



# 均匀设计在金属氧化物阳极材料研究中的应用

王廷勇<sup>1</sup>, 许立坤

(海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 洛阳船舶材料研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 在金属氧化物阳极材料研究中, 采用了均匀设计方法对阳极涂层成分进行优化设计, 依据阳极电化学性能试验结果, 建立了阳极性能与成分间的数学模型。在回归分析基础上, 筛选出金属氧化物阳极涂层成分的最佳配方, 并探讨了涂层成分对阳极性能的影响。试验结果表明, 贵金属组元铂的加入对金属氧化物阳极的电化学性能影响并不明显; 金属氧化物阳极的电化学性能主要受贵金属铱和惰性组元钽的影响。

**关键词:** 均匀设计; 电化学; 氧化物阳极

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3096(2005)07-0008-04

金属氧化物阳极是一种尺寸稳定型阳极, 它是在钛基体上被覆一层导电的混合金属氧化物层而构成。这种阳极具有消耗率低、电化学活性高以及较高的性能价格比等优点, 同时由于采用钛作为基体, 因而易于加工成各种所需的结构, 并且质量轻, 这为施工和安装带来了方便, 目前混合金属氧化物阳极已成为最理想的辅助阳极材料, 近年来国内外在外加电流阴极保护中正逐步采用这种阳极<sup>[1-3]</sup>。

本研究中在钛基体上制备了混合金属氧化物阳极, 考察了阳极在硫酸中的强化电解性能。研究中采用均匀设计对涂层成分进行优化, 在对阳极电化学性能试验结果分析基础上, 筛选出金属氧化物阳极涂层成分的最佳配方。根据优化的配方研制出以氧化铱为主要活性组元的钛基贵金属氧化物阳极, 该阳极具有优异的电化学性能, 适宜于作为外加电流阴极保护用辅助阳极材料。

## 1 实验

### 1.1 均匀设计

正交设计是常用的试验设计方法, 但在相同因素数和水平数的情况下, 安排的试验次数太多, 同时正

交设计不能直接用于多成分配方设计, 因此本研究中采用了均匀设计对阳极涂层成分配方进行了优化设计<sup>[4,5]</sup>。均匀设计的思想是考虑如何将设计点均匀地散布在试验范围内, 通过较少的试验点就能够获得最多的信息, 并借助回归分析方法, 来揭示因变量与各试验因素之间的定量关系, 寻求最佳工艺条件或成分配方。

### 1.2 金属氧化物阳极的制备

阳极基体选用工业用纯钛 TA2, 对基体进行除油处理及草酸刻蚀。按均匀设计表 1 中的成分配比将各种金属盐溶于正丁醇与浓盐酸混合溶液中, 将由此得到的涂液涂在处理过的钛基体上, 依次涂刷、烘箱中烘干 (温度为 100℃), 然后在热处理炉中对阳极进行氧化处理, 处理温度为 480℃, 重复多次上述操作, 获得金属氧化物阳极。

### 1.3 金属氧化物阳极性能测试

对金属氧化物阳极进行了强化电解寿命试验。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-10

作者简介: 王廷勇 (1970-), 男, 山东青岛人, 高级工程师, 硕士, 主要从事金属腐蚀、表面处理, 阴极保护等方面的研究, E-mail: wtyll@public.qd.sd.cn

强化电解寿命试验是在苛刻电解条件下考察电极寿命的方法, 试验介质为 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 试验温度为 45℃, 阳极电流密度为 2A/cm<sup>2</sup>, 钛板作为辅助阴极, 极板间距为 2cm, 电解初期槽压大约为 4.5V, 当槽压上升到 10V 时, 即认为电极失效, 获得电极的寿命数据。

#### 1.4 金属氧化物阳极涂层成分设计

在阳极涂层成分配方筛选试验中, 采用了均匀设计对涂层成分进行优化设计。根据有约束配方均匀设计表, 计算得到 3 因素 10 水平的试验设计方案, 见表 1, 并按该设计方案进行阳极的烧制试验。

**表 1 金属氧化物阳极涂层成分设计**

**Tab.1 Mixture experimental design of coating composition of anodes**

元素摩尔分数 (%)			元素质量 (g)			
Ir	Pt	Ta	r	Pt	Ta	TaCl <sub>5</sub>
0.81	0.05	0.14	1.00	0.06	0.16	0.33
0.67	0.18	0.15	1.00	0.26	0.21	0.42
0.58	0.35	0.08	1.00	0.61	0.12	0.24
0.50	0.02	0.48	1.00	0.04	0.91	1.80
0.43	0.18	0.38	1.00	0.43	0.84	1.66
0.37	0.38	0.25	0.97	1.00	0.60	1.19
0.27	0.08	0.65	0.44	0.13	1.00	1.98
0.22	0.31	0.47	0.50	0.70	1.00	1.98
0.09	0.16	0.74	0.13	0.23	1.00	1.98
0.06	0.44	0.51	0.12	0.93	1.00	1.98

