

高温氯化物熔体氯电极过程的电催化作用*

谢 中 刘业翔

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 以石墨为基底, 采用热分解工艺制备氧化物涂层电极; 用慢速线性电位扫描技术结合改进的断电流测试技术, 对过渡族金属氧化物、镧系稀土氧化物及其复氧化物电极, 在 700 °C 高温氯化物熔体中的析氯电催化性能进行测试. 结果发现, 高温下 Pr, Tb 和 Tm 等一些稀土氧化物和复氧化物对氯析出显示出高的催化活性; 与石墨电极相比, 0.6 A/cm² 的工业电流密度下可降低析氯过电位 80 — 110 mV, 证实了高温氯电极过程存在电催化作用. 依过电位降低的大小, 实验获得镧系稀土氧化物析氯电催化活性的顺序为: Pr ≥ Tb > Tm > Dy ≥ La ≥ Y ≥ Sm > Yb ≥ Nd

关键词 CER, 电催化, 氯化物熔体, 稀土氧化物

中图分类号 TF111.52, O646.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)03-0296-99

ELECTROCATALYSIS FOR CHLORINE EVOLUTION REACTION IN CHLORIDE MELTS AT HIGH TEMPERATURE

XIE Zhong, LIU Yexiang

Department of Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

Correspondent: XIE Zhong, associate professor, Tel: (0731)8876671, Fax: (0731)8825774,

E-mail: x-nfmm@csut.edu.cn

Manuscript received 1998-06-26, in revised form 1998-09-25

ABSTRACT Oxide electrodes were prepared by thermal decomposition procedure on graphite substrates. Linear potential sweep and improved current interruption technique were used to investigate the electrocatalytic activity of transition metal oxides, RE oxides and mixed oxides in chloride melts at 700 °C. Testing results demonstrated that some RE such as Pr, Tb, Tm oxides and (RE + Ru) mixed oxides show high active for CER and can lower anodic overpotential up to 80 — 110 mV at a current density of 0.6 A/cm², compared with graphite electrode. The electrocatalytic behavior for CER at high temperature was revealed and the order of electrocatalytic activity of rare earth oxides according to their anodic overpotential reducing is shown as Pr ≥ Tb > Tm > Dy ≥ La ≥ Y ≥ Sm > Yb ≥ Nd.

KEY WORDS chlorine evolution reaction, electrocatalysis, chloride melt, rare earth oxide

高温熔盐体系电催化活性的影响因素复杂, 实验和测试难度较大, 特别是由于高温腐蚀性以及制备方法或工艺的原因, 许多在低温下原具有催化活性的物质 (电极材料) 在高温下却失去催化活性或失稳, 给高温电催化研究带来许多不利因素. Uchida 等曾对金属氧化物在 NaAlCl₄ (175 °C) 和 LiCl-KCl (450 °C) 熔体中作阳极材料进行了研究^[1-7], 发现 Ru₂O₃, Rh₂O₃ 和 IrO₂ 等贵金属氧化物是析氯电催化很好的物质. 但由于 Uchida 等人所采用氯化物熔体的温度较低, 而电化学冶金工业所采用的熔盐体系的温度普遍高

于此温度, 因此有必要研究高温 (>650 °C) 氯化物熔体氯电极过程的电催化作用.

1 实验方法

1.1 实验装置及电极制备

实验装置如图 1 示. 电解槽采用直径 90 mm × 100 mm 的透明圆筒型石英电解槽, 外置直径 100 mm × 250 mm 的石英套筒; 电解质采用等摩尔的 KCl — NaCl 混合盐, 电解前, 120 °C 烘干 24 h 以上, 在 700 °C 下, 2 mA/cm² 的电流密度预电解 20 — 24 h.

