

钛阳极的制备及其纳米结构涂层的分析^①

唐 电

(福州大学材料研究所, 福州 350002)

摘 要 采用热分解方法, 先在钛基上制取铌钴氧化物底层, 然后再被覆钽铌钛锡氧化物涂层, 获得晶粒尺寸小于 10 nm 的涂层。

关键词 钛阳极涂层 热分解法 纳米结构

热分解制备钛阳极技术是 1968 年发明的^[1]。由于制得的贵金属氧化物涂层具有良好的电催化活性和优越的耐蚀性, 使其成为理想的电化学反应的导电材料。已被广泛应用的活性氧化物有钽铌氧化物、钽铌锡氧化物、钽铌铌氧化物和钽铌钛锡氧化物。

对活性氧化物涂层的显微组织的研究不多^[2]。对其组成相及其晶粒度的分析大多采用 X 射线衍射方法^[3]。研究表明, 涂层内部主要由金红石相所构成, 其中还有少量的锐钛矿相。金红石相的晶粒度与烧结温度有关, 400 ~ 600 °C 烧结的涂层晶粒尺寸为 20 ~ 40 nm^[4, 5], 研究者普遍认为晶粒尺寸对钛阳极的性能影响颇大^[6]。近年来, 也开始采用透射电子显微镜直接观察涂层晶粒结构, 然而在制取更精细晶粒尺寸的涂层方面未取得明显进展, 最近的文献报导仍为 30 nm^[7]。

本文详细介绍获得细晶涂层的钽铌钛锡氧化物钛阳极的制备方法, 以及采用 X 射线衍射和透射电子显微镜对其精细纳米结构涂层的分析结果。

1 钛阳极制备技术

1.1 钛基处理

1 mm 厚的纯钛(TA₁)板在含有少量碱的

沸腾洗衣粉溶液中维持 20 min 去脂, 取出冲洗干净, 再在沸腾的 10% 的盐酸水溶液中加热浅蚀 0.5 h, 取出冲洗干净后浸在蒸馏水中备用。

1.2 氧化物底层的制备

定量称取氯铌酸和氯化钴, 按顺序溶入异丙醇中, 再加入适量的过氧化氢, 配成涂液。

将刻蚀过的钛板从蒸馏水中取出烘干后, 均匀涂上已配制好的涂液, 经红外灯照射干燥后, 置于箱式电炉中在 500 °C 烧结 10 min, 取出空冷后, 再行涂刷、固化、烧结, 反复操作 10 遍, 制成贵金属含量为 0.5 g/m², 铌钴摩尔比为 70 : 30 的氧化物涂层, 表观为黄褐色。

1.3 活性氧化物涂层的制备

将三氯化钽在盐酸中溶解后, 定量取出并溶入异丙醇液, 再顺序溶入一定量的氯铌酸、四氯化锡, 最后再量取三氯化钛溶入该溶液。加入适量的过氧化氢, 搅拌直至所产生的气泡消失为止。

用排笔将此涂液均匀地涂覆于铌钴氧化物底层上, 经红外灯照射固化, 置于电炉中烧结, 烧结温度分别为 300、400 和 500 °C, 空冷后再进行涂刷、固化、烧结。如此反复 9 遍, 最后一遍涂刷后, 在 450 °C 下退火 2 h。制成的活性氧化物涂层的贵金属含量为 7.5 g/m², 其钽铌钛锡的摩尔比为 45 : 31 : 14 : 10, 表观为黑色。

① 福建省自然科学基金资助项目(E95003) 收稿日期: 1995-05-02; 修回日期: 1995-06-20

2 涂层分析方法及结果

2.1 X射线衍射(XRD)分析结果

X射线物相分析和X射线衍射线形分析实验是在XD-5A型X射线衍射仪上进行的,采用CuK α 辐射, Ni滤波。

X射线衍射物相分析表明,所分析的样品的表面涂层主要由金红石相(R)所构成,300℃烧结的试样中有少量的非晶态组织,使衍射峰不敏锐,400和500℃烧结的样品中出现少量的锐钛矿相(A)。

底层氧化物为(Ir, Co)O $_{2-x}$ 固溶体,亦为金红石结构,与表层的活性氧化物(Ti, Ru, Sn, Ir)O $_{2-x}$ 固溶体的晶格常数很接近,更重要的是其量太少(内外层摩尔比为1:45),因此无法在XRD谱中分辨出来。由于X射线的穿透深度大于涂层厚度,故在谱线上有钛基(T)的衍射峰(见图1)。