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极强化电解寿命

为了测试铱铂钽三元系金属氧化物阳极的电化学稳定性, 对 10 种配方阳极进行了强化电解寿命试验, 10 种配方阳极的强化电解寿命分别为 312.5, 142.5, 24.6, 70.0, 49.9, 29.4, 33.4, 14.0, 0.4, 1.6h。

由试验结果可以看出金属氧化物阳极的强化电解寿命主要取决于配方中活性组元铱的质量的多少, 一般含铱量多的阳极的强化电解寿命较长。

### 2.2 阳极的强化电解寿命回归分析

为了揭示氧化物阳极强化电解寿命与各成分之间的定量关系, 应用均匀设计软件对试验数据进行回归分析, 结果如下:

$$\text{回归方程: } Y = -15.7083 + 10.2908x_1 + 421.9092x_2 - 1001.9775x_1x_2 - 3031.4667x_2^2 + 620.6258x_1^3 - 2048.5548x_1^2x_2 + 465666347x_2^3$$

式中:  $Y$ -强化电解寿命;  $x_1$ -铱质量;  $x_2$ -钽质量。方差分析结果见表 2。

**表 2 方差分析**

**Tab.2 Variance analysis**

方差来源	平方和	自由度	均方和	F
回归	80352.17	7	11478.88	143.84
残差	159.60	2		
总和	80511.78	9		

复相关系数  $R=0.9980$ , 服从自由度  $f_1=7, f_2=2$  的  $F$ -分布的统计量  $F=143.84, F > F_{\alpha}(0.05)=19.35$  显著! 由回归分析可见方程有意义。

对回归方程进行模型分析, 获得了优化成分配方, 同时得到了反应成分与强化电解寿命间关系的等值图, 见图 1。在等值图中, 三角形的 3 个顶点分别表示因素 ( $X_1, X_2, 1-X_1-X_2$ ), 即 (Ir, Ta, Pt), 并以摩尔分数表示, 三角形内任一点到各边的距离表示各边对应顶点所表示的因素的取值,  $Y$  是以小时表示的强化电解寿命。三角形内不同的交线为因变量的等值线, 其值等于左边图例相应交线的强化电解寿命值。在三角形等值图中虚线阴影部分, 表示此时有的因素取值超出原给定的范围。图 1 给出了铱铂钽三元系不同配方阳极所对应强化电解寿命, 因此可通过等值图比较不同配方阳极的强化电解寿命的长短, 对强化电解寿命进行预报, 从而对阳极的电化学稳定性进行评价, 并可以根据等值图得到强化电解寿命比较长的成分配方范围。

### 2.3 涂层成分对阳极强化电解寿命的影响

对回归方程进行模型分析, 得到不同元素对金属氧化物阳极强化电解寿命的影响关系。图 2 和图 4 分别为当铱摩尔分数为 60% 时, 铂和钽分别对阳极强化电解寿命的影响关系, 图 3 是涂层中当铂摩尔分数为

10%时, 铱对阳极强化电解寿命的影响关系。由图 2 可以见铂摩尔分数的大小对金属氧化物阳极的寿命影响不大, 在某些时候, 反而使阳极寿命略有下降; 强化电解试验与回归分析结果都表明铱含量的多少直接影响阳极的寿命, 在试验范围内, 增加铱的含量可以提高阳极的寿命。此外, 图 4 表明加入少量的钽可以提高阳极的稳定性, 从而提高其强化电解寿命, 结果也表明如果钽的摩尔分数过高, 那么阳极寿命会大大降低。

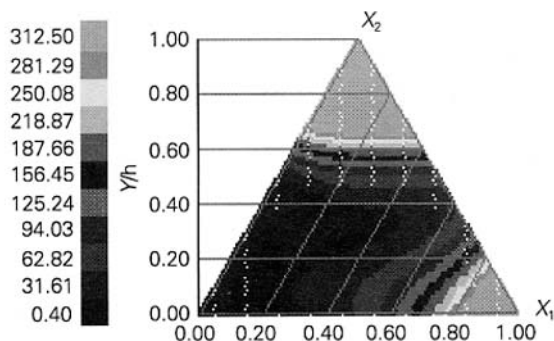


图 1 阳极涂层成分与强化电解寿命关系等值图

Fig.1 Contour diagram of relationship between coating composition and accelerated service life of anode

