

学校编码: 10384
学号: 20720100153466

分类号____密级____
UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

新型三维多孔钛阳极的微结构和性能

**Microstructures and Performances of Novel
Three-dimensional Porous Titanium Anodes**

范亚卓

指导教师姓名: 程璇 教授
专业名称: 材料物理与化学
论文提交日期: 2016年5月
论文答辩时间: 2016年5月
学位授予日期: 2016年6月

答辩委员会主席: 陈文哲 教授
评阅人:

2016年5月

Microstructures and Performances of Novel Three-dimensional Porous Titanium Anodes



A Thesis Submitted to Xiamen University for
the Degree of Doctor of Engineering

Submitted by

Yazhuo Fan

Supervised by

Xuan Cheng, Professor

Department of Materials Science and Engineering

College of Materials

Xiamen University, Xiamen, 361005

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

摘要

钛阳极在湿法冶金、阴极保护、电解铜箔、铝电极箔和电化学生成丁二酸等领域具有广泛的应用。钛阳极一般要由钛基体和活性涂层两部分组成，目前，析氧用钛阳极的涂层材料是以贵金属铱的氧化物为主要成分，这种涂层材料具有低的析氧电位和长的使用寿命。但是，铱的价格昂贵，用量大，造成电极成本过高，因此，有必要研究和开发非贵金属涂层，以逐步取代贵金属涂层。此外，钛基体只起到传导电流和稳定尺寸的作用，并没有发挥出钛阳极的整体功效，如何设计出更好的基体材料，把涂层的性能完全发挥出来，也是目前急需解决的问题。本论文分别探索了多孔钛基体和多孔铱系析氧活性涂层的制备方法和制备参数，在此基础上，通过研究非贵金属氧化物中间层，制备出新型多孔钛阳极，并对多孔钛基体、多孔铱系析氧活性涂层和多孔钛阳极分别进行了表面形貌、电化学活性和寿命的表征，系统研究了多孔铱系析氧活性涂层的生长机理，并阐明了失效机制。

结果表明，利用粉末冶金技术制备出的多孔钛基体，具有更大的比表面积和更多的相互贯通的孔道；多孔氧化铱-氧化钽活性涂层的寿命比传统涂层提高了三倍以上。多孔涂层的形成过程大致上可以分为四个阶段：第一个阶段为晶体颗粒在钛表面的生长，第二个阶段为晶体颗粒的交叉生长，第三个阶段为多孔晶面的形成，第四个阶段即为多孔涂层的形成。多孔涂层的失效机制主要包括两个方面，即多孔结构的损耗和活性涂层的变化，多孔结构的损耗为强化寿命开始阶段的主要损耗方式，氧化钽的消耗或者变性，导致氧化铱与氧化钽之间的比例发生变化，这种损耗方式自始至终都在发生的，而氧化铱的消耗，与涂层的实际表面积成正比，和涂层之间的结合力成反比，强化寿命刚开始时，由于涂层的比表面积大，涂层之间结合力强，因此，这种方式的损耗较小，但随着比表面积的逐渐变小，这种损耗方式逐渐成为主要的失效机制。

通过引入非贵金属氧化物中间层，结合上述的多孔钛基体和多孔氧化铱-氧化钽活性涂层，制备出新型的多孔钛阳极。由于多孔钛阳极把真实的电解反应由二维平面反应扩展到了三维立体反应，因此，其寿命获得了根本性的改变，比传统钛阳极的寿命延长 10 倍以上。多孔钛阳极的失效方式主要为氧化铱中金属涂层的消耗和多孔孔道的堵塞。

