

Ir-Ta氧化物涂层 不溶性阳极钛基体处理

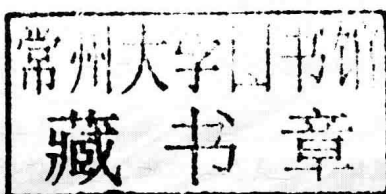
闫镇威 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

Ir-Ta氧化物涂层 不溶性阳极钛基体处理

闫镇威 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

· 北京 ·

内 容 提 要

本书详细介绍了析氧 Ir-Ta 氧化物涂层不溶性阳极,重点讲述了近些年来以提高其电催化活性、稳定性和寿命为目的的新工艺、新方法,并且结合作者的工作从负载 Ir-Ta 氧化物涂层的钛基体表面改性的角度出发,提出一些新思路并结合热力学和动力学方面的知识加以论述。

本书可供从事化工、冶金、环保、电镀、电解工业的工程技术人员阅读,也可供电极生产企业及大专院校相关师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

Ir-Ta氧化物涂层不溶性阳极钛基体处理 / 闫镇威著

— 北京:中国水利水电出版社,2016.12

ISBN 978-7-5170-5034-6

I. ①I… II. ①闫… III. ①钛基合金—金属涂层—钛基阳极—处理 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第311212号

书 名	Ir-Ta 氧化物涂层不溶性阳极钛基体处理 Ir-Ta YANGHUAWU TUCENG BURONGXING YANGJI TAIJITI CHULI
作 者	闫镇威 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京中献拓方科技发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 8.75印张 202千字
版 次	2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷
定 价	42.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前言

目前工业上应用最为广泛的氧化物涂层不溶性阳极根据其用途可分为析氯阳极和析氧阳极,前者一般是 Ti 基 RuO_2 系氧化物涂层阳极,后者一般是 Ti 基 IrO_2 系氧化物涂层阳极。由于在析氧环境下对阳极的要求更为苛刻,与析氯环境下的 Ti 基 RuO_2 系氧化物涂层阳极一般可用 4 年的寿命相比,析氧环境下的 Ti 基 IrO_2 系氧化物涂层阳极的寿命较短(不超过 1 年),仍有待提高。本书通过对阳极极化、循环伏安、交流阻抗、电解加速寿命试验,结合电解前后阳极涂层担载量、成分、微观组织、形貌、织构、 IrO_2 晶粒尺寸等测试分析,系统进行了基体形状、特别是热处理、氮化、氢化三类不同前处理对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物钛阳极性能影响规律及失效机理的研究,以期提高铱氧化物体系电极的电催化活性和寿命。

基体形状会影响热分解方法制备的 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极涂层的表面微观裂纹尺寸和分布,极大地影响电极寿命。平板和菱形网孔钛基体 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物同涂覆 10 层时,菱形电极虽比平板电极担载量、厚度低甚至 1 倍,但其加速寿命反而比平板电极高 2.7 倍。

基体进行固溶时效、去应力退火、再结晶退火三种热处理均会提高 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛电极的寿命,电极加速寿命按基体的再结晶退火 > 去应力退火 > 固溶时效 > 未热处理排列,以再结晶退火基体的电极寿命最长。基体表面硬度低、喷砂酸蚀粗糙度大、晶体高择优取向会使 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层中 IrO_2 晶粒细小,密排晶面 (101) 晶面的高择优取向会使 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛电极具有最高的电催化活性,并使电极 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层表面裂纹细小且数量极少,电极电解失效时, $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层已没有残留,利用率最高,寿命最长。

钛在气压为 2 万 Pa 的氮气气氛下 $550 \sim 750^\circ\text{C}$ 温度范围内,表面可发生氮化,随着氮化温度的升高,钛基体表面 N/Ti 原子比逐渐增大, 750°C 时可以生成 $\text{TiN}_{0.3}$ 、 Ti_2N 和 TiN 多种钛氮化合物。钛在气压 2 万 Pa 氢气气氛下,温

度为 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内，氢化处理时表面生成六方结构的 TiH_2 ，与钛基体喷砂+酸蚀处理钛基体表面生成立方结构的 TiH_2 显著不同。钛基体氮化和氢化处理影响热分解法，涂覆 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极的电催化活性和寿命。

作者衷心希望本书能对广大从事钛电极研究、生产和应用的工程技术人员、高等院校师生有所启发和帮助。本书的出版得到了华北水利水电大学博士启动经费（编号 40371）和青年创新人才基金（编号 70475）的资助。

