

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0708 - 05

TiO₂ 组元对 RuO₂+ SnO₂+ TiO₂/Ti 阳极涂层 微观结构的影响^①

王 欣^{1, 2}, 唐 电², 周敬恩¹

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 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)过程制备了添加 TiO₂ 的 RuO₂+ SnO₂/Ti 纳米涂层钛阳极, 并通过 X 射线衍射(XRD)、差热分析(DTA)、透射电子显微镜(TEM)分析了 TiO₂ 组元对 RuO₂+ TiO₂+ SnO₂/Ti 电极涂层的微观结构和晶粒尺寸的影响。结果表明: 涂层组成物主要为(Ru, Sn, Ti)O₂ 固溶体, 在 TiO₂ 含量增加、退火温度升高时, 该固溶体仍可稳定存在; 添加 TiO₂ 细化晶粒的效果不显著, 但随退火温度的升高, TiO₂ 相对含量较高的涂层中晶粒长大速率较低, 即 TiO₂ 具备稳定晶粒尺寸的作用; 添加 TiO₂ 的涂层晶粒外观呈较理想的等轴状。

关键词: 钛阳极; 溶胶凝胶法; 纳米涂层; TiO₂

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

尺寸稳定性钛阳极(简称 DSA)被认为是 20 世纪电化学领域中最重要发明之一^[1-3]。RuO₂+ TiO₂+ SnO₂/Ti 是具有代表性的钛阳极, 目前仍是氯碱工业应用最广泛的阳极涂层材料之一^[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的表现十分优异。

钛阳极之所以取得如此大的成功, 从某种意义上可以说是寻找到了 TiO₂ 这种合适的骨架材料。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^[5-7]。寻找能大幅提高涂层催化剂活性中心点数的方法, 即如何获得高度分散、高度均匀性的涂层钛阳极便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, 溶胶凝胶法不失为一种制备复合氧化物的首选技术^[7], 通过该方法能获得具有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见报道, 而有关溶胶凝胶法制备 RuO₂+ TiO₂+ SnO₂/Ti 钛阳极涂层的研究报道甚少^[8-10]。本文作者则进一步对 RuO₂+ TiO₂+ SnO₂/Ti 三元涂层钛阳极进行研究, 着重分析和讨论 TiO₂ 组元对 RuO₂+ SnO₂/Ti 涂层的组织结构和表面形貌的影响。

1 实验

本研究所用的钛醇盐是由市场购买的, 所用的钌醇盐由含钌 38% 的 RuCl₃·3H₂O 和新鲜制取的乙醇钠反应而成, 锡醇盐由 SnCl₄·5H₂O 与异丙醇水浴回流获取, 具体的制备过程可参见文献[11]。

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, 在磁力搅拌下混匀, 即为溶胶涂料。表 1 为 3 组含锡量不同的三元涂层配方, 其中 $x(\text{Sn}):x(\text{Ru})=2.4:1$ 。

表 1 钛阳极涂层成分

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

No.	Ru	Sn	Ti
1	27	62	11
2	23	54	23
3	18	41	41

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

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59682006)和高校骨干教师资助项目

收稿日期: 2002-03-11; 修订日期: 2002-11-20

作者简介: 王 欣(1974-): 女, 博士研究生。

通讯联系人: 王 欣, 电话: 029-2673261; E-mail: ximwx@163.com

炉空冷, 再行涂刷、红外光照固化、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化烧结, 反复数遍, 直至最终涂料用尽。阳极试片的退火处理采用 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 两种工艺。

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 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 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 CuK_α 靶, Ni 滤波, 加速电压 40 kV, 管电流 15 mA, 扫描速度 $4(^\circ)/\text{min}$; 阳极样品的透射电镜分析(TEM)在 HITACHI Hu-12H 型透射电子显微镜下、120 kV 的加速电压下进行观察、拍照。

2 结果与分析

2.1 DTA 分析

涂层凝胶的 DTA 曲线见图 1 所示。不同组分的凝胶在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内均有一巨大的吸热谷, 其形成原因是随温度的升高, 凝胶中的吸附水和残余调节剂的气化、蒸发的吸热与制备涂料过程中引入的各种有机基团燃烧氧化的放热的综合结果。

溶胶凝胶法制备的 TiO_2 的 DTA 曲线通常在 $253\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $422\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现放热峰, 分别标志 TiO_2 凝胶由非晶态向锐钛矿相的转变以及锐钛矿相 TiO_2

