

涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层性能的影响

王 科^{1,2}, 韩 严¹, 王均涛^{*1}, 张晓玲², 孙玉璞²

(1. 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 中船重工七二五所青岛分部 山东 青岛 266071;

2 山东大学材料科学与工程学院 山东 济南 250061)

摘要: 应用热分解法制备了由不同浓度涂液形成的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层, SEM, EDX, XRD, 强化电解寿命、极化曲线、循环伏安和电化学阻抗等测试表明, 涂液浓度对阳极涂层的表面形貌有着很大的影响, 但不甚影响其析氯极化过程. 随着涂液浓度的增加, 阳极涂层的伏安电量和双电层电容都出现先降低后增加的变化趋势.

关键词: 氧化物阳极涂层; 涂液浓度; 热分解法

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

以贵金属氧化物制备尺寸稳定的电催化活性涂层阳极 (DSA 阳极), 自 20 世纪 60 年代开发以来, 已在氯碱工业、电解海水制氯防污、阴极保护等领域获得了广泛应用^[1]. 若由热分解法制备金属氧化物阳极涂层, 则须先将金属氯化物或金属醇盐溶于特定的溶剂, 配成金属离子分散均匀的涂液, 才能在涂覆时于基体上形成均一、性能稳定的涂层. 涂液的浓度对阳极涂层的结构和性能都会产生影响, 而且涂液的浓度还决定了给定涂层的载量以及涂覆时的工作量, 因此研究适宜的涂液浓度是非常必要的.

本文应用热分解法制备由不同涂液浓度形成的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层, 并利用多种检测手段揭示涂液浓度对该阳极涂层性能的影响.

1 试 验

1.1 样品的制备

以工业纯钛 (Ti) 作阳极涂层基体, 经化学除油处理后, 在 96 °C 下用 10% 的草酸溶液刻蚀 3 h 配制总金属离子浓度分别为 0.30、0.35、0.40、0.45 和 0.50 mol · L⁻¹ 的 Ru-Ti-Ir 系涂液, 依次以 C1、C2、C3、C4 和 C5 编号标记. 将上述涂液均匀涂刷在 Ti 基体上, 氧化烧结至载量达到 12 g/m² 左右为

止.

1.2 涂层表面形貌及物相分析

用 PHILIPS XL30 ESEM 环境扫描电镜观察涂层表面形貌, 工作电压 15 kV, 并配合附带能谱仪 (EDX) 作表面成分分析. 涂层相结构 XRD 分析使用 D8 Advance 衍射仪, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA.

1.3 强化电解寿命测试

以面积 10 mm × 20 mm 的 Ru-Ti-Ir 氧化物涂层作阳极, 钛板作阴极, 极板间距 20 mm. 电解液为 1 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液, 试验温度 40 °C 左右, 外加电流 20 000 A · m⁻². 电解初期槽压约为 5.0 V, 当槽压上升到 10.0 V 时, 即认为该阳极涂层失效, 对应的电解反应的时间即该阳极涂层的强化电解寿命值.

1.4 电化学性能测试

电化学测试使用 M6 电化学工作站, 经典三电极体系, 研究电极即上述 Ru-Ti-Ir 氧化物涂层阳极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液. 极化曲线扫描电位区间 -0.03 ~ 2 V, 扫速 0.5 mV · s⁻¹. 循环伏安扫描电位区间 0.2 ~ 1.2 V, 扫速 20 mV · s⁻¹. 电化学阻