由于时间有限，加之作者水平有限，书中难免有错漏之处，敬请读者批评指正。

作者

2016.10.13

目 录

前言

第 1 章 引言	1
第 2 章 国内外研究现状	2
2.1 析氧阳极研究现状	2
2.1.1 钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的发展概况	2
2.1.2 钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的制备方法	4
2.2 钛基氧化物阳极析氧机理	5
2.2.1 涂层钛阳极的析氧反应过程	5
2.2.2 钛基氧化物阳极析氧机制	6
2.3 氧化物涂层钛阳极的失效	7
2.4 提高氧化物涂层阳极性能的措施	9
2.4.1 基体喷砂处理对阳极性能的影响	10
2.4.2 基体酸蚀处理对阳极性能的影响	10
2.4.3 基体热处理对阳极性能的影响	11
2.4.4 基体表面氮化处理对阳极性能的影响	11
2.4.5 基体表面氢化处理对阳极性能的影响	13
2.4.6 使用不同基体对阳极性能的影响	13
2.4.7 涂层热分解烧结温度对阳极性能的影响	14
2.4.8 形状对阳极性能的影响	16
2.5 本书研究内容及技术路线	17
2.5.1 本书研究目的和研究内容	17
2.5.2 本书研究的技术路线	17
第 3 章 基体形状对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极性能影响分析	19
3.1 材料制备与分析方法	19
3.1.1 基体不同形状的 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极制备	19

3.1.2	电化学性能研究方法	20
3.1.3	微观组织结构研究方法	20
3.2	结果与讨论	20
3.2.1	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极表面形貌观察	20
3.2.2	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极涂覆担载量	22
3.2.3	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极循环伏安分析	23
3.2.4	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极交流阻抗分析	25
3.2.5	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极加速寿命及失效分析	28
3.3	本章小结	31
第4章	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极钛基体热处理对阳极性能影响分析	32
4.1	材料及制备方法	34
4.1.1	钛基体热处理工艺	34
4.1.2	钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的制备	34
4.1.3	电化学性能研究方法	35
4.1.4	微观组织结构研究方法	35
4.1.5	粗糙度评定方法	36
4.2	结果与讨论	36
4.2.1	钛基体热处理的金相组织观察	36
4.2.2	涂覆前钛基体表面形貌观察	38
4.2.3	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层微观形貌观察	40
4.2.4	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极 XRD 及织构分析	40
4.2.5	钛基体不同热处理开路电位分析	44
4.2.6	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极析氧过电位分析	45
4.2.7	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极循环伏安分析	45
4.2.8	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极交流阻抗分析	47
4.2.9	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极加速寿命及失效分析	51
4.3	本章小结	61
第5章	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极钛基体氮化处理对阳极性能影响分析	63
5.1	材料及制备方法	66
5.1.1	钛基体前处理	66
5.1.2	$\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的制备	66
5.1.3	电化学性能研究方法	66
5.1.4	微观及组织结构研究方法	66
5.2	实验结果与分析	67

5.2.1 钛基体氮化处理形貌观察	67
5.2.2 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极表面形貌观察	68
5.2.3 钛基体氮化处理及 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层 XRD 分析	72
5.2.4 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极循环伏安分析	76
5.2.5 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极交流阻抗分析	77
5.2.6 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极莫特-肖脱基 (Mott-Schottky) 分析	81
5.2.7 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极加速寿命及失效分析	83
5.3 本章小结	91
第 6 章 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极钛基体氮化处理对阳极性能影响分析	92
6.1 材料及制备方法	93
6.1.1 钛基体前处理	93
6.1.2 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的制备	94
6.1.3 电化学性能研究方法	94
6.1.4 微观及组织结构研究方法	94
6.2 实验结果与分析	94
6.2.1 钛基体前处理形貌观察	94
6.2.2 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极表面形貌观察	96
6.2.3 不同处理的钛基体和 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层 XRD 分析	101
6.2.4 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极循环伏安分析	109
6.2.5 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极交流阻抗分析	109
6.2.6 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极加速寿命和失效分析	112
6.3 本章小结	121
第 7 章 结论	123
参考文献	124

第 1 章

引 言

催化在当今世界能源、燃料、精细化工、制药和日用化工等领域扮演着极其重要的角色。目前,大约有 90% 化学生产过程及超过 20% 的工业产品都涉及到了催化过程。电极作为一种固态异相催化剂,被广泛应用于电镀、电解、腐蚀保护、电合成、电解氧化法废水处理等各种电化学工程,为电化学反应提供了场所。

阳极是电化学工业中关键的部件。应用于电镀工业中的阳极一般分为可溶性阳极和不溶性阳极。可溶性阳极在电镀过程中起补充金属离子和导电的作用,不溶性阳极只起导电作用。最早应用的不溶性阳极是石墨阳极和铅阳极。阳极按照析出的气体不同,又可分为析氯阳极和析氧阳极。石墨阳极属于析氯阳极,铅合金阳极属于析氧阳极。

