

文章编号: 1003-7837(2002)02-0102-05

$\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极的研究和应用

张招贤, 唐仁衡, 张建华

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 在硫酸溶液中使用 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极电解时, 对涂层中的 Ir, Ta 摩尔比、底层类型进行了研究, 发现双底层 Ir 与 Ta 的摩尔比为 0.5 : 0.5 时, 涂层钛阳极的快速寿命最长, 达 889 h. 且涂层表面没有裂缝. 该电极已广泛用于高温、腐蚀性强的电解行业中.

关键词: 涂层; 钛基阳极; 氧化铱; 氧化钽

中图分类号: TQ151.1 **文献标识码:** A

电解硫酸盐溶液时, 阳极析出氧气, IrTa 涂层钛阳极被公认为是性能最优秀的析氧电极. 对此, 国内外研究的学者很多, 发表论文不少, 应用领域也很广泛^[1~11]. 本文对 IrTa 涂层涂制工艺进行研究, 并介绍其实用例子.

1 试验方法

将氯铱酸和五氯化钽正丁醇液, 按一定的摩尔比配制, 然后用毛刷将其涂敷在钛基电极上, 烘干后煅烧, 反复涂敷, 即制得 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极. 另一种是涂 IrTa 涂层前在钛基极表面涂上铂族元素氧化物底层.

快速寿命试验条件: 0.5 mol/L H_2SO_4 , 室温, 20 kA/m². 当槽电压上升至 6 V 时, 电极便失效.

用日本电子 JSM-T300 型扫描电镜观察电极表面涂层形貌, 用日本产 JCXA-733 型电子探针测定涂层组分.

2 结果和讨论

对涂有 IrTa 涂层, 及有各种底层的钛阳极进行快速寿命试验, 结果见表 1.

传统的 Beer 配方 RuTi 涂层, 快速寿命只有 5.3 h, 而表 1 中列出的 IrTa 涂层钛阳极快速寿命都比它长得多, 说明 IrTa 涂层是很好的析氧涂层, 电化学稳定性强. 电催化理论认为, 金属氧化物可分为导电性和非导电性两类, RuO_2 和 IrO_2 属于导电性组分, TiO_2 和 Ta_2O_5 属于

收稿日期: 2002-03-08

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

非导电性组分. 涂层中添加非导电性组分可使导电性氧化物趋于稳定^[12]. 将一种非导电性氧化物添加到铂族金属氧化物中, 可取得增加涂层稳定性的效果. Ta_2O_5 属半导体型, 易被 Cl^- 或氧空穴掺杂. 这就是 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层寿命长的原因.

表 1 铱钽涂层钛阳极快速寿命试验结果

Table 1 Test results of accelerated lifetime of IrTa coated Ti-anode

Ir 与 Ta 的摩尔比	快速寿命/h			
	无底层	单底层 1	单底层 2	双底层
$n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.65 : 0.35$	601	361	401	310
$n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.5 : 0.5$	565	363	824	889
$n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) : n(\text{Sn}) = 3 : 1 : 2$	581	408	689	359

2.1 Ir 和 Ta 的摩尔比

Ir 与 Ta 的摩尔比为 0.65 : 0.35 时电极性能最佳^[1,2]. 但从表 1 可以看到, 双底层、Ir 和 Ta 摩尔比 0.5 : 0.5 钛阳极的快速寿命最长, 为 889 h. 而双底层 Ir 与 Ta 摩尔比 0.65 : 0.35 的钛阳极, 其快速寿命为 310 h, 说明 Ir 和 Ta 摩尔比为 0.5 : 0.5 (后同) 的 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的析氧工作寿命最长.

图 1 和图 2 是 Ir 和 Ta 摩尔比分别为 0.65 : 0.35 及 0.5 : 0.5 时涂层的扫描电镜形貌图. 从图 1 可见, $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.65 : 0.35$ 时, 电极涂层表面呈现许多裂缝, 这样在电解过程中, 硫酸电解液就会穿过裂缝渗透到钛基体表面, 引起钛腐蚀, 造成电极失效. 由图 2 可见, $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.5 : 0.5$ 时, 电极涂层表面呈现许多蜂窝 (类似钛基体酸蚀刻后的扫描电镜图), 起伏程度增大, 使电极有效表面积增大, 有利于延长电极工作寿命, 而且涂层没有出现裂缝, 为“无裂缝涂层”, 不存在电解液腐蚀钛基体的通道, 因此寿命较长.