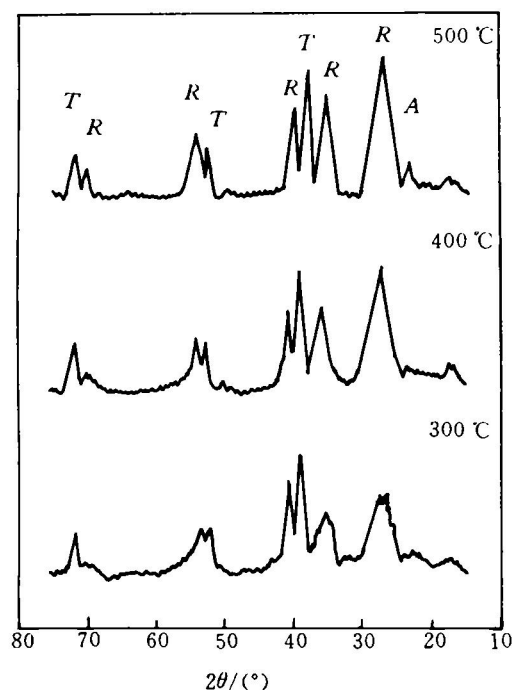


图1 经不同温度烧结的钛阳极样品的X射线衍射图

(R—金红石; A—锐钛矿; T—钛)

对金红石相特征峰进行线形分析^[3],可以根据半高宽求得300、400和500℃烧结的活性氧化物的晶粒尺寸分别为7.4、6.8和8.5 nm,其中300℃烧结的样品的线形不规整。

2.2 透射电镜样品制备及分析结果

2.2.1 薄膜样品制备

从样片上切取1 cm×2 cm的长方形小片作为阳极,以钛片为阴极,在玻璃槽中用大电流电解饱和食盐水,电流逐渐调至20 A,阳极析出大量气体,使涂层掀开并逐渐由边缘向中心脱离,当出现大面积剥离时,即停止通电,取出阳极观察,可见剥离区为黄褐色,说明活性氧化物表层已脱落。将脱落在电解槽中的黑色涂层膜经蒸馏水荡涤干净后,取出摊平在玻璃片上,然后用市售的熊猫牌粘结剂薄薄地涂上加固,干后将其撕下,寻找薄区,冲切成厚3 mm的薄膜样品。

2.2.2 电子衍射分析

电子衍射分析实验是在JEM-2 000EX透射电子显微镜下进行的。薄膜样品在120和200 kV下均可看出其内部由细小的晶粒构成,300℃烧结的样品薄区很少,又很容易在加速电子的作用下脆裂,无法进一步分析。400和500℃烧结的样品晶粒大小差不多(图2(a)、(c)),晶界又很模糊,所以无法精确测量单个晶粒的大小,采用连续测量一串晶粒长度再平均的办法,测出400和500℃烧结样品晶粒尺寸分别为6和7 nm左右(表1)。

表1 不同温度烧结的表层活性氧化物的纳米晶尺寸

氧化温度 /℃	晶粒尺寸(XRD) /nm	晶粒尺寸(TEM) /nm
300	7.4	—
400	6.8	6
500	8.5	7

2.2.3 电子衍射分析结果

在透射电子显微镜选区电子衍射分析(SAD)中,仍可看到细小的晶粒使电子衍射谱呈现环状特征(图2(b)、(d))。某些衍射图像中出现明显的晕圈现象,如图2(b)的第一衍射

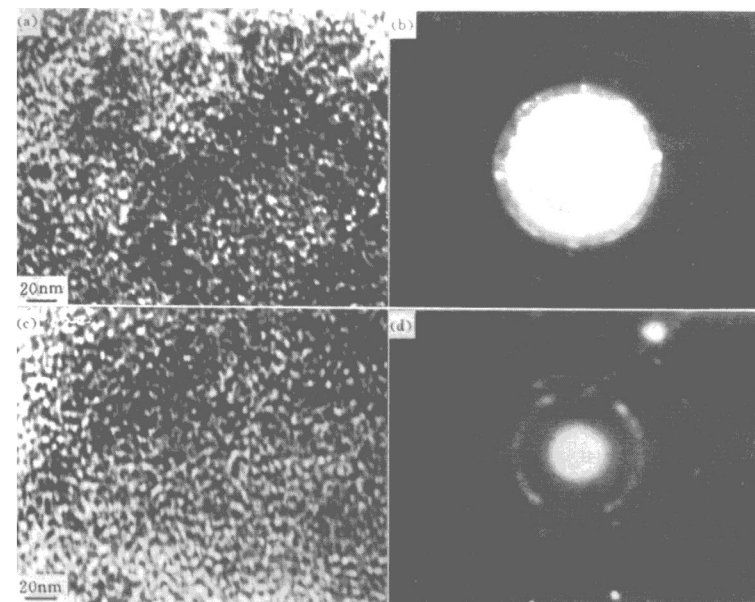


图2 不同温度烧结样品的透射电镜明场像和电子衍射图
(a)、(b)---400 °C；(c)、(d)---500 °C

环，这也说明了样品中有一定数量的非晶态组织。对五个同心衍射环进行指标化，可以测知其分别对应金红石相二氧化钛(21-1276)和涂层活性氧化物在上述 XRD 谱中所贡献的最强的五个衍射峰(表2)，这进一步说明钛阳极表层的活性氧化物属(Ti, Ru, Sn, Ir)O_{2-x}固溶体。

