

文章编号:1003-7837(2000)01-0041-06

二氧化铌与非晶态钽氧化物 涂层电极材料的研究

张 帆,李海清

(广州有色金属研究院化工冶金研究室,广东 广州 510651)

摘 要: 研制了一种新型的钛基钽铌涂层阳极材料,对其进行了结构及电化学性能的测试. 测试结果证实,在最后烧结成型的电极涂层组分中,铌元素以结晶态的二氧化铌形式存在,而钽元素则以非晶态的形式存在,涂层外貌与经酸蚀刻后的钛基体外形相一致. 涂层无龟裂,呈纳米级的细晶粒堆集. 电极可应用于酸性介质的析氧反应. 在 0.25 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中,在 $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 的高电流密度下,每平方米电极承载的电量可以高达 136.8 GC. 这种新型电极材料已在显象管玻壳模具镀铬,以及用离子膜法生产四甲基氢氧化铵等方面得到了实际应用.

关键词: 钛基阳极; 涂覆; 电化学反应

中图分类号: TG146.2⁺3,TQ131.1⁺2 文献标识码: A

由 H. B. Beer 等人发明的 DSA 阳极,是尺寸稳定的阳极(Dimensionally Stable Anode),近 30 年来,在氯碱工业的生产中得到了广泛的应用. 它最初是用钛作基体材料,在其表面的 TiO_2 中引入了 RuO_2 组分,形成一种新型的具有电催化活性的搪瓷材料. 尽管 Beer 在早期的专利申请中,对该电极描述了广泛的应用领域^[1],但真正获得大规模的工业应用仅是氯碱的生产,其电极反应是在碱性介质中的析氯反应. 当该电极应用于酸性介质的析氧反应时,使用寿命则很短,没有应用价值. 为此,许多研究者希望通过改进 DSA 阳极的性能,以拓展它的实际应用领域. 其中最有效的是在 $\text{Ti/RuO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 涂层中加入 IrO_2 组分,能显著地改善该电极的耐腐蚀性,而又不影响电极的原有电化学性能^[2~4]. 作者也曾进行过这方面的研究工作,并在稀盐水电解中取得了实际应用^[5]. 为了获得在酸性介质中进行析氧反应,又具有实际使用价值的电极材料,许多研究工作者开展了 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的试验工作,并获得了成功^[6~8]. 作者采用自己研究的涂层组分配方及电极加工工艺,制备了钛基 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极,并进行了电化学性能测试. 该电极材料在显象管玻壳模具镀铬以及用离子膜法生产四甲基氢氧化铵等方面得到了实际应用.

1 试验方法

将洗净的钛基体在沸腾状态下于 0.8 mol/L 草酸中蚀刻 4 h,然后清洗烘干. 涂层的前驱

体组分为 H_2IrCl_6 和 TaCl_5 ,把计算量的前躯体溶于正丁醇中形成涂液,用刷子把涂液涂刷在酸蚀刻后的钛基体上,先在红外灯下烘干,然后在马弗炉中烧结,烧结温度为 $420\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$. 上述步骤反复进行,直至所配制的溶液涂完为止. 最后进行 1h 的成型烧结,得到电极成品. 对制得的电极进行 X 射线衍射、电子探针、极化曲线和寿命等性能测试.

2 结果与讨论

2.1 蚀刻后钛基体和电极表面的显微结构

图 1 为经草酸蚀刻后的钛基体表面电子显微结构. 从图 1 中可以看出,其表面为麻坑状,有利于与活性涂层组分的结合. X 射线衍射结构分析证实,在其表面形成 $\text{TiH}_{1.924}$ 的钛氢化合物. 在电极烧制过程中,由于氢的析出,留下结构空位,有利于活性组分向钛基体深层扩散,增强电极的抗腐蚀能力.

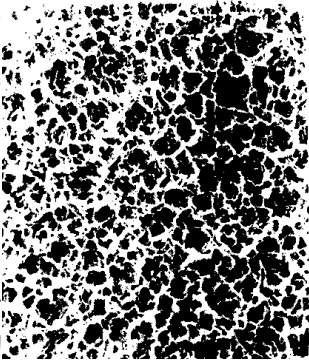


图 1 酸蚀刻后的钛基体表面,400×
Fig. 1 Surface morphology of Ti substrate after etched by oxalic acid solution,400×

图 2 为 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极表面的电子显微结构,从图 2 可以明显看出,涂层外形结构与酸蚀刻后的钛基体麻坑形结构相一致,基本上没有龟裂,这样在酸性介质中进行析氧反应时,可以有效地阻止氧扩散至钛基体,防止钝化.

