

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0091-04

稀土 Eu 掺杂对金属氧化物涂层阳极电催化性能的影响^①

邹忠¹, 李劼¹, 丁凤其¹, 张文根², 肖劲¹, 叶绍龙¹, 刘业翔¹

(1. 中南大学冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 长沙业翔科技发展有限公司, 长沙 410012)

[摘要] 通过掺杂实验发现稀土 Eu 的添加有利于提高金属氧化物涂层阳极的电催化性能, X 射线衍射的结果表明稀土缺氧氧化物 Eu_3O_4 的形成是电催化性能提高的主要原因。Eu 掺杂成型工艺表明较高的热分解温度有利于晶粒的细化, 使电极具有好的电催化性能, 最佳温度值在 500 °C 左右; Eu 的添加量在主溶液离子浓度与稀土离子浓度之比为 10:2 时最佳。EDX 扫描分析的结果表明用化学溶液涂覆法制备的涂层成分分布均匀。

[关键词] 稀土 Eu; 掺杂; 金属氧化物涂层阳极(DSA); 电催化

[中图分类号] TB 304

[文献标识码] A

自 1965 年 Beer 首次提出了 Ti/RuO₂ 涂层阳极以来, 人们一直在探索新型复合氧化物涂层阳极。研究表明复合氧化物具有延长电极寿命、降低成本等优点, 如在价格昂贵的 RuO₂ 中适当添加稳定氧化物, 如 ZrO₂^[1], Ta₂O₅^[2], TiO₂^[3~5], IrO₂^[6], 不仅能降低成本, 而且能提高催化层的耐蚀性能。稀土氧化物以其特有的 f 电子轨道结构及其很高的稳定性在化学催化上备受青睐^[7~9], 因此可以利用稀土氧化物的独特性能来与现有电极的电催化层物质相互配合, 研制稀土氧化物复合电催化涂层, 然而这方面的研究工作国内外开展得很少。本文作者采用热分解法在钛基体上制备稀土 Eu 氧化物复合涂层, 以探索这种新型复合氧化物涂层阳极在提高电催化性能方面的作用。

1 实验方法

1.1 钛板的前处理

商品级钛板一般表面会有一层较厚的氧化膜, 因此在进一步的化学处理前应进行适当的机械打磨, 然后经过碱性除油、有机除油及酸性刻蚀, 即可用于涂覆实验。不马上使用的样品, 应保留在乙醇溶液中, 以防止氧化。

1.2 电催化涂层的涂制

1.2.1 涂覆 SnSb 膜底层

将分析纯的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , HCl 及异丙

醇按一定的比例配成异丙醇溶液, 即可用于涂覆实验, 涂覆时的热处理温度为 300~500 °C。

1.2.2 表面电催化层的涂制

将分析纯的 TiCl_3 及 RuCl_3 (RuCl_3 来自辽宁锦西化工研究所, 水合物中含钌 37%) 配成一定浓度的母溶液, 然后将配好的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按主溶液离子摩尔浓度: 稀土离子摩尔浓度 = 10:1 的比例进行掺杂, 即可配成稀土掺杂溶液。掺杂时应加入少量异丙醇, 以改善涂层与基体间的润湿性。表面涂层的热处理工艺条件为: 处理温度 300~500 °C, 首先在 120 °C 下烘干 30 min, 然后于热分解炉中处理 10~20 min, 共涂覆 10 次, 最后一次在热处理炉中的时间延长到 1 h, 以使涂层彻底氧化。

1.3 电化学测试

稳态极化曲线测量采用 Princeton 公司生产的 Model273A 型恒电位仪, 实验所用的数据采集接口为 IEE488, 电化学测试软件为配套的 M352 和 M270, 数据处理软件为 Origin2.0。实验条件如下: 扫描速率 2 mV/s, 电位扫描范围 0~2 V (相对于饱和甘汞电极而言), 电解液温度 34 °C, 电解液组成 ZnSO_4 1.366 mol/L + H_2SO_4 1.534 mol/L。以甘汞电极作参比电极。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59804008)

[收稿日期] 2000-04-24; [修订日期] 2000-08-15

[作者简介] 邹忠(1968-), 男, 博士。

在其它热处理条件不变的情况下，热处理温度的高低将直接影响涂层晶粒形核、长大速率及晶格的相结构，进而影响涂层的活性大小、真实表面积及涂层寿命，而这些参数对优质电催化涂层来说是非常重要的。图 1 是不同热处理温度下 Ru-Eu 电催化涂层的形貌图。从图 1 中可以看出，随着热处理温度的提高，涂层中的晶粒逐渐形成，长大，饱满。图 2 和图 3 分别是对应样品的稳态极化曲线和阳极极化曲线。