关键词：多孔钛阳极；多孔活性涂层；析氧反应

Abstract

Titanium (Ti) anodes have been widely applied in the fields of hydrometallurgy, cathode protection, electrolyzations of copper foils and aluminum electrode foils, as well as electrosynthesis of ethylene succinic acid. A Ti anode usually consists of a Ti base and an active coating. At the current stage, iridium (Ir) based oxides have been predominantly used as the active coatings for oxygen evolution reaction (OER), which exhibit low voltage for OER and long service life. However, the significant amount of highly priced noble metal Ir required results in high cost of electrodes. It is, therefore, necessary to research and develop non-noble metal based coatings in an effort to gradually replace noble metal based coatings. Furthermore, the overall performance of a Ti anode is not efficient as expected since a Ti base material behaves only as an electric current conductor and a dimension stabilizer. It has become urgent to solve this problem by designing better base materials and by making the coating perform more efficient. In this work, the preparation methods and parameters were explored to fabricate porous Ti substrate and Ir based porous coatings separately for OER. Accordingly, a novel porous Ti anode composed of the porous Ti substrate and the porous Ir oxide-tantalum oxide ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$) coating was prepared throughout the investigation of non-noble metal oxide intermedialayer. The surface morphologies, electroactivities and life performances of the porous Ti substrate, the porous $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coating and the porous Ti anode were characterized. The growth processes of the porous $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coating were systematically investigated and the failure mechanisms of the coating are elucidated.

The experimental results revealed that larger specific surface areas and more interconnected pore channels were achieved from the porous Ti substrate prepared by powder metallurgic technology. Compared with the conventional $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coating, the life performance of the novel porous $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coating was significantly prolonged for more than three times in sulfuric acid solutions. Four characteristic processes involving initiated, continuous, intercrossing and complete coating growths were identified. Less nanocrystallites were initially formed on Ti. As the time passed, the quantities of the

nanocrystallites apparently increased, and the sizes of nanocrystallites grew larger. Subsequently, the nanocrystallites became more and more dense, resulting in the intercross growth and the formation of porous coatings.

The degradation of novel porous IrO₂-Ta₂O₅ coating was mainly caused by two facts, the consumption of porous coating framework and relative composition changes in the coating. At the beginning, the consumption of porous coating framework was the main consumption way in accelerated test life, the electrode failure was mainly caused by the complete consumption of Ta at the coating, which damaged the porous structures and destroyed the pore channels. The consumption of Ir, at the end, was the main consumption way in accelerated test life.

By introducing low priced metal oxide intermediatelaye, the porous Ti anode was obtained by combining the abovementioned porous Ti substrate and novel long-life performing porous IrO₂-Ta₂O₅ coating. The life performance of the porous Ti anode had been remarkably improved. As the electrolytic reaction occurred at the three-dimensional plane at the new-type Ti anode instead of two-dimensional plane at the conventional Ti anode, the life time became more than 10 times longer than that of conventional Ti anode. The failure of porous Ti anode was mainly caused by the metal consumptionsin of the IrO₂-Ta₂O₅ coating and the block of pore channels in the electrode.

Keywords: Porous titanium anode; porous active coating; oxygen evolution reaction

目录

摘要	5
Abstract	6
目录	8
第一章 绪论	14
1.1 钛阳极概述	14
1.1.1 基本性质	14
1.1.2 析氧反应机理	18
1.2 多孔钛概述	22
1.3 钛阳极的研究现状	25
1.3.1 基体	26
1.3.2 涂层	28
1.4 存在的问题	46
1.5 本论文的研究意义、目标及内容	46
1.5.1 本论文的研究意义及目标	47
1.5.2 本论文的研究内容	47
1.6 本论文的创新点	48
第二章 实验材料、方法与仪器	50
2.1 实验材料及仪器	50
2.2 传统钛阳极的制备	51
2.2.1 钛基体的表面处理	52
2.2.2 活性涂层的涂覆	52
2.3 多孔钛阳极的制备	52

