

涂层电极电化学制备二氧化铈超细粉体

廖文波, 潘湛昌, 叶镜泉, 林良盛, 肖楚民, 张环华

(广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 以钛基钌-钇-铈涂层电极作为阳极, 硝酸铈和硝酸铵作为电解液, 电化学法制备二氧化铈超细粉体, 用 X 射线衍射和透射电镜进行了表征, 制备条件用正交实验设计进行优化; 通过极化曲线, 计算了电极过程动力学参数.

关键词: 二氧化铈; 超细粉体; 电化学法; 动力学

中图分类号: TQ151.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2007)02-0008-03

CeO_2 是一种价廉而用途极为广泛的稀土材料, 广泛应用于超导体、涂料、催化剂、抛光粉等, 所以人们对其研究越来越深入. 目前, 制备 CeO_2 的方法有多种, 且每一种方法都有其特点. 用电化学法制备 CeO_2 的特点是条件温和、环境污染少、过程不需要焙烧, 避免了粉体硬团聚. Zhou Yan-chun 等^[1-3] 用电化学法(用铂作阳极, 石墨作阴极)制备纳米 CeO_2 并用于陶瓷的制备; 林良盛等^[4] 用复合半导体涂层阳极取代铂电极电化学法制备 CeO_2 超细粉体, 但对过程的动力学没有进行研究. 本文用正交试验对制备的过程进行优化, 通过涂层电极和铂电极极化曲线的测定, 比较了电极的动力学参数.

1 实验部分

Y-4Q 型 X 射线粉末衍射分析仪(铜靶); JX-2000 型显微图相机; JEM-100SX 型透射电镜(日本理光); 阳极: 钛基钌-钇-铈涂层电极, 铂电极; 阴极: 柱状石墨电极. 电解池自制.

碳酸铈 ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$)、硝酸铵、乙醇、硝酸、氨水均为分析纯.

用质量分数为 34% 硝酸和 3% 的过氧化氢溶解碳酸铈制得硝酸铈作电解液, 以硝酸铵为支持电解质^[5-6], 再用氨水调节溶液的 pH 值, 用恒电位仪进行恒电流电解和槽压的测定, 过程中用磁力搅拌器对溶液进行不断的搅拌, 并往溶液中通入空气. 随着电解的进行, 溶液逐渐变得浑浊, 有紫色絮状沉淀生成, 然后沉淀变为黄色. 反应完成后, 停止恒电流电解, 对电解液进行过滤, 用蒸馏水洗涤, 再用无水乙醇洗涤, 最后用红外灯干燥箱烘干, 用玛瑙乳钵研磨

得浅黄色粉末^[4].

2 结果和讨论

对制备的试样进行 X 射线衍射分析测试, 结果见图 1 与二氧化铈的标准图谱一致. 由 Scherrer 公式: $D_{hkl} = K\lambda/(\beta \cos \theta)$ (其中 $K = 0.89$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, β 为半峰宽(弧度), θ 为衍射角) 计算垂直 (111) 晶面粒度 D_{111} 测得样品的平均晶粒度小于 10 nm.

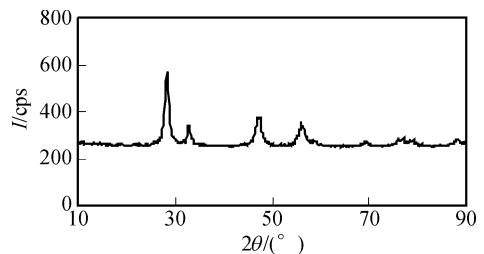


图 1 产物的 XRD

对所制得的二氧化铈粒子进行透射电镜测试, 结果见图 2 从图 2 中可以知道: 所制得的二氧化铈粒子粒径非常小, 分散性高, 且呈球形.

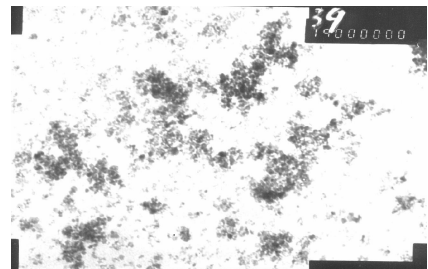


图 2 样品的 TEM 图

收稿日期: 2006-05-30

基金项目: 广东省科技计划资助项目 (2002C1030408 2004B10301010)

作者简介: 廖文波 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为应用化学.

2 1 二氧化铈制备的最佳反应条件

前期研究的结果表明^[34], 影响二氧化铈制备的主要因素有溶液浓度、pH 值和电流密度. 本文用正交实验进行分析. 选取 4 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 的正交表, 考虑因素间相互作用设计表头, 如表 1 所示. 运行程序, 将程序运行的结果填入表 2 并分别计算各水平下实验结果总和 (K)、平均值 (k) 和在不同因素之间的因素效应值 (R).