随着工业和科学技术的不断发展,传统的阳极材料越来越表现出其局限性。如石墨阳极的耐蚀性不是很理想、强度也不高;铂阳极的电催化性能不好。这就促使人们研究开发电催化性能更高、服役寿命更长的阳极。钛基氧化物涂层不溶性阳极的出现给电化学工业的发展带来了飞跃式的发展。随着工业应用的迅猛发展,最初的 $\text{Ti}/\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$ 阳极已不能胜任过电位较高的析氧反应,而且在高的工作电位下阳极材料自身易发生溶解或钝化,使用寿命较低,因此在析氧环境下对阳极的要求更为苛刻。长期以来一直使用铅合金作为析氧阳极,由于其笨重以及污染环境等原因,人们一直致力于开发新一代的钛基氧化物涂层阳极。 IrO_2 的电化学活性在酸性介质中具有很高的析氧电催化活性,因而在析氧体系中能保持很高的稳定性,是理想的析氧阳极材料。通常在应用中使用 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物涂层,其中 IrO_2 是催化和导电组分, Ta_2O_5 是作为催化组分的稳定剂和分散剂。近些年来对析氧用高寿命阳极的研究大多围绕 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物体系开展。

但是与氯碱工业用钌氧化物系阳极最高可用 10 年、一般可用 4 年的寿命相比,析氧用 Ir 系氧化物阳极的寿命短,仍有待提高,另外在实际生产中稳定性也较钌氧化物系阳极差。目前对钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的研究多集中在 IrO_2 和 Ta_2O_5 的添加比例、加入中间层、添加第三组元等方面,以期改善其电催化活性以及服役寿命,但是实际效果仍然不甚理想。另外 IrO_2 的价格高昂,一旦发生局部失效,整片电极报废,材料成本加大,加上在生产线上更换电极的人力、工时成本居高不下,已经严重制约了钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极在各领域的工业应用。本书拟对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的钛基体进行处理并进行深入研究,以期在不增加或者少增加成本的前提下,获得较高的电催化活性、稳定性及较长的服役寿命,因此具有重要的学术意义。

第 2 章

国内外研究现状

2.1 析氧阳极研究现状

在电化学体系中,电极材料是一个极为重要的问题。电极材料可以改变反应的过程、电极过程动力学和电化学反应的产物。改变电极材料及其表面状态,可以控制电极电位,改变电极的反应速度。

一般情况下,电极材料应该具有以下基本性能^[1-4]:

(1) 机械加工性。电极材料必须具有足够的机械强度,容易拆换和加工成不同大小和形状。

(2) 物理、化学稳定性。电极表面或涂层不易发生龟裂,阳极材料在电解过程中不易被腐蚀,不易与反应物和生成物发生反应,不易在电极表面形成沉淀物。

(3) 电导率。当电极具有较高电导率时,才适合在高电流和高电位下工作,而且可以避免由于电阻过大引起能量损失。

(4) 催化性能和选择性。阳极材料必对特定的反应具有显著的电催化特性,在发生竞争反应时具有较高的选择性。

(5) 使用寿命。工业上应用的电极一般要使用几年以上,这对于提高经济效益很有必要。

2.1.1 钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的发展概况

随着电化学工业的不断发展,传统的阳极材料越来越表现出其局限性。如石墨阳极的耐蚀性不是很理想、强度也不高;铂阳极的电催化性能不好;铅合金阳极本身具有生物毒性和污染性。这就促使人们研究开发电催化性能更高、服役寿命更长的阳极。例如,自从比尔在 1965 年和 1967 年先后注册两个钛基氧化物涂层不溶性阳极专利,这种钛阳极是在特殊处理过的钛基体上热沉积涂覆了贵金属元素(铂、铱、铈、钽、铌等)及其氧化物涂层,由于其具有尺寸稳定性,被称为尺寸稳定性阳极(dimensionally stable anodes, DSA)^[5,6]。此后钛基氧化物涂层不溶性阳极被广泛应用到如铝箔电化成、铜箔制造、电子电路板电镀、钢板镀锌(锡)、有机电合成、水处理、镀铬、镀铈、电解酸洗钢板、电冶金、阴极保护、酸碱盐回收、电渗析等领域^[7-9]。但是由于在一般的电极上析氧反应的过电位较高,而且在高的工作电位下阳极材料自身易发生溶解或钝化,导致电极寿命较低,因此在高析氧环境下对阳极的要求更加苛刻, $\text{Ti}/\text{TiO}_2 - \text{RuO}_2$ 阳极已不能胜任。长期以来一直使用铅合金阳极,由于其笨重,以及污染环境等原因,人们一直致力于开发新一代的

