

2002-05-28

Electrochemical Properties of Mixed Metal Oxide Coated Titanium Anodes in Seawater

Ting-yong WANG

Li-kun XU

Guang-zhang CHEN

Recommended Citation

Ting-yong WANG, Li-kun XU, Guang-zhang CHEN. Electrochemical Properties of Mixed Metal Oxide Coated Titanium Anodes in Seawater[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(2): 172-176.

DOI: 10.61558/2993-074X.1454

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)02-0172-05

混合金属氧化物阳极在海水中的电化学性能

王廷勇*,许立坤,陈光章

(中国船舶重工集团公司七二五研究所青岛分部 山东 青岛 266071)

摘要: 采用热分解方法制备钛基混合金属氧化物阳极,用扫描电镜对阳极涂层显微形貌进行了分析,并通过实海模拟试验考察了混合金属氧化物阳极在海水阴极保护系统中的使用性能. SEM分析结果表明,混合金属氧化物阳极涂层呈多孔多裂纹的显微结构,与其它阳极材料相比,此种阳极具有更大的活性表面积. 电化学试验结果表明,混合金属氧化物阳极在海水中具有良好的电化学稳定性和电化学活性;此外,混合金属氧化物阳极在海水中的消耗率很低,属于不溶性的阳极材料,作为外加电流阴极保护的辅助阳极具有广泛的应用前景.

关键词: 电化学稳定性;电化学活性;消耗率

中图分类号: TG174

文献标识码: A

混合金属氧化物阳极是一种尺寸稳定型阳极(DSA阳极),DSA阳极自其发明以来,即在工业上,特别是在氯碱工业中得到了最为广泛的应用,随着人们对DSA阳极研究的深入,其应用也推广到电镀、电解冶金、电池、电渗析、阴极保护等行业^[1-4]. 混合金属氧化物阳极具有消耗率低、电化学活性高等优点,此外,由于采用钛作为基体,而且重量轻,因而易于加工成各种所需的结构,并为施工和安装带来了方便,目前混合金属氧化物阳极已成为最理想的辅助阳极材料,国内外在外加电流阴极保护系统中正逐步采用这种阳极^[5-7].

本课题研制出以铱为主要活性组元的混合金属氧化物阳极,研究表明该阳极在海水中具有优异的电化学活性和稳定性,适宜于作为外加电流阴极保护的辅助阳极材料.

1 实验

1.1 电极制备

阳极基体选用工业用纯钛 TA2,对基体进行除油处理及草酸刻蚀. 通过热分解方法制备混合金属氧化物阳极,将 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 TaCl_5 、 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 以一定的比例溶于正丁醇与浓盐酸混合溶液中,将涂液涂在处理过的钛基体上,连续依次涂刷多层,每涂覆一层,就将试样放入烘箱中烘干,然后置于热处理炉,450℃下进行氧化处理,最终获得混合金属氧化物阳极.

1.2 电化学性能测试

通过动电位极化曲线比较了铅银合金、铅银微铂、铂铱阳极以及混合金属氧化物阳极在海水中的电化学反应,采用三电极体系,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极. 室温下

收稿日期:2001-10-09

* 通讯联系人, Tel:0532-5843208

测试,设备为 PAR 273 恒电位仪,扫描速度为 0.5 mVs^{-1} 。

测定混合金属氧化物阳极在海水中的消耗率,阳极电流密度为 2000 A/m^2 ,钛板作为阴极,称重使用万分之一分析天平。

1.3 实海模拟试验

实海模拟试验在青岛海军某厂浮码头上进行。以钢质浮码头作阴极,模拟船体,该浮码头长 70 m ,水下面积约为 425 m^2 。按照实船安装的结构,将大排流量钛基混合金属氧化物阳极组件绝缘水密地安装在钢板(模拟船体表面)上,并在阳极周围钢板表面涂刷改进的环氧阳极屏涂料。

阳极尺寸为 $1000 \text{ mm} \times 133 \text{ mm}$,设计排流量为 100 A ,以恒流源作为阴极保护电源设备,其额定输出为 $150 \text{ A}/48 \text{ V}$,用便携式铜/硫酸铜作为参比电极,测试仪表为高阻抗数字电压表。试验结束后,检查阳极体和阳极屏涂层的状况。

