

文章编号:1006-3471(2007)02-0198-05

# 钛基氧化物 $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}$ 电极电化性能研究

王玲利\*, 彭 乔

(大连理工大学 化工学院电化学工程系, 辽宁 大连 116012)

**摘要:** 应用热分解法制备  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}$  三元金属氧化物电极, 研究  $\text{IrO}_2$  含量对电极析氯性能、催化选择性、强化寿命以及表面形貌的影响. 结果表明:  $\text{IrO}_2$  的加入使涂层的抗析氧腐蚀能力增强, 膜电阻和反应电阻降低, 强化寿命随着  $\text{IrO}_2$  含量的增加而增长, 由原来的 1.0 h 提高到 97 h;  $\text{IrO}_2$  含量为 10% 时, 析氯电位低、析氧电位高、催化选择性好. 一定量的  $\text{IrO}_2$  的加入有利于细化晶粒、粗化表面.

**关键词:** 交流阻抗; 金属氧化物电极; 析氯阳极

**中图分类号:** TQ151

**文献标识码:** A

DSA(Dimensionally Stable Anode)型金属阳极(即尺寸稳性阳极)自出现至今已广泛应用于氯碱工业、氯酸盐生产、污水处理、电渗析、燃料电池、电化学保护以及有机物合成等方面. 以往用于氯碱工业的  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  涂层电极因其氯、氧析出电位相差不大, 电解过程中阳极析氯的同时也有氧气析出, 造成电极的电流效率低、工作寿命短. 为了克服  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  涂层在应用中的这些缺点, 已有许多关于涂层配方、涂层结构及制备工艺等方面改进的研究<sup>[1-2]</sup>. 例如在比尔<sup>[3]</sup>配方( $\text{Ru}:\text{Ti}=3:7$ (摩尔比))的基础上, 利用添加某些抗氧化性能好的组分(如  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等)而研制出了适合不同环境的多元涂层钛电极, 其中  $\text{IrO}_2$  析氧的可逆性使得  $\text{RuIrTi}/\text{Ti}$  电极具有较强的抗氧腐蚀能力和长的强化寿命<sup>[2]</sup>. 但是, 有关  $\text{IrO}_2$  对电极电化性能的影响机理还缺乏详细报道.

$\text{TiO}_2$  是一惰性组分, 在涂层中起着粘结剂的作用, 大量  $\text{TiO}_2$  的存在会降低涂层的导电能力. 因此, 本文选择在  $\text{TiO}_2$  含量较低(60%)的条件下, 制备  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}$  涂层电极, 研究  $\text{IrO}_2$  对电极表面形态、分布和相关电化性能的影响.

## 1 电极的制备

### 1.1 基材处理

将 50 mm × 12 mm × 2 mm 的钛板经纱纸打磨

除去表面的氧化层, 然后放在沸腾的 5% (by mass) 碳酸钠溶液中除油, 再于沸腾的 10% (by mass) 草酸溶液中酸蚀 1 ~ 3 h 至表面出现均匀灰色取出, 用蒸馏水冲洗并晾干、置于无水乙醇中备用.

### 1.2 涂层制备

称取一定量的  $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  和  $\text{TiCl}_3$  溶于异丙醇, 超声波搅拌使之混合均匀. 将涂液涂覆于处理过的钛基上, 红外灯 100 °C 下烘 10 min, 之后在马弗炉内 470 °C 下热氧化 10 min, 取出空冷至室温, 再反复涂覆—烧结—冷却, 直至涂完所有溶液. 最后, 在相同的热氧化温度下退火 1 h, 使涂层氧化充分.

## 2 性能测试

### 2.1 电化性能测试

三电极体系, 研究电极即上述涂层电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用 CP6 型综合腐蚀测量仪和 CP5-2/AC5 交流阻抗测试系统测定电极的析氯、析氧阳极极化曲线和交流阻抗谱. 阳极极化曲线测试电解液为饱和 NaCl 溶液或 0.5 mol · L<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液; 交流阻抗谱测试用 3% NaCl 溶液.