从这些电化学数据中可以看到，在常规 Ru-Ti 阳极制备的 400~ 500 °C 温度范围内，随着制备温度的升高，阳极的电催化活性逐渐增强。500 °C 下制备的阳极的晶粒细小(直径 $\leq 0.1 \mu\text{m}$)，均匀，饱



图 1 不同热处理温度下 Ru-Eu 阳极涂层的形貌图
Fig. 1 Morphologies of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different heat treatment
 (a) —300 °C; (b) —400 °C; (c) —500 °C

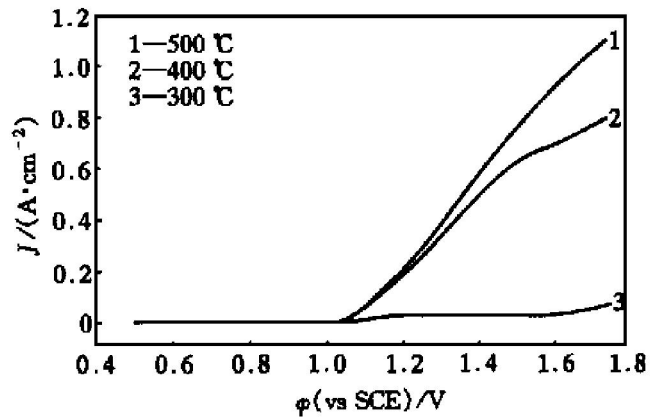


图 2 对应不同热处理温度的 Ru-Eu 阳极涂层样品的稳态极化曲线

Fig. 2 Steady polarization curves of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different heat treatment

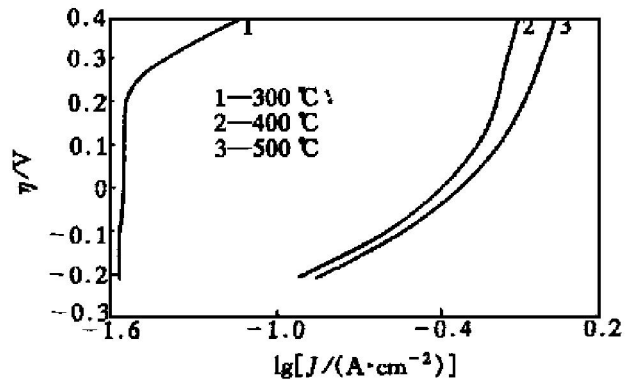


图 3 对应不同热处理温度的 Ru-Eu 阳极涂层的阳极极化曲线

Fig. 3 Anode polarization curves of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different heat treatment

满，层次分明，没有粗裂纹，而这些正好是优异电催化层所必需的条件^[10]。

2.2 掺杂量的影响

图 4 是在不同稀土掺杂量下 Ru-Eu 阳极涂层的 X 射线衍射结果。其中在掺杂量为 $c(\text{RuCl}_3) : c(\text{EuCl}_3) = 5 : 1$ (摩尔比) 的 2[#] 样品中除 TiO_2 及 RuO_2 的峰位外还出现了 Eu_3O_4 峰。而在掺杂量较少的 1[#] 及掺杂量较多的 3[#] 样品中均未发现稀土氧化物峰。对应样品的稳态极化曲线和阳极极化曲线如图 5, 6 所示。

从图中可以看出，掺杂 1[#], 2[#] 电极的电催化性能明显高于掺杂 3[#] 电极，其中尤以掺杂 2[#] 电极为佳。结合上面的 X 射线衍射结果，我们作如下解释：在低掺杂的情况下，稀土元素以置换或间隙式

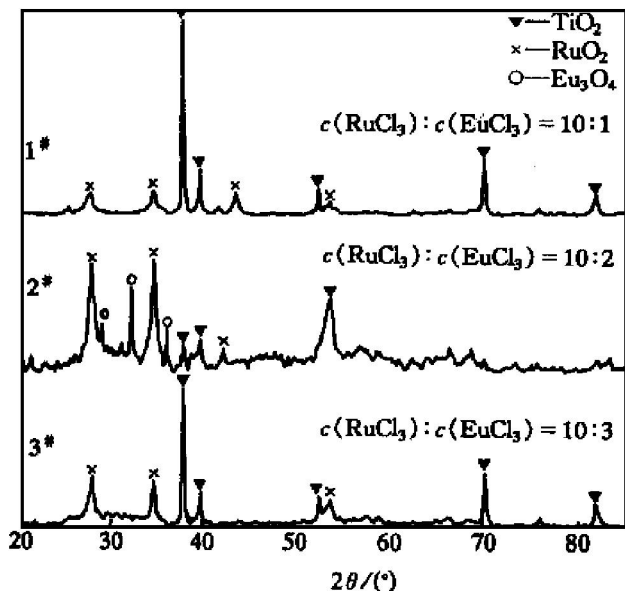


图 4 不同掺杂量下的 Ru-Eu 阳极涂层的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD patterns of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different additives
 (The coating anode is formed at 500 °C)

