

2006-05-28

## Investigation on Ru-Ti-Ir Anode Coatings Modified by Adding Sn Element

WANG Ke

---

### Recommended Citation

WANG Ke. Investigation on Ru-Ti-Ir Anode Coatings Modified by Adding Sn Element[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(2): 159-164.

DOI: 10.61558/2993-074X.1715

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss2/7>

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 (2006) 02-0159-06

# 添加 Sn 组元对 Ru-Ti-Ir 阳极涂层的改性研究

王 科<sup>1,2</sup>, 韩 严<sup>1</sup>, 王均涛<sup>\*1</sup>, 张晓玲<sup>2</sup>, 孙玉璞<sup>2</sup>

(1. 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 中船重工七二五所青岛分部 山东 青岛 266071;

2 山东大学材料科学与工程学院 山东 济南 250061)

**摘要:** 应用热分解法制备不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层, SEM、EDX、XRD、析氯电位、电流效率及循环伏安和电化学阻抗谱等实验表明, Ru-Ti-Ir 经添加 Sn 组元后, 该阳极涂层表面形貌发生了很大变化, Sn 组元的添加不仅有利于该阳极涂层析氯电位的降低, 而且能够有效提高其电流效率。

**关键词:** 热分解法; Ru-Ti-Ir 阳极涂层; Sn 元素

**中图分类号:** TG 174

**文献标识码:** A

20 世纪 60 年代 Beer 发明的 Ru-Ti 金属氧化物阳极涂层是工业上的一大突破<sup>[1]</sup>, 但把它用于电解海水制氯, 则存在使用寿命较低、电催化活性不高等诸多不足。已有的研究表明, 如将具有高氧和低氯超电位、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与化学价态 +4 的过渡族金属, 复合构成多元金属氧化物涂层, 便可充分发挥不同氧化物的优势, 是改进金属氧化物阳极涂层性能的有效途径<sup>[2]</sup>。Sn 的原子(离子)半径与 Ru、Ti、Ir 的十分相近, 并且 Sn<sup>4+</sup> 为最高价态, 化学稳定性好, 其电负性与 Ru、Ir 的差别较小; SnO<sub>2</sub> 与 RuO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 IrO<sub>2</sub> 有着相同的金红石型晶体结构, 四者之间较易形成金红石型固溶体; SnO<sub>2</sub> 还有着良好的析氯析氧选择性能<sup>[3]</sup>。从理论上讲, 在 Ru-Ti-Ir 三元氧化物阳极涂层中加入第 4 组元 Sn, 不仅能够提高阳极涂层的电催化活性, 而且能够提升阳极涂层的耐蚀性和抗钝化性能, 从而达到提高其综合性能的目的。

本文详细研究了在 Ru-Ti-Ir 三元氧化物阳极涂层中加入第 4 组元 Sn 后, 对阳极涂层性能产生的影响以及 Sn 元素在涂层中所起到的作用。

## 1 试 验

### 1.1 样品的制备

以工业纯钛 (Ti) 作阳极涂层基体, 经化学除油

处理后于 96 ℃ 下用 10% 的草酸溶液刻蚀 3 h 分别向 Ru-Ti-Ir 系涂液添加 0%、1%、2%、3%、4% 和 5% (by mol) 的 Sn, 试验编号依次记为 Sn0、Sn1、Sn2、Sn3、Sn4 和 Sn5。将以上涂液均匀涂刷在 Ti 基体上, 氧化烧结至载量达到 12 g/m<sup>2</sup> 左右时结束。

### 1.2 涂层表面形貌及物相分析

使用 PHILIPS XL30 ESEM 环境扫描电镜观察阳极涂层表面形貌, 工作电压 15 kV, 并借助附带能谱仪 (EDX) 作表面成分分析。涂层的相结构由 D8 Advance X 射线衍射仪分析, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA。

### 1.3 析氯电位及电流效率测试

使用自制析氯电位测试装置, 将阳极涂层暴露于 310 g/L 的 NaCl 溶液中, 施加 2 000 A/cm<sup>2</sup> 电流, 此时测量的电位即为该阳极涂层的析氯电位, 参比电极为饱和甘汞电极。将阳极涂层置于天然海水中活化 24 h 后, 用滴定法测定其析氯电流效率。

### 1.4 电化学性能测试

电化学测试使用 M6 电化学工作站, 采用经典三电极体系, 以铂片作辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 氧化物阳极涂层为研究电极, 电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。循环伏安曲线扫描电位区间 0.2 ~ 1.2 V, 扫速 20 mV · s<sup>-1</sup>。电化学阻抗谱测

收稿日期: 2005-09-25, 修订日期: 2005-11-07 \* 通讯作者, Tel: (86-532) 85843186, E-mail: wangjt@sunui.net

"十五" 国防预研项目 (YK010402) 资助

试频率范围 100 kHz ~ 5 mHz, 交流扰动信号幅值 10 mV, 外加直流偏压 1.3 V (vs SCE).

