

制备条件对钛基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极性能的影响*

胡吉明¹⁾ 孟惠民²⁾ 张鉴清^{1,3)} 曹楚南^{1,3)}

1) 浙江大学化学系, 杭州 310027

2) 北京科技大学北京腐蚀与防护中心, 北京 100083

3) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要 研究了基体喷砂处理、涂制母液溶剂体系、添加剂等制备条件对热分解法制备钛基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极组织结构、性能的影响。结果表明, 基体经喷砂处理后与氧化物涂层间的结合力加大, 其阳极寿命明显提高, 采用有机溶剂制备的涂层表现出典型的裂纹形貌, 且晶粒细化, 增大了阳极的电化学活性表面, 从而提高了阳极的析氧电催化活性。加入适量添加剂可以改善涂层的致密度, 能够有效地抑制活性组元的溶解, 并阻止电解液在涂层中的渗透, 延长了阳极的使用寿命。实验表明, 添加剂含量为 0.7% 时改善效果最为明显。

关键词 氧化物阳极, IrO_2 , Ta_2O_5 , 电催化活性, 寿命

中图分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0069-05

EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF Ti BASED $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ANODES

HU Jiming¹⁾, MENG Huimin²⁾, ZHANG Jianqing^{1,3)}, CAO Chunan^{1,3)}

1) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) Beijing Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

3) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HU Jiming, Tel: (571)87952318, Fax: (571)87951895, E-mail: hujiming@yeah.net

Supported by National Key Basic Research Projects of China (No. G19990650)

Manuscript received 2001-04-27, in revised form 2001-08-27

ABSTRACT Effects of sand-blasting of base metal, solvent system of precursor and additive on the morphologies and properties of Ti/($\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$) anodes prepared by thermo-decomposition have been investigated. It is shown that the adhesion between oxide coating and Ti base increases after sandblasting of the base, thereby enhancing the service life of anodes. A typical morphology of cracks was resulted from an organic solvent employed. Moreover, the crystallite grains of the oxide coating became finer, which resulted in increasing of electrochemically active surface area and an improvement of electrocatalytic active for oxygen evolution. By adding a certain additive into precursor, the compact of coating was increased, efficiently preventing from the penetration of electrolyte through the coating and the dissolution of active component in the oxide layer. Thus the service life of anodes increased. It was indicated that the durability strengthened most significantly at the additive content of 0.7% (mass fraction).

KEY WORDS oxide anode, iridium oxide, tantalum oxide, electrocatalytic activity, service life

钛基贵金属氧化物涂层阳极由于具有良好的电催化活性及高的电化学稳定性, 成为近几十年中在电催化剂领域的研究热点^[1,2]。目前, 这种尺寸稳定性阳极(DSA)在氯碱及电镀工业中得到广泛应用, 并已开始应用于水电解、污水处理及有机物合成等领域中。前人的研究结果表

明, 基体的前处理和涂制溶液体系在很大程度上影响热分解法制备所得 DSA 的组织形态, 从而影响阳极的性能。例如, 使用有机溶液体系可以增大涂制溶液的浸润性, 提高混合氧化物的均匀性, 减小表面偏析^[3]。而且有人报道了由水溶液体系制备电极的电催化性能较低^[4]。另外, 由于涂覆溶液内可形成金属有机络合物, 故在使用有机溶剂制备金属氧化物过程中, 金属化合物不易挥发、损失, 从而提高了氧化物的沉积率^[5]。增大阳极涂层的致密度, 可以抑制电解液向涂层内渗透, 延长溶液抵达钛基体的时间。

