

2005-05-28

Investigation on Ru-Ti-Ir-Sn Oxide Anode Coatings for Electrolyzing Seawater

WANG Ke

Recommended Citation

WANG Ke. Investigation on Ru-Ti-Ir-Sn Oxide Anode Coatings for Electrolyzing Seawater[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(2): 176-181.

DOI: 10.61558/2993-074X.1636

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss2/12>

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.

海水电解 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层研究

王科^{*1}, 韩严², 王雷远³, 张晓玲¹, 孙玉璞¹

(1. 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061; 2. 洛阳船舶材料研究所青岛分部, 山东 青岛 266071;
3. 日照鸿本机械制造有限公司, 山东 日照 276826)

摘要: 应用热分解法制备不同组分的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层, 并由 SEM、EDX、强化电解寿命、电流效率、抗 Mn^{2+} 污染、极化曲线和循环伏安等实验方法研究该 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的物理性能和电化学性能。结果表明, 优化配方的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层对电解海水具有较好的综合性能。

关键词: 氧化物阳极涂层; 电流效率; 抗污染; 优化涂层

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

舰船、海滨电厂、码头和海上油气田等设施与海水直接接触, 受海生物的污损腐蚀, 而影响其高效安全运行。国内外十分重视防污和防腐技术的研究, 目前得到普遍推广的有铜铝阳极电解防污防腐、铜氨综合防污、防污涂料和电解海水防污等 4 种防污技术。而其中以电解海水防污技术最为有效, 它是利用电解海水产生的氯气、次氯酸根离子等来毒杀海生物的防污技术。

20 世纪 60 年代 Beer 发明的金属氧化物涂层阳极是工业用阳极的一大突破^[1], 但由于其活性组元 RuO_2 容易丧失以致使用寿命有限^[2], 加上海水中的 Mn^{2+} 易沉积到阳极涂层的表面, 而使涂层失去活性^[3]。如将具有高氧和低氯超电位、在高电流密度下耐 O、S、Br 腐蚀能力强、且能与 Ru、Ti 形成固溶体的铂族贵金属 (Ir、Pt、Pd、Rh 等) 与化学价态 +4 的过渡族金属 (Sn、Sb、Co、Mn、Ni 等) 复合制成多元金属氧化物阳极涂层, 则可充分发挥不同氧化物的电化学性能, 制得性能优异的金属氧化物阳极涂层。本文应用热分解法制备了不同组分的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层, 并对其物理性能和电化学性能进行分析, 为研制适用于海水条件下的金

属阳极涂层提供参考。

1 试验

1.1 样品的配方设计

由均匀设计软件拟定 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的配方。然后依次作分析试验, 得到涂层的优化配方。试验设计方案如表 1 所示。

1.2 样品的制备

用工业纯钛 (Ti) 作阳极涂层基体, 尺寸 140 mm × 110 mm × 1 mm。基体加工后, 经除油处理, 再用草酸刻蚀, 洗净晾干后, 将配好的涂层溶液均匀地涂刷在基体上, 于 120 °C 下烘 8 min, 然后 475 °C 氧化烧结 12 min 控制每次上载量约 1 g/m², 当总载量达到 15 g/m² 左右时结束, 最后一遍涂刷于 475 °C 下氧化烧结 1 h。

1.3 涂层形貌与成分测试

使用 XL30 ESEM-TMP 扫描电子显微镜 (荷兰 Philips 公司) 观察涂层表面形貌, 由能谱仪分析样品组分, 计算各成分的相对含量, 工作电压为 20 kV。

表 1 Ru-Ti-Ir-Sn氧化物阳极涂层配方设计及电化学试验结果

Tab 1 Formula design and experimental results of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings

Coating	Composition of coating				Accelerated life Current efficiency	
	Ru/mol%	Ti/mol%	Ir/mol%	Sn/mol%	/h	/%
Na 1	30.7	21.2	18.9	29.2	64.0	92.6
Na 2	17.6	59.8	16.7	5.9	33.0	83.3
Na 3	41.6	6.6	14.6	37.2	27.5	88.7
Na 4	38.4	38.4	12.6	10.6	34.0	89.5
Na 5	58.1	17.1	8.9	15.9	17.0	90.5
Na 6	3.3	69.4	5.5	21.9	20.0	90.8
Na 7	22.0	47.1	2.3	28.6	10.0	92.4
Na 8	92.6	4.4	0.7	2.3	3.0	90.8
Na 9	19.3	65.7	6.5	8.5	37.0	91.2
Optimized	2.6	53.9	14.7	28.8	55.5	88.7

