

铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极性能的影响

张玉萍¹, 武志红², 鞠鹤¹, 蔡天晓¹, 方媛¹

(1. 西北有色金属研究院泰金公司, 西安 710016; 2. 西安建筑科技大学 材料学院, 西安 710061)

[摘 要] 测试了不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的表面形貌、强化寿命及析氧极化曲线。结果表明: 铱涂覆量 5 g/m^2 和 10 g/m^2 的涂层形貌呈无规则粉状堆积; 铱涂覆量达到 20 g/m^2 时, 涂层表面出现了枝状结构; 铱涂覆量达到 30 g/m^2 时, 这种枝状结构已经很明显。 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极涂层中铱涂覆量在 $5\sim 30\text{ g/m}^2$ 范围内, 随铱涂覆量的增加, 阳极强化寿命增加得较快; 当铱涂覆量超过 30 g/m^2 , 随铱涂覆量的增加, 阳极强化寿命增幅减小。铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极析氧的电催化活性影响不大。

[关键词] $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$; 铱涂覆量; 钛阳极

[中图分类号] TG146.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0033-03

Effect of Coating Quantity of Ir on Properties of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Titanium Anode

ZHANG Yu-ping¹, WU Zhi-hong², JU He¹, CAI Tian-xiao¹, FANG Yuan¹

(1. Taijin Industrial Electrochemical Technology Co Ltd,

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2. Materials Science and Engineering College, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710061, China)

[Abstract] Surface morphologies, accelerated life, and polarization curves for oxygen evolution of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ titanium anode with different Ir coating were tested and analyzed. The results show that morphologies of the anode surface coated 5 g/m^2 and 10 g/m^2 Ir are irregular powder accumulation, morphology of the anode surface coated 20 g/m^2 Ir exhibits branch structure, and morphology of the anode surface coated 30 g/m^2 Ir is obvious branch structure. Anode accelerated life increases fast with the content quantity of Ir increasing when it is in the range of $5\sim 30\text{ g/m}^2$, anode accelerated life increases slowly with the coating quantity of Ir increasing when it exceeds 30 g/m^2 . The content quantity of Ir has little effect on electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ titanium anode.

[Key words] $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$; coating quantity of Ir; titanium anode

钛阳极自从 1965 年荷兰人 H. Beer 发明以来, 已得到了广泛的推广应用。最早实现工业化的钛阳极是以 RuO_2 为涂层主要成分的析氯型钛阳极, 主要应用于氯碱行业。随着对钛阳极涂层体系的不断研究开发, 发现 IrO_2 也具有优良的电催化性能, 且在酸性析氧环境中具有好的耐久性, 析氧领域也开始了涂层钛阳极(以 IrO_2 为涂层的主要成分)的使用^[1-4]。随着钛阳极在析氧环境中的广泛应用, 对 IrO_2 涂层钛阳极的研究越来越多, 目前研究最多且性能较好的铱系涂层体系是 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层体系。笔者主要研究了铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极性能的影响。

1 试验

1.1 样品制备

基材选用工业纯钛 TA1, 规格为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$, 基材经除油, 酸煮后晾干备用^[5]。按铱涂覆量 $5, 10, 20, 30, 40, 50\text{ g/m}^2$ 配制涂刷液, 制成不同铱涂覆量的钛阳极样片。具体制备过程如下: 氯铂酸和五氯化钽按照一定比例溶解在正丁醇和异丙醇溶剂中, 配成涂刷液, 用毛刷刷于处理好的钛基体上, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 然后在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的电阻炉中烧结 10 min , 重复以上过程直至所配涂刷液刷完为止。

[收稿日期] 2010-05-26; **[修回日期]** 2010-06-12

[基金项目] 国家科技人员服务企业资助项目(2009GJG00044)

[作者简介] 张玉萍(1976—), 女, 山西运城人, 高级工程师, 主要研究方向为稀有金属表面处理。

1.2 样品测试

用 JSM-6460 扫描电镜观察表面形貌。

强化寿命测试在浓度为 1 mol/L 的硫酸溶液中进行, 温度 $(30 \pm 5)^\circ\text{C}$, 电流密度 $40\ 000\text{ A/m}^2$, 所制备的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 电极作阳极, 工业纯钛 TA1 作阴极, 槽压比起始槽压上升 10 V 以上判断阳极失效。

析氧极化曲线用电化学测试仪 (PAR273A) 进行测试。测试采用三电极体系^[6], 研究电极为制备的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液是浓度为 1 mol/L 的硫酸溶液, 测试温度为 $(30 \pm 5)^\circ\text{C}$, 扫描速度 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 铱涂覆量对钛阳极表面形貌的影响

