

2009-02-28

## Effect of IrCo Intermediate Layer on Electrochemical Property of RuTiSn Anode

Yan ZHAO

Gui-chang LIU

Yong-lan LIAO

Wei-guang JI

Shu-jun SONG

---

### Recommended Citation

Yan ZHAO, Gui-chang LIU, Yong-lan LIAO, Wei-guang JI, Shu-jun SONG. Effect of IrCo Intermediate Layer on Electrochemical Property of RuTiSn Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(1): 83-87.

DOI: 10.61558/2993-074X.1960

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss1/19>

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.

## IrCo 中间层对 RuTiSn 电极电化性能的影响

赵 岩<sup>1</sup>, 刘贵昌<sup>1\*</sup>, 廖永兰<sup>1</sup>, 季伟光<sup>2</sup>, 宋树军<sup>2</sup>

(1 大连理工大学化工学院材料化工系, 辽宁 大连 116012)

(2 华能丹东电厂, 辽宁 丹东 118300)

**摘要:** 应用热分解法制备含 IrCo 中间层的 Ti 基 RuTiSn 电极, 研究了不同层数的 IrCo 中间层对 RuTiSn 电极电化性能的影响. 电极的表面形貌和元素分析由 SEM、EPMA 表征, 析氯电位、强化电解寿命及循环伏安法测试表明, IrCo 中间层不但能保持该电极的电催化活性和较低的析氯电位, 而且极大提高了电极的稳定性, 强化寿命可达 480 h.

**关键词:** 中间层; 电催化活性; 强化寿命; 电解防污

**中图分类号:** TQ151

**文献标识码:** A

钛基金属氧化物涂层阳极已在电化学工业中发挥了重要的作用<sup>[1]</sup>. 目前, 应用电解海水制氯已可防止海生物对海滨设施的污损, 而海水电解制氯装置中的阳极材料是决定电解槽性能的关键.

电解海水时, 阳极表面除了发生析氯反应外, 还伴有大量的氧析出, 导致其氧化物涂层缺氧固体遭破坏, 活性组元 RuO<sub>2</sub> 丧失, 同时涂层与基体界面间产生不导电的 TiO<sub>2</sub> 钝化膜, 加速了阳极的失效<sup>[2]</sup>. 因此, 电解制氯阳极主要系从降低析氯电位、减少析氧副反应的发生和延长电极的使用寿命两方面进行相关的研究. 在涂层中加入 SnO<sub>2</sub> 组元, 可提高阳极反应的氯氧选择性, 但电极寿命需待延长; 添加 IrO<sub>2</sub> 组元虽可在一定程度上提高电极寿命, 但仍未能有较大改善, 且价格昂贵. 在活性层与基体间插入中间层可提高电极的稳定性<sup>[3-6]</sup>, 中间层多为贵金属, 层数为 5~10 层, 因此增加了阳极的制备成本.

本文应用热分解法制备一系列阳极, 测试其物理性能及电化性能, 以期寻找出一种析氯催化活性好, 使用寿命长, 又能降低成本的阳极.

## 1 实 验

### 1.1 基体处理

基体选用工业纯钛 TA2 (面积 50 mm × 10 mm) 钛片. 钛片先经 5% NaCO<sub>3</sub> 溶液中碱洗除油 0.5 h 后, 再于 15% 左右的草酸溶液中刻蚀至均匀麻面, 在超声波中用去离子水洗净, 吹干保存在无水乙醇中备用.

### 1.2 涂层制备

将 H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O 及 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 按 7:3 (by mol) 比例溶于异丙醇溶液, 作为中间层涂液, 再将 TiCl<sub>3</sub> 盐酸溶液, RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 按照 20:60:20 (by mol) 比例溶于异丙醇配成表面活性层涂液. 然后应用传统热分解法制备含中间层层数不等的 4 种钛电极 (见表 1), 步骤如下:

用刷子蘸取涂液在钛片上先后均匀涂刷中间层和表面活性层, 在 100℃ 下干燥 10 min, 再置于马弗炉中 450℃ 下热氧化 10 min, 出炉冷却, 按设定的中间层次涂刷. 重复上述步骤累计 15 次, 最后一次在 450℃ 保温 1 h, 使氯化物充分氧化, 制得电极.

