

溶胶凝胶法制备 Ru-Ir-Sn-Ti 阳极涂层及其电化学性能研究

梁成浩, 贾理男, 黄乃宝

(大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 大连 116026)

[摘要] 采用溶胶凝胶法制备 Ru-Ir-Sn-Ti 阳极涂层, 对涂层进行析氯电位、析氧电位、极化曲线、循环伏安曲线、电化学交流阻抗等电化学测试以及强化电解寿命测试, 并与热分解法制备的阳极涂层进行对比。结果表明: 与热分解法制备的阳极涂层相比, 溶胶凝胶法制备的 Ru-Ir-Sn-Ti 阳极涂层具有较低的析氯电位、较高的析氧电位、良好的电催化活性和较长的强化电解寿命。

[关键词] 溶胶凝胶法; 析氯电位; 电催化活性; 强化电解寿命

[中图分类号] TQ630.6; O657.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0026-04

Preparation of Ru-Ir-Sn-Ti Metal Oxide Anode Coating by Sol-gel Method and Study on It's Electrochemical Properties

LIANG Cheng-hao, JIA Li-nan, HUANG Nai-bao

(Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

[Abstract] Ru-Ir-Sn-Ti oxide anode coating were prepared by sol-gel method, and the electrochemical property and durability of the anode coating were investigated by oxygen evolution potential, chlorine evolution potential, cyclic voltammetry curve, polarization curve, electrochemical impedance and accelerated lifetime and compared with oxide anode coating prepared by thermal decomposition method. The results show that anode coating prepared by sol-gel method have lower chlorine evolution potential, higher oxygen evolution potential, longer accelerated lifetime and better electrocatalytic activity than metal oxide anodes coating prepared by thermal decomposition method.

[Key words] sol-gel method; chlorine evolution potential; electrocatalytic activity; accelerated lifetime

钛基金属氧化物阳极涂层具有工作电压低、使用寿命长、制备产物纯度高、可高精度化、节省能耗以及能提高电流密度等优点, 被广泛应用于氯碱工业、电镀、污水处理和阴极保护等领域。其中, Ru-Ir-Ti 氧化物阳极广泛应用于电解食盐水工业中^[1], 但是由于 Ru 和 Ir 金属价格昂贵, 兼顾节约成本和保证其质量, 添加稀土金属以及贱金属制备金属氧化物阳极涂层成为重点研究方向。目前的制备方法主要有热分解法、溶胶凝胶法、磁控溅射法以及电沉积法等^[2-5]。传统热分解法制备的阳极涂层表面会形成龟裂, 且裂缝很大, 致密性较差, 导致阳极容易钝化。文中采用溶胶凝胶法制备 Ru-Ir-Sn-Ti 金属氧化物阳极涂层, 并对其电化学性能进行考察。

1 电极的制备

1.1 基体预处理

所用钛基体为 TA1 工业纯钛, 主要成分(以质量分数计)为: Al 不高于 0.20%, Si 不高于 0.08%, Ti 余量。钛板规格为 2.5 cm × 1.5 cm × 0.2 cm。将钛基体用 2000# 砂纸打磨至表面光滑, 丙酮超声波除油 15 min, 用水冲洗, 吹干, 于热沸状态下在 10% (质量分数) 草酸溶液中进行酸蚀刻 2 h, 之后用水冲洗、干燥, 保存于无水乙醇中, 备用, 制备涂层前在 10 mol/L 的 HF 溶液中活化 15 min^[6]。

1.2 涂层的制备

1.2.1 胶体钛的配制

按钛酸丁酯与无水乙醇体积比为 2 : 1, 将一定量

[收稿日期] 2012-01-15; **[修回日期]** 2012-04-16

[基金项目] 国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA05Z120)

[作者简介] 梁成浩(1951—), 男, 辽宁西丰人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为腐蚀电化学。

的钛酸丁酯均匀溶于无水乙醇中,混合后溶液澄清透明。向该溶液中滴加稀盐酸,搅拌后为胶状溶液,再加入少量蒸馏水,继续搅拌至胶体变为均匀的粉末。向其中滴加少许稀盐酸即可将粉末转变为分散均匀、澄清透明的黄色胶体钛。将胶体钛置于超声波中震荡 1 h,静置 24 h 后待用。

