

2003-05-28

Electrochemical Monitoring on the Deactivation of a Metallic Oxide Anode

Li-kun XU

Shi-zhe SONG

Ting-yong WANG

Guang-zhang CHEN

Recommended Citation

Li-kun XU, Shi-zhe SONG, Ting-yong WANG, Guang-zhang CHEN. Electrochemical Monitoring on the Deactivation of a Metallic Oxide Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 177-183.

DOI: 10.61558/2993-074X.1502

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0177-07

金属氧化物阳极失效过程的电化学监测

许立坤^{*1,2}, 宋诗哲², 王廷勇¹, 陈光章¹

(1. 七二五研究所青岛分部, 海洋腐蚀与防护国家重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 采用循环伏安和电化学阻抗谱等电化学方法对金属氧化物阳极在硫酸中的寿命加速过程进行了监测. 检测了阳极伏安电量、双电层电容、氧化物膜电阻和析氧反应的电荷传递电阻等电化学参数随电解时间的变化, 并提出金属氧化物阳极电解失效的机理.

关键词: 氧化物; 阳极; 循环伏安; 电化学阻抗谱

中图分类号: O 646

文献标识码: A

以 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 为电催化涂层的金属氧化物阳极 (亦称 DSA 阳极) 自上世纪 60 年代开发以来, 已在氯碱工业上获得了广泛的使用. 该领域的一个发展方向是开发在析氧环境中适用的金属氧化物阳极, 包括电镀, 湿法冶金, 电解合成, 阴极保护等^[1,2]. 此情况下, 阳极的稳定性及其使用寿命是必须考虑的主要问题. 传统的 DSA 阳极在析氧过程中由于 RuO_2 组元的腐蚀消耗, 往往造成使用寿命较短. 而 IrO_2 由于具有极优的耐蚀性而成为析氧条件下高性能阳极必不可少的活性组元. 通过对 IrO_2 加入其它组元形成混合金属氧化物阳极可进一步改善其耐蚀性. 目前已知 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极是一种性能非常优异的析氧阳极^[3,4].

研究金属氧化物阳极的失效过程与机理对改进其稳定性和延长使用寿命具有重要意义. 循环伏安 (CV) 和电化学阻抗谱 (EIS) 等电化学方法可有效地反映金属氧化物阳极的表面状态^[5,6]. 本文采用 CV, EIS 等电化学方法对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 氧化物阳极的失效过程和机理进行了研究.

1 实验材料及方法

1.1 电极材料

用热分解方法制备 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 金属氧化物阳极. 涂液中 Ir/Ta 的摩尔比为 7/3. 以工业纯钛为基体, 先用丙酮除油, 再用 10% 沸腾草酸溶液浸蚀使其形成均匀麻面. Ti 电极表面先后经 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_3$ 涂液涂覆 6 次使表面达到一定的氧化物含量之后, 再于 500 °C 下进行热分解. 制成的样片被切割成 15 mm × 15 mm × 1.5 mm 的试片, 备作电化学测量之用.

收稿日期: 2002-11-23, 修订日期: 2003-01-21

* 通讯联系人, Tel: (86-532)-5843125; E-mail: likunxu@yahoo.com

1.2 电化学测量

试样用 Teflon 支架密封,暴露的工作面积为 1 cm^2 . 用烧杯作电解池,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极. 为减少溶液的欧姆降,采用饱和 KCl 鲁金毛细管盐桥,溶液由去离子水和化学纯试剂配制. 除加速寿命试验外,其余测量均在室温下进行. 加速寿命试验中使用的电解质为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸,溶液温度控制在 30 ± 1 ,工作电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 由记录仪记录槽压随时间的变化. 电解过程定期中断以进行 CV 和 EIS 测量. 循环伏安测试用 ACM 恒电位/恒电流仪,电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液,扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电位扫描范围为 $-0.6 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$. 对伏安曲线的阳极部分在 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ 范围内作图形积分即得相应的伏安电量. 电化学阻抗测量采用 ACM EIS 系统,电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液,测量频率范围为 $30 \text{ KHz} \sim 10 \text{ mHz}$,交流扰动信号的幅值为 10 mV ,施加的直流电压为 1.15 V .

