

电化学合成重铬酸钾阳极的制备和电催化性能

李成未¹, 常香玲², 李琛³

(1. 河南教育学院 化学与环境学院, 郑州 450046;

2. 濮阳职业技术学院 能源与化学工程学院, 河南 濮阳 457000;

3. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院, 郑州 450001)

摘要:针对电化学合成重铬酸钾绿色新技术,采用涂层自组装方法制备了钛基铱氧化物中间层钽铱氧化物复合电极(Ti/IrO₂/RuO₂-IrO₂-TiO₂)。利用扫描电镜、X射线衍射分析了电极的微观结构和表面形貌,并采用循环伏安法研究了电极的电催化性能。结果表明,电极表面RuO₂-IrO₂-TiO₂柱状结晶规则均匀,并有明显空隙。电极在阳极液中析氧过电位较低,并具有稳定的较高的电催化活性。

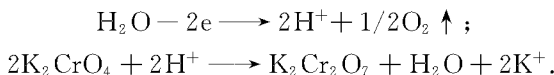
关键词:钛基复合电极;铬酸钾;重铬酸钾;电催化

中图分类号:O646.5

文献标志码:A

重铬酸钾传统的生产方法有苛性钾碳化法、碳酸钾碳化法、霞石焙烧法、碳酸钾硫酸法、复分解法等,这些方法都存在原料消耗高、能耗大、三废污染严重后果等缺点。中国科学院过程工程研究所发明了铬酸钾碳化法生产重铬酸钾,该方法工艺也较复杂^[1-2],被称为绿色合成技术的电化学合成法日益受到人们的重视^[3-6],它以“原子经济”为基本原则,从源头上消除污染。

电化学合成技术的核心是电解反应器中的电极,是实现电化学反应的关键。重铬酸钾的电化学合成技术中,阳极既是反应的催化剂,又是反应进行的场所,阳极的优劣对反应的转化率和选择性等有很大的影响,因此,制备的阳极考察其导电性、稳定性、电催化性能有重要的实用价值^[7-8]。铬酸钾为原料电化学合成重铬酸钾是以水作媒介的“槽内式”间接电催化过程^[5],在阳极发生的主要是水分解析氧反应,电极反应式如下:



因此选用具有高催化活性、尺寸稳定性、耐腐蚀、长寿命等特点的钛基金属氧化物活性涂层的阳极,成为其催化领域广泛应用和研究的主流^[9,10]。据此阳极反应特点,本文采用涂层自组装方法制备钛基铱氧化物中间层钽铱氧化物复合涂层(Ti/IrO₂/RuO₂-IrO₂-TiO₂)电极,通过动态循环伏安法研究该阳极在阳极液内的电催化性能,为探讨过程机理、优化工艺条件奠定基础。

1 实验

1.1 试剂与主要仪器

铬酸钾、三氯化钛、β型三氯化钽和四氯化钛,均为分析纯。实验用水为去离子二次蒸馏水,电导率 $\leq 0.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。ZAHNER IM6 电化学工作站(德国 ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG)。PANalytical X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰)。JSC-35CF 型扫描电镜(日本 JEOL 公司)。

1.2 钛基体处理

钛基体分别在乙醇、去离子水中超声 5~10 min,然后在 65%的硝酸溶液中浸泡 10 s,取出、洗净;再置

收稿日期:2017-03-01;修回日期:2017-05-01.

基金项目:河南省科技攻关重点项目(122102310330)

作者简介(通信作者):李成未(1966-),男,河南兰考人,河南教育学院教授,博士,主要从事绿色化学与清洁生产研究,
E-mail:lcwli@126.com.

入 10% 的草酸溶液中,煮沸约 3 h,使基体表面呈现刻蚀均匀的灰色麻面,最后用去离子水冲洗干净,放入 95% 的酒精溶液中备用^[11].

1.3 钛基复合电极中间层的制备

电极中间层 IrO_2 制备液为一定浓度的 $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的盐酸溶液,加入一定量乙醇增加中间层 IrO_2 的分散性,铱的用量为 $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. 按文献^[12]所述的热分解工艺制备,马弗炉中焙烧温度为 $480 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 钛基复合电极表面活性层的制备

将制备好中间层 IrO_2 的电极涂覆活性层,涂液由含一定量乙醇的 $\beta\text{-RuCl}_3, \text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{TiCl}_3$ 的盐酸溶液组成,涂液中钌、铱、钛摩尔比为 2:1:4.8. 首次涂覆后,远红外干燥 0.5 h,控制合适温度充分氧化,冷却后再进行下一次涂覆,涂覆条件相同,第三次在氧化温度较高的情况下进行约 1 h,冷至室温后电极表面规整均匀,即可待用.