### 1.3 电化性能测试

三电极体系, 研究电极为上述制备的钛阳极,

铂为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极.钛阳极析氯、析氧电位测试使用 CS300 电化学测试系统,电解液分别为饱和 NaCl 溶液和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$  溶液;循环伏安测试使用 CHI660B 电化学工作站,强化寿命测试条件:  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下,以  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$  溶液为电解液,大面积钛片作阴极,两电极间距为  $2 \text{ cm}$ ,电流密度为  $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,当槽压上升至  $10 \text{ V}$  以上,即认为电极失效.

表 1 含不同中间层数的阳极制备

Tab 1 Preparation of anodes with different intermediate layers

Sample No	Coat structure
A1	Ti/RuTiSn(15)*
A2	Ti/IrCo(1)/RuTiSn(14)
A3	Ti/IrCo(3)/RuTiSn(12)
A4	Ti/IrCo(5)/RuTiSn(10)

\* Coating numbers in bracket

扫描电镜 (JSM-5600LV 型) 观察涂层表面形貌,电子探针 (EPMA-1600 型) 分析阳极表面成分分布.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电催化活性

表 2 给出了 4 种含不同中间层数的涂层钛阳极的析氯析氧电位.可以看出 4 种涂层电极的析氯电位均较低,而析氧电位较高,二者之差远大于 RuTi 电极的  $0.08 \text{ V}^{[7]}$ ,这样更有利于析氯反应的进行,降低能耗,同时减少了析氧副反应,由此可见该系列电极的电催化选择性较好.其原因可能是由于 Sn 元素有良好的氯氧选择性,且能与 Ru、Ti 形成固溶金属氧化物,从而改变了氯、氧的析出电位,

表 2 钛基氧化物阳极的析氯、析氧电位

Tab 2 Evolution potentials of the chlorine and oxygen for Ti-supported oxide anodes

Sample No	Chlorine evolution potential/V	Oxygen evolution potential/V	Potentials difference/V
A1	1.159	1.636	0.477
A2	1.176	1.570	0.394
A3	1.157	1.567	0.410
A4	1.164	1.497	0.333

使二者之差增大,提高了其电催化活性.表 2 示明,4 种涂层电极的析氯电位相差不大,说明中间层并不降低表面活性层的电催化活性.

### 2.2 电极强化寿命

表 3 给出上述各电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$  溶液中强化寿命 (电流密度  $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 的测试结果.其中, A1 电极是无中间层的 RuTiSn 电极,其寿命非常短,这主要是电解生成的氧渗透到钛基体,因界面电阻升高而导致电极失效.因为钛能溶解 33% (原子分数) 的氧,氧进入晶格后可取代钛原子或占据金属空隙,若无中间层的阻挡则很容易生成  $\text{TiO}_2$ , 出现畸变的 n 型混合晶致使电阻增大<sup>[3]</sup>.而引入中间层的电极,则呈现极长的寿命,可达 480 h 这一结果远远超出国家标准规定的指标 ( $\geq 20 \text{ h}$ ).从表中还可看出即使仅仅一层 IrCo 中间层,电极寿命也已达到 114 h 是 A1 电极寿命的 10 倍,说明少量中间层已可以有效地阻止氧的扩散,减少  $\text{TiO}_2$  形成.