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G19990650

收到初稿日期: 2001-04-27, 收到修改稿日期: 2001-08-27

作者简介: 胡吉明 男, 1974 年生, 博士后

从而可能提高阳极的寿命,但这方面的工作未见报道。

研究表明,在众多氧化物中,450℃下热解制备所得70% IrO₂+30% Ta₂O₅(摩尔分数)的二氧化物组合在水溶液中具有最高析氧电催化活性和电化学稳定性,是氧发生用的最佳电催化材料。故在近10年中围绕该混合氧化物阳极的性能和应用等方面做了许多有益的工作^[6-9]。本文研究了钛基体预处理和涂覆液溶剂体系对Ti/(70%IrO₂+30%Ta₂O₅)阳极组织及性能(析氧电催化性、耐用性)的影响;考察在涂制母液中加入不同含量添加剂对改善涂层的致密度以及对阳极性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

将未经喷砂处理(A)和经表面喷砂处理(B)的两种尺寸为20 mm×20 mm×1 mm的冷轧纯钛板经碱洗除油及水洗后,放入80—90℃的3.0 mol/dm³的HCl水溶液中酸蚀20 min,取出后再用去离子水冲洗并经热风烘干。采用传统的热分解法^[2]制备氧化物涂层。选用两种不同体系的涂覆母液:(1) H₂IrCl₆·xH₂O(溶于盐酸中)溶液+TaCl₅(溶于乙醇中)溶液,其中Ir/Ta的摩尔比为7:6,再用浓盐酸稀释至金属总浓度为0.2 mol/dm³;(2)将上述混合溶液经90℃烘烤10 h后再行粉化,以体积比为1:1的乙醇、异丙醇溶液稀释,金属总浓度仍为0.2 mol/dm³。然后用软呢绒刷笔将上述不同溶液分别涂覆在经不同表面处理的钛基体上,在100℃烘箱中烘干(约7—8 min)后,置于箱式电炉中于450℃下烧结10 min,取出后空冷。重复上述步骤10次,最后一次在450℃下退火1 h,得到4种不同的钛基IrO₂+Ta₂O₅涂层(名义摩尔比为70:30),如表1所列。

表1 不同溶剂、基体预处理所得电极试样编号

Table 1 Designation of the resulting (70%IrO₂+30%Ta₂O₅) samples

Solvent system	Pretreatment of base metal	
	Raw surface	Sandblasting
Aqueous	A1	B1
Organic	A2	B2

在钛基表面涂覆不同添加剂含量的涂制母液,其中涂制溶液选用有机溶剂体系,钛板经表面喷砂处理后,在450℃下热解得到添加剂改性涂层阳极(Ti/(70%IrO₂+30%Ta₂O₅),涂覆10层)。所用的4种添加剂含量 w_a (质量分数,下同)分别为0,0.1%,0.4%,0.7%。由于添加剂含量达到1.0%时,涂覆溶液发生絮凝,故本实验添加剂的含量最高为0.7%。

1.2 阳极物性分析

在Cambridge S-360型扫描电子显微镜(SEM)下观察涂层表面形貌。涂层中活性氧化物IrO₂在电解过程中的平均损失速度由阳极失效前后IrO₂的附着量变化求

出,其中附着量由X射线荧光分析(XRF)测试得出,XRF测试标准曲线的建立参见文献[10]。

1.3 阳极性能测试

所得阳极在0.5 mol/dm³的H₂SO₄中的析氧电催化活性由极化曲线及非析氧电位范围0.16—1.16 V(*vs* SCE,下同)间的循环伏安测试得到。极化曲线测试在M273型恒电位仪上进行,采用M352电化学测试系统;循环伏安测试采用M270电化学测试系统。阳极的寿命评估采用加速电解实验,电解液为0.5 mol/dm³ H₂SO₄,阳极电流密度为200 A/dm²,以纯钛板为阴极,溶液温度控制在(40±1)℃,以槽电压比初始值升高5.0 V的时间作为电极的寿命值^[11]。