1.5 形貌与结构表征

分别采用扫描电镜(加速电压 20 kV)和 X 射线衍射仪(电流 30 mA,工作电压 40 kV, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406$, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$)对钛基钌铱钛氧化物复合电极 ($\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$) 进行结构和形貌表征.

1.6 钛基复合电极的电催化性能及稳定性测试

性能测试采用电化学工作站. 在自制圆筒状玻璃电解池中,工作电极为钛基复合电极、辅助电极为铂片、饱和(KCl)甘汞电极为参比电极(SCE, 标准电极电位为 0.241 2 V)构成三电极体系,电极电位均相对于饱和甘汞电极. 工作溶液为不同浓度的铬酸钠溶液,由超级恒温器控温,测试前,向电解池重复进行通氮气并抽真空,以除去电解液中溶解氧,测试过程中氮气保护. 采用电化学工作站进行循环伏安测试和数据采集.

2 结果与讨论

2.1 电极的结构和表面形貌

图 1 是钛基复合电极 $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$ 的 XRD 图谱,经 PANalytical X' Pert MPD Pro 型(荷兰)X 射线衍射仪测试结果与其数据库标准图谱进行比对,结果显示:图中 2θ 为 $28.5^\circ, 30.4^\circ, 34.3^\circ, 35.6^\circ, 44.7^\circ, 70.3^\circ$ 处出现了 RuO_2 衍射峰, 2θ 为 $28.1^\circ, 34.8^\circ, 40.1^\circ, 53.9^\circ$ 处出现了 IrO_2 衍射峰, 2θ 为 $27.4^\circ, 40.0^\circ, 44.2^\circ, 54.1^\circ, 62.7^\circ, 82.3^\circ$ 处出现了金红石 TiO_2 衍射峰, 2θ 为 $14.3^\circ, 37.9^\circ, 43.7^\circ$ 处出现了无名 TiO_2 衍射峰,表明电极表面活性组分为 $\text{Ru}/\text{Ir}/\text{Ti}$ 氧化物. 图 2 是钛基复合电极表面 SEM 图. 从图 2 中可以看出经多次涂覆氧化后的电极表面生成了较为规则均匀的 $\text{RuO}_2, \text{IrO}_2$ 和 TiO_2 结晶,均匀附着在中间层 IrO_2 表面,呈柱状晶粒的复合活性涂层有明显空隙,有效扩大了活性涂层的催化表面积,有助于降低过电位.

2.2 阳极液中钛基复合电极的析氧电位

铬酸钾电化学合成重铬酸钾过程是在阳极区由阳极发生的水分解析氧反应而使铬酸钾酸化实现的^[5],因此,阳极具有较低的析氧过电位是电极制备的目标. 图 3 为 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 、扫描速率为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,钛基复合电极在铬酸钾浓度为 $2.3706 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阳极液中的循环伏安曲线. 图 3 示出,阳极液在该钛基复合电极上析氧峰电位为 0.516 V ,对于析氧反应来说具有较低的析氧过电位. 该复合电极是一种较佳的阳极材料.

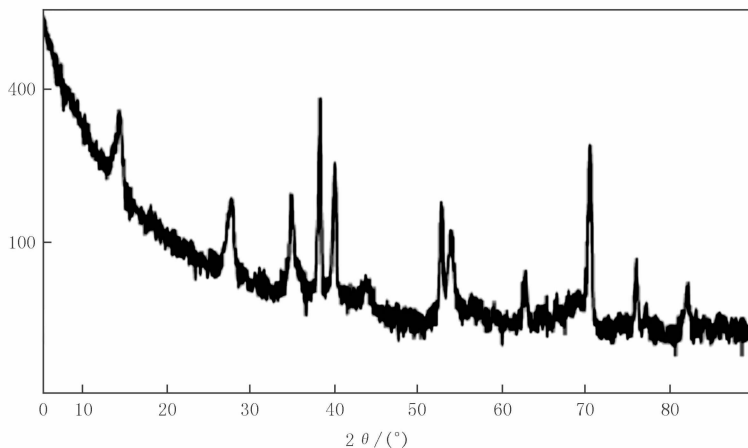
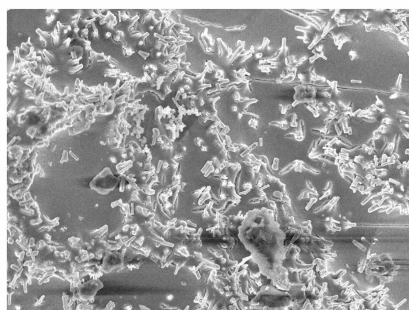
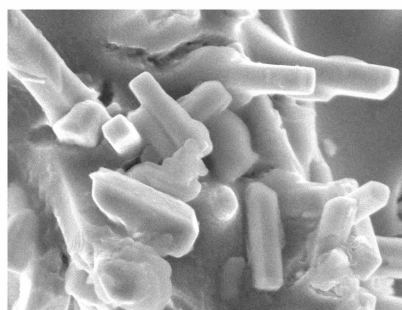