2.3.1 多孔钛的制备	53
2.3.2 新型多孔活性涂层的制备	54
2.3.3 工艺流程	55
2.4 多孔钛阳极的表征	56
2.4.1 结构及组成分析	56
2.4.2 电化学性能表征	58
第三章 表面处理工艺对涂层的形貌及电化学性能的影响	61
3.1 多孔钛基体	61
3.2 新型多孔活性涂层	63
3.3 传统析氧涂层	66
3.4 本章小结	69
第四章 锡-铈氧化物中间层对涂层形貌及电化学性能的影响	70
4.1 差热-热重分析	70
4.2 传统钛基体	71
4.3 多孔钛基体	78
4.4 本章小结	84
第五章 新型多孔 IrO₂-Ta₂O₅ 活性涂层的结构及电化学性能	85
5.1 新型多孔活性涂层的制备及结构性能	85
5.2 传统析氧涂层的结构与性能	92
5.3 本章小结	96
第六章 新型多孔涂层钛阳极的结构及电化学性能	97
6.1 多孔钛阳极的微结构	97
6.2 多孔钛阳极的电化学性能	97
6.3 本章小结	100
第七章 新型多孔 IrO₂-Ta₂O₅ 活性涂层的生长机制	101

7.1 烧结温度的选择.....	101
7.2 特征生长阶段.....	101
7.3 本章小结.....	112
第八章 新型多孔 IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ 析氧活性涂层的失效机理.....	113
8.1 失效过程中微观结构和电化学性能的变化.....	113
8.2 钝化层对钛阳极微结构和电化学性能的影响.....	122
8.3 本章小结.....	128
第九章 多孔钛基体对钛阳极催化机理和失效方式的初探.....	129
9.1 多孔钛基体对钛阳极催化机理的初探.....	129
9.2 多孔钛阳极的失效方式分析.....	133
9.3 本章小结.....	136
第十章 结论.....	137
第十一章 对未来研究工作的建议.....	138
参考文献.....	139
攻读博士期间发表论文和专利.....	143
致谢.....	144

Table of Contents

Abstract.....	6
Chapter 1 Introduction	14
1.1 Overview of titanium anodes	14
1.1.1 Basic Properties	14
1.1.2 Mechanisms of oxygen evolution reaction	18
1.2 Overview of porous titanium	22
1.3 Research progress in titanium anodes.....	25
1.3.1 Substrates	26
1.3.2 Coatings	28
1.4 Current Problems	46
1.5 Research objectives and contents	46
1.5.1 Research objectives.....	47
1.5.2 Research contents.....	47
1.6 Research Originalities	48
Chapter 2 Materials, Methods and Characterizations.....	50
2.1 Materials	50
2.2 Preparation of conventional titanium anodes	51
2. 2. 1 Surface treatment of titanium substrate	52
2. 2. 2 Preparation of coatings	52
2.3 Preparation of porous titanium anodes.....	52
2. 3. 1 Preparation of porous titanium substrate	53
2. 3. 2 Preparation of novel porous coatings.....	54
2. 3. 3 Process	55
2.4 Characterization of porous titanium anodes	56
2. 4. 1 Structure and composition analyses.....	56

2. 4. 2 Electrochemical measurements.....	58
Chapter 3 Effect on morphology and electrochemical property of coating in the process of surface treatment	61
3.1 Porous titanium substrates.....	61
3.2 Novel porous coating.....	63
3.3 Conventional coating	66
3.4 Summary.....	69
Chapter 4 Effect on morphology and electrochemical property of coating on Sn-Sb oxides interlayer	70
4.1 TG-DSC	70
4.2 Conventional titanium substrate	71
4.3 Porous titanium substrate	78
4.4 Summary	84
Chapter 5 Structure and electrochemical property of novel porous IrO₂-Ta₂O₅ coating.....	85
5.1 Structure and property of novel porous coating.....	85
5.2 Structure and property of conventional coating	92
5.3 Summary	96
Chapter 6 Structure and electrochemical property of novel porous titanium anodes	97
6.1 Microstructure of porous titanium anodes	97
6.2 Electrochemical property of porous titanium anodes	97
6.3 Summary	100