2 结果与讨论

2.1 加速寿命试验

试验过程主要是监测槽压随时间的变化. 结果表明,电解初期槽压稍有下降,然后逐渐稳定至很长一段时间. 当电解约 480 h 后,槽压开始迅速升高,并很快达到 25 V ,表明该阳极已经失效.

2.2 循环伏安测试

图 1 示出 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 氧化物阳极在加速寿命试验中经不同时间强化电解后的循环伏安曲线. 如图可见,对电解试验前(0h)的电极,其 CV 曲线在约 1.2 V 和 -0.6 V 处分别出现对应于阳极表面析氧反应和析氢反应的电流峰. 而在 $0.3 \sim 0.5 \text{ V}$ 处所显示的电流峰则系表征该阳极表面 $\text{Ir}(\text{IV})/\text{Ir}(\text{III})$ 转变的氧化/还原峰^[7],这表明该氧化物阳极表面的电化学状态主要受 IrO_2 活性组元控制. 延长电解时间,各不同电解时间的 CV 曲线大体与电解前的相似,但各峰峰电流逐渐降低. 当阳极强化电解(430 h 之后)失效后,其 CV 曲线上不再出现明显的 $\text{Ir}(\text{IV})/\text{Ir}(\text{III})$ 特征峰,并且相应的析氧和析氢峰电流也几乎消失. 这是典型的钝化电极的特征,即失效后电极的表面状态主要由惰性组元 Ta_2O_5 控制.

对于钛基金属氧化物阳极,一般而言在析氧与析氢电位范围内,其阳极伏安电量 Q^* 与氧化物阳极电化学活性表面积成正比, Q^* 的变化反映了阳极表面电化学活性点的数量的变化^[5]. 图

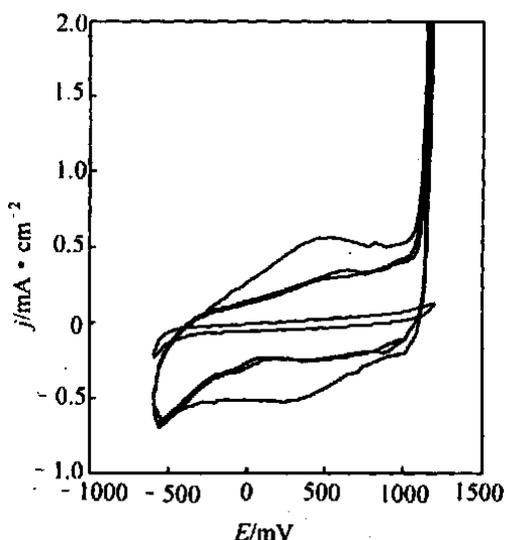


图 1 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极经不同电解时间后的循环伏安曲线

Fig. 1 CV curves of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anode with different electrolysis time/h, from outside to inside, 0, 283, 381 and 482

2 为加速寿命试验中 Q^* 随电解时间的变化. 如图可见, 在电解初期的 70h 前, Q^* 下降较明显, 从约 $21 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下降到约 $16 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. 随着电解的继续, Q^* 转而缓慢下降, 并维持在 $14 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 一直延长到 430h, 之后再迅速下降. 失效后的氧化物阳极, 其伏安电量 Q^* 约为 $1.3 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$. 由于 Q^* 与阳极表面的活性组元密切相关, 这就意味着电解在初始阶段, 阳极表面的 IrO_2 活性组元消耗很快, 此后便在很长一段时期里缓慢减少, 直至最后阶段又快速消耗, 这与文献所报道的 IrO_2 - Ta_2O_5 阳极在加速寿命试验中的溶解消耗速率变化是一致的^[8,9], 即初始阶段的溶解速率比稳态溶解速率快得多, 并在最后阶段迅速增大. 由于 IrO_2 - Ta_2O_5 阳极的寿命取决于氧化物涂层中

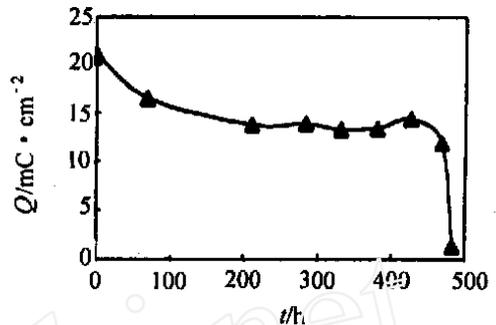


图 2 阳极伏安电量随电解时间的变化

Fig. 2 Variance of the voltammetric charge of IrO_2 - Ta_2O_5 anode with electrolysis time