### 2.2 强化寿命测试

在 1 mol · L<sup>-1</sup> 硫酸溶液中、40 °C 和 2.0 A ·

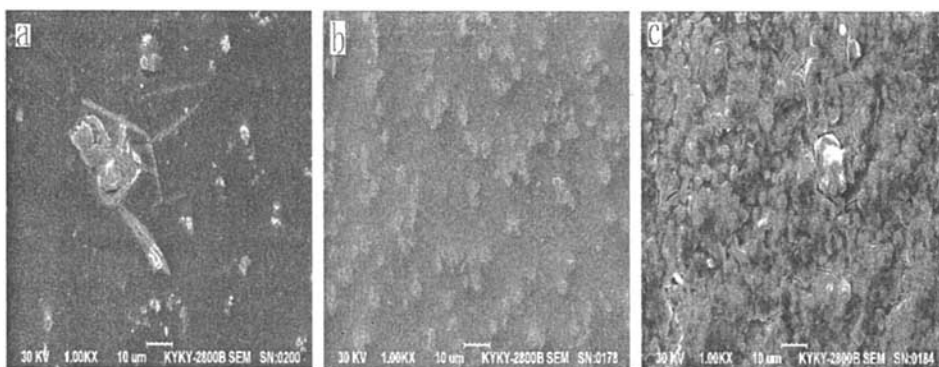


图1  $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (a),  $\text{Ru}_{0.3}\text{Ir}_{0.1}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (b) 和  $\text{Ru}_{0.2}\text{Ir}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (c) 电极的扫描电镜照片 ( $\times 1000$ )

Fig. 1 SEM image of the  $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (a),  $\text{Ru}_{0.3}\text{Ir}_{0.1}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (b) and  $\text{Ru}_{0.2}\text{Ir}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  (c) electrodes

$\text{cm}^{-2}$  的电流密度下作强化寿命试验. 阴极为铂电极, 阳极即涂层电极, 极间距为 15 mm. 电解时, 至槽压达到 10 V 的时间即为该电极的强化寿命.

### 2.3 扫描电镜和电子探针测试

用 JSM6700F 型扫描电镜 (日本) 观察试样的表面形貌, 工作电压 15 kV. 由 EPMA-1600 (日本岛津) 电子探针分析试样的表面元素分布, 测量深度约  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 选择的分析面面积为  $60\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌及元素分布

图 1 为涂层电极表面的 SEM 照片. 可以看出:  $\text{RuTi}/\text{Ti}$  电极 (a) 表面比较平整, 但有少量的裂纹存在, 涂层为均一的单相. 添加铱之后 (b、c), 表面变得粗糙, 有颗粒析出, 涂层由单相变成多相.  $\text{IrO}_2$  含量为 10% 的涂层, 其表面裂纹较之  $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的明显减少, 但当含量增至 20% 时, 表面颗粒数目增多、尺寸变大, 裂纹也有所增加. 由此可知: 添加少量的  $\text{IrO}_2$ , 由于  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2$  形成固溶体, 起到细化晶粒、减小裂纹的作用; 但过量的  $\text{IrO}_2$  又因发生偏析而破坏了固溶体结构, 导致裂纹增加. 这从电子探针分析也可以看到  $\text{IrO}_2$  的偏析现象, 即如图 2 所示: 在两条标线之间的分析面上, 钛元素的分布比较均匀, 而钌、铱的分布变化比较大. 颗粒中的铱含量比颗粒间的高, 而钌的含量正好相反. 这说明颗粒和颗粒之间是两种组成不同的相. 而且随着  $\text{IrO}_2$  含量的增加, 颗粒的数量增加,  $\text{IrO}_2$  的偏析现象加重.

