

# 铱钽氧化物阳极涂层的研究\*

张萌萌 林纪筠 陈康宁

(华东师范大学化学系 上海 200062)

## 摘 要

本文选用  $\text{IrO}_2$  为电催化活性物质, 并添加  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为稳定性氧化物, 采用热沉积的方法制备了一系列钛基阳极, 研究了氧化温度、涂层含钽量、涂液溶剂对电极的析氧反应催化性能, 以及在强酸溶液中的钝化寿命的影响. 同时利用 X 射线衍射、电子探针扫描电镜对涂层进行了结构组成和外部形貌的表征. 电极活性与涂层中  $\text{IrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  固溶体的结构和  $\text{IrO}_2$  针状细晶的数量有关, 高温氧化涂层中钽氧化物的存在则可以大大提高电极寿命.

关 键 词 二氧化铱, 五氧化二钽, 阳极涂层, 析氧活性

分 类 号 O 484

## 1 引言

氯碱工业的发展给尺寸稳定性阳极 (Dimensional stable anode) 的研究提出了新的课题. 目前使用的钛基含钌涂层电极在中性或弱酸性溶液的析氯反应中表现良好, 但是用于强酸环境, 高电流密度下电解时, 就难以长时间保持电极活性, 这主要是由于  $\text{RuO}_2$  在  $\text{O}_2$  的作用下生成  $\text{RuO}_4$  并不断溶解, 造成活性物质的丧失<sup>[1]</sup>. 贵金属及其氧化物中的  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Au}_2\text{O}$  都是析氧反应的催化活性物质<sup>[2]</sup>,  $\text{IrO}_2$  的析氧超电位比  $\text{RuO}_2$  略高, 但是在强酸中的工作寿命比后者长得多. 综合催化活性和化学稳定性两方面的因素考虑,  $\text{IrO}_2$  是比较理想的析氧电极涂层活性组份.

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  是一种化学稳定性很强的物质, 它作为涂层的惰性组份 (inert component) 对活性物质的有效保护作用国外已见报道<sup>[3~5]</sup>. 本实验采用 Ti 为基体, 以  $\text{IrO}_2$  为电催化活性氧化物 (catalytical),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为稳定性氧化物, 用热沉积的方法制备了一系列铱钽氧化物阳极, 研究了涂层含钽量, 制备条件 (涂液溶剂, 氧化温度) 对涂层电性能的影响, 并用 X 射线衍射 (XRD)、电子探针扫描电镜 (EPM-SEM) 等检测手段分析了涂层的结构特性和形貌.

## 2 实验部分

### 2.1 涂层制备

分别采用水和有机醇两种溶剂, 将铱盐和钽盐混合配成涂液. 在固定 Ir 用量的前提下, 不同涂液的含钽量在 10%~50% 范围内变化. 将涂液刷涂在钛片上, 烘干后放在马弗炉中高温氧化, 不同涂层的氧化温度范围为 400~550°C. 电极表面呈灰黑色, 均匀.

\* 1998-04-28 收到初稿, 1998-05-27 收到修改稿

## 2.2 性能测试

### 2.2.1 电极强化寿命测试

以  $1\text{cm}^2$  的制备电极为阳极, 以铅板为阴极, 在  $70^\circ\text{C}$  的  $40\%\text{H}_2\text{SO}_4$  中电解, 电流密度为  $2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 测试强化寿命, 记录从开始到槽电压明显上升时 ( $5\text{V}$  左右) 所经历的时间。

### 2.2.2 析氧电位测定

以  $1\text{cm}^2$  的制备电极为阳极, 钛片为阴极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  为参比电极, 在  $20^\circ\text{C}$ ,  $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$  中测定不同电流密度下的析氧电位, 绘制极化曲线, 计算 Tafel 斜率。

### 2.2.3 循环伏安实验

以  $1\text{cm}^2$  的制备电极为阳极, 钛片为阴极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  为参比电极, 在  $20^\circ\text{C}$ ,  $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$  中测定  $-1.2\sim+1.2\text{V}$  范围内电极的循环伏安曲线。

## 2.3 涂层结构及形貌表征

通过 X 射线衍射实验对涂层进行结构分析, 电子探针扫描电镜考察涂层表面形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层表面形貌及结构分析

