不溶性锰氧化物阳极的制备及其阳极特性

苏锡晓　杨金贤　张梅英　曹继汉

不溶性钌—钛氧化物金属阳极（DSA）的问世，不仅很快地应用于氯碱工业中[1]，而且，随着电化学工业日新月异的进展，日趋广泛地应用于其它电解场合。但这是一种稀贵金属。为减少贵金属的消耗，寻找非贵金属阳极已成为世界性的研究课题。具有电催化活性的锰氧化物(主要是MnO_2)电极，就是被研究的新型电极之一。Iwakura等人企图用MnO_2代替部分Ru、Re、Pd等贵金属，或在贵金属Pt、Pd上用热沉积锰氧化物的方法，制备用于氯碱工业的金属阳极[2-7]，而Коханов等人，则试图在镀Pt的Ti基体上制备氧的过电位高的锰氧化物阳极，用于氯酸盐的生产[8]。

大家知道，锰氧化物是属于非化学计量组成的化合物，在不同条件下制备的锰氧化物，可具有不同的组成和不同的电催化活性。根据这一特性，我们希望找到一种氧的过电位低的锰氧化物金属阳极来代替有关电解生产中使用的贵金属阳极，例如，作为“电解—电渗析法生产硼酸”用的电极[2]。为此，我们采用了在涂敷Sn、Sb氧化物底层的Ti基体上再涂敷$Mn(NO_3)_2$溶液，然后进行热分解的方法制备锰氧化物电极[7,9,11]，获得了令人鼓舞的结果。

实验部分

一、锰氧化物电极的制备方法

（一）基体的处理

将宝鸡有色金属加工厂生产的TAⅢ型1毫米厚的钛板裁成70×20毫米^{2}的小片，刷洗后，用洗衣粉煮沸数小时，去掉表面油污。然后放在1：1 HCl溶液中煮沸至钛片表面失去金属光泽，呈均匀的灰色为止，需8～12小时。

（二）电极底层的制备

1.底层涂液的配制

称取$SbCl_3$(A.R)1.6克、$SnCl_4 \cdot 5H_2O$(A.R)7.55克，依次溶于正丁醇15毫升(A.R)与盐酸(A.R)2.5毫升的混合溶液中，待结晶物全部溶解、混合均匀后，即可使用。

2.底层的涂刷

在处理过的钛片上，用毛刷均匀地涂敷上述底层涂液6～12次，每涂一次后，在马福炉中于125±5℃干燥10分钟。最后一次干燥后，在480±5℃热氧化1小时，得到的片子呈灰白色，表面为SnO_2和Sb_2O_3的混合物。

（三）锰氧化物层（外层）的制备

1.锰氧化物层涂液的制备

用量筒量取$Mn(NO_3)_2$水溶液（A.R、50%）20毫升，异丙醇(A.R)20毫升，将两溶液混合均匀即可使用。

2.外层的涂刷

在涂好底层的钛片上，用毛刷均匀地涂敷上述锰氧化物层涂液，每涂一次，在205±5℃热氧化10分钟，在每次热氧化后，洗刷去结合不牢的表层。如此反复操作8～30次，即得到锰氧化物电极。电极表面呈黑色，有金属光泽。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

