

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0920-05

添加 SnO_2 组元对 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 钛阳极组织形貌的影响^①

王 欣¹, 唐 电², 周敬恩¹

(1. 西安交通大学 材料科学与工程系, 西安 710049; 2. 福州大学 材料研究所, 福州 350002)

[摘 要] 通过溶胶凝胶(Sol-gel)法经涂刷、烧结、退火等工艺制备了添加不同含量 SnO_2 的 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 三元涂层钛阳极。并通过 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DTA)、透射电子显微(TEM)分析了 SnO_2 组元对 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 阳极涂层组织、晶粒尺寸和外观形貌的影响。结果表明, 所获三元涂层颗粒尺寸细小, 均为纳米结构, 且添加 SnO_2 组元后有显著细化涂层晶粒的效果。在不同退火温度下, 随 SnO_2 含量的增加, 涂层晶粒均能发生一定程度的细化。所获三元阳极涂层主要组成物相为金红石($\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti}$) O_2 固溶体, SnO_2 组元含量较高的涂层出现不同成分金红石相共存的现象; 当涂层退火温度由 450 °C 升高至 600 °C 后, SnO_2 组元不能阻止($\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti}$) O_2 固溶体脱溶分解, 并析出六方晶系 Ru 单质; 添加 SnO_2 组元的 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$ 涂层晶粒外观呈较理想等轴状特征。

[关键词] 钛阳极; 溶胶凝胶法; 纳米涂层; SnO_2

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

尺寸稳定性钛阳极(简称钛阳极 DSA)被视为 20 世纪电化学领域中最重要发明之一^[1~3]。 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 是其中具有代表性的钛阳极, 且仍是目前氯碱工业应用最广泛的阳极材料之一^[4]。自投入运行的 30 多年中, DSA 阳极在大幅降低能耗、减少污染、提高电解工艺稳定性等方面表现十分优异。研究发现, 在氧化物涂层中添加 SnO_2 组元, 对提高阳极的耐蚀性、活性和反应选择性效果较好, 以致 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ 也成为一种重要的钛阳极涂层材料^[5]。目前, 工业上的钛阳极仍主要采用热分解法制备, 该方法极易造成钛阳极涂层组织不均、成分分布不均、氧化程度不确定等缺陷^[6~8]。寻找能获得高度分散、高度均匀钛阳极涂层的制备方法, 已成为开发高性能钛阳极的必由之路。

为了能有效地控制晶粒尺度, 溶胶凝胶法不失为制备复合氧化物的首选技术^[8], 不仅如此, 通过该方法能获得纳米结构的涂层组织。有关活性氧化物粉体的溶胶凝胶法制备已有报道^[9~11], 而有关溶胶凝胶法制备 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 钛阳极涂层的研究报道不多。添加 SnO_2 的复合氧化物粉体溶胶凝胶制备的有关报导甚少, 本文作者在纳米级含 RuO_2 、 SnO_2 粉体材料的制备基础上, 近期探索了

RuO_2 60% + SnO_2 40% / Ti 阳极的制备方法^[12], 在此则进一步对 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 三元涂层钛阳极进行研究, 着重分析和讨论 SnO_2 组元对 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 涂层的组织结构和表面形貌的影响。

1 实验

所用的钛醇盐是由市场购买, 所用的钌醇盐由含钌 38% 的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和新鲜制取的乙醇钠反应而成, 锡醇盐由 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与异丙醇水浴回流获取, 具体的制备过程可参见文献[13]报导。

钛基材为 2 mm 厚的工业纯钛 TA2, 经轧制、喷沙、去脂后在 20% 沸腾草酸溶液中刻蚀 2~3 h, 水洗, 烘干。

先将上述金属醇盐用无水乙醇或异丙醇稀释, 然后按照一定配比混合、添加少量添加剂, 在磁力搅拌下混合均匀, 即为溶胶涂料。表 1 所示为 3 组锡含量不同的三元涂层成分配方, 其中 $n(\text{RuO}_2):n(\text{TiO}_2) = 2.4:1$ 。

用排笔沾取涂液, 在刻蚀钛板上均匀涂刷, 红外光照固化, 送入 450 °C 箱式炉中氧化烧结 10 min, 出炉空冷, 450 °C 烧结氧化, 再行涂刷, 直至涂料用