从电镜照片上可以看出,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  电极涂层的形貌与含 Ru 涂层有很大差别。涂层

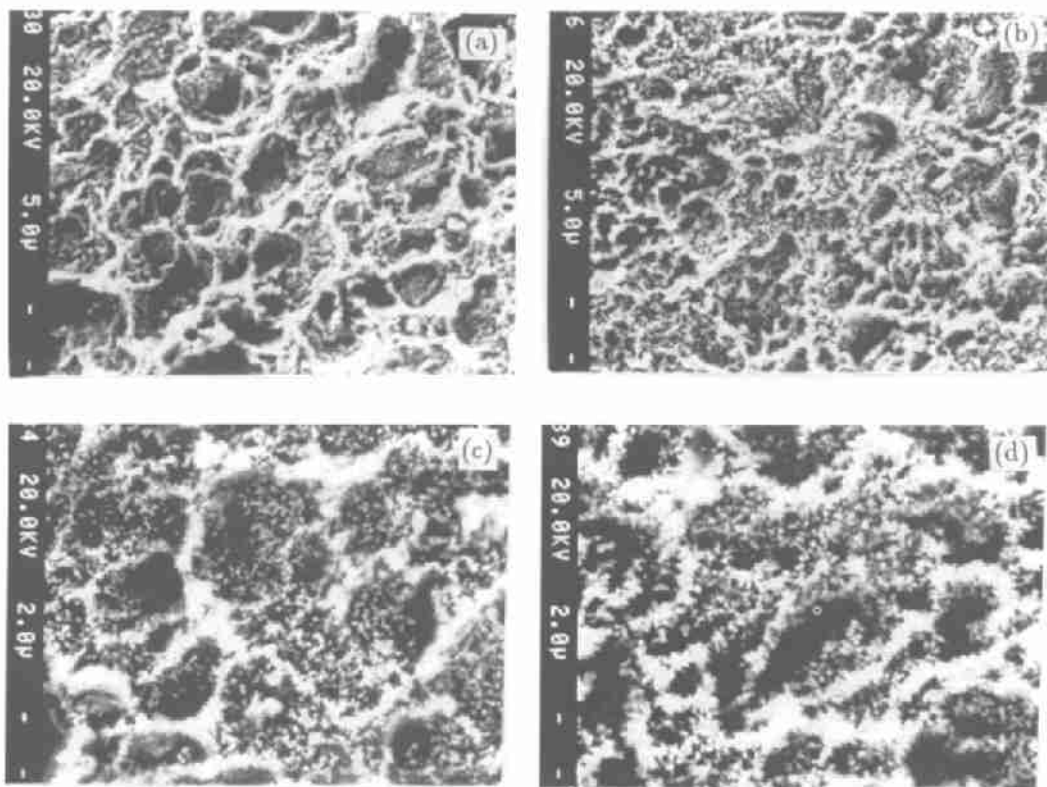


图 1 涂层 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of coatings

(a) Ta 20mol%  $450^\circ\text{C}$ ; (b) Ta 40mol%  $550^\circ\text{C}$ ; (c) Ta 20mol%  $450^\circ\text{C}$ ; (d) Ta 40mol%  $550^\circ\text{C}$

表面呈现近似蜂窝状的形态(图 1), 观察不到象含 Ru 涂层那样的龟裂痕迹, 这种结构无疑会大大增强对钛基体的保护, 延缓  $O_2$  侵入, 生成绝缘氧化物的进程. 另外, 高温氧化 ( $> 500^\circ C$ ) 有利于形成致密涂层. 相比之下, 低温涂层孔穴尺寸较大, 因而与基体的附着力较弱. 高倍放大后的照片中可以清晰地看出涂层表面细小的针状结晶, 高温涂层的结晶程度明显高于低温涂层. 这种微小晶体的存在必然会大大增加电极与溶液的接触面积, 对涂层活性产生影响.