3 讨论

Pizzini 等^[3]建立的钛阳极晶粒度的测定方法已被人们所接受，他们认为在涂层中还存在一些会使测试值产生偏差的组织，这主要是含有一定量的非晶态组织^[8]。这些组织只有在

800 °C 以上温度烧结才会彻底消失。本文中三种温度烧结的样品 XRD 和 SAD 谱线中有非晶态组织残留的迹象，对晶粒尺寸的 XRD 和 TEM 的测试，数值略有偏差(表1)，可能也与此有关。遗憾的是，300 °C 烧结样品太脆，在透

表2 500 °C 烧结样品的五个强衍射峰的指标化						
ASTM 卡片 (21-1276) TiO ₂			XRD		SAD	
<i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> / <i>Å</i>	<i>2θ</i> /(°)	<i>d</i> / <i>Å</i>	<i>R</i> /cm	<i>d</i> / <i>Å</i>
110	100	3.247	27.52	3.241	1.2	3.4
101	50	2.487	36.18	2.483	1.6	2.6
111	25	2.188	41.36	2.183	1.8	2.3
211	60	1.6874	54.49	1.684	2.4	1.7
301	20	1.3598	69.01	1.352	3.0	1.4

射电镜下难以观察, 因此无法获得涂层晶粒尺寸的测试值。

烧结温度直接影响晶粒度是众所周知的。但在制备钛阳极的工艺中靠改变烧结温度的方法却不足取。对于电极材料, 还须考虑其综合性能指标。就本实验的钌铱钛锡钴氧化物钛阳极而言, 400 °C 烧结的晶粒最小, 但综合性能最好的却是 500 °C 烧结的钛阳极。

一般的钛阳极涂层的晶粒尺寸较大, 本实验采用预制铱钴氧化物底层的方法获得了精细纳米结构涂层。这一事实说明设计合适的底层是获得细晶组织的有效途径。可能的原因是, 合适的底层物质提供了氧化物形成的晶体外延生长或催化形核的理想条件, 使得烧结时很快产生了众多的晶核, 从而限制了晶粒的生长空间。

有许多技术可以用于制取氧化物纳米粉末或涂层, 但热分解方法却并未受到重视, 到目前为止在国内外文献中提到最多的是溶胶凝胶法。同属于湿化学法, 热分解法也同样可以制备多元氧化物, 却无需经过繁琐的溶胶凝胶过

程, 因此具有比溶胶凝胶法更为简便、成本更低的优点。这一点可能就是纳米材料能否工业应用的关键所在。采用本文的双层涂层配方在 500 °C 烧结制备的钛阳极已实现了批量生产, 由于其成本不高, 性能又好, 所以在工业上得以推广应用。可以认为, 只要选择正确的工艺制度, 用热分解法还可以制造出其它适用的氧化物纳米材料。

参考文献

- 1 Beer H B. J Electrochem Soc, 1980, 127(8): 303C.
- 2 唐 电, 颜 琦, 崔 雄. 氯碱工业, 1994, (8): 28.
- 3 Pizzini S, Buzzanca G. Mat Res Bull, 1972, (7): 449.
- 4 Gerrard W A, Steele B C H. J Appl Electrochem, 1978, (8): 417.
- 5 田村英雄, 岩仓千秋. 电气化学与工业物理化学, 1975, 43(12): 674.
- 6 高桥正雄, ソーダと塩素, 1985, (6): 1.
- 7 Roginskaya Y E, Trasatti S *et al.* Acta Electrochem, 1993, 38(16): 2435.
- 8 Kumiya N. 电气化学与工业物理化学, 1993, 61(6): 467.

THE PREPARATION OF TITANIUM ANODE AND ANALYSIS OF ITS NANO-STRUCTURED COATING

Tang Dian

Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002

ABSTRACT Thermal decomposition method has been used in preparation of titanium anodes. The coating with smaller crystal size than 10nm was prepared by first making Ir-Co oxide layer on titanium matrix and then coating Ru-Ir-Ti-Sn oxide onto it.

Key words titanium anode coating thermal decomposition method nanometer structure

(编辑 吴家泉)