氧化物电极采用热分解工艺制备. 基底为直径 6 mm 的光谱纯石墨棒 (上海碳素厂生产), 使用前, 磨平、在盐酸中煮沸、超声波清洗、高温焙烧去除挥发组份、丙酮除油、蒸馏水洗、烘干, 用高温密封胶封装在石英玻璃管中. 电极设计成 L 型结构, 使气泡易于逸出, 减少了溶液的 IR 压降和气

* 国家自然科学基金资助项目 59604005

收到初稿日期: 1998-06-26, 收到修改稿日期: 1998-09-25

作者简介: 谢 中, 男, 1964 年生, 副教授, 博士

泡放出引起的气膜电阻的波动。

1.2 电化学研究方法

电化学测试采用三电极体系。熔盐体系无通用参比电极。采用 Ag/AgCl 和裸 Pt 丝两种参比。AgCl 参比组成为 AgCl : (NaCl+KCl)(1 : 1 mol)=1 : 9。验证实验表明, Ag/AgCl 参比采用石墨作为隔膜材料, 改善参比电极的稳定性, 8 h 内不对称势小于 5 mV, 裸 Pt 作为准参比具有很好的稳定性, 12 h 不对称电势小于 10 mV; 两种参比结合使用提高了阳极过电位测定的可靠性。

熔盐体系气体电极反应欧姆压降的准确扣除或补偿是高温电催化研究的关键。实验中阳极过电位的测定采用断电流技术和先进的实验装置校正欧姆压降。电流中断采用 M273 恒电流 / 电位仪, 断电时间为 3 μ s; 记录用先进的 Lecroy LS140 型数字存储式示波器, 其采样速率达 100 Ms/s, 频带宽为 100 MHz (10^{-8} s), 可以捕捉断电流瞬间电位变化及衰减过程。

1.3 实验过程及仪器

实验在 N_2 气下进行。温度控制在 700 ± 2 $^{\circ}C$ 。电解质熔盐化后, 插入石墨棒, 采用 DH1716 型直流电源, 在 $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度预电解 1—2 h, 除去吸附的水和氧。预电解完毕, 换插研究电极, 平衡 5 min, 进行电化学测试; 测试过程中, 每次保持工作电极的位置和插入深度一致。电化学测试仪器为 EG&G PAR 公司的 Model 273 恒电流 / 电位仪, 由 M270 电化学研究软件通过计算机控制和记录。采用慢速线性电位扫描技术 (扫描速率为 5 mV/s) 结合断电流法绘制消除欧姆压降的极化曲线。实验以光谱纯石墨作阳极进行验证。结果表明所采用的测试装置可行, 电化学测试方法可靠。计算得石墨阳极析氯的 Tafel 斜率为 182 mV, 交换电流密度为 $0.0308 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 过渡族金属氧化物的高温析氯行为

实验对 (1) Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Sn 和 Ru 的氧化物; (2) Co+Mg, Co+Mn, Co+Fe, Co+Ni, Ni+Fe 和 Fe+Mg($M_2M'O_4$ 尖晶石型结构), $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{2.15}\text{O}_4$ ($A_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 铁氧体结构) 及 Sn+Sb 的复合氧化物在 700 $^{\circ}C$ 高温 KCl—NaCl 熔盐中析氯过程进行测试。测定各涂层电极的阳极极化曲线与相同电流密度下石墨电极的曲线进行比较, 依据过电位的高低来表征氧化物电极的电催化活性^[8]。结果表明, 贵金属 Ru 和金属氧化物及大多数复氧化物在高温下未发现对氯析出具有明显的催化作用; 相反, 一些氧化物如 Mn 和 Mo 涂层电极的表面电阻增大, 电极在极化过程中处于钝化状态; 仅铁氧体 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 复合氧化物显示出一定的析氯催化活性, 其稳态极化曲线如图 2 所示, $0.6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的工业电流密度下可降低析氯过电位 80 mV; 计算得 Tafel 斜率 137 mV; 交换电流密度分别为 $0.041 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。Tafel 斜率较石墨电极的

