钛基亚氧化钛电极强化电解失效行为研究

黄国胜，刘　峰，李相波，孙明先

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所青岛分部 海洋腐蚀与防护科技重点实验室，山东 青岛 266101)

摘　要：亚氧化钛具电化学窗口宽、耐蚀性好等诸多优点，是非常有应用潜力的污水处理用阳极材料。但目前关于其在污水处理方面的研究主要集中在其电化学性能，还未对其用于污水处理的强化电解性能进行过评价。本研究采用强化电解方法测试钛基亚氧化钛电极的寿命和失效前后的形貌和结构变化，分析其电化学性能和表面反应的机理。结果表明，亚氧化钛电极的强化电解寿命是 320 h 左右，每 12 h 反置电流可延长电解池整体寿命至 840 h（电极寿命 420 h），失效前后的亚氧化钛组成变化不大，涂层出现裂纹和脱落，导致基体钝化，使得槽压迅速升高而发生失效。

关键词：亚氧化钛；电化学氧化；析氧电位

中图法分类号：TG174.453　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2018)07-2067-05

亚氧化钛通式为 Ti_nO_{2n-1}，其中 $4\leqslant n\leqslant 10$[1-3]，有效成分为 Ti_4O_7 和 Ti_5O_9。Ti_4O_7 的电导率 1770 S/cm，比石墨导电率高[4-6]。耐腐蚀性能优于金属钛，室温下在各种酸、碱中均可长期使用 [7-9]。亚氧化钛可用于电解防污主要是由于其具有非常宽的电化学窗口，在硫酸溶液中的电化学窗口 3.2 V，优于石墨、铂和氧化物阳极等多种电极材料[10]。如此宽的电化学窗口有效的降低了在该电位范围内的氧析出趋势，提高了降解有机物的效率。目前国外研究者主要对其电化学性质进行了一些研究，发现其既可单独作为电极也可为基底涂覆金属氧化物作为电极使用[11-13]。但对于其在污水处理方面的强化电解寿命研究则很少开展。同时由于亚氧化钛本身是粉末材料，作为降解电极，需通过粉末烧结成块材。烧结制作添加的粘结剂等会影响其导电性能和电化学性能，致使其出现其他活性反应，降低了陶瓷的降解能力[14-16]。

本研究拟采用等离子喷涂方法制备钛基亚氧化钛电极(Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极)，以期保证其导电率同时，还能保证其电化学特性，并通过采用强化电解方法测试 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极的寿命和失效前后的形貌和结构变化，分析其强化电解性能和表面反应的机理。

1　实　验

Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极由等离子喷涂工艺制得，具体制备过程和工艺参数如下。钛基体的预处理：钛基体采用 TA2 钛板，尺寸为 100 mm×70 mm×2 mm，先去灰层、油污。用氯溶剂浸泡，超声波清洗除油 5~10 min，至零件表面的水膜连续。当钛板清洗完毕后，在喷砂机上进行喷砂处理，钛板双面进行喷砂。喷砂角度为 50º~90º，喷砂距离为 40~90 mm。转移弧清理：将工件进行喷涂工装，进行转移弧清理，再将工件预热到 600~800 ℃。转移弧清理完毕后，向真空室内继续充入氩气，使得压力值达到 7~12 kPa。喷涂工艺：将钛板用装在固定夹具上，运用等离子喷涂系统进行喷涂，粉末为亚氧化钛颗粒，电弧电流 530 A，电压 53 V，送粉速度为 28 g/min，喷涂距离 110 mm，喷涂速度为 30 mm/s。钛板喷涂完毕后，真空室继续通入氩气，直到钛板试样冷却。最后试样进行扩散处理待用。

将 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极线切割为 20 mm×10 mm×2 mm 块状试样若干，用无水乙醇洗净，将铜导线用锡铅焊在试样上，用环氧腻子封住试样露出 10 mm×10 mm 大小面积作为工作电极。