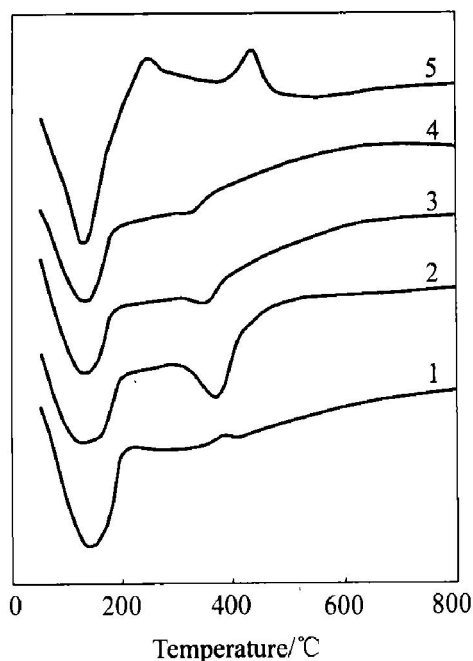


图 1 涂层凝胶的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA patterns of DSA coatings gel

1— RuO_2 ; 2— SnO_2 ; 3— $\text{Ru}_{18}\text{Sn}_{41}\text{Ti}_{41}$;
4— $\text{Ru}_{23}\text{Sn}_{54}\text{Ti}_{23}$; 5— TiO_2

发生多型性转变生成金红石 TiO_2 。但纵观 $\text{Ru}_{23}\text{Sn}_{54}\text{Ti}_{23}$ 与 $\text{Ru}_{18}\text{Sn}_{41}\text{Ti}_{41}$ 涂层凝胶的 DTA 曲线, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的晶型转变区内未见明显晶化峰。其原因可能是制备 SnO_2 凝胶时生成的副产物 NH_4Cl 在 $340\text{ }^\circ\text{C}$ 左右吸热分解与涂层的非晶向晶体转变的晶化放热相互抵消, 致使在涂层曲线上很难观察到晶化峰。

2.2 XRD 分析

对不同配比的钛阳极样品的 XRD 分析表明, 钛阳极涂层主要由金红石相构成。金红石相的 3 个强衍射峰出现在 2θ 为 31° 、 44° 和 64° 处附近(如图 2, 3 所示)。通过标定发现峰位有不同程度的偏移, 因此认为组成涂层的金红石相为 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体。将其晶面间距与纯组元相比较发现, 数值较接近 SnO_2 , 由此推断该相应属于 SnO_2 基金红石相, 应是所研究涂层 SnO_2 含量相对较高之故。

一般情况下, SnO_2 基金红石相属有限固溶体, 添加少量的 TiO_2 或 RuO_2 都能保持单相金红石结构, 一旦添加量超过固溶门槛值, 则出现第二相的脱溶析出。分析各样品涂层的 XRD 曲线, 发现当退火温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随涂层中 TiO_2 相对含量的升高, 该固溶体仍能稳定存在, 保持单相状态。当退火温度升高至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 在 TiO_2 相对含量为 11% 的涂层中固溶体几乎完全分解, 其特征峰均由 TiO_2 的特征峰所代替; TiO_2 升高至 23% 后, 位于 31° 、 44° 处的固溶体特征峰仍较为完整, 64° 处特征

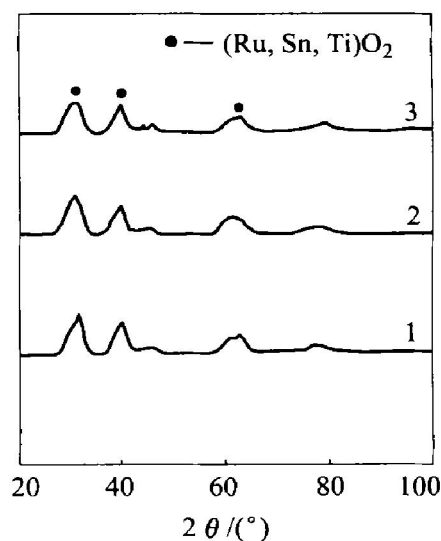


图 2 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火条件下阳极试样 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of DSA coatings annealed at $450\text{ }^\circ\text{C}$

1— $\text{Ru}_{27}\text{Sn}_{62}\text{Ti}_{11}$; 2— $\text{Ru}_{23}\text{Sn}_{54}\text{Ti}_{23}$;
3— $\text{Ru}_{18}\text{Sn}_{41}\text{Ti}_{41}$