不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极涂层的表面形貌见图 1。

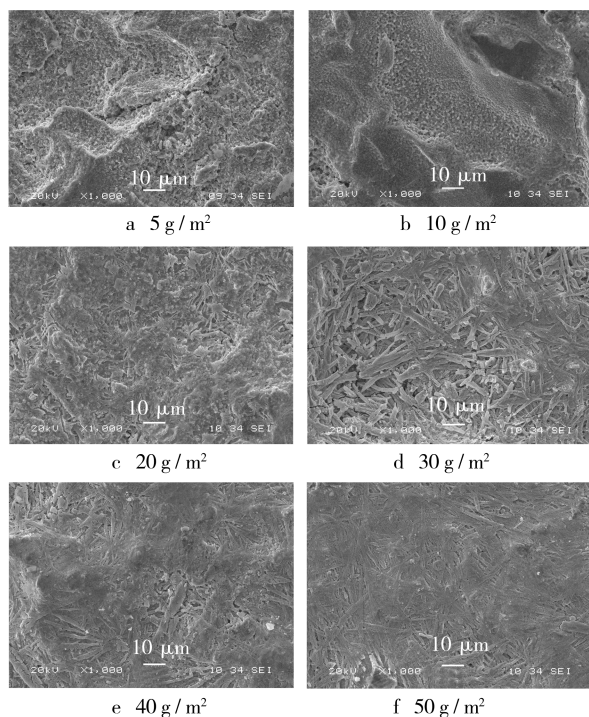


图 1 不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM image of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ titanium anode with different content quantity of Ir

从图 1 可见, 铱涂覆量为 5 g/m^2 和 10 g/m^2 时, 涂层的形貌呈无规则粉状堆积; 铱涂覆量达到 20 g/m^2 时, 涂层表面出现了枝状结构; 铱涂覆量达到 30 g/m^2 时这种枝状结构已经很明显。这说明随铱涂覆量的增加, 涂层表面形貌发生了明显变化, 从最初的无规则粉状堆积发展为明显的枝状结构。因为 Ta_2O_5 在涂层中主要以非晶态存在, 这种现象应该是 IrO_2 晶粒

的择优生长造成的。涂层中铱涂覆量的增加, 也伴随着烧结次数的增加, 在涂层中存在着各种取向的 IrO_2 晶核, 其中有些晶核, 因取向合适, 晶界移动倾向最大, 在不断的烧结过程中成长最快, 最后形成织构。铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极表面形貌的影响是显而易见的, 但这种影响的机理还有待于进一步分析。

2.2 铱涂覆量对钛阳极强化寿命的影响

不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的强化寿命测试结果如图 2 所示。

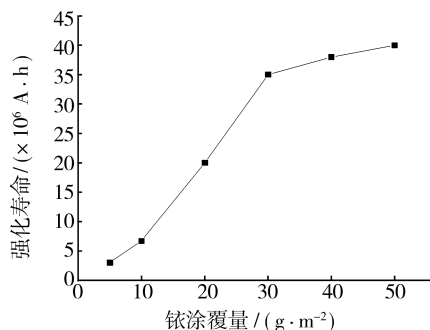


图 2 铱涂覆量和 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极强化寿命的关系

Fig. 2 Correlation between the coating quantity of Ir and accelerated life of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ titanium anode

从图 2 可见, 铱涂覆量在 $5 \sim 30\text{ g/m}^2$ 范围内, 随铱涂覆量的增加, 阳极强化寿命增加得较快; 当铱涂覆量超过 30 g/m^2 , 随铱涂覆量的增加, 阳极强化寿命增加放缓。J. M. Hu 等人认为阳极的失效分为 3 个阶段: 活化阶段、稳定阶段和钝化阶段^[7-8]。活化阶段槽压有所下降, 主要表现为电极的活性层裂缝中充满电解液, 在气体的冲刷下, 活性涂层的贵金属有所溶蚀。稳定阶段主要是涂层贵金属的电化学溶解。钝化阶段电压突然升高, 电极很快失效, 这是由于基体在酸和氧的侵蚀下钝化, 在钛基表面形成具有 n 型半导体特性的钝化 TiO_x , 使得电极导电性能下降, 钝化失效。笔者认为, 当铱涂覆量超过 30 g/m^2 时, 基体钝化导致电极失效的比重加大, 失效的电极经过分析, 涂层铱涂覆量还有最初铱涂覆量的 $30\% \sim 40\%$, 而铱涂覆量低于 30 g/m^2 时失效的阳极经分析, 涂层铱涂覆量还有最初的 $20\% \sim 30\%$ 。综合考虑阳极失效后更换、停工以及重涂的费用, 建议阳极涂层铱涂覆量在 $30 \sim 40\text{ g/m}^2$ 之间较为经济。