（四）电极的热处理

把用上述方法制得的锰氧化物电极，分别在200±5℃、370±5℃、450±5℃、500±5℃恒温热处理8小时。

二、测定锰氧化物电极的阳极极化特性

（一）装　置

测试仪器：用福建省三明无线电二厂出产的PHZ—1型电化学综合测试仪。

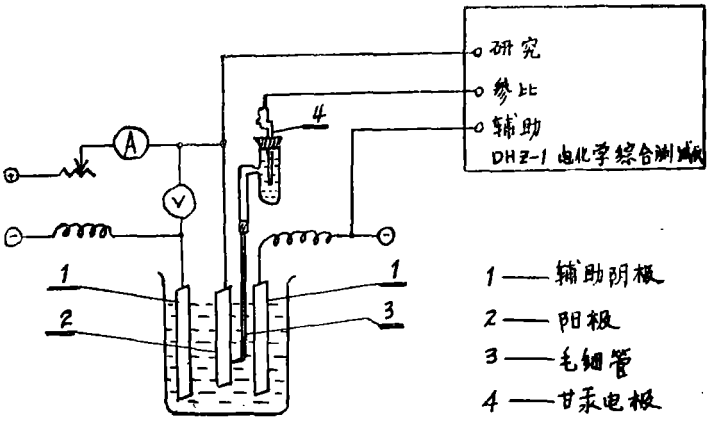

图1　阳极电位测试装置图

参比电极：222型KCl饱和甘汞电极。

测试温度：25±0.2℃。

阳极电流密度：从1000A/M²至5500A/M²。

测试装置：见图1。

（二）试　测

1.未经恒温热处理的锰氧化物电极的阳极极化特性：

1）在不同的电解质条件下测定结果如下：

（1）在1 N H_2SO_4溶液中，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线，见图（2—a）。

（2）在1 N K_2SO_4溶液中，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线，见图（2—b）。

（3）在1 N KCl溶液中，锰氧化物电极的阳极放氯极化曲线，见图（2—c）。

（4）在1 N KOH溶液中，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线，见图（2—d）。

2）不同涂层厚度*的锰氧化物电极的阳极特性

不同涂层厚度的锰氧化物电极，在阳极电流密度为1000A/M²的条件下，于1 N K_2SO_4溶液中的阳极放氧电位以及在300克/升NaCl溶液中的阳极放氯电位，列于表1中。

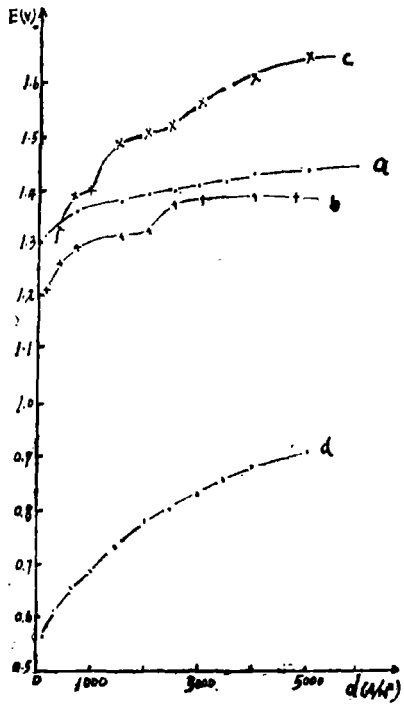

图2　未经恒温热处理的锰氧化物电极，在不同电解质中的阳极极化曲线图

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

表 1　　不同涂层厚度*的锰氧化物电极的阳极放氧、放氯电位

锰氧化物层涂敷次数	6 次以下	8	11	18	30
阳极放氧电位EO_2(V)	钝化	1.320	1.320	1.400	1.410
阳极放氯电位ECl_2(V)	钝化	1.390	1.490	1.500	1.420

*：一般指涂敷次数愈多，涂层愈厚，故以涂敷次数的多少来表示涂层的厚度

2.经恒温热处理后的锰氧化物电极的阳极极化特性

1)在1 N K_2SO_4电解质中，于各种恒温热处理条件下，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线，见图(3)。