表 1 CeO_2 制备的因素水平

因素	水平		
	1	2	3
$c(\text{Ce}^{3+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.3	0.5	0.8
pH 值	7	8	6
$J / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	480	180	300

表 2 CeO_2 制备的正交实验结果¹⁾

实验号	$c(\text{Ce}^{3+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH 值	$J / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	电流效率 / %
1	(1) 0.3	(1) 7	(1) 480	81.4
2	(1) 0.3	(2) 8	(2) 180	68.2
3	(1) 0.3	(3) 6	(3) 300	61.2
4	(2) 0.5	(1) 7	(3) 300	85.5
5	(2) 0.5	(2) 8	(1) 480	80.7
6	(2) 0.5	(3) 6	(2) 180	87.3
7	(3) 0.8	(1) 7	(2) 180	69.7
8	(3) 0.8	(2) 8	(3) 300	74.3
9	(3) 0.8	(3) 6	(1) 480	68.6
K_1	210.8	253.5	212.6	
K_2	236.6	223.2	217.1	
K_3	230.7	225.2	221.0	
k_1	70.3	84.5	70.8	
k_2	78.9	74.4	72.4	
k_3	76.9	75.1	73.7	
R	14.2	6.5	3.2	

1) 括号中为水平 1~3

作各因素不同水平的趋势图, 寻求影响制备因素的最佳水平. 如图 3 所示; 同时, 为了寻求哪个因素对制备的影响最为密切, 作不同因素间的因素效应值, 如图 4 所示. 从图 3 知道, 对于因素 1, 影响最大的是第 2 个水平 (Ce^{3+} 浓度为 0.5 mol/L); 对于因素 2, pH = 7 时, K 值最大, 所以影响最为密切. 对于因素 3 从表 2 中可以知道, K 值波动的范围较小, 即各个水平影响的程度基本差不多. 仍取 K 值最大者. 所以, 最佳的实验组合为: $A_2B_1C_1$ (A 、 B 、 C 分别表示因素 1、2、3). 而从图 4 可以看出, 影响制备最为密切的因素为 Ce^{3+} 浓度, 其次是 pH 值, 影响最小的是电流密度.

2 1 1 溶液量浓度对电流效率的影响

从图 3 可以看出, 对于不同的 Ce^{3+} 浓度, 存在着一个最高的电流效率. 当 Ce^{3+} 浓度为 0.5 mol/L 的时候, 电流效率最高. 高于这个浓度或者低于这个

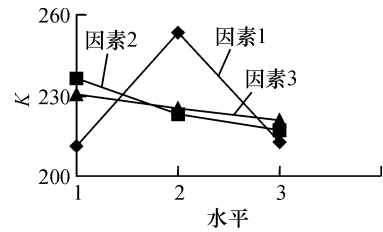


图 3 各因素不同水平值的趋势图

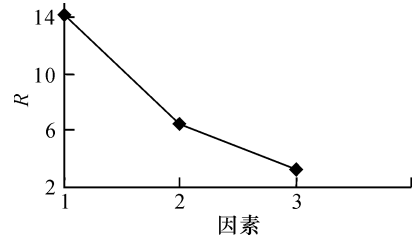


图 4 不同因素间的因素效应值

浓度, 电流效率都会减小. 结果符合文献 [4] 中所提到的溶液浓度对电流效率影响的关系. 所以选取 Ce^{3+} 浓度为 0.5 mol/L 为最佳.

2 1 2 pH 值对电流效率的影响

前期实验中知道^[4], 反应是由 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 到 $(\text{CeOH})_4$ 的过程, 也就是说碱性越强, 反应越快; pH 值升高, $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ 电对的平衡电极电位负移, 也使 Ce^{3+} 氧化生成 Ce^{4+} 变得容易. 但是观察图 3 可以看出, 如果 pH 过高, 电流效率却减小. 通过实验可以观察到, 过高的 pH 造成了产物的团聚, 影响搅拌的速度, 最终影响到收率. 所以观察图 3 可知道, 选取 pH 等于 7 为最佳.

2 1 3 电流效率的影响

电极的极化程度一般和电流的高低有关. 如果电流大, 极化也大; 极化大, 电流利用效率就低. 如果电流低, 极化小, 电流利用率高, 但是反应所需要的时间长, 且易在阴极上粘附紫色的沉淀, 造成电极电位和槽压的升高, 能耗增大. 所以合适的电流密度, 对反应也同样重要. 在图 3 中, 电流高的反应电流效率却高, 与实验不符合, 具体原因还需探讨. 一般选取电流密度为 300 mA/cm² 最佳.

2 2 搅拌的影响

进行实验时可以观察到, 反应生成的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 会沉积在阴极上, 阻碍了反应的进行, 并使槽压升高, 增加了能耗, 降低电流效率, 所以需要及时通过搅拌把吸附的沉淀分散, 才可以提高反应的电流效率. 在同样条件下, 做对比实验发现, 反应中达到均匀搅拌的电流效率差不多是未达到均匀搅拌的电流效率的 2 倍. 所以, 搅拌是影响电流效率的一个重要因素^[4].