钛基氧化物涂层阳极。研究表明,在析氧环境中 IrO_2 的电化学活性仅次于 RuO_2 , $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 的标准电位在铂族金属氧化物中最低 ($E=0.93\text{V}$)^[10],说明 IrO_2 阳极在酸性介质中具有较高的析氧电催化活性,因而在析氧体系中能保持较高的稳定性,在贵金属氧化物中具有最好的导电性(可用作电化学催化金属氧化物电导率,见表 2.1.1),是析氧阳极的理想催化材料。为提高活性氧化物的稳定性,往往在涂层中掺入其他惰性相组元。在众多惰性氧化物中 Ta_2O_5 被认为是 IrO_2 涂层最理想的掺杂组元。近些年来对析氧用高寿命阳极的研究大多围绕 $\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物体系开展^[11-14]。

表 2.1.1 可用作电化学催化金属氧化物电导率^[15]

化合物	IrO_2	$\text{MnO}_2(\beta)$	MoO_2	OsO_2	PtO_2
导体类型	$(1\sim3)\times10^4$	$10\sim10^2$	$(0.5\sim1)\times10^4$	1.6×10^4	10^6
$\rho/(\Omega/\text{cm})$	M	S	M	M	S
化合物	$\text{ReO}_2(\beta)$	RhO_2	RuO_2	TiO_2	SnO_{2-x}
导体类型	10^4	$>10^4$	$(2\sim3)\times10^4$	10^{-8}	$>10^4$
$\rho/(\Omega/\text{cm})$	M	M	M	S	M

注 M=metal; S=semiconductor。

目前在国内外钛基 $\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极已经广泛用于 PCB 板电镀铜、高速电镀锌 (EGL) 等。但是与氯碱工业用钌氧化物系阳极最高可用 10 年、一般可用 4 年的寿命相比,析氧用 IrO_2 系氧化物阳极的寿命较短,仍有待提高。近年来研究主要涉及 IrO_2 和 Ta_2O_5 的添加比例、电化学催化活性、服役寿命、加入中间层、添加组元等。目前应用比较广泛的是添加第三组元、加入中间层和梯度涂层。添加组元比较简单,即是除了 IrO_2 和 Ta_2O_5 之外,再添加第三甚至第四种组元。下面主要介绍加入中间层和梯度涂层。

1. 加入中间层

施涂中间层则是通过在钛表面形成致密的阻挡层来防止钛的钝化,这种电极体系的寿命得到延长。进一步的研究表明,中间层与钛氧化物层间形成固溶体或化合物能阻止氧分子或氧原子向基体表面扩散,并能提高基体与涂层间的结合力。这样一方面避免了高电阻氧化钛的形成;另一方面也避免了涂层因长期电解使用而脱落。根据金属学原理,形成固溶体或化合物的必要条件是两种氧化物的构型相同、晶胞尺寸相接近。基于这个原理,目前广泛使用的中间层氧化物,如 $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{RuO}_2$ 、 $\text{TiN}-\text{TiFe}$ 、 RuO_x 、 $\text{RuO}_2-\text{TiO}_2$ ^[16,17]。另外一种类似制取中间层的方法是先在基体表面沉积耐蚀金属,然后再通过热处理,使中间层通过高温界面反应在界面层形成固溶体或者化合物^[18]。

廖永兰等^[19]根据铱钽涂层的失活机理设想在钛基体与贵金属氧化物之间中间层。该中间层能优先选择氧化或者不氧化,或者能阻止氧扩散从而避免钛基体的钝化,提高涂层钛阳极的寿命,以便适应实际生产的需要。研究表明,中间层除了铂、铂钛合金等贵金属类氧化物外还有锡铈等贱金属类氧化物,此类氧化物涂层不仅价格便宜,而且具有良好的抗氧化性能和电催化活性,因此锡铈氧化物作为抗氧中间层受到众多学者的关注。唐益等^[20]以 IrRuSn 氧化物为表面活性层,分别嵌入 IrTa 和 IrTaSn 氧化物中间层,用溶胶凝胶法制备钛基 $\text{IrTa}/\text{Ir}-\text{RuSn}$ 和钛基 $\text{IrTaSn}/\text{IrRuSn}$ 氧化物电极,研究了该电极的表面形

貌微观结构和电化学性能。结果表明电极的强化电解寿命得到了增强,尤其是正反交替电解寿命。

2. 梯度涂层

对氯碱工业采用的钌钛氧化物涂层阳极的研究表明,其电极失效是与涂层上存在的裂缝有关。裂缝产生是因为在加热过程中基体和涂层热膨胀系数不一样而在基体和涂层间产生了热应力,同时反复加热冷却,加深了裂缝的产生,从而使钛基体与涂层的结合力下降或是涂层脱落。梯度法就是在制作异相材料时,使材料的组分有一个梯度变化,防止组分的突变,以此来减缓不同物质界面间的热应力,从而防止涂层的裂缝或脱落,得到结合紧密的复合材料^[21]。但建明等^[22]用梯度变化5层采用RuTi摩尔比如下变化,0:1、5:95、1:9、2:8、3:7,每次梯度以涂制一层较好,最外层仍然是常规的RuTi(3:7)这样制得的电极快速寿命达到2089min,相比常规RuTi(3:7)涂层1466min的快速寿命增加了42.5%,有较大幅度提高。