图 3 为电极表面放大 10k 倍的电子显微结构. 从图 3 看出,涂层呈细枝晶状,宽度约 150nm,涂层具有高度分散的活性表面.



图 2 涂层电极的表面构形,400×
Fig. 2 Surface morphology of $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ -coated anode, 400×



图 3 涂层电极的表面构形,10000×
Fig. 3 Surface morphology of $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ -coated anode, 10000×

2.2 涂层表面的 X 射线衍射结构分析

对电极涂层进行 X 射线衍射结构分析,其衍射图谱仅显示出 Ti, TiO_2 和 IrO_2 的特征结晶

衍射峰,而没有显现出 Ta_2O_5 的特征衍射峰,说明 Ta_2O_5 在涂层中是以非晶态形式存在的. 为了进一步证实钽元素在涂层中是以非晶态形式存在,在与电极烧结成型相同的温度下,将 TaCl_5 直接在空气中进行热分解,所得产物进行 X 射线衍射分析,证实是结晶完好的 Ta_2O_5 ; 另一个试验则是把 TaCl_5 溶于正丁醇中,然后在红外灯下烘干,并进行热分解,对所得的产物进行 X 射线衍射分析,证实是非晶态的钽氧化物. 图 4 为该涂层的 X 射线衍射图谱. 因此可以了解到,由于溶剂的影响,使电极涂层中的钽氧化物以非晶态形式存在. 正是由于 Ta_2O_5 以非晶态的形式存在,电催化活性物质 IrO_2 能够充分均匀地分散在 Ta_2O_5 中,从而增加了电化学反应的活性中心,有利于提高 IrO_2 抵抗侵蚀的能力^[9].

对电极涂层表面各元素组分进行分析,按质量百分比计, TiO_2 为 7.31, Ta_2O_5 为 41.33, IrO_2 为 51.36.

2.3 电极的极化曲线测试

在饱和 NaCl 溶液中测量析氯曲线,温度为 40°C ,阴极为 $1\text{Cr}18\text{Ni}12\text{Mo}2\text{Ti}$ 不锈钢,饱和甘汞电极用作参比电极. 在 0.25 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中测量析氧曲线,其它条件与测量析氯曲线的相同. 测量结果绘于图 5. 从图 5 中可以看出,阳极的析氯极化曲线比析氧极化曲线低很多,在整个测量范围内,阳极的析氯电位比析氧电位都低 200 mV 以上,说明电极对氯的析出有好的电催化性能.

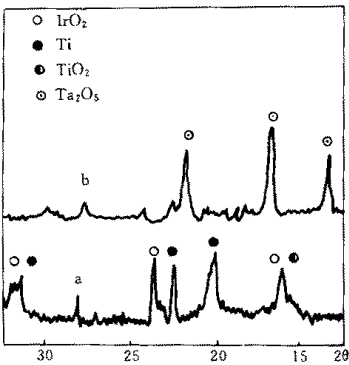


图 4 涂层和 TaCl_5 热分解后的 X 射线衍射图谱
(a) 涂层; (b) TaCl_5 热分解后
Fig. 4 X-ray diffraction spectra of coat (a) and TaCl_5 after thermo-decomposition (b)

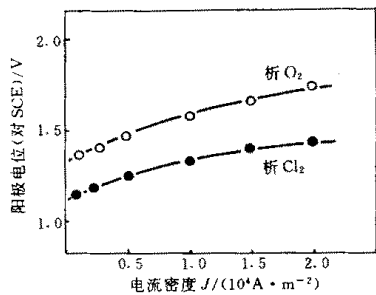


图 5 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极的阳极极化曲线
Fig. 5 Anodic polarization curve of $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ -coated anode

