

2000-02-28

## Electrochemical Characterization of Ir-Ta-Ti Metal Oxide Coated Titanium Anodes

Ting-yong WANG

Li-kun XU

Guang-zhang CHEN

---

### Recommended Citation

Ting-yong WANG, Li-kun XU, Guang-zhang CHEN. Electrochemical Characterization of Ir-Ta-Ti Metal Oxide Coated Titanium Anodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(1): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.3211

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss1/13>

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.

# 铌钽钛金属氧化物阳极的电化学特性

王廷勇\*, 许立坤, 陈光章

(七二五研究所青岛分部, 山东青岛 266071)

**摘要:** 采用热分解方法在钛基体上制备铌钽钛金属氧化物阳极, 用扫描电镜对阳极涂层显微形貌进行分析, 通过强化电解寿命试验、开路电位测试、消耗率试验及循环伏安曲线研究了金属氧化物阳极的电化学性能。SEM 分析结果表明铌钽钛金属氧化物阳极涂层呈现多孔多裂纹形貌结构。随阳极涂层组成不同, 涂层显微形貌表现出很大差异, 这种差异直接影响阳极电化学性能。电化学性能试验结果表明铌钽钛金属氧化物阳极在酸性介质和海水中具有良好的电化学稳定性和电化学活性。此外, 铌钽钛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用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, 开路电位, 循环伏安

**中图分类号:** TG 174

**文献标识码:** A

外加电流阴极保护用的辅助阳极应具备排流量大、使用寿命长及成本低等特点。金属氧化物阳极是一种尺寸稳定型阳极, 由于具有耐蚀性好、消耗率低、电化学活性高, 而且价格较低等优点, 而逐渐被用作外加电流阴极保护用辅助阳极材料<sup>[1~2]</sup>。又因采用贵金属铌作为电极材料具有高的电化学活性和耐蚀性能, 因而受到普遍重视<sup>[3~5]</sup>。

本文选用贵金属铌作为活性组元, 钽金属钽和钛作为惰性组元, 采用热分解方法在钛基体上制备了铌钽钛金属氧化物阳极。通过强化电解寿命试验、开路电位测试、消耗率试验及循环伏安曲线研究了金属氧化物阳极的电化学行为, 同时应用扫描电镜对阳极涂层显微形貌进行了微观分析。

## 1 实验

### 1.1 金属氧化物阳极的制备

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。按表 1 中的成份配比将  $H_2IrCl_6 \cdot H_2O$ 、 $TaCl_5$ 、 $Ti(C_4H_9O)_4$  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, 然后置于热处理炉中进行氧化, 最终获得金属氧化物阳极。

收稿日期: 1999-12-06

\* 通讯联系人

第十届全国电化学会议(1999年10月, 杭州)推荐论文

## 1.2 电化学性能测试

电解池采用三电极体系, 铂片作辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 金属氧化物阳极为研究电极. 研究了金属氧化物阳极在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位及循环伏安曲线, 循环伏安曲线扫描电位区间为 0.0 V ~ 1.0 V, 扫描速度为 150 mV/s, 温度为 25 ℃, 设备为 PAR 273 恒电位仪.

优化配方金属氧化物阳极在海水中的消耗率测定, 阳极电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup>, 钛板作为阴极, 称重使用万分之一分析天平.

强化电解寿命试验(苛刻电解条件下考察电极寿命的方法): 试验介质为 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 试验温度为 45 ℃, 阳极电流密度为 2 A/cm<sup>2</sup>, 钛板作辅助阴极, 极板间距 2 cm, 电解初期槽压大约为 4.5 V, 当槽压上升到 10 V 时, 即认为电极失效, 电极的寿命终止.

## 1.3 阳极涂层显微形貌分析

用扫描电镜观察阳极涂层的显微形貌, 并通过能谱仪对元素的表面分布进行分析, 设备为 S250 MK 扫描电镜.

# 2 结果与讨论

## 2.1 开路电位

不同配方阳极的开路电位见表 1. 如表所见铱钽钛金属氧化物阳极在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位较正, 说明该类阳极具有较高的稳定性, 以及良好的耐蚀性. 另外, 开路电位受涂层组成的影响, 当涂层中贵金属铱的含量较高时, 阳极的开路电位较正, 表明增加涂层中铱含量可提高阳极的耐蚀性.