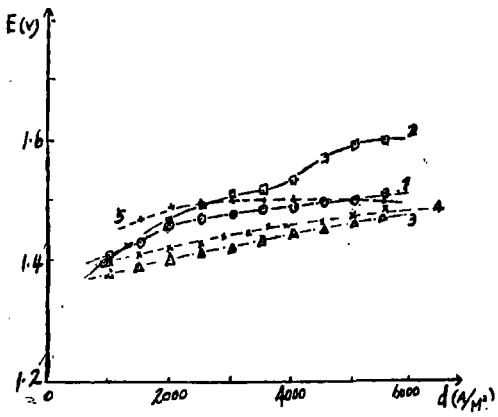

图 3　各种恒温热处理条件下，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线图。

1：200±5℃恒温

2：经370±5℃恒温

3：经450±5℃恒温的

4：未经恒温热处理

5：用于"电解—电渗析法制取硼酸"实验中所使用的Ru—Ti阳极的阳极放氧极化曲线。

(2)在300克/升NaCl溶液中，各种恒温热处理条件下，锰氧化物电极的阳极放氯极化曲线，见图(4)。

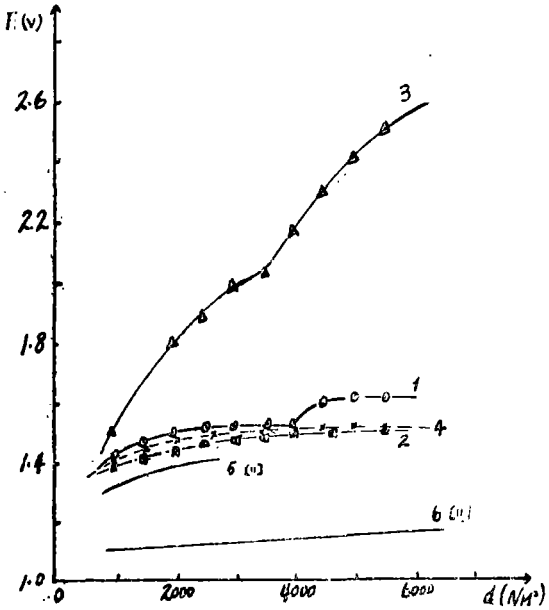

图 4　各种恒温热处理条件下锰氧化物电极的阳极放氯极化曲线图。

1：200±5℃恒温

2：370±5℃恒温

3：450±5℃恒温

4：未经恒温热处理

5：石墨阳极

6：太化Ru_2O—TiO_2阳极[11]。

(3)各种恒温热处理条件下，得到的锰氧化物电极，在阳极电流密度为1000A/M²时，在1 N K_2SO_4溶液中的阳极放氧电位以及在300克/升NaCl溶液中的阳极放氯电位，列于表(2)。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

表 2　　经各种恒温热处理的锰氧化物电极放氧、放氯电位

恒温温度(±5℃)	200℃			370℃			450℃			500℃
锰氧化物涂敷次数	8	18	30	8	18	30	8	18	30	30
阳极放氧电位EO_2(V)	1.360	1.380	1.380	1.380	1.390	1.380	2.63	1.920	1.380	钝化
阳极放氯电位ECl_2(V)	1.420	1.510	1.470	1.490	1.521	1.503	2.25	2.18	1.500	钝化

三、阳极寿命考察实验

(一)实验装置与方法:

在硫酸电解质中，进行强化寿命考察。所用装置见图5。

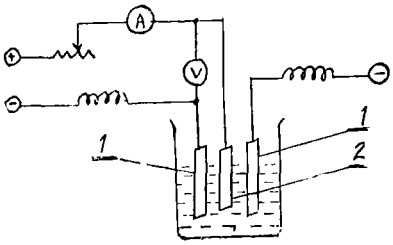

图5　阳极寿命考验装置图
1.辅助阴极　2.被研究阳极

考察过程中，随时观察、记录电解槽槽压随着通电时间的增加而发生变化的情况。

(二)实验结果:

1.将不同条件下(205±5℃未恒温；200±5℃、370±5℃、450±5℃、恒温8小时)所得到的不同厚度(涂敷8、18、30次)的锰氧化物电极，置于$0.5NH_2SO_4$电解质中，作为阳极，不锈钢片为阴极进行其寿命考察.阳极电流密度为2000A/M²。电解开始时，槽压一般为3.8伏左右，随着通电时间的增加，槽压逐渐上升，当槽压高于6.0伏时，即认为电极损坏。各种电极寿命考察实验结果列于(表3)。

表3　　各种锰氧化物电极阳极寿命考验结果

热氧化条件(±5℃)	205℃(未恒温)			200℃			370℃	450℃	钌—钛[11]
锰氧化物层涂敷次数	8	18	30	8	18	30	30次	30次	
阳极寿命(小时)	2.75	29	263	8.5	32	253	504	504	127～200