1.4 阳极涂层显微形貌分析

通过扫描电镜观察阳极涂层的显微形貌,设备为 S250 MK 扫描电镜。

2 结果与讨论

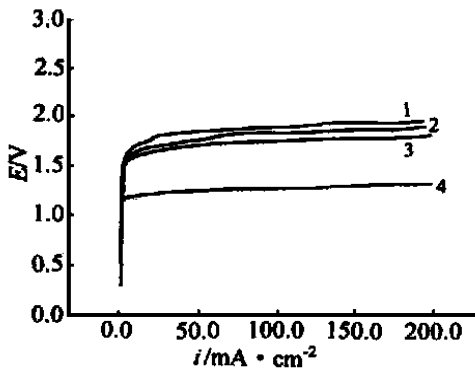


图 1 不同阳极材料在海水中的极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of different anodes in seawater 1. Pt/Nb; 2. Pb-Ag alloy; 3. Pb-Ag-Pt bi-electrode; 4. Mixed metal oxide anode

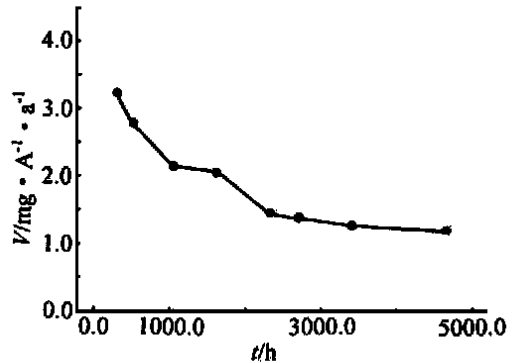


图 2 混合金属氧化物阳极在海水中的消耗率

Fig. 2 Consumption rate of the mixed metal oxide anode as a function of time in seawater at $i = 2000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

2.1 不同阳极材料在海水中的动电位极化曲线

图 1 示出了铅银合金、铅银微铂、铂铌阳极以及混合金属氧化物阳极在海水中的动电位极化曲线,可以看出,混合金属氧化物阳极具有最好的电化学催化活性,其极化电位最低,即在同样的极化电位下,氧化物阳极可以给出更大的电流,此表明混合金属氧化物阳极是一种高活性的阳极材料。这是因为混合金属氧化物阳极表面活性层的微观结构是多孔多裂纹的,其电化

学活性表面积很大,在相同的条件下具有更大的排流量.

2.2 混合金属氧化物阳极在海水中的消耗速率

消耗率是外加电流阴极保护用阳极的重要性能指标,图 2 示出研制的混合金属氧化物阳极在海水中的电解消耗情况.由图可见,电解初期阳极的消耗率比较高,随着电解过程的进行,阳极的溶解逐渐趋于稳定,其消耗率也逐渐趋于一个稳定值,测得混合金属氧化物阳极稳定的消耗率为 $1.2 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$. 低于铂电极在海水中消耗率 ($6 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$)^[8],显然这是一种不溶性长寿命阳极材料,作为外加电流阴极保护用的辅助阳极具有广泛的应用前景.

2.3 实海模拟试验

图 3 为混合金属氧化物阳极输出电流 (I) 与工作电位 (E) 的关系曲线.由图可见阳极输出电流随电位升高而增大,二者之间基本上呈正比关系.经过 50 d 的恒电流试验后,阳极输出特性没有大的变化,与试验初期相比, $E-I$ 曲线斜率变小,表明阳极反应阻力降低,阳极的电化学活性提高.从图中还可以看出,在试验的初期,当输出电流达 100 A 时,阳极工作电位为 4.8 V ,即使当阳极排流量达到 120 A 时,阳极工作电位也仅为 5.5 V ,远小于钛基体在海水中的击穿电位,因此新研制的金属氧化物阳极适宜做大排流量的阳极材料,可应用于大型舰船及海上钢结构物的外加电流阴极保护系统,从而可以减小系统中辅助阳极的数量.