2 实验结果与分析

2.1 基体喷砂处理与溶剂体系的影响

4种不同涂层对应的表面形貌如图1所示。从图可见,钛基体预处理及涂覆液所用溶剂体系的不同在很大程度上影响了所得氧化物涂层的组织形貌。水溶液经热分解所得涂层表面没有裂纹产生(图1a, b),而采用有机溶剂后,涂层表面出现大量的特征裂纹(图1c, d)。这可能和有机溶剂在烘烤与烧结过程中的快速挥发有关。钛基体表面的机械处理对裂纹形成没有明显的影响,但从图中可见,未经喷砂处理的基体析出的粒状晶粒簇(图1a, c);经喷砂处理后,Ti基体涂层表面析出的粒状簇尺寸变得细小(图1b, d),由水溶液得到的氧化物以针状结晶析出(图1b)。

4种涂层电极在H₂SO₄溶液中的阳极极化曲线相似,故本文仅示出B2试样的极化曲线(图2)^[12]。为比较各阳极的析氧电催化活性,图3给出1.4 V下的析氧电流值。从图可见,析氧电流值以B2, A2, B1, A1顺序下降。从溶剂影响看,由于显微裂纹的出现,有机溶剂体系所得氧化物涂层总析氧面积增多,电催化活性上升。从基体预处理的影响看,钛基经喷砂处理后,涂层表面析出的晶粒簇更为细小,微观粗糙度上升,电极活性点增多,导致其析氧电流增大,催化活性上升。虽然B1电极表面有许多针状晶粒析出,但由于未出现裂纹,其电催化性并不高,可见裂纹在更大程度上增加了电极的总反应活性点。

4种阳极在H₂SO₄溶液中的加速电解寿命以B2, B1, A2, A1的顺序下降(图4)。从图可见,钛基经喷砂处理后可有效地提高所得氧化物阳极的寿命。实验观察到,在电解过程中基体未经喷砂处理所得阳极涂层发生粉末状剥落,可见喷砂处理可提高钛基体与氧化物涂层间的结合力,这是阳极寿命提高的主要原因。Zinola等^[13]研究了不同表面预处理的镍基Ti₂O₃+Co₃O₄阳极的电解稳定性。结果表明,基体经抛光处理后氧化物涂层在电解中发生剥落;而基体经砂纸打磨后阳极的寿命大大提高。从图4中亦可见到,采用有机溶剂所得到的试样寿命比较高,这可归因于涂层表面晶粒簇的均匀析出及晶粒尺寸