表 3 钛基氧化物涂层电极在硫酸溶液中的强化寿命

Tab 3 Enhanced lifetime of the Ti-supported oxide electrodes in  $\text{H}_2 \text{ SO}_4$  solution

Electrode	Experimental lifetime/h
A1	11
A2	114
A3	290
A4	480

### 2.3 循环伏安测试

4 种不同涂层电极在饱和 NaCl 溶液中的循环伏安测试结果如图 1 所示.图中,各循环伏安曲线

形状大致相近. 在 0~1 V 的电位区间内, 各涂层电极表面均未发生析氯反应, 即处于双电层区, 区内曲线的积分面积即代表伏安电量, 能够较好的反映阳极涂层表面活性点的数目<sup>[8]</sup>. 从图 1 可看出各电极具有较高的伏安电量, 这是由于涂层含有尺寸较大的多裂纹结构引起的, 有利于提高电极的有效活性表面积. 此外 A4 曲线的积分面积也略高于其它曲线, 说明增加中间层层数能相应提高表面活性点的数目.

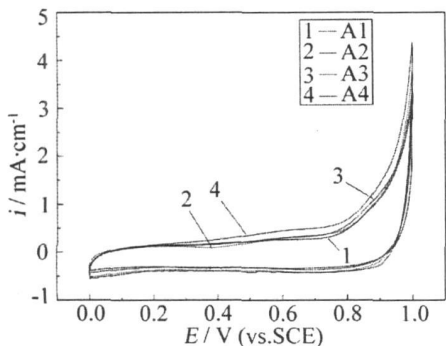


图 1 4 种钛基氧化物涂层电极在饱和 NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of Ti-supported oxide electrodes in saturated NaCl solution

### 2.4 扫描电镜 (SEM) 表征

图 2 是上述 A1~A4 阳极的 SEM 照片. 可以看出, 含中间层的 (A2、A3、A4) 电极和不含中间层的 (A1) 电极均呈现出明显的龟裂条纹状, 这是典型的钛基金属氧化物涂层形貌, 龟裂条纹的存在可以提高阳极的比表面积, 增大电极的电催化活性, 从而具有较低的析氯电位 (见表 2). 但龟裂条纹也可能成为该电极的薄弱环节, 因为这一稀疏表面可能成为电解液渗透的通道, 致使电解生成的氧极易到达钛基体生成不导电的  $TiO_2$  钝化膜, 从而导致阳极失效. 虽然 A2、A3、A4 阳极也存在表面龟裂, 但却由于中间层的存在, 对氧的扩散起到阻挡的作用, 从而大大延缓了电极的失效. 据此也可说明中间层的存在能极好改善电极的稳定性, 延长寿命, 并同时保持它的电催化活性.

### 2.5 电子探针 (EPMA) 元素分析

用电子探针对电解失效后的 A1 钛阳极涂层作表面元素扫描分析结果如图 3 所示. 据图, 阳极表面 (a) 已变为凹凸不平的蜂窝状, 龟裂条纹状结构已不复存在; 且其表面裸露出大量 Ti 元素 (b), 对照图 3a 可见, 其中的钛均散布于表面的凹陷处, 这可能是由于氧气渗透到基体生成了不导电的

