

RuO₂、IrO₂ 和 Ta₂O₅ 多元氧化物涂层阳极的研究

沈承金, 欧雪梅, 赵宇龙

中国矿业大学 材料学院, 徐州 221008

摘要:采用 H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O、TaCl₅ 及添加剂组成的复合溶液, 利用溶胶-凝胶法工艺在钛基体和预镀钽的钛钽表面氧化烧结合成活性 RuO₂、IrO₂ 和 Ta₂O₅ 组成的多元金属氧化物涂层阳极. 制备了混合金属氧化物涂层并对制备工艺及其对氧化物涂层结构和化学成分的影响进行了研究. 结果表明, H₂IrCl₆·H₂O 的含量对氧化物涂层和涂层结合力有直接影响, 在 IrO₂(H₂IrCl₆·H₂O 当量换算)含量达到 7%~8% (mass) 时, 涂层的孔隙率出现了最低值; 当热氧化烧结温度在 400℃~500℃ 时, 涂层的孔隙率出现了最低值; 在钛基体预镀钽后再热分解形成 RuO₂、IrO₂ 和 Ta₂O₅ 涂层的表面裂纹较直接形成混合金属氧化物涂层的少.

关键词:混合金属氧化物; 阳极; 涂层

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)04-0252-03

PREPERATION AND PERFORMANCE OF ANODE COATINGS OF MULTI-OXIDES RuO₂ IrO₂ AND Ta₂O₅

SHEN Cheng-jin, OU Xue-mei, ZHAO Yu-long

School of Material Science and Engineer, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008

ABSTRACT: In this article the synthesis technology as well as the structure and composition of an anode coating of mixed metal oxides are studied. The coating consisting of RuO₂、IrO₂ and Ta₂O₅ is synthesized by a sol-gel procedure with the solution consisting of H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O、TaCl₅ and additives. The results showed that the structure and composition of the coating of the mixed metal oxides are affected directly by H₂IrCl₆·H₂O contents and sintering temperature. The pore ratio of the coating shows a minimum when the IrO₂ contents is 7%~8% (mass), and the pore ratio of the coating shows also a lowest plateau when the sintering temperature is between 400℃ and 500℃, The number of cracks of the coating on titanium may be lowered by pre-plated a thin tantalum film before the sol-gel coating process.

KEY WORDS: Mixed metal oxide; anode; coating

金属阳极主要应用于电解、阴极保护、湿法冶金、电渗析、电泳及废液中的金属回收等. 活性涂层的金属阳极可分为二元 (RuO₂-TiO₂)、三元 (RuO₂-TiO₂-IrO₂ 和 RuO₂-TiO₂-SnO₂) 或多元涂层电极 (Pd-Pt-Ru-Ti, Ru-Co-Sn-Ti, Ru-Ir-Pt-Sn) 等^[1,2].

金属活性涂层阳极应用场合不同, 其具有的性能就不尽相同. 为此, 开展了新型金属涂层阳极和结构研究, 以达到提高其析氧电位和耐腐蚀性能, 延长其使用寿命目的^[3,4].

在钛基体上涂钽和钨涂层阳极能够获得较低的氯过电位和高的氧过电位. 钛基体上覆上一层钨、钽、钨贵金属氧化物作为复合钛阳极, 应用于阴极保护工业如港口码头、船坞、海洋钢结构、埋地(水)下管线、各种贮箱、钢筋混凝土结构、电厂循环水冷却系统、钢储罐底板等, 能够获得长寿命和性能优异的使用效果.

1 实验方法

金属涂层阳极的制备工艺采用: 碱洗—水洗—酸洗—水洗—涂液配制—涂制—干燥—氧化. 碱洗是为了除去金属基体的油污; 酸洗将获得无氧化物和腐蚀均匀粗糙度的麻面金属基体, 以增加活性涂层的接触面积和附着力; 干燥过程中使涂液缓慢挥发, 最终获得在钛基片上结合力优良的活性涂层; 在氧化过程中除形成金属氧化物外, 一方面使涂层中贵金属与钛进行了一定程度的合金化, 增强了涂层与钛基体的

收稿日期: 2006-02-16 初稿; 2006-05-15 修改稿

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2005020)和中国矿业大学校基金项目

作者简介: 沈承金(1964-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事金属腐蚀与防护.