### 3.2 催化活性

析氯电位 ( $E_{\text{Cl}_2}$ )、极化率 ( $\Delta E_1$ ) 和析氯、析氧

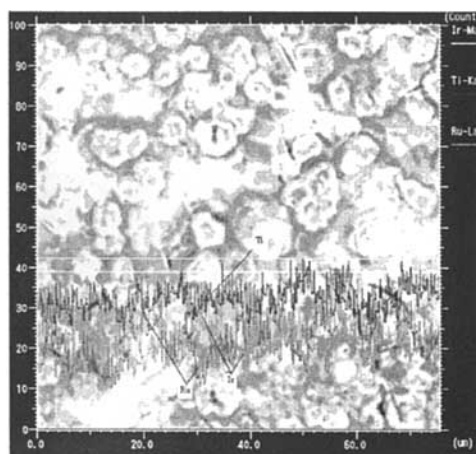


图2  $\text{Ru}_{0.2}\text{Ir}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极元素分布电子探针分析照片 ( $\times 1000$ )

Fig. 2 Element distribution of the  $\text{Ru}_{0.2}\text{Ir}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  electrode analysed by electron probe

电位差 ( $\Delta E_2$ ) 是表征电极性能的重要参数, 它们直接影响电流效率、电耗和电极的使用寿命. 本实验采用的计算公式如下:

极化率:

$$\Delta E_1 = E_{200} - E_{20} \quad (1)$$

析氯、析氧电位差:

$$\Delta E_2 = E_{150(\text{O}_2)} - E_{150(\text{Cl}_2)} \quad (2)$$

式中,  $E_i$  为给定电流密度下的析氯 (氧) 电位, 相关实验数据可直接从动态阳极极化曲线上得到 (见图 3).

表 1  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极电化学性能参数  
Tab. 1 Electricity capability parameter of the  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  electrode

$\text{IrO}_2/\%$ (mol)	$E_1/\text{V}$	$E_2/\text{V}$	$\Delta E_1/\text{V}$	$\Delta E_2/\text{V}$	Intensifying-life/min
0	1.134	1.445	0.311	0.307	55
5	1.144	1.376	0.232	0.247	210
10	1.110	1.194	0.084	0.507	1022
15	1.120	1.268	0.148	0.379	1550
20	1.111	1.253	0.142	0.310	5346
30	1.108	1.26	0.152	0.279	5035
40	1.123	1.273	0.150	0.246	14208

$E_1$ , potential of  $\text{Cl}_2$  evolution at  $i = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $E_2$ , potential at  $i = 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

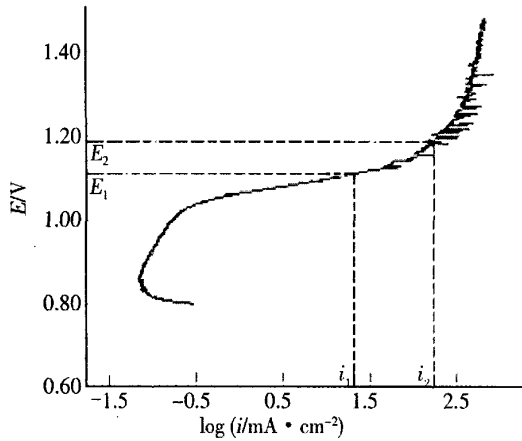


图 3  $\text{Ru}_{0.3}\text{Ir}_{0.1}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的阳极极化曲线  
Fig. 3 Anode polarization curve of the  $\text{Ru}_{0.3}\text{Ir}_{0.1}\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  electrode ( $\nu = 60 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ )

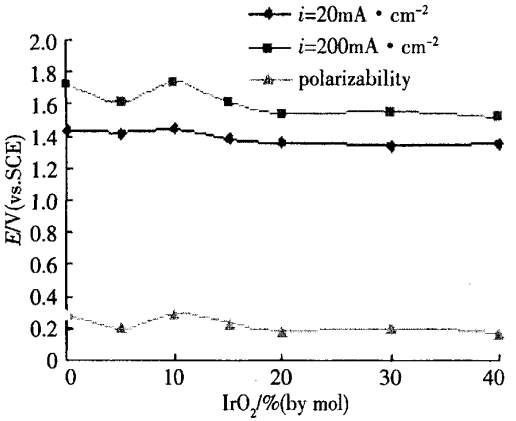


图 5  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的析氧电位、极化率随  $\text{IrO}_2$  含量变化曲线  
Fig. 5 Variations of  $\text{O}_2$  evolution potential and its polarization ability with  $\text{IrO}_2$  content for the  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  electrode in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