3 动力学参数

根据实验测得的涂层电极和铂电极极化曲线

(见图 5), 作出 Tafel 半对数图^[5-6], 见图 6 所示, 其中氧过电位 $\eta(\text{O}_2)$ 与电流密度的关系可由下式表示:

$$\eta(\text{O}_2) = \frac{2.303RT}{\beta nF} \lg J^0 + \frac{2.303RT}{\beta nF} \lg J = a + b \lg J.$$

式中: a 为截距, b 为斜率, β 为传递系数, n 为电极反应中的电子数, J^0 为交换电流密度, R 为气体常数, T 为热力学温度, F 为法拉第常数, η 为 1 阳极过电位, J 为阳极电流密度. 计算结果见表 3

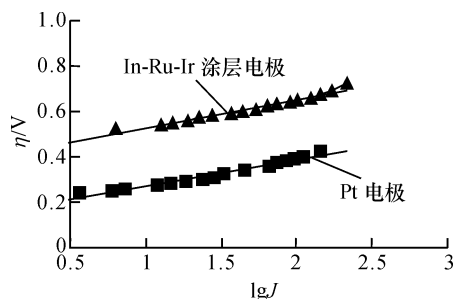


图 5 电极的极化曲线

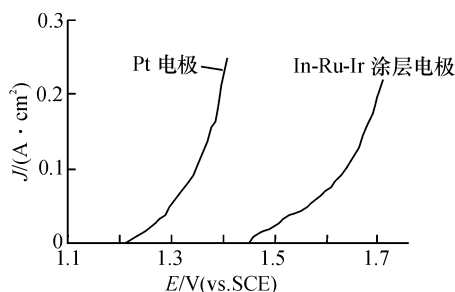


图 6 研究电极的 Tafel 半对数图

表 3 各电极的电极过程动力学参数

研究电极	a	b	βn	$J^0 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Pt	0.403	0.125	0.473	5.97×10^{-4}
In-Ru-Ir	0.154	0.116	0.510	4.7×10^{-2}

a 值越小, 说明电极析氧过位 η 越低, 析氧活性好. 从表 3 可以知道, In-Ru-Ir 涂层电极的 a 最小, 说明相比于 Pt 电极, In-Ru-Ir 涂层电极的析氧活性较好; 斜率 b 越小, 说明电极的极化度小, 因此一般

来说 b 值越小越好. 从表 3 可以知道, In-Ru-Ir 涂层电极的 b 值最小, 所以其极化度最小; 而 β 值则反映了电极电位对电极反应活化能影响的程度; J^0 值反映的是电极反应的可逆程度, J^0 越大说明可逆性越大.

从以上分析可见, 可以根据电极反应的动力学参数来评价电极的优劣, 由 Tafel 公式可得:

$$\eta = b(\lg J - \lg J^0)$$

当 J 值一定时, J^0 越大, b 值越小时, 则 η 值越小, 其析氧活性越好, 电催化性能就越好. 所以, 从动力学的角度说明 In-Ru-Ir 涂层电极确实优于 Pt 电极.

4 结论

1) 计算机正交实验结果表明制备的最佳条件是: $c(\text{Ce}^{3+}) = 0.5 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 7$, 电流密度为 480 mA/cm^2 , 并搅拌.

2) In-Ru-Ir 涂层电极的动力学参数为: $a = 0.154$, $b = 0.116$, $J^0 = 4.7 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$.

3) In-Ru-Ir 涂层电极无论从催化性能还是从能耗上都优于 Pt 电极.

参考文献

- [1] Zhou Yarr chun, Richard J Phillips et al Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 981-985
- [2] Jay A Switzer Electrochemical synthesis of ceramic films and powders[J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(10): 1521-1524
- [3] 潘湛昌, 杨文霞, 张环华, 等. 纳米二氧化铈的电化学制备与表征[J]. 化工新型材料, 2004, 32(10): 31-33
- [4] 林良盛, 潘湛昌, 戴子林, 等. 钛基复合涂层阳极电化学法制备二氧化铈超细粉体[J]. 矿冶工程, 2005, 25(3): 63-65
- [5] 杨建军, 舒余德, 蒋汉瀛, 等. 钛基二氧化锰新型不溶性阳极及其行为的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1987, 18(1): 98-104
- [6] 袁令仪, 黄梅, 侯郁东, 等. 在硫酸体系中高电流密度下活性涂层钛阳极的研究[J]. 广州有色金属学报, 1995, 5(1): 58-65

Preparation of Ultrafine Powder CeO_2 Using Electrochemical Method

LIAO Wen-bo PAN Zhan-chang YE Jing-quan LIN Liang-sheng XIAO Chun-ting ZHANG Huan-hua
(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006 China)

Abstract Cerium dioxide ultrafine powder is prepared by electrochemical method using composite coating of In-Ru-Ir as anode, cerous nitrate and ammonium nitrate as electrolyte. The powder is analyzed by using XRD and TEM. The technique condition of preparation is optimized by orthogonal design. The kinetics of electrode process is studied.

Key words cerium dioxide, ultrafine powder, electrochemical method, kinetics