2.1.2 钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物阳极的制备方法

目前钛基氧化物阳极制备所用的方法有:热氧化法、溶胶-凝胶法、溅射法、电沉积法,应用较广泛的是热氧化法和溶胶-凝胶法^[23-30]。下面分别对几种制备方法进行介绍。

1. 热氧化法

热氧化法又称热分解法,是制备DSA阳极最早、最普遍的方法,包括浸渍法和涂刷法。制备工艺:钛基预处理—涂覆贵金属盐溶液—干燥、烧结。该方法的特点是:工艺简单,成本低廉,容易制备工业所需的大电极,适合于大部分金属阳极的制备。但在制备过程中需要经过不断的升温、冷却,电极表面容易形成“龟裂”使电极表面致密度较差^[31-33]。

2. 溶胶-凝胶法

采用溶胶-凝胶法在基材表面涂膜对提高基材的化学耐久性、防止氧化、控制腐蚀有显著的效果。这种方法具有反应温度低、设备及制备工艺简单、薄膜化学组成容易控制、可以大面积涂膜等优点,具有很好的应用前景。其缺点是原料成本较高^[34,35]。

3. 溅射法

磁控溅射作为一种新型的高速、低温溅射镀膜方法,可以制备各种金属膜、介质膜、半导体膜等。制备的膜具有整体均匀、重现性高、沉积速度快、杂质无残留等优点,但是过程较烦琐,溅射所用设备复杂,较适合于实验室研究^[36]。

4. 电沉积法

电沉积法是在外电场的作用下,使高价态的离子还原为低价态,形成氧化物沉积在阴极上;或者使低价态的离子被氧化成高价态,形成氧化物沉积在阳极上。该方法制备的电极通常具有较好的致密度,在制备过程中,温度和添加剂是影响镀层效果的重要因素。

由于热分解法工艺简便,成本相对低廉,在实际生产中为主要的制备方法。

一定尺寸的Ti基板经喷砂粗化、碱洗除油和酸洗活化、刻蚀后备用,这样处理后的基板具有粗糙的表面,目的是增加其后涂覆的氧化物涂层与基体间的结合力。将涂覆液涂

刷或者喷涂于 Ti 基体表面，然后在含 O₂ 气氛中烘干、烧结后制得氧化物，主要工艺流程如图 2.1.1 所示。

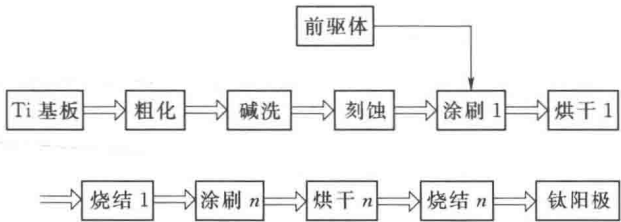


图 2.1.1 电极制备工艺流程图

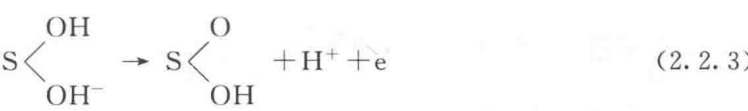
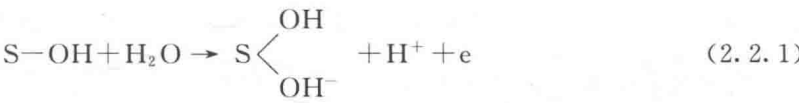
2.2 钛基氧化物阳极析氧机理

金属阳极上的电极过程动力学过程较为复杂，尤其是在析氧的过程中，阳极上一般除了进行氧析出反应外，还常伴随金属以及涂层自身的溶解、钝化以及不溶性产物的生成等一些过程^[37]。

2.2.1 涂层钛阳极的析氧反应过程

析氧涂层为 Ir，Ta 混合氧化物。IrO₂ 是催化和导电组分，Ta₂O₅ 为催化组分的稳定剂和分散剂。酸性溶液电解，析氧最佳涂层为 Ti/IrO₂ · Ta₂O₅（物质的质量比为 7：3）。