电化学测试在 2273 工作站进行，采用三电极体系，工作电极为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极，辅助电极为 Pt 电极，参比电极为饱和甘汞电极。循环伏安曲线扫描电位区间为-1~2.8 V，扫描速率为 50 mV/s，扫描圈数为 10 圈。动电位极化曲线的扫描速度为 0.167 mV/s，扫描范围为开路电位至析氧电位。电化学交流阻抗谱测试的扫描电位振幅为±10 mV，扫描频率范围为 10 MHz~0.01 mHz。数据分析采用 Zsim 软件进行。

Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极强化电解寿命测试系统采用传统的三电极体系，工作电极和对电极均为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极。

收稿日期：2017-07-12

基金项目：海洋腐蚀与防护重点实验室基金(9140C2501060C25002)

作者简介：黄国胜，男，1977 年生，博士，高级工程师，中国船舶重工集团公司第七二五研究所青岛分部，海洋腐蚀与防护科技重点实验室，山东 青岛 266101，电话：0532-68725172，E-mail: huanggs@sunrui.net

其中电流密度为 1 A/cm^2，电极失效以槽压达到 7.5 V 为判断标准，测试溶液采用 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液。

2 结果与分析

2.1 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极强化电解寿命测试

图 1 为在温度 40 ℃下，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中电流密度为 1 A/cm^2 时的强化电解槽压随电解时间的变化情况。由图中可以看出，在实验开始时，0~24 h 内，电解槽的电压保持在 5.2 V 左右，降解一段时间后，槽压下降，原因是这段时间处于活化阶段，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极表面与电解质不能完全充分接触。另外，由于电极表面有一定的杂质导致电极电阻较大，所以初始槽压较大，但是随着电解的进行，杂质会逐渐脱落溶解，从而导致表面电阻减小，电压下降。

在 24 h 后槽压降到 4.5 V 并保持稳定，在 24~320 h 这个阶段，槽压几乎不变，并稳定在 4.5 V 左右，上下浮动不大，说明电极稳定并保持正常工作，电极与电解液充分接触，且电极涂层表面稳定，涂层未脱落保持良好状态，故电极电阻不发生变化，从而电解槽电压不发生变化。

在 320 h 以后，槽电压突然变大，达到 7.5 V 甚至升高到 20.36 V，说明此时电极已经损坏失效，电极寿命为 320 h。相比较普遍电极而言，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极寿命偏短，虽然 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极具有优越的耐腐蚀性，优于一般电极宽的电化学窗口，具有更高的电解效率。但是不能承受较高的电流密度，在强化电解下较容易失效，这是 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极本身的不足之处，有待于在其寿命上对材料本身以及电极制作工艺上进行改进，以期使得电极能够承受更高的电流密度，拥有更高的强化电解寿命。

图 2 为每 12 h 施加一次反向电流的槽压随强化电解时间变化情况。可以看出在失效之前，电位的变化与施加恒电流的趋势是相同的，都是先降低，再升高。最终在 840 h 左右，槽压忽然升高至 16.7 V。每 12 h 施加一次反向电流可有效提升电极的强化电解寿命。但与传统电极相比，寿命仍较短。实际上，阴极析氢对电极的破坏作用明显低于阳极析氧，因为实际作为阳极的时间只有 420 h。

2.2 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效表面形貌分析

钛基亚氧化钛电极在强化电解实验失效前后电极表面 SEM 照片如图 3 所示。其中图 3a 和 3c 是钛基亚氧化钛电极在强化电解寿命实验前的形貌，图 3b 和 3d 是失效后的形貌，电极部分区域的表面涂层出现了裂纹和脱落。

