

文章编号: 1003-7837(2001)02-0111-04

离子水生成器用涂层钛电极的研究和应用

张招贤¹, 张建华¹, 梁永红², 罗小军², 易直云²

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 2. 广州赛爱环保技术开发公司, 广东 广州 510610)

摘要: RIT 涂层钛电极可代替钛镀铂电极, 用于离子水生成器中。RIT 涂层钛电极可在高槽电压下电解运转、间断操作、阴阳极反向电解运转三种特殊条件下应用, 并能产出优质的碱性离子水和酸性离子水, 而价格大幅度降低。

关键词: 离子水生成器; 涂层; 钛基电极; 碱性离子水

中图分类号: TQ151.1 **文献标识码:** A

离子水生成器产出的碱性离子水可提高人体免疫力, 对人体具有保健作用。1994 年, 广州赛爱环保技术开发公司与日本共同开发家庭用离子水生成器。当时国内外离子水生成器一般采用钛镀铂电极。由于铂价格昂贵及钛镀铂电极需从国外进口等原因, 故造成离子水生成器整机价格高。现在离子水生成器采用我们研制的涂层钛电极之后, 产出的碱性离子水和酸性离子水, 多项指标均达到或超过钛镀铂电极, 填补了国内这项技术空白。装有涂层钛电极的离子水生成器已批量投入市场。

1 试验方法

涂层钛电极的基体用纯钛制造, 其形状根据离子水生成器电解槽的要求设计。涂层钛电极制备工艺包括去油、酸蚀刻、配备涂液、涂敷涂层、烘干、煅烧、烧结等工序。用热分解法在钛电极基体涂敷以铂族金属氧化物为主要组分和各种活性涂层, 筛选出适合于离子水生成器用的涂层组分。

快速寿命试验条件: 室温; 电流密度为 20 kA/m^2 ; 电解液为 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, 运转过程中, 如槽电压上升至 6 V 以上, 钛阳极视为钝化。

用 X 射线衍射仪测定涂层中的氧化物组分。用电子探针观察氧化物涂层的微观状况。

在自来水中进行涂层钛电极电解试验、阴阳极快速寿命试验、阴阳极间断工作寿命试验和阴阳极反向电解试验。对装有涂层钛电极的离子水生成器进行电解 20 t 水的试验。

2 试验结果和讨论

收稿日期: 2001-02-16

作者简介: 张招贤 (1942-), 男, 广东顺德人, 大学本科, 教授级高工。

2.1 涂层钛电极的选择

钛电极 DSA (Dimensionally Stable Anode) 最早用于氯碱工业生产中, 涂层为 RuTiO_2 , 后来的研究发现, 当电化学反应中有氧析出时, RuTiO_2 涂层电极的运转寿命受到影响, 添加活性元素 Ir 后, 涂层性能得到改善. 电极极化过程中, 当阳极电位为 $+1.387 \text{ V (vs. SHE)}$ 时, RuO_2 会氧化成易分解的 $\text{RuO}_4^{[1,2]}$, 而 Ir(IV) 氧化成 Ir(V) 时阳极电位为 $2.06 \text{ V (vs. SHE)}^{[3]}$. 可见添加 Ir 后, 可提高阳极氧化电位, 有利于延长运转寿命. 快速寿命试验表明, RuTi 涂层的寿命为 26.8 h , 而我们研制的 RIT 配方的涂层寿命为 578 h , 寿命延长 21 倍.

用电子探针针对 RuTiO_2 涂层以及所研制的 RIT 涂层进行微观结构分析, 如图 1、图 2 所示. 从图 1 可以看到, RuTiO_2 涂层布满了裂缝, 电解液以及阳极反应析出的部分氧, 很容易透过涂层裂缝, 腐蚀钛基体表面, 导致生成不导电的 TiO_2 电阻层, 这也是钛电极失去活性的一个原因. 我们所研制的 RIT 配方的活性涂层, 在涂层裂缝问题上得到明显改善, 如图 2 所示. 电解液或析出的氧到达钛基体表面变得困难, 延长了阳极寿命.