的 Ir 含量, 因此 Ir 的消耗是该阳极失效的主要原因之一. 初期的快速消耗主要是涂层疏松或因粘合不牢的部位受到强烈的析氧作用冲蚀所致. 氧化物阳极的稳态腐蚀与 IrO_2 的电化学溶解有关. 尽管在阳极析氧的条件下, IrO_2 比 RuO_2 有高得多的稳定性, 但当电位超过大约 2.0 V (vs. RHE) 时, 将会形成可溶性的 IrO_4^{2-} 而产生腐蚀^[10,11]. 伏安电量 Q^* 在最后阶段的突然下降可能与某些部位的氧化物涂层产生脱落以及基体钝化有关.

氧化物涂层中 Ir 含量的变化也可通过循环伏安测试予以估计^[5]. 加速寿命试验后失效阳极的伏安电量 Q^* 约为电解之前的 6%, 表明失效后氧化物阳极表面仍然残留有少量的 IrO_2 . 根据新制备氧化物阳极涂层中原先有的 Ir 含量, 粗估失效后阳极涂层中残余的 Ir 含量约为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这与文献中报道的结果非常接近. J. Krysa 等人^[4]通过测量涂层的实际 Ir 含量指出, 大约 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 是维持 IrO_2 - Ta_2O_5 阳极在低电位析氧的最低 Ir 含量.

2.3 电化学阻抗谱

1) 图 3 给出 IrO_2 - Ta_2O_5 阳极在加速寿命试验中经不同时间强化电解后的电化学阻抗谱. 图中, 其低频区的阻抗反映了氧化物阳极表面的析氧反应, 而高频区域的阻抗则与氧化物膜层的性能有关.

依照 R_s (R_f CPE1) (R_{ct} CPE2) 等效电路模型进一步分析上述氧化物阳极的电化学阻抗谱. 相应的拟合曲线同时描绘于图 3. 此处, R_s , R_f 和 R_{ct} 分别是溶液电阻, 氧化物膜电阻和析氧反应的电荷传递电阻. 由于金属氧化物是一种多孔电极, 存在表面不均匀性, 故采用常相位角元件 CPE1 和 CPE2 来代替氧化物膜电容和双电层电容以期获得更好的拟合结果^[12]. 图 3 中, 拟合曲线和实验结果偏差甚小, 表明该等效电路模型可用于描述该氧化物阳极实际的电化学系统.

2) 图 4 给出 IrO_2 - Ta_2O_5 氧化物膜电阻 R_f 随强化电解时间 t 的变化. 如图, 电解之前, 该氧化物阳极的膜电阻 R_f 约为 $0.02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. 由于 R_f 非常小, 在 Nyquist 图上高频区的半圆几乎不

存在. R_f 包括了金属氧化物涂层的电阻和处在氧化物层与钛基体之间的中间膜层的电阻. 该中间膜层是在热分解烧结过程中于钛基体表面形成的掺杂有 IrO_2 的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 薄膜^[6]. 电解前此氧化物阳极的 R_f 甚小,表明该 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层具有金属导电性,但 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 中间层非常薄并掺杂有较多的导电组元 IrO_2 . 图 4 表明,当强化电解 350h 后, R_f 呈现缓慢增加趋势,这是由于该氧化物涂层中仍具有足够的 Ir 含量以维持金属导电性. 随着电解的进行, R_f 仍持续地增加. 直至最后的 15 h, R_f 从 $\sim 3 \text{ cm}^2$ 上升到 $\sim 25 \text{ cm}^2$,呈现出典型的钝化特征.

