

用 PbO_2/Ti 作阳极从 MnCl_2 体系 制备电解锰(I)

PbO_2/Ti 阳极的制备与特性

郑一雄

(华侨大学)

张其昕

(福建师范大学)

摘要 本篇报道可用于氯化锰体系制备电解金属锰的新型钛基二氧化铅电极的研制方法. 该电极具有阳极电位低、界面电阻小、 PbO_2 沉积层致密无针孔、边缘效应小的优点. 对 PbO_2 镀层进行了扫描电子显微分析和 X 射线分析.

关键词 钛基二氧化铅电极, 阳极, 电解金属锰, 界面电阻

0 引言

电解金属锰在钢铁工业、铝工业、铜工业、焊条工业和化学工业等方面有着十分重要的用途, 目前均从电解硫酸锰溶液生产. 然而据报道^[1]从氯化锰体系制备电解金属锰却有电能消耗低, 可使用高锰浓度和高电流密度等潜在优点. 但迄今仍未实现工业化生产, 其中一个重要原因就是采用极易损耗的石墨为阳极材料^[2], 不仅大大提高了成本, 而且影响到阴极上金属锰的镀层均匀性. 于是研究采用新材料作阳极.

PbO_2 电极是近年来发展起来的一种新型尺寸稳定阳极, 具有良好的导电性能(比电阻为 $40-50 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$)和化学稳定性^[3], 在 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 存在的介质中都很稳定. PbO_2 电极中的铅处于最高价 Pb^{+4} , 在电解中作为阳极时, 电极本身是稳定的, 因而能够抗电化学腐蚀. 同时 PbO_2 硬度大、耐磨损及造价低^[4]. 基于这些特性, 我们期望它能代替石墨阳极应用于 MnCl_2 体系中制备电解金属锰. 钛基二氧化铅(PbO_2/Ti)电极则具有良好的机械性能及易加工成大尺寸电极的优点, 已经成功地应用于次氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐等含氧化合物的电解生产中^[5]. 因此选择钛基二氧化铅电极作为研究对象. 经过长时间的探索和实验, 终于成功地镀制了可用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰的 PbO_2/Ti 阳极, 并获得了用该阳极从 MnCl_2 体系制备电解金属锰的优惠条件.

本篇着重介绍 PbO_2/Ti 阳极的制备方法及其某些特性. 限于篇幅, 用 PbO_2/Ti 阳极从 MnCl_2

本文1990-09-20收到.

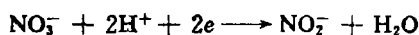
体系制备电解金属锰的试验结果以后将另文报道。

1 实验部分

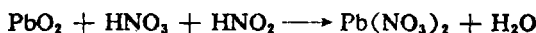
1.1 PbO_2/Ti 阳极的制备

1.1.1 电解装置 采用容量为1.2L的无隔膜玻璃电解槽,阳极基底用2mm厚的钛板,阴极用石墨圆棒,一根阳极对应二根阴极,异极间距1cm。设计恒温系统以控制镀液温度,用电动搅拌器恒速搅拌。采用经库仑计校正过的稳压直流电源电解,槽压及阳极电位用数字电压表测量,以饱和甘汞电极为参比电极。

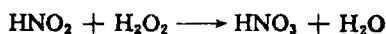
1.1.2 电解条件 处理钛基表面,其工序为钛板裁剪→边角磨圆→冲砂除氧化膜→去污粉刷洗→3% HF 溶液浸泡0.5min→水洗→10% NaOH 洗涤→蒸馏水洗净。其中冲砂处理条件为:冲砂方向与钛板表面垂直,砂子颗粒度小于20目,冲枪所用气流压力 $8.82 \times 10^5 \text{ Pa}$,钛板的六个表面(包括边沿)都要经过冲砂。经表面处理后的钛基在250g/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、0.7g/L NaF、25g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、初始硝酸浓度15g/L的溶液中进行阳极电沉积。镀液温度85℃。采用两段送电制,先以450A/m²阳极电流密度电镀10min,再以225A/m²连续电镀10h。电镀过程中严格控制pH值在0.5~2。由于 Pb^{2+} 的消耗和 H^+ 的增加,为了保持溶液pH值和 Pb^{2+} 浓度,每小时按电化学当量向镀液补加一次PbO中和。酸度过高,会使溶液颜色变成黄绿色,这是因为阴极上发生部分硝酸的还原引起。即