图 1 RuTi 涂层二次电子像(SEI), $1000\times$

Fig. 1 SEI of RuTi coating, $1000\times$



图 2 RIT 涂层二次电子像(SEI), $1000\times$

Fig. 2 SEI of RIT coating, $1000\times$

2.2 离子水生成器用涂层钛电极试验

根据离子水生成器的工作特点, 要求涂层钛电极能在高槽电压下电解、阴阳极反向电解、间断电解三种特殊情况下正常运转.

2.2.1 电解运转试验

在自来水中用 RIT 涂层钛电极进行电解试验, 工作电压为 21 V , 工作电流密度为 214.3 A/m^2 . 自来水中可导电的离子量很少, 导电性差, 给涂层钛电极电解带来很大困难, 在电流密度约 200 A/m^2 时, 槽电压竟高达 21 V . 但仍可以看到阴阳极间有大量气泡产生, 说明电化学反应很好. 对阴极进行观察, 发现上面有一白色薄层物质, 取样进行化学分析, 化学成分(氧化物)如下: CaO 84% , MgO 11.45% , SiO_2 3.99% . 这种情况说明, 离子水生成器在电解工作一段时间后, 很有必要进行反向电解, 使沉淀在离子膜、阴极上的水垢剥离, 以保证电极有新鲜表面进行电解运转.

共进行 25 次电解自来水试验, 每次电解 $8\sim 10 \text{ h}$, 共电解了 238 h . 在高槽电压(20 V 以上)下, RIT 涂层钛电极显示很好的电催化活性. 涂层中添加 Ir 后, 由于提高了氧化电位, 从而提高了涂层电极抗高压性能. 考虑到离子水生成器每次工作时间不长, 在一定程度上影响电极寿命, 故又进行了 117 次电解自来水试验, 每次运转 $20\sim 40 \text{ min}$, 共运转 68.5 h . 两次间断电

解自来水试验表明,用作阴阳极的涂层钛电极运转情况稳定,导电性良好,电化学反应良好。

2.2.2 快速寿命试验

采用 RIT 涂层钛电极作阴极和阳极,在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 、电流密度 2 kA/m^2 条件下进行阴阳极快速寿命试验。结果表明,电极运转寿命为 1854 h,槽电压上升至 7.6 V。拆槽后,对阳、阴极进行观察,发现阴极涂层全部脱落,阳极涂层完好。说明 RIT 涂层钛电极在离子水生成器中可以同时用作阳极和阴极,只不过用作阳极,其寿命更长。

2.2.3 间断电解运转试验

用所研制的 RIT 涂层钛电极作阴、阳极,在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 、电流密度 10 kA/m^2 条件下进行阴阳极间断电解试验。共进行了 219 次间断电解,每次运转时间 1~2 h,共电解运转 385 h,槽电压从 3.8 V 升至 6 V。

把经过间断电解运转试验的阳极片进行 X 射线衍射分析,表明其涂层组分和新电极片的组分一致,见图 3。说明该阳极仍可以继续用来电解。

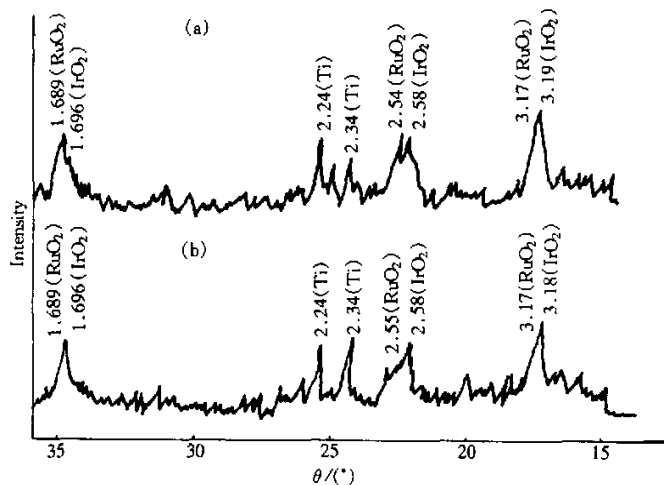


图 3 新涂层钛电极(a)与电解运转过的钛阳极(b)X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of coated titanium electrode before(a) and after(b) use