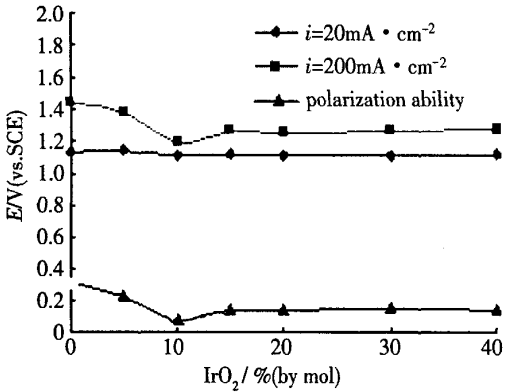


图 4  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极在饱和  $\text{NaCl}$  溶液中的析氯电位、极化率随  $\text{IrO}_2$  含量变化曲线  
Fig. 4 Variations of  $\text{Cl}_2$  evolution potential and its polarization ability with  $\text{IrO}_2$  content for the  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  electrode in saturation  $\text{NaCl}$  solution

图 4 和图 5 分别示出  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极在饱和  $\text{NaCl}$  溶液中析氯电位、析氯极化率和在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中析氧电位、析氧极化率随  $\text{IrO}_2$  含量的变化曲线。由图 4 可知,在低电流密度 ( $i = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下,析氯电位约为  $1.1 \text{ V (vs. SCE)}$ ,且随氧化铱含量增加变化幅度不大。但在高电流密度 ( $i = 200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下,析氯电极电位随着  $\text{IrO}_2$  的加入明显下降,其中  $\text{IrO}_2$  含量 = 10% 时,析氯电位降到最低点,原因在于  $\text{IrO}_2$  细化晶粒的作用使得电极的微观表面积增大,实际电流密度下降,析氯电位减小。

根据电极强化寿命失效分析<sup>[4]</sup>,析氧反应是造成电极失效的一个重要原因,而要减小氧气析出就

表 2  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极在 3% NaCl 溶液中 1.1V (vs. SCE)  
电位下根据图 6 等效电路拟合的阻抗参数值

Tab. 2 Fitting values of the impedance parameters for  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$   
electrode in 3% NaCl at 1.1V (vs. SCE), according to the equivalent circuits as Fig. 6

$\text{IrO}_2$ /% (by mol)	$L \times 10^6$ / $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_s$ / $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_i$ / $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	$n_1$	$R_i$ / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_c$ / $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	$n_2$	$R_c$ / $\Omega \cdot \text{cm}^2$
0	5.511	0.715	0.2177	0.8	11.090	0.0070	0.8	33.08
5	4.633	1.226	0.0040	1.0	8.215	0.1688	0.7	23.82
10	4.501	1.554	0.0089	0.8	5.557	0.2001	0.7	12.07
15	4.752	1.716	0.0260	0.8	2.035	0.2384	0.6	13.06
20	4.698	1.223	0.0531	0.7	2.480	0.2819	0.7	12.93
30	4.293	1.321	0.0479	0.7	5.638	0.3181	0.8	13.03
40	4.008	1.663	0.0497	0.7	5.658	0.4470	1.0	18.11

要从降低析氯电位、增大析氧电位,即增大析氯、析氧电位差  $\Delta E_2$  入手. 由图 4 及图 5 即可看出,  $\text{IrO}_2$  含量 = 10% 时,在  $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下该电极析氧电位最高,  $\Delta E_2$  也最大(506 mV, 见表 1). 但当  $\text{IrO}_2$  含量 > 15% 时,  $\Delta E_2$  反而减小. 这是由于此情况下,析氯电位有所升高,而析氧电位却变化不大之故(见图 4、5).