1.2.2 阳极涂层的配制

1) 采用热分解法配制涂液。按正丁醇与异丙醇体积比 3 : 1 均匀配制二者的混合溶液,加入三氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),其用量按照 HG/T 2471—2001 中“金属氧化物阳极涂层的贵金属含量”的要求确定,搅拌至完全溶解。按照活性元素 Ru, Ir, Sn, Ti 物质的量比 3 : 3 : 1 : 3 加入适量的氯铱酸($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)和四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),搅拌至完全溶解。将配制好的胶体钛溶液边搅拌边加入至该溶液中,即配成所需涂液。

2) 采用溶胶凝胶法配制涂液。将柠檬酸与乙二醇按物质的量比为 3 : 14,溶于定量的无水乙醇溶液中,搅拌均匀。按 Ru, Ir, Sn 物质的量比为 3 : 3 : 1,将三氯化钌、氯铱酸和四氯化锡溶于一定量的无水乙醇中,搅拌均匀后,超声波震荡 4 h,同时将柠檬酸和乙二醇的混合溶液滴入其中,加入少量的稀盐酸和蒸馏水,得到棕红色胶体溶液。向该胶体溶液中加入一定量配制好的胶体钛,超声波震荡 1 h 使之混合均匀,静置 38 h 后待用。

1.2.3 电极的制备

将配制好的涂液用毛刷均匀涂刷在预处理后的钛基体表面,每次涂刷后于 150 °C 烘箱中干燥 10 min,再于 450 °C 马弗炉中烧结 15 min,取出后冷却至室温,再重复涂刷,直至所需厚度。涂刷至最后一层时,置于马弗炉中烧结 2 h,随炉冷却至室温,即得金属氧化物阳极。

2 性能测试

2.1 微观结构与物相分析

用 JSM-5600LV 型电子显微镜观察试样的表面形貌,操作电压为 20 keV;用 EPMA-1600 电子探针面扫描分析试样的表面元素分布;采用电子能谱(EDX)对试样进行元素含量分析;通过 D/MAX2200 型 X-射线衍射仪对试样进行物相成分分析。

2.2 电化学性能测试

采用三电极体系,研究电极即上述阳极涂层,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,分别测试阳极涂层的析氯电位、析氧电位、电流效率、极化曲线、循

环伏安曲线以及交流阻抗谱图。测试均在德国 IM-6 电化学工作站上进行。析氯、析氧电位测试的电解液分别为饱和 NaCl 溶液和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液;电流效率、极化曲线、循环伏安曲线和交流阻抗测试的电解液为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液。

以涂层电极为阳极,钛板为阴极,在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测电极的强化电解寿命,测试温度为 55 °C,电流密度为 4 A/cm²,极间距为 2 cm。电解电压相对于初始值升高 6 V 所经历的时间为涂层的强化寿命。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌及元素分析

图 1 示出了溶胶凝胶法和热分解法制备的金属氧化物阳极涂层表面形貌。由图 1a 可以看出,溶胶凝胶法制备的阳极涂层表面平整、致密,龟裂裂纹数目较多,裂缝与裂纹分布较均匀。而图 1b 中,热分解法制备的阳极涂层表面龟裂裂缝缝隙较大,且分布不均匀,表面疏松,涂层容易脱落,与基体之间的结合力较差。一方面,龟裂裂缝的大小决定了金属氧化物阳极涂层的真实表面积;另一方面,裂缝也为阳极生成的氧气伴随着电解液渗透至钛基体提供了条件。因此,合适的裂缝尺寸对金属氧化物阳极涂层的电催化性能及强化电解寿命具有重要的影响^[7]。