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59682006); 高等院校骨干教师资助计划资助项目

[收稿日期] 2001-11-27; [修订日期] 2002-03-21

[作者简介] 王 欣(1974-), 女, 博士研究生。

表 1 钛阳极涂层成分(摩尔分数, %)

Table 1 Chemical composition of DSA coatings
(mole fraction, %)

Sn	Ru	Ti
11	62	27
23	54	23
41	41	18

尽。阳极试片的退火采用 450 ℃和 600 ℃, 1 h。

涂层凝胶差热分析 (DTA) 在 Perkin Elmer DTA 2000 差热分析仪上进行, 加热速度 20 ℃/min, 加热气氛为空气; 阳极样品的 X 射线衍射分析(XRD) 在日本理学电机 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪上进行, 实验条件为 Cu(K_α) 靶, Ni 滤波, 加速电压 40 kV, 管电流 15 mA, 扫描速度 4 (°)/min; 阳极样品在 HITACHI Hu-12H 型透射电子显微镜下观察、拍照、加速电压为 120 kV。

2 结果分析与讨论

2.1 DTA 分析

涂层凝胶的 DTA 曲线如图 1 所示, 不同组分的凝胶在 150 ℃至 210 ℃温度区间内均有一巨大的吸热谷。造成这一吸热谷出现的原因可能是随温度的升高, 存在于凝胶中的吸附水和残余调节剂的吸热、气化、蒸发, 以及涂料制备过程中引入的各种有机集团的氧化、燃烧和放热。

制备SnO₂凝胶时生成的副产物NH₄Cl, 在340 ℃

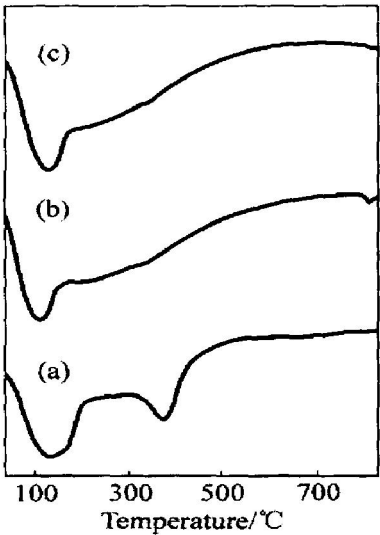


图 1 钛阳极涂层凝胶的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA patterns of DSA coatings gel
(a) —SnO₂; (b) —Ru₆₂Sn₁₁Ti₂₇;
(c) —Ru₄₁Sn₄₁Ti₁₈

左右升华吸热往往出现很大的吸热谷, 但三元涂层凝胶 DTA 曲线位于 340 ℃的吸热谷相比之下显得很小。我们认为这是由于 NH₄Cl 的升华吸热与涂层的非晶向晶体转变的晶化放热相互抵消, 以致在涂层曲线上很难观察到晶化峰。有些样品的 DTA 曲线在 450~ 500 ℃的温度区间内出现微弱的下陷, 这与单组元凝胶通常出现的微弱的突起形成反差。分析 XRD 的结果后推测, 这一反差的出现可能是钉的析出造成的。

2.2 XRD 分析

对不同配比钛阳极样品的 XRD 分析表明, 钛阳极涂层主要由金红石相所构成。金红石相的三强衍射峰出现在 2 θ 为 31°、44°和 64°附近(如图 2、3 所示)。通过标定, 发现它们的峰位有不同程度的偏移, 因此可认为组成涂层的金红石相为(Ru, Sn, Ti)O₂ 固溶体。将其晶面间距与纯组元晶面间距相比较, 发现与二氧化钛的晶面间距较为接近, 因此推断该相应属于钛基金红石相。这主要由于所研究体系中 RuO₂ 含量相对较高之故。一般情况下, 钛基金红石相属有限固溶体, 添加少量的 TiO₂ 或 SnO₂ 都能保持单相金红石结构, 当添加量超过固溶门槛值后会出现第二相析出。添加 SnO₂ 的总体趋势也是如此, 即在含 SnO₂ 较高的样品中容易出现金红石特征峰的分裂, 即(Ru, Sn, Ti)O₂ 脱溶分解。但不同配比涂层经 450 ℃退火后, 该固溶体较稳定, 并未随 SnO₂ 的增加而发生脱溶分解。

