

2008-05-28

The Effect of Annealed Temperature On Properties of Ru-Ir-Sn Oxide Anode Coatings

Lei JI

Jun-tao WANG

Li-kun XU

Wen-bin LIU

Gui-lin XUE

Recommended Citation

Lei JI, Jun-tao WANG, Li-kun XU, Wen-bin LIU, Gui-lin XUE. The Effect of Annealed Temperature On Properties of Ru-Ir-Sn Oxide Anode Coatings[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 205-209.

DOI: 10.61558/2993-074X.1892

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/19>

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.

烧结温度对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层性能的影响

嵇雷^{1,2*}, 王均涛², 许立坤², 刘文彬¹, 薛桂林¹

(1 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2 海洋腐蚀与防护国家重点实验室, 中船重工 725 所青岛分部, 山东 青岛 266071)

摘要: 应用溶胶凝胶法制备不同焙烧温度的氧化物阳极涂层, SEM、EDX、XRD、强化电解寿命、循环伏安和电化学阻抗等测试表明, 烧结温度对阳极涂层的表面形貌以及电化性能有着很大的影响。随着烧结温度的升高, 析氯电位相应增加, 寿命相对较长, 循环伏安电量与双电层电容值有所下降。

关键词: 氧化物阳极涂层; 焙烧温度; 溶胶凝胶

中图分类号: TG174

文献标识码: A

由贵金属氧化物制备的氧化物功能涂层, 自 20 世纪 60 年代开发以来已经在氯碱工业、水电解、废水处理、有机物合成及电沉积工艺中得到广泛应用^[1-3]。以往涂层的制备主要是采用热分解法, 但形成的涂层存在成分分布不均匀、氧化程度不确定等缺陷。为了克服以上缺点, 目前国内外已对溶胶凝胶法制备的此类涂层作了大量研究, 发现烧结温度对涂层性能有较大的影响^[4-9]。本文采用溶胶凝胶法制得 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极, 并考察烧结温度对其涂层性能的影响。

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, 在 96℃ 下用 10% 的草酸溶液刻蚀 2.5 h。

将柠檬酸溶于一定量的乙醇中, 待溶解后分别加入一定量的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 待其全部溶解后加入乙二醇, 至反应结束再加入 $\text{H}_2\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌至均匀。

将反应后的涂液涂刷在已经处理过的钛板上, 经 120℃ 干燥 10 min, 然后于给定温度下烧结 10 min, 反复涂刷焙烧至载量约为 5 g/m^2 。

1.2 涂层表面形貌及物相分析

用 PHILIPS XL30 ESEM 环境扫描电镜观察涂

层表面形貌, 工作电压 20 kV, 并配合附带能谱仪 (EDX) 作表面成分分析。

1.3 析氯电位测试

使用自制析氯电位测试装置, 工作电极即上述 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极, 电解液为 310 g/L 的 NaCl 溶液, 参比电极为饱和甘汞电极。指认在 2000 A/m^2 电流密度下测定的电位即为该阳极涂层的析氯电位。

1.4 强化电解寿命测试

以 Ru-Ir-Sn 氧化物涂层电极 (面积 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) 作阳极, 钛板作阴极, 板间距离 20 mm, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 试验温度约 40℃, 在电流密度 2000 A/m^2 下作强化电解寿命测试。

1.5 电化学性能测试

电化学测试使用 M6 电化学工作站, 经典三电极体系, 研究电极为 Ru-Ir-Sn 氧化物涂层阳极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。极化曲线扫描电位区间 0.2~1.8 V, 扫速 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。循环伏安扫描电位区间 0.1~1.1 V, 扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗测试频率范围 100 kHz~5 mHz, 交流扰动信号幅值 10 mV, 外加直流偏压 0.7 V。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与物相分析

图 1 示出不同的烧结温度下制备的 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的 SEM 照片. 如图, 各烧结温度下的涂

层表面在其裂纹附近均有不同程度的白色小晶粒析出, 温度低时涂层表面裂纹数量较多但纹道较小, 并随温度升高裂纹变大, 而数量减少. 表 1 列出在不同的焙烧温度下该涂层表面 Ru、Ir、Sn 3 种元素的表面成分.