方式与 RuO₂ 形成良好固溶体, 当掺杂量较少时, 稀土氧化物相将很难在 X 射线衍射谱上形成峰位; 当掺杂量进一步增加, 这种固溶体结构更加稳固, 稀土氧化物也能在各自晶格位置上对 X 射线形成强反射, 在 X 射线衍射图谱中形成明显的峰位; 当掺杂量过量时, 一方面将造成固溶体结构的破坏, 无法在 X 射线衍射谱上形成明显的峰位, 另一方面, 在同一热处理方式下, 稀土氧化物的分解将不彻底, 这些因素都将造成其电催化性能的急剧下降。

图 7 是涂层中 Ru 和 Eu 元素的 EDX 面分布图。图 7 中的结果再次说明用化学溶液涂覆法制得的涂层中各种成分的分布均匀, 这是一般材料制

备方法很难做到的, 也就是说用这种方法研究掺杂元素对涂层电催化性能影响是合适的。

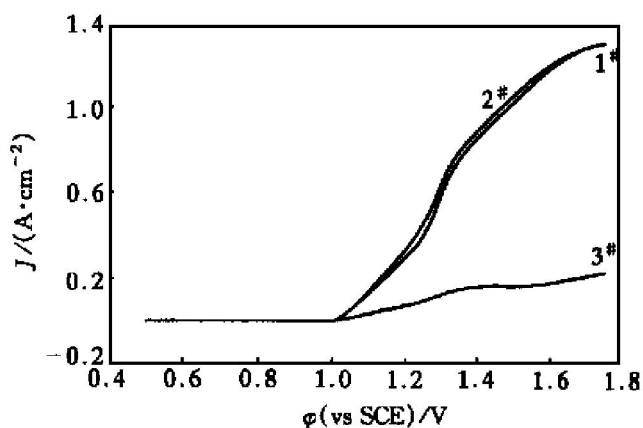


图 5 不同掺杂量的 Ru-Eu 阳极涂层的稳态极化曲线
Fig. 5 Steady polarization curves of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different additives

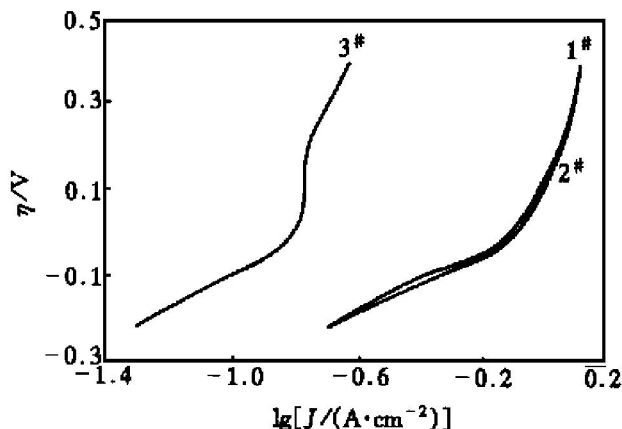


图 6 不同掺杂量的 Ru-Eu 阳极涂层样品的阳极极化曲线
Fig. 6 Anode polarization curves of anodes coated with Ru-Eu corresponding to different additives