IrO₂ 系阳极在酸性溶液（150g/L H₂SO₄，60℃）中电解，析氧反应遵循下面的反应式^[38,39]：



氧化物涂层阳极析氧反应机理如下所述^[40]。

- (1) 通过水氧化作用生成·OH。
- (2) 氧从·OH 转移到氧化物晶格，生成较高价态氧化物。
- (3) 高价氧化物分解析出氧。

图 2.2.1 为氧化物涂层电极在酸性溶液中电解析氧反应机理图。

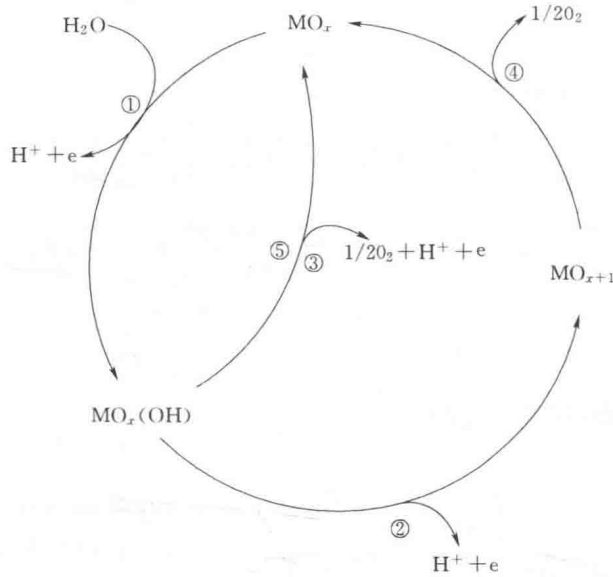
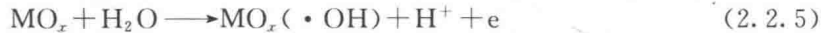
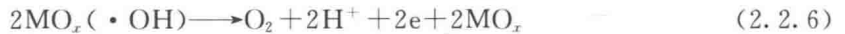


图 2.2.1 氧化物涂层阳极析氧反应机理图^[41]

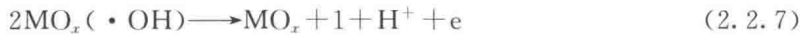
首先，通过水电解产生可吸附的 $\cdot\text{OH}$ ^[42]：



对于不活泼的氧化物，不存在电催化活性点，吸附不牢的 $\cdot\text{OH}$ 会进一步氧化，生成分子氧，这被称为过氧化物机理（过氧化氢有可能会成为中间产物）。



对于具有电催化活性点的金属氧化物（如 RuO_2 、 IrO_2 ），对析氧反应具有催化活性。它通过和氧化物晶格中金属阳离子的相互作用，对 $\cdot\text{OH}$ 的吸附稳定性好，这就增加了氧化物的氧化作用点：



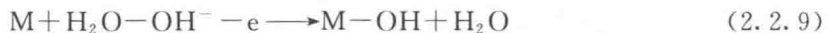
这个不稳定的氧化物会分解，产生分子氧：



2.2.2 钛基氧化物阳极析氧机制

目前对氧化物阳极电催化过程的解释主要有键能理论和氧化物对控制理论^[43,44]。

键能理论最早是由 Ruetschi 等人^[45,46] 在研究了不同金属材料表面的析氧过电位问题。他们设想如下的反应是析氧过程的控制步骤：



此步骤之后进行一系列的快步骤，最终生成分子氧。在 $\eta \geq 0.1 \sim 0.2\text{V}$ 时，认为逆过程可忽略，从而可得出一定电流下上式反应的过电位：

$$\eta = (RT/\alpha F) \ln \xi + \Delta H^{++} - (1 - 1/\alpha \lambda) \varphi_0 - e_0 \quad (2.2.10)$$

式中： α 为放电过程中的传质系数； λ 为反应中的放电 OH^- 数； ΔH^{++} 为反应的活化能； φ_0 为 $a(\text{OH}^-) = 1$ 时的 Stern 双电层电位差； e_0 为在 OH^- 放电可逆电极电位下实际的电极电位； ξ 为常数，其值与电极材料无关； α 、 ΔH^{++} 、 λ 取决于电极材料； e_0 完全取决于电极性质。

该理论可以较好地解释在 Pd、Au、Ag 等电极的 O_2 极化曲线上出现多个过电位发生突变的现象。由于这些突变的电位接近于对应的电极不同氧化态的平衡电位，故电极表面氧化态发生了变化，从而引起 M-OH 键能变化，进而导致过电位发生突变。由于金属价态越高，M-OH 键能越低，因而过电位升高，这与实验现象是吻合的。

氧化物对控制理论最早是由 Hickling 等^[47] 在研究了不同金属在 KOH 中的析氧过电位与金属氧化物对的平衡电位间的关系，结果表明，在高的电流密度下（如 $1\text{A}/\text{cm}^2$ ），金属表面析氧电位由金属低价/高价氧化物对决定。后来 Tseung 等^[48] 提出金属氧化物表面的 O_2 析出电位必须高于金属/氧化物对或低价氧化物/高价氧化物对的平衡电极电位，这一观点已广泛被人们接受。