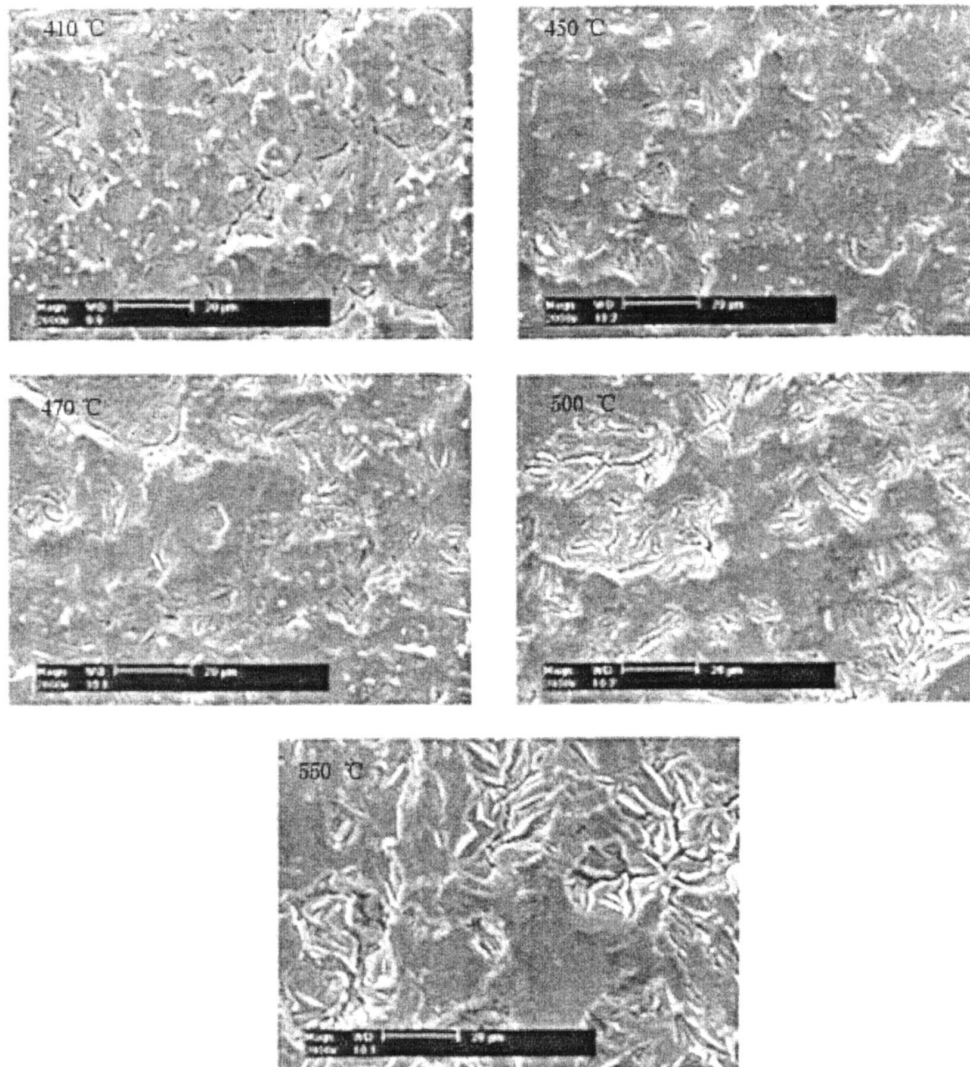


图 1 不同烧结温度形成的 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层的 SEM 照片

Fig 1 SEM micrographs of the Ru-Ir-Sn oxide anode coatings prepared with different annealed temperature

表 1 不同的烧结温度下涂层表面 Ru-Ir-Sn 的 EDX 分析

Tab 1 EDX analysis of the Ru-Ir-Sn oxide anode coatings with different annealed temperature

Element	410°C	450°C	470°C	500°C	550°C
Ru	8.2	11.7	14.0	15.3	15.9
Ir	19.4	23.5	24.1	23.2	22.7
Sn	72.4	64.8	61.9	61.5	61.4

从表中可以看出, 涂层表面 Ru 元素含量随着烧结温度的升高而升高, Sn 含量相对降低, Ir 含量呈先升高后降低趋势. 以下实验表明涂层的寿命是随着 Ir 元素含量的增加而增加的.