退火温度升高, 第二相析出的倾向明显, 脱溶分解的第二相产物主要是 SnO₂。这与金属中常见的温度升高固溶度增加的情况恰好相反。很明显几乎所有的试样经 600 ℃高温退火后均发生(Ru, Sn, Ti)O₂ 的脱溶分解。其原因可能是在溶胶或凝胶状态下, 三元体系相互融合, 形成固体后仍保持着超饱和的非平衡状态, 当温度达到溶质原子具有足够可动性的程度, (Ru, Sn, Ti)O₂ 即发生脱溶分解。在所研究的三元体系中, SnO₂ 在涂层中的摩尔分数为 11% 时, (Ru, Sn, Ti)O₂ 经 600 ℃高温退火, 2 θ= 33°处的特征峰明显裂化; 当 SnO₂ 的摩尔分数增至 23% 时, 固溶体则反而较稳定; 当 SnO₂ 的摩尔分数增至 41% 时, 固溶体的特征峰又明显裂化。

热处理温度对涂层组织结构的影响还表现在 XRD 中出现 Ru 单质谱线。Ru 的出现可能是歧化反应^[10]的结果。这一现象在 RuO₂+ TiO₂ 体系中也能观察到, 只是目前还无从得知其产生的机理。由于贵金属氧化物的导电性和耐蚀性均优于同类的贵

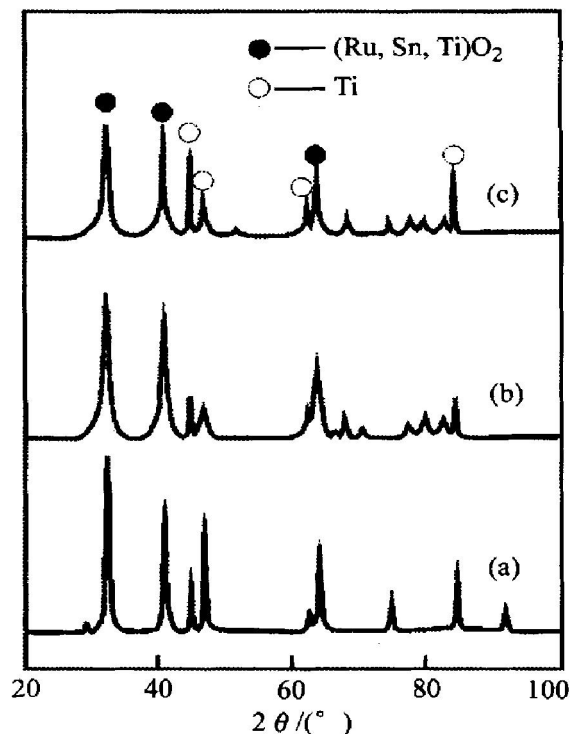


图 2 450 °C退火条件下钛阳极涂层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of DSA coatings at 450 °C

(a) —Ru62Sn11Ti27; (b) —Ru54Sn23Ti23;
(c) —Ru41Sn41Ti18

金属, 因此为提高阳极综合性能, 应避免六方晶系单质 Ru 的出现。从各涂层 600 °C 退火后的 XRD 谱线发现, RuO_2 与 TiO_2 含量比值基本恒定时, SnO_2 或高或低都不能阻止 Ru 的出现。这可能是高温退火后, $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 脱溶分解与 RuO_2 热分解的结果。因此 450 °C 作为涂层最终退火温度较为理想。

在 XRD 衍射谱中还出现钛基体的谱线, 这是因为所制备的涂层尚无法阻挡 X 射线的穿透。

从金红石的特征峰的形态上看, 涂层晶粒总体较细小。根据谢乐公式可计算阳极样品涂层的晶粒大小, 结果见表 2。

表 2 钛阳极涂层晶粒尺寸大小

Table 2 Crystal sizes of DSA coatings

DSA coatings	Crystal size/nm	
	450 °C	600 °C
Ru 62Sn 11Ti 27	22	27
Ru 54Sn 23Ti 23	15	14
Ru 41Sn 41Ti 18	11	11

由表 2 可知, 添加 SnO_2 有明显的细化晶粒的效果。当 SnO_2 由 11% 增至 23% 时, 涂层晶粒显著细化, 粒径从 22 nm 减至 15 nm; SnO_2 组元再增高, 晶粒尺度从 15 nm 又减至 11 nm, 得到进一步的细化。可见 SnO_2 的添加对涂层的晶粒结构的影