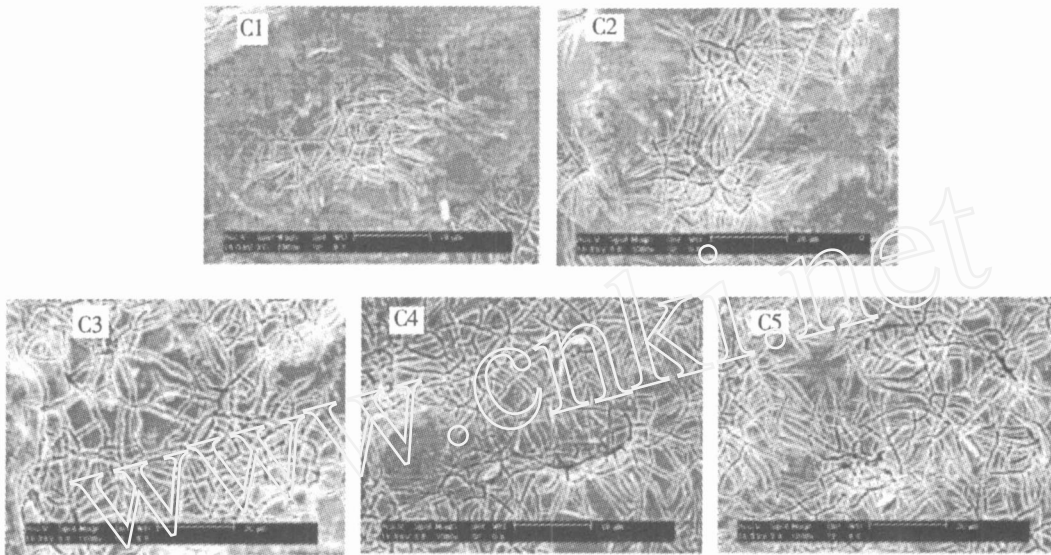


图 1 由不同涂液浓度 (C1 ~ C5) 形成的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of the Ru-Ti-Ir oxide anode coatings with various solution concentration (C1 ~ C5)

抗测试频率范围为 100 kHz ~ 5 mHz, 交流扰动信号幅值 10 mV, 外加直流偏压分别为 0.7 V 和 1.3 V (vs SCE).

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与物相分析

图 1 示出由不同涂液浓度制备的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层的 SEM 照片。如图, 各涂液浓度的阳极涂层均存在不同程度的龟裂纹, 这是热分解法生成的氧化物涂层之特有形貌。但龟裂的程度与涂液浓度明显相关, 即如图中 C1, 浓度较低时, 涂层表面存在大面积无裂纹的平整区域^[2], 其上零星出现明亮的晶粒。浓度增至 0.35 mol/L 时, 表面裂纹不仅增多, 并且裂缝变宽加深, 出现裂纹的区域也有所增加, 但仍存在着大面积的无裂纹的平整区域, 并可观察到了簇状晶粒的析出 (C2)。随着涂液浓度的继续增加, 表面逐渐布满宽大的龟裂纹。同时出现了被裂纹分割开面积相对较大的“孤岛”, 但仍保留着平整区域的残留迹象, 在“孤岛”上可看到大量明亮的簇状晶粒, 即如图中 C3 所示。至涂液浓度达到 0.45 ~ 0.50 mol/L 时, 涂层表面龟裂纹显著增多加深, 形成了网状结构, 从 C4、C5 可以看到, 大多“网线”之间的“孤岛”面积已经变得非常狭小, 而且很难发现析出的明亮晶粒。之所以出现以上现象, 原因即在一次涂覆形成的涂层厚度随涂液浓度的增加而增加, 使得烘干和烧结时涂层

内应力增加, 从而更加容易造成更多更宽裂纹的产生。虽然龟裂纹的增加可有效地提高阳极涂层的比表面积, 增大阳极涂层的电催化活性; 但另一方面, 龟裂纹的存在也成为阳极涂层的薄弱环节。因为这一稀疏的表面形貌为电解液的渗透提供了方便, 致使电极表面析出的氧很容易达到基体而形成 TiO_2 钝化膜, 造成涂层与基体间的电阻增大, 从而导致阳极失效。

EDX 分析表明, 在阳极涂层表面形成的明亮簇状的晶粒处富含活性元素 Ru 和 Ir, 说明此处发生了活性元素的偏析。从图 1 中还可以看到, 随着涂液浓度的增加, 簇状晶粒的析出越来越明显, 并于涂液浓度为 0.40 mol/L 时达到峰值, 继续增大涂液浓度, 即因涂层表面出现过多的龟裂纹, 致使簇状晶粒的析出越来越少。