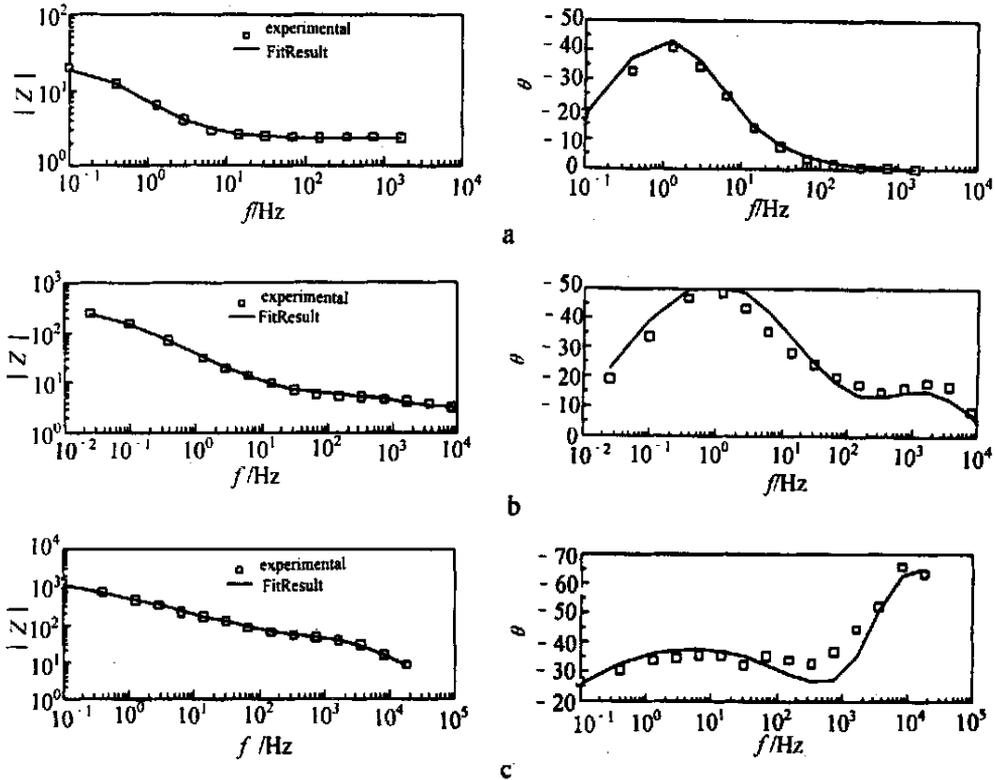


图 3 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极经不同电解时间后的 Bode 图

Fig. 3 Bode plots of the $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anode after different electrolysis time/h: a) 0, b) 469, c) 482

3) 图 5 为上述 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极的析氧反应电荷传递电阻 R_{ct} 随强化电解时间 t 的变化. 如图所见,在电解初期的 70h 内, R_{ct} 从 $\sim 20 \text{ cm}^2$ 增加到 $\sim 60 \text{ cm}^2$,然后基本维持不变直至大约 270h 后,再稳定地增加,并于电解 470h 左右增到 $\sim 320 \text{ cm}^2$. 而在强化电解的最后 15h 内, R_{ct} 又迅速增加. R_{ct} 反映了氧化物阳极析氧电催化活性,其于电解初期电催化活性的快速降低乃系由于涂层在气泡作用下冲刷腐蚀的结果. 随后活性的稳定下降可能是因为活性组元 IrO_2 产生电化学溶解造成的. 最后析氧活性的快速下降则是由于氧化物涂层中不再有足够的 IrO_2 以维持低的析氧过电位,以及钛基体产生了钝化. 注意到 R_{ct} 在 $t = 350 \text{ h}$ 处开始稳定升高,与 R_f 明显增大时的时间一致. 电解过程中, IrO_2 的消耗将会改变金属氧化物涂层的成分,

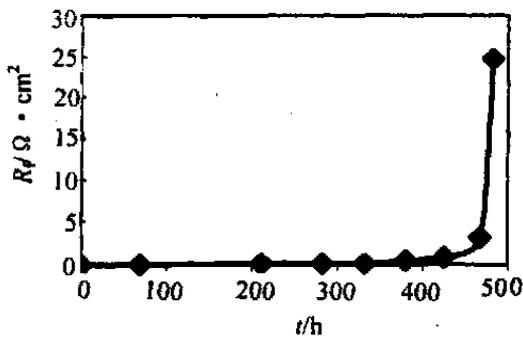


图 4 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极膜电阻随电解时间的变化
Fig. 4 Variance of the film resistance with electrolysis time for IrO₂-Ta₂O₅ anode