图1 钛基复合电极的XRD图谱



(a)放大5000倍

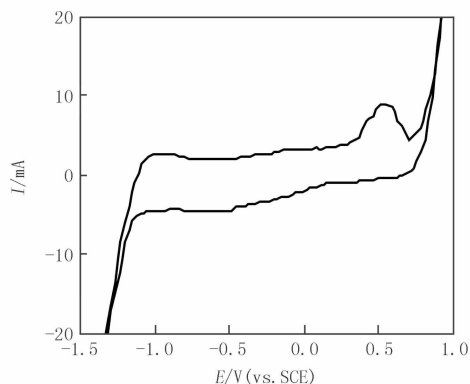
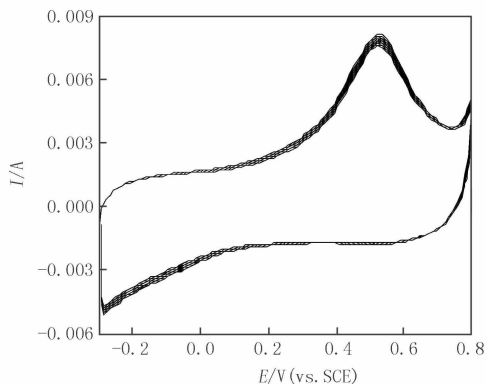


(b)放大50 000倍

图2 钛基复合电极表面的SEM图

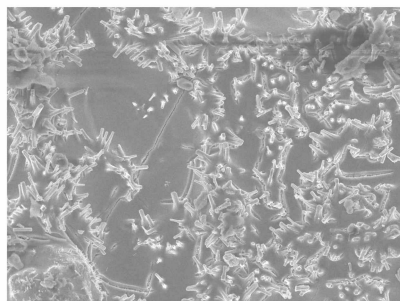
2.3 阳极液中钛基复合电极的电催化稳定性

由于该电极在铬酸钾溶液中具有较低的析氧过电位,有利于铬酸钾电化学合成重铬酸钾阳极析氧反应的进行,因此进一步研究其电化学稳定性具有重要的实用意义.该电极在 $2.3706 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬酸钾溶液中,控制温度 85°C ,采用电化学工作站进行循环伏安测试,电极电势控制在 $-0.300 \sim 0.800 \text{ V}$ 范围内,扫描速度 $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描 800 个循环,循环伏安曲线如图 4.由此看出,该电极在溶液中 800 个循环的氧化峰位置和峰电流稳定,说明该钛基复合电极在铬酸钾阳极液中具有稳定的电催化性能^[13-15].

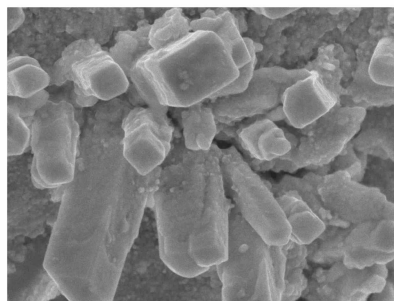
图3 钛基复合电极在 $2.3706 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬酸钾阳极液中的循环伏安曲线 (85°C , 扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)图4 钛基复合电极在 $2.3706 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬酸钾阳极液中800个循环的循环伏安曲线 (温度 85°C , 扫描速率 $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.4 电极活性测试

将制备的钛基复合电极用于重铬酸钾的电催化合成实验,对该电极进行 60 次实验的平均电流效率均能维持在 94.6% 左右.60 次实验后电极的 SEM 图见图 5,由图可以看出表面形貌和新电极相比,几乎没有变化.表明该复合电极在铬酸钾电化学合成重铬酸钾反应中具有较高的电催化活性和稳定性,与 800 个循环的循环伏安扫描结果一致.



