films. XRD study showed the U-form crystal of electrode. The electrode was tested in synthesis of 4-picoline acid by electro-oxidation of 4-picoline, showing good electroconductivity and stable life.

Keywords titanium based lead dioxide electrode, preparation, electro-oxidation reacted, picoline