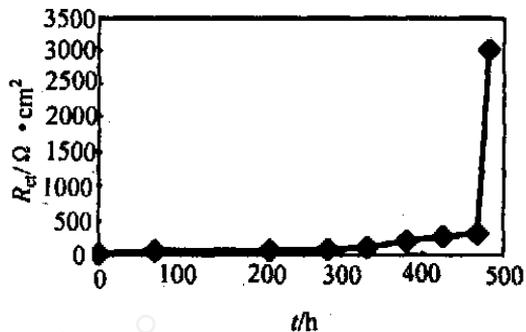


图 5 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极电荷传递电阻随电解时间的变化
Fig. 5 Variance of the charge transfer resistance with electrolysis time for IrO₂-Ta₂O₅ anode

从而影响氧化物阳极的电导性和电催化活性。作者此前的研究表明,在 IrO₂-Ta₂O₅ 混合氧化物涂层中存在一个临界 Ir 含量(约为 30%)使氧化物阳极具有金属电导性。当氧化物涂层中的 Ir 含量小于该临界值时,电化学阻抗谱在高频区将会出现一个明显的半圆,而且 R_{ct} 同时明显增大。B. V. Tilak 等^[13]在研究 RuO₂-TiO₂ 阳极的 EIS 特征时也发现,该阳极失效后与新制备的含 Ru 量很低(<5%)的阳极具有非常相似的阻抗特征,并由此认定为正是氧化物涂层中活性组元 Ru 消耗导致了阳极失效。但此时该失效阳极在钛基体上形成完整的 TiO₂ 钝化膜可能性并不大,因为它的膜电阻 R_f 比 TiO₂ 的膜电阻 10¹³ cm² 小许多^[13]。然而,对 IrO₂-Ta₂O₅ 氧化物阳极,其 R_f 和 R_{ct} 在加速寿命试验的最后阶段突然快速增加并呈现出阳极钝化的特征,究其原因,可能不是由于形成了绝缘的 TiO₂ 膜,而是因为中间层产生了去掺杂作用而造成的^[14]。这种作用导致了掺杂中间层 TiO₂/Ti₂O₃ 中 IrO₂ 的减少,使该层的电导性极差。

4) 常相位角元件(CPE)的阻抗可用式

(1) 表示:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

式中, ω 为角频率, Q 是与频率无关的常数, n 为与弥散效应相关的指数。电解过程中,由于对应于析氧反应的 CPE2 的 n 值均在 0.7~0.9 之间,因此 CPE2 具有电容的性质,相应地对应于 CPE2 的 Q_{dl} 可近似地看作为双电层电容 C_{dl}^[13,15]。图 6 示出在加速寿命试验过程中, IrO₂-Ta₂O₅ 阳极的双电层电容 C_{dl} 随强化电解时间的变化。如图所

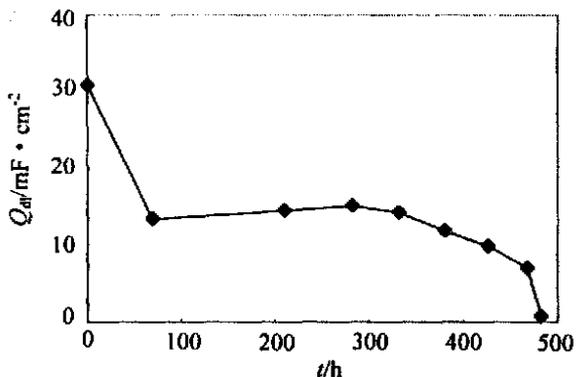


图 6 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极双电层电容随电解时间的变化
Fig. 6 Variance of the double layer capacitance with electrolysis time for IrO₂-Ta₂O₅ anode

见,电解初期, C_{dl} 快速下降,然后在很长一段时间内变化不大.直至该阳极将要接近失效时, C_{dl} 急速降低.金属氧化物阳极的 C_{dl} 与其电化学活性表面积的大小及表面活性点的数量相关.从而 C_{dl} 随时间的变化也反映了表面活性组元 IrO_2 在加速寿命试验过程中的变化.事实上, C_{dl} 随时间变化与图 2 中伏安电量 Q^* 随时间的变化是一致的.