Chapter 7 Growth mechanism of novel porous IrO₂-Ta₂O₅ coating	101
7.1 Choice of thermal treatment temperature	101
7.2 Four growth stages of novel porous IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ coating	101
7.3 Summary	112
Chapter 8 Failure mechanism of novel porous coating	113
8.1 The changes of microstructure and electrochemical measurement in failure	113
8.2 Effect of microstructure and electrochemical measurements in passivation layer to titanium anodes	122
8.3 Summary	128
Chapter 9 The research of catalytic mechanism in titanium anodes to porous titanium substrates	129
9.1 The research of catalytic mechanism in titanium anodes to porous titanium substrates	129
9.2 Research of failure mechanism to porous titanium anodes	133
9.3 Summary	136
Chapter 10 Conclusions	137
Chapter 11 Suggestions for future work	138
References	139
Publications and Patents	143
Acknowledgements	144

第一章 绪论

本章将简要介绍钛阳极的反应机理、主要组成、性能要求和发展方向，对钛阳极的基体和涂层的研究进展进行详细的文献综述，指出该领域目前存在的问题，并阐述了本论文的研究意义、研究目标、研究内容和创新性。

1.1 钛阳极概述

1.1.1 基本性质

电极材料分为阳极材料和阴极材料，由于阴极材料在实际的电解过程中属于得到电子的情况，相当于阴极保护了，因此阴极材料的损耗相对较小，基本上都是氢脆所造成的机械损坏。而阳极材料作为电解反应的核心部件，往往决定着整套电解设备的使用寿命，具有非常重要的作用。

常用的阳极可大致分为两大类，一类是不溶性或非消耗阳极，即随着电解反应的进行，阳极本身的尺寸和质量基本不发生变化，贵金属阳极为不溶性阳极；另一类是可溶性阳极，电解过程中阳极会发生尺寸和质量的变化，也称为消耗阳极或牺牲阳极，石墨阳极和铅阳极都是可溶性阳极^[1]。

不溶性铅阳极由于过于笨重、容易引入杂质，且对人和环境伤害也很大，而铂等一些贵金属电极由于资源匮乏，成本昂贵，很难用于工业化的生产，因此，铅阳极和贵金属阳极的商业应用受到了极大的限制。而以钛为基体，再涂覆以贵金属氧化物为涂层的钛阳极，具有轻便、价廉和高寿命等优点，作为一种新型的阳极获得了大量的工业应用。

电解过程中钛阳极表面发生的反应主要是析氧反应（Oxygen Evolution Reaction, OER）、析氯反应（Chlorine Evolution Reaction, CER）和电氧化有机物反应（Electrochemical Oxidation of Organics, EOO）。根据钛阳极表面发生的反应，主要把钛阳极分为析氧用钛阳极和析氯用钛阳极。析氧用钛阳极主要是以贵金属铱（Ir）的氧化物为主要成分的涂层材料，这种涂层材料具有低的析氧电位和长的使用寿命。析氯用钛阳极主要是以贵金属钌（Ru）的氧化物为重要成

分的涂层材料，这种涂层材料具有低的析氯电位和长的使用寿命。

钛阳极主要由钛基体（Titanium substrate）和活性涂层（Active coating）两部分组成，如图 1.1 所示。由于钛阳极一般都是通过热分解的方法制备的，因此，中间层会包含一定厚度的钛的氧化物（Titanium oxides）。为了增加钛阳极的功能性，通常会在钛基体和活性涂层之间涂覆需要的各种中间层（Intermediate layers）。