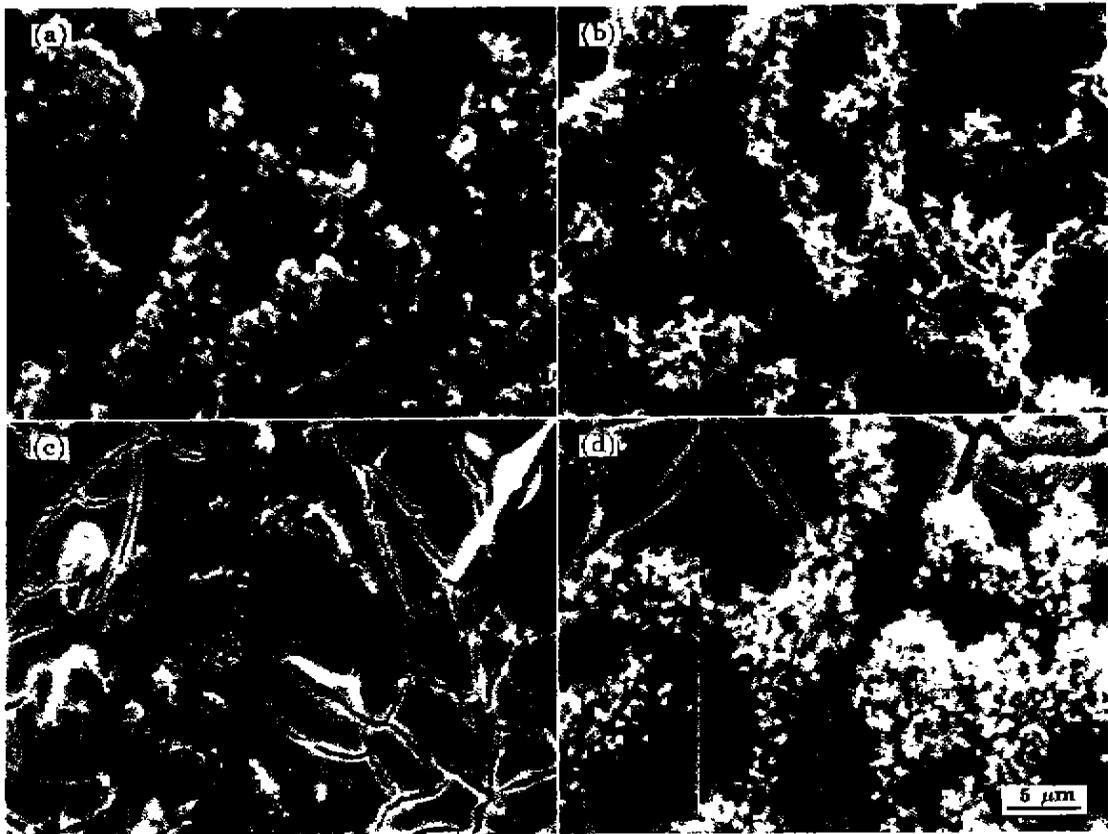


图 1 70% IrO_2 +30% Ta_2O_5 涂层的表面形貌

Fig.1 SEM images of 70% IrO_2 +30% Ta_2O_5 coatings

- (a) large grain groups precipitated on compact matrix for sample A1
- (b) needle shaped grain groups precipitated on compact matrix for sample B1
- (c) large grain groups precipitated on cracked matrix for sample A2
- (d) fine grain groups precipitated on cracked matrix for sample B2

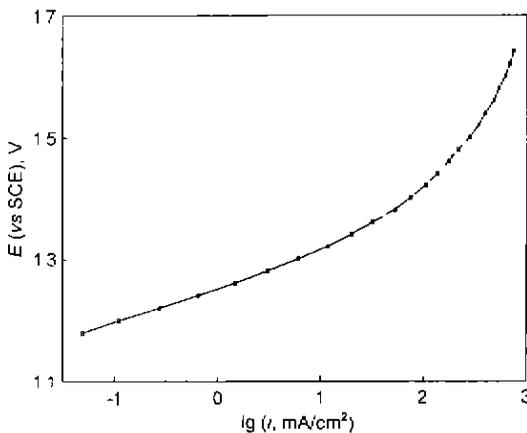


图 2 B2 电极在 $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的典型阳极极化曲线^[12]

Fig.2 Typically anodic polarization curve of B2 electrode in $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution^[12] (The curves of A1, B1 and A2 are similar with that of B2)

的细小、裂纹的存在对阳极寿命并没有很大影响，这可能是由于实行多层涂覆，裂纹在深度方向上并不连续。B1

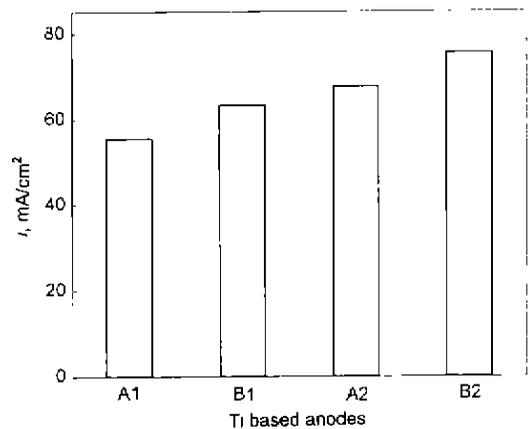


图 3 不同阳极在 1.4 V 下的析氧电流值

Fig.3 Currents for oxygen evolution at 1.4 V (vs SCE) on different Ti anodes

试样由于表面析出大量针状晶粒簇，在电解过程中活性氧化物自身的溶解更为剧烈，导致寿命下降。表 2 给出了各涂层在电解过程中 IrO_2 的损失速度，实验结果与各涂层