实际电解过程中系统的电流强度会在一定的范围内波动,引起电极电位发生变化,其变化程度可用极化率( $\Delta E_i$ )表示. 极化率越小,引起的电位波动越小,进而使槽压的变化幅度就越小. 表 1 给出:在饱和 NaCl 溶液中,  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极极化率  $\Delta E_i$  随着  $\text{IrO}_2$  含量的增加,总体呈现增大的趋势. 三元涂层的极化率都小于二元涂层的极化率,当  $\text{IrO}_2$  含量为 10% 时极化率出现一个最低值.

3.3 交流阻抗

在 3% NaCl 溶液中,测定  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的交流阻抗谱,测试电位 1.1V (vs. SCE). 得到的阻抗谱图由 Zsimpwin 软件模拟分析,模拟电路为  $LR_s(R_iQ_i)(R_cQ_c)^{[6]}$ , 如图 6 示意. 其中, ( $R_cQ_c$ ) 用于表征氧化物/溶液界面的行为; ( $R_iQ_i$ ) 用于表征氧化物涂层自身的行为;  $R_i$  为膜电阻;  $Q_i$  为膜电容;  $R_c$  为反应电阻;  $Q_c$  为双电层电容;  $R_s$  为鲁金毛细管管口与电极表面之间的溶液电阻,  $L$  为高频区观察到的电感现象<sup>[7]</sup>.

膜电阻能够表征金属氧化物涂层的导电能力,  $R_i$  值越小,涂层的导电能力越强. 由于涂层是由热氧化法制备的具有导电能力的  $\text{RuIrTi}$  三元氧化物固溶体,表 2 表明,含  $\text{IrO}_2$  的涂层其  $R_i$  值都比添加前的小,且当  $\text{IrO}_2$  含量为 15% 时,  $R_i$  值最小,说明该

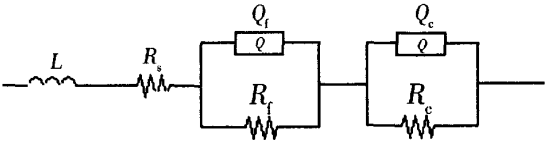


图 6  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的等效线路  
Fig. 6 Equivalent circuit of  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  anode based on EIS analysis

组成的涂层导电能力最强.  
反应电阻乃表征电极上电子传递性能,其值越小说明电极反应过电位越低、反应越容易进行. 由表 2 可知,随着  $\text{IrO}_2$  含量的增加,  $R_c$  呈先降低而后升高的趋势,  $\text{IrO}_2$  含量为 10% 时  $R_c$  最小,说明该涂层的析氯过电位低,这与该涂层催化活性的析氯电位低是一致的.

3.4 强化寿命

据文献[5],  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  涂层的失效机理是使用过程中在涂层与钛基体之间形成了钝化空隙层. 原因在于:在 40 ℃ 左右的硫酸溶液中作强化寿命试验,涂层中的  $\text{TiO}_2$  会发生化学溶解,导致涂层内部发生层与层之间的脱节,且在寿命试验结束后表面留有未脱落的深色氧化物. 但对含有氧化铱的电极,失效后的涂层表面显露出黄色的氧化钛钝化层,有效成分完全脱落,无空隙层形成.

按表 1,  $\text{IrO}_2$  含量小于 15% 时,电极的强化寿命变化幅度不大;则强化寿命跳跃增长,纯的  $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  寿命最长,表现出了  $\text{IrO}_2$  具有强抗氧腐蚀能力. 加入  $\text{IrO}_2$  对提高电极的强化寿命有着非常明显效果. 这主要与  $\text{IrO}_2$  的高价溶解电位较高以及氧