表 1 IrTaTi 金属氧化物阳极涂层配方设计及电化学试验结果

Tab. 1 Design matrix and experimental results of IrTaTi metal oxide coated titanium anodes

阳极编号 No.	涂层组成			开路电位/mV	循环伏安电量 $Q$ /mC cm <sup>-2</sup>	强化电解寿命/h
	Ir	Ta	Ti			
1	0.82	0.08	0.10	311	1.31	235
2	0.68	0.28	0.04	255	6.95	510
3	0.52	0.37	0.11	233	12.09	264
4	0.45	0.09	0.46	251	7.14	111
5	0.25	0.73	0.02	227	3.19	0.45
6	0.16	0.70	0.14	218	0.99	0.07
7	0.09	0.64	0.27	216	0.89	0.03

## 2.2 循环伏安试验

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积. 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<sup>[6]</sup>. 试验结果见表 1, 图 1 给出了 1、2、3、4 和 5 号阳极的循环伏安曲线. 结果表明活性组元铈含量较高时, 氧化物阳极循环伏安电量  $Q$  并非最大, 相反, 加入一定量的惰性组元钽和钛, 循环伏安电量  $Q$  会增大, 因为当铈含量较高时, 阳极涂层显微结构比较致密, 而加入适量的惰性组元后, 阳极涂层由较为致密的显微结构变为多裂纹显微结构, 并且裂纹数量较多, 尺寸较大, 从而使阳极有效的活性表面积增大, 其循环伏安电量  $Q$  也随之增大; 但是, 如果活性组元铈的含量很低, 惰性组元钽和钛含量很高, 即使阳极涂层表面呈裂纹纵横的显微形貌, 裂纹数量很多, 氧化物阳极的循环伏安电量  $Q$  也很小, 即其活性表面积较小. 综上所述, 氧化物阳极的活性表面积不仅取决于活性组元铈的含量, 同时还受阳极涂层结构的影响, 只有铈钽钛配比适当的阳极才具有较大的活性表面积 (氧化物阳极的显微形貌分析见 3.4).

### 2.3 强化电解寿命

不同配方的阳极强化电寿命见表 1, 结果表明阳极涂层中铈含量的多少是决定阳极寿命的主要因素, 但铈含量最高的阳极的寿命并非最长, 当铈含量低于 25% 时, 阳极的寿命急剧下降. 表 1 中 2 号阳极具有最长的寿命说明, 只有加入适量的惰性组元, 该阳极才能获得优异的电化学稳定性, 以及较长的强化电解寿命. 另外, 阳极强化电解寿命还受阳极涂层显微结构的影响, 涂层显微结构致密会延长阳极的强化电解寿命, 而裂纹纵横的显微结构则会降低电解寿命. 因为在电解过程中, 强化电解寿命很大程度上取决于基体和活性涂层间是否形成了钝化膜, 如果涂层表面裂纹数量较多, 尺寸较大, 那么电解过程中析出的氧就较容易通过裂纹扩散到基体表面, 与基体形成不导电的氧化钛钝化膜, 从而过早地导致阳极失效.

### 2.4 金属氧化物阳极的消耗率

金属氧化物阳极消耗率按下面公式计算:

$$V = \frac{W_0 - W_t}{I \cdot t}$$

式中  $V$  为阳极消耗率 ( $\text{mg}/\text{A} \cdot \text{a}$ );  $W_0$  为阳极

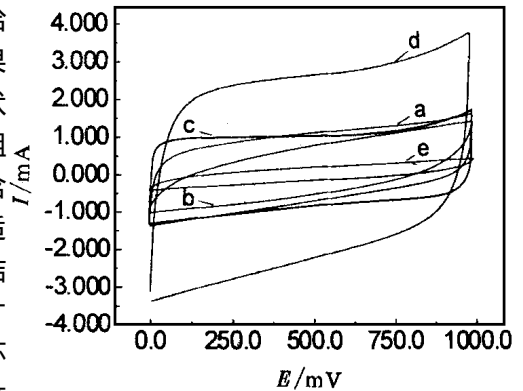


图 1 阳极在 3.5% NaCl 溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of anodes in 3.5% NaCl solution

- a) No. 2 anode
- b) No. 5 anode
- c) No. 4 anode
- d) No. 3 anode
- e) No. 1 anode