根据 X 射线衍射图谱(图 2) 分析, 低温和高温涂层中都含有  $IrO_2$ - $TiO_2$  固溶体, 其中的 Ti 元素来自基体. 这是由于  $TiO_2$  和  $IrO_2$  均为金红石型的半导体氧化物, 且  $Ti^{4+}$  与  $Ir^{4+}$  半径接近, 可以形成固溶体. 低温涂层图谱中固溶体峰和  $IrO_2$  峰比较宽矮, 整个图谱中观察不到  $Ta_2O_5$  的特征峰, 这说明, 多数铱氧化物在低温下不能形成完整的晶体, 而是与钽氧化物一起以无定形态分散在涂层中.  $550^\circ C$  的涂层图谱中的固溶体峰明显分成两支,  $IrO_2$  峰尖而高, 说

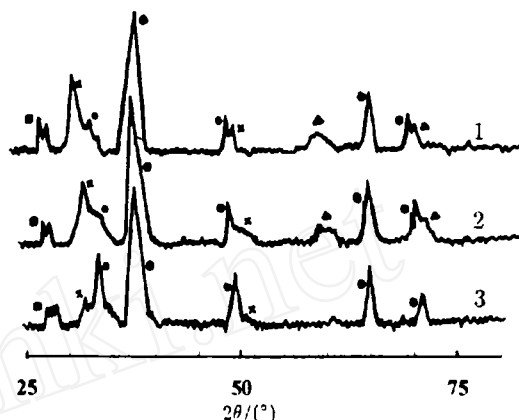


图 2 含钽 20% 涂层 X 线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of coatings (Ta 20mol%)

(1)  $420^\circ C$ , organic solvent; (2)  $550^\circ C$ , water solvent;  
(3)  $550^\circ C$ , organic solvent;

●: Ti; ×:  $IrO_2$ ; ▲:  $Ta_2O_5$ ; ■:  $IrO_2$ - $TiO_2$

表 1 电极在  $0.25M H_2SO_4 20^\circ C$  中的极化电位和 Tafel 斜率

Table 1 Polarization potential and Tafel slope in  $0.25M$  sulphuric acid at  $20^\circ C$

Ta /mol%	Oxidizing temperature/ $^\circ C$	Tafel slope /mV·dec $^{-1}$	Potential/V at 300mA·cm $^{-2}$ (vs Hg-Hg $_2$ SO $_4$ )
50	420	137	1.125
40	420	99	1.071
30	420	86	1.054
20	420	87	1.048
20	520	150	1.162
20	550	167	1.234
10	550	175	1.198
20*	420	88	1.041
10*	550	111	1.099

Note: \* Organic solvent

明  $IrO_2$  结晶程度高, 固溶体中的  $TiO_2$  和  $IrO_2$  不能很好互溶. 这与在电镜照片中观察的现象是一致的. 图谱中出现了  $\alpha$ - $Ta_2O_5$  的特征峰, 较宽矮. 文献报道<sup>[6]</sup>,  $TaCl_5$  在  $600^\circ C$  以上才能形成完整的  $Ta_2O_5$  晶体, 因而  $550^\circ C$  涂层中多数钽氧化物仍以无定形态存在. 通过

比较不同溶剂的涂层图谱可以发现, 有机溶剂涂层特征峰普遍尖而高, 说明烘干过程中有机溶剂的挥发更有利于晶体生成.

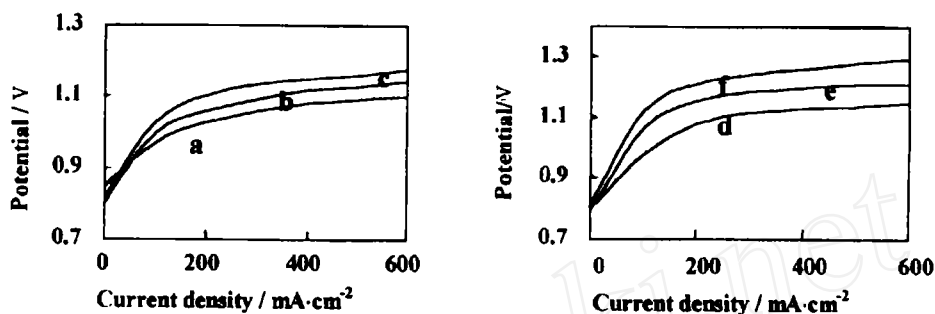


图 3 涂层在 20°C 0.25M 硫酸中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves in 0.25M sulphuric acid at 20°C