(a)放大5000倍



(b)放大50 000倍

图5 60次后钛基复合电极表面的SEM图

3 结 论

根据铬酸钾为原料电化学合成重铬酸钾的原理,阳极发生的水分解析氧反应,据此采用涂层自组装方法成功制备了钛基铱氧化物中间层钌铱钛氧化物复合涂层电极($\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{TiO}_2$),表征了电极表面结构和组成,研究了该电极的电催化性能.结果表明,电极表面具有规则均匀的 RuO_2 , IrO_2 和 TiO_2 柱状结晶,并有明显空隙,有效扩大了活性涂层的催化表面积,合成实验使用 60 次后电极的表面形貌几乎没有变化.电极在阳极液中具有较低的析氧过电位,是一种较佳的阳极材料;电极在铬酸钾阳极液中 800 个循环伏安扫描的氧化峰位置和峰电流稳定,说明该钛基复合电极在铬酸钾阳极液中具有稳定的电催化性能,有利于电催化合成过程.电化学实验显示,电流效率较高达 94.6% 左右.说明该电极有较好的电催化活性.

参 考 文 献

- [1] 丁翼. 铬化合物生产和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 郑诗礼, 张懿, 李佐虎, 等. 铬酸钾的清洁生产方法: 01141683.1[P]. 2001-10-08.
- [3] Li C W, Qi T, Wang F A, et al. Variation of cell voltage with reaction time in electrochemical synthesis process of sodium dichromate [J]. Chem Eng Technol, 2006, 29(4): 481-486.
- [4] 李成未, 王艳坤, 齐涛, 等. 铬酸酐电催化合成过程阳极反应动力学[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2011, 39(1): 109-112.
- [5] 李成未, 齐涛, 陈根生, 等. 重铬酸钾电化学合成反应表观动力学[J]. 化学通报, 2011, 74(5): 444-449.
- [6] 王福安, 任保增. 绿色过程工程引论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] Popczyk M, Budniok A, Lasia A. Electrochemical properties of Ni-P electrode materials modified with nickel oxide and metallic cobalt powders [J]. Int J Hydrogen Energy, 2005, 30(3): 265-271.
- [8] Wendt H, Kreysa G. Electrochemical Engineering [M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [9] 李成未, 张泽志, 齐涛, 等. 重铬酸钠电催化合成中阳极液在电极上的电化学研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2011, 39(5): 99-102.
- [10] Wang J Y, Wang F A, Zhang P, et al. Densities and viscosities of chromium trioxide + potassium chromate + potassium dichromate + water from (298.15 to 333.15) K [J]. J Chem Eng Data, 2008, 53: 648-653.
- [11] Xiao F, Tsuru K, Hayakawa S, et al. In vitro apatite deposition on titania film derived from chemical treatment of Ti substrate with an oxysulfate solution containing hydrogen peroxide at low temperature [J]. Thin Solid Films, 2003, 441(1/2): 271-276.
- [12] Ogawa T, Tsuboi Y. Growth model and electrical properties of lead zirconate titanate thin films on nickel alloy electrode prepared by thermal decomposition [J]. Key Eng Mater, 2000, 181: 73-76.
- [13] 盛江峰, 马淳安, 张诚, 等. α -硝基萘在介孔结构碳化钨催化剂上的电化学还原行为[J]. 化工学报, 2006, 57(10): 2355-2360.
- [14] 王建设, 杨玉杰, 程相林, 等. 石墨烯与掺 N 石墨烯对甲酸盐电氧化催化剂 Pt 和 Pd 抗毒性的提升研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2016, 44(5): 60-64.
- [15] 石敏, 张庆, 牛璐, 等. 氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原电催化性能[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2015, 43(2): 74-79.

Preparation and Electro-catalytic Performance of Anode for Electrochemical Synthesis of Potassium Dichromate

Li Chengwei¹, Chang Xiangling², Li Chen³

(1. School of Chemistry and Environment, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450046, China;

2. School of Energy and Chemical Engineering, Puyang Vocational and Technical College, Puyang 457000, China;

3. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the new green technology of producing potassium dichromate with an electrochemical synthesis method, a titanium matrix composite electrode of Ru-Ir-Ti oxide with IrO_2 mesosphere ($\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{TiO}_2$) was prepared by the coating self-assembly method. The microstructure and surface morphology of the electrode were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD), and the electrocatalytic properties of the electrode were studied by cyclic voltammetry. The results showed that the $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{TiO}_2$ columnar crystal on the surface of the electrode was uniform and had obvious interspace. $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{TiO}_2$ electrode exhibited lower overpotential for oxygen evolution in anolyte, with much stabler and higher electrocatalytic activity.

Keywords: titanium matrix composite electrode; potassium chromate; potassium dichromate; electro-catalysis

[责任编辑 王凤产]