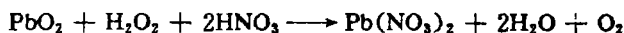
NO_2^- 会使已经镀上的 PbO_2 重新溶解



此时除加 PbO 中和外还应及时补加浓度为10%左右的双氧水,将 NO_2^- 氧化为 NO_3^-



结果溶液转为正常的蓝色。但若双氧水过量,则与 PbO_2 反应



引起镀层溶解,容易导致镀层出现针孔。因此应严格控制双氧水的用量。

1.2 PbO_2 样品的扫描电子显微分析

PbO_2 样品经酒精擦洗、干燥,置于铜台上进行真空喷镀铂金,然后用 JSM-35CF 扫描电子显微镜在25kV下进行观察拍照。

1.3 PbO_2 粉末样品 X 射线分析

实验条件:Cu 靶,管电压40kV,管电流100mA,滤波片 Ni,扫描宽度20—80°。

2 结果与讨论

2.1 槽压和阳极电位

部分试验结果见表1。可见,阳极电位稳定在1.33—1.41V(VS. SCE),阴极电位-0.14—-0.10V(VS. SCE),槽压1.44—1.60V,实验获得了较低的阳极电位和槽压,主要取决于四个因素。(1)冲砂处理一方面可除去钛基表面致密的氧化膜,另一方面在表面形成一定的冲砂深

度,有利于钛基与 PbO_2 镀层的紧密结合,同时可增加钛基表面积.因此,适宜的冲砂条件将有效地降低钛基底与 PbO_2 镀层的接触电阻,从而降低阳极电位和槽压.试验结果表明,砂子颗粒度越小及冲砂方向与钛板表面夹角愈接近 90° ,其冲砂凹面宽度愈小,则效果愈佳.冲枪所用气流压力越大,冲砂深度也越大,则效果亦愈佳.但气流压力太大,钛板消耗量过高,将降低钛基底回收重复使用的次数.(2)冲砂后钛基表面将遗留有少许的细砂粒,而且未马上使用的钛基久置后表面会重新形成氧化膜.因此电解前必须用 3% HF 浸泡处理 0.5min.(3)采用两段送电制.先用高电流密度在钛基底迅速覆盖一层牢固的连续的 PbO_2 镀层,缩短钛基与电解液直接接触的时间,有效地防止了直接采用低电流密度时经常出现的钛基钝化现象.但高电流密度镀制时间太长,也会造成钛基钝化,所以电解 10min 后即转以低电流密度连续电镀 10h.(4)镀液添加适量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 可以阻止树枝状铅的沉积,防止电极短路.同时由于 Cu 在阴极上先 Pb 沉积,使得阴极电位正移了约 0.4V,降低了槽压.

表1 部分试验结果

编 号	阳极电位(VS. SCE, V)	阴极电位(VS. SCE, V)	槽压(V)
№1	1.41	-0.14	1.60
№2	1.38	-0.12	1.58
№3	1.33	-0.10	1.44

将镀制的 PbO_2/Ti 阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰,在优惠的电解条件下,阳极电位保持在 1.60—1.70V,槽压 3.60—3.80V,从而保留了以石墨作阳极时所具备的槽压低、电能消耗低的优点.

2.2 钛基与 PbO_2 表面的接触电阻

PbO_2/Ti 界面电阻直接影响到电解时的槽压和电能消耗及阳极使用寿命,是衡量电极性能的一个重要参数.传统的物理测量方法^[6]不仅较为烦琐,而且测量的是已镀制好的 PbO_2/Ti 界面电阻,无法反映实际电解过程中的情况.为此,我们提出了一种新的方法,期望利用镀制过程中的 PbO_2/Ti 阳极电位来推导 PbO_2/Ti 界面电阻.