的组织结构及基体的表面状况相一致。原始制备溶液的不同决定了金属化合物的水解及相互反应,从而影响以后热处理过程中的热解反应^[14]。Roginskaya 等^[15]提出,水溶液体系中金属化合物的水解产物决定了氧化物电极的成分和结构。涂层中晶粒的形核一般以水合物为母体,由于在水解阶段各组元物质的水解程度存在差异,故热解

产物的相组成也不尽相同。测试发现^[15]: Ir, Ru 和 Ti 这 3 种组元在水溶液中水解的程度依次增大,因此在 $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ 涂层中最易形成固溶体(低温下)或金红石结构的 TiO_2 和 RuO_2 的混合物(高温下),而在 $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ 涂层中由于 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 的不完全水解,涂层中除形成 $(\text{Ti}, \text{Ir})\text{O}_2$ 固溶体外,还存在由未水解的 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 直接氧化分解而得的纯 IrO_2 相,而使用酒精为溶剂时,由于组元不发生水解(或水解极微弱),所得的涂层无混合相形成^[16]。本文作者曾对由乙醇+异丙醇为溶剂制备的 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合涂层的结构进行了系统研究^[8],结果表明,当 IrO_2 含量大于或等于 40%(摩尔分数)时,所

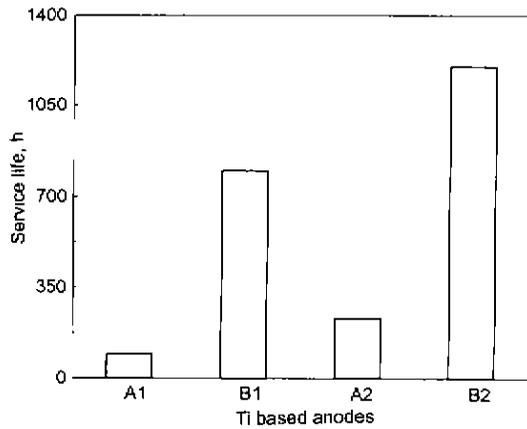


图 4 不同阳极的寿命

Fig. 4 Service lives of $\text{Ti}/(70\%\text{IrO}_2+30\%\text{Ta}_2\text{O}_5)$ anodes prepared by different processes

表 2 不同 $\text{Ti}/(70\%\text{IrO}_2+30\%\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 阳极中 IrO_2 的溶解速度

Table 2 Dissolution rate of IrO_2 in various $\text{Ti}/(70\%\text{IrO}_2+30\%\text{Ta}_2\text{O}_5)$ coatings

Sample No.	Loss rate of IrO_2 , $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
A1	11.78
A2	10.36
B1	7.07
B2	4.37