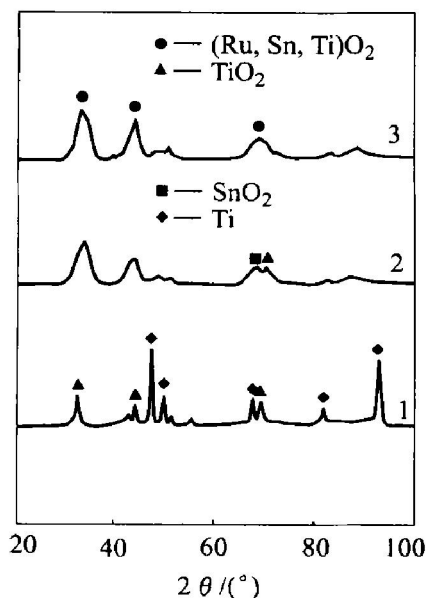


图3 600 °C退火条件下阳极试样 XRD 谱

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

1—Ru27Sn62Ti11; 2—Ru23Sn54Ti23;
3—Ru18Sn41Ti41

峰则出现明显分裂, 固溶体发生部分脱溶分解; TiO_2 含量增加至41%后, 固溶体各处特征峰的对称性增强, TiO_2 固溶度提高。根据文献[12]分析, 这一现象出现的原因可能是溶胶-凝胶状态下形成的涂层晶粒十分细小, 有利于缩短第二相在固溶体中的扩散距离、提高第二相扩散系数, 因而能在较低退火温度下观察到 TiO_2 高固溶度的现象。当退火温度升高至 600 °C 后, 溶质原子有可能具备了足够可动性从而脱离固溶体中取代位置, 呈第二相析出。同时 Ru18Ti41Sn41 涂层固溶体晶面间距较 TiO_2 含量低的涂层更接近金红石相 TiO_2 , 说明此时金红石型固溶体可能已由低退火温度下的 SnO_2 基转变为较高退火温度下的 TiO_2 基, 造成了 TiO_2 固溶度不降反升的反常现象。

在 XRD 谱中还出现钛基体的谱线, 这应是制备涂层较薄尚无法阻挡 X 射线的穿透所致。

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。

由表 2 可知, 添加 TiO_2 细化涂层晶粒的效果并不显著, 经 450 °C 退火, 虽 TiO_2 的相对含量由 11% 增至 23%, 再增高至 41%, 涂层晶粒几乎无变化, 十分细小, 大约在 3 nm 至 4 nm 之间。在常规方法制备的 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$ 涂层钛阳极中, TiO_2 多作为骨架材料, 以增加涂层与金属钛基体的结合力,

并不具备细化涂层晶粒的作用, 由各涂层样品在 450 °C 退火后的晶粒尺寸变化可知, 在溶胶凝胶法制备的 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$ 涂层中, TiO_2 组元仍不是细化涂层晶粒的原因。

表 2 钛阳极涂层成分和晶粒尺寸大小

Table 2 Coating composition and crystal sizes of DSA coatings

DSA coating composition			Crystal size/ nm	
$x(\text{Ru}) / \%$	$x(\text{Sn}) / \%$	$x(\text{Ti}) / \%$	450 °C	600 °C
27	62	11	3	25
23	54	23	3	4
18	41	41	4	5

观察各涂层 600 °C 退火后的晶粒尺寸后可以发现, 不同涂层晶粒随温度的升高有不同的变化: TiO_2 含量最低的涂层 Ru27Sn62Ti11 晶粒急剧粗化, 由 3 nm 骤增至 25 nm, 增幅达 22 nm; 而当涂层中 TiO_2 相对含量提高 1.1 倍后, 晶粒尺寸则表现出一定程度的稳定性, 并未随退火温度的升高而长大变粗, 晶粒大小由 450 °C 的 3 nm 到 600 °C 下的 4 nm, 长大速率远远低于 Ru27Sn62Ti11 涂层; TiO_2 含量再次升高后, 涂层晶粒尺寸仍保持着这种趋势, 退火温度升高, 晶粒尺寸仍以极慢的速率长大。由此可见, 在溶胶凝胶法制备的 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$ 钛阳极涂层中, TiO_2 能起到稳定涂层晶粒尺寸的作用。

2.3 TEM 分析

钛阳极涂层内部组织的透射电镜分析表明, 所研究的样品晶粒均非常细小。这一结果同 XRD 分析的结果相吻合。但在 TEM 照片中出现较粗大的涂层晶粒, 晶粒尺寸分布较不均匀, 这可能与涂层晶粒团聚有关。

对涂层内部晶粒形貌的观察分析表明, 涂层内部晶粒外观呈典型的等轴状特征, 如图 4(a) 所示, 图中未发现常规含钌氧化物阳极涂层中常见的沿某一晶向择优生长的柱状晶或枝状晶, 即晶粒基本上无各向异性。这在涂层的电子衍射花样上也可得到证实(见图 4(b))。而在常规方法获得的钌基加钛的活性氧化物涂层中, 晶粒形貌多为不理想的短棒状晶粒结构。由于涂层内部的等轴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, 也有利于添加成分的均匀分布, 因此等轴状的纳米晶体会优化阳极内部组织。本实验的这种晶粒结构说明添加 TiO_2 溶胶凝胶工艺在控制晶粒形貌上是十