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌与物相分析

图 1 是不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的 SEM 照片. 如图, 当于 Ru-Ti-Ir 三元氧化物阳极涂层中加入第 4 组元 Sn 后, 其表面形貌立

即发生很大的变化, 主要有: (D) 涂层表面虽然仍呈现热分解涂层典型的“龟裂纹”状, 但平整区域的面积却大为减少, 龟裂纹几乎布满了整个涂层表面<sup>[4]</sup>; ( ) 龟裂纹的宽度明显增大, 但其深度却有减小的趋势; ( ) 涂层表面龟裂纹越多, 簇状晶粒的析出现象越弱, 对平整区域较大的涂层表面, 其上的簇状晶粒也较多; ( ) 随着 Sn 含量的增加, 涂层表面龟裂纹密度有增大的趋势.

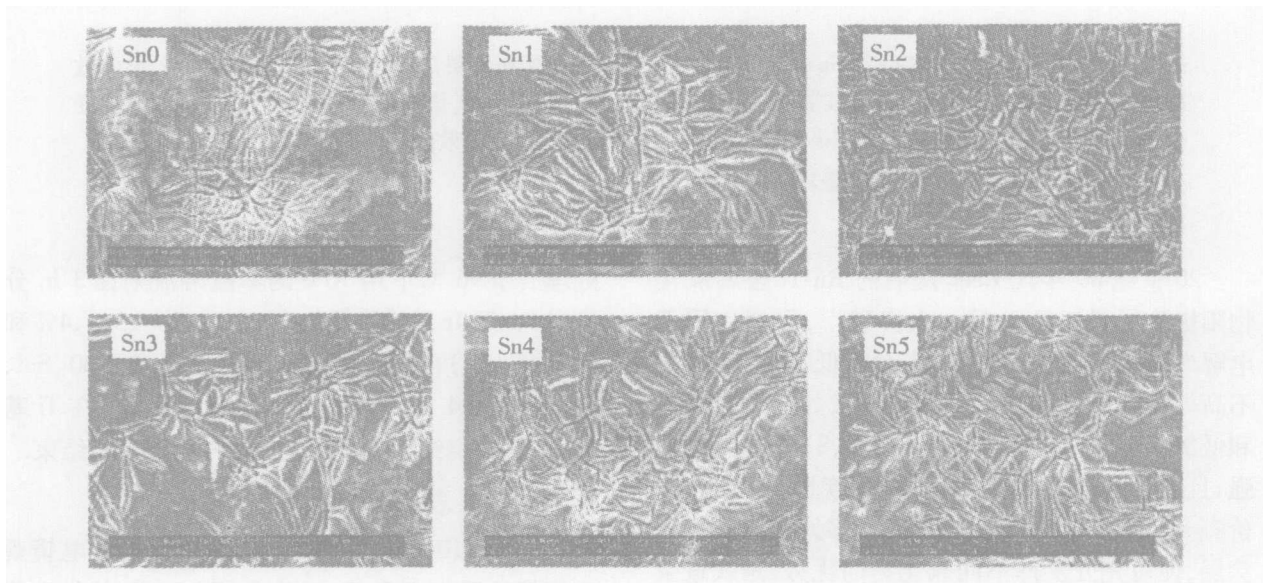


图 1 不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different Sn content (0 ~ 5% (by mol) from Sn0 to Sn5)

表 1 不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层 EDX 分析

Tab 1 EDX analysis of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different Sn content (% , by mass)