2.4 电解稀 NaCl 溶液生产 NaClO 的试验

电解稀 NaCl 溶液生产 NaClO , 测量生产 NaClO 的电流效率与 NaCl 溶液浓度的关系, 阳极的工作电流密度为 1200A/m^2 , 电解槽温度为低于 30°C 的室温, 用 $\text{RuO}_2 \cdot \text{IrO}_2$ 涂层电极作对比试验, 结果示于图 6. 从图 6 可以看出, 在电解稀 NaCl 溶液生产 NaClO 的试验中, 铌钽氧化物涂层电极的电流效率稍低于铌钽氧化物涂层电极的电流效率, 这是由于 RuO_2 对析氯反应有较好的电催化性而引起的. 但是当 NaCl 浓度小于 0.085 mol/L 时, 在两种不同电极上析氯与析氧反应的竞争结果, 电解生产 NaClO 的电流效率已经相同. 此时由于 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极对析氧反应的抗蚀性, 其优越性就显示出来了^[10].

2.5 电极的寿命

寿命试验通常采用加大电流密度以强化电极的破坏. 将 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极置于 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 在室温条件下, 阳极恒定通过电流密度为 $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$, 初始槽电压为 4.05 V , 至电极开始明显钝化时的槽电压为 5.45 V . 试验累计时间为 $1\,962 \text{ h}$, 每平方米电极通过电量为 141.26 GC . 这个数值与文献资料报导的电极强化寿命试验时间的上限相一致^[11].

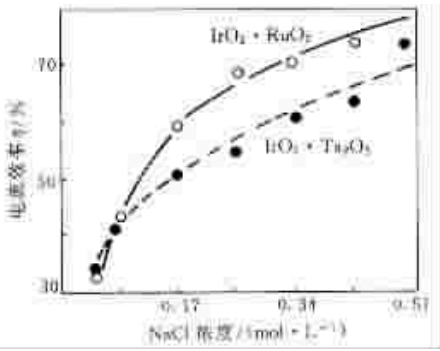


图 6 电流效率与 NaCl 浓度的关系曲线
Fig. 6 Relation between current efficiency and concentration of NaCl

3 在实际生产中的应用

3.1 显象管玻壳模具的镀铬

用于生产显象管的玻壳模具, 其表面需进行软铬层的电镀, 铬镀层的硬度不高, 可以进一步作研磨抛光处理, 用以生产光洁度高的显象管玻壳. 其电镀液含 CrO_3 250 g/L , 铬与硫酸的质量比为 $100 : 1$, 阳极的电流密度约为 20 A/dm^2 , 镀液温度为 $21 \text{ }^\circ\text{C}$. 由于电镀液为酸性介质, 阳极发生析氧反应, 电极需要承受氧的侵蚀. 传统上是用铅作为阳极材料, 但存在着铅污染的问题. 我们为某显象管玻壳生产厂家提供了成套的模具镀铬阳极. 经一年多使用, 证明能满足生产要求. 图 7 为加工好的模具镀铬阳极.

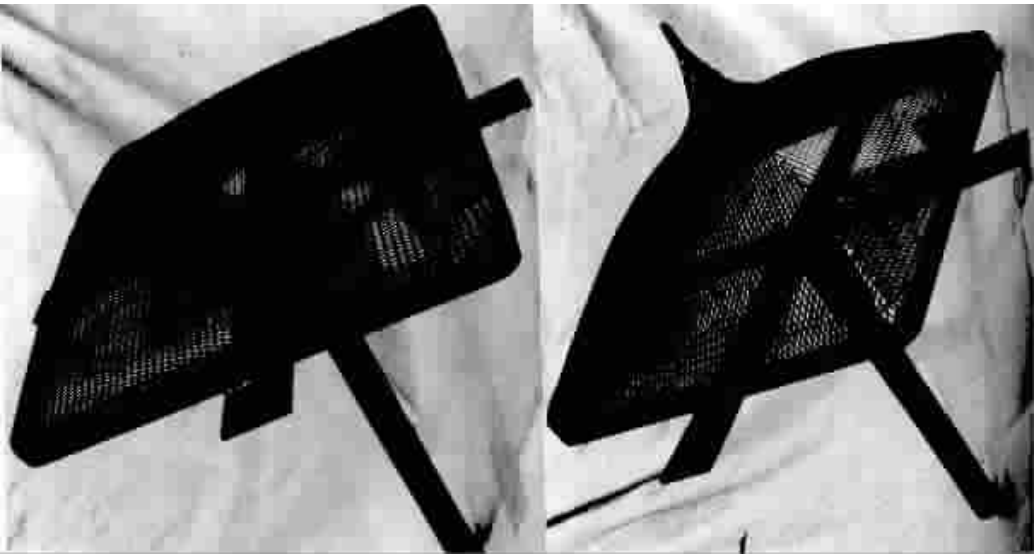


图 7 显象管模具镀铬用的阳极(壳体 and 锥体用的)
Fig. 7 Anode for chromic-plating of mould used to cast kinescope(shell section and shell head)