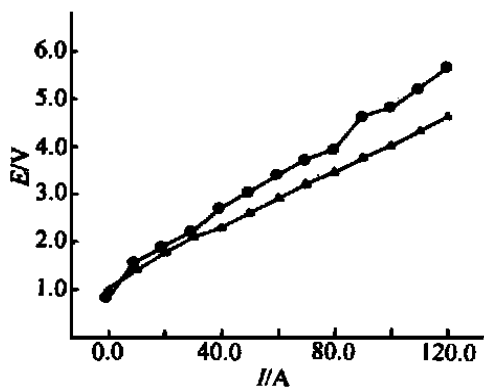


图 3 海水中阳极输出电流与电位关系曲线

Fig. 3 Current-potential curves of an anode in seawater

1. $I-E$ curve at beginning stage;
2. $I-E$ curve after electrolysis of 50 d

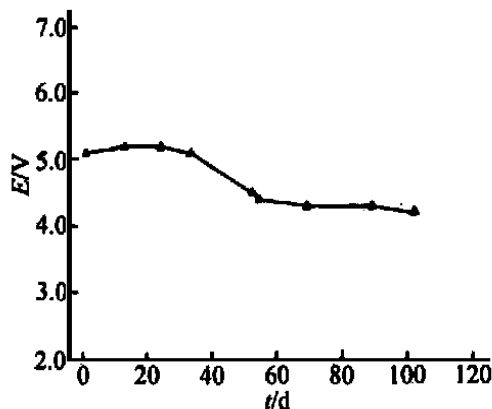


图 4 海水中阳极电位随时间变化曲线

Fig. 4 Potential of an anode as a function of time in seawater

调节阳极的输出电流为 100 A ,进行恒电流试验.图 4 为阳极工作电位随时间变化曲线,从图中可以看出,在 102 天的恒电流试验期间,阳极的工作电位变化不大,表明混合金属氧化物阳极具有比较稳定的电化学性能.而且随试验时间的延长,阳极电位稍有降低,说明阳极电化学活性有所增强.这是因为在电解一定时间后,伴随着阳极涂层的微量溶解,将会有更多的活性点参与电极反应,从而使阳极电催化性能增强,电极反应极化电阻减小,这与 $E-I$ 关系测试结果分析一致.

试验结束后检查大排流量阳极组件,阳极体工作表面为均匀的黑褐色,与试验前没有差别.将钢板表面的海生物清除后,发现阳极屏表面光滑、平整、完好,没有起泡、剥离等现象发生,表明新型阳极屏涂层在大电流的条件下同样具有良好的耐阴极剥离性能.

2.4 混合金属氧化物阳极涂层的显微形貌分析

图 5 为混合金属氧化物阳极活性层的扫描电镜显微形貌,可以看出新鲜阳极涂层表面呈典型的裂纹泥结构,且裂纹数量较多(图 5(a)),因此混合金属氧化物阳极具有很大的活性表面积.而失效后的阳极涂层则其表面粗糙度增加,裂纹尺寸变大,数量增多,并发生明显的脱落和剥离现象,说明在其前的电解过程中该涂层沿微裂纹边缘优先发生溶蚀,同时电解过程中所产生的大量气体对涂层起到强烈冲刷作用,结果使阳极造成一定程度的机械磨损.