2.2 析氯电位

图 2 给出 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层析氯电位随烧结温度的变化. 由图可见, 当烧结温度为 410 °C 时, 氧化物阳极的析氯电位最低, 但随温度升高而升高. 在 410 °C ~ 470 °C 之间, 析氯电位增加幅度较小, 之后, 变化较大. 这和 EDX 分析一致, 当涂层表面 Ru、Sn 总含量较大时, 则其对应的析氯电位较低.

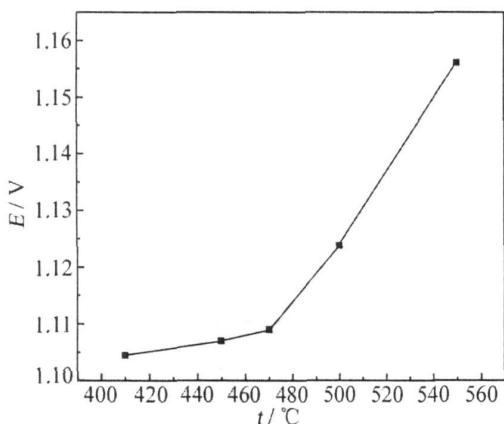


图 2 烧结温度对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层析氯电位的影响
Fig 2 Influence of annealed temperature on the potential of chlorine evolution at Ru-Ir-Sn oxide anode

2.3 强化电解寿命

图 3 给出烧结温度对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层强化电解寿命的影响.

如图可见, 当烧结温度为 410 °C 时, 涂层的寿命较短, 升高温度, 寿命迅速提高, 450 °C 时达到 135 h, 470 °C 时达到 158 h 为最大值, 继续升高温度, 在 500 °C 之前寿命稍有下降, 但过此之后则急剧下降. 寿命的长短与涂层表面形貌以及表面组成均有较大的关系. 一般而言, 表面裂纹较少、Ir 含量较多的氧化物阳极寿命较长, 可见, 以上测试结果恰与 SEM 观察一致.

2.4 析氯极化曲线

图 4 为 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极在 3.5% NaCl 溶液中的析氯极化曲线. 由图可见, 烧结温度为 410 °C 时, 其析氯极化曲线的 Tafel 区较窄, 而在其它温

度下焙烧的都具有较宽的 Tafel 区. 在低电流密度下, 析氯电位随着焙烧温度的升高而增加. 在高电流密度下, 烧结温度为 410 °C、450 °C 和 500 °C 的三者析氯电位相近, 而 470 °C 的析氯电位最低, 且其 Tafel 斜率较小, 550 °C 的最高. 由此可见, 在 470 °C 下烧结的 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极其性能更为优越.

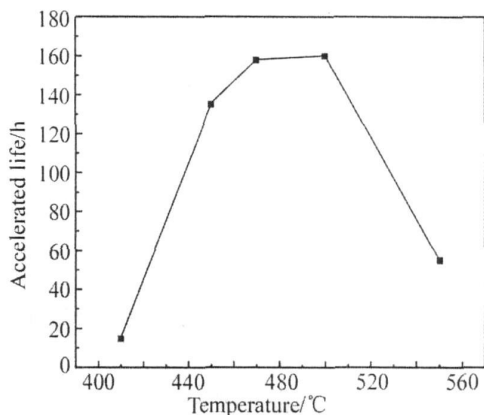


图 3 烧结温度对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层寿命的影响
Fig 3 Influence of annealed temperature on the accelerated lives of Ru-Ir-Sn oxide anode

2.5 循环伏安电量

图 4 给出 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的循环伏安曲线. 如图, 该电极在 0.1 ~ 1.1 V 电位区间内没有发生明显析氢析氯反应, 即处于双电层区, 积分 I ~ E