2.3 氧化物涂层钛阳极的失效

钛阳极的主要失效特征是阳极电位升高、阳极电流效率下降。由于工作时阳极表层活性物质参与反应，接触电解质的表面上有大量的气泡析出，它受到的物理化学作用非常复杂，其失效类型也很复杂。研究金属氧化物阳极的失效过程与机理对改进其稳定性和延长其使用寿命具有重要意义。对于金属氧化物阳极的失活或损伤机理已有人开展了一些研究工作。

一般地，钛基氧化物阳极的失效大体可由两个方面引起：活性氧化物的损失和钛基体的钝化^[49-52]。

图 2.3.1 为 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层中 Ir 的溶解速度与服役时间的关系，可以看出随 IrO_2 活性物质溶解丧失的加剧，电极寿命降低。

Vallet 等^[53] 采用卢瑟福背散射光谱法测定了 Ru-Ti 氧化物涂层在 H_2SO_4 溶液中失效前后元素含量变化情况。结果表明，失效后涂层中 Ru 含量的下降发生在距离 Ti 基体 5000nm 处的薄层中，在此薄层中 Ru 未完全丧失，且界面上也为生成纯净的 TiO_2 绝缘产物。但是作者认为，此薄层内 $(2.7 \sim 3.0) \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 的 Ru 原子密度难以承受足够的析氧活性，因而也不足以维持 $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$ 混合氧化物的金属导电性（半导体/金属导体间的转化），从而导致了电极失活。

传统钛基 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极的失效机制，文献^[54] 中认为，槽压随电解时间，阳极伏安电量随电解时间的变化，都反映在了加速寿命试验中，可分为活化、稳定、失效三个阶段。在电解初期，槽压逐渐下降，这种现象被认为是由于电极表面的多孔性造成的^[55]，

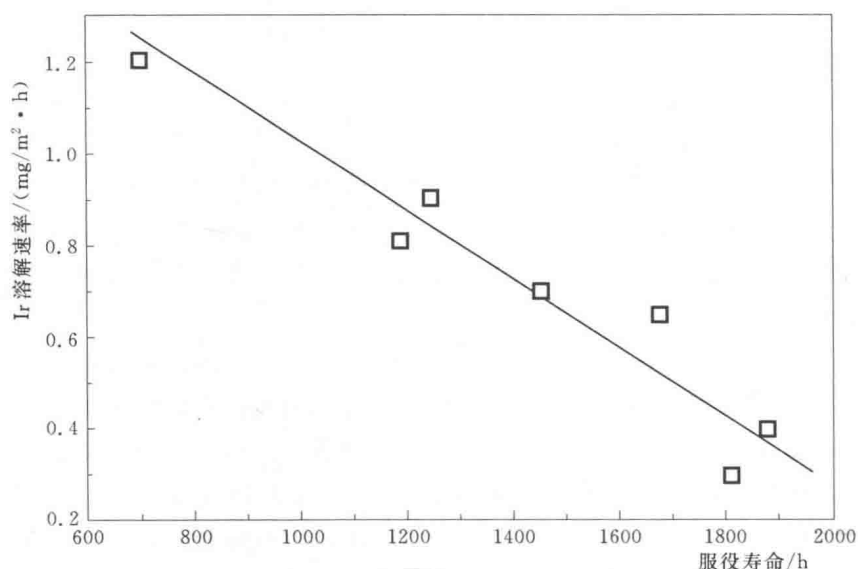


图 2.3.1 Ir 的溶解率随时间的变化关系^[53]

随着电解的进行，晶界或裂纹边缘逐渐被电解液渗入，电极的实际析氧活性点增多，在恒电流极化下电极电位下降。持续一段时间后，槽压开始保持稳定，这一过程的时间占整个电解过程的主要部分。达到一定小时后，槽压开始升高，并在很短的时间内槽压迅速上升，直至失效。

Rolewicz 等^[56]通过俄歇能谱测试了 $\text{Ti}/70\%\text{IrO}_2 \cdot 30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极电解失效后的表面元素含量，结果显示 IrO_2 含量仍然维持在 $42\% \sim 48\%$ 之间。因此失效区的出现可能不是由于 Ti 基表面形成金红石型 TiO_2 阳极氧化膜所致。XRD 及 EIS 测试结果支持了这种推测。

应该指出的是，如果 Ti 基体与氧化物涂层间具有优异的电接触，那么整个电极的表现电位将是氧化物涂层的析氧电位。即使涂层的电催化活性在失效区并未发生突变，整个电极电位也不会发生突升。