Tel: +0516-83885979 E-mail: cjshehxz@263.net

结合强度,提高涂层的致密度,另一方面也增加涂层的导电性能。

实验用试样制备过程为,将纯钛片(150 mm×150 mm×3 mm)在丙酮溶液中超声波除油 15 min,并经清水冲洗后在浓度为 0.8 mol/L 沸腾的草酸(C₂H₂O₄·2H₂O)溶液中刻蚀 30 min,经干燥待用。采用热分解方法,将含有钌、铱、钽的化合物或无机盐溶液涂覆于钛基上,经红外光照固化、450 ℃~600 ℃氧化烧结 1 h~3 h,退火后制备成活性金属氧化物阳极涂层。溶胶-凝胶法制备金属氧化物涂层的溶胶-凝胶混合溶液为 H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O、TaCl₅ 及添加剂组成的复合配方。在另一组实验中,我们在 Ti 基体表面上真空磁控溅射 Ta 后,再在 H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O 及添加剂的溶胶-凝胶混合液浸镀。

2 结果与讨论

2.1 混合金属氧化物涂层形貌

扫描电镜观察金属氧化物涂层的表面形貌如图 1a,涂层表面均匀致密、厚度均匀,外观看起来呈云朵层状分布,涂层具有大的比表面积,整个金属氧化物涂层均匀地覆盖在钛基体表面,因此在钛基体表面的覆盖率比较大,从而达到涂层面积完全覆盖基体的目的。这样的结果使得阳极导电性增大,耐腐蚀性变强。

从图 1b 还可以观察到,金属氧化物涂层外表存在一定的缺陷,大量微裂纹存在于涂层表面,这些微裂纹如龟裂纹局部或全部分布在氧化物涂层表面,随着金属氧化物涂层厚度的增加,这种微裂纹现象更加明显,但所有微裂纹均不是贯穿至钛基体表面的。分析认为微裂纹的存在将会造成电极在使用过程中,电解液将在裂缝内充斥填满并进行电化学析气反应,气泡的扩散、聚集、长大和冲刷,一方面使涂层溶蚀加剧,另一方面电解时产生的氧很容易与基体 Ti 反应生成绝缘 TiO₂,造成电极表面钝化,影响电极材料的使用性能,这样使活性涂层阳极材料的表面性能各异,涂层表面电力线将重新分布,基体钝化区无电荷移动,活性区电力线的密度增加,导致阳极电位升高、电流效率降低,缩短了电极使用寿命^[5]。为此我们采用在钛表面真空溅射钽后再进行铱-钽活性阳极的制备,已期望改善这一现象。

2.2 成分分析

选取上述工艺制备的金属氧化物涂层进行 XRD 衍射分析,结果如图 2 所示。可看出,金属涂层氧化物主要为 Ti (Ru, Ir, Ta)O_x 尖晶石相固溶体, TiO₂ 的含量比较多是源于 Ti 基体, RuO₂、IrO₂、Ta₂O₅ 的含量处于少数分布状态。RuO₂、IrO₂、Ta₂O₅ 属于覆着在 Ti 基体上的混合金属氧化物涂层,而 TiO₂ 是属于基体金属 Ti 的氧化造成的。

