

析氯析氧组合涂层钛阳极的研究

陈永毅, 唐 电

(福州大学, 福建 福州 350002)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法, 制备具有三明治结构的钛阳极, 即在钛基材上先被覆 Ti70%-Ru30%(摩尔分数,下同)氧化物底层, 然后被覆 Ir70%-Ta30%中间层, 最后被覆 Ti70%-Ru30%氧化物表层。通过 XRD、电极电位、极化曲线、循环伏安、强化电解寿命等试验方法研究具有三明治结构的钛阳极的物理性能和电化学性能。结果表明, 三明治结构阳极涂层主要组成物相为(Ti,Ru)O₂ 金红石相固溶体、IrO₂ 金红石相和非晶态的氧化钽, 三明治结构的钛阳极具有优越的析氯和析氧的电催化活性, 在析氯和析氧环境中能更好地保持电位稳定性, 在高电流密度和高酸度下, 有更强的耐蚀性, 是较好的析氯析氧合一的钛阳极。

关键词: 三明治结构; 钛阳极; 活性; 强化寿命

中图分类号: TG174.451; TG154.5;

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1214-05

从 1965 年荷兰人 H.Beer 取得 RuO₂ 钛阳极的专利后, 钛阳极被迅速推广应用^[1]。现在, 钛阳极已广泛应用于氯碱工业、氯酸盐工业、水电解、污水处理、有机物合成、阴极保护、电沉积等工业领域。

随着钛阳极应用领域的扩大, 其使用环境也愈加复杂, 这就要求阳极涂层有较好的电催化性和析气选择性(即有较合适的析氯电位和析氧电位), 此外, 还应具有较强的耐腐蚀性, 从而达到降低能耗、提高反应效率、提高生产稳定性和延长使用寿命, 最终达到降低电化学反应运行成本和提高产品质量的目的。目前研究工作者对在析氯环境中的钛阳极进行了大量的研究^[2-4], 结果表明, Ru:Ti=3:7(摩尔比)的二氧化物涂层钛阳极是氯碱工业用的最具代表的电极^[5], 但该 Ru 系钛阳极在析氧领域的使用效果并不理想^[6]。后来研究发现, IrO₂ 是一种优良的析氧催化剂, 并能在酸性溶液中保持稳定^[7-9], 研究发现, Ir:Ta=7:3(摩尔比)的二氧化物涂层钛阳极是析氧条件下最具代表的电极^[3]。在其它的电化学环境中, 如电解提取、阴极防护、有机电解和电冶金领域, 则需要有不同析氯和析氧性能的钛阳极。作者设想: 若采用这两种具有代表性的电极组合成新的电极, 就有可能保持 RuO₂ 在 Ru-Ti 涂层、IrO₂ 在 Ir-Ta 涂层中良好的催化活性, 获得综合性能优良的析氯析氧合一钛阳极, 该钛阳极将能在某些含氯的酸性溶液中获得良好的电催化性和良好的稳定性。为此, 采用溶胶-凝胶法, 制备混合组合涂层和分层组合涂层的钛阳极, 经对其性能对比, 表

明采用分层组合方式, 即具有三明治结构的钛阳极可以获得较优越的综合性能。

1 实 验

将经轧制、喷砂的 2 mm 厚工业纯钛 TA2 切成规格为 20 mm×50 mm 的试样, 经打磨、去脂、刻蚀、水洗、烘干, 置入无水乙醇中保存待用。

实验所用原料为三氯化钌(含 Ru37%, 质量分数, 下同)、钛酸四正丁酯(1 g/mL)、氯铱酸(含 Ir 34.9%)、TaCl₅ 正丁醇溶液(200 g/L)、柠檬酸(C₆H₈O₇)和无水乙醇。

金属盐与柠檬酸按摩尔比 1:3, 钌与钛按摩尔比 3:7, 铱与钽按摩尔比 7:3 配料, 每块钛板上的钌和铱的涂覆量分别取 3 g/m², 使总的贵金属量达到 6 g/m²。称量所需的物质, 分别溶于无水乙醇中, 混合, 配得钌系和铱系的涂液。