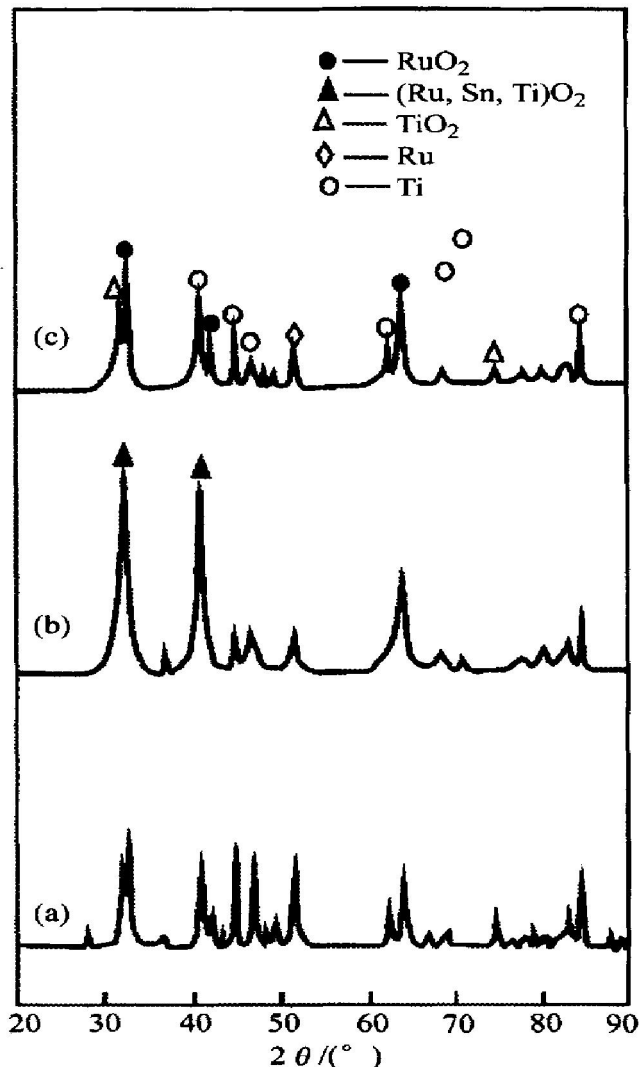


图 3 600 °C退火条件下钛阳极涂层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of DSA coatings at 600 °C

(a) —Ru62Sn11Ti27; (b) —Ru54Sn23Ti23;
(c) —Ru41Sn41Ti18

响是十分显著的。在常规方法制备的 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ 涂层中加入 SnO_2 多为改善钛阳极的电化学反应选择性及涂层表面形貌, 添加量一般不超过 10%。我们的结果却表明可以利用添加 SnO_2 所具有细化涂层晶粒的效果来重新考虑钛阳极涂层的成分设计, SnO_2 添加量可大大超过 10%。

退火温度的升高, 涂层晶粒尺寸未明显长大。由 450 °C 升至 600 °C 时, SnO_2 含量较低的涂层晶粒有一定程度的长大, 但长大的速率较低, 远小于各单元氧化物^[6, 10] 的长大速率。这说明该纳米结构涂层晶粒尺寸较稳定, 并未随温度的升高而急剧粗化。在添加 23% 和 41% SnO_2 的样品中, 颗粒尺寸不升反降的现象尤其值得注意。这主要是金红石固溶体的脱溶分解的结果: 脱溶出的新生金红石相十分细小, 而且其在涂层中的生长受到极大的限制, 因而这些新相能在一定程度上起到晶界钉扎的效果, 从而造成了这一现象的出现。

2.3 TEM 分析

对钛阳极涂层内部组织的透射电镜分析表明, 涂层颗粒团聚现象较为严重, 因而样品晶粒应极为细小。对涂层晶粒的测定表明, SnO_2 含量增高, 涂层晶粒也有减小的趋势, 这与 XRD 分析的结果一致(见图 4)。 SnO_2 含量较低的样品, 晶粒平均尺寸与 XRD 线型分析的结果符合较好, 如 Ru62Sn11Ti27 涂层, 晶粒平均尺寸略小于 25 nm。而 SnO_2 含量较高的样品涂层, 晶粒尺寸比 XRD 线型分析的结果略大, 可能由于脱溶出的小颗粒金红石相 SnO_2 在透射电镜照片中难于分辨的缘故。