(a) Ta 30mol%, 420°C; (b) Ta 40mol%, 420°C; (c) Ta 50mol%, 420°C; (d) Ta 20mol%, 480°C; (e) Ta 20mol%, 520°C; (f) Ta 20mol%, 550°C

### 3.2 极化曲线和 Tafel 斜率

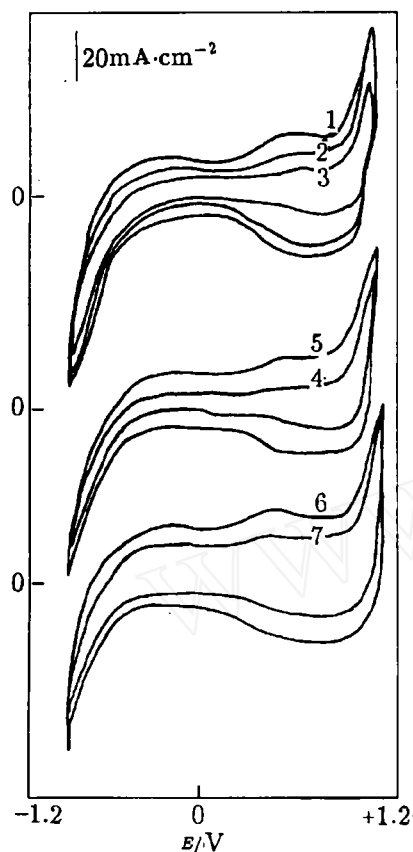
通过测定电极在不同电流密度下的析氧电位, 绘制极化曲线. 根据 Tafel 经验公式<sup>[8]</sup>:  $\eta = a + b \lg i$  ( $\eta$ : 析氧超电位;  $i$ : 电流密度) 计算 Tafel 斜率  $b$ . Tafel 斜率越小, 表明当电流密度增大时, 电极的析氧超电位升高缓慢, 涂层具有良好的析氧活性和反应稳定性. 从图 3 中的极化曲线和表 1 的数据可以看出, 低温涂层极化 (Polarization) 程度低, 析氧电位低, Tafel 斜率小, 电催化活性较高. 另外, 随着涂层含钽量的升高, 电极极化程度升高, 活性降低. 采用有机溶剂的涂层活性比水性溶剂涂层稍高, 这种差别在高温氧化的涂层中更加明显.

### 3.3 循环伏安曲线

电极的循环伏安曲线的伏安面积 (Voltammetric surface area) 代表了电极参与电化学反应的伏安电荷 (Voltammetric charge) 的多少, 是衡量涂层电催化活性的重要参数<sup>[7]</sup>. 同时, 曲线的形状还可以反映电极反应可逆性的高低. 从图 4 的 3 组循环伏安曲线可以看出, 虽然各涂层的含钽量, 制备条件不同, 但是曲线的整体形状是相似的. 在 -800~+300mV 之间, 阳极和阴极电流大致相同, 说明电极对氧原子的吸附是可逆的<sup>[8]</sup>. 表 2 数据说明: 对于含钽量均为 20% 的一组有机溶剂涂层来说, 氧化温度在 400~500°C 时, 随温度升高, 伏安面积逐渐减小, 在 500°C 达到最小, >500°C 时, 随温度升高, 涂层伏安面积反而增大. 因而, 高温氧化下形成的  $\text{IrO}_2$  针状细晶对提高涂层活性有一定贡献. 另外, 涂层含钽量对伏安面积也有影响, 氧化温度相同时, 含钽少的涂层伏安面积较大.

### 3.4 强化寿命

从图 5 的强化寿命与含钽量关系图中可以看出, 低温涂层曲线的最高点出现在含钽较少的钽 20% 涂层, 而高温涂层中钽 40% 表现优异, 在强酸溶液 (40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 大电流密度 ( $2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 下电解 300h 仍性能良好. (注: 为节省时间, 强化寿命至 300h 即终止测定) 这种差别可能是由于低温涂层对基体保护以钽氧化物为主导, 随着氧化温度升高, 涂层中钽的氧化程度增大, 成为保护基体的更有效的组分. 含钽 20% 涂层氧化温度与强化寿命关系曲线图表明, 低温区 and 高温区均存在一个最佳温度, 450°C 的涂层寿命较长, 这可能是由于低温下  $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$  固溶体互溶度高, 使  $\text{IrO}_2$  能够有效地保护钛基体.