3.2 四甲基氢氧化铵的生产

在阳离子膜电解槽中电解四甲基氯化铵, 可以得到纯度很高的四甲基氢氧化铵. 电解时, 在阳极上析出氯气, 在阴极上析出氢气, 四甲基阳离子从阳极室通过阳离子膜进入阴极室, 与

阴极室中的氢氧根离子结合成四甲基氢氧化铵. 生产中使用有效面积为 4.76 dm^2 的钛阳极, 阴极用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢. 阳极电流密度为 $1000 \sim 1200 \text{ A/m}^2$, 累计实际通电时间为 825 h, 实得四甲基氢氧化铵产品 90 kg, 每公斤产品的涂层耗费为 4.22 元人民币. 以实收产品计, 其电流效率为 58.4%. 在有机电化学的生产中, 这样的电流效率是相当令人满意的.

4 结 论

本文研制的铱钽氧化物涂层电极可在硫酸介质中使用, 阳极反应为析氧反应, 涂层无龟裂, 呈纳米级的细晶粒堆集, 钽的氧化物以非晶态的形式存在于涂层中, 每平方米电极承载的电量可以达到 136.8 GC. 该电极材料在显象管玻壳模具镀铬, 以及用离子膜法生产四甲基氢氧化铵等方面得到了实际应用.

参考文献:

- [1] Beer H B. Electrode and coating therefor[P]. US Patent:3632498, 1972.
- [2] Smith C G, Okinaka Y. High speed gold plating: Anodic bath degradation and search for stable low polarization anodes[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130(11):2149—2157.
- [3] Körtz R, Stucki S. Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media[J]. Electrochimica Acta, 1986, 31(10):1311—1316.
- [4] Savinell R F, Zeller R L, Adams J A. Electrochemically active surface area: Voltammetric charge correlations for ruthenium and iridium dioxide electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(2): 489—493.
- [5] 李海涛, 李金洋, 王新民, *et al.* 次氯酸钠发生器的研究[J]. 稀有金属, 1988, 12(3):213—216.
- [6] Comninellis CH, Vercesi G P. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating[J]. J Appl Electrochem, 1991, 21(4):335—345.
- [7] Mraz R, Krysa J. Long service life $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrodes for electroflotation[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24(12):1262—1266.
- [8] Cardarelli F, Taxil P, Savall A, *et al.* Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions[J]. J Appl Electrochem, 1998, 28(3):245—250.
- [9] Roginskaya Yu E, Morozova O V, Loubin E N, *et al.* X-ray diffraction, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopic characterization of $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ films[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1993, 89(11):1707—1715.
- [10] 李海涛. 纳米级细晶表面电极材料的制备[J]. 氯碱工业, 1998, (2):9—11.
- [11] Krysa J, Kule L, Mraz R, Rousar I. Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anode[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26(10):999—1005.

Study on a titanium anode coated with IrO_2 and amorphous Ta_2O_5

ZHANG Fan, LI Hai-tao

(Research Department of Chemicals & Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A new $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ coated Ti-base anode material has been developed, with its structure and electrochemical properties tested. The test results have proved that in the coat

of the finished electrode, Ir exists in the form of crystalline IrO_2 , while Ta is presented as amorphous Ta_2O_5 . The coat, with its surface morphology conforming with that of Ti base material etched with an acid, is built up with nano-level fine grains and without any chaps. The electrode can be used in oxygen evolving reactions in acidic media. Under the conditions of 0.25 mol/L H_2SO_4 solution and a high current density of $2.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$, the electric quantity carried by the electrode is up to 136.8 GC/ m^2 . The new electrode material has been applied in several fields such as chromic-plating of mould for casting kinescope (shell section and shell head) and the production of tetramethylammonium hydroxide by ionic exchange membrane process.

Key words: titanium-base anode; coating; electrochemical reaction