2.2.1 原理 镀制过程中的阳极电位由下式给出

$$\varphi_{\text{阳}} = \varphi_{\text{F}} + \eta_{\text{浓}} + \eta_{\text{电}} + I \times (R_{\text{界}} + R_{\text{钛}} + R_{\text{PbO}_2}), \quad (1)$$

式中 φ_{F} 是 PbO_2 与 Pb^{2+} 之间的平衡电位, $\eta_{\text{浓}}$ 是浓差过电位, $\eta_{\text{电}}$ 是电化学过电位, $R_{\text{界}}$ 是 PbO_2/Ti 界面电阻, $R_{\text{钛}}$ 是钛基的电阻, R_{PbO_2} 是 PbO_2 镀层的电阻, I 为电解电流.析出固体的过电位小于析出气体的过电位,而析出 PbO_2 的电极反应无气体发生,与变值 0.2—0.3V 的界面电阻过电位比较,可认为 $\eta_{\text{电}}$ 不多而近似忽略;电沉积过程中用电动搅拌器强烈搅拌,可以基本消除浓差极化即 $\eta_{\text{浓}}$ 也可不计;钛和 PbO_2 的电阻率均很小(Ti 为 $42.1\text{—}47.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, PbO_2 为 $40\text{—}50 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$),故 $R_{\text{钛}}$ 和 R_{PbO_2} 亦可近似忽略.于是式(1)近似化为 $\varphi_{\text{阳}} = \varphi_{\text{F}} + IR_{\text{界}}$,即 $R_{\text{界}} = (\varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{F}})/I$.单位面积上界面电阻为 $S \cdot R_{\text{界}}$,即

$$\frac{\varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{F}}}{I} \cdot S = \frac{\varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{F}}}{Da},$$

其中 S 为 PbO_2/Ti 界面面积, Da 为阳极电流密度.镀制过程中, PbO_2 与 Pb^{2+} 之间的平衡电位为

$$\varphi_{\text{F}}' = 1.46 + 2.3 \times \frac{2RT}{F} \log[H^+] - 2.3 \times \frac{RT}{2F} \log[Pb^{2+}], \quad (\text{VS. SHE}) \quad (2)$$

饱和甘汞电极的电极电位为^[7]

$$\varphi_{\text{SCE}} = 0.2412 - 6.61 \times 10^{-4} \times (t - 25) - 1.75 \times 10^{-6} \times (t - 25)^2 - 9.16 \times 10^{-10} \times (t - 25)^3, \quad (3)$$

式中 t 为镀液温度(单位 $^{\circ}\text{C}$)。于是,相对于饱和甘汞电极的 PbO_2 与 Pb^{2+} 之间的平衡电位为 $\varphi_{\text{P}} = \varphi_{\text{P}}' - \varphi_{\text{SCE}}$, 所以单位面积上 PbO_2/Ti 界面电阻化为 $(\varphi_{\text{P}} - \varphi_{\text{P}}' + \varphi_{\text{SCE}})/D_a$ 。

2.2.2 实验数据的计算处理 电解过程中取 $\text{pH}=1$, 即 $[\text{H}^+]=0.1\text{mol/L}$; $250\text{g/L Pb(NO}_3)_2$ 换算成 $[\text{Pb}^{2+}]=0.755\text{mol/L}$; 温度 $T=358\text{K}$; 法拉第常数 $F=96500$; 气体常数 $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。将上述数据代入式(2), 得到 $\varphi_{\text{P}}'=1.3260\text{V(VS. SHE)}$, 将 $t=85^{\circ}\text{C}$ 代入式(3), 得到 $\varphi_{\text{SCE}}=0.1952\text{V(VS. SHE)}$ 。又已知镀液 pH 为 1 时的稳定阳极电位为 $1.33\text{—}1.41\text{V(VS. SHE)}$, D_a 为 0.0225A/cm^2 。所以,单位面积上界面电阻为

$$\frac{\varphi_{\text{P}} - \varphi_{\text{P}}' + \varphi_{\text{SCE}}}{D_a} = 8.9\text{—}12.4\Omega\cdot\text{cm}^2$$

与陈振方^[8]制备的不经喷砂处理的 PbO_2/Ti 阳极界面电阻值 $33.8\text{—}40.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 比较,我们制得的 PbO_2/Ti 阳极界面电阻小得多。

