

# 溶胶-凝胶法制备 Ru-Ir-Ti/Ti 阳极涂层及性能研究

戴丽平, 彭 乔, 王玲利

(大连理工大学, 辽宁 大连 116012)

**摘 要:** 应用溶胶-凝胶法制备 Ru-Ir-Ti/Ti 氧化物阳极涂层。SEM、XRD、电子探针、极化曲线、电流效率实验表明, 由溶胶-凝胶法制备的氧化物涂层比热分解法制备的氧化物涂层的分散性好、形成固溶体充分、电流效率高; 由溶胶-凝胶法制备的氧化物涂层的失效是由于生成不导电的 TiO<sub>2</sub> 引起, 而由热分解法制备的氧化物涂层的失效是由于活性氧化物涂层的溶解引起。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 氧化物阳极; 固溶体

**中图分类号:** TG 146.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)02-0291-04

钛阳极一般称之为 DSA(Dimensionally Stable Anode), 即尺寸形状稳定型阳极, 是由荷兰人 Henri Bernard Beer 于 1965 年发明的<sup>[1]</sup>。自问世以来, 被广泛应用于氯碱生产、化工、环保、水电解、水处理、电冶金、电镀、金属箔生产、有机电合成、电渗析、阴极保护等领域。由于工业生产的需要, 人们对涂层的配方进行了一系列的改进, 添加 Ir、Sn、Co 等金属元素来改善电极的性能。

目前用于工业生产的电极多数都是由热分解法生产, 但热分解法制备的电极具有涂层不均匀和氧化程度不均匀等缺陷<sup>[2~4]</sup>, 因此有必要寻找一种高分散性、高均匀性的制备方法, 其中溶胶-凝胶法是理想途径之一。

## 1 实 验

### 1.1 钛基体的处理

将 50 mm×12 mm×2 mm 的钛板经砂纸打磨除去表面的氧化层, 放在 5%(质量分数, 下同)的碳酸钠溶液(沸腾状态)中除油, 然后放在 10%的草酸溶液(沸腾状态)中酸蚀 2~3 h 至形成均匀的灰色表面取出, 先用蒸馏水冲洗, 然后在超声波中震动清洗 15 min 后晾干、置于无水乙醇中备用。

### 1.2 涂层制备

按摩尔比 Ru:Ir:Ti=15:15:70 称取 RuCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 溶于总用量(2.7 mL)的 1/3 的乙醇溶液中, 用超声波震动搅拌使之混合均匀; 按摩尔比 M(RuCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>):柠檬酸:乙二醇=1:3:14 称取柠檬酸和乙二醇, 溶于另 1/3 的乙醇溶液中, 用超声波震动搅拌使之混合均匀;

然后将该混合溶液缓慢滴入 RuCl<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 的混合溶液, 再向此混合溶液中先后加入体积比为 1:1 的水和盐酸, 震动 4 h 后得到棕红色的胶体溶液; 另取 1/3 的无水乙醇与按照上述化学计量比称取的钛酸四丁酯混合, 超声波震动搅拌, 先后加入体积比为 1:1 的盐酸和水, 震动 1 h 便得到 TiO<sub>2</sub> 溶胶; 然后在超声波震动搅拌条件下将 TiO<sub>2</sub> 溶胶慢慢滴入 RuCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 溶胶溶液中, 震动搅拌 1 h 后将其溶胶放置 38 h 用于涂片。将涂液涂覆于处理过的钛基体上, 红外灯 100 °C 下烘 10 min, 之后在马弗炉内 440 °C 下热氧化 10 min, 取出空冷至室温, 再反复进行 16 次涂覆。最后, 在相同的热氧化温度下退火 1 h, 使涂层氧化充分。在热分解法工艺中, 按照摩尔比 Ru:Ir:Ti=15:15:70 称取 RuCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>、和 TiCl<sub>3</sub> 溶于体积比为 1:1 的异丙醇和 HCl 溶液中, 超声波震动混合 15 min 用于涂片, 按照上述相同的涂覆工艺将涂液涂完, 2 种工艺所用的贵金属的含量约为 10 g/m<sup>2</sup>。

## 2 性能测试

### 2.1 电化学性能测试

采用三电极体系, 研究电极即所制备的涂层电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。用大连理工大学研制的 CP6 型综合腐蚀测量仪测定电极的析氯、析氧阳极极化曲线。阳极极化曲线测试电解液分别为饱和 NaCl 溶液和 0.5 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。

### 2.2 强化寿命测试

在 1 mol·L<sup>-1</sup>硫酸溶液中、40±5 °C 和 2.0 A·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下进行强化寿命试验。阴极为铂电极, 阳极