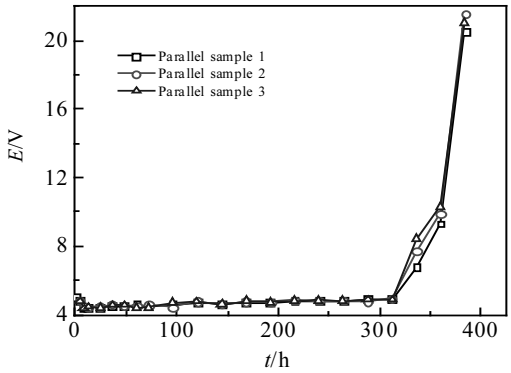

图 1　槽压随电解时间的变化

Fig.1　Variation of cell voltage with electrolysis time

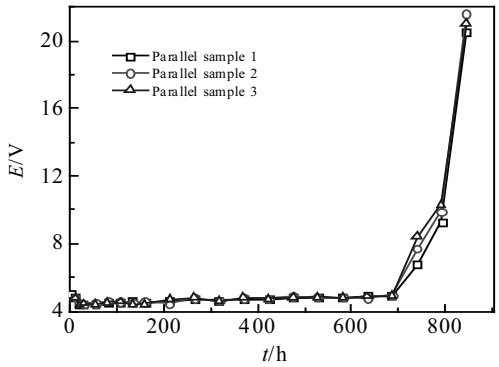

图 2　槽压随电解时间的变化（每 12 h 反置电流）

Fig.2　Variation of cell voltage with electrolysis time（reverse current per 12 h）

2.3 电极表面成分分析

表 1 是 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极强化电解前后的表面成分。由表可以看出，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解寿命后，电极表面元素成分中，氧含量略有增加。其中 Al、Si 和 C 主要是试样中的杂质。

2.4 电极表面结构分析

图 4 为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极强化电解实验前后新鲜电极和失效电极的 XRD 谱图。由图可见，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效前后，电极物质组成没有变化，含量略有波动，其中 TiO_2 成分少许增加。但仅从 XRD 数据并不能判断是亚氧化钛本身被氧化，还是电极基体的钛被氧化成 TiO_2。

2.5 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极寿命前后的电化学分析

图 5 为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解不同时间段在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线。从图中可以看出，在强化电解前，电极的析氧电位达 2.4 V（vs SCE），在强化电解 120 h，电极析氧电位在 1.9 V 左右，可见析氧电位还是相当高。当强效电极时间 240 h 时，电

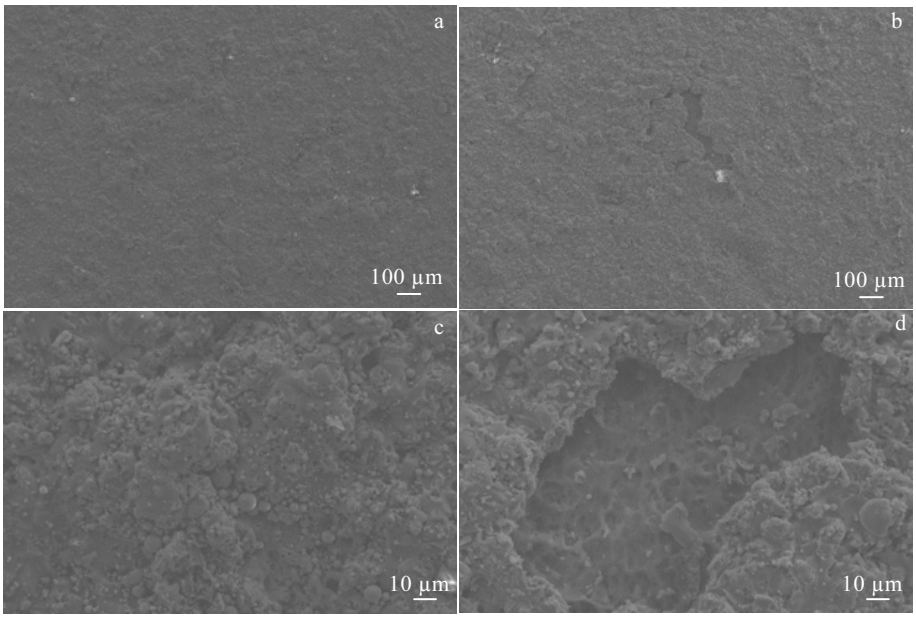

图 3　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效前后的形貌

Fig.3　SEM images of Ti/Ti_nO_{2n-1} electrode: (a, c) fresh electrode and (b, d) failed electrode