图 2 为由不同涂液浓度形成的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层的 XRD 谱图, 因 X 射线的穿透能力较强, 而金属氧化物涂层又较薄, 故 X 射线可以穿透涂层而显示出 Ti 基体 (-Ti) 的信息。从图中谱线 C1 ~ C5 可以看出, 各涂层的 IrO_2 , RuO_2 和 TiO_2 都以金红石相存在, 其中 3 个强衍射峰分别出现在 2θ 为 27.8°、35.2° 和 54.4° 附近。经标定发现, 此 3 峰的位置不仅互有重叠而且各有不同程度的偏移, 由此可认定该涂层的金红石相为 $(\text{Ru}, \text{Ti}, \text{Ir})\text{O}_2$ 固溶体。这是因为 Ru^{4+} (0.076 nm)、 Ir^{4+} (0.077 nm)

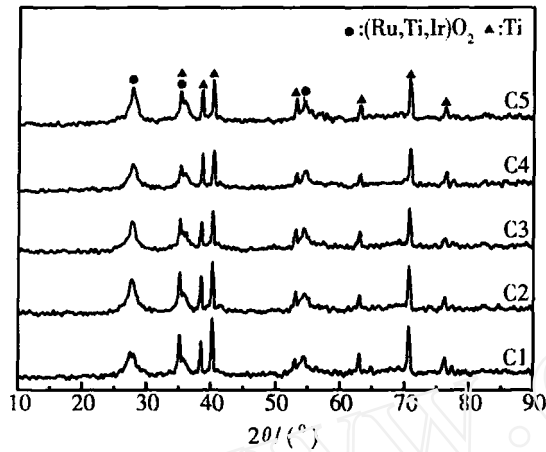


图 2 由不同涂液浓度 (C1~C5) 形成的 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of the Ru-Ti-Ir oxide anode coatings with various solution concentration (C1~C5)

和 Ti^{4+} (0.075 nm) 的离子半径十分接近, 并且三者均为金红石型晶体结构, 彼此之间比较容易形成固溶体^[3]. 此外涂层中并未发现锐钛矿型 TiO_2 (A) 的存在, 这对提高金属氧化物阳极涂层的性能有很大的帮助.

2.2 强化电解寿命

图 3 给出涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层强化电解寿命的影响. 如图可见, 涂液浓度从 0.30 mol/L 增加到 0.35 mol/L 时, 涂层的强化电解寿命显著增加. 但当浓度达到 0.40 mol/L 时, 寿命却大为降低, 甚至降到了 0.30 mol/L 时的水平以下, 继续增加涂液浓度, 强化电解寿命变化已经不大. SEM 观察表明, 强化电解寿命与涂层表面形貌有很大的关系, 正如前面所述, 当涂液浓度较低时 (0.35 mol/L), 阳极因表面存在大量平整的区域, 其表面以及内部都比较致密, 从而耐气体冲刷性能较强, 同时也可减缓电解液和氧气向涂层内部和基体渗透、扩散, 所以该电极拥有较强的抗钝化能力. 而对较浓的涂液 (0.35 mol/L), 涂层不仅表面出现越来越多的网状龟裂纹, 而且裂纹变宽加深. 大量龟裂纹的存在使得涂层表面结构疏松, 电解液就能很容易到达基体并导致基体氧化, 因此其强化电解寿命较短.

2.3 析氯极化曲线

图 4 为 Ru-Ti-Ir 阳极涂层在 3.5% NaCl 溶液

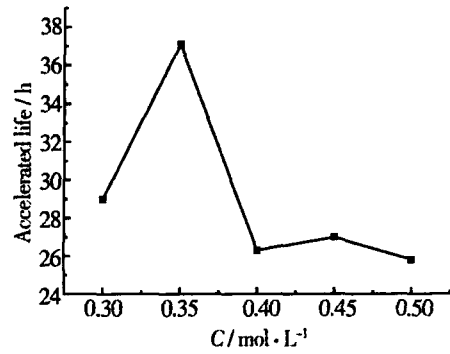


图 3 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层强化电解寿命的影响

Fig 3 Influence of solution concentration on the accelerated lives of Ru-Ti-Ir anode coatings