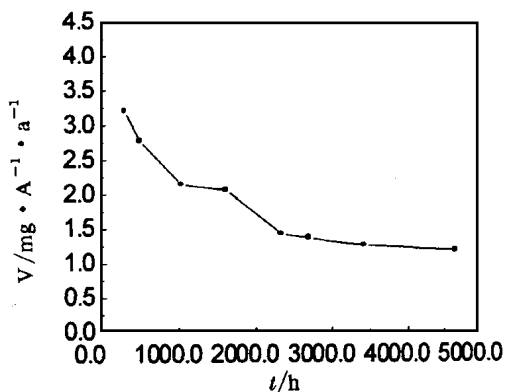


图 2 阳极在海水中的消耗率

Fig. 2 Consumption rate of anode in seawater as a function of time at  $i = 200 \text{ mA cm}^{-2}$

初始重量 (mg);  $W_t$  为电解  $t$  时间 (年, a) 后阳极的重量;  $I$  为阳极电流 (A)。

图 5 表明, 电解初期阳极的消耗率比较高, 而随着电解过程的进行, 阳极消耗率不断减小, 并逐渐趋于一个稳定值, 接近  $1 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$ 。由于金属氧化物阳极是微孔微裂纹结构, 阳极烧结过程中产生的灰烬易吸附于其中, 在电解初期, 这些附着物短时间内会被阳极表面析出的气体冲刷掉, 因此电解初期得到的阳极消耗率比较高, 随后阳极的溶解逐渐趋于稳定, 阳极消耗率也逐渐趋于一个稳定值。由图可知, 金属氧化物阳极的消耗率小于  $3.5 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$ , 低于铂电极在海水中的消费率 ( $6 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$ )<sup>[7]</sup>, 它是一种不溶性阳极材料, 作为外加电流阴极保护用辅助阳极具有广泛的应用前景。

## 2.5 金属氧化物阳极涂层的显微形貌

表 1 中 1、2、3 和 6 号阳极涂层的显微形貌见图 3。由 SEM 照片可以看出, 随涂层中活性组元和惰性组元含量配比的不同, 阳极涂层形貌表现出很大差异。当铌含量较高时, 涂层结构较为致密 (见图 3(a)、(b)), 但仍存在细小的裂纹。随铌含量降低, 钽与钛含量的升高, 涂层表

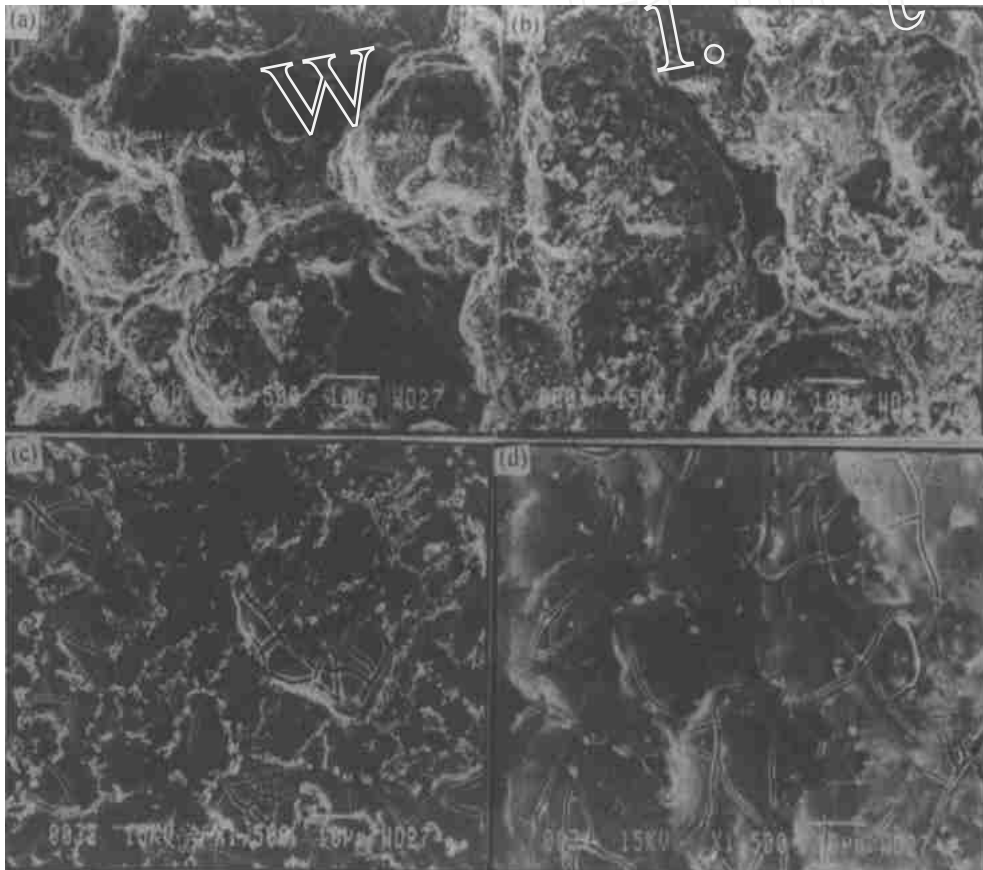


图 3 不同阳极涂层的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of different anode coatings