表 1　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极强化电解前后的表面成分

Table 1　Composition of Ti/Ti_nO_{2n-1} electrode before and after electrolysis (ω/%)

Element	C	O	Al	Si	Ti
Before failing	0.55	46.5	0.71	0.28	Bal.
After failing	0.48	47.92	0.14	0.18	Bal.

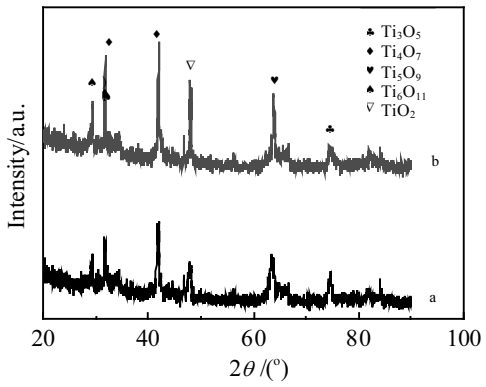

图 4　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效前和失效后的 XRD 谱图

Fig.4　XRD patterns of Ti/Ti_nO_{2n-1} electrode before (a) and after (b) failing

极析氧电位达 2.3 V，反而比电解 120 h 时还要高，与强化电解前电极析氧电位差不多。但是电极失效后，析氧电位很低，电流大，阳极极化几乎没有电流发出。

图 6 为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解不同时间段在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液的循环伏安曲线。由图可以看出，随着强化电解时间的增大，循环伏安曲线面积逐渐变小，背景电流几乎为 0，在阴极部分也没有出现峰值，析氢析氧电流也逐渐变小。活性表面积 Q^*可反映电极的真实活化状态，面积越大，活性越强，析氧电位越低[17,18]。从图中可以看出，开始 120 h 时，Q^*随强化电解时间变化下降较快，说明表面活性点迅速被消耗；之后随着时间的推移，减少比较缓慢，成为涂层的本身性质。随着时间的延长，电极表面的有效成分脱落，这是因为电极表面的氧化物在强化电解产生的大量气体的冲击、冲刷下，涂层有效物质大量冲蚀脱落，并且基体在强化电解下发生钝化，形成钝化膜，二氧化钛导电性差，导致槽压迅速上升，在其表面的析氧电位低，析氧反应迅速发生。

图 7 为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解不同时间段在 1.5 V 电极电位下的电化学阻抗谱。从图 7 中可以看出，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解下，在电极失效前，在 0~120 h 内，随着电解时间的增加，电化学阻抗逐渐减小。所有反应过程均有 2 个时间常数，高频部分的弧代表电化学反应电阻，低频部分的弧是膜电阻的容抗弧，说明经过强化电解寿命试验后，Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极的基体表面发生了钝化，表面形成了钝化膜。失效前是 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极表面的氧析出反应信息，失效后则是钛表面钛的腐蚀和析氧反应复合的信息。图 8 为交流阻抗谱对应的等效电路。表 2 为 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化

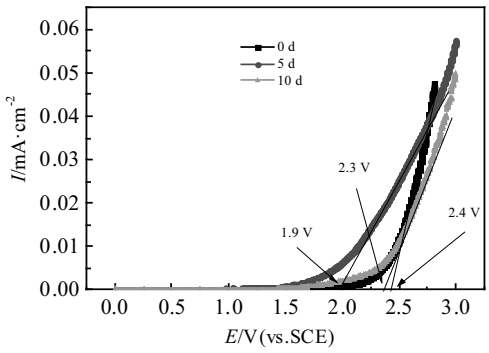

图 5　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解不同时间段的动电位极化曲线

Fig.5　Polarization curves of Ti/Ti_nO_{2n-1} electrode in 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution with different electrolysis time