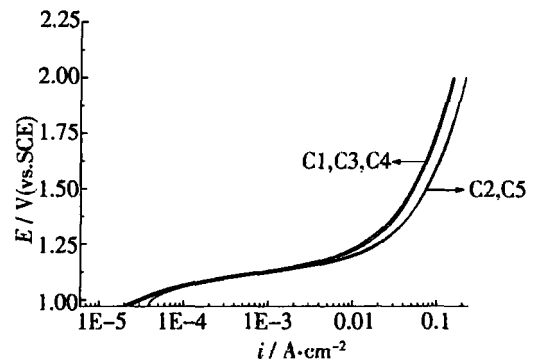


图 4 由不同涂液浓度 (C1~C5) 形成的 Ru-Ti-Ir 阳极涂层的极化曲线

Fig 4 Potentiodynamic polarization curves of the Ru-Ti-Ir anode coatings with various solution concentration (C1~C5)

中的析氯极化曲线. 由图可见, 对不同涂液浓度下形成的阳极, 其析氯极化曲线都具有一段较宽的 Tafel 区, 且在低电流密度下, 各极化曲线相互重叠, 而在较高的电流密度下, 曲线 C2 和 C5 显示其析氯电位增加缓慢. 而 C1, C3 和 C4 的析氯电位却急剧上升, 这可能与氧化物涂层膜电阻的增大有关^[3]. 由此可说明, 在同一电位下, C2 和 C5 阳极涂层能够给出更大的电流密度, 所以其性能更为优越, 而且其 Tafel 斜率较小, 性能较为稳定.

2.4 伏安电量

Ru-Ti-Ir 阳极涂层的循环伏安曲线如图 5 所示, 它具有活性元素 Ru 与贵金属混合氧化物阳极涂层典型循环伏安曲线的特征^[4]. 在 0.2~1.1 V 的电位区间内, 该涂层表面并未发生析氢或析氯反

应,即处于双电层区,能够较好的反映阳极涂层表

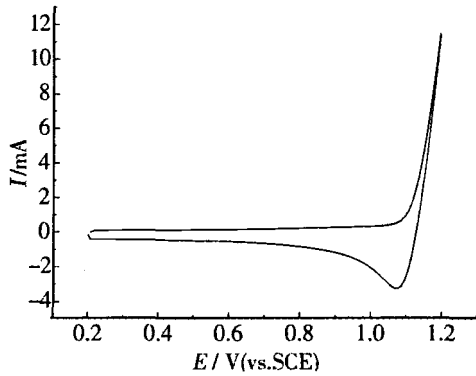


图 5 Ru-Ti-Ir阳极涂层典型循环伏安曲线
 Fig 5 Typical voltammogram curve of the Ru-Ti-Ir anode coating

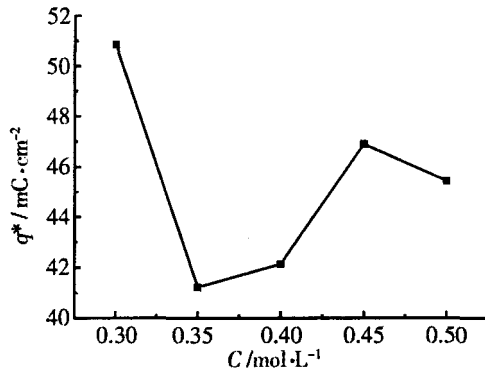
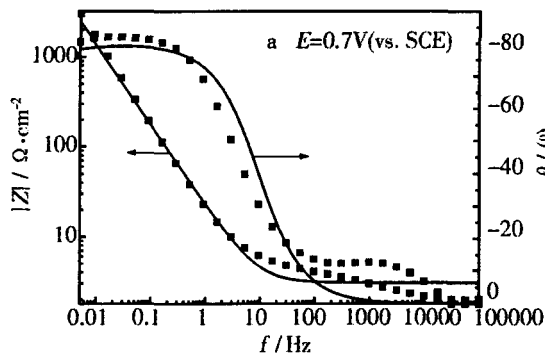


图 6 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir阳极涂层伏安电量 q^* 的影响
 Fig 6 Influence of solution concentration on the voltammetric charges(q^*) of Ru-Ti-Ir anode coatings



面活性点的数目^[5].在此电位区间内,积分 $I \sim E$ 曲线即得伏安电量 q^* .