仔细观察分析涂层内部晶粒形貌, 发现晶粒外观特征呈典型等轴状, 且未发现常规含钌氧化物阳

晶有利于细小颗粒的整体排布, 有利于活性中心的弥散分布, 也有利于添加组分的均匀分布, 从而优化阳极内部组织。这种等轴状的颗粒形貌在纯二氧化锡纳米晶材料中已司空见惯, 在含锡活性氧化物粉体材料中也曾出现。我们能在含锡量最低的样品中观察到等轴状晶粒组织, 说明 SnO_2 对涂层晶粒形貌的影响非常明显。这种晶粒结构的出现说明添加 SnO_2 溶胶凝胶工艺在控制晶粒形貌上的作用是十分显著。带晕圈的环状衍射花样进一步说明组成涂层的晶粒极为细小。涂层的等轴状晶粒, 也在电子衍射花样上有所反映。

3 结论

1) 通过溶胶凝胶制备了添加 SnO_2 的 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 纳米涂层钛阳极, 并通过 XRD、DTA、TEM 等分析了 SnO_2 组元对涂层的组织、晶粒尺寸和形貌的影响。结果表明所获涂层的组成物主要为 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体, 其尺度为纳米级结构, 含锡量较高时出现不同成分的金红石相共存的情况。

2) 添加锡具有明显的细化晶粒的效果。当 SnO_2 添加量由 11% 增至 23% 时, 晶粒尺度从 22 nm 减至 15 nm; 当 SnO_2 添加量由 23% 增至 41% 时, 晶粒尺度从 15 nm 又减至 11 nm, 得到进一步的细化。

3) 退火温度的升高, 涂层晶粒尺寸未明显的长大。同时退火温度的升高, 会发生过饱和固溶体的脱溶分解, 而且有单质 Ru 的析出。

4) 涂层晶粒外观呈典型的等轴状特征, 说明添加 SnO_2 的溶胶凝胶工艺在控制晶粒形貌上是十分突出的。

[REFERENCES]

- [1] Hine F. Electrode materials for electrochemical industries [J]. Met Surf Tech, (in Japanese), 1985, 36(8): 313 - 320.
- [2] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2377- 2385.
- [3] 唐 电. 电化学工业用电极材料 [J]. 材料科学与工程, 1989, 7(1): 42- 44.
TANG Dian. Electrodes in electrochemistry industry [J]. Material Science and Technology, 1989, 7(1): 42- 44.
- [4] Takahashi I. Study on exploitation of brinish high-qualified anodes [J]. Soda Salt, (in Japanese), 1985(6): 231 - 236.