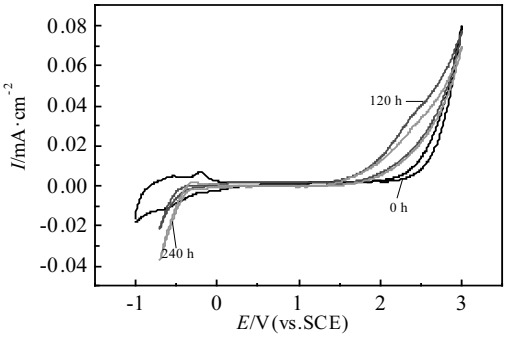

图 6　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解不同时间段的循环伏安曲线

Fig.6　Cyclic voltammetry curves of Ti/Ti_nO_{2n-1} electrode in 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution with different electrolysis time

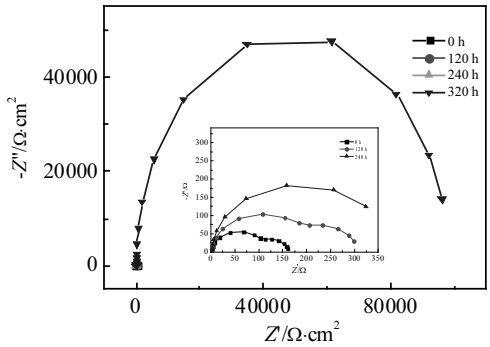

图 7　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解下不同时间段的电化学阻抗谱

Fig.7　EIS of Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode in 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution with different electrolysis time

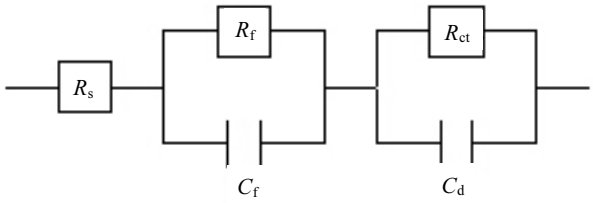

图 8　Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的等效电阻

Fig.8　Equivalent resistance of Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode in 1 mol·L^{-1} H_2SO_4 solution

电解下不同时间段的电化学阻抗谱拟合结果。从表中可以看出，在 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效之前，反应电阻 R_{ct} 逐渐减小，双电层电容 C_d 也逐渐减小，说明 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在强化电解寿命下发生钝化，电极表面活性点数减少，活性面积减小，由于活性点数、活性面积反映着电容量，所以双电层电容 C_d 减小。另外，在 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效之前，可以看出膜电阻 R_f 逐渐增大，说明在电极失效之前，随着强化电解时间的增加，电极表面发生钝化越来越严重，表面活性面积也越来越小，从而膜电阻 R_f 也相应越来越大。

从图 8 和表 2 可以明显看出，当 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效后，阻抗显著增大，反应电阻 R_{ct} 由 349.2 Ω·cm^2 显著增大到 98190 Ω·cm^2，双电层电容 C_d 也显著减小，说明活性点数显著减小。另外可以看出，当 Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极失效后，钝化层电阻 R_f 显著减小，没有出现膜电阻的容抗弧，原因可能是电极在通过强化电解寿命后，形成的钝化层被破坏，从而导致膜电阻 R_f 显著减小；

表 2　Ti_nO_{2n-1}/Ti 在强化电解下不同时间的电化学阻抗谱拟合结果

Table 2　EIS fitting results of Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode with different electrolysis time

Time/h	R_s/Ω·cm^2	C_f/F·cm^{-2}	R_f/Ω·cm^2	C_d/F·cm^{-2}	R_{ct}/Ω·cm^2
0	2.444	1.562×10^{-3}	3.083	4.227×10^{-2}	349.2
120	2.324	3.365	113.1	1.541×10^{-3}	189.5
240	2.17	4.048×10^{-2}	546.3	1.359×10^{-3}	104.7
320	6.901	2.715×10^{-5}	0.03241	2.37×10^{-5}	98190