图 6 示出涂层伏安电量 q^* 随涂液浓度的变化.如图,当涂液浓度为 0.30 mol/L 时, q^* 最大达到 50.86 mC·cm⁻²,此后,急剧下降至 0.35 mol/L ~ 0.45 mol/L 浓度区间, q^* 又有逐渐增加的趋势,这是因为涂液浓度增加时,涂层表面龟裂纹增多,并变宽加深,如此则涂层活性表面积增大,伏安电量随之增大.

2.5 电化学阻抗谱

图 7 为 Ru-Ti-Ir氧化物阳极涂层在 3.5% NaCl溶液中的典型 Bode图谱.即如图 7a所示,在外加直流偏压为 0.7 V 下没有发生析氯反应,阳极涂层处于“双电层区”,此时电流(非 Faraday 电流)全部用于电层的充电,而当外加直流偏压为 1.3 V (图 7b)时,析氯反应已充分进行,阳极涂层处于“析氯区”.其低频区的阻抗反映了氧化物阳极涂层表面的析氯反应,而高频区域的阻抗则与氧化物膜层的性能有关^[6].当外加直流偏压由 0.7 V 增

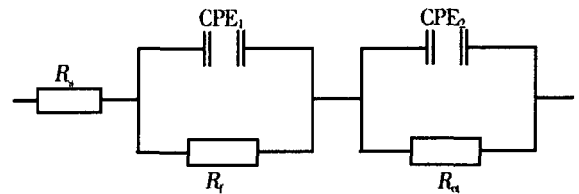


图 8 Ru-Ti-Ir氧化物阳极涂层电化学阻抗分析等效电路模型

Fig 8 Equivalent circuit model of the EIS analysis for Ru-Ti-Ir oxide anode coatings

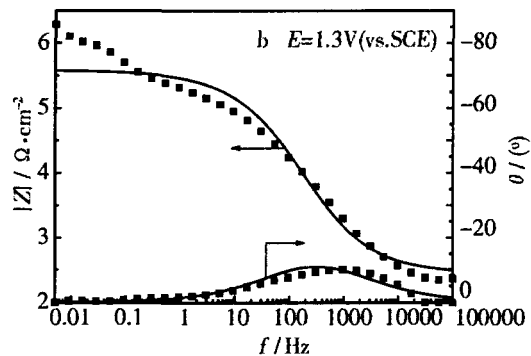


图 7 Ru-Ti-Ir阳极涂层在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode谱图
 外加直流偏压 0.7 (a), 1.3 V (b) 散点:试验值,实线:拟合值

Fig 7 Bode plots of Ru-Ti-Ir anode coatings recorded at 0.7 V (a) and 1.3 V (b) in 3.5% NaCl solution Scatter points: experimental data, real line: fitting value

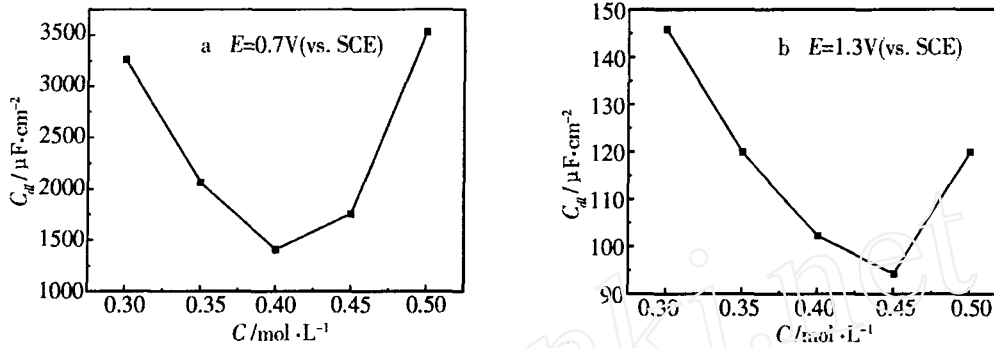


图 9 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层双电层电容的影响
外加直流偏压 (a) 0.7 V, (b) 1.3 V