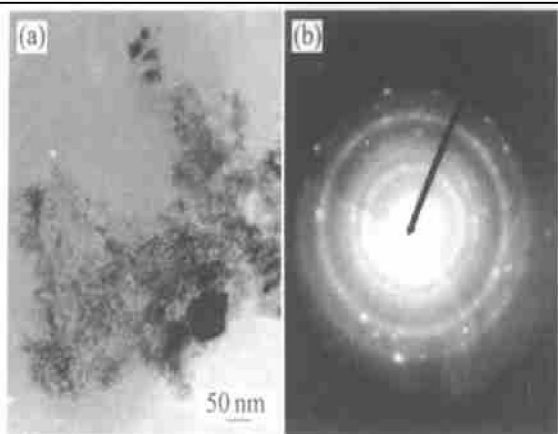


图 4 阳极试样的 TEM 照片 (a) 和电子衍射花样 (b)

Fig. 4 TEM image (a) and diffraction pattern (b) of Ru18Sn41Ti41 DSA coating

分有效的。

由于涂层晶粒十分细小, 参加电子衍射的涂层晶粒数目十分巨大, 造成带有晕圈的环状衍射的出现, 如图 4(b) 所示。这与纳米涂层晶粒造成 XRD 衍射特征峰明显宽化的结果相一致。

3 结论

1) 通过溶胶凝胶法制备了添加 TiO_2 的 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 纳米涂层钛阳极, 并通过 XRD、DTA、TEM 等分析了 TiO_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主要组成为 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体, 其尺度为纳米级。

2) 当退火温度升高时, 涂层晶粒尺寸未明显长大, 说明该纳米结构有很强的尺寸稳定性。添加 TiO_2 不能起到细化晶粒的作用。

3) 涂层内部晶粒外观呈典型的等轴状特征, 说明添加 TiO_2 溶胶凝胶工艺在控制晶粒形貌上是十分有效的。

REFERENCES

[1] Hine F. Electrode materials for electrochemical industries [J]. Met Surf Tech, 1985, 36(8): 313 - 321. (in Japanese)
[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. Electrode materials of electrochemical industry [J]. Material Science and Technology, 1989, 7(1): 42 - 44.
[4] 唐 电, 文仕学, 陈士仁. $\text{RuO}_2 60\% - \text{TiO}_2 40\%$ 纳米材料的制备与表征[J]. 金属热处理学报, 2000, 21(3): 12 - 16.
TANG Dian, WEN Shi-xue, CHEN Shi-ren. Preparation and characterization for a $\text{RuO}_2 60\% - \text{TiO}_2 40\%$ nanomaterial[J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 2000, 21(3): 12 - 16.
[5] Ardizzzone 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): 225 - 232.
[6] Battisti D, Lodi A 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 - 2663.
[7] 唐 电, 颜 琦, 崔 雄. 关于钛阳极的显微组织[J]. 氯碱工业, 1994(8): 24 - 26.
TANG Dian, YAN Qi, Cui Xiong. Microstructure of DSA [J]. Chlorine and Soda Industries, 1994(8): 24 - 26.
[8] 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]. J Electrochimica Acta, 2000(46): 415 - 421.
[9] 文仕学, 陈士仁, 唐 电. 纳米级二氧化锡的制备及其形态结构[J]. 氯碱工业, 1996(8): 23 - 25.
WEN Shi-xue, CHEN Shi-ren, TANG Dian. Preparation and morphology of nanometer SnO_2 [J]. Chlorine and Soda Industries, 1996(8): 23 - 25.
[10] Kameyama K, Shohji S, Onue S, et al. Preparation of ultrafine $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$ binary oxide particles by a sol-gel process [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(4): 1034 - 1041.
[11] TANG Dian, WEN Shi-xue, CHEN Shi-ren. Preparation of $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ nanomaterial by a sol-gel technique[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 337 - 339.
[12] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 287 - 298.
ZHANG Li-de, Mou Ji-mei. Nanometer Material and Nanometer Structure[M]. Beijing: Science Press, 2001. 287 - 298.

Effects of TiO_2 on microstructure of $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ anode nanometer coatings

WANG Xin^{1, 2}, TANG Dian², ZHOU Jing-en¹

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

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

Abstract: $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ titanium anode nanometer coatings with different amounts of TiO_2 were obtained by a sol-gel procedure. The microstructure and the particle size of the $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ anode coatings were examined by means of XRD, DTA and TEM. The coatings consist of a solid solution, $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$, which will be still stable when the amount of TiO_2 and the annealing temperature increase. The particle size of the coatings is little affected by the amount of TiO_2 , but the increase of TiO_2 can prevent the growth of the crystal size when the annealing temperature is high. The morphology of the crystals is equiaxial.

Key words: titanium anode; sol-gel; nanometer coatings; TiO_2

(编辑 何学锋)