另一种原因可能是电极失效时，在强电流的电解下，电极表面钝化层被破坏，从而导致膜电阻 R_f 显著减小。

3　结　论

1) Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在 1 A/cm^2 电流密度下强化电解寿命约为 320 h。

2) Ti_nO_{2n-1}/Ti 电极在 1 A/cm^2 电流密度下，每隔 12 h 进行电流换向，其强化电解寿命约为 420 h。

3) 电极表面的强化电解失效原因是涂层在析氧冲击下破裂脱落，导致基体表面有部分钛发生了氧化钝化成 TiO_2。

参考文献　References

[1] Andersson S, Collén B, Kruuse G *et al*. *Acta Chemica Scandinavica*[J], 1957, 11(10): 1653

[2] Bartholomew R F, Frankl D R. *Physical Review*[J], 1969, 187(3): 828

[3] Yuan Hao(袁 浩), Yu Ping(于 萍), Luo Yunbai(罗运柏). *Industrial Water & Wastewater*(工业用水与废水)[J], 2016, 47(1): 28

[4] Gusev A A, Avvakumov E G, Zhu M A *et al*. *Science of Sintering*[J], 2007, 39(1): 51

[5] Regonini D, Dent A C E, Bowen C R *et al*. *Materials Letters*[J], 2011, 65(23): 3590

[6] Page Y L, Strobel P. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1982, 44(2): 273

[7] Li Lian(李 联), He Ping(何 平), Li Hong(李 洪) *et al*. *Environmental Protection of Chemical Industry* (化工环保)[J], 2015, 35(4): 420

[8] Babic B, Gulicovski J, Gajic-Krstajic L *et al*. *Journal of Power Sources*[J], 2009, 193(1): 99

[9] Walsh F C, Wills R G A. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(22): 6342

[10] Chaplin B P. *Environment science Processes Impacts*[J], 2014, 16(6): 1182

[11] Pollock R J, Houlihan J F, Bain A N *et al*. *Materials Research Bulletin*[J], 1984, 19(84): 17

[12] Graves J E, Pletcher D, Clarke R L *et al*. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1991, 21(10): 848

[13] Graves J E, Pletcher D, Clarke R L *et al*. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1992, 22(3): 200

[14] Grimm J, Bessarabov D, Maier W *et al*. *Desalination*[J], 1998, 115(3): 295

[15] Dorin B, Malcolm J D, Lyndsay M *et al*. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(54): 5548

[16] Bejan D, Guinea E, Bunce N J. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 69: 275

[17]Yan Z W, Meng H M. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(5): 772

[18] Xin Yonglei(辛永磊), Xu Likun(许立坤), Wang Juntao(王均涛) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1903

Electrochemical Degradation Performance of Ti_nO_{2n-1}/Ti Electrode

Huang Guosheng, Liu Feng, Li Xiangbo, Sun Mingxian

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao Branch of Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101, China)

Abstract: Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode is a potential anode for sewage electrochemical degradation due to its high conductivity and wide electrochemical window. However, few work was done to evaluate its accelerated life performance. The electrochemical properties and surface reaction mechanism of Ti_nO_{2n-1}/Ti were analyzed by the accelerated life test method. The result shows that the accelerated life cycle of the Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode is about 320 h. The life cycle of it can be extended to 420 h by alternating the current direction. The failing reason of the Ti_nO_{2n-1}/Ti electrode is the exfoliation of the coating, which causes the passivation of the Ti substrate; consequently the cell voltage is increased, and as a result, the electrode fails.

Key words: titanium sub-oxides; electrochemical oxidation; oxygen evolution potential

Corresponding author: Huang Guosheng, Ph. D., Senior Engineer, State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao Branch of Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101, P. R. China, Tel: 0086-532-68725172, E-mail: huanggs@sunrui.net