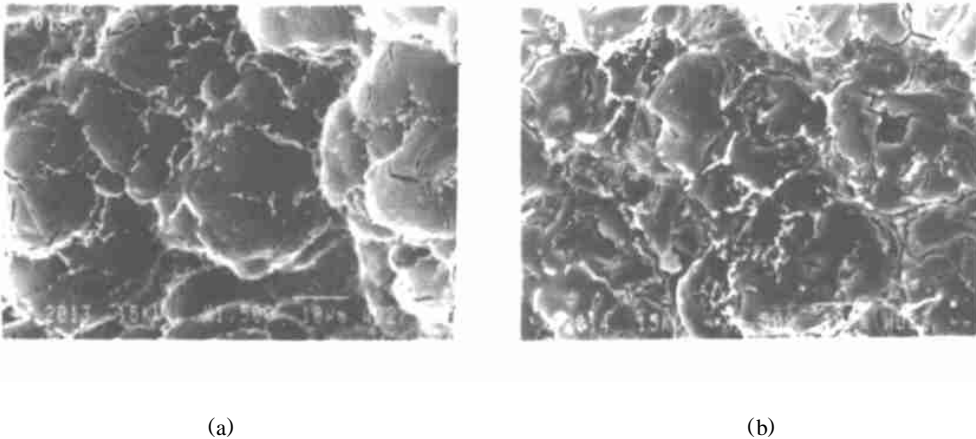


图 5 混合金属氧化物阳极涂层的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of the mixed metal oxide anodes. (a) before use (b) after use

3 结 论

1) SEM 分析结果表明混合金属氧化物阳极涂层为多孔多裂纹的显微结构,裂纹数量较多,因此混合金属氧化物阳极具有很大的活性表面积.而失效的阳极在其前的电解过程中该涂层沿微裂纹边缘优先发生溶蚀,同时电解过程中产生的大量气体对涂层起到冲刷作用,这对阳极造成一定程度的机械磨损.

2) 与其它阳极材料相比,混合金属氧化物阳极在海水介质中具有很高的电化学活性和稳定性,其消耗率很低,属于不溶性的阳极材料,作为外加电流阴极保护的辅助阳极具有广泛的应用前景.

3) 实海码头模拟试验结果表明新研制的金属氧化物阳极适宜做大排流量的阳极材料,可用于大型舰船及海上钢结构物的外加电流阴极保护系统,以减少系统安装辅助阳极的数量.

Electrochemical Properties of Mixed Metal Oxide Coated Titanium Anodes in Seawater

WANG Ting-yong^{*}, XU Li-kun, CHEN Guang-zhang

(*Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China*)

Abstract: Mixed metal oxide coated titanium anodes prepared by thermal decomposition were characterized by scanning electron microscopy and electrochemical measurement, while the consumption rate of an anode was also measured in seawater. In order to examine the practical performances of mixed metal oxide-coated anodes, a simulating test on floating dock in seawater has also been carried out. The SEM results indicate that oxide layers exhibited a cracked-mud morphology which endows the anode with good electrocatalytic activity. The electrochemical measurements showed that mixed metal oxide-coated anodes exhibit excellent electrochemical activity and electrochemical stability in seawater. Owing to good corrosion resistance and low consumption rate in seawater, the mixed metal oxide coated anodes belong to insoluble material, which are outstanding candidates for use as anode in impressed current cathodic protection systems.

Key words: Electrochemical activity, Electrochemical stability, Consumption rate

References:

- [1] Beer H B. Electrochemical properties of mixed metal oxide coated titanium anodes in seawater[P]. US Patent 3632498, 1972 and 3711385, 1973.
- [2] Pilla A S. Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells[J]. *J Appl Electrochem*, 1997, 27:1 283.
- [3] Yang Jianhong, Wu Lianghui, Liu Yexiang. Study of mixed oxide coated anode in acidic solution[J] *Nonferrous Metals (in Chinese)*, 1991, 43(1):59.
- [4] Lin Shih-min, Wen Ten-chin. Oxygen evolution on Ir-Ru-Sn ternary oxide-coated electrode in H₂SO₄ solution [J]. *J. Electrochem. Soc*, 1993, 140(8):2265
- [5] Reding J T. Performance of mixed metal oxide activated titanium anodes in deep ground beds[C]. *Corrosion/87*, NACE, San Francisco, California, 1987: Paper No. 9.
- [6] Ashok Kumar. New developments in the ceramic anode for cathodic protection[C]. *Corrosion/86*, NACE, Houston, Texas, 1986: Paper No. 288.
- [7] Ji Mingtang. Performance of Ru-Ti-Ir-Mn oxide coated titanium anode for cathodic protection in seawater[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1986, 6(3):212.
- [8] Dong Kexian, Wang Chaochen. Investigation of platinized titanium anode[J]. In: *Corrosion Science Branch of National Science and Technology Committee, Proc. Corrosion and Protection Congress in 1979*[C], Peiking, China: Science Publishing House, 1982:229.