在  $\text{IrO}_2$  上析出的可逆性<sup>[2,8]</sup> 有关. 根据热力学计算, 阳极电位正于 1.387 V(vs. SHE) 时,  $\text{RuO}_2$  会氧化成  $\text{RuO}_4$ , 而铱(IV)氧化成铱(VI)的电极电位为 2.06 V(vs. SHE)<sup>[2]</sup>,  $\text{IrO}_2$  的高价溶解电位比  $\text{RuO}_2$  正 0.673 V, 这就使得涂层中有效成分  $\text{RuO}_2$  溶解速率减小、强化寿命延长; 而且氧在  $\text{IrO}_2$  上析出的可逆性又使得析氧过程变得容易, 减缓了氧对涂层的破坏, 从而延长电极的寿命. 同样, 从涂层的 SEM 照片中也可以看出, 加入  $\text{IrO}_2$  之后, 涂层由原来的单相变成多相, 而且相与相之间的结合非常紧密, 使溶液难于渗入基体, 延迟了钛基体的钝化, 从而延长电极的强化寿命.

#### 4 结 论

1)  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的强化寿命随  $\text{IrO}_2$  含量的增加而延长, 表明  $\text{IrO}_2$  具有很强的抗氧腐蚀的能力, 添加  $\text{IrO}_2$  对电极延长寿命有很大的帮助. 但是从  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$  电极的析氯性能来看,  $\text{IrO}_2$  的摩尔含量为 10% 时, 电极的析氯性能最好.

2) 添加  $\text{IrO}_2$  起到细化晶粒的作用, 涂层由单相变成多相.

3) 添加  $\text{IrO}_2$  降低了电极的膜电阻和反应电阻.

#### 参考文献 (References):

[1] Chen Kangning (陈康宁). Metal anodes (金属阳极)

[M]. Shanghai: Eastern Normal University Press, 1989. 68-83.

[2] Zhang Zhaoxian (张招贤). Technochemistry of titanium electrode [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003; 251-261.

[3] Beer H. Electrodes and Coating Therefor. US, 3632498 [P]. 1972-01-04.

[4] Zhang Zhaoxian (张招贤). Deteriorate reason of IrTa oxide-coat anode [J]. Chlor-Alkali Industry 2005, 1: 12-20.

[5] Pan mao (潘懋). Discuss the improve of RuTi metal anode coat [J]. Chlor-Alkali Industry, 1994(1): 14-19.

[6] Da Silva L M, De Faria L A, Boodts J F C. Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the deactivation mechanism, surface and electrocatalytic properties of  $\text{Ti}/\text{RuO}_2(x) + \text{Co}_3\text{O}_4(1-x)$  electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, (9): 141-150.

[7] Da Silva L M, Fernandes K C, De Faria L. A Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides:  $\text{Ti}/(\text{Ru} + \text{Ti} + \text{Ce}) \text{O}_2$ -system [J]. Electrochimica Acta, 2004, (49): 4893-4906.

[8] Mozota J, Conway B E. Enhanced electrocatalysis for chlorine evolution on oxidized Ir and Ru anodes modified by potential cycling [J]. J Electrochem Soc, 1980, 114(10): 153-157.

## Study on the Electricity Capability of $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}/\text{Ti}$ Electrode

WANG Ling-Li\*, PENG Qiao

(Chemical Engineering of DLUT, Dalian 116012, Liaoning, China)

**Abstract:** The metal oxide anode of  $\text{Ru}_{(0.4-x)}\text{Ir}_x\text{Ti}_{0.6}$  has been prepared by thermal decomposition. The results indicate that, when the percent of  $\text{IrO}_2$  is 10%, the electrode has low chlorine potential, high oxygen potential and excellent catalyze selectivity; strengthen life is long with  $\text{IrO}_2$  content increased from 1.0h to 97h. It shows that the electrode anti-oxide corrosion perform is improved and intensifying life is long with addition of  $\text{IrO}_2$ . The film and reaction resistance are all fall with the addition of  $\text{IrO}_2$ . The addition of  $\text{IrO}_2$  is in favor of thin crystal and makes the film more roughness.

**Key words:** AC-impedance; metallic-oxide electrode; anode for  $\text{Cl}_2$  revolution