由于电极的多孔性，暴露在电解液中的部分 Ti 基体表面很快会发生阳极氧化。而与涂层结合良好的部分受到了保护，涂层不会发生剥离^[57]。因此一种可能是此处的钛基体首先发生沿结合界面的横向溶解：活性涂层表面发生析氧反应，附近电解液的 pH 值随之降低，这种降低在较大面积裸露钛基体表面附近并不明显，而那些与涂层结合处的小空间内电解液 pH 值的下降尤为明显，此处钛基体将更倾向于发生横向溶解（而非阳极氧化）。钛基体的溶解导致其上涂覆的氧化物涂层呈悬空结构，在涂层内部析出的具有很高压力的氧气冲击下，涂层内表面发生脱落。Vercesi^[58]曾发现，涂覆活性氧化物涂层的钛基体在阳极电解过程中的腐蚀溶解速度与裸基板相比，上升近两个数量级，并认为这是由于析氧过程中的阳极/电解液界面处溶液的酸化导致。涂层脱落后露出的钛基体表面发生阳极氧化，基体的不断溶解促使氧化不断发展。并且由于钛基体界面的涂层不断脱落，导致接触电阻不断增大，恒电流条件下，加在 Ti/溶液界面上的电位不断上升，使得上述溶解过程加剧，阳极氧化膜增厚。当钛表面形成较完整的 TiO_2 膜后，

阳极发生失效。

许立坤等认为^[59]，由于 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极的寿命取决于氧化物涂层中的 Ir 含量，因此 Ir 的消耗是该阳极失效的主要原因之一。初期的快速消耗主要是涂层疏松或因黏合不牢的部位受到强烈的析氧作用冲蚀所致。氧化物阳极的稳态腐蚀与 IrO_2 的电化学溶解有关。尽管在阳极析氧的条件下， IrO_2 比 RuO_2 有高得多的稳定性，但当电位超过大约 2.0V (vs. RHE) 时，将会形成可溶性的 IrO_4^{2-} 而产生腐蚀。伏安电量 q^* 在最后阶段的突然下降可能与某些部位的氧化物涂层产生脱落以及基体钝化有关。

胡吉明等人^[67]经研究发现，长寿命阳极在承受长时间的电解过程中经历了三种类型的破坏：活性组元的溶解损失；电解液通过多孔性结构渗入基体，钛基体发生钝化；阳极氧化引起界面处涂层发生脱落。

在活化区和稳定区，氧化物涂层的损失以活性组元的溶解为主；在失效区内涂层的损失以机械脱落为主。阳极在电解过程中电化学性能的突变是由钛基体界面的劣化造成的，而并非由活性氧化物涂层自身表面析氧电催化能力的下降所直接引起。钛基体发生溶解、钝化，两个过程相互交替、相互促进，最终导致电极的失效。

另外，除了基体金属的钝化和氧化物涂层的溶解外还会出现涂层的非溶解性脱落。这种脱落一般有以下几种原因：

(1) 基体金属的化学损坏。因为涂层的多孔性及表面有裂缝，如果酸性电解液渗透到基体金属，会加速基体金属损坏。S. Trasatti^[60]认为裂纹的产生是由于在加热过程中基体和涂层热膨胀系数差异而在基体和涂层间产生了热应力导致涂层产生裂纹，从而使钛基体与涂层的结合力下降或是涂层的剥落。

(2) 内部析出气体的冲击^[61]。电解液中含有的杂质（无机物和有机物）会加速电极钝化。典型例子是沉淀在阳极表面的不溶性 SrSO_4 、 $\alpha - \text{MnO}_2$ 或 $\beta - \text{PbO}_2$ 。微量的附着危害性不大，但如果沉淀物较多时，会影响电流的均匀分布。当电极表面局部被沉淀的杂质覆盖时，电极反应会从电极表面迁移到涂层内部。涂层孔隙内析出气体产生非常高的压力，导致涂层机械破裂。

(3) 反向电流引起的涂层剥落^[62]。为了提高电镀沉积率和改善电镀工艺，在实际电镀生产中常用脉冲电镀法，当电解液是纯 H_2SO_4 时，极化方向倒转，不会影响不溶性阳极的性能。但是当电解液中含有其他离子时，多次的反向极化则非常危险，因为在处于阴极状态时，金属离子得电子生成的金属会沉积在涂层表面裂纹中，当处于阳极状态时，金属又会发生溶解。周而复始的结果，由于机械性破坏而引起涂层损失^[63]。

(4) 机械损坏。在钢板电镀锌工厂中，钢带在高速运转，经常会发生磨损，阳极和阴极间距变得非常狭窄。钢带末端和下一个钢带始端之间焊接处经常很快破裂，导致钢带断裂和损坏。机械损坏会破坏活性涂层的完整性。

2.4 提高氧化物涂层阳极性能的措施

电化学反应的催化能力和电化学稳定性是阳极的两个重要性能指标。为提高氧化物阳极的性能，涂层与基体金属间的紧密结合是一个很重要的因素。因此，在氧化物阳极涂层