3 涂层钛电极在离子水生成器中的应用

根据离子水生成器电解槽实际要求的电极形状制备了涂层钛电极,装配在离子水生成器中,在广州赛爱环保技术公司实验室进行了电解 20 t 水试验,并与日本产的钛镀铂电极进行对比试验,水流速为 4.21 L/min ,结果见图 4。从图 4 可知,装有 RIT 涂层钛电极的离子水生成器产出的碱性离子水 pH 约在 9.5 以上,这个结果和日本钛镀铂电极产出的水一样。RIT 涂层钛电极产出的碱性离子水 pH 曲线比较平稳,不像钛镀铂电极那样波动较大,这一点优于镀铂电极。

涂层钛电极的成功开发,使离子水生成器部件国产化,可降低整机价格。特别是不使用镀铂电极,降低了生产成本;因不需要从国外进口镀铂电极,故有利于离子水生成器的广泛推广使用。广州有色金属研究院与广州赛爱环保技术开发公司合作,于 1998 年组装了 500 台涂层钛电极离子水生成器。1999 年广州赛爱环保技术开发公司独自组装了 640 台涂层钛电极离子

水生成器,2000年又组装了1070台,均投入市场。经过近3年的使用,证明涂层钛电极用在离子水生成器中已趋成熟。

4 结 论

所研制的 RIT 涂层钛电极可在高槽电压下电解、间断操作及阴阳极反向电解三种特殊情况下正常运转,并能保证有足够的工作寿命。装有 RIT 涂层钛电极的离子水生成器可产出优质的碱性离子水和酸性离子水,且整机价格比进口的钛镀铂电极离子水生成器大幅度降低。

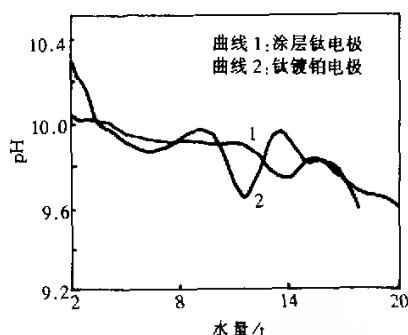


图4 钛镀铂电极与 RIT 涂层钛电极电解水的 pH
Fig. 4 pH of ionized water with Pt-plated titanium electrode and RIT-coated titanium electrode used

参考文献:

- [1] 田村英雄,岩仓千秋.不溶性氧化物电极についで(1)[J].ソーダと塩素,1979,30(6):1-17.
- [2] 张招贤,王新民.氯化物体系电积钴中活性涂层钛阳极的研制[J].广东有色金属学报,1992,2(2):108-112.
- [3] 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.

Study and application of a coated titanium electrode in ionized water generator

ZHANG Zhao-xian¹, ZHANG Jian-hua¹,

LIANG Yong-hong², LOU Xiao-jun², YI Zhi-yun²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Guangzhou C & E Environmental Technology Co., Ltd., Guangzhou 510610, China)

Abstract: A RIT-coated titanium electrode has been developed to successfully replace Pt-plated titanium electrode in ionized water generator. Under three special electrolysis conditions, i. e. high cell voltage operation, discontinuous operation and reversed cathode and anode operation, ionized water generator with the developed electrode can produce high quality alkaline or acidic ionized water, and its price is much lower than that of the ionized water generator with Pt-plated electrode.

Key words: ionized water generator; coating; titanium-based electrode; alkaline ionized water