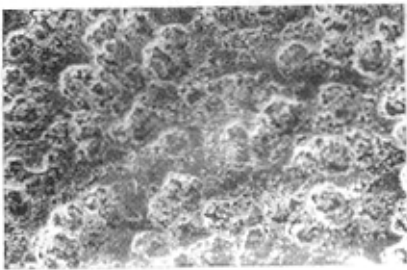
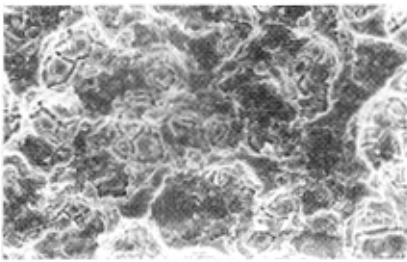


图 1 $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.65 : 0.35$ 涂层扫描电镜图, $\times 1000$

Fig. 1 SEM of the coating of the mole ratio of Ir to Ta 0.65 : 0.35

图 2 $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.5 : 0.5$ 涂层扫描电镜图, $\times 1000$

Fig. 2 SEM of the coating of the mole ratio of Ir to Ta 0.5 : 0.5

日本学者研究发现^[3], 用于电解硫酸溶液的析氧电极, IrO_2 涂层是铂族元素涂层中性能最优秀的. 但用钛作为基体时, 涂层与钛材接触部位会发生间隙腐蚀, 而造成涂层脱落. 如果涂层中添加适量 Ta_2O_5 , 可克服上述问题. 当 Ir 与 Ta 的摩尔比为 0.7 : 0.3 时, 在 40℃ 及除掉氧的 6 mol/L 硫酸中浸泡, 由于间隙腐蚀, 680 h 涂层便脱落. 而 Ir 与 Ta 的摩尔比为 0.5 : 0.5 时,

在同样条件下浸泡 1000 h 后, 再在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 1 A/cm^2 的条件下电解, 仍可以运转 700 h. 这也说明对 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极, Ir 与 Ta 的最佳摩尔比为 $0.5 : 0.5$.

对 Ir 与 Ta 的摩尔比为 $0.5 : 0.5$ 的涂层用电子探针进行组分分析, 在黑色区域, Ta 的质量分数为 31.55% , Ir 的质量分数为 41.4% ; 在白色区域, $w(\text{Ta})$ 为 28.83% , $w(\text{Ir})$ 为 37.66% . 说明电极涂层表面的各个部位的 Ti, Ta 含量基本一致.

Ir 和 Ta 的二次电子像如图 3、图 4 所示. 图 3、图 4 表明, Ir 和 Ta 在涂层中的分布是均匀的.



图 3 Ir 的二次电子像, $\times 2000$

Fig. 3 SEI of Ir, $\times 2000$

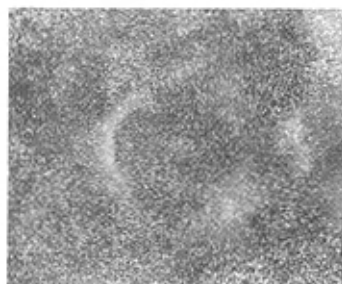


图 4 Ta 的二次电子像, $\times 2000$

Fig. 4 SEI of Ta, $\times 2000$

2.2 涂层底层

钛阳极涂敷涂层时, 往往在基体与表面涂层之间添加单层或双层铂族元素的氧化物, 旨在克服基体与表面涂层间的间隙电阻, 增加附着力, 延长电极工作寿命.

从表 1 数据来看, 对于 Ir 和 Ta 摩尔比为 $0.65 : 0.35$ 的涂层, 涂敷底层效果不好, 快速寿命均比无底层短. 对于涂敷单底层 1, 不管 Ir 和 Ta 是哪种配方, 其快速寿命均比无底层的短, 故此底层不宜采用. 对于 Ir, Ta 和 Sn 的摩尔比为 $3 : 1 : 2$ 的涂层, 涂敷单底层 2 后, 其运转寿命提高很多. 对 Ir 与 Ta 的摩尔比 $0.5 : 0.5$ 涂层, 再涂敷单底层 2 或双底层的钛阳极, 其快速寿命均显著提高, 从无底层的 565 h 提高到 824 h 和 889 h, 分别提高 45.8% , 57.3% .

2.3 煅烧温度

文献(1,2)煅烧温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 但文献(4)学者在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化温度, X 射线衍射图没有观察到 Ta_2O_5 的特征峰. 文献(5)煅烧温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 文献(6)甚至采用 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. 但钛的热氧化研究表明, 钛的处理温度不能超过 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (氧化临界值), 主要是防止钛基体表面被绝缘的氧化膜层所覆盖. 文献(3,7~9)采用 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. 钽盐完全氧化温度在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 寿命长的 IrTa 电极要在高温氧化条件下制得. 故本试验煅烧温度选用 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4 固态或液态 TaCl_5 的选用

五氯化钽(TaCl_5)为黄色玻璃状晶体或粉末, 溶于无水酒精, 化学性质不太稳定, 遇水或在空气中水解, 生成五氧化二钽水合物沉淀. 若将进口的五氯化钽溶于正丁醇时, 经常生成不溶解物, 以致影响涂层组分, 且不溶解物不能再使用. 若使用国产的五正丁氧基钽 $[\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5]$ 俗称五氯化钽正丁醇液, 可以避免上述问题发生.