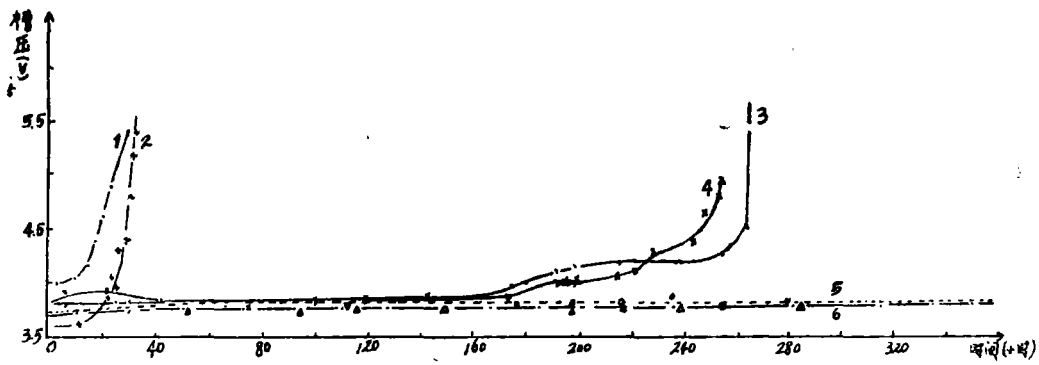

图6　各种锰氧化物电极阳极寿命考验中，槽压随时间变化图
1.外层涂18次的未经恒温热处理的锰氧化物电极
2.外层涂18次的经200±5℃恒温热处理的锰氧化物电极
3.外层涂30次未经恒温热处理的锰氧化物电极
4.外层涂30次的经200±5℃恒温热处理的锰氧化物电极
5.外层涂30次的经370±5℃恒温热处理的锰氧化物电极(到504小时)
6.外层涂30次的经450±5℃恒温热处理的锰氧化物电极(到504小时)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

考察过程中，各种电极的槽压随着电解时间的变化情况，绘于图(6)中。

四、锰氧化物电极在"电解——电渗析法制取硼酸"上的应用[12]

以硼砂料液为原料，用电解—电渗析法制取硼酸及碱，是一种隔膜法电解。阳极料液主要由硼砂、硫酸钠、氯化钠等组成。要求阳极材料耐腐蚀、放氧电位低、价格低廉。锰氧化物电极、基本满足这些要求。实验结果见表(4)。

表 4　　电解—电渗析法制取硼酸，不同阳极材料试验结果

编　号	电压(V)	时间(hr)	阳极材料	阴极材料	硼收率(%)	电流效率(%)	产碱电流效率(%)	单位电耗 kwhr/kg	电解后电极情况
1—1—2	7.73	5.00	钛—钌	不锈钢	97.60	97.27	95.27	1.726	外观无显著变化
1—6—2	8.68	4.89	钛基PbO_2	不锈钢	96.81	102.5	99.12	1.838	重量前后不变
1—6—3	7.27	5.08	钛基锰氧化物	不锈钢	97.26	99.05	91.89	1.592	重量前后不变

注：1)电解温度为50℃，电流密度600 A/M²，电极尺寸：70×170毫米²。

2)本组提供锰氧化物电极，电解—电渗析实验由本所五室电渗析组进行。

实验结果讨论

1.由表1和图2、3可见：在涂敷Sn、Sb氧化物底层的钛基体上，外层涂敷锰氧化物的方法，在热氧化温度200～450℃之间，均可制得阳极放氧过电位低、阳极极化特性和钌—钛电极相近似的锰氧化物电极。

由图2、3可以看出，锰氧化物电极的阳极放氧极化曲线比较平缓，说明随着阳极电流密度的增加，阳极放氧电位变化较小，电极性能比较稳定。可望用于阳极放氧的电解过程，尤其适用于高电流密度电解过程，可收得高产、低耗的经济效果。