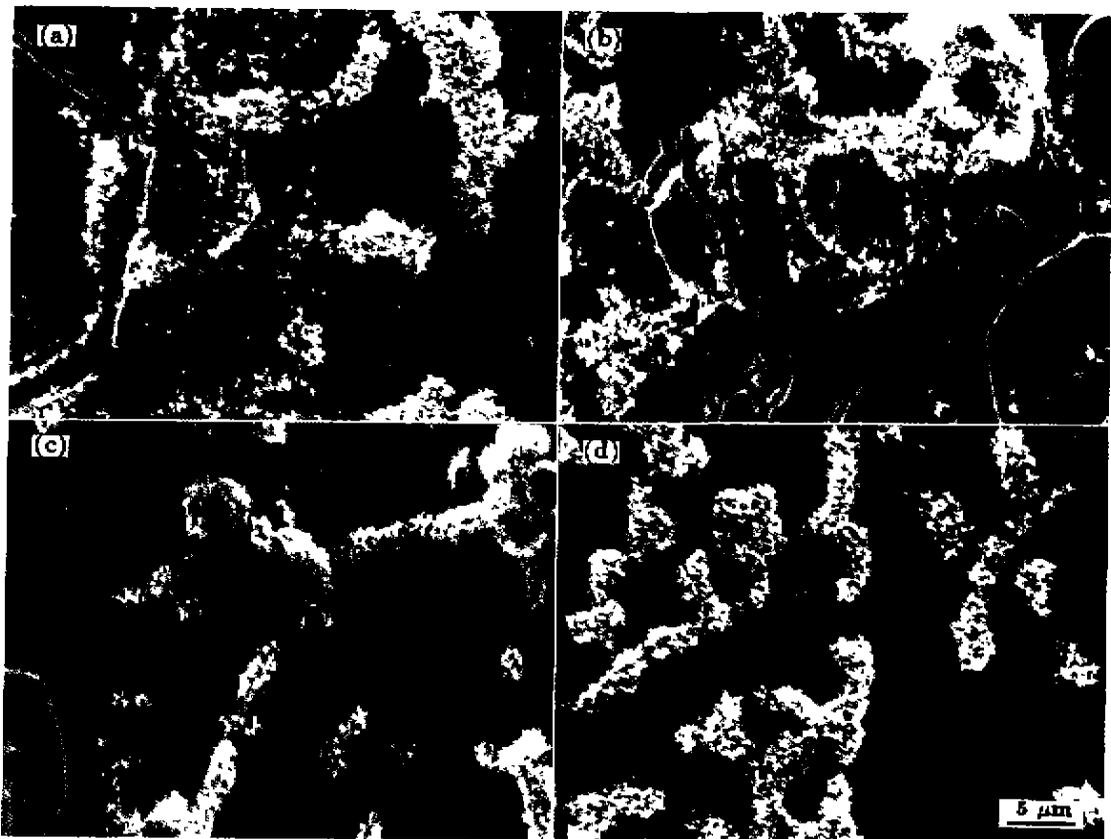


图 5 添加剂含量对 $\text{Ti}/(70\%\text{IrO}_2+30\%\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 电极表面形貌的影响

Fig. 5 SEM images of $\text{Ti}/(70\%\text{IrO}_2+30\%\text{Ta}_2\text{O}_5)$ electrodes with active amounts w_a equal to 0 (a), 0.1% (b), 0.4% (c) and 0.7% (d)

得涂层相为 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 的固溶体, 而无各氧化物的单独相存在。从以上的分析可以设想, 水溶液制备而得的 B1 涂层表面的针状晶粒簇中富含 IrO_2 相, 在电解过程中发生优先溶解, 从而导致阳极寿命下降。更详尽的结构分析有待进一步进行。

2.2 添加剂的影响

图 5 为对应不同添加剂含量(质量分数,下同)的阳极的表面形貌。从图可见, 添加剂加入后, 涂层的基本形貌特征无明显变化, 但对涂层表面的裂纹数量和大小产生了影响。添加剂含量 $w_a=0.1\%$ 时裂纹数量最多且最宽; $w_a=0.7\%$ 时表面最为致密且裂纹数量最少。可见添加剂的存在影响了氧化物涂层的形成动力学。表 3 比较了各阳极在 $E(vs\ SCE)=1.4\text{ V}$ 下的析氧电流 $i_{1.4\text{ V}}$ 和由循环伏安曲线上积分而得的伏安电荷 q^* 值。从表中可以看出, 不同添加剂含量对析氧电流和伏安电荷大小的影响并不是很大。添加剂含量为 0.1% 时电极的 i 和 q^* 值稍高, 可见其析氧电催化性相对较高, 这与该涂层的裂纹特性是一致的。

在评价氧化物阳极的性能时, 其使用寿命的高低是重要的指标。表 4 给出各阳极经电解 1400 h 后, 活性氧化物 IrO_2 的平均损失速率(部分阳极的加速电解实验仍在进行中)。从表中可见: $w_a=0.1\%$ 时, 阳极表面 IrO_2 的损失速率最大(此阳极在 1003 h 即已失效); w_a 为 0.4% 和 0.7% 时 IrO_2 的溶解速率降低。从涂层的组织形貌