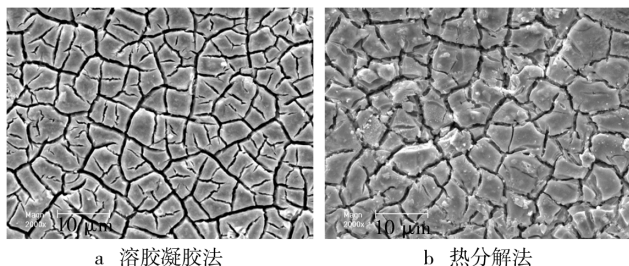


图 1 阳极涂层的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the anode coating

电子能谱分析结果示于图 2,可见涂层主要由 Ru, Ir, Sn, Ti 和 O 等元素构成。图 3 所示的电子探针

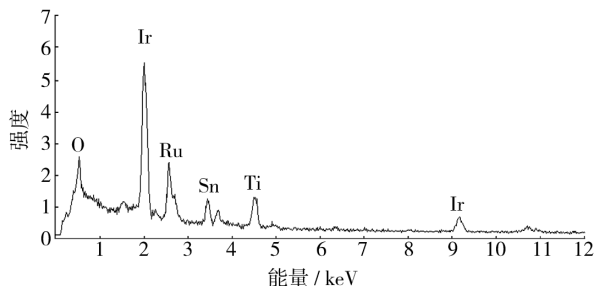


图 2 阳极涂层的电子能谱分析结果

Fig. 2 EDX results of anode coating

分析结果表明,该涂层表面主要元素为 Ru, Ir, Sn 和 O。其中, Ru 元素有少量富集和偏析现象,这可能是由于 Ru 元素不能完全溶解于有机溶剂中所导致; Ti 元素的少量分布是由于其胶体不能与溶胶稳定存在。

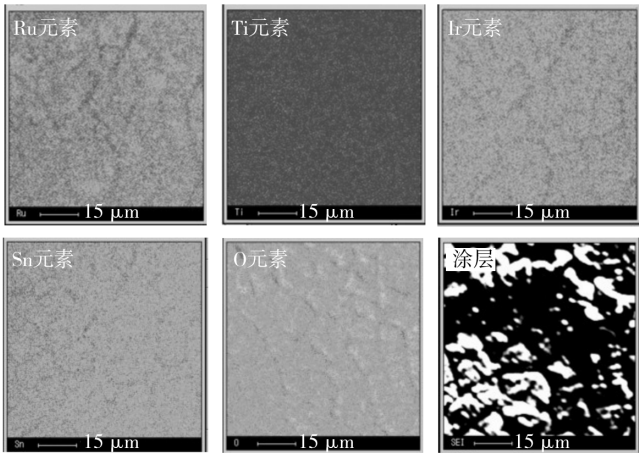


图3 阳极涂层的 EPMA 面扫描结果
Fig. 3 EMPA micrographs of anode coating

3.2 X-射线衍射测试

由图 4 所示的 XRD 谱图可以看出,涂层表面形成了金红石相的 RuO_2 , IrO_2 , TiO_2 和 SnO_2 以及非金红石相的 Ti_5O_3 和 Ti_2O_3 。由此可推断,该涂层的金红石相为 $(\text{Ru}, \text{Ir}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体。此种固溶体形成的原因主要是三者的离子半径十分接近,且三者氧化物均为金红石型晶体结构。与以往文献相比,溶胶凝胶法制备的阳极涂层氧化物特征峰值低于热分解法涂层的特征峰值,表明溶胶凝胶法制备的涂层晶粒较小。

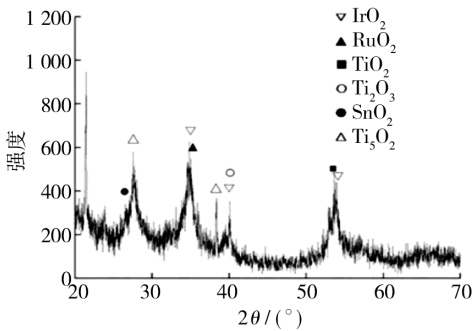


图4 溶胶凝胶法制备的阳极涂层的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of anode coating prepared by Sol-Gel method

3.3 电化学性能测试

析氯电位、析氧电位、电流效率的测试结果见表 1。

表 1 阳极涂层的电化学性能参数

Tab.1 Elechemical parameters of anodes coating

制备方法	析氯电位 /V	析氧电位 /V	电位差值 /V	电流效率 /%
热分解法	1.13	1.70	0.57	85
溶胶凝胶法	1.12	1.85	0.73	93

可以看出,溶胶凝胶法制备的金属氧化物阳极涂层具有较低的析氯电位、较高的析氧电位及较高的电流效率,因此具有良好的反应选择性及析氯活性^[8-9]。

根据 Tafel 公式 $\eta = a + b \lg I$ 可知,金属氧化物的材质决定了截距 a 的大小,金属氧化物涂层的电化学稳定性和析氯活性的大小与斜率 b (即极化率) 的大小成反比。极化曲线测试结果如图 5 所示,阳极极化电位小于 1.0 V 时,热分解法制备的阳极涂层的电流密度小于溶胶凝胶法制备的阳极涂层;随着极化电位的升高,出现了转变,极化电位在 1.0~1.5 V 范围内时,溶胶凝胶法制备的阳极涂层电流密度小于热分解法的;当极化电位高于 1.5 V 时,溶胶凝胶法制备的阳极涂层的电流密度又大于热分解法的。出现此种转变的原因可能是由于随着电流密度的增加,金属氧化物阳极涂层的极化电位发生了由活化态向钝化态的转变过程。

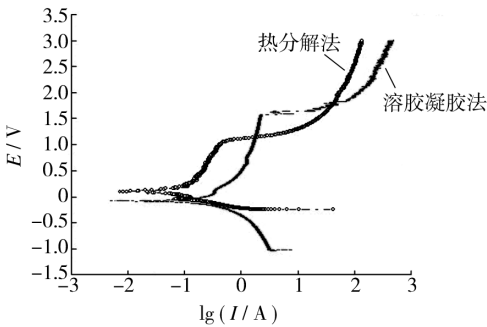


图5 阳极涂层的极化曲线
Fig. 5 The porlarization curves of anode coating

图 6 示出 Ru-Ir-Sn-Ti 金属氧化物阳极涂层的循环伏安曲线。由图 6 可知,二者的 5 次循环伏安曲线基本重合,反映出两种阳极涂层均具有较好的可逆性。然而,溶胶凝胶法制备的阳极涂层的伏安曲线扫描面积较热分解法的大。对 0.5~1.1 V 电位区间进行积分,计算出循环伏安电量 $q_{\text{溶胶凝胶法}}^* = 6.652 \text{ mC/cm}^2$, $q_{\text{热分解法}}^* = 1.176 \text{ mC/cm}^2$,表明溶胶凝胶法制备的阳极涂层具有更多的活性点数,即电催化活性较高。

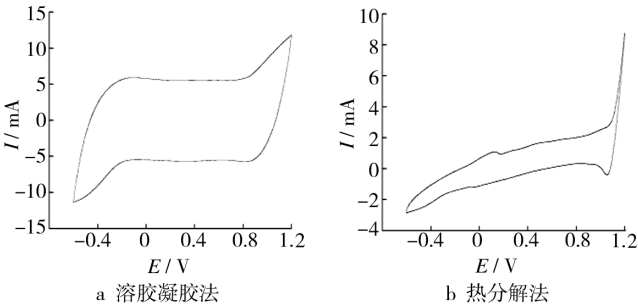


图6 阳极涂层的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic voltammetry of anode coating

图 7 为 Ru-Ir-Sn-Ti 金属氧化物阳极的 Nquist 图。

可以看出,溶胶凝胶法制备的阳极涂层的容抗弧大于热分解法制备的阳极,表明前者具有更好的热力学稳定性。钛基金属氧化物涂层发生的析氧反应应用等效电路 $R_s(R_f Q_{dl})(R_{ct} Q_{dl})$ 进行拟合,其中, R_s 表示电解液的电阻, R_f 表示金属氧化物涂层的膜电阻, R_{ct} 为阳极发生析氧反应的电荷传递电阻, Q_{dl} 代表氧化物膜层电容, Q_{dl} 代表双电层电容, $(R_f Q_{dl})$ 代表涂层本身的阻抗, $(R_{ct} Q_{dl})$ 代表涂层与溶液界面间的阻抗,这种双时间常数的拟合与涂层阳极的多孔性相关^[10]。结果显示,溶胶凝胶法制备的阳极涂层降低了膜电阻和析氧反应的电荷传递电阻,电导率及电催化活性更高^[11]。