配制 Ru-Ti 涂液: 将在 60 °C 下保温 3 h 的柠檬酸溶液用磁力搅拌器搅拌, 以 1 滴/s 的速度滴入三氯化钌溶液和钛酸四正丁酯溶液, 待充分反应后, 一分为二, 室温下静置 24 h, 得到两份 Ru-Ti 涂液。

配制 Ir-Ta 涂液: 将在 60 °C 下保温 3 h 的柠檬酸溶液用磁力搅拌器搅拌, 以 1 滴/s 的速度滴入氯铱酸溶液和 TaCl₅ 溶液, 充分反应后, 室温下静置 24 h, 得到 Ir-Ta 涂液。

先涂刷一份 Ru-Ti 涂液, 接着涂刷 Ir-Ta 涂液, 最后涂刷另一份 Ru-Ti 涂液。每次都是提取适量涂液到

收到初稿日期: 2008-06-31; 收到修改稿日期: 2008-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(50472002); 福建省重大科研专项(2005HZ01)

作者简介: 陈永毅, 女, 1971 年生, 博士生, 福州大学材料研究所, 福建 福州 350002, 电话: 0591-83750906, E-mail: cyy-1971@tom.com

钛板上,用小毛刷轻涂使涂液均匀,放在远红外线灯下烘烤,待干燥后移入 500 °C 电阻炉中烧结,10 min 后取出空冷至室温。如此反复,直到所有涂液涂覆完毕。最后在 500 °C 下退火 1 h,随炉冷却至室温。至此具有三明治结构的钛阳极制备完成。

混合型 Ru-Ti-Ir-Ta 涂层钛阳极,实际上属于常规的四元涂层钛阳极。配制 Ru-Ti-Ir-Ta 涂液:将在 60 °C

下保温 3 h 的柠檬酸溶液用磁力搅拌器搅拌,以 1 滴/s 的速度滴入事先配制的三氯化钌溶液、钛酸四正丁酯溶液、氯铱酸溶液和 TaCl₅ 溶液,充分反应后,室温下静置 24 h,得到 Ru-Ti-Ir-Ta 四元涂液。将所有涂液涂覆到钛板上,每涂覆一次就进行一次热处理,具体热处理工艺条件与上述的一样。表 1 是两种钛阳极涂层的设计方案。

表 1 两种钛阳极涂层配方设计

Table 1 Design of the titanium anodes

Sample	Ti anode	Quantity and ratio(mole)			Structure of the coating			
		Ru-Ti Ru:Ti=3:7	Ir-Ta Ir:Ta=7:3	Ru-Ti Ru:Ti=3:7	Substrate	Ru-Ti coat	Ir-Ta coat	Ru-Ti coat
No.1	Sandwich							
No.2	Mixed	Ru-Ti-Ir-Ta mixed Ru:Ti:Ir:Ta =3:7:7:3			Substrate	Ru-Ti-Ir-Ta tetrad coat		

涂层物相分析是在日本岛津 XB-5A 型 X 射线衍射仪上进行。具体测试条件: Cu 靶(K α), Fe 滤波,加速电压 35 kV,管电流 20 mA,扫描速度 4°/min,步长 0.02°。

电化学测试仪器采用荷兰 Metrohm 公司生产的 AutoLab 电化学工作站,测试系统采用两回路三电极体系,参比电极为饱和 KCl 甘汞电极,辅助电极采用 2 cm×5 cm 的条形薄铅板,待测电极为钛阳极,用锉刀锉削,留出 0.7 cm×0.7 cm 的涂层表面。析氯电化学测试电解液为饱和的 NaCl 溶液,析氧电化学测试电解液为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,测试温度为 25±0.5 °C。析氯/析氧电位测试条件如下:电流密度为 2000 A/m²,电解反应 10 min 后在 20 s 内读出的电位瞬时最低值即为该电极的析氯/析氧电位。极化曲线测试条件如下:扫描速率为 10 mV/min,析氯环境中电压测量范围在 0.5~1.2 V (vs SCE)之间,析氧环境中电压测量范围在 0.8~1.8 V (vs SCE)之间。循环伏安曲线的测试条件如下:扫描速率为 20 mV/s,电位扫描范围为 0.2~1.2 V(vs SCE),6 次循环扫描,保留最后一次。