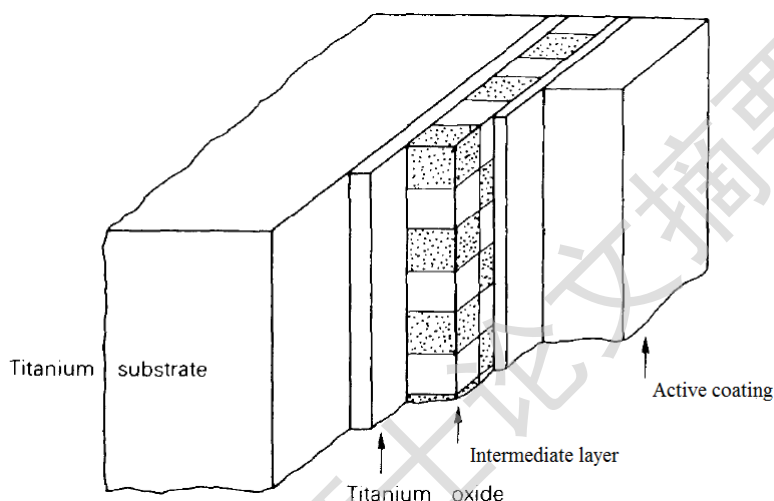


图 1.1 钛阳极组成结构示意图

Figure 1.1 Structure of titanium anode

钛阳极的反应主要发生在电极/溶液界面，界面的结构和性质对电极反应有很大的影响，而钛阳极的结构和性质又对界面有着重要的影响。阳极性能的主要影响因素包括材料的物理性质、稳定性、表面化学和电催化性质及价格成本，以下为其详细阐述。

1 物理性质

阳极材料最重要的物理性质有密度、线膨胀系数、熔点、硬度、热导率和电阻率等等。如果阳极材料是一种超硬材料，很难进行机械加工；相反，如果阳极材料没有一定的机械强度，很容易碎裂，无法使用。当阳极由不同的材料组成时，线膨胀系数的匹配非常重要，根据焦耳定律，温度和电流的平方成正比，电解设备在开车或停车时的瞬间电流变化很大，将会导致温度变化很明显，如果不同材料之间的线膨胀系数差别很大的话，很可能会导致阳极材料的损坏。此外，电极

材料的连接也依赖于材料性质和形状。例如钛与钢焊接的结合力很差，是引起高电阻的常见原因，必须使用特别设计的连接紧固件，强化它们之间的连接，以避免在使用的过程中发生脱落，导致事故的发生。

2 稳定性

钛阳极材料必须具有很好的机械稳定性和化学稳定性。好的机械稳定性包括钛阳极在使用的过程中，随着时间的变化，尺寸上基本没有变化。在实际的工艺生产中，特别是在电解工业中，为了提高电解效率，阴阳极之间的间距是非常小的，如果没有很好的机械稳定性，容易发生短路行为，导致器械的损坏，增大生产成本。影响化学稳定性的因素除了金属腐蚀外，钛阳极材料的稳定性还受其它因素影响，例如金属基体的钝化、涂层的消耗、涂层的脱落、机械损坏等多种因素的共同作用。如果钛阳极材料的寿命很短，无形中就增加了设备停开机的次数，降低了效率；而钛阳极涂层的脱落，则会导致电力线的分布发生变化，增大剩余涂层的电解压压力，加大涂层的损耗，导致槽压的不稳定，升高析氧电位，增大电解的成本。

3 表面化学和电催化性质

如果钛阳极材料表面粘附上一些很难去掉的物质，会使得钛阳极涂层和反应溶液之间形成障碍物，降低了电解效率，同时也增大了局部活性涂层的电解压压力，导致局部涂层的过早失效。许多阳极反应的速率和选择性与反应剂、产物或中间物的吸附有关，甚至依赖于不直接参与电化学反应的物种的吸附（如溶剂、离子和添加剂的吸附）。有些物种的吸附可以增大反应速率，有些则会降低反应速率，但钛阳极的性质是决定性因素。对反应物种的吸附能力是阳极行为的中心问题，如何抑制坏的吸附和增加好的吸附，也是决定钛阳极性能的主要因素。钛阳极设计的中心任务是提高反应速率并降低过电位，因此需要考虑各个影响因素的协同作用，但是阳极材料对竞争反应的抑制作用具有同等的重要性。

4 价格成本

材料成本是不得不考虑的一个因素，改进的或新型的钛阳极材料或涂层，只有同时具备成本低、寿命长、选择性好，才有实用价值。研发的费用或研发的投入也是经济因素的重要决定条件。

根据不同的应用领域，钛阳极材料需要具备特定的要求：

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.