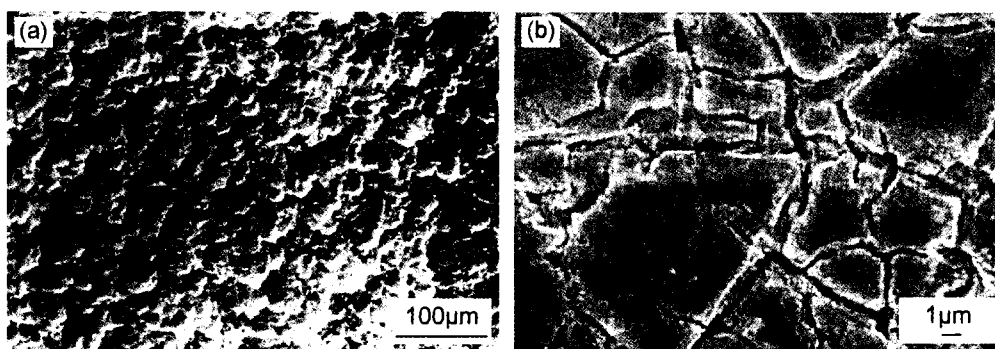


Fig.1 SEM morphology of mixed metal oxide coating
(a)surface character;(b)surface crack

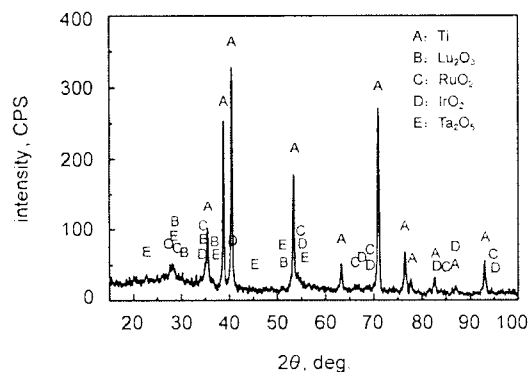


Fig.2 XRD spectrum of mixed metal oxide coating

2.3 工艺分析

实验中由于 IrO₂ 含量在几种贵金属氧化物中数量相对较多,为此我们对 IrO₂ 含量对涂层形成工艺进行实验研究,图 3 为 IrO₂ 含量与金属氧化物涂层孔隙率之间的关系,孔隙率采用 SEM 下比较方法获得的, IrO₂ 含量控制采用对应溶液中 H₂IrCl₆·H₂O 的含量进行,当涂层中 IrO₂ 含量达到 7mass%~8mass%时,涂层的孔隙率达到最小,涂层的致密度最高。

在氧化物涂层工艺影响因素中,烧结温度对金属氧化物涂层质量有比较大的影响,我们实验不同的烧结温度下金属氧化物涂层的孔隙率,结果发现烧结温度在 400 ℃以上时,涂层的孔隙率明显降低(图 4),涂层外观也明显好于低温烧结温度的状态。分析造成此现象的主要原因是:

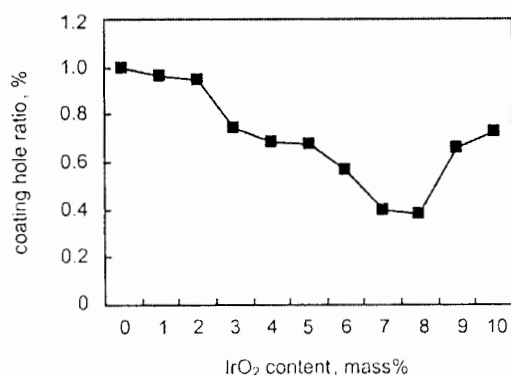


Fig. 3 Relation of IrO₂ contents and pore ratio for coating

1. 热氧化烧结温度在 300 ℃ ~ 400 ℃ 时, H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O、TaCl₅ 未能完全氧化成 RuO₂、IrO₂、Ta₂O₅ 等, 未能完全与 TiO₂ 生成共熔体. 用滤纸擦拭则染色, 很容易被擦去, 说明涂层结合不牢, 结合力差.

2. 热氧化烧结温度在 400 ℃ ~ 450 ℃ 时, RuCl₃·3H₂O、H₂IrCl₆·H₂O 和 TaCl₅ 能完全氧化成 RuO₂、IrO₂、Ta₂O₅ 等, 它们与 TiO₂ 能生成尖晶石型的共熔体. 因此, 涂层与钛基体结合牢固, 结合力好.

3. 热氧化烧结温度超过 500 ℃ 时, 涂层表面出现明显裂纹, 涂层与钛基体之间开始分层, 甚至有基体钛的氧化反应参与, 使涂层结构遭到破坏而与钛基体之间的结合力变差, 活性层的完整性也不如中温烧结条件下的涂层.