2.3 PbO_2/Ti 阳极外观和 PbO_2 镀层的扫描电子显微分析

从图1可以看出,电极边缘效应很小,这对于该阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰时,保持均匀的阴极电流分布很有益处。 PbO_2 沉积层十分致密,无针孔存在(图1—3),当该阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰时,无疑可防止电解液渗入钛基表面而导致钛基腐蚀钝化。在前人所研制的 PbO_2/Ti 阳极中均不可避免地存在气孔率高的问题^[9]。至于 PbO_2/Ti 阳极外表面凹凸度较大(图2)是钛基冲砂所致,这可以增加阳极表面积。与钛基接触的 PbO_2 镀层内表面呈现一簇簇芭蕉状的晶形(图4),这样的晶形有利于 PbO_2 与钛基的紧密结合,降低接触电阻。由图5可更清楚地看到芭蕉状晶形的叶片形态。

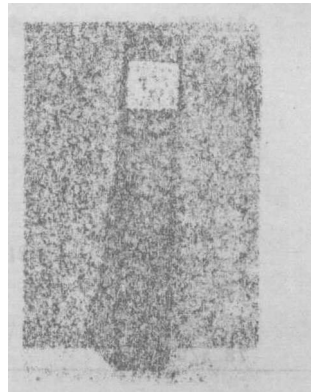


图1 PbO_2/Ti 阳极外观

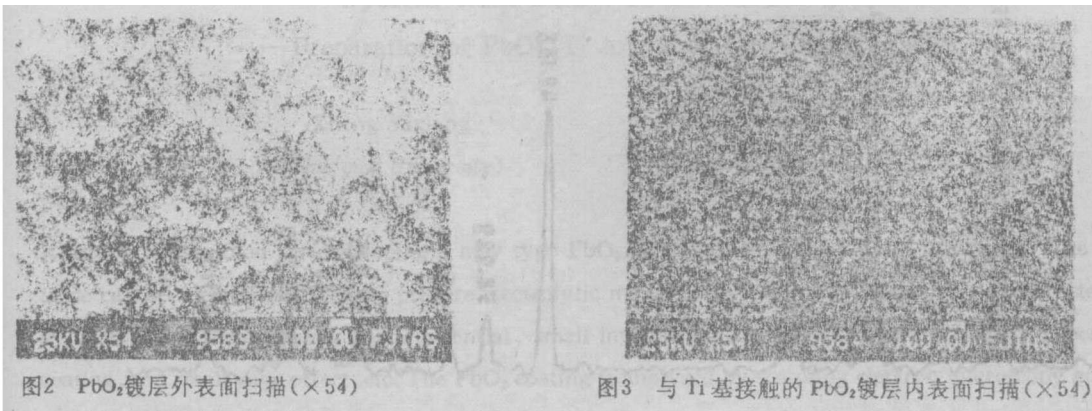


图2 PbO_2 镀层外表面扫描($\times 54$)

图3 与 Ti 基接触的 PbO_2 镀层内表面扫描($\times 54$)

2.4 PbO_2 粉末样品 X 射线分析

测试结果见表2和图6,最强的四条谱线的衍射数据与1975年的 ASTM 卡片上的 $\beta\text{-PbO}_2$ 文献标准值十分符合(表3)。所以本实验镀制的 PbO_2 样品属 $\beta\text{-PbO}_2$, 这正是我们所渴望的结果,

因为与 α - PbO_2 比较, β - PbO_2 具有显著的优点⁽¹⁰⁾, 包括电阻率更低、硬度更大和氯析出电位更高等.



图4 与 Ti 基接触的 PbO_2 镀层内表面扫描($\times 3000$) 图5 与钛基接触的 PbO_2 内表面扫描($\times 10000$)

表2 PbO_2 粉末样品 X 射线衍射数据

2θ	I	I/I_1	dA	FWHA
25.426	919	100	3.500	0.750
31.993	873	95	2.795	0.750
36.250	330	36	2.476	0.750
49.158	638	69	1.851	0.750
52.228	221	24	1.749	0.750
54.166	154	17	1.692	0.750
58.925	206	22	1.565	0.750
60.737	248	27	1.523	0.750
62.570	221	24	1.483	0.700
66.910	154	17	1.397	0.750
74.514	182	20	1.272	0.750
76.950	117	13	1.237	0.750
78.570	159	17	1.216	0.750

