

文章编号: 1003-7837(2003)01-0037-04

# $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极 失效前后形貌的研究

张招贤, 伍超群

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

**摘 要:** 研制了一种性能优良的析氧电极  $\text{IrTa}$  涂层. 用扫描电镜、电子探针、X 射线衍射仪对涂层的形貌、电极失效前后涂层组分的变化进行测定, 发现  $\text{Ir}$  和  $\text{Ta}$  摩尔比为 0.5 : 0.5 时,  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层具有典型的特征形貌,  $\text{IrO}_2$  呈针状结晶,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  呈圆石形的无定形物. 电极失效后, 涂层中仍有一定量的  $\text{Ir}$  和  $\text{Ta}$ . 涂层的溶解是电极失效的原因.

**关键词:**  $\text{Ir}$ ;  $\text{Ta}$ ; 涂层; 涂层形貌; 钛基阳极; 失效分析

**中图分类号:** TG174.41

**文献标识码:** A

$\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层钛电极具有优良的电催化活性和电化学稳定性, 在电解介质腐蚀性强、工作环境恶劣的电解行业中获得广泛应用. 为了加深对此电极的了解, 本文对新研制  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层的形貌, 以及  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层电极失效前后涂层组分的变化进行了研究.

## 1 试 验

### 1.1 涂层电极制备

用热分解法涂敷涂层. 基体材料为钛片, 在草酸中煮沸蚀刻, 烘干后待用. 将氯铱酸、五氯化钽正丁醇液分别按  $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.5 : 0.5$  (1 号试样) 和  $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.65 : 0.35$  (2 号试样) 比例配成两种涂液. 将涂液涂敷在钛片上, 于红外灯下烘干, 然后在 350~500℃ 下煅烧制得两种  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层钛电极.

### 1.2 电极寿命试验

快速寿命试验条件: 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 室温, 2 A/cm<sup>2</sup>, 槽电压上升至 6 V 时, 电极被视为失效.

### 1.3 分析仪器

JSM-T300 型扫描电镜(日本); JCA-733 型电子探针(日本); D/MAX-RC X 射线衍射仪(日本理学公司), 衍射仪参数为 Cu 靶, 40 kV, 100 mA.

收稿日期: 2002-03-08

作者简介: 张招贤 (1942-), 男, 广东顺德人, 教授级高工.

## 2 结果和讨论

### 2.1 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的形貌

$\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层是晶体和非晶体氧化物的混合物<sup>[1]</sup>. 图1为1号试样的X射线衍射图. 从图1可以看出, 在整个测试范围内, 只看到 $\text{IrO}_2$ 的特征峰, 特征峰位置在 $2\theta = 27.78^\circ$ ,  $34.62^\circ$ ,  $40.1^\circ$ , 与其相对应的衍射峰强度为428, 420, 628 CPS; 没有观察到 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的特征峰, 说明钽氧化物以无定形态存在.

对IrTa涂层1号试样的形貌进行扫描电镜分析, 见图2和图3. 对于所有由两种氧化物紧密结合的涂层可以看到典型的圆石形态.  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层中, 部分 $\text{IrO}_2$ 呈针状, 见图2, 部分 $\text{IrO}_2$ 分散在圆石状物(非晶相)中, 见图3. 从图3可见, 涂层中没有出现裂缝, 为“无缝涂层”, 这正是我们研究所追求的目标.

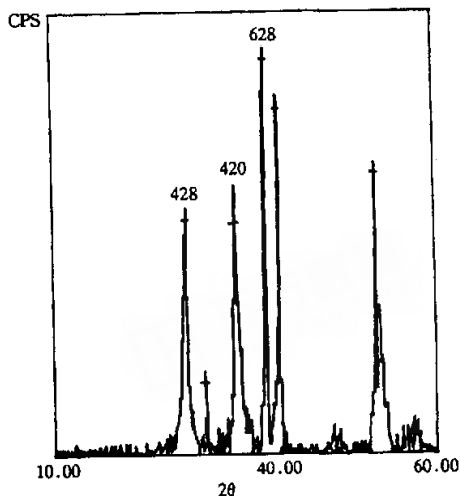


图1 IrTa涂层1号试样X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of IrTa coat (sp 1)