Composition of the anode coatings (see in Tab. 1) a) No. 1, b) No. 2, c) No. 3, d) No. 6

面形貌呈龟裂纹状,特别是钽钛含量很高时,涂层表面的龟裂纹就越明显,裂纹数量较多,尺寸较大(图 3(c)、(d)).由此可见涂层显微结构直接影响到阳极的电化学性能.能谱分析结果还表明,各元素在涂层表面的分布是不均匀的,在 SEM 照片中,暗色区含有钽、钼和钛,但主要富集惰性组元钽和钛;在白色的亮带区主要富集贵金属钽(氧化钽),而钼和钛的含量很少,故存在氧化钽偏析现象;另外,涂层中还存有少量的氯,表明烧结过程中,氯化物并没有完全被氧化.

### 3 结 论

3.1 在阳极极化析氧析氯的情况下,钽钼钛金属氧化物阳极具有良好的电化学活性和电化学稳定性,其电化学性能不仅取决于活性组元与惰性组元的配比关系,还受阳极涂层显微形貌的影响.

3.2 钽钼钛金属氧化物阳极涂层为多孔多裂纹的显微结构.由于阳极涂层组成不同,涂层显微形貌表面出很大差异,随钽含量的减少,钼和钛含量的升高,涂层由比较致密的显微结构变为裂纹纵横的显微结构.此外,各元素在阳极涂层表面的分布是不均匀的,存在成份偏析现象.

3.3 钽钼钛金属氯化物阳极在海水中的消耗率很低,它是一种不溶性的阳极材料,作为外加电流阳极保护用辅助阳极具有广泛的应用前景.

## Electrochemical Characterization of Ir-Ta-Ti Metal Oxide Coated Titanium Anodes

WANG Ting-yong<sup>\*</sup>, XU Li-kun, CHEN Guang-zhang

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

**Abstract:** Ir-Ta-Ti metal oxide coated titanium anodes of variable composition were prepared by thermal decomposition. Their micro morphologies and electrochemical properties were characterized by scanning electron microscope, open circuit potential, cyclic voltammetry, consumption rate measurements and accelerated life test. The SEM results indicated that all coatings were of a porous and cracked-mud microstructure influenced greatly by the composition of coatings. The electrochemical measurements showed that the Ir-Ta-Ti ternary oxide-coated anodes exhibited excellent electrochemical activity and electrochemical stability in both acidic media and seawater which were affected by the composition and microstructure of the coatings. Owing to good corrosion resistance and low consumption rate in seawater, metal oxide coated anodes belong to insoluble material, and can be potentially applied in impressed current cathodic protection systems as an anode.

**Key words:** Electrochemical activity, Electrochemical stability, Open-circuit potential,

Cyclic voltammetry

## References :

- [1] J T Reding. Performance of mixed metal oxide activated titanium anodes in deep ground beds[J]. Corrosion , 1987 : 9.
- [2] Ashok Kumar. New developments in the ceramic anode for cathodic protection[J]. Corrsion , 1986 : 288.
- [3] Kohichi Kameyama , Kohji tsukada , et al. Surface characterization of RuO<sub>2</sub>- IrO<sub>2</sub>- TiO<sub>2</sub> [J]. J. Electrochem. Soc. , 1994 , 141(3) : 643.
- [4] C H Comminellis , G P Vercesi. Preperation of oxygen evolving eldctrodes with long service life under extreme conditions[J]. J. Appl. Electrochem , 1988(33) 4 : 573.
- [5] Achille De Battistic. Preperation and characterization of mixed-oxide electrocatalysts based on RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> [J]. Chimia , 1995 , 49 : 17.
- [6] S. Trasatti. Physical electrochemistry of ceramic oxide. Electrochim[J]. Acta , 1991 , 36(2) : 225.
- [7] Dong Kexian , Wang Chaochen. Investigation of platinized titanium anode[C]. In : Corrosion Science Branch of National Science and Technology Committee , Proc. Corrosion and Protection Congress in 1979. Peiking China : Science Publishing House , 1982 : 229.