	Na	O	Ir	Ru	Cl	Sn	Ti
Sn0	Surface	23.43	20.81	15.30	1.04	0	39.41
	Bright point	23.23	22.90	17.89	1.09	0	34.88
	Dark point	18.42	20.37	14.82	1.13	0	45.26
Sn1	Surface	26.43	20.42	16.29	0.88	1.01	34.97
	Bright point	22.30	18.93	17.14	0.34	1.67	39.62
	Dark point	21.72	11.95	6.79	0.17	0.53	58.83
Sn2	Surface	25.90	20.17	15.64	1.03	1.40	35.86
	Bright point	27.39	23.37	16.24	1.34	1.37	30.30
	Dark point	21.27	13.63	9.55	0.64	1.02	53.89
Sn3	Surface	25.95	19.64	15.00	0.76	1.35	37.30
	Bright point	28.16	22.08	17.90	0.91	1.23	29.72
	Dark point	19.65	18.92	12.83	1.16	0.75	46.69
Sn4	Surface	27.16	20.13	14.94	0.92	1.14	35.71
	Bright point	31.01	19.39	16.33	0.99	1.25	31.03
	Dark point	23.75	19.86	15.36	1.20	1.21	38.62
Sn5	Surface	25.78	18.12	15.94	0.81	1.25	38.10
	Bright point	10.83	22.89	22.46	1.47	1.56	40.78
	Dark point	25.46	16.92	17.62	0.94	1.54	37.53

Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层的 EDX 分析表明,在明亮的裂纹边缘以及簇状晶粒处富含活性元素 Ru 和 Ir(见表 1 Bright point),说明在这些地方发生了活性元素的偏析现象.活性元素沿裂纹边缘的聚集分布现象<sup>[5]</sup>可能与烘干和烧结过程形成的涂层内应力的牵引作用有关.值得注意的是,尽管在涂液中添加了 0~5% (by mol)不等的 Sn,但涂层中 Sn 的含量始终维持在 1.3% (by mass)左右,说明该阳极涂层在制备过程中 Sn 的损失很大,沉积率非常低,这与 Sn 的高挥发性密切相关<sup>[6]</sup>.而 Ru 和 Ir 则几乎 100%地沉积在了涂层之上.

图 2 示出不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的 XRD 谱线,由于该金属氧化物涂层较薄,而 X 射线的穿透能力又较强,能穿透涂层,故谱图上含有 Ti 基体 (-Ti)的信息.由图可见,该阳极涂层的主要成分由金红石相的  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  组成,其 3 个强衍射峰 2 出现在  $27.8^\circ$ 、 $35.2^\circ$  和  $54.4^\circ$  附近.标定发现,此 3 峰的峰位互有重叠并且都有不同程度的偏移,据此可断定,该涂层的金红石相当为 (Ru, Ti, Ir)  $\text{O}_2$  固溶体.这是因为  $\text{Ru}^{4+}$  (0.076 nm)、 $\text{Ir}^{4+}$  (0.077 nm)和  $\text{Ti}^{4+}$  (0.075 nm)的离子半径十分接近,并且三者的氧化物均为金红石型晶体结构,彼此之间比较容易形成固溶体<sup>[7]</sup>.又因为该阳极涂层的 Sn 含量很低,故在 XRD 谱图中很难发现与它相关的金红石型  $\text{SnO}_2$  衍射峰.但图 2 表明,添加 Sn 组元后,各衍射峰的位置

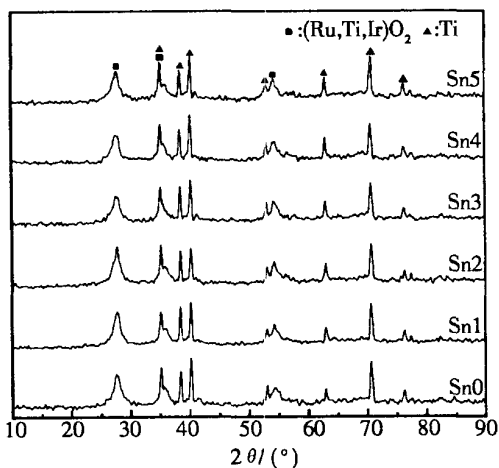


图 2 不同 Sn 含量的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with different Sn content

置并没有变化,只是其宽度有所增加而已.根据 Scherrer 公式,晶粒的平均直径会随着衍射峰半高宽的增加而减小,说明该涂层形成后晶粒尺寸有所减小,这证实了 Sn 元素有细化晶粒的效果<sup>[8]</sup>.