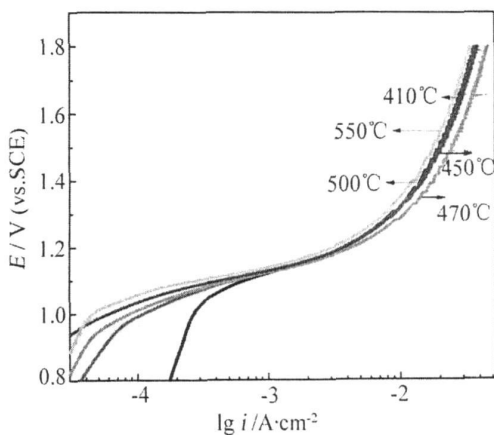


图 4 不同烧结温度下制备的 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层极化曲线

Fig 4 Potentiodynamic polarization curves of the Ru-Ir-Sn anode coatings prepared with different annealed temperature

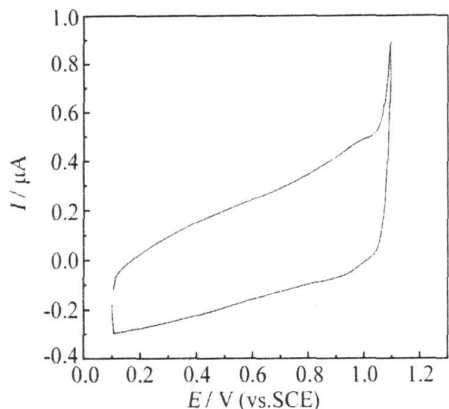


图 5 Ru-Ir-Sn氧化物阳极循环伏安曲线
Fig 5 Typical voltammogram curve of the Ru-Ir-Sn anode coating

曲线即得循环伏安电量. 其值与电极表面活性点的多寡有关^[10].

图 6 示出烧结温度对 Ru-Ir-Sn氧化物阳极循环伏安电量的影响. 如图, 410 °C 时, 其伏安电量较大, 过此, 则循环伏安电量下跌很快, 但在 450 °C ~ 550 °C 之间, 伏安电量持续下降, 然变化幅度并不大. 这主要是不同焙烧温度导致不同的阳极表面活性物质的成分分配比及阳极表面形貌综合作用的结果.

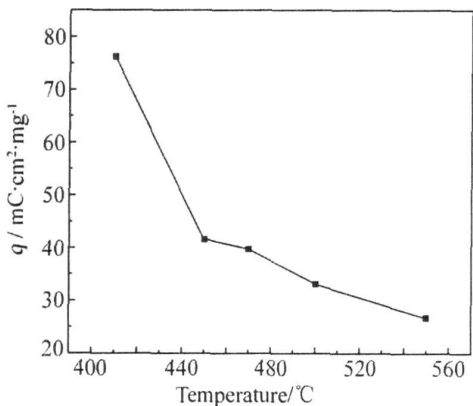


图 6 烧结温度对 Ru-Ir-Sn氧化物阳极循环伏安电量的影响
Fig 6 Influence of annealed temperature on the typical voltammogram curve of Ru-Ir-Sn oxide anode

2.6 电化学阻抗谱

图 7 为 Ru-Ir-Sn氧化物阳极在 3.5% NaCl 溶液中, 外加电压为 0.7 V 时的交流阻抗 (Bode) 图

谱. 由前面析氯电位测试结果已知, 当外加电压为 0.7 V 时, 没有发生析氯反应, 此时的阳极涂层处于“双电层区”, 通过的电流全部用于双电层充电.

图 7 的 Ru-Ir-Sn氧化物阳极涂层的电化学阻抗图谱可用图 8 等效电路模型分析^[11]. 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} ^[12]. 实验表明, 不同烧结温度下制备的阳极涂层其膜电阻非常小, 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, 即阳极涂层表面的充电过程. 并且涂层的双电层电容亦随焙烧温度的升高而降低, 这也与前面的循环伏安电量测定结果一致.

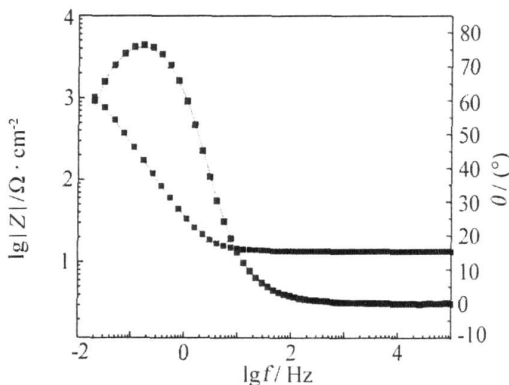


图 7 Ru-Ir-Sn氧化物阳极在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode 图
外加直流电压 0.7V, 散点: 试验值, 实线: 拟合值
Fig 7 Bode plots of Ru-Ir-Sn anode coatings recorded at 0.7 V in 3.5% NaCl solution
scatter points: experimental data, real line: fitting value