2.图(2)中，曲线d表明：锰氧化物电极用于碱性介质中，更为优越，在阳极电流密度高达5000A/M²的条件下，放氧电位仍然低于1.0伏。

3.由图6可知：锰氧化物层的厚度对电极的电化学性能和阳极寿命起着决定性的作用。锰氧化物涂层越薄，不仅电极损坏得越快，而且电极的电化学性能及稳定性越差，随着电解时间的增加，阳极放氧电位迅速上升。而具有一定厚度的锰氧化物电极，不仅阳极电化学性能稳定，而且有较好的抗电化学腐蚀性能。

4.热氧化温度高于500℃时，所得锰氧化物电极电化学性能极差，通电后很快就钝化了。

5.由图4可见，锰氧化物电极阳极放氯电位远高于Ru—Ti阳极，但是，却接近石墨阳极，并且在热氧化温度为200～370℃之间所得到的锰氧化物电极，阳极放氯极化曲线比较平缓，具有较好的阳极极化特性。

6.由表3可以看出，具有一定厚度的锰氧化物电极，有一定的抗电化学腐蚀性能，例如锰氧化物层涂敷30次的电极，强化腐蚀实验表明，阳极寿命为253～504小时，而在同一条件下进行强化寿命考察的Ru—Ti阳极，其寿命为127～200小时[11]。

7.表2中在450℃条件下，不同厚度的锰氧化物电极经恒温后，电极的电化学性能差别很大，随着锰氧化层厚度的减少，阳极电位迅速增加，这可能是由于在长时间高温热处理过程中，在Ti基体与涂层之间形成了越来越厚的TiO_2膜所致。涂层愈薄，Ti

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

基体愈容易被氧化。在Ti基体与涂层之间形成了一个很大的接触电阻，而涂层厚的电极就可能减少或避免这种情况的发生。

8.从表4可见，在制硼酸的体系中，锰氧化物电极，就耐腐蚀性而言，看不到与钌—钛阳极、PbO_2阳极有明显差别。但在该体系中，它比PbO_2电极槽压低，因而较PbO_2阳极省电约16%，槽压比钌—钛阳极稍低，而且材料便宜、易得。因此，锰氧化物阳极可望应用于电解—电渗析法制取硼酸及碱的工业生产中。

结　　论

1.在涂敷Sn、Sb氧化物底层的Ti基上，外层再涂复锰氧化物的方法，在热氧化温度200～450℃之间，均可制得阳极放氧过电位低的锰氧化物电极。

2.具有一定厚度的锰氧化物涂层电极，有较好的阳极极化特性，可用于阳极放氧反应的电解过程，尤其适用于高电流密度的电解过程，以达到高产低耗的目的。

3.锰氧化物阳极，具有较好的抗电化学腐蚀性能。

4.锰氧化物电极具有耐腐蚀、低放氧电位、价格低廉的特点，可望用作电解—电渗析法制取硼酸的阳极材料。

参 考 文 献

[1] eg O. De. Nora., South African Pat. 68/7371, 68/7428(1968).

[2] M. Morita, C. Iuakura, H. Tamura, Electrochim, Acta, 22, 325 (1977).

[3] Electrochim, Acta, 24(6), 639—643 (1979).

[4] Electrochim, Acta, 24(4), 421—423 (1979).

[5] 电气化学すよび工业物理化学, Vol. 48, №1/AN (1980).

[6] 1973.10.26 日本特许公报，48351 51, 1974.6.

[7] C. Iuakura, K. Fukuda, H. Tamnra, Electrochim. Acta, 21, 501 (1976).

[8] Г. Н. Коханов, В. А. Шляиников, Р. А. Агапова, В. А. Соколов. Химическя промышленость, 1975, Вып. 3. 39 (199页).

[9] A. K. Covington, T. Cressey, B. G. Lever and H. R. Thirsk, Trans, Faraday Soc. 58, 1975. (1962).

[10] Пат, США, № 4028215.

[11] 太原化工厂、冶金工业部贵金属研究所“氯碱工业镀钯涂Sn—Sb氧化物电极研究的新进展”系统报告(1978年7月).

[12] 陈大福 王政存 郑竹林,“电解电渗析法处理硼酸氨料液分离氨和硼酸的研究”1980,9(本所内部资料)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn