[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201310211

www.whxb.pku.edu.cn

电解制备二氧化锰强酸性电解液中气体扩散电极的稳定性与失效行为

张 慧¹ 孟惠民^{1,2,*}⁽¹⁾北京科技大学腐蚀和防护中心, 北京 100083; ⁽²⁾北京科技大学, 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用气体扩散电极(GDE)代替传统析氢阴极电解制备二氧化锰(EMD), 重点研究了气体扩散电极在强酸性 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的稳定性、寿命及失效行为. 结果表明: 气体扩散电极在 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解液中重现性好、具有一定的稳定性, 寿命可达 400 h; 平行实验表明, 阳极沉积一定厚度的 EMD 是槽电压第一次升高的主要原因; 电流密度为 $100\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 气体扩散电极失效前阴极过程的速度由氧的离子化反应和氧的扩散混合控制, 失效后阴极过程由氧去极化和氢去极化共同组成, 主要发生析氢反应; 催化层聚四氟乙烯(PTFE)网络结构的破坏和镍网层的溶解是电极失效的原因之一; Pt 的团聚降低了电极的电催化活性, 是电极失效的主要原因; 阴极失效是槽电压再次升高的主要原因.

关键词: 气体扩散电极; 电解二氧化锰; 强酸性电解体系; 稳定性; 失效

中图分类号: O646; TQ151.4+1

Stability and Failure Behavior of Gas Diffusion Electrodes in Strong Acid Media for Electrolytic Manganese Dioxide

ZHANG Hui¹ MENG Hui-Min^{1,2,*}⁽¹⁾*Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;*⁽²⁾*Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology,**University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)*

Abstract: Electrolytic manganese dioxide (EMD) was prepared using a gas diffusion electrode (GDE) instead of a traditional hydrogen evolution cathode. The stability, lifetime, and failure behavior of the GDE were studied in a strongly acidic $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ electrolysis system. The results show that the GDE has good reproducibility and stability, and its lifetime is up to 400 h in a $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ electrolysis system. Parallel experiments indicate that the major reason for the first increase in the anode cell voltage is the deposition on the anode of a certain thickness of EMD. When the current density is $100\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, the cathode reaction rate is controlled by a mixture of oxygen ionization and oxygen diffusion before failure of the GDE, and the cathode reaction process consists of two simultaneous reactions after failure of the GDE, i.e., oxygen depolarization and hydrogen depolarization. Hydrogen depolarization is the main controlling process after GDE failure. One of the reasons for electrode failure is destruction of the polytetrafluoroethylene (PTFE) network structure in the catalyst layer and dissolution of the nickel mesh layer. Platinum agglomeration reduces the electrocatalytic activity of the GDE, and this is the main reason for electrode failure. Cathode failure is the main reason for the second increase in the anode cell voltage.

Key Words: Gas diffusion electrode; Electrolytic manganese dioxide; Strong acid electrolysis system; Stability; Failure

Received: June 7, 2013; Revised: October 16, 2013; Published on Web: October 21, 2013.

*Corresponding author. Email: menghm16@126.com; Tel: +86-10-62332548.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51274027).

国家自然科学基金(51274027)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

我们先前的研究^{1,2}阐述了采用气体扩散电极(GDE)代替析氢阴极用于生产电解二氧化锰(EMD)的节能减排新方法,称之为“氧阴极电解制备二氧化锰新方法”。自1965年培根电极在阿波罗飞船上的成功应用,GDE被推广用于电池系统。此后,气体扩散电极得到了广泛的研究并用以提高电化学反应的效率。³⁻⁵目前GDE主要应用在燃料电池、氯碱工业、合成过氧化氢等方面,其中研究环境主要是碱性、中性和弱酸性环境。⁶⁻²⁰而传统的使用析氢阴极工业生产电解二氧化锰的电解液体系均为强酸性体系,如 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解液的pH值仅为0.7-2.1。可以预见,气体扩散电极在强酸性电解液中电行为规律和失效行为与碱性和中性电解液体系中的行为规律不可能完全相同,但其行为规律的基础研究基本空白。

为此,本论文通过电解制备EMD强酸性电解液中气体扩散电极的寿命测试,失效前后电化行为、催化层成分和表面形貌分析,研究了氧阴极法制备电解二氧化锰时气体扩散电极在强酸性 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解体系中的稳定性与失效行为,为进一步提高气体扩散电极的性能提供理论依据。

2 实验部分

Pt/C型气体扩散电极主要由催化层和防水透气层组成,催化层主要成分有Pt/C(40%)、活性炭(AR)、乙炔黑(50%)、聚四氟乙烯(PTFE)(60%),防水透气层主要成分有无水硫酸钠(AR)、活性炭、乙炔黑、PTFE(60%)、镍网。将催化层和防水透气层组合,在一定条件下压成薄片做成氧阴极,结构示意图如图1(a)所示。¹

阴极采用自制的Pt/C型气体扩散电极(5 cm^2),阳极采用钛基钛锰涂层阳极板(7 cm^2),极间距5 cm,组成了氧阴极电解 MnO_2 新方法的气液电解槽,如图1(b)所示。²电解液为目前工业EMD生产常用的 $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (AR)+ $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ (AR)强酸性体系,电解温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

本文实验采用的电化学工作站为上海辰华公司生产的CHI660B电化学工作站,采用三电极体系测试,待测电极在电解液中浸泡4 h后进行测试,参比电极采用饱和硫酸亚汞($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)参比电极,扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用日本理学D/max 2000PC X射线衍射仪分析电解产物的成分及相结构、电解前

图1 (a)气体扩散电极(GDE)及(b)实验装置示意图^{1,2}

Fig.1 Schematic of (a) gas diffusion electrode (GDE) and (b) experimental device^{1,2}

后气体扩散电极发生的物相变化,实验条件为Cu K α 线,镍滤波,扫描速率为 $2\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10^\circ\text{--}90^\circ$ 。采用德国Cambridge-S360扫描电子显微镜分析气体扩散电极失效前后的形貌及Pt分布。采用美国Trace Northern能谱仪(EDX)进行表面成分分析。

3 结果与讨论

3.1 气体扩散电极的稳定性及寿命研究

电解过程中阴、阳两极间的电位差称为槽电压,即:

$$E = E_1 + \eta^+ + \eta^- + E_2 + E_3 \quad (1)$$

式中 E_1 为理论分解电压; η^+ 为阳极过电位; η^- 为阴极过电位; E_2 为极间电解液电位; E_3 为槽外导体分摊电位。

气体扩散电极在电流密度为 $100\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、电解温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、电解液中 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2SO_4 浓度为 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时槽电压及阴极电位随时间的变化曲线如图2所示。

从图2中可以看出,电解初期槽电压比较稳定,这个过程大约持续35 h,随后槽电压迅速上升0.6-0.7 V,此后槽电压经过一个长时间的稳定期后又迅速升高;电解初期阴极电位略有上升,这个过程大约持续25 h,幅度不超过0.1 V,电解大约375 h后阴极电位迅速下降;大约电解35 h后阳极电位迅速上升,此后阳极电位基本稳定。对比槽电压和阳极电位曲线可以发现电解大约35 h时槽电压的升高与阳极电位的升高同步,且变化幅度相近,初步推测槽电压的升高是由于阳极沉积了EMD;对比槽电压

图2 阴极电位、阳极电位及槽电压随时间的变化曲线

Fig.2 Changing curves of cathode potential, anode potential, and voltage vs time

$C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ \text{C}$

和阴极电位曲线可以发现, 槽电压的再次升高与阴极电位的降低同步, 且变化幅度相近, 同时观察到阴极析出大量气泡, 初步推测槽电压再次升高的原因是阴极失效. 电解初期, 阴极电位略微上升的原因主要是溶液逐渐渗透到催化层中与催化剂充分接触, 形成足够多的三相界面后趋于稳定.

从公式(1)槽电压的组成可知, 其中理论分解电压、极间电解液电压降和电解槽外导体分摊电位不变, 影响槽电压的因素主要是阴极电位和阳极电位. 电解初期阴极电位变化幅度不超过 0.1 V, 说明阴极电位的变化不是槽电压升高的原因. 为了找到电解初期槽电压升高的原因, 我们做了平行实验, 如图3所示.

图3中a、b曲线为平行试样, a曲线中阳极产物不经过处理, b曲线中分别在65和135 h时将阳极产物剥离, 然后将处理过的阳极板再次放入电解槽

图3 槽电压随时间的变化曲线

Fig.3 Changing curve of cell voltage vs time

(a) anode product without peel, (b) anode product with peel;
 $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ \text{C}$

中. 从图中可以看出, 去除其表面沉积的EMD后槽电压降至初始值, 电解大约 35 h 后槽电压再次升高 0.5 V. 与图2中所得结论一致, 槽电压初期升高的原因是电解过程中阳极表面沉积EMD, 由于EMD导电性差, 槽电压升高主要是用于克服阳极表面与新生二氧化锰之间的界面能.

3.2 气体扩散电极电化学行为的研究

在制备EMD时, GDE上主要发生氧还原反应和氢还原反应. 当 $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ Pa}$ 、 $p_{\text{H}_2} = 100 \text{ Pa}$ 、 $T = 70^\circ \text{C}$ 、 $\text{pH} = 0.7$ 时, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 1.143 \text{ V}$), $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($\varphi = -0.046 \text{ V}$), 两种阴极反应的理论电位差为 1.19 V 左右. 当GDE有足够的三相界面和充足的氧气时, 阴极主要发生氧还原反应, 由于氧电极过程总伴随有较大的过电位, 氧还原反应的分解电压要远低于 1.143 V.²¹

为了找到电解后期槽电压升高及阴极电位降低的原因, 我们将未使用的GDE、图2中所用的GDE(电解 500 h)及无氧条件时的GDE极化曲线进行对比, 如图4所示. 测试条件为 $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 70^\circ \text{C}$, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$.

图4中a曲线为气体扩散电极上氧还原反应过程的阴极极化曲线, 由于控制因素的不同, 这条曲线可以分为四个部分.²² 曲线EF段, 阴极过程在不大的电流密度下进行, 且阴极表面氧的供应相对比较充足, 阴极过程的速度由氧离子化过电位所控制; 曲线FG段, 随着电流密度的增大, 由于浓度极化的出现, 阴极过程的速度将与氧的离子化和氧的扩散过程都有关, 阴极过程的速度由氧的离子化反应和

图4 气体扩散电极的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of gas diffusion electrode

(a) untapped GDE; (b) in the absence of oxygen;
(c) after 500 h of electrolysis

氧的扩散混合控制;²³ 曲线GH段, 随着电流密度的增大, 由于扩散过程的阻滞而引起极化不断增加, 极化曲线开始很平缓地上升, 在这种情况下, 因为电极电位大大地向负方向移动, 氧离子化的电极反应已经被大大活化, 只要氧一到达电极表面立即被还原, 此时整个阴极过程的速度仅仅由氧的扩散过程所控制; 曲线HI段, 阴极过程由氧去极化和氢去极化共同组成, 电极上发生析氢反应. 从a曲线可以看出, 当电流密度为 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 阴极过程由氧的离子化反应与氧的扩散过程混合控制, 此时提高温度和氧的浓度都可以减少阴极极化. 图4中b曲线为GDE在无氧条件下的极化曲线, 由于没有氧提供, 此时GDE只作为普通析氢阴极.^{22,24} 对比曲线a、b可以看出, 电极电位负于 -0.8 V 时, 电极反应不完全为氧还原反应. 图4中c曲线为GDE在电解500 h后的极化曲线, 曲线JK段, 由于GDE被破坏, 溶液浸入电极中, 大量气液固三相界面被淹没, 没有足够的氧气提供, 阴极过程由氧的扩散过程所控制; 曲线KL段, 当电流密度略微增大时, 极化曲线就开始很陡的上升, 阴极过程由氧去极化和氢去极化共同组成, 从图4c曲线中可以看出, 当电流密度为 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 阴极过程由氧去极化和氢去极化共同

组成, 由于气液固三相界面被淹没没有氧气提供, 此时主要发生析氢反应, GDE失效. 在实验过程中观察到阴极冒出大量气泡也验证了这一点.

3.3 气体扩散电极失效行为的研究

我们进行了平行实验, 将不同时间节点的气体扩散电极横截面扫描电子显微镜(SEM)图及 Mn^{2+} 在界面区域的分布与含量进行了对比, 如图5所示.

图5(a)为未使用的GDE; 图5(b)为电解100 h后, 电解液逐渐渗入催化层中, 随着催化层的深入, Mn^{2+} 含量减少; 图5(c)为电解200 h后, 靠近镍网的催化层 Mn^{2+} 含量最高, 说明此时电解液完全浸没催化层; 图5(d)为电解300 h后, 镍网层和催化层中 Mn^{2+} 含量相当, 且明显高于气体扩散层, 说明此时电解液充分与镍网接触; 图5(e)为电解400 h后, 镍网被部分溶解, 催化层有大量裂纹和孔洞; 图5(f)为电解500 h后, 镍网已经完全溶解, 催化层与扩散层分离, 电解液完全浸没电极. 随着电解时间的延长, Mn^{2+} 逐渐渗透到催化层、镍网层和气体扩散层中, 镍网层的溶解使得催化层和气体扩散层分离, 电解液完全浸没GDE, 最后电解液穿透电极.

为了找到气体扩散电极失效的原因, 对比了未使用的GDE和图2中所用GDE(电解500 h)的催化

图5 电解后气体扩散电极横截面的扫描电镜(SEM)图及 Mn^{2+} 线分析图

Fig.5 Scanning electron microscopy (SEM) images and line analyses of the Mn^{2+} cross section of GDE after electrolysis

t/h: (a) 0, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, (f) 500; $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ \text{C}$

图6 气体扩散电极催化层表面的SEM图

Fig.6 SEM images of the surface of the catalyst layer of GDE (signal A=SE1)

(a₁, a₂, a₃) untapped GDE; (b₁, b₂, b₃) after 500 h of electrolysis;
 $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 500 \text{ h}$

层表面形貌, 如图6所示。

图6(a₁)为未使用的GDE催化层放大3000倍的SEM图, 催化层表面布满了PTFE网络结构, 将粉末颗粒紧密粘结在一起, 并形成许多微小的孔隙, 图6(a₂)为较薄区域的放大图, 图6(a₃)为较厚区域的放大图。图6(b₁)为催化层使用500 h后放大3000倍的SEM图, 催化层表面颗粒比较松散, 图6(b₂)为PTFE网络结构破坏的区域放大图, 图6(b₃)为裂纹区域放大图, 可以看到PTFE网络结构被破坏, 且有孔洞和裂缝出现, 原因可能是催化层表面PTFE部分溶解, 使得网络结构被破坏, 同时孔隙中有硫酸锰析出, 破坏了催化层结构, 从而形成裂缝。

从图5和图6中我们可以推测, 电极失效的原因是GDE催化层的PTFE网络结构被破坏, 从而形成大量孔洞和裂缝, 电解液充分与镍网接触, 加速了镍网的溶解。镍网的溶解和三相界面的减少使得氧气不能参与反应, 电极更容易发生析氢反应, 加

速了电极的破坏。同时也说明了图2中, 槽电压再次升高的原因是阴极失效。

我们将未使用的GDE和图2中所用GDE(电解500 h)的催化层成分、催化层表面形貌进行了对比, 如图7和图8所示。

图7为气体扩散电极未使用和电解500 h后($I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ\text{C}$, 电解液中 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)催化层的XRD图。图7中曲线a为未使用的GDE催化层的XRD图, 图谱中主要为聚四氟乙烯(PTFE)和C的衍射峰和较弱的Pt衍射峰; 图7中曲线b为图2中电解使用500 h后GDE催化层的XRD图谱, 图中主要为PTFE、C、Ni和Pt的衍射峰。对比曲线a、b可以发现, Pt的衍射峰明显增强, 这是因为碳载铂只占催化层的5%(w), 而碳载铂中Pt颗粒约为10 nm, 由于Pt颗粒尺寸细小, 颗粒边缘不规则的晶体结构对XRD衍射峰贡献比较大, 使得Pt衍射峰很弱; 随着电解反应的发生, Pt颗粒不断团聚、长大, 颗粒边缘不规则的晶体结构对XRD衍射峰贡献减小, 而颗粒内部规则的晶体结构对XRD衍射峰贡献增大, 使得Pt衍射峰明显增强。曲线a中没有镍的衍射峰, 而曲线b中出现了镍的衍射峰, 未使用的GDE催化层中不含镍, 而电解液中没有镍离子, 可以推测在电极反应过程中, 电解液浸入镍网层中, 使得镍网溶解。部分溶解的镍沉积在催化层上, 因而镍衍射峰来自镍网层的溶解, 与图5(e)、5(f)结论一致。

图8为气体扩散电极未使用和电解500 h后($I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ\text{C}$, 电解液中 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_4 浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)催化层的SEM图。

图7 气体扩散电极催化层的XRD

Fig.7 XRD patterns of the catalyst layer of GDE
 (a) untapped GDE, (b) after 500 h of electrolysis; $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,
 $T = 70^\circ\text{C}$; $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图8 气体扩散电极催化层的SEM图

Fig.8 SEM image of the catalyst layer of GDE (signal A=QBSD)

(a₁, a₂, a₃) untapped GDE, (b₁, b₂, b₃) after 500 h of electrolysis; $C(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $I = 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $T = 70^\circ \text{C}$, $t = 500 \text{ h}$

图8(a₁, a₂, a₃)为未使用的气体扩散电极催化层, 高度分散的、亮度最高的白色颗粒为Pt颗粒, 图中Pt颗粒分散均匀, 无明显的团聚; 图8(b₁, b₂, b₃)为电解500 h后气体扩散电极的催化层, 可以明显看到Pt颗粒发生团聚且分散不均匀. 对比图8(a)、8(b)可以发现, 随着电解时间的增加, Pt颗粒不断团聚、长大. 同时也验证了XRD中, Pt衍射峰增强的原因是Pt颗粒的团聚.

从气体扩散电极使用前后催化层的XRD和SEM对比图可以推测, 催化剂的团聚使得氧还原反应的活性面积减小, 阴极极化增大, 当阴极过程由氧去极化和氢去极化共同组成时, 阴极开始析出氢气, 氢气的析出加速了催化层的PTFE网络结构的破坏, 从而加速了电极的失效, Pt的团聚是造成电极失效的主要原因. 催化剂的团聚和脱落也是气体扩散电极在碱性和弱酸性条件下失效的主要原因.^{25, 26}

4 结 论

(1) 寿命实验表明, 本文中采用的电极制备工艺基本稳定, 气体扩散电极在强酸性 $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 电解液中具有一定的稳定性, 寿命可达400 h. 平行实验表明, 电解过程中槽电压第一次升高的原因是阳极沉积了EMD, 为了克服阳极表面与新生二氧化锰之间的界面能; 槽电压再次升高的原因是阴极失

效, 此时阴极主要发生析氢反应.

(2) 电化学实验表明, 电流密度为 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 气体扩散电极未失效时阴极过程的速度由氧的离子化反应和氧的扩散混合控制; 气体扩散电极失效后, 阴极过程由氧去极化和氢去极化共同组成, 由于三相界面消失, 空气中的氧气不能参与反应, 此时主要发生析氢反应.

(3) 气体扩散电极使用前后催化层的表面形貌图表明, 电解过程中PTFE部分溶解, PTFE网络结构被破坏, 且有孔洞和裂缝出现; 不同时间节点的气体扩散电极横截面SEM图及 Mn^{2+} 在界面区域的分布与含量图表明, 电解液逐渐浸入电极中, 镍网层溶解, 催化层与扩散层分离, 最终导致电极漏液. PTFE网络结构被破坏和镍网层的溶解是GDE失效的原因之一.

(4) 气体扩散电极使用前后催化层的XRD和SEM对比图表明, 电解过程中Pt发生了团聚, 电极中的镍网层发生了溶解, Pt的团聚降低了电极的电催化活性是造成GDE失效的主要原因.

References

- (1) Meng, H. M.; Guo, L.; Zhang, H.; Sun, D. B.; Yu, H. Y.; Fan, Z. S.; Wang, X. D. An Energy-Saving Method for Preparing Electrolytic Manganese Dioxide. CN Patent ZL201010578846.5, 2011-4-27. [孟惠民, 郭琳, 张慧, 孙冬柏, 俞红英, 樊自栓, 王旭东. 一种节能型电解二氧化锰的制

- 备方法: 中国, ZL201010578846.5[P]. 2011-4-27.]
- (2) Zhang, H.; Meng, H.; Guo, L.; Yu, H. Y.; Sun, D. B. *China's Manganese Industry* **2013**, 31 (1), 27. [张 慧, 孟惠民, 郭琳, 俞红英, 孙冬柏. 中国锰业, **2013**, 31 (1), 27.]
- (3) Chen, S.; Xiao, Z. B.; Liu, J. B.; Yin, Y. L. *Journal of Jishou University (Natural Sciences Edition)* **2009**, 30 (3), 86. [陈 上, 肖卓炳, 刘建本, 尹艳林. 吉首大学学报(自然科学版), **2009**, 30 (3), 86.]
- (4) Fukada, S. *Energ. Convers. Manage* **2001**, 42 (9), 1121. doi: 10.1016/S0196-8904(00)00124-2
- (5) Ramousse, J.; Deseure, J.; Lottin, O.; Didierjean, S.; Maillet, D. *J. Power Sources* **2005**, 145 (2), 416. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.067
- (6) Grigoriev, S. A.; Kalinnikov, A. A.; Kuleshov, N. V.; Millet, P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38 (20), 8557. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.056
- (7) Chabi, S.; Kheirmand, M. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (24), 10408. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.104
- (8) Moussallem, I.; Jörisen, J.; Kunz, U.; Pinnow, S.; Turek, T. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38 (9), 1177. doi: 10.1007/s10800-008-9556-9
- (9) Pinnow, S.; Chavan, N.; Turek, T. *J. Appl. Electrochem.* **2011**, 41 (9), 1053. doi: 10.1007/s10800-011-0311-2
- (10) Marini, S.; Salvi, P.; Nelli, P.; Pesenti, R.; Villa, M.; Kiros, Y. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, 38 (26), 11496. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.04.160
- (11) Dong, H.; Yu, H. B.; Wang, X.; Zhou, Q. X.; Feng, J. L. *Water Res.* **2012**, 46 (17), 5777. doi: 10.1016/j.watres.2012.08.005
- (12) Lee, S. J.; Pyun, S. I. *Electrochim. Acta* **2007**, 52 (23), 6525. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.081
- (13) Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. *J. Power Sources* **2008**, 179 (1), 50. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.105
- (14) Chhina, H.; Campbell, S.; Kesler, O. *J. Power Sources* **2007**, 164 (2), 431. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.003
- (15) Nagai, M.; Yoshida, M.; Tominaga, H. *Electrochim. Acta* **2007**, 53 (2), 1030. doi: 10.1016/j.electacta.2007.09.036
- (16) Ma, C. A.; Huang, Y.; Zhu, Y. H.; Chen, Z. Y.; Lin, W. F. *CIESC Journal* **2009**, 60 (10), 2633. [马淳安, 黄 赞, 朱英红, 陈赵扬, 林文锋. 化工学报, **2009**, 60 (10), 2633.]
- (17) Fu, J. L.; Zhang, X. W.; Lei, L. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, 23 (8), 1157. [傅坚亮, 张兴旺, 雷乐成. 物理化学学报, **2007**, 23 (8), 1157.] doi: 10.1016/S1872-1508(07)60060-6
- (18) Hayashi, K.; Furuya, N. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (3), A354.
- (19) Yu, Q. H.; Zhou, M. H.; Lei, L. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22 (7), 883. [郁青红, 周明华, 雷乐成. 物理化学学报, **2006**, 22 (7), 883.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20060723
- (20) Dai, X. F.; Zhen, M. F.; Xu, P.; Shi, J. J.; Ma, C. Y.; Qiao, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29 (8), 1753. [戴先逢, 郑明富, 徐 攀, 石晶晶, 马承畧, 乔锦丽. 物理化学学报, **2013**, 29 (8), 1753.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306141
- (21) Li, D. *Electrochemistry Principle*; Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press: Beijing, 1999; pp 388—389. [李 荻. 电化学原理. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999: 388—389.]
- (22) Wei, B. M. *Metal Corrosion Theory and Application*; Chemical Industry Press: Beijing, 2008; pp 94—95, 105—107. [魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 2008: 94—95, 105—107.]
- (23) Sudoh, M.; Arai, K.; Lzawa, Y.; Suzuki, T.; Uno, M.; Tanaka, M.; Hirao, K.; Nishiki, Y. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (28), 10575. doi: 10.1016/j.electacta.2011.06.013
- (24) Li, J. B.; Pan, Z. C.; Xiao, C. M.; Zhang, H. H.; Deng, Y. *Chemistry & Bioengineering* **2007**, 24 (7), 16. [李嘉斌, 潘湛昌, 肖楚民, 张环华, 邓 仪. 化学与生物工程, **2007**, 24 (7), 16.]
- (25) Furuya, N.; Aikawa, H. *Electrochim. Acta* **2000**, 45 (25—26), 4251. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00557-0
- (26) Siracusano, S.; Denaro, T.; Antonucci, V.; Aricò, A. S.; Urgeghe, C.; Federico, F. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38 (12), 1637.