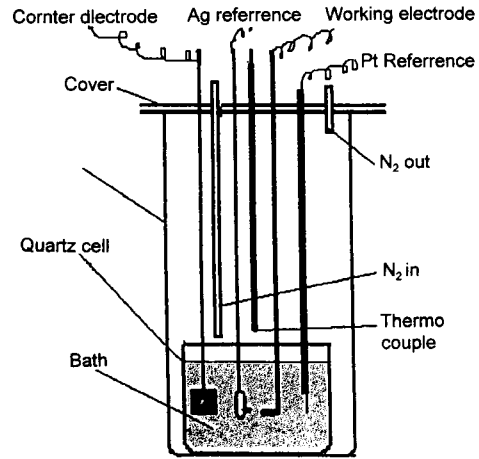


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Apparatus and device

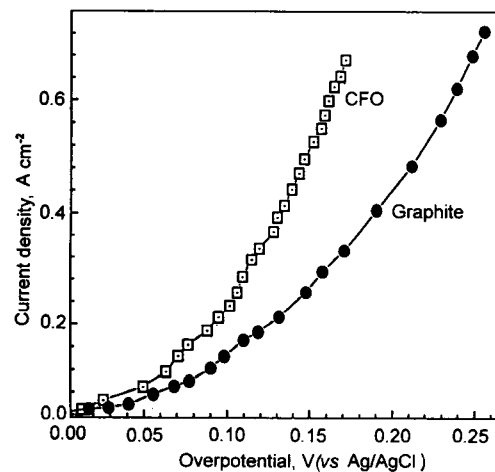


图 2 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 氧化物与石墨电极的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ and graphite electrode

低, 而交换电流密度高于石墨电极的值, 表明了氧化物具有电催化活性。

过渡族元素具有特殊的 d 电子结构和 d 空轨道, 具备了作为电催化剂的电荷因素。但实验结果表明在高温氯化物熔体中这些金属氧化物对 CER 的电催化作用不明显, 和在水溶液中的行为相比有较大的差异。尤其贵金属 Ru 低温下的析氯催化活性在 700 $^{\circ}C$ 以上的高温氯化物熔体中基本消失。说明高温熔盐体系的特殊性和复杂性。其原因可能是热分解制备的氧化物膜在高温电解质中易于被侵蚀或发生溶解, 而失去活性。 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 显示一定的催化活性究其原因可能是制备的复氧化物产生协同效应。复氧化物的种类繁多, 是电催化剂选择研究的一个重要方向。

2.2 稀土氧化物的高温析氯性能

稀土由于电子组态和 4f 电子的运动特性使它们具有很多特殊的理化性能, 成为探找新型高新技术材料 (包括电催化剂) 的重要研究对象. 5d 空轨道提供了良好的电子转移轨道, 可作为催化作用的电子“转移站”, 在化学催化和低温电催化中作为催化剂已初露端倪^[9]; 形成氧化物时, 正离子外层 d 和 s 电子的空态 (d^0s^0) 形成交叠的导带, 具有半导体的特性, 在高温下具有良好的电学性能. 所有这些都使稀土元素氧化物作为高温析氯电催化剂成为可能.

实验对 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb 和 Y 等 13 种稀土氧化物涂层电极在 700 °C 下, KCl — NaCl 熔体中阳极析氯的极化曲线进行了测定, 结果列于图 3. 在 0.6 mA/cm² 的电流密度下, 石墨和各种稀土氧化物电极的过电位及降低值列于表 1. 根据过电位测试结果, 可将稀土氧化物电极分为三类. 析氯催化活性显著的有 Pr, Tb 和 Tm, 相同条件下与石墨电极比较, 降低过电位达 80 — 100 mV; 中等催化活性的有 Dy, La, Y 和 Sm, 过电位降低约 70 — 80 mV; Yb 和 Nd 过电位降低在 50 — 60 mV 左右; Ce, Gd, Eu 和 Er 涂层电极的表面电阻升高或发生钝化现象. 由表 1 的数据, 依过电位降低的大小可进一步获得单一稀土氧化物电极析氯电催化活性的排序: $Pr \geq Tb > Tm > Dy \geq La \geq Y \geq Sm > Yb \geq Nd$.

将具有电催化活性的稀土氧化物的极化曲线转化为 Tafel 关系, 计算得相应电流密度范围内 Tafel 斜率 b 、截距 a 和交换电流密度 i^0 列于表 1; 根据电催化性能的判断标准, 催化性能良好的电催化剂通常具有高的交换电流密度和低的 Tafel 斜率. 交换电流密度和 Tafel 斜率所显示的稀土氧化物催化活性与极化曲线测得的过电位结果基本一致. 少数例外可能是高温实验误差所致.

相同电极制备条件下 (消除表面结构因素的影响), 各种稀土氧化物的析氯特性存在差别, 可能是由于稀土元素原子内部未充满的 4f 电子层在其氧化物的能带结构中形成了特殊的 4f 能级; 4f 能级的位置决定了稀土氧化物的半导体性能, 进而影响活性中心的表面态. 表面态不同, 使吸附态中间产物处于不同的能量状态, 其催化活性是不同的, 这反映出不同稀土氧化物析氯催化活性的差异.