由此可见, 热氧化烧结温度对涂层及其结合力的影响是很大的, 热氧化温度不合适会造成涂层质量降低.

此外实验中涂制次数对金属氧化物涂层的形成也有比较大的影响, 涂制次数愈多, 氧化愈充分, 涂层质量愈好. 实验结果表明涂制 7 次 ~ 12 次时, 涂层的质量较好. 随着烧氧化时间的延长, 氧化膜中的结晶度在逐渐增高, 各种过渡态的氧化物已表现出一定数量的改变, 最终形成稳定的尖晶石金属氧化物相.

3 结论

1. 采用溶胶-凝胶法在钛基体上制备获得 RuO₂、IrO₂、Ta₂O₅ 的三元混合金属氧化物涂层阳极材料.

2. 采用 H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O、TaCl₅ 及添加剂复合配方获得的氧化物涂层具有均匀的涂层表面, 但涂层有均匀分布的龟裂纹; 当在钛基体上预先真空溅射钽后再采用 H₂IrCl₆·H₂O、RuCl₃·3H₂O 及添加剂复合配方获得的金属氧

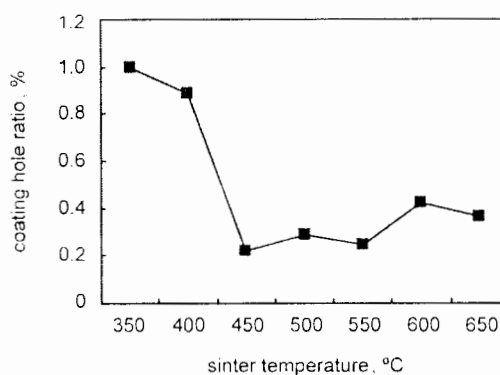


Fig. 4 Relation of pore ratio and sinter temperature for coating

化物涂层具有少量的龟裂纹.

3. 混合金属氧化物涂层与钛基体之间的结合性能与涂层氧化物的工艺有直接关系. 在 IrO₂ (H₂IrCl₆·H₂O 当量换算) 含量达到 7% ~ 8% (mass) 时, 涂层的孔隙率出现了最低值, 当热氧化烧结温度在 400 ℃ ~ 500 ℃ 时, 涂层的孔隙率也出现了最低值, 表明涂层致密度高, 涂层质量优良.

参考文献:

- [1] TANG Dian. The anode materials of electrochemical industry [J]. Material Science and Technology, 1989, 7(1): 42.
- [2] 陶自春, 罗启富, 潘建跃. 铱系涂层钛阳极的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 1(21): 103.
- [3] 张招贤, 唐仁衡, 张建华. 涂层钛阳极的研究和应用[J]. 广东有色金属学报, 2002, 2(12): 138.
- [4] V Panic, A Dekanski, S Milonjic, et al. The Influence of the aging time of RuO₂ and TiO₂ sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure. Electrochimica Acta [J]. Electrochimical Acta, 2000(46): 415.
- [5] Kameyama K, Shohji S, Onue S, et al. Preparation of the RuO₂ TiO₂ binary oxide particles by a sol-gel process [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(4): 1034.
- [6] 潘懋. 钌钛金属阳极涂层改进途径的探讨[J]. 氯碱, 1994, 1: 14.
- [7] 蔡天晓, 鞠鹤, 刘正堂. 纳米晶 Ru-Ir-ZrPTi 氧化物涂层电极的研制及性能[J]. 氯碱工业, 2004, 11(11): 8.
- [8] 姚立广, 梁洁, 朱恩庆, 等. 涂层成分对 IrO₂ (5) TiO₂ (60) Co₃O₄RuO₂(35-x)/Ti 阳极材料析氯速率的影响[J]. 材料研究学报, 1994, 8(8): 322.
- [9] 郑国渠, 郑利峰, 曹华珍, 等. 氮络合物体系中 Ti 基体 IrO₂ 涂层阳极的析氯过程[J]. 中国有色金属学报, 2005, 1(15): 84.