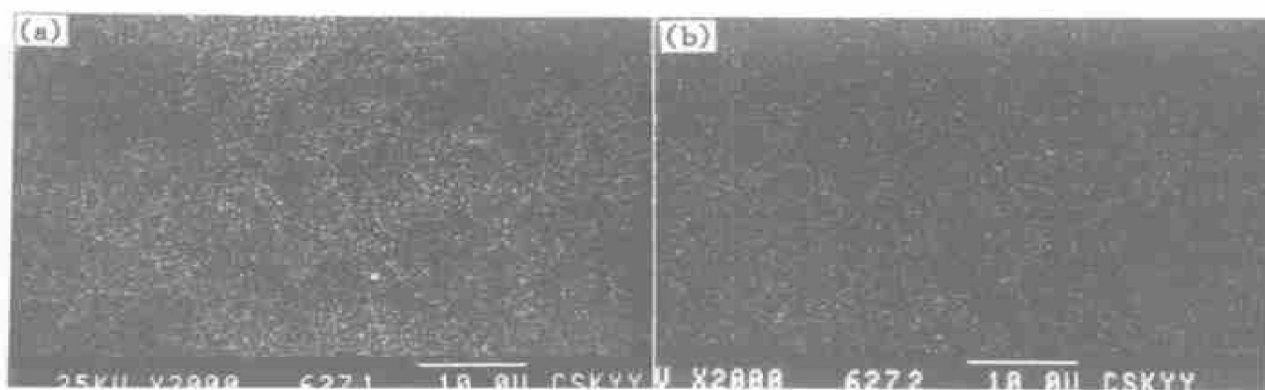


图 7 Ru-Eu 阳极涂层中 Ru 及 Eu 元素的 EDX 面分布图

Fig. 7 EDX surface distribution form of Ru and Eu elements corresponding to anode coated with Ru-Eu
 (a) —Ru element; (b) —Eu element

3 结论

1) 在稀土 Eu 掺杂阳极涂层的制备过程中, 热分解温度宜较高, 这样有利于晶粒的细化, 从而形成较大的真实表面积, 最佳值在 500 °C 左右。

2) 稀土 Eu 的添加量有一最佳范围, 稀土太少时不利于涂层中固溶体结构的稳定, 而太多时会破坏涂层晶格的完整性, 并使稀土氧化物分解不彻底, 添加量在主溶液离子浓度与稀土离子浓度之比为 10: 2 时为最佳。

[REFERENCES]

- [1] Barke L D and Battistic A D. Electrolytic deposition of bismuth on CdS(0001) single-crystal surfaces [J]. *Electrochimica Acta*, 1986, 29(2): 211.
- [2] Vercesi G P and Salamin T Y. Morphological and microstructural study of the Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode: effect of the preparation temperature [J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(6): 991.
- [3] JI Ming-tang(季明棠) and SHEN Man-yu(沈曼玉). 阳极保护用钨-钛-锰涂层钛阳极 [J]. *J of Corrosion and Protection of China(中国腐蚀和防护学报)*, 1986, 3: 211.
- [4] Hine F. On the RuO₂-TiO₂ Interlayer of PbO₂ electrodeposited Ti anode [J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(10): 1447.
- [5] CUI Cheng-qiang(崔成强) and LIN Wen-xiu(林文修). 氯对 RuO₂-TiO₂ 涂层固熔体形成的影响 [J]. *Industry of Chlorine and Alkaline(氯碱工业)*, 1987, 11: 10.
- [6] Koz R and Sucki S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media [J]. *Electrochimica Acta*, 1986, 31(10): 1311.
- [7] Watson P R and Wabner D W. The formation of oxygen-containing organic molecules by the hydrogenation of carbon monoxide using a lanthanum rhodate catalyst [J]. *J Catalysis*, 1982, 74: 282.
- [8] Brittain H G. The effect of drying temperature on the temperature-programmed reduction profile of a platinum/rhenium/alumina catalyst [J]. *J Catalysis*, 1982, 77(1): 44.
- [9] Eduardo A and Cole E R. Ethanol from H₂ and CO via homogeneous ruthenium catalyst [J]. *J Catalysis*, 1983, 80: 334.
- [10] Peter G and Pickel P. A model for anodic hydrous oxide growth at iridium [J]. *J Electroanal Chem*, 1987, 220: 83.

Effect of doping with rare earth Eu on electrocatalysis of metal oxide anode coating

ZOU Zhong¹, LI Jie¹, DING Feng-qi¹, ZHANG Wen-gen²,
XIAO Jing¹, YE Shao-long¹, LIU Ye-xiang¹

- (1. Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;
2. Yexiang Developing Company of Science and Technology, Changsha 410012, P. R. China)

[Abstract] It was found that the electrocatalytic ability of metal oxide anode coating(DSA) can be improved by doping with the rare earth Eu. The preparing condition doping with rare earth Eu exposed that the higher temperature is very benefit for refinement of grains, and then the improvement of electrocatalytic ability be acquired, the premium thermal decomposition is about 500 °C. The best value for the ratio of ion concentration between the main solution and the rare earth Eu is 10: 2. It was proved that the chemical solution coating method is benefit for the uniform distribution of coating constitution.

[Key words] rare earth Eu; doping; metal oxide anode coating; electrocatalysis

(编辑 袁赛前)