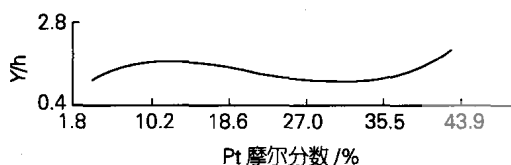


图 2 铂对阳极强化电解寿命的影响

Fig.2 Effect of platinum content on the accelerated service life of anode

根据优化配方烧制而成的金属氧化物阳极, 其强化电解寿命为 408h, 其性能稳定性优于均匀设计方案中的阳极, 从而验证了优化结果的有效性。此外其它试验结果表明研制的金属氧化物阳极具有多孔的微观表面形貌, 具有优良的电化学活性, 和铅银合金阳极和铂钽阳极相比, 是一种效率更高的阳极。而且研制的金属氧化物阳极在海水中的消耗率非常低, 适宜作为外加电流阴极保护用辅助阳极材料。

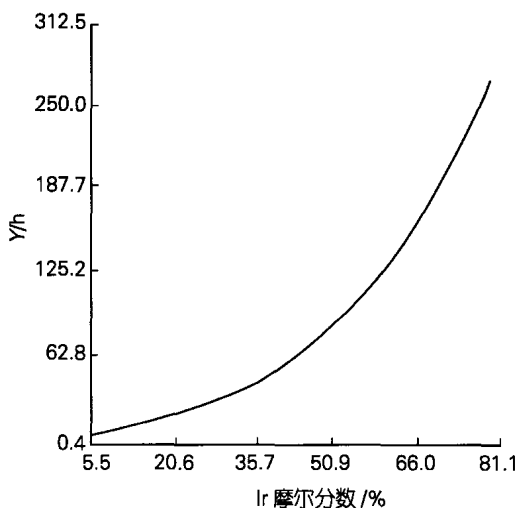


图 3 铱对阳极强化电解寿命的影响

Fig.3 Effect of platinum content on the accelerated service life of anode

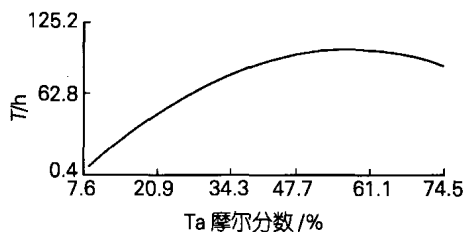


图 4 钽对阳极强化电解寿命的影响

Fig.4 Effect of tantalum content on the accelerated service life of anode

### 3 结论

利用均匀设计试验方法, 对铱铂钽三元系金属氧化物阳极成分配方进行了优化筛选, 得到性能优良的成分配比, 并且通过对数学模型的分析, 得到性能与成分配方间的等值图, 通过等值图可以对不同配方阳极的性能进行预报。

研究中对优化结果的有效性进行了验证, 根据优化配方烧制了金属氧化物阳极, 其强化电解寿命高于 400h, 具有优异的电化学稳定性。

由试验结果和回归分析可以发现, 贵金属组元铂的加入对金属氧化物阳极的电化学性能影响并不明显; 金属氧化物阳极的电化学性能主要受贵金属铱和



惰性组元钼含量多少的影响。

参考文献:

- [1] XU Li-kun. An investigation on failure behaviour of metallic oxide anodes [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1998, 10 (6): 337.
- [2] 严字民. 阴极保护用三氧化二铁涂层钛阳极 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(2): 192.
- [3] 季明棠. 阴极保护用钒钛铌锰涂层钛阳极 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1986, 6(3): 211.
- [4] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [5] 中国数学会均匀设计分会. 均匀设计论文选 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

## Mixture uniform design to metal oxide and its application in metal oxide anode study

WANG Ting - yong, XU Li - kun

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material and Research Institute, Qingdao branch, Qingdao 266071, China)

Received: Mar, 21, 2005

Key words: mixture uniform design; electrochemistry; oxide anode

**Abstract:** Mixture uniform design is used in the optimization of composition of metal oxide anodes coating. According to electrochemical performance of anodes, mathematical model is established, which reveals the relationship of the composition and the performances. Based on the analysis of the empirical model, the best formula has been obtained. The effects of coating material composition on anode performances were discussed.

(本文编辑: 刘珊珊)