## 2 2 析氯电位及电流效率

图 3 示出 Sn 含量对 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层析氯电位的影响.如图,当添加的 Sn 含量增至 1% (by mol)后,其析氯电位明显逐步降低,直至 Sn 含量为 4% (by mol)时达到最低值 1.123 V.之后虽再略有上升,但仍远小于未添加 Sn 时的析氯电位.此阳极涂层析氯电位之所以降低,原因即在添加 Sn 组元后于其表面布满了较宽的龟裂纹,加之晶粒细化伴随活性表面积增加,两者之共同作用

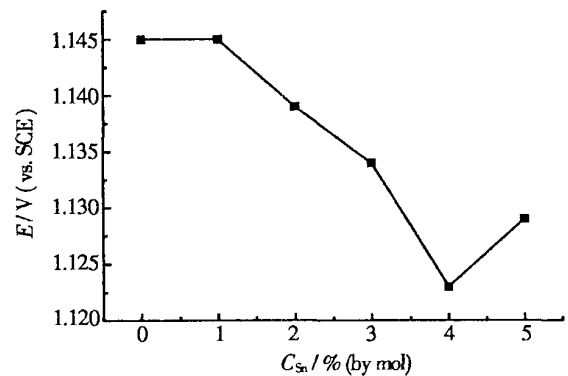


图 3 Sn 含量对 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层析氯电位的影响

Fig 3 Influence of Sn content on the chlorine evolution potential of Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings

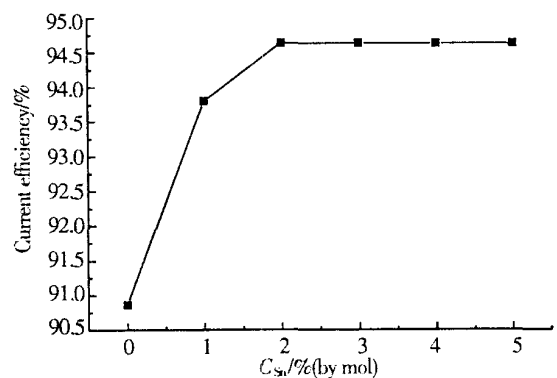


图 4 Sn 含量对 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层电流效率的影响

Fig 4 Influence of Sn content on the current efficiency of Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings

使得涂层表面析氯反应活性点增多,从而析氯电位下降.

图 4 为上述氧化物阳极涂层析氯电流效率随 Sn 含量的变化曲线. 图中显示,只要添加少量的 Sn ( 2% ( by mol) ), 电流效率就已得到明显的提升. 继续增加 Sn 的含量, 电流效率始终变动在 94. 64% 左右, 这可能是由于涂层中实际 Sn 含量已基本保持不变的原因. 阳极涂层析氯电流效率的升高同样得益于活性表面积的增加.

Ru-Ti-Ir-Sn 阳极涂层的循环伏安曲线如图 5 所示, 它具有活性元素 Ru 与贵金属混合氧化物阳极涂层典型  $I \sim E$  曲线的特征<sup>[9]</sup>. 据图, 在 0. 2 ~ 1. 1 V 的电位区间内积分  $I \sim E$  曲线, 得伏安电量  $q^*$ , 在此电位区间内, 该阳极涂层表面未发生析氢或析氯反应, 即处于双电层区, 故对应的  $q^*$  能较好地反映阳极涂层表面活性点的数目<sup>[10]</sup>.

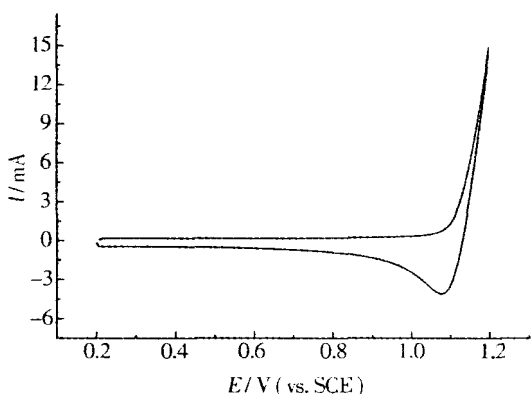


图 5 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层典型循环伏安曲线  
Fig 5 Typical voltammogram curves of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coating

图 6 给出该氧化物阳极涂层伏安电量  $q^*$  随 Sn 含量的变化曲线. 如图,  $q^*$  随 Sn 含量的增加而增加, 至 Sn 含量为 4% ( by mol) 时达到峰值, 此后虽略有下降, 但仍大于未添加 Sn 时的伏安电量. 其变化趋势与析氯电位的变化相近, 说明伏安电量  $q^*$  可很好的表征涂层表面析氯反应活性点的数目. 添加 Sn 组元后涂层  $q^*$  的增加同样是由于活性表面之增加所致.