Fig 9 Double layer capacitances of the Ru-Ti-Ir anode coatings recorded at 0.7 V (a) and 1.3 V (b) as a function of the solution concentration

加到 1.3 V 时,高频区的阻抗变化甚微,而低频区的阻抗显著降低,说明已发生强烈的析氯反应。

Ru-Ti-Ir 氧化物阳极涂层的电化学阻抗图谱可用图 8 等效电路模型分析。图中, R_s 、 R_f 、 R_c 分别代表溶液电阻、氧化物涂层的膜电阻和析氯反应的电荷传递电阻。并以恒相位角元件 CPE1 和 CPE2 模拟氧化物涂层的膜电容和双电层电容 C_{dl} ^[7]。本试验发现,不同涂液浓度下制备的阳极涂层都具有金属导电性,电阻非常小,阻抗谱图中 R_f 没有表现出来,只反映出电极/溶液界面的电化学性质,即阳极涂层表面的析氯反应过程。

图 9 示出涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层双电层电容 C_{dl} 的影响。如图,当阳极涂层处于“双电层区”(a)时,随着涂液浓度的增加,双电层电容出现先降低后增加的趋势,并在涂液浓度等于 0.40 mol/L 时达到最低谷,这与伏安电量的总体变化趋势有一定的相似之处,而且该双电层电容值都远远大于“析氯区”的双电层电容值,表现出强烈的吸(脱)附电容峰。但如阳极涂层处于“析氯区”(b)时,则随着涂液浓度的增加,双电层电容同样出现先降低后增加的趋势,但最低谷却落在涂液浓度为 0.45 mol/L 处,说明该阳极涂层在未析氯和析氯时的表面状态有很大的不同。

3 结 论

1) 涂液浓度对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层的表面形貌有很大的影响。随着涂液浓度的增加,阳极涂层表面龟裂纹增多,并变宽加深。当龟裂纹增加到一定

程度时,阳极涂层表面簇状晶粒的析出变得困难;

2) 以涂液浓度为 0.35 mol/L 制备的 Ru-Ti-Ir 阳极涂层具有最长的强化电解寿命;

3) 随着涂液浓度的增加,该阳极涂层的伏安电量和双电层电容都出现先降低后增加的变化趋势,但涂液浓度的变化对析氯极化的影响并不明显。

参考文献 (References):

- [1] Traeatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2377 ~ 2385.
- [2] Ryuichi Otagawa, Maatsugu morimitsu, Morio Matsunaga. Effects of microstructure of IrO_2 -based anodes on electrocatalytic properties [J]. *Electrochimica Acta*, 1998 (44): 1510.
- [3] Yoshio Takasu, Satoshi Onoue, Kohichi Kameyama, et al. Preparation of ultrafine RuO_2 - IrO_2 - TiO_2 oxide particles by sol-gel process [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39 (13): 1996.
- [4] Camara O R, Trasatti S. Surface electrochemical properties of $\text{Ti}/(\text{RuO}_2 + \text{ZrO}_2)$ electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41 (3): 420.
- [5] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxide [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36 (2): 225.
- [6] Xu L K, Scantlebury J D. A study on the deactivation of an IrO_2 - Ta_2O_5 coated titanium anode [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 2734.
- [7] Kemer Z, Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes [J]. *Electrochimica Acta*,

2000, 46: 207.

The Effect of Solution Concentration on Properties of Ru-Ti-Ir Oxide Anode Coatings

WANG Ke^{1,2}, HAN Yan¹, WANG Jun-tao^{*1}, ZHANG Xiao-ling², SUN Yu-pu²

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection,

Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, Shandong, China,

2. Department of Material Science and Engineering of Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China)

Abstract: The anode coatings of Ru-Ti-Ir oxide with various solution concentrations were prepared by thermal decomposition. The scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray detector (EDX), X-ray diffraction (XRD), accelerated life, polarization curve, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were carried out. The results showed that there was an obvious effect of solution concentrations on the morphology of the coatings, but little effect on polarization of chlorine evolution. Voltammetric charges and double layer capacitances of anode coatings had a tendency to fall down firstly then increase afterwards as the solution concentration increased.

Key words: Oxide anode coatings, Solution concentration, Thermal decomposition