

不同方法制备的 Ru-Ti-Ir-Ta/Ti 四元涂层钛阳极的比较

陈永毅, 唐 电, 邵艳群, 王 欣

(福州大学, 福建 福州 350108)

摘 要: 采用热分解法和 Sol-gel 法, 制备了具有三明治涂层结构的 Ru-Ti-Ir-Ta/Ti 四元金属氧化物钛阳极。采用 XRD 和 SEM 方法分析了涂层的相组织结构特征, 通过 Tafel 曲线和循环伏安曲线的测试研究并比较了涂层的电催化活性。结果表明, 两种方法制备的阳极涂层相成分都以 (Ir, Ta)O₂ 和 (Ti, Ru)O₂ 金红石固溶体相为主。在热分解法制备的涂层中还存在单质金属钌。采用 Sol-gel 法制备涂层其晶粒更为细小。采用热分解法和 Sol-gel 法制备的钛阳极涂层表面形貌有明显的不同, 前者可见明显的“泥裂状”裂纹, 后者呈碎石状。采用 Sol-gel 制备的钛阳极比热分解法制备的钛阳极具有更好的电催化活性和耐蚀性。

关键词: 热分解法; Sol-gel; 钛阳极; 电催化活性

中图分类号: TG166; TQ151

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1843-05

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^[1,2]。经过四十多年, 钛阳极已广泛应用于氯碱、氯酸盐、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, 这就要求阳极涂层具有较好的电催化活性和析气选择性。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。目前研究工作者对应用于不同领域的钛阳极进行了大量的研究, 常见的钛阳极涂层有 Ru-Ti、Ru-Sn、Ru-Ti-Sn、Ru-Ir-Ti、Ru-Ti-Ir-Sn 等二元、三元、四元氧化物涂层^[3-8], 近几年来也时见有通过中间层改性制备钛阳极的报道^[9,10]。

钛阳极涂层按贵金属种类来分, 主要有 Ru 系和 Ir 系, 其中最有代表性的是 Ru-Ti 和 Ir-Ta 氧化物涂层, 它们分别具有优越的析氯活性和耐蚀性能。作者最近提出利用这两种具有代表性的涂层, 组合设计新涂层的思路, 前期实验研究已经表明所设计的具有类似三明治结构的涂层^[11], 对电极的电化学性能有所改善。本实验采用热分解法和 Sol-gel 法^[12]分别制备了 Ru-Ti-Ir-Ta/Ti 四元金属氧化物钛阳极, 比较它们组织结构和性能特点。

1 实 验

将经轧制、喷砂的 2 mm 厚的工业纯钛 TA2 切成规格为 20 mm×50 mm 的试样, 打磨去脂、刻蚀、水洗、烘干、放入无水乙醇中保存待用。试验所用原料为三氯化钌(含 Ru 37%, 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)、无水乙醇。

钌钼摩尔比按 3:7, 铱钽摩尔比按 7:3, 每块钛板上的钌和铱的涂覆量分别取 3 g/m², 称量所需源物质, 分别溶于无水乙醇和正丁醇中, 配得 Ru-Ti 涂液和 Ir-Ta 涂液。

金属盐与柠檬酸摩尔比按 1:3, 其他金属用量同上。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, 室温下静置 24 h, 得到 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。

为了有效利用它们的优越性能, 采用文献[11]提出的三明治结构的涂层设计方案。表 1 是钛阳极的涂层设计和加工方案。按照该设计方案制备不同层次的 Ru 系和 Ir 系涂层。即移取适量的涂液到钛板上, 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

收稿日期: 2008-09-01

基金项目: 国家“863”项目(2007AA03Z325); 福建省重大科研专项

作者简介: 陈永毅, 女, 1971 年生, 博士生, 福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350108, 电话: 0591-83750906, E-mail: cyy-1971@tom.com; 通讯作者: 唐 电, 教授, 电话: 0591-83347276, E-mail: tangdian@fzu.edu.cn

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。以此通过不同的制备方法获得了两种具有三明治结构同成分的钛阳极样品。

涂层物相分析在日本岛津 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 0.01。利用谢乐公式计算涂层晶粒尺寸。涂层显微形貌观察在日本 JSM6700F 型扫描电子显微镜上进行, 电压为 10 kV。电化学测试在荷兰 Metrohm 公司生产的 AutoLab 电化学工作站上进行, 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 \times 5 cm 的条形薄铅板, 待测电极为钛阳极, 工作面积为 0.7 cm \times 0.7 cm。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 \pm 0.5) °C。测试 Tafel 曲线的扫描速率为 20 mV/min; 测试循环伏安曲线的扫描速率为 20 mV/s。

失效分析是采用强化电解失效前后的表面形貌进行对比分析。强化电解条件如下: 待测电极作为阳极, 铅板作为阴极, 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(40 \pm 5) °C, 取槽电压 17 V 为电解失效终点。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组织结构与晶粒尺寸

图 1 是两种不同方法制备的钛阳极涂层的 X 射线衍射图谱。由图可以看出, 尽管两个钛阳极样品具有相同

表 1 钛阳极的三明治结构涂层
Table 1 Coating structure of titanium anode with sandwich structure

Sample	Technique	Coating structure			
No.1	Thermal decomposition	Substrate	Ru-Ti coating	Ir-Ta coating	Ru-Ti coating
No.2	Sol-gel				

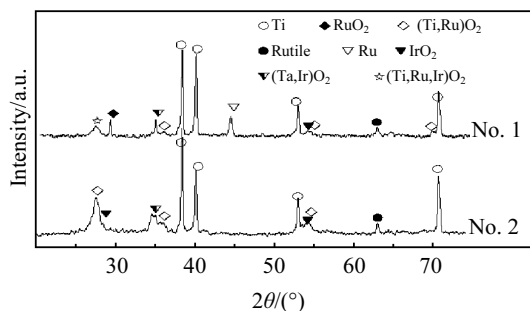


图 1 热分解法和 Sol-gel 法制备钛阳极的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of titanium anode No.1 by thermal decomposition and No.2 by sol-gel

的成分设计, 但不同制备方法制得涂层的 XRD 谱线有所不同。采用热分解法制备的阳极涂层的相成分主要有 (Ir, Ta)O₂ 和 (Ti, Ru)O₂ 金红石固溶体相, 还有金红石的 TiO₂、RuO₂、IrO₂, 特别值得注意的是还存在单质金属钌。单质金属钌主要是由于歧化反应而产生的。采用热分解法和 Sol-gel 法都可能产生这一金属相^[13]。

采用 Sol-gel 法制备阳极涂层中的相成分主要有 (Ir, Ta)O₂ 和 (Ti, Ru)O₂ 金红石固溶体相, 也有金红石的 TiO₂、IrO₂, 但是没有出现金属钌的衍射峰。单质金属钌本身有活性, 但是它的存在消耗了作为主要活性组元的 (Ti, Ru)O₂ 金红石固溶体相的比重, 因此人们不希望出现单质金属钌。采用添加柠檬酸进行螯合的 Sol-gel 法, 对控制单质金属钌的出现有明显帮助^[7,14]。对比两种制备法所获得阳极涂层的特征相 (Ti, Ru)O₂ 的衍射强度大小, 也充分说明了这一点。

采用一般技术要使钌盐完全氧化, 其温度要在 600 °C 以上, 两种涂层的相成分中都没有出现 Ta₂O₅ 的特征峰, 可能与烧结温度有关。因为 IrO₂ 和 Ta₂O₅ 属于不同的晶体结构, 要将设计的钌离子全部溶解于金红石相 IrO₂ 中是不可能的。未溶入的钌可能主要以非晶态的形式存在。在两种阳极的图谱中都出现钛基的衍射峰, 但热分解阳极中钛基衍射峰的强度明显高于 Sol-gel 法阳极的, 这就说明后者的表面生成的氧化物更厚。这应该也与前者出现单质金属钌有关。

通过谢乐公式可以粗略计算出涂层的晶粒尺寸。采用热分解法阳极涂层的晶粒平均尺寸为 10.9~14.2 nm, Sol-gel 法阳极涂层的晶粒平均尺寸为 8.3~9.4 nm。说明 Sol-gel 法有细化晶粒的作用。由于涂层中的晶粒细小, 增加了比表面积, 因此在退火过程中与氧的接触面积增大, 涂层的氧化更加充分, 最终使得涂层氧化物的厚度增加。

2.2 电化学性能

2.2.1 Tafel 曲线分析

研究表明, 电极的电位和电极的电催化活性有着密切的联系。图 2 为钛阳极在饱和 NaCl 溶液和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线。Tafel 公式 $\eta = a + b \lg i$, 式中 b 为 Tafel 斜率, a 为单位电流密度下的过电位, η (过电位) 与 $\lg i$ (电流密度 i 的对数) 成正比, 由此式可推得:

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \lg i} \quad (1)$$

b 越小意味着在高电流密度下电解时, 电解电压的变化越小。电流密度越大, 过电位越小, 反应速度就越快, 说明电极电催化活性越高^[15]。

从图 2a 可以看出, 在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中, 热分解阳极的析氧过电位大于 Sol-gel 阳极的。阳极的析

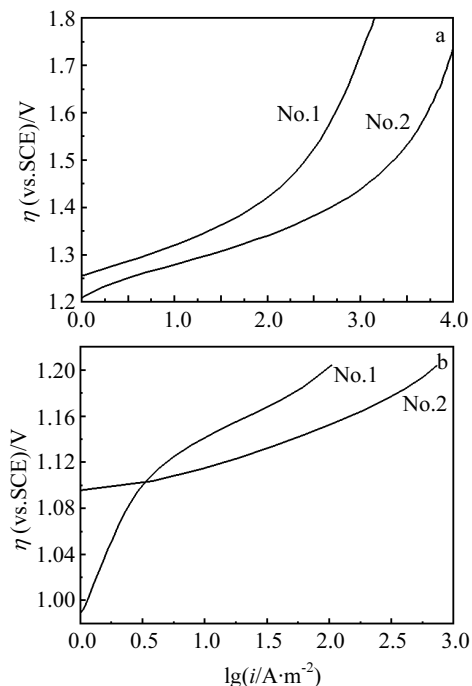


图 2 热分解法和 Sol-gel 法制备的钛阳极的 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel curves of titanium anode No.1 by thermal decomposition and No.2 by sol-gel anode: (a) 0.5 mol/L H₂SO₄ and (b) saturation NaCl

氧过电位存在差异是由于制备工艺不同, 导致涂层中的物相组分不同进而导致阳极的性能也不同。从图中可以看出, Tafel 曲线随电流密度的变化明显分成两段。这表明在不同电流密度时, 阳极析氧反应的控制步骤发生了变化。根据式 (1) 可计算出阳极的 Tafel 斜率。在低电流密度时, 热分解阳极的 Tafel 斜率为 0.10, Sol-gel 阳极的斜率为 0.06。在高电流密度时, 热分解阳极的 Tafel 斜率为 0.37, Sol-gel 阳极的斜率为 0.35。即无论在何种电流密度下, Sol-gel 阳极都有更低的 Tafel 斜率, 说明 Sol-gel 阳极的稳定性更好。

当电流密度为 1 A/m² 时, 热分解阳极和 Sol-gel 阳极的析氧过电位分别为 1.26 和 1.21 V, 析氧过电位差为 0.05 V。在高电流密度下, 阳极的析氧过电位相差更明显, 例如当电流密度为 1000 A/m² 时, 热分解阳极较 Sol-gel 阳极析氧过电位高出 0.28 V。Sol-gel 阳极的析氧过电位更低, 说明在快速析氧反应过程中, Sol-gel 阳极的析氧反应速度更快, 电极的析氧催化活性更高。

图 2b 是阳极在饱和 NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。在高电流密度时, Sol-gel 阳极同样表现出更好的析氯电催化活性。根据式 (1) 可计算出热分解阳极在低电流密度和高电流密度时的 Tafel 斜率分别为 0.25 和 0.10, Sol-gel 阳极的 Tafel 斜率则没有太大变化, 约为 0.04。也就是

说, 在饱和 NaCl 溶液中, Sol-gel 阳极同样有着更好的析氯催化活性和更快的反应速度。

电流密度为 1 A/m² 时, 热分解阳极和 Sol-gel 阳极的析氯过电位分别为 0.99 和 1.09 V, 前者析氯过电位更低, 相差 0.10 V, 这可能是因为热分解阳极涂层中析出的 RuO₂ 晶粒降低了阳极在碱性溶液中的析氯过电位。电流密度为 100 A/m² 时, 由于氧化反应控制步骤发生变化^[6], 涂层中析出的活性 RuO₂ 更容易与 H₂O 发生电化学反应生成 Ru-OH, 因此导致热分解阳极过电位更高, 析氯过电位为 1.15 V, 高出 Sol-gel 阳极 0.05 V。

2.2.2 循环伏安曲线分析

阳极的循环伏安曲线所包围的面积正比于涂层表面电荷容量 Q^* , Q^* 值的大小直接反映阳极的电催化活性^[2], 曲线包围的面积越大, 则阳极表面活性点的数量越多。阳极在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液和饱和 NaCl 溶液中的循环伏安曲线分别如图 3 所示。从图 3 可以看到, 两种阳极在不同体系中的循环伏安曲线所包围的面积有明显区别。即无论在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中还是在饱和 NaCl 溶液中, Sol-gel 阳极的循环伏安曲线所包围的面积都明显大于热分解阳极的。这就说明 Sol-gel 阳极涂层表面的活性点数量更多。根据 XRD 分析知道, Sol-gel 阳极涂层中的晶粒更细小, 涂层比表面积增大, 因此电化学反应点增多, 电催化活性更好。

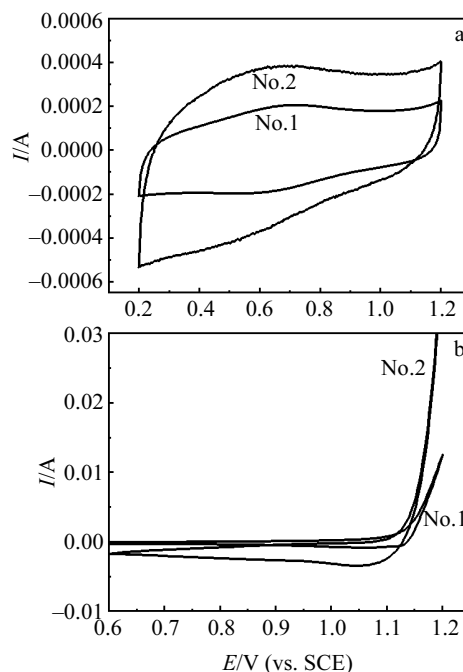


图 3 热分解法和 Sol-gel 法制备的钛阳极的循环伏安特性曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of titanium anode (No.1 by thermal decomposition and No.2 by sol-gel): (a) 0.5 mol/L H₂SO₄ and (b) saturation NaCl

另外从图中还可看出, 在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 体系中, 热分解阳极的氧化电位大于 Sol-gel 阳极的, 而在饱和 NaCl 溶液中, 热分解阳极的氧化电位小于 Sol-gel 阳极的。这与由图 3 所得到的阳极在低电流密度时的析气电位顺序一致。

2.3 表面形貌及失效分析

图 4 是两种方法制备的钛阳极涂层失效前后的 SEM 表面形貌。热分解法阳极失效前(图 4a)的涂层表面有“泥裂状”裂纹, 在涂层表面可看到有大量细小的晶粒析出。经 EDX 分析表明, 表面析出的颗粒富含 Ru 元素, 结合 XRD 物相分析, 可以认为析出的颗粒是金属 Ru 和 RuO_2 。热分解阳极经强化电解 330 min 失效后(图 4b), 涂层有明显的溶蚀现象, 龟裂片缝内可见点蚀坑, 在多个龟裂片交接的缝隙处, 点蚀坑逐步串接, 导致涂层大片脱落。溶蚀现象的出现, 与电化学腐蚀和电学因素有关。文献 [17] 认为, 在电解过程中, 由于活性氧化物参与电极反应生成可溶解的产物, 涂层表面电解液成分存在差异, 在局部易形成大阴极/小阳极, 使得该处的致钝电流密度小于片表面的致钝电流密度。在特定电压 E_1 和 E_2 之间, 该处的阳极溶解速度与深度就远大于涂层表面平均速度与深度。电解时尖角效应使裂片尖角处集聚的电压远大于平均值, 也加剧了片边角的溶蚀效应。此外, 阳极溶解过程的次生效应及产生的自催化现象, 也造成不同区域溶解速度的差异, 其程度随反应增强, 结果发生强制性溶解。

图 4c 中 Sol-gel 法阳极失效前涂层表面呈碎石状, 每个碎块块体光滑, 形状不一, 涂层出现多层结构重叠现象, 可以看到在碎石层底部还有一层致密层。Sol-gel

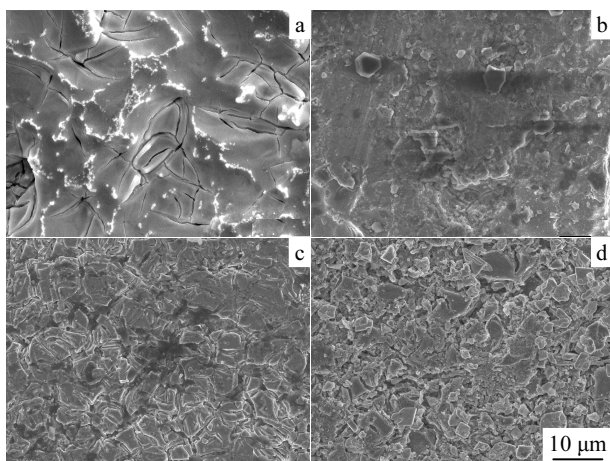


图 4 热分解法和 Sol-gel 法制备的钛阳极失效前后的显微形貌

Fig.4 Micrographs of titanium anode: (a) No.1 original anode, (b) No.1 deactivation, (c) No.2 original anode, and (d) No.2 deactivation (No.1 by thermal decomposition and No.2 by sol-gel)

法制备的样品经强化电解 1902 min 失效后的阳极表面仍保留绝大部分涂层(图 4d)。由此可知涂层活性的丧失不是由于活性成分的丧失, 而是由钝化引起导电性能下降所致^[18]。强化寿命测试前, 涂层表面存在大量破碎的区域。当阳极浸入电解液中, 由于虹吸作用, 涂层内裂片缝隙与孔洞均会被电解液充斥并填满。随电解时间延长, 活性成分溶解, 产生的氧气部分被吸附后, 由加宽加深的裂缝扩散进入涂层深处, 到达基底, 生成不导电的 TiO_2 , 形成反向电阻(P-N 结), 从而造成了阳极涂层的钝化。

3 结 论

1) 采用热分解法和 Sol-gel 法制备涂层的相成分都以 $(Ir, Ta)O_2$ 和 $(Ti, Ru)O_2$ 金红石固溶体相为主。但在热分解法制备的涂层中还存在有单质金属钌。Sol-gel 法制备的涂层的晶粒更细小。

2) 采用 Sol-gel 法制备的 Ru-Ti-Ir-Ta/Ti 四元金属氧化物钛阳极在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液和饱和 NaCl 溶液中的 Tafel 曲线有着更小的斜率, 循环伏安曲线包围的面积更大。涂层中有更多的活性点, 阳极的反应速度更快, 电催化活性和稳定性更好。