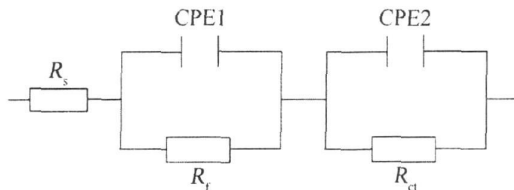


图 8 氧化物阳极涂层的等效电路图
Fig 8 Equivalent circuit of oxide anode coatings

3 结 论

1) 应用溶胶凝胶法于钛基板上制备 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极, 烧结温度对其表面形貌有较大影响, 烧结温度较低时, 裂纹细小且数量较多, 钌、锡在表面析出较多; 烧结温度升高, 裂纹数量减少但纹道

变大, 大量铱在表面偏析.

2) 电极的析氯电位随烧结温度升高而增大, 强化电解寿命随焙烧温度升高而变长.

3) 涂层电极的循环伏安电量以及 0.7 V 时的双电层电容都随着烧结温度的升高而下降, 与析氯电位变化规律相一致.

参考文献 (References):

- [1] Beer H B. Electrochemical properties of mixed metal oxide coated titanium anodes in sea water; U S, 3711385 [P]. 1973.
- [2] Pilla A S. Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells [J]. *J Appl Electrochemical* 1997, 27, 1283.
- [3] Wang T Y, Xu L K, Chen G Z. Electrochemical properties of mixed metal oxide coated titanium anodes in sea water [J]. *Electrochemical* 2002, 8(2), 172-175.
- [4] Wang X, Tang D, Zhou J G. Microstructure morphology and electrochemical property of $\text{RuO}_2/70\text{SnO}_2/30\text{mol}\%$ and $\text{RuO}_2/30\text{SnO}_2/70\text{mol}\%$ coatings [J]. *Alloys and Compounds* 2007, (430), 60-66.
- [5] Ailton J Terezo, Ernesto C Pereira. Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes [J]. *Materials Letters* 2001, 339-345.
- [6] Panic V, Dekanski A, Wang G, et al. Morphology of RuO₂-TiO₂ coatings and TEM characterization of oxides used for their preparation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 263, 68-73.
- [7] Panic V, Dekanski A, Milonjic S, et al. The influence of the aging time of RuO₂ and TiO₂ sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure [J]. *Electrochimica Acta* 2000, 46, 415-421.
- [8] Panic V V, Dekanski A, Milonjic S K, et al. RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction [J]. *Colloids and Surfaces* 1999, 57, 269-274.
- [9] Mattos-Costa F I, Lima Neto P de Machado S A S, et al. Characterization of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIn_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium [J]. *Electrochimica Acta* 1998, 44, 1515-1523.
- [10] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxide [J]. *Electrochimica Acta* 1991, 36(2), 225.
- [11] Xu L K, Scantlebury J D. A study on the deactivation of an IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode [J]. *Crossion Science* 2003, 45, 2735.
- [12] Kemer Z, Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes [J]. *Electrochimica Acta* 2000, 46, 207.

The Effect of Annealed Temperature On Properties of Ru-Ir-Sn Oxide Anode Coatings

Ji Lei^{1, 2*}, Wang Jun-tao², Xu Li-kun², Liu Wen-bin¹, Xue Gui-lin^{1, 2}

(1. Department of Material Science and Chemical Engineering of Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection

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

Abstract: The anode coatings of Ru-Ir-Sn oxide were prepared by sol-gel method with different annealed temperatures. The influences of annealed temperature in properties of anode coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray detector (EDX), X-ray diffraction (XRD), potential of chlorine evolution, accelerated life, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The results showed that the annealed temperature affected the morphology of coatings while the electric quantities of cyclic voltammetry and double layer capacitances of anode coatings had a tendency to fall down and the potential of chlorine evolution and accelerated life had a tendency to increase as the annealed temperature increased.

Key words: oxide anode coatings; annealed temperature; sol-gel