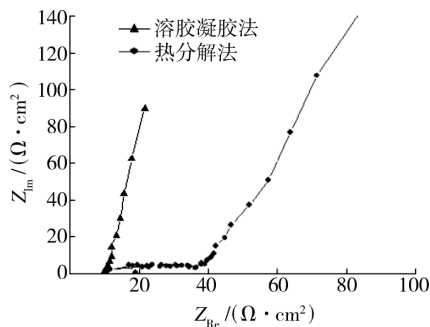


图 7 阳极涂层的 Nyquist 图

Fig. 7 Nyquist plots of anode coating

3.4 强化电解寿命

图 8 示出了电极强化电解寿命的测试结果,可见溶胶凝胶法制备的阳极涂层的强化电解寿命比热分解法的更长。溶胶凝胶法制备的阳极涂层表面结构比较致密,涂层裂缝与裂纹分布均匀,有效地阻滞了阳极产生的氧气伴随着电解液渗透至基体,增强了涂层耐气体冲刷的能力,因而具有良好的耐蚀性和较长的强化电解寿命。

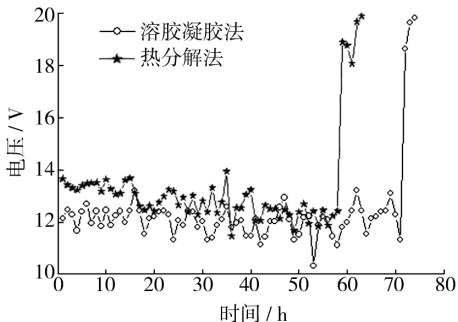


图 8 阳极涂层的强化电解寿命

Fig. 8 Accelerated lifetime of anode coating

4 结论

1) 溶胶凝胶法制备的阳极涂层较为致密,龟裂裂纹与裂缝分布均匀,尺寸较小,其主要由金红石相的

RuO_2 , IrO_2 , TiO_2 和 SnO_2 组成。

2) 溶胶凝胶法制备的金属氧化物阳极析氯电位为 1.12 V,析氧电位为 1.85 V,电流效率高达 93%,表明该涂层具有良好的抗氧化性能及析氯活性。

3) 溶胶凝胶法制备的阳极涂层循环伏安电量为 6.652 mC/cm^2 ,表面的活性点数更多,电催化活性更高。同时,该涂层降低了膜电阻和析氧反应的电荷传递电阻,电导率更高。

4) 与热分解法相比,溶胶凝胶法制备的阳极涂层具有更长的强化电解寿命。

[参 考 文 献]

- [1] 张招贤,蔡天晓. 钛阳极反应工程学[M]. 北京:冶金工业出版社,2009:122—130.
- [2] 张小弟,李伟善,林毅,等. 钛基涂层氧化物析氧阳极材料的研究进展[J]. 电镀与涂饰,2007,26(12):51—52.
- [3] TRASATTI S. Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine [J]. Electrochim Acta, 1984, 29 (11):1503—1512.
- [4] 胡新发,刘全兵,廖世军. 钛基涂层不溶性阳极的开发与研究进展[J]. 材料保护,2008,41(8):41—43.
- [5] PROFETIL D, LAQSSALI T A F, OLIVEI P. Preparation of $\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Electrodes by the Polymeric Precursor Method; Characterization and Lifetime Study[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36:883—888.
- [6] VOEVODIN N N, BALBYSHEV V N, KHOBAIB M, et al. Nanostructured Coatings Approach for Corrosion Protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2003(47):416—423.
- [7] YOSHIO Takasu, WATARU Sugimoto. Structural Analyses of $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ and $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ Anodes Used in Industrial Chlor-alkali Membrane Processes[J]. Appl Electrochem, 2010, 40:1789—1795.
- [8] KAMEGAYA Y, SASAKIK M. Improved Durability of Iridium Oxide Coated Titanium Anode with Interlayers for Oxygen Evolution at High Current Densities [J]. Oguri Electrochimica Acta, 1995, 40:889—895.
- [9] LIN S M, WEN T C. Oxygen Evolution on Ir-Ru-Sn Ternary Oxide-coated Electrodes in H_2SO_4 Solution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140:2265—2271.
- [10] 姜俊峰,徐海波. TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2):344—348.
- [11] LI Bao-song, LIN An, GAN Fu-xing. Preparation and Characterization of $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Anodes for Oxygen Evolution Used to Sulfate Electrolysis [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2):245—249.