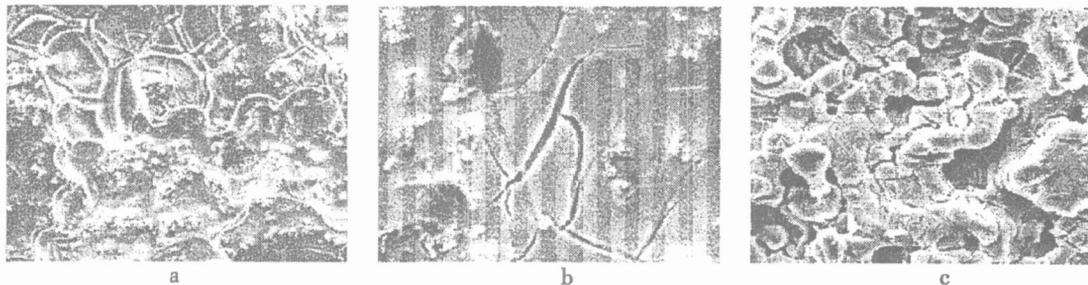


图 1 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn氧化物阳极涂层的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different compositions as Tab 1

a) Na 1, b) Na 8, c) optimized coating

1.4 电化学性能测试

1) 强化电解寿命

以面积 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的氧化物涂层作阳极, 钛板为阴极, 极间距 20 mm . 电解液为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 试验温度在 30°C 左右, 施加电流密度为 $20\text{ 000 A} \cdot \text{m}^{-2}$. 电解初期, 槽压约为 5.0 V , 当槽压上升到 10.0 V 时即认为阳极涂层失效, 计算电解反应的时间, 即为阳极涂层强化电解寿命值.

2) 电流效率及抗 Mn^{2+} 离子污染

将 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层放在天然海水中活化 24 h 后, 测定其析氯电流效率. 之后将阳极涂层放在含 $0.02\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn^{2+} 的天然海水中继续电解, 每 24 h 测定一次电流效率.

3) 极化曲线和循环伏安测试

电解槽采用三电极体系, 以铂片作辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层为研究电极. 室温下测定阳极涂层于 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线及循环伏安曲线, 设备为 M-6 电化学工作站 (德国). 极化曲线扫描电位区间为 $-0.03 \sim 2\text{ V}$, 扫描速率为 $0.5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 循环伏安曲线扫描电位范围为 $0.2 \sim 1.2\text{ V}$, 扫速 $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与成分分析

图 1 为不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的 SEM 照片. 显然, 随着涂层中活性组元和惰性组元含量配比的不同, 涂层形貌出现很大差异. 如图, Na 1 阳极涂层 (图 1a) 和 Na 8 阳极涂层 (图 1b)

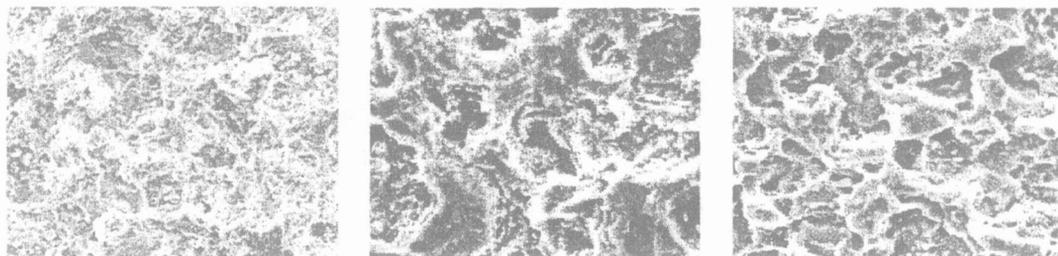


图 2 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn氧化物阳极涂层经强化电解失效后的 SEM 照片

Fig 2 SEM micrographs of the deactivated Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different compositions after accelerated life test a) No 1, b) No 8, c) optimized coating

表 2 优化 Ru-Ti-Ir-Sn阳极涂层 EDX分析

Tab 2 EDX analysis of the optimized Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different compositions (as Tab 1) after accelerated life test(%)