2.3 稀土复合氧化物高温析氯性能

对 La 和 (La + Pr + Nd + Sm + Eu) 分别与 Co, Ni, Mn 和 Cr 合成的钙钛矿型复合氧化物, 稀土 Yb 和 Y 与 Fe 合成的石榴石型复氧化物, 及混合稀土分别与 Ru 形成混合氧化物电极的析氯性能进行了测定, 发现 Ru 与混合稀土氧化物电极产生较好的协同效应 (图 4), 可降低析氯过电位 110 mV; Tafel 斜率等于 133 mV, 交换电流密度 9.17×10^{-2} A/cm². 这种行为可能与钌氧化物的性质有关, 钌氧化物电极对制备热分解温度较为敏感. RuCl₃ 具有析氯活性的热分解温度较低, 而稀土氧化物显示催化活性

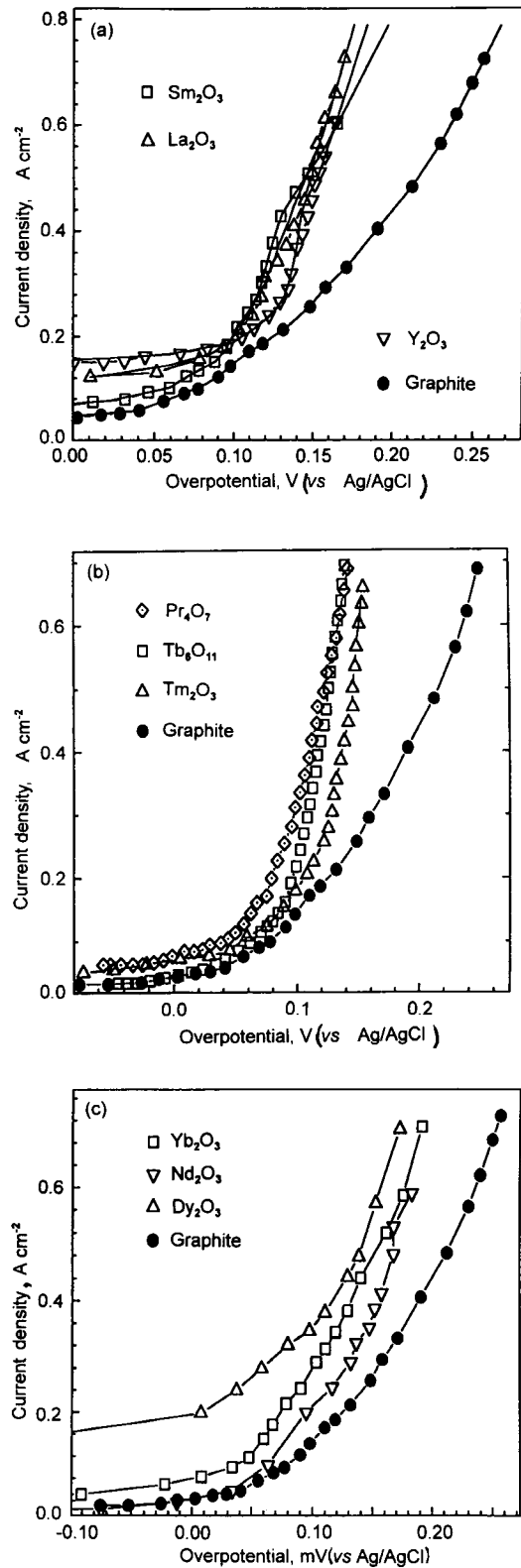


图 3 稀土氧化物涂层电极的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of rare earth oxides and graphite electrodes
(a) Sm, La, Y oxides (b) Pr, Tb, Tm oxides
(c) Yb, Nd, Dy oxides