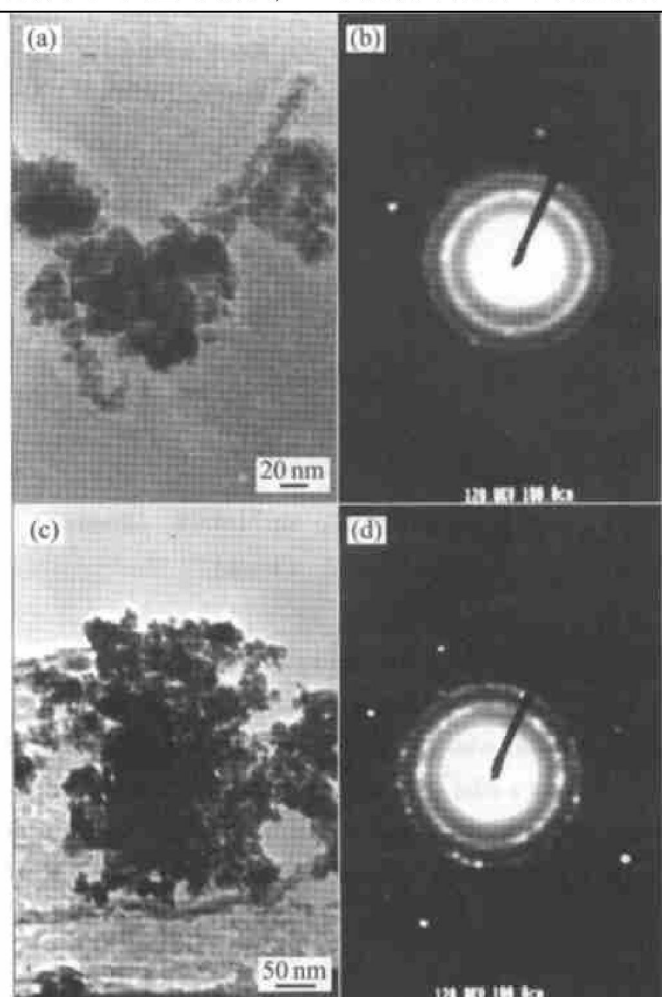


图 4 钛阳极涂层的 TEM 照片和电子衍射花样

Fig. 4 TEM images and diffraction

patterns of DSA coatings

(a), (b) — Ru62Sn11Ti27 ; (c), (d) — Ru41Sn41Ti18

极涂层中常出现的、沿某一晶向择优生长的柱状晶或枝状晶, 即样品晶粒基本无各向异性。常规钌基加钛的活性氧化物涂层中, 晶粒形貌多为短棒状, 不是理想的钛阳极涂层晶粒结构。涂层内部的等轴

- [5] 文仕学, 陈士仁, 唐 电. 纳米级二氧化锡的制备 [J]. 氯碱工业, 1996(8): 23– 25.
WEN Shìxue, CHEN Shìrén, TANG Dian. Preparation of nanocrystal SnO_2 [J]. Chlorine and Soda Industries, 1996(8): 23– 25.
- [6] Ardizzone S, Falciola M, Trasatti S. Effect of the nature of the precursor on the electrocatalytic properties of thermally prepared ruthenium oxide [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136: 2257– 2263.
- [7] Battisti A D, Lodi G, Cappadonia M, et al. Influence of the valve metal oxide on the properties of ruthenium based mixed oxide electrodes [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136: 2596– 2661.
- [8] 唐 电, 颜 琦, 崔 雄. 关于钛阳极的显微组织 [J]. 氯碱工业, 1994(8): 24– 28.
TANG Dian, YAN Qi, CUI Xiong. Microstructure of DSA [J]. Chlorine and Soda Industries, 1994(8): 24– 28.
- [9] Panic V, Dekanski A, Milonjic S, et al. The influence of the aging time of RuO_2 and TiO_2 sols on the electrochemical properties and behavior for the Cl⁻ evolution [J]. Electrochimica Acta. 2000, 46: 415– 421.
- [10] Tang D, Wen S, Chen S. Characterization of RuO_2 - TiO_2 nanomaterial prepared by a sol-gel technique [A]. Proc. 12 th Intl Fed Heat Treat & Surf Eng Conf [C], 2000, 2, 107– 112.
- [11] Kameyama K, Shohji S, Onue S, et al. Preparation of ultrafine RuO_2 - TiO_2 binary oxide particles by a sol-gel processes [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(4): 1034 – 1041.
- [12] Tang D, Wen S, Chen S. Preparation of RuO_2 - SnO_2 nanomaterial by a sol-gel technique [J]. Trans Nonferrous Met Soc China. 2000, 10 (3): 337– 339.
- [13] 文仕学, 陈士仁, 唐 电. 纳米级 RuO_2 - SnO_2 二元氧化物的制备 [J]. 氯碱工业, 1999(3): 7– 9.
WEN Shìxue, CHEN Shìrén, TANG Dian. Preparation of nanocrystal RuO_2 - SnO_2 binary oxide [J]. Chlorine and Soda Industries, (in Chinese), 1999(3): 7– 9.

Effects of SnO_2 on microstructure, morphology of RuO_2 + SnO_2 + TiO_2 /Ti anode

WANG Xin¹, TANG Dian², ZHOU Jing-en¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

[Abstract] RuO_2 + SnO_2 + TiO_2 titanium anode coatings with different amounts of SnO_2 were obtained by a sol-gel procedure through brushing, sintering and annealing. The microstructure, morphology and particle size of the coatings were examined by means of XRD, DTA and TEM. The results show that the crystal size of the coatings is nanometered, which is sharply reduced when the content of SnO_2 increases at the different annealing temperatures. The coatings mainly consist of a solid solution (Ru, Sn, Ti) O_2 with several different kinds of rutile phases which coexist when the content of SnO_2 increases. When the annealing temperature changes from 450 °C to 600 °C, the (Ru, Sn, Ti) O_2 solid solution is decomposed and hexagonal Ru is found among the studied coatings. The morphology of the crystals affected greatly by SnO_2 is equiaxial.

[Key words] titanium anode; sol-gel; nanometered coating; SnO_2

(编辑 何学锋)