Element	Ru	Ti	Ir	Sn	O	Cl
Fresh coating	3.16	26.12	35.20	3.49	30.45	1.57
Deactivated coating	1.58	50.82	12.31	0.43	34.12	0.75

表面均呈龟裂纹状,裂纹较为宽大,表面凹凸不平并混有雪花状的固体晶粒。况且,当活性组元 Ir 的含量较高时,其表面的固体晶粒较多,这有利于提高阳极涂层的电催化活性^[4]。

与 No. 1 和 No. 8 阳极涂层相比,优化涂层(图 1c)表面更不规整,而且其中存在若干个层次。由于海水中的 Mn^{2+} 易沉积在阳极涂层的裂纹处,但对这种层次状形貌的涂层,因其表面积较大,而且裂纹较细,不利于 Mn^{2+} 大面积表面覆盖的,因而有利于阳极涂层抗 Mn^{2+} 离子污染性能的提高,这在相关的测试中已得到证实。然而,此种稀疏的表面形貌也为电解液渗透提供了方便,致使电极表面析出的氧很容易达到基体而形成 TiO_2 钝化膜,造成电阻增大,活性阳极涂层失效。

图 2 为不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层经强化电解失效后的 SEM 照片。如图可见,所有的涂层表面腐蚀严重,均呈溃疡状,并有被气体冲刷过的明显迹象,涂层基本被破坏。EDX 分析(表 2)表明,强化电解失效后,惰性元素 Ti 的含量明显升高,而活性元素 Ru、Ir 的含量降低。由此可知,该阳极涂层的失效是 Ru、Ir 活性元素的丧失。Ru 含量减少的原因主要有以下两方面:1) 涂层中的活性物质 Ru 是以 RuO_2 的状态存在,在电极的氧化过程中,

有可能与介质中的 H_2O 反应,转化为高价可溶性的 H_2RuO_5 、 RuO_4 及气态的 RuO_4 , 它们溶解在溶液中,导致涂层中 Ru 的含量减少;2) 由于电解时因气泡冲刷使涂层上的松散部分脱落,造成涂层中 Ru 含量减少。而 Ir 含量的减少则是由强化电解过程中活性物质的溶解造成的。

2.2 强化电解寿命试验

表 1 列出不同组分阳极涂层的强化电解寿命。如表所见, No. 1 阳极涂层的强化电解寿命最长,约为 64 h,这与该涂层活性组元 Ir 含量最高有关。金属氧化物涂层的稳定性主要依赖于导电氧化物的阳极稳定性,而 Ir 的电化学稳定性较好,因此 Ir 含量的升高有利于涂层强化电解寿命的提高。No. 8 阳极涂层的强化电解寿命最短,这是因为该涂层成分几乎全是 Ru,而在强化电解过程中, Ru 元素比较容易丧失所致。与 No. 1 阳极涂层相比,优化涂层的强化电解寿命较短,这与该涂层活性组元 Ir 含量相对较低而惰性组元 Ti 含量相对较高有关。但较之其它涂层,优化涂层强化电解寿命明显提高。该配方有效地节约了贵金属 Ir 的用量,有望降低成本并在实际中得到应用。

2.3 电流效率及抗 Mn^{2+} 离子污染

试验表明, No. 1 阳极涂层的电流效率最高,达

到 92.6% (见表 1),这同样与该涂层活性元素 Ir 的含量最高有关。Ir 不仅具有优异的电化学稳定性,而且具有良好的电催化活性。优化涂层电流效率为 88.70%,这可能与它需要较长活化时间和 Ti 的含量较高有关。

比较 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层与 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层可知,后者具有较高的电流效率。这是因为前者加入 Ti 后,涂层的导电性能减弱,又因涂层中的活性元素减少,导致涂层的电化学活性降低,电流效率从而下降。如与 Ru-Ti 氧化物阳极涂层相比,则 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层具有较高的电流效率。这是因为该涂层中加入了活性元素 Ir 后,增加了涂层的电化学活性。而且 Sn 元素的添加又能够促使阳极涂层表面形成更多的固体晶粒,增大涂层的活性表面积。