3 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极的应用

$\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极可在电解介质和工作环境非常苛刻的条件下使用。

3.1 电视机玻壳钢模镀铬

深圳市某电视玻壳公司在制造电视机、电脑玻璃荧屏时,是在高温、弱碱性熔融玻璃料腐蚀的条件下冲玻壳的。玻壳钢模表面很容易受腐蚀,以致表面凹凸不平。为了制得表面光滑的玻璃荧屏,钢模表面需要镀上硬铬。从1998年起,该公司一直使用广州有色金属研究院研制的 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极,代替原用的铅电极镀铬。

3.2 镀 铑

近年来,人们对白金饰品的兴趣日增。镀白金饰品,实际上是镀铑。镀铑是采用硫酸铑镀液,酸性较大,腐蚀性较强, IrTa 涂层钛阳极已用在镀铑行业中。

3.3 硝酸银电解

将粗银经过电解精炼可得精银,电解液一般含银约 80 g/L, HNO_3 20 g/L。使用不溶性阳极电解法回收银,用 IrTa 涂层钛阳极作阳极,阴极沉积银,最终电解废液中约含 Ag 10 g/L, HNO_3 150 g/L。

3.4 电解有机合成

用电渗析法可以从四甲基氯化铵中直接电解制取高纯度的四甲基氢氧化铵。用 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极作阳极,其寿命比 RuSnTi 涂层阳极延长许多倍。

此外, IrTa 涂层钛阳极还可用于电浮选废水处理、钢板镀锌、铜箔生产、电冶金、铝箔电化成、阴极保护等行业中。

4 结 论

$\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极是优秀的析氧电极,当涂敷双底层、Ir 与 Ta 的摩尔比为 0.5 : 0.5 时,电极快速寿命可达 889 h,是很有应用前途的一种涂层钛阳极。

IrTa 涂层钛阳极应用前景广阔,特别适用于介质腐蚀性强、电解环境恶劣的电解行业中。

参考文献:

- [1] Krysa J, Kule L, *et al.* Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of $\text{IrO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26: 999—1005.
- [2] Krysa J, Maixner J, *et al.* Effect of coating thickness on the properties of $\text{IrO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ anodes[J]. J Appl Elec, 1998, 28: 369—372.
- [3] 高橋正雄. 工業電解用チタン基体白金族熱分解被覆電極の高性能化に関する電気化学的研究[J]. その3, ソーダと塩素, 1988, 39(10): 1—16.
- [4] 张萌萌, 林纪筠, 尹沧浪, *et al.* 用于强酸性溶液的含铱涂层阳极[J]. 应用化学, 1999, 16(2): 69—71.
- [5] Comninellis CH, Vercesi G. Characterization of DSA—type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating[J]. J Appl Elec, 1991, 21: 335—345.
- [6] Terezo A, Pereira E. Fractional factorial design applied to investigate properties of $\text{Ti/IrO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 4351—4358.
- [7] 高橋正雄. 工業電解用チタン基体白金族熱分解被覆電極の高性能化に関する電気化学的研究[J].

- その6,ソーダと塩素,1989,40(6):2-13.
- [8] 高橋正雄. 工業電解用チタン基体白金族熱分解被覆電極の高性能化に関する電気化学的研究[J]. その8,ソーダと塩素,1989,40(11):1-10.
- [9] Ryuichi O, Koich S, Shinji Y, *et al.* Morphological Deterioration of Iridium Oxide-Tantalum Oxide Anode by Oxygen Evolution[J]. 電気化学および工業物理化学,1997,65(12):987-991.
- [10] 高橋正雄. 工業電解用チタン基体白金族熱分解被覆電極の高性能化に関する電気化学的研究[J]. その2,ソーダと塩素,1988,39(9):1-20.
- [11] Mraz R, Krysa J. Long service life $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrode for electroflotation[J]. J Appl Elec, 1994,24:1262-1266.
- [12] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.

Study and application of a titanium anode coated with $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$

ZHANG Zhao-xian, TANG Ren-heng, ZHANG Jian-hua

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: When a titanium anode coated with $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ is used in H_2SO_4 electrolyte, the mole ratio of Ir to Ta and the bedding type are studied. The test results show that its accelerated lifetime is the longest (889 hours) when the bedding is double and the mole ratio of Ir to Ta is 0.5 to 0.5. The coat surface is without any chaps. The electrode have been used widely in high-temperature and corrosion electrolysis industry.

Key words: coats; titanium substrate anodes; iridium oxide; tantalum oxide