涂层的强化寿命测试条件如下:待测电极作阳极,铅板作阴极,极间距>1 cm,电解液为 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,电流密度为 10 A/cm²,温度用水浴控制在 40±5 °C,实验过程中监测槽电压的变化,取槽电压为 17 V 为电解失效终点。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 是两种钛阳极涂层的 X 射线衍射图谱。由图

1 可以看出,具有三明治结构的钛阳极涂层主要由 TiO₂-RuO₂ 金红石相固溶体和 IrO₂ 金红石相所组成。以往的研究表明, TiO₂ 与 RuO₂ 很易形成金红石相固溶体^[10]。这两种金红石相固溶体的特征峰较为接近,无法分辨。在谱线上还出现很尖锐的基材 Ti 的特征峰,这是因为 X 射线的穿透深度大于涂层的厚度所致。

混合型四元钛阳极涂层主要由 TiO₂-RuO₂-IrO₂ 金红石相固溶体所组成。除了有上述物相外,还出现了锐钛矿相 TiO₂ 和金属单质 Ru 的特征峰。锐钛矿相 TiO₂ 和金属单质 Ru 均是非电化学稳定相,是人们所不希望获得的有害相。常规的钌系钛阳极涂层中很难避免锐钛矿相 TiO₂ 的出现,这种混合型四元钛阳极涂层本质上就属于常规的钌系钛阳极涂层,只是其中含钌的量相对多些。金属单质 Ru 的出现可能是溶液中发生歧化反应或热处理时不完全燃烧的结果^[11]。

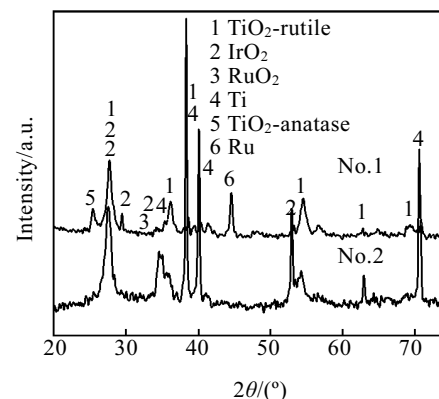


图 1 阳极涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the anodes

在谱线上也出现了基材 Ti 的特征峰，但不明显，这可能是在热处理过程中钛基部分被氧化使得氧化物层变厚所致。

在两种钛阳极涂层的相成分中都没有发现 Ta₂O₅ 的特征峰，这是因为钽盐在低于 600 °C 氧化，未完成晶化转变，非晶态氧化钽增高了衍射谱线的背底^[12]。

2.2 电化学性能

2.2.1 极化曲线

阳极在饱和氯化钠和 0.5 mol/L 的硫酸溶液中所测的极化曲线如图 2 所示。根据 Tafel 经验公式： $\eta = a + b \cdot \lg i$ ，斜率 b 越小，表明当电流密度增大时，电极的析气超电位升高缓慢，涂层具有良好的活性和反应稳定性^[3]。从图 2a 中可以看出，在饱和 NaCl 溶液中，混合型四元钛阳极的析氯极化曲线斜率出现了明显的拐点，即有 2 个 Tafel 区，通常认为这是控制步骤或反应机制发生了变化。在 I 区，三明治结构阳极的 Tafel 斜率明显要小，在 II 区，两种阳极的 Tafel 斜率基本相同。即在较低电流密度条件下，三明治结构阳极涂层的活性和反应稳定性更好。随着电流密度的增加，混合型四元阳极涂层的活性和反应稳定性趋于稳定。从图 2b 中可以看出，在酸性溶液中，在 I 区，

当电流密度较低时，两种阳极的 Tafel 斜率基本相同，但三明治结构的阳极的截距 a 更小，说明两种阳极的析氧活性和反应稳定性相差不大，由于三明治结构的阳极截距小，所以在相同的电流密度下其能耗更低。在 II 区，随电流密度的增加，三明治结构阳极的 Tafel 斜率变化比较缓慢，说明该阳极在电流密度较高时仍然有较好的析氧活性和反应稳定性。

2.2.2 循环伏安特性

钛阳极涂层的循环伏安曲线所包围的面积正比于涂层表面电荷容量，能反映电极的催化活性^[13]，曲线包围的面积越大，则阳极表面活性点的数量越多。两种钛阳极涂层在饱和氯化钠溶液和硫酸溶液中的循环伏安曲线分别如图 3 所示。由图 3a 可以看出，混合型四元钛阳极涂层的 $I-E$ 典型特征曲线^[14]更明显，其循环伏安曲线所包围的面积明显大于三明治结构钛阳极涂层。在中性或弱酸性溶液中，RuO₂ 有良好的催化活性。由于三明治结构阳极涂层中 RuO₂ 是间断分布的，因此直接与电解液接触的 RuO₂ 较少，而 IrO₂ 的催化活性优势在中性或弱酸性溶液中表现又不够明显，所以在饱和氯化钠溶液中，混合型四元钛阳极表面的活性点数量更多。由图 3b 中可以看出，三明治结构的钛阳

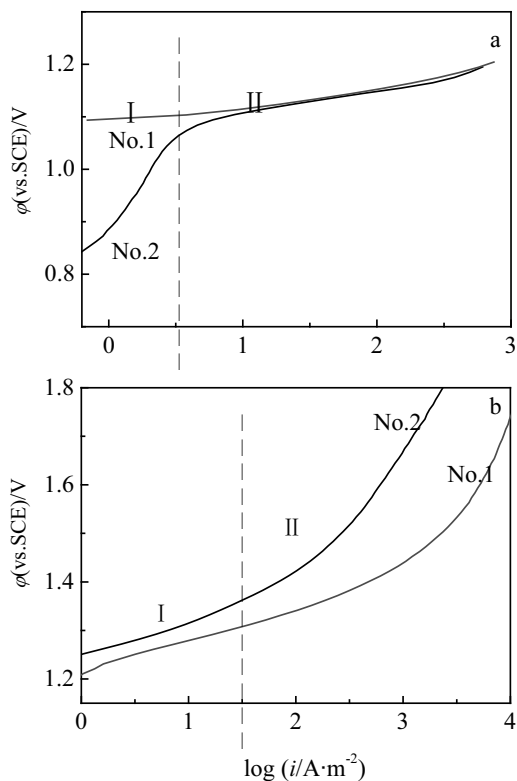


图 2 阳极在电解液中的极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curves in the electrolyte: (a) saturated NaCl and (b) 0.5 mol/L H₂SO₄

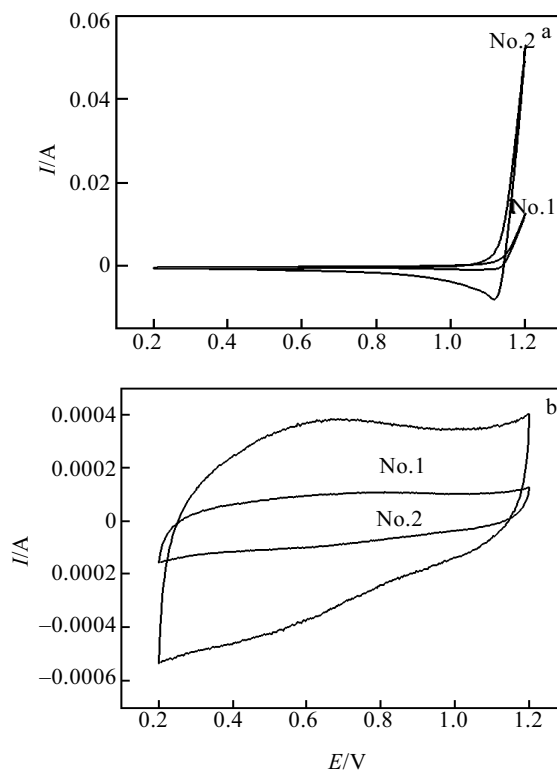


图 3 阳极循环伏安特性曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the anode: (a) saturated NaCl and (b) 0.5 mol/L H₂SO₄

极涂层有更明显的氧化还原峰，其循环伏安曲线所包围的面积明显大于混合型四元钛阳极涂层，说明在硫酸溶液中，在该工艺条件下制备的三明治结构的钛阳极涂层表现出更好的催化活性。影响阳极性能的因素很多，涂层中活性组元和催化组元的配比、涂层中的物相组成、涂层的显微组织形貌等，这些因素都会影响阳极的性能。

2.2.3 电位的稳定性和耐蚀性

图4为两种阳极分别在饱和氯化钠和0.5 mol/L的硫酸电解液中析氯和析氧电位曲线。可以看出，在恒流电解的情况下，三明治结构阳极的析氯和析氧电位具有较快稳定的特点，而混合型四元阳极的析氯和析氧电位达到稳定状态的时间较长。从图4的比较可知，三明治结构钛阳极的析氯电位明显较低，而析氧电位却相对接近，说明三明治结构钛阳极总体上的电催化活性要优于混合型四元阳极。其特点是析氯的电流效率更高，具有较佳的性能，更能减少能耗。在恒流、高电流密度电解的情况下，两种阳极涂层的槽电压随时间的变化曲线如图5所示。可以看出，两种钛阳极涂层的涂覆用量虽然完全相同，但三明治结构的阳极涂层电解强化寿命明显长于混合型四元阳极。混合型四元阳极涂层在烧结过程中，表面能形成金红石结晶的固体氧化物，但同时伴随产生的锐钛矿TiO₂和单质金属Ru对RuO₂和IrO₂的析氯析氧的催化活性和稳定性有破坏作用^[15,16]，而三明治结构的钛阳极，由于涂液分别是Ru-Ti、Ir-Ta二元组合涂覆烧结，因此较好地保持了RuO₂和IrO₂各自的电催化活性和稳定性。当然，由于涂层表面为钌系氧化物表层，所以显示其析氯性能更好。此外，实际上也是最重要的，就是三明治结构的钛阳极在耐蚀性能方面有很大的优越性，可以预测，该钛阳极将在工业生产中具有较长的寿命。

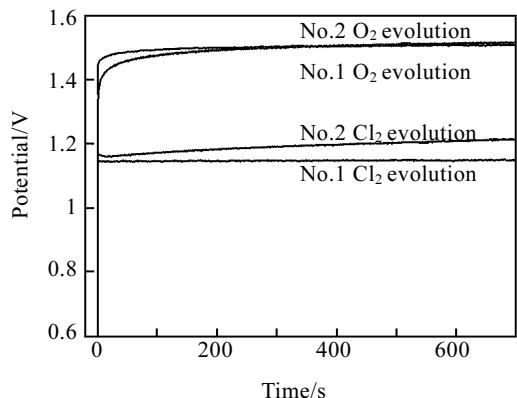


图4 钛阳极析氯析氧电位曲线

Fig.4 Potential curves of evolution O₂ and Cl₂

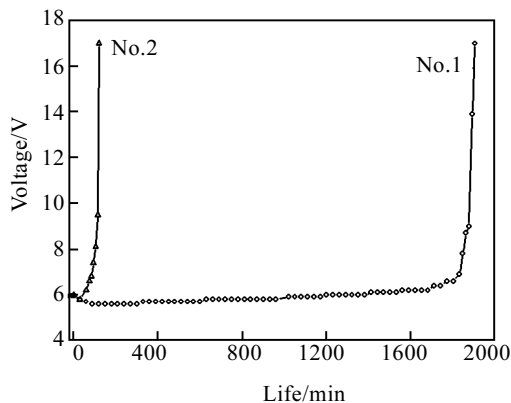


图5 阳极槽电压随电解时间的变化曲线

Fig.5 Curves of the potential with the time

3 结论

- 1) 采用具有代表性的 Ru-Ti 涂层和 Ir-Ta 涂层，通过混合或分层的方法可以组合制备新的电极。采用分层组合方式，即具有三明治结构的钛阳极兼具良好的析氯和析氧活性，是较好的析氯析氧合一的钛阳极。
- 2) 三明治结构钛阳极涂层能够更好地保持在析氯和析氧环境中的电位稳定性。在高电流密度下的强化电解试验证明：三明治结构的析氯析氧合一钛阳极具有很强的耐蚀性能。

参考文献 References

[1] Gallizioli D, Tantardini F, Trasatti S. *J Appl Electrochem*[J], 1975, 5: 203

[2] Panic V V, Dekanski A, Milonjic S K et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 1999, 157: 269

[3] Chen Kangning(陈康宁). *Metal Anodes(金属阳极)*[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989

[4] Tang Dian(唐电), Wen Shixue(文仕学), Chen Shiren(陈士仁) et al. *Chlorine and Soda Industries(氯碱工业)*[J], 1998(2): 22

[5] Trastti S. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 2377

[6] Chiaki Iwakara. *J Electrochem Soc*[J], 1985, 132: 2419

[7] Zhang Zhaoxian(张招贤). *Titanium Electrode Industry(钛电极工学)*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000

[8] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q et al. *Corrosion Science*[J], 2002, 44: 1655

[9] Kristof János et al. *Themrochemical Acta*[J], 2004, 413: 93

[10] Wang Xin(王欣), Tang Dian(唐电), Zhou Jingen(周敬恩). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2004: 33(1): 31

- [11] Shao Yanqun(邵艳群), Tang Dian(唐 电). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006: 27(1): 4
- [12] Vercesi G P, Rolewicz J *et al. Thermochimica Acta*[J], 1991, 176: 31
- [13] Zhang Qiong(张 琼), Yu Yunlong(余运龙) *et al. Journal of Fuzhou University*(福州大学学报)[J], 2004, 32(3): 317
- [14] Camara O R, Trasatti S. *Electroche Acta*[J], 1996, 41(3): 420
- [15] Henri Bernard Beer. *J Electrochem Soc*[J], 1980, 127(8): 303
- [16] Fernández J L, Gennero de Chialvo M R, Chialvo A C. *Electroche Acta*[J], 2002, 47: 1129
- [13] Zhang Qiong(张 琼), Yu Yunlong(余运龙) *et al. Journal of*

Studying on the Titanium Anodes Coating with Chlorine Evolution and Oxygen Evolution Syncretism

Chen Yongyi, Tang Dian

(Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The titanium anode with sandwich coating structure was prepared by a sol-gel method. The anode was composed of three layers by firstly the oxide based layer coated with Ti70%-Ru30% on the titanium substrate, and then the inter-layer coated with Ir70%-Ta30%, the surface layer coated with Ti70%-Ru30%. The physical and electrochemical properties of the titanium anode with sandwich structure were studied by XRD, electrode potential, polarization curve, cyclic voltammetry and accelerated life tests. The results showed that the anode coating is composed mainly of rutile phases (Ti, Ru)O₂, IrO₂ and amorphous Ta₂O₅. The titanium anode has excellent electro-catalysis activities for both chlorine evolution and oxygen evolution. In the electrochemical conditions for chlorine evolution, the anode can keep better potential stabilities, and also shows a strong anticorrosive property for electrolyzing at high current density and in the high acidity. As the result, the titanium anode act as a good anode for both chlorine evolution and oxygen evolution.

Key words: sandwich structure; titanium anodes; activity; accelerated life

Biography: Chen Yongyi, Candidate for Ph. D., Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China, Tel: 0086-591-83750906, E-mail: cyy-1971@tom.com