表 3 添加剂含量对阳极在 1.4 V 下的析氧电流及伏安电荷量的影响

Table 3 Currents i for oxygen evolution at 1.4 V (vs SCE) and integrated charges q^* from voltammetric curves for various additive containing anodes

w_a , mass fraction (%)	$i_{1.4\text{ V}}$, mA/cm ²	q^* mC/cm ²
0.0	75.1	56.2
0.1	78.4	60.3
0.4	74.5	55.8
0.7	71.2	55.4

表 4 加速电解时不同添加剂含量阳极中 IrO_2 的损失速率

Table 4 IrO_2 loss rates for various additives containing anodes in accelerated electrolysis test

w_a , mass fraction (%)	IrO_2 loss rate, mg/(m ² h)
0.0	4.37 ¹⁾
0.1	5.92 ²⁾
0.4	3.73 ¹⁾
0.7	2.79 ¹⁾

1) electrolyzed with 1400 h

2) electrolyzed with 1003 h to degradation

看, $w_a=0.1\%$ 时阳极表面裂纹数量多且宽度大, 这可能是造成涂层损失加剧的原因, 而且涂层疏松利于电解液的渗透, 导致寿命降低; w_a 为 0.4% 和 0.7% 时, 阳极因其致密的结构, 氧化物主要进行均匀溶解, 而且电解液不易通过涂层渗入基体, 从其较低的活性氧化物溶解速度可以设想这两种阳极的寿命将得到提高。

3 结论

(1) 采用有机溶剂体系制备所得氧化物涂层阳极表面具有裂纹形貌, 涂层晶粒更为细小, 表现出更高的析氧电催化活性; 钛基体经喷砂处理后与氧化物涂层间的结合力增大, 阳极寿命得以提高。

(2) 涂制母液中加入适量的某种添加剂可以提高阳极涂层的致密性, 降低了涂层中氧化物的损失速率, 而且抑制了电解液通过涂层孔隙渗入基体, 从而可能提高钛基体阳极的寿命。添加剂的使用对改善阳极性能有明显效果, 且成本极低, 为钛基氧化物阳极的改进和发展开辟了一条新的思路。

参考文献

- [1] Trasatti S. *Electrochim Acta*, 1991, 36: 225
- [2] Trasatti S. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. Amsterdam: Elsevier, 1981: 31
- [3] Mraz R, Krysa J. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 1262
- [4] Angelinetta C, Trasatti S. *Mater Chem Phys*, 1989, 22: 231
- [5] Cominellis C, Vercesi G P. *J Appl Electrochem*, 1991, 21: 136
- [6] Rolewicz J, Cominellis C. *Electrochim Acta*, 1988; 33: 573
- [7] Cominellis C, Vercesi G P. *J Appl Electrochem*, 1991, 21: 335
- [8] Hu J M, Wu J X, Meng H M, Zhu Y R, Yang D J. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2000, 13: 849
- [9] Hu J M, Wu J X, Meng H M, Sun D B, Yang D J. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2000; 10: 511
- [10] Hu J M, Wu J X, Meng H M, Zhang S J, Yang D J. *Mater Protect*, 2000; 33(4): 43
(胡吉明, 吴继勋, 孟惠民, 张抒洁, 杨德钧. 材料保护, 2000, 33(4): 43)
- [11] Hu J M, Meng H M, Wu J X, Zhang S J, Yang D J. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2000; 13: 937
- [12] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, Wu J X, Yang D J, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 628
(胡吉明, 孟惠民, 张抒洁, 吴继勋, 杨德钧, 曹楚南. 金属学报, 2001, 37: 628)
- [13] Zinola C F, Arvia A J. *Electrochim Acta*, 1996; 41: 2267
- [14] Roginskaya Y E, Belova I D. *Mater Chem Phys*, 1989; 22: 203
- [15] Roginskaya Y E, Morozova O V. *Electrochim Acta*, 1995; 40: 817
- [16] Duvalignea P H, Comsment A. *J Solid State Chem*, 1984, 52: 22