3) 采用热分解法和 Sol-gel 法制备的钛阳极涂层表面形貌有明显的不同, 前者可见明显的“泥裂状”裂纹, 后者呈碎石状。采用 Sol-gel 法制备的涂层具有更加优越的耐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Ardizzone S, Falcioda M. *Electrochem Soc*[J], 1991, 136: 225
- [2] Henri Bernard Beer. *Electrochem Soc*[J], 1980, 127(8): 303c
- [3] 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
- [4] Hou Zhiqiang(侯志强), Han Yan(韩 严). *Material Exploitation and Application*(材料开发与应用)[J], 2002, 17(1): 28
- [5] Ji Hong(纪 红), Zhou Derui(周德瑞), Zhou Yuhong(周育红). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(6): 1550
- [6] Wang Xin(王 欣), Tang Dian(唐 电), Zhou Jing'en(周敬恩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(1): 31
- [7] Wang Xiaokang(王小康), Tang Dian(唐 电), Zhang Teng(张 腾) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(5): 782
- [8] Wang Xin, Tang Dian, Zhou Jing'en. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 430(1~2): 60
- [9] Yan Zhaohui(颜朝晖), Liao Jiakuan(廖家轩), Xia Lifang(夏立芳).

- The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(4): 648
- [10] Pan Jianyue(潘建跃), Tao Zichun(陶自春), Luo Qifu(罗启富). *Journal of Materials Science&Engineering*(材料科学与工程学报) [J], 2004, 22(2): 240
- [11] Chen Yongyi(陈永毅), Wang Xin(王欣), Tang Dian(唐电) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(4): 689
- [12] Shao Yanqun(邵艳群), Tang Dian(唐电), Xiong Weihao(熊惟皓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 343
- [13] 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
- [14] Zhang Teng, Tang Dian, Shao Yanqun *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90(3): 989
- [15] Chen Kangning(陈康宁). *Metal Anodes*(金属阳极)[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989
- [16] Johnson D C, Feng J, Houk L. *Electrochem Acta*[J], 2000, 46(2~3): 323
- [17] Kristof János, Szilagy Tamás, Horvaht Erzsébet *et al. Thermochemical Acta*[J], 2004, 413: 93
- [18] Tang Dian(唐电), Lin Xuan(林萱). *Chlorine Industry*(氯碱工业)[J], 1990, 6: 39

Comparison of Ru-Ti-Ir-Ta/Ti Quarternary Coating Prepared by Different Techniques on Titanium Anodes

Chen Yongyi, Tang Dian, Shao Yanqun, Wang Xin
(Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Ru-Ti-Ir-Ta/Ti quarternary metal oxide titanium anodes with sandwich coating structure were prepared by thermal decomposition and sol-gel method, respectively. The phases and micro-morphologies of the two coatings were investigated by means of XRD and SEM. The electrocatalytic activity of the coatings was studied and compared by Tafel curve and cyclic voltammetry curve. It is demonstrated that the main phases in the coatings prepared by different techniques are mainly rutile-type solid solution (Ir, Ta)O₂ and (Ti, Ru)O₂. Metallic Ru is found in the coating prepared by thermal decomposition. The crystals in the coating prepared by sol-gel are finer. The morphologies of the coatings by thermal decomposition and sol-gel are obviously different. The former is distinctly dry cracked-mud like, and the latter shows the detritus-type. The result indicates that the titanium anode prepared by sol-gel have the better electrocatalytic activity and corrosion resistance than that by thermal decomposition.

Key words: thermal decomposition; sol-gel; titanium anodes; electrocatalytic activity

Biography: Chen Yongyi, Candidate for Ph. D., Physics and Information Engineering College, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China, Tel: 0086-591-83750906, E-mail: cyy-1971@tom.com; Corresponding Author: Tang Dian, Professor, Tel: 0086-591-83347276, E-mail: tangdian@fzu.edu.cn