3 结 论

应用 CV, EIS 等电化学方法对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 金属氧化物阳极的加速寿命试验强化电解过程进行监测,结果表明:于电解初期,氧化物涂层的疏松部分在强烈析氧冲刷作用下产生脱落,导致 Q^* 和 C_{dl} 的快速下降.然后该氧化物阳极在很长一段时间里产生稳态腐蚀,涂层中活性组元 IrO_2 通过电化学氧化产生选择性溶解,导致涂层产生变化.当涂层中 Ir 含量低于临界值时,氧化物阳极将失去金属导电性,并呈现出很差的电催化活性,表现为 R_f 和 R_{ct} 明显增大.随着电解的继续进行,通过对 IrO_2 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 中间层的去掺杂作用,钝化膜开始在钛基体上发展,并导致局部涂层出现剥落,最终造成该氧化物阳极失效,即表现为在电解的最后阶段 Q^* 和 C_{dl} 快速下降以及 R_f 和 R_{ct} 的突然升高.

Electrochemical Monitoring on the Deactivation of a Metallic Oxide Anode

XU Li-kun^{*1,2}, SONG Shi-zhe², WANG Ting-yong¹, CHEN Guang-zhang¹

(1. *Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao 266071, China,*

2. *School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)*

Abstract : The process of accelerated life test of an $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium anode was monitored using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The variation with electrolysis time of anodic voltammetric charge Q^* , the double layer capacitance C_{dl} , the oxide film resistance R_f and the charge transfer resistance R_{ct} for oxygen evolution was measured. A deactivation mechanism was proposed based on the observation results.

Key words : Oxide, Anode, Cyclic voltammetry, EIS

References :

- [1] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, (45) :2 377.
- [2] Nidola A. Technological impact of metallic oxides as anodes, in: S. Trasatti ed., *Electrodes of conductive metallic oxides Part B* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1981 :627.

- [3] Comminellis C, Vercesi G P, Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes :choice of a coating[J]. J. Appl. Electrochem. ,1991 ,(21) :335.
- [4] Krysa J , Maixner J ,Mraz R ,et al. Effect of coating thickness on the properties of IrO₂- Ta₂O₅ anodes [J].J. Appl. Electrochem. ,1998 ,(28) :369.
- [5] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides [J]. Electrochim. Acta ,1991 ,2(36) :225.
- [6] Lassali T A F ,Boodts J F C , Bulhoes L O S. Charging processes and electrocatalytic properties of IrO₂/ TiO₂/ SnO₂ oxide films investigated by in situ ac impedance measurements [J]. Electrochim. Acta ,1999 ,(44) :4203.
- [7] Xu L K , Scantlebury J D. Electrochemical surface characterization of IrO₂- Ta₂O₅ coated titanium electrodes in Na₂SO₄ solution [J]. J. Electrochem. Soc. ,2003 ,(150) :B288.
- [8] Mraz R , Krysa J . Long service life IrO₂/ Ti₂O₅ electrodes for electroflotation [J].J. Appl. Electrochem. ,1994 ,(24) :1262.
- [9] Krysa J , Kule L , Mraz R , et al. Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO₂- Ta₂O₅ anodes [J].J. Appl. Electrochem. ,1996 ,(26) :999.
- [10] Kotz R , Neff H , Stucki S. Anodic iridium oxide films [J].J. Electrochem. Soc. ,1984 ,(131) 1 :72.
- [11] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution [M]. Houston :NACE,1974 :373.
- [12] Kerner Z , Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes [J]. Electrochim. Acta ,2000 ,(46) :207.
- [13] Tilak B V , Chen C P , Birss V I ,et al. Capacitive and kinetic characteristics of Ru- Ti oxide electrodes :influence of variation in the Ru content [J]. Can.J. Chem. ,1997 ,(75) :1773.
- [14] Beck F. Wear mechanisms of anodes [J]. Electrochim. Acta ,1989 ,(34) 6 :811.
- [15] Alves V A , Silva L A , Boodts J F C. Electrochemical impedance spectroscopic study on dimensionally stable anode corrosion [J]. J. Appl. Electrochem. , 1998 ,(28) :899.