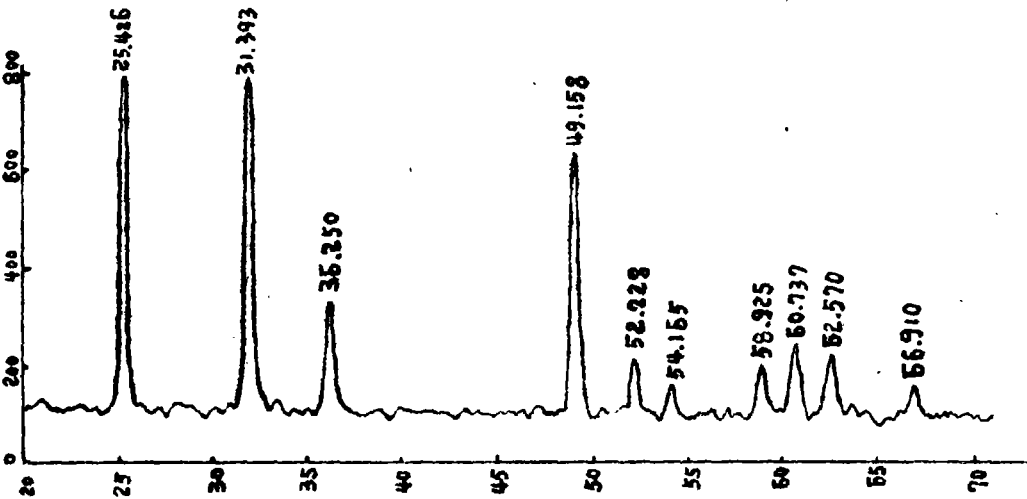


图6 PbO_2 粉末样品 X 射线衍射谱图

表3 取四条最强的谱线峰值比较

本实验数据					ASTM 数据			
I/I_1	100	95	69	36	100	95	80	40
λ	3.500	2.795	1.851	2.476	3.50	2.793	1.855	2.469

3 结束语

钛基二氧化铅电极由于其高效、不溶、导电的特性而愈来愈为人们所注意,但在 MnCl_2 体系制备电解金属锰上的应用至今未见报导。据此,我们镀制了一种新型 PbO_2/Ti 阳极,该电极具有阳极电位低、界面电阻小、 PbO_2 沉积层致密无针孔、边缘效应小的优点,可以代替石墨阳极用于 MnCl_2 体系制备电解金属锰。

参 考 文 献

- [1] Lewis, J. E., et al., *J. Applied Electrochem.*, 6(1976), 199—209.
- [2] 张其昕等,从氯化锰电解液电解金属锰的研究,福建师大学报(自然科学版),2(1981),71—79.
- [3] 邓景发,过氧化铅阳极的制备、性质及其应用,化学世界,6(1962),262—265.
- [4] 陈康宁等,金属阳极,华东师范大学出版社,(1989).
- [5] *Indian, In* 151829, (1983).
- [6] 赵淑珍等,二氧化铅电极的研制,化工学报,2(1981),136.
- [7] 傅献彩等,物理化学(下册),高等教育出版社,(1979).
- [8] 陈振方等,新型钛基二氧化铅阳极的研制及其性能的研究,材料保护,3(1989),16—18.
- [9] 唐重成,氯酸钠电槽阳极材料及其进展,无机盐工业,7(1982),7.
- [10] 深沢旭,电着二酸化铅电极の改良,电气化学および工业物理化学,49,7(1981),438—441.

The Preparation of Electrolytic Manganese from MnCl_2 System with PbO_2/Ti as Anode(I)

—Preparation of PbO_2/Ti Anode and its Characteristics

Zheng Yixiong

(Hua qiao University)

Zhang Qixin

(Fujian Teachers University)

Abstract A method for developing a new type PbO_2/Ti electrode is reported in this paper. The electrode can be used as an anode to prepare electrolytic manganese from MnCl_2 system. It is characterized by such strong points as low anode potential, small interface resistance, compactness of PbO_2 depositing coating, and small edge effect, etc. The PbO_2 coating is analyzed by scanning electron microscopy and X-ray.

Key words PbO_2/Ti electrode, anode, electrolytic manganese, interface resistance