2.3 铱涂覆量对钛阳极析氧性能的影响

为了考察铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极析氧性能的影响, 测得了不同铱涂覆量 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的析氧极化曲线, 如图 3 所示。

析氧极化曲线是评价阳极涂层电催化活性的重要方法。从图 3 可知, 不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳

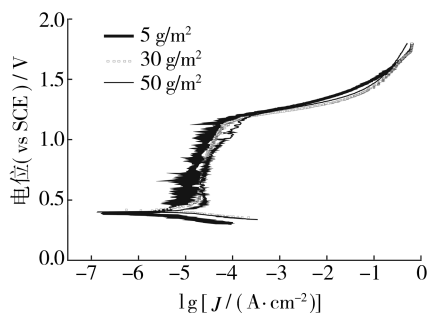


图 3 不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极析氧极化曲线

Fig. 3 Polarization curves for oxygen evolution of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$

titanium anode with different the coating quantity of Ir

极在不同电流密度下的析氧位相差不大,也就是析氧电催化活性相差不大,铱涂覆量达到 5 g/m^2 , $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的析氧电催化活性就可以达到较为理想的状态,只有铱涂覆量较低时,阳极在工况条件下的使用寿命较短。Tseung 等人提出了析氧电位与电极表面低价氧化物/高价氧化物电极对的平衡电位间存在关联,对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极来说,析氧反应受 $\text{IrO}_2/\text{IrO}_3$ 电极对控制, $\text{IrO}_2/\text{IrO}_3$ 电极对的平衡电位决定着阳极析氧电位的高低^[9]。笔者认为不同铱涂覆量钛阳极涂层,虽然铱涂覆量有差别,但铱和钽的比例一样, $\text{IrO}_2/\text{IrO}_3$ 电极对的平衡电位也基本相同,这样,不同铱涂覆量的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极析氧电催化活性相差也不大。

3 结论

1) $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极涂层中铱涂覆量的多少决定着电极涂层表面形貌。铱涂覆量为 5 g/m^2 和 10 g/m^2 时涂层的形貌呈无规则粉状堆积;铱涂覆量达到 20 g/m^2 时,涂层表面出现了枝状结构;铱涂覆量达到 30 g/m^2 时这种枝状结构已经很明显。

2) $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极涂层中铱涂覆量在 $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 范围内,随铱涂覆量的增加,阳极强化寿命增加得较快;当铱涂覆量超过 30 g/m^2 ,随铱涂覆量的增加,

阳极强化寿命增加放缓。综合考虑阳极失效更换、停工以及重涂的费用,建议阳极涂层铱含量在 $30 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 之间较为经济。

3) 铱涂覆量对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的析氧电催化活性影响不大。

[参 考 文 献]

- [1] 胡吉明,吴继勋,孟惠民,等. 氯盐制备 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的热解形成过程[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 29(2): 132—135.
- [2] 鞠鹤,潘海波,陈风云. 钽处理对钛基 IrO_2 电极组织及放氧行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(1): 59—62.
- [3] 姚书典,沈嘉年,刘冬,等. 涂层 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极在析氧过程中的形貌和成分变化[J]. 贵金属, 2006, 27(4): 12—17.
- [4] 王廷勇,许立坤,陈光章. 铱钽钛金属氧化物阳极的电化学特性[J]. 电化学, 2000, 6(1): 72—76.
- [5] 蔡天晓,鞠鹤,武宏让. 高性能涂层钛阳极在土壤阴极保护中的应用[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 79—81.
- [6] 张玉萍,鞠鹤. 铂钛不溶性阳极研制[J]. 表面技术, 2002, 31(4): 37—39.
- [7] Kamegaya Y, Sasaki K, Oguri M. Improved Durability of Ir Oxide Coated Titanium with Interlayers for Oxygen Evolution at High Current Densities [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(7): 889—895.
- [8] Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, et al. Degradation Mechanism of Long Service Life $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Oxide Anodes in Sulphuric Acid[J]. Corrosion Science, 2002, 44(1): 655—1668.
- [9] 胡吉明,孟惠民,张鉴清,等. Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的析氧电催化活性[J]. 金属学报, 2001, 37(6): 628—632.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告