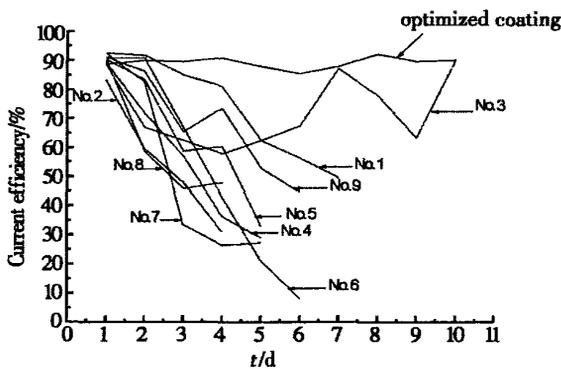


图 3 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层抗 Mn^{2+} 离子污染试验曲线

Fig 3 Anti- Mn^{2+} contamination curves of the Ru-Ti-Ir-Sn anode coatings with different compositions

图 3 示出不同配方涂层在含 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 离子海水中电解时,电流效率随时间变化的试验结果。可以看出,除优化涂层外,其余涂层在含 Mn^{2+} 离子的海水中电解时,电流效率迅速衰减,这与该涂层的表面形貌有关。前面已提到, Mn^{2+} 容易沉积在阳极涂层裂纹处,而一般的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层正可为 Mn^{2+} 提供大量富集的处所。据表 1,对 No. 3 阳极涂层,其电流效率出现上下波动,这可能与涂层的配方有关,该涂层 Sn 的含量最高,而二月桂酸二丁基锡 ($C_{32}H_{64}O_4Sn$) 沉积速率低,在热分解氧化沉积过程中损失很多,造成涂层组成和涂液组成不一致,使得其抗 Mn^{2+} 离子污染性能有所改变。虽然,优化涂层的初始电流效率较低,但在含 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 离子海水中电解

时,其电流效率有所回升,最高到达 92.1%,这说明优化涂层需要较长的活化时间。优化涂层具有非常优异的抗 Mn^{2+} 离子污染性能,在含 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 离子海水中电解 10 d 后,其电流效率仍在 85% 以上,显然,这与该优化涂层层次状的表面形貌有关。

以上表明,涂层的耐污染能力与涂层的表面形貌有关,因此可通过改变阳极涂层配方和烧结工艺,提高涂层在海水中电流效率持久性。

2.4 极化曲线和循环伏安曲线试验

图 4 为不同阳极涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。根据 Tafel 公式: $\eta = a + b \log i$ 其中截距 a 与材质有关,而斜率 b (即极化率) 越小,则涂层具有良好析氯活性和反应稳定性^[5]。即如表 3 所见,在强化电解失效前,各 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的极化率彼此间没有太大的差别,但优化涂层的极化率最小, No. 8 阳极涂层的极化率略为偏高,这主要是由于 Ru 含量过高造成的不稳定性所致。强化电解失效后,极化率都有所上升,而 No. 1 与 No. 8 阳极涂层尤为明显,说明该电极已失去稳定性,这与强化电解失效后, Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物涂层剥落,暴露出 Ti 基体,形成 TiO_2 钝化膜有关。

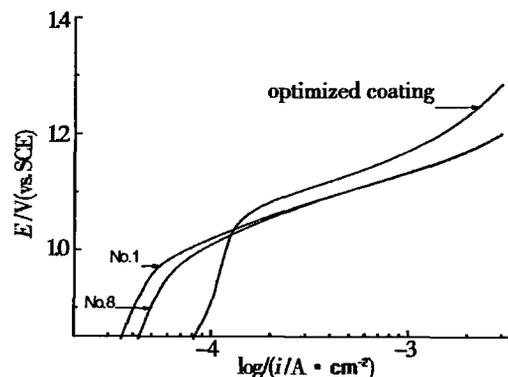


图 4 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig 4 Potentiodynamic polarization curves of the Ru-Ti-Ir-Sn anode coatings with different compositions in 3.5% NaCl solution

金属氧化物阳极涂层的显微形貌为多孔多裂纹结构,其真实活性表面积远远大于几何表面。由于循环伏安电量 Q 正比于表面活性点的数量,因此可以利用循环伏安电量 Q 表征阳极涂层的活性表面积^[6]。图 5 给出了不同阳极涂层在 3.5% NaCl

表 3 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn阳极涂层的极化率和伏安电量

Tab 3 Tafel slopes and voltammetric charges of the Ru-Ti-Ir-Sn anode coatings with different compositions

	No. 1		No. 8		Optimized coating	
	Fresh	Deactivated	Fresh	Deactivated	Fresh	Deactivated
Tafel slope b	114.5	231.4	124.7	389.2	114.0	131.5
Voltammetric charge $Q / \text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	78.1	8.7	61.3	3.1	90.6	30.8