收到初稿日期: 2008-01-28; 收到修改稿日期: 2008-04-11

作者简介: 戴丽平, 女, 1977 年生, 硕士生, 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012, 电话: 0411-88993946, E-mail: dlp2000@163.com

为涂层电极，极间距为 15 mm。电解时，至槽压达到 10 V 的时间即为电极的强化寿命。

### 2.3 样品表征

用 D/Max 2400 型全自动 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  电压 40 kV, 电流 100 mA)测试试样的晶型, 用 JSM6700F 型扫描电镜观察试样的表面形貌, 工作电压 20 kV, 并由扫描电镜附带的 X 射线能谱仪对失效前后的涂层进行成分分析。由 EPMA-1600 电子探针分析试样的表面元素分布, 测量深度约 1  $\mu\text{m}$ 。

### 2.4 电流效率的测试

将试样置于盛有 0.6 L 海水的电解槽中, 接通恒流源, 调节电流至 0.15 A 电解 1 h, 按照 GB12176-90 中有关有效氯浓度的分析方法进行分析, 测定电极的电流效率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌及元素分布

图 1 是用热分解法和溶胶-凝胶法制备的 Ru-Ir-

Ti/Ti 氧化物阳极涂层失效前后的 SEM 照片。从中可以看出: 由溶胶-凝胶法制备的涂层, 表面成块状结构; 热分解法制备的氧化物阳极涂层, 表面成重叠的片状结构。从失效后的照片可以看出: 溶胶-凝胶法制备的涂层表面部分溶解, 并没有露出钛基体, 这也可以由扫描电镜的全元素分析数据看出(表 1), 由此可以判断出溶胶-凝胶法制备的涂层失效主要是由于在钛基体和涂层之间生成不导电的 TiO<sub>2</sub> 引起; 而热分解法制备的涂层, 失效后的电极表面几乎没有涂层覆盖, 基体表面已经完全露出来, 说明由热分解法制备的电极失效主要是由涂层活性物质的化学溶解引起。因为氧化物涂层形成固溶体后会降低活性组分的溶解, 所以 2 种电极在经历了几乎相同的强化寿命失效后, 溶胶-凝胶法制备电极的活性组分消耗量不到 50%, 而热分解法制备的电极活性组分几乎全部消失。因此可以认为, 溶胶-凝胶法制备的电极表面涂层组分形成的固溶体要比用热分解法制备的充分。

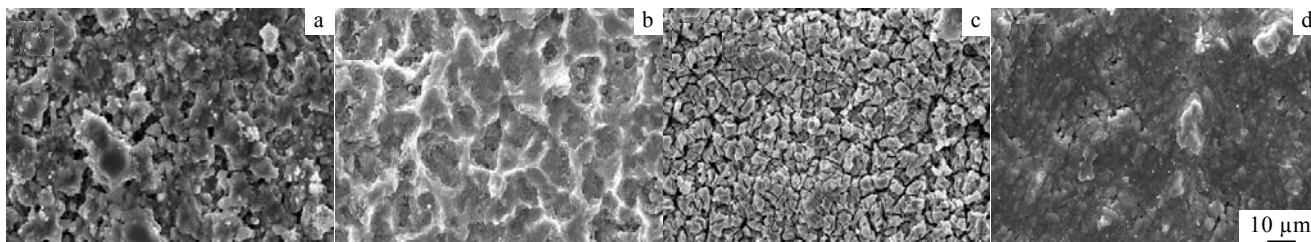


图 1 热分解法制备的氧化物阳极涂层失效前(a)后(b)的 SEM 照片和溶胶-凝胶法制备的 Ru-Ir-Ti/Ti 氧化物阳极涂层失效前(c)后(d)的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of electrode prepared by thermal decomposition process (a) before accelerated stability test(AST); (b) after AST and sol-gel process; (c) before AST; and (d) after AST

表 1 溶胶-凝胶法以及热分解法制备的氧化物阳极涂层失效前后电极表面的全元素分析

Table 1 Chemical composition before and after AST prepared by sol-gel process and thermal decomposition process

Elements	Thermal decomposition		Sol-gel	
	Before AST	After AST	Before AST	After AST
Ti /mol%	61.64	96.58	72.36	83.90
Ru /mol%	17.47	1.47	13.91	7.56
Ir /mol%	20.89	1.95	13.72	8.54