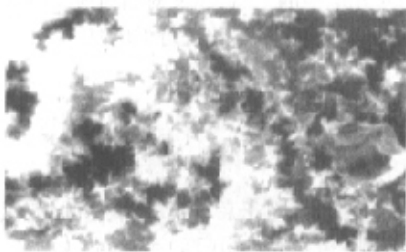


图2 IrTa涂层1号试样的扫描电镜图, 10k×

Fig. 2 SEM of IrTa coat (sp 1), 10k×

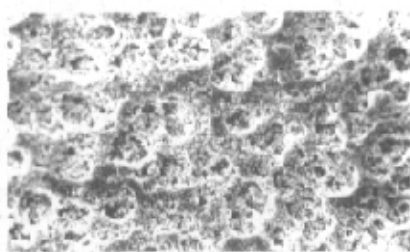


图3 IrTa涂层1号试样的扫描电镜图, 1000×

Fig. 3 SEM of IrTa coat (sp 1), 1000×

用热分解法制薄膜涂层时, 涂层常出现龟裂. 2号试样(按 $n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.65 : 0.35$ 涂敷IrTa涂层)涂层也出现了龟裂. 对IrTa涂层2号试样形貌进行扫描电镜分析, 如图4所示. 从图4可见, 涂层存在裂缝, 而且没有出现IrTa涂层常见的圆石形态. 将裂缝放大10k倍, 如图5, 可以看出, 大裂缝中还有纵横交错的小裂缝. 用电子探针测定裂缝组分,  $w(\text{Ir})$ 为48.91%,  $w(\text{Ta})$ 为15.57%.

### 2.2 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极的失效

IrTa涂层1号试样快速寿命运转试验889h后, 槽电压上升至6V, 电极被视为失效. 失效后的电极, 用扫描电镜对其形貌进行观察, 并用电子探针测定涂层组分. 电极失效后的涂层形貌如图6所示. 从图6可见,  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层原有的蜂窝形状、圆石形状均看不见, 只看到残余涂层呈断裂的片状.



图 4 IrTa 涂层 2 号试样的扫描电镜图,3500×  
Fig. 4 SEM of IrTa coat(sp 2), 3500×



图 5 IrTa 涂层 2 号试样的裂缝放大图,10k×  
Fig. 5 Magnifying diagram of crack of IrTa coat (sp 2), 10k×

表 1 IrTa 涂层 1 号试样组分的分析结果  
Table 1 Analysis results of IrTa coat(sp 1)

组分	失效前涂层 w/%		失效后涂层 w/%	
	暗区	亮区	暗区	亮区
Ir	41.40	37.66	19.53	24.43
Ta	31.55	28.83	15.39	11.46

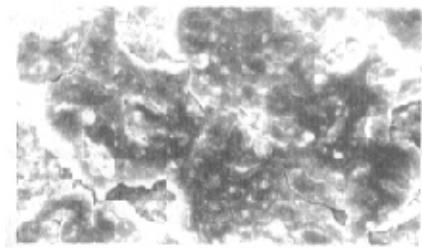


图 6 IrTa 涂层 1 号试样失效后的扫描电镜图, 1000×  
Fig. 6 SEM of IrTa coat(sp 1) after electrode failure, 1000×

用电子探针对 1 号试样电极失效前后的涂层的亮区、暗区组分进行分析,结果列于表 1. 从表 1 看到,电极失效后,无论是涂层暗区,还是亮区,Ir 和 Ta 组分明显降低,这说明随着电极极化,涂层缓慢溶解,Ir 和 Ta 组分逐渐消耗. 钛电极尽管失效,但涂层中仍有一定量的 Ir,Ta.

3 结 论

用扫描电镜对研制的  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层形貌进行测试,发现 Ir 和 Ta 的摩尔比为 0.5 : 0.5 的涂层具有典型的特征形貌, $\text{IrO}_2$  呈针状结晶, $\text{Ta}_2\text{O}_5$  呈圆石形的无定形物.

X 射线衍射仪测定发现,IrTa 涂层中, $\text{IrO}_2$  为氧化物晶体, $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为非晶相.

$n(\text{Ir}) : n(\text{Ta}) = 0.5 : 0.5$  的涂层可作钛基阳极涂层. 硫酸溶液电解时,IrTa 涂层电极失效后,涂层中仍有一定量的 Ir 和 Ta.

参考文献:

[1] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 138.

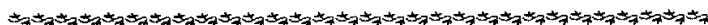
## Study on morphology before and after failure of the titanium anode coated $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$

ZHANG Zhao-xian, WU Chao-qun

(Research Department of Chemical Engineering and nonferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** A IrTa coated titanium electrode with a good property of oxygen evolution is developed. The morphology of the coating and the coated composition variation before and after electrode failure are determined by SEM, electro-probe and X-ray diffractometer. When the mole ratio of Ir to Ta is 0.5 : 0.5, the  $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  coating has a typical characteristic morphology in which  $\text{IrO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  are needle-like crystal and round-stone amorphism, respectively. A certain amount of Ir and Ta still exist in the coating after electrode failure which resulted from the dissolution of oxide-titanium coating.

**Key words:** iridium; tantalum; coat; coated morphology; Ti substrate anode; failure analysis



## 人造冰晶石

广州有色金属研究院生产的人造冰晶石是采用新工艺合成,再经离心过滤干燥而成.主要用作炼铝助熔剂、农作物杀虫剂、搪瓷釉药的熔融剂及乳浊剂,还可以用于乳白玻璃的制造,以及铝合金、铁合金和沸腾钢的生产.

人造冰晶石是氟化钠和氟化铝的复盐.本品为均匀细腻的白色粉末,密度  $2.9 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ ,熔点约  $1000^\circ\text{C}$ ,微溶于水.其水溶液呈酸性,遇硫酸即分解出 HF 气体.