### 2.4 电化学阻抗谱

图 7 为 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层在 3. 5% NaCl 溶液中的典型 Bode 图谱. 外加直流偏压为 1. 3 V 时析氯反应已充分进行, 其低频区的阻抗反

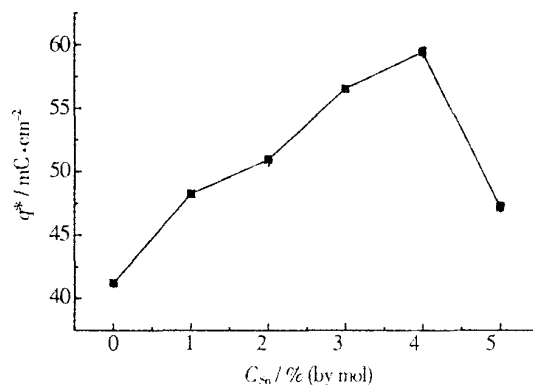


图 6 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层伏安电量随 Sn 含量的变化曲线  
Fig 6 Variance of the voltammetric charges for the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings with Sn content

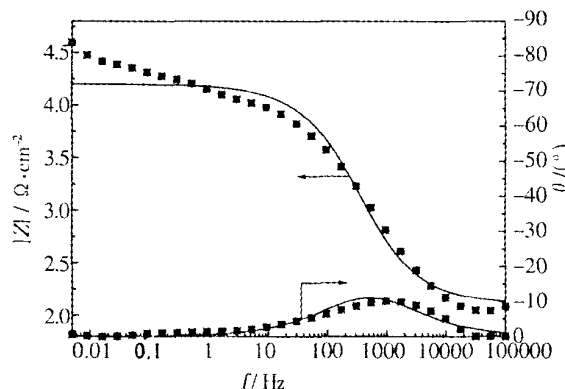


图 7 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层在 3. 5% NaCl 溶液中的 Bode 谱图 外加直流偏压 1. 3V, 散点: 试验值, 实线: 拟合值  
Fig 7 Bode plots of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings recorded at 1. 3V in 3. 5% NaCl solution scatter points, experimental data and the real line for fitting values

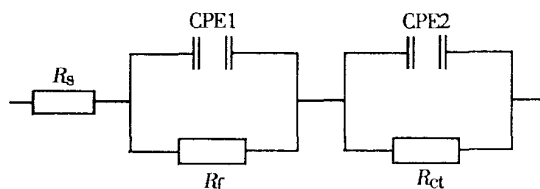


图 8 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层电化学阻抗分析等效电路模型  
Fig 8 Equivalent circuit model for EIS analysis of the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings

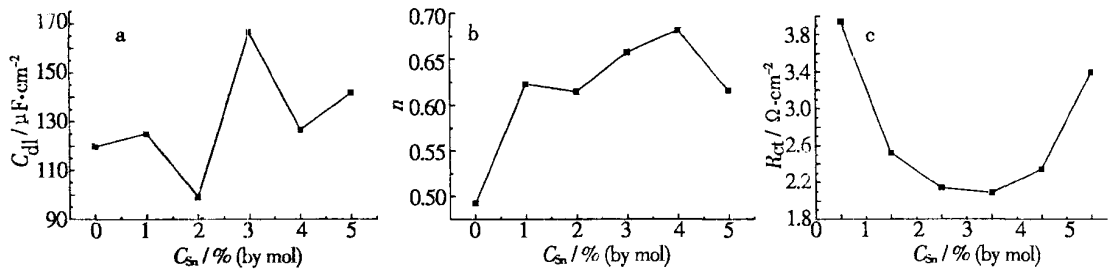


图 9 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层电化学参数随 Sn 含量的变化曲线

Fig 9 Variance of electrochemical parameters with Sn content for the Ru-Ti-Ir-Sn oxide anode coatings

映了氧化物阳极涂层表面的析氯反应,而高频区域的阻抗则与氧化物膜层的性能有关.该阳极涂层的电化学阻抗谱图可用图 8 等效电路模型分析<sup>[11]</sup>,图中,  $R_s$ 、 $R_f$ 、 $R_c$  分别代表溶液电阻、氧化物涂层的膜电阻和析氯反应的电荷传递电阻.并以恒相位角元件 CPE1 和 CPE2 模拟氧化物涂层的膜电容和双电层电容  $C_{dl}$ <sup>[12]</sup>.本试验发现, Sn 含量不同的阳极涂层都具有金属导电性,电阻非常小,阻抗谱图中  $R_f$  没有表现出来,只反映出电极/溶液界面的电化学性质,即阳极涂层表面的析氯反应过程.