### 3.2 催化活性分析

图 2 为溶胶-凝胶法以及热分解法制备的氧化物阳极涂层电极的极化曲线。由图可见: 用溶胶-凝胶法制备电极的析氯极化曲线与热分解法制备的析氯极化曲

线几乎一致, 其析氯电位分别为 1.181 和 1.163 V; 但是析氧曲线差别很大, 析氧电位分别为 1.670 和 1.544 V。由溶胶-凝胶法制备电极的析氧析氯电位差远远大于用热分解法制备的电极, 因此使用溶胶-凝胶法制备的电极更有利于抑制氧的析出, 电极的催化活性高, 从而可以提高电极的电解电流效率。这与实测的电流效率的数据也一致, 实测数据表明, 由溶胶-凝胶法制备电极的电流效率为 93.83%, 远远高于由热分解法制备电极的电流效率 69.83%(表 2)。

### 3.3 XRD 分析

图 3 为溶胶-凝胶法制备氧化物涂层电极的 XRD 图谱。涂层的相结构主要由金红石 TiO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub> 组成, 其 3 个强衍射峰  $2\theta$  出现在 27.4°, 35.0°, 53.8° 附近, 强衍射峰的位置都有不同程度偏移且互有重叠,

因此可以认为，该涂层中含有 $(RuIrTi)O_2$ 固溶体相。这是因为  $Ru^{4+}(0.067\text{ nm})$ 、 $Ir^{4+}(0.067\text{ nm})$ 、 $Ti^{4+}(0.068\text{ nm})$

的离子半径相近、氧化物晶型结构相同，彼此间易于形成固溶体结构<sup>[5]</sup>。

表 2 热分解法及溶胶-凝胶法制备氧化物涂层电极的电化学性能参数

Parameter	$E_{20}(Cl_2)/V$	$E_{200}(Cl_2)/V$	$E_{20}(O_2)/V$	$E_{200}(O_2)/V$	$E_{200}(O_2) - E_{200}(Cl_2)/V$	AST/min	Current efficiency/%
Sol-gel	1.120	1.181	1.465	1.670	0.489	5639	93.83
Thermal decomposition	1.115	1.163	1.310	1.544	0.381	5696	69.83

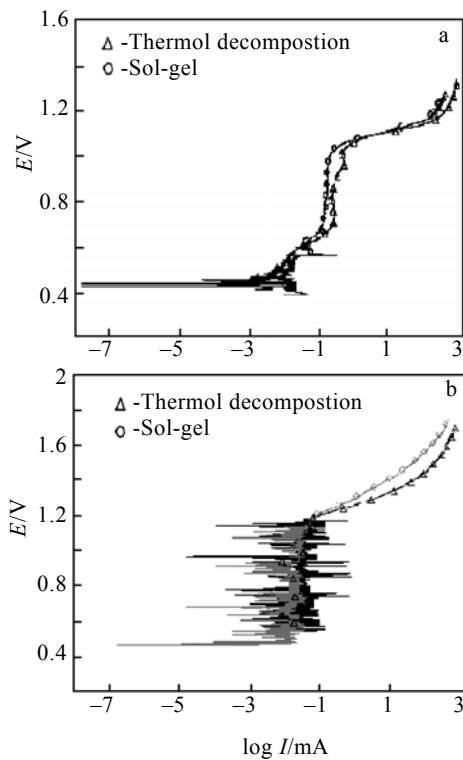


图 2 热分解法及溶胶-凝胶法制备氧化物阳极涂层的析氯(a)析氧(b)极化曲线

Fig.2 Polarization curves: (a) chlororine evolution and (b) oxygen evolution prepared by thermal decomposition process and sol-gel process

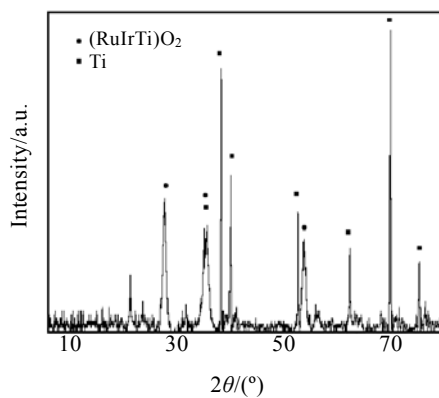


图 3 溶胶-凝胶法制备电极涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectrum of the electrode prepared by sol-gel process

### 3.4 电子探针面分析

图 4~图 6 分别为溶胶-凝胶法和热分解法制备氧化物阳极涂层的电子探针元素 Ti、Ir、Ru 面分析。由图可以看出：用溶胶-凝胶法制备的涂层元素分布比较均匀；热分解法制备的涂层元素分布不均匀。这说明用溶胶-凝胶法制备电极涂层元素的分散性比热分解法的更均匀，能更充分形成固溶体，从而可以更加有效防止氧化物的溶解脱落。