图 4 循环伏安曲线 (20°C, 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)Fig. 4 Cyclic voltammograms (20°C, 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

(1) 400°C; (2) 430°C; (3) 480°C; (4) 500°C; (5) 550°C, (Ta 20mol%); (6) 450°C, (Ta 10mol%); (7) 450°C, (Ta 20mol%)

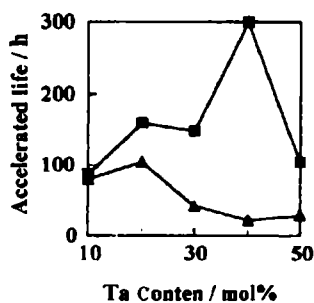


表 2 伏安曲线的面积和伏安电量  
Table 2 Surface area and voltammetric charge of curves

Curve No	Surface area /mm <sup>2</sup>	Voltammetric charge /mC·cm <sup>-2</sup>
1	930	744
2	880	704
3	340	272
4	280	224
5	800	640
6	1100	880
7	780	624

#### 4 结论

涂层含钽量、涂液溶剂、氧化温度是影响 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极涂层析氧活性和寿命的重要因素. 有机溶剂更有利于氧化过程中活性 IrO<sub>2</sub> 晶体的生成, 提高涂层电催化性能. 钽氧化物在高温氧化时能有效地保护基体, 延长电极寿命, 氧化温度直接影响涂层整体构架以及与基体的附着力强弱, 低温涂层催化活性好, 但寿命较短, 高温氧化有利于涂层形成致密结构, 使电极寿命大大增加, 但是涂层活性偏低. 综合考虑, 含钽 20mol%, 450°C 的涂层以及含钽 40mol%, 550°C 都是较好选择.

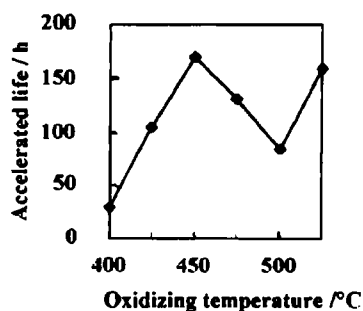


图 5 强化寿命曲线图

Fig. 5 Accelerated life curves

▲: 420°C; ■: 550°C; ◆: Ta 20mol%

## 参 考 文 献

- 1 ChiaKi Iwakara. *J. Electrochem. Soc.*, 1985 (132): 2419-2423
- 2 Scarpellino A J. *J. Electrochem. Soc.*, 1982 (129): 515-521
- 3 Mraz R, Krysa J. *J. Appl. Electrochem.*, 1994 (24): 1262-1266
- 4 Battisti A DE, Brina R, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, (200): 93-104
- 5 Vercesi G P, Salamin J Y, et al. *Electrochimica Acta.*, 1991, (36): 991-998
- 6 Vercesi G P, Rolewicz J, et al. *Thermochimica Acta.*, 1991 (176): 31-47
- 7 Balko E N, Nguyen P H. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, (21): 678-682
- 8 陈康宁. 金属阳极. 上海: 华东师范大学出版社, 1989, 10, 72

## Iridium-Tantalum Oxide Anode Coatings

ZHANG Meng-Meng LIN Ji-Yun CHEN Kang-Ning

(Department of Chemistry, East China Normal University Shanghai 200062 China)

## Abstract

A group of coatings with iridium oxide as conducting component, and tantalum oxide as inert oxide, were deposited on titanium, and their microstructural properties examined as well as their electrocatalytic activity and anodic stability tested. The coating activity varied with the amount of needle crystal of  $\text{IrO}_2$  and with the constitution of  $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$  solide solvent. The influence of tantalum oxide in the coatings on their accelerated service life was found to be great when the coatings were prepared at high oxidizing temperatures.

**Key words** iridium oxide, tantalum oxide, anode coating, oxygen evolution activity