溶液中的循环伏安曲线,强化电解失效前后的伏安电量 Q 见表 3。如表, No. 1 阳极涂层比 No. 8 阳极涂层的伏安电量 Q 大,这与前者的电流效率比后者实验结果的高相一致,主要原因是 No. 1 阳极涂层活性元素 Ir 的含量较高。优化涂层的伏安电量 Q 最高,而其初始电流效率却较低,这与优化涂层在海水中需要较长的活化时间有关,这在抗 Mn^{2+} 离子污染性能试验中也得到了体现。强化电解失效前后伏安电量 Q 都显著减小,同样以 No. 1 与 No. 8 阳极涂层尤为明显,说明阳极涂层活性表面积明显降低,活性点数目明显减少,涂层已失去活性。

值得注意的是,优化涂层在强化电解失效前后极化率并没有太大的变化,而且伏安电量也没有像 No. 1 与 No. 8 阳极涂层变化那样明显,可见其稳定性较好。

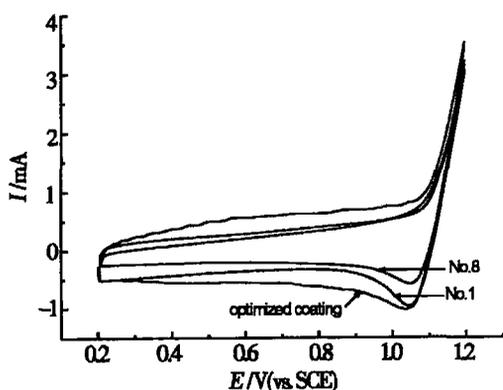


图 5 不同组分 Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层在 3.5% NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of the Ru-Ti-Ir-Sn anode coatings with different compositions in 3.5% NaCl solution

3 结 论

1) Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层强化电解失效机理是活性元素 Ru 和 Ir 的丧失。

2) 优化涂层的次层状形貌有利于提高其抗 Mn^{2+} 离子污染性能。

3) 通过改变阳极涂层配方和烧结工艺,可以提高阳极涂层在海水中的电流效率持久性。

4) 优化本文的涂层配方为 Ru Ti Ir Sn = 2.6 53.9 14.7 28.8, 试验结果表明,优化涂层具有较好的电解海水所需要的综合性能。

参考文献 (References):

- [1] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2 377 ~ 2 385.
- [2] Xu L. K., Scantlebury J. D. A study on the deactivation of an IrO_2 - Ta_2O_5 coated titanium anode [J]. *Corrosion Science*, 2003 (45): 2 730.
- [3] Nijjer S., Thonstad J., Haarberg G. M. Cyclic and linear voltammetry on Ti/ IrO_2 - Ta_2O_5 - MnO_x electrodes in sulfuric acid containing Mn^{2+} ions [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 3 503 ~ 3 508.
- [4] Minoru Ito, Yasushi Murakami, Hayato Kaji, et al. Surface characterization of RuO_2 - SnO_2 coated titanium electrodes [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1996, 143 (1): 32 ~ 36.
- [5] Zhang Meng-meng (张萌萌), Lin Ji-yun (林纪筠), Chen Kang-ning (陈康宁). Iridium-tantalum oxide anode coatings [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14 (2): 254.
- [6] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxide [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36 (2): 225.

Investigation on Ru-Ti-Ir-Sn Oxide Anode Coatings for Electrolyzing Seawater

WANG Ke^{* 1}, HAN Yan², WANG Lei-yuan³, ZHANG Xiao-ling¹, SUN Yu-pu¹

(1. *Department of Material Science and Engineering of Shandong University, Jinan 250061, China,*

2. *Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China,*

3. *Hongben Machinery Company Limited, Rizhao 276826, China)*

Abstract: The anode coatings of Ru-Ti-Ir-Sn oxide with various compositions were prepared by thermal decomposition. The physical and electrochemical properties of the coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray detector (EDX), accelerated life, current efficiency, anti-Mn²⁺ contamination, polarization curve and cyclic voltammetry tests. The results showed that the anode coating with optimized formula possessed excellent overall properties for electrolyzing seawater.

Key words: Oxide anode coatings, Current efficiency, Anti-contamination, Optimized coating

www.cnki.net