表 1 700 °C 下稀土氧化物电极的过电位 (电流密度 0.6 A/cm²), Tafel 斜率 b 和交换电流密度 i° Table 1 Overpotential under 0.6 A/cm², Tafel slope b and exchange current density i° of RE oxide electrodes at 700 °C

| Reare earth oxide | Overpotential mV | Overpotential lower mV | b mV | a mV | i° 10 ² A/cm ² | Current density range A/cm ² |
|-------------------|---------------------|---------------------------|-----------|-----------|--|--|
| La | 158 | -78 | 126 | 186 | 3.35 | 0.15 — 0.60 |
| Ce | 293 | 57 | — | — | — | — |
| Pr | 135 | -101 | 114 | 157 | 4.20 | 0.10 — 0.70 |
| Nd | 185 | -51 | 151 | 212 | 3.92 | 0.05 — 0.70 |
| Sm | 161 | -75 | 121 | 182 | 3.13 | 0.10 — 0.60 |
| Gd | 521 | 285 | — | — | — | — |
| Tb | 138 | -98 | 120 | 164 | 4.30 | 0.05 — 0.35 |
| Dy | 157 | -79 | 316 | 238 | 17.6 | 0.20 — 0.70 |
| Tm | 150 | -86 | 158 | 215 | 4.34 | 0.05 — 0.35 |
| Yb | 178 | -58 | 184 | 209 | 7.31 | 0.07 — 0.70 |
| Y | 160 | -76 | 122 | 191 | 2.72 | 0.20 — 0.40 |
| Graphite | 236 | 0 | 182 | 275 | 3.08 | 0.05 — 0.70 |

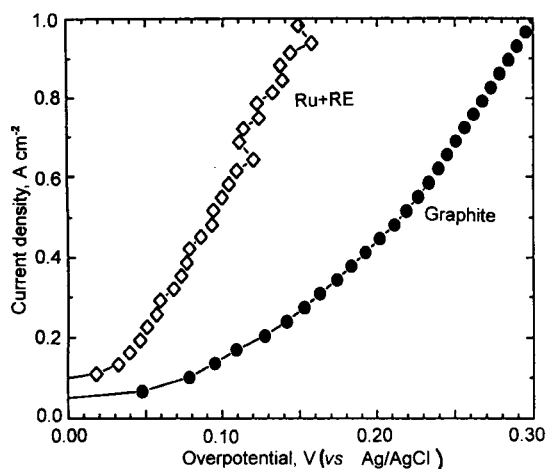


图 4 稀土与钌复合化合物涂层电极极化曲线

Fig.4 Polarization curve of (Re+Ru) compound electrode

的热分解温度较高, 两者混合时可能产生协同效应, 改善了半导体氧化物的性能, 显示了高的析氯电催化活性.

3 结论

稀土 Pr, Tb, Tm 的氧化物及 (RE+Ru) 形成的复合氧化物在高温氯化物熔体中显示出高的析氯电催化活性. 稀土氧化物的电催化活性排序为: $Pr \geq Tb > Tm > Dy \geq La \geq Y \geq Sm > Yb \geq Nd$.

过渡金属氧化物及复合氧化物仅铁氧体 $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$

复合氧化物显示出一定的催化活性.

参考文献

- [1] Uchida I, Laitinen H A, Ken-ichiro. *Proc of 1st Int Symp on Molten Salt Chem and Technol*, Japan, 1983: 65, 219, 223, 227
- [2] Uchida I, NiKi K, Laitinen H A. *J Electrochem Soc*, 1978; 125: 1759
- [3] Uchida I, Urushibada H, Akahoshi H, Toshima S. *J Electrochem Soc*, 1980; 127: 757, 995, 1981; 128: 2351.
- [4] Uchida I, Toshima S. *J Appl Electrochem*, 1979; 126: 647, 1982; 129: 115
- [5] Uchida I, Urushibada H, Toshima S. *J Electroanal Chem*, 1979; 96: 45
- [6] Uchida I, Asano H, Toshima S. *J Electroanal Chem*, 1978; 93: 221, 1980; 107: 115, 1981; 124: 165
- [7] Trasatti S, Lodi G. In: Trasatti S ed., *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part B, Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1981: 523
- [8] М е н а ч а е в Х М, Liu H Q Trans. *The Application of Rare Earth in Catalysis*. Beijing: Published by Academic Press, 1987: 251, 289
(М е н а ч а е в Х М 著, 刘恒潜译. 稀土在催化剂中的应用. 北京: 科学出版社, 1987: 251, 289)
- [9] Scientific Technology Information Institute of Chemical Industry Bureau of Shanghai. *The Application of Rare Earth as Catalysts*. Shanghai: Published by Scientific Technology Literature Press of Shanghai, 1982: 1
(上海化工局科技情报所. 稀土在催化剂上的应用. 上海: 上海科技文献出版社, 1982: 1)