图 9 给出 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层电化学参数随 Sn 含量的变化曲线.从图 9a 可见, Sn 含量对  $C_d$  的影响较为复杂,几乎没有规律可循,但对参数  $n$  的影响却较为明显,即随着 Sn 含量的增加,  $n$  值有逐渐增大的趋势,说明该阳极涂层所表现出的电容性越来越强(图 9b).而且,其  $R_{ct}$  呈现“U 型”变化,并在 Sn 含量达到 3% (by mol) 时出现最低值(图 9c),由此可见, Sn 组元的添加均导致  $R_{ct}$  都有不同程度的下降,说明 Sn 元素有利于阳极涂层表面析氯反应的进行.  $R_{ct}$  的变化趋势类似于伏安电量  $q^+$  的变化,两者保持了较好的一致性.

### 3 结 论

1) 经添加 Sn 组元形成的 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层,其表面形貌发生很大变化,表面龟裂纹的密度及宽度增大,簇状晶粒的析出现象减弱.

2) Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层制备中 Sn 的沉积效率较低,但具有细化涂层晶粒的作用.

3) Sn 的添加不仅有利于 Ru-Ti-Ir-Sn 氧化物阳极涂层析氯电位的降低,而且能够有效提高其析氯电流效率.

### 参考文献 (References):

- [1] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2377 ~ 2385.
- [2] Hou Zhiqiang (侯志强), Han Yan (韩严). Investigation on Ru-Ti-Ir-Sn oxide coated electrodes [J]. *Development and Application of Materials*, 2002, 17(1): 28.
- [3] Wang Bin (王彬), Hou Shizhong (侯世忠), Han Yan (韩严), et al. Recent status of development of metal oxide coated anode for antifouling by electrolyzing seawater [J]. *Development and Application of Materials*, 1998, 13(1): 42.
- [4] Balko EN, Nguyen P H. Iridium tin mixed oxide anode coatings [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21: 679.
- [5] Minors Ito, Yasushi Murakami, Hayato Kaji, et al. Surface characterization of  $RuO_2$ - $SnO_2$  coated titanium electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1): 34.
- [6] Liu Yang, Li Zhiying, Li Jinghong.  $IrO_2/SnO_2$  electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 723.
- [7] Yoshio Takasu, Satoshi Onoue, Kohichi Kameyama, et al. Preparation of ultrafine  $RuO_2$ - $IrO_2$ - $TiO_2$  oxide particles by sol-gel process [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(13): 1996.
- [8] Wang Xin (王欣), Tang Dian (唐电), Zhou Jing-en (周敬恩). Effects of  $SnO_2$  on microstructure, morphology of  $RuO_2 + SnO_2 + TiO_2/Ti$  anode [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(5): 922.
- [9] Camara O R, Trasatti S. Surface electrochemical properties of  $Ti/(RuO_2 + ZrO_2)$  electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41(3): 420.
- [10] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxide [J]. *Electrochim. Acta*, 1991, 36(2): 225.

- [11] Xu L K, Scantlebury J D. A study on the deactivation of an  $\text{IrO}_2$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium anode[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 2735.
- [12] Kemer Z, Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2000, 46: 207.

## Investigation on Ru-Ti-Ir Anode Coatings Modified by Adding Sn Element

WANG Ke<sup>1,2</sup>, HAN Yan<sup>1</sup>, WANG Jun-tao<sup>\*1</sup>, ZHANG Xiao-ling<sup>2</sup>, SUN Yu-pu<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection,

Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, Shandong, China,

2. Department of Material Science and Engineering of Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China)

**Abstract:** The anode coatings of Ru-Ti-Ir-Sn oxide with various Sn contents were prepared by thermal decomposition and characterized by the scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray detector (EDX), X-ray diffraction (XRD), and the potential of chlorine evolution, current efficiency, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results tests showed that there was a great change in the morphology of the coatings after adding Sn element. The addition of Sn not only reduced the potential of chlorine evolution, but also effectively improved the current efficiency of the anode coatings.

**Key words:** Thermal decomposition, Ru-Ti-Ir anode coatings, Sn element