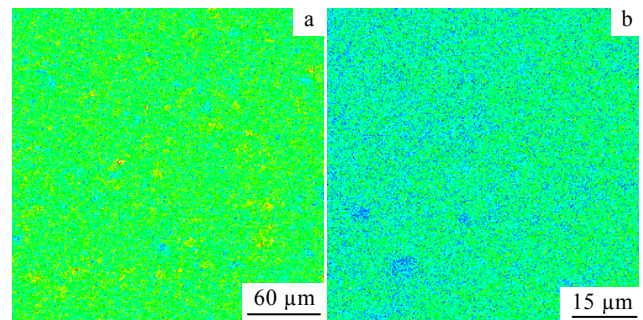


图 4 溶胶-凝胶法(a)和热分解法(b)制备氧化物阳极涂层的电子探针Ti元素面分析

Fig.4 EPMA images of electrodes prepared by (a)sol-gel process and (b) thermal decomposes process(Ti)

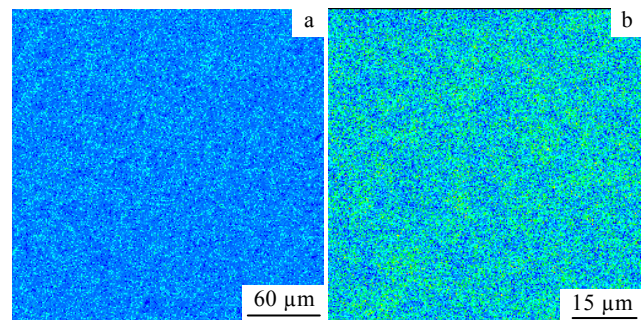


图 5 溶胶-凝胶法(a)和热分解法(b)制备氧化物阳极涂层的电子探针Ir元素面分析

Fig.5 EPMA images of electrodes prepared by(a)sol-gel process and (b) thermal decomposition process(Ir)

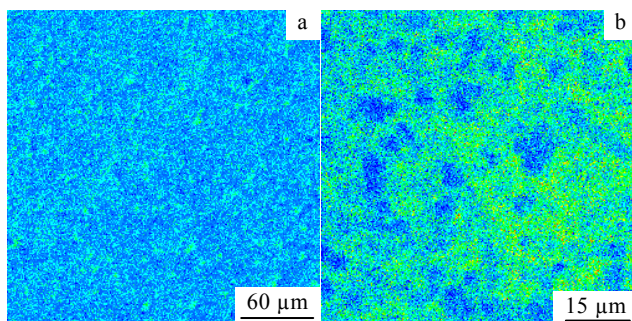


图 6 溶胶-凝胶法(a)和热分解法(b)制备氧化物阳极涂层的电子探针Ru元素面分析

Fig.6 EPMA images of electrodes prepared by (a)sol-gel process and (b) thermal decomposition process(Ru)

## 4 结 论

1) 由溶胶-凝胶法制备电极形成的固溶体要比由热分解法制备的电极充分, 元素分布较热分解法均匀。

2) 溶胶-凝胶法电极失效是由于在钛基体和氧化物涂层之间生成不导电的  $\text{TiO}_2$ , 而热分解法制备电极的失效是由于活性物质的溶解。

3) 溶胶-凝胶法制备电极氧氯电位差高于热分解法, 有效抑制氧气的析出, 提高电极的催化活性, 从而使析氯电流效率远远大于热分解法。

## 参考文献 References

- [1] Trasatti S. *Electrochim Acta* [J], 2000, 45: 2377
- [2] Kameyama K, Tsukada K, Yahiozawa K. *J Electrochem Soc*[J], 1994, 143 (3): 643
- [3] Trasatti S. *Electrochim Acta*[J], 1991, 36: 225
- [4] Tang Dian(唐 电), Yan Qi(颜 绮), Chui Xiong(崔 雄). *Chlor-Alkali Industry*(氯碱工业) [J], 1994(8): 28
- [5] Zhang Zhaoxian(张招贤). *Titanium Electrode Engineering*(钛电极工程)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 261

## Preparation and Performance of Ru-Ir-Ti/Ti Electrode Coating by Sol-gel Process

Dai Liping, Peng Qiao, Wang Lingli  
(Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** Sol-gel process is used to prepare Ru-Ir-Ti/Ti electrode coating. The microstructure and morphology are examined by SEM, XRD, EPMA, and the electrochemical performance is studied by potentiodynamic polarization and current efficiency. The results show that the alloy elements in the electrode coating prepared by the sol-gel process are well distributed, more sufficient to form solid solution and with higher current efficiency than by the traditional thermal decomposition process. The deactivation effect is due to the forming of uncondutive  $\text{TiO}_2$  for the sol-gel process, but due to the dissolution of active composition for the thermal decomposition process.

**Key words:** sol-gel process; oxide electrode; solid solution

Biography: Dai Liping, Candidate for Master, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, P. R. China, Tel: 0086-411-88993946, E-mail: dlp2000@163.com