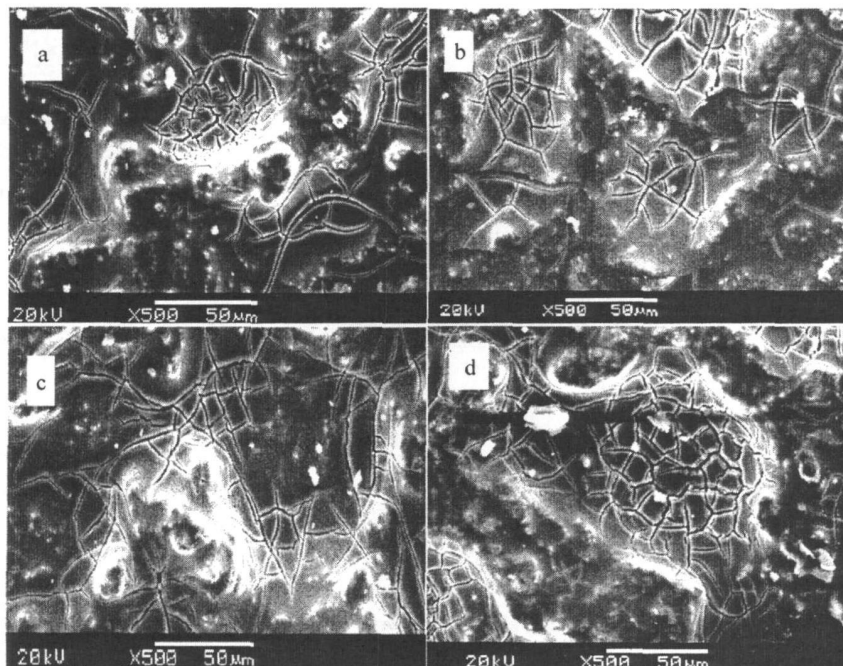


图 2 不同钛基氧化物涂层电极的 SEM 照片

Fig 2 SEM micrographs of the Ti-supported oxide electrodes (a A1, b A2, c A3, d A4)

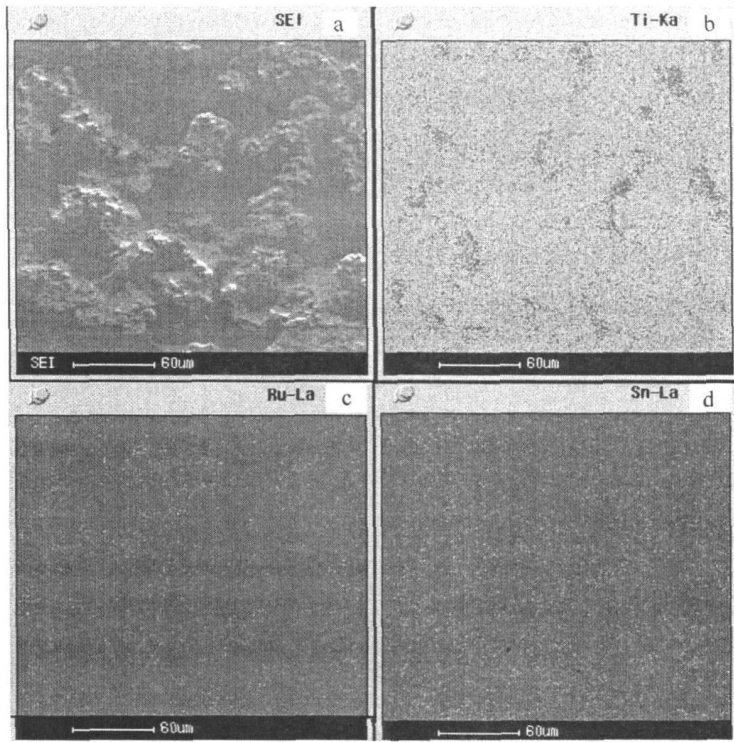


图 3 电解后钛基氧化物涂层电极 A1 的 EPMA 面分析

Fig 3 EPMA surface analysis of the Ti-supported oxide electrode A1 (after accelerated electrolysis)

$TiO_2$ , 引起活性层脱落所致. 但涂层活性成分 Ru 和 Sn 并没有完全丧失, 以上说明活性物质的电化学反应并非造成阳极失效的直接原因. 而涂层与基体之间生成大量的  $TiO_2$ , 致使活性涂层由基体上剥落, 才是电极失效的根本所在. 因此阻止氧对钛基体的侵蚀, 防止基体上  $TiO_2$  的生成, 可以延缓钛电极的失效. 而引入中间层则是提高钛电极寿命的有效途径.

### 3 结 论

含有 IrCo 中间层的 RuTiSn 电极既可保持纯 RuTiSn 电极良好的电催化活性, 同时又能大大延长电极寿命, 是电解防污中较理想的材料.

1) 增加 Sn 元素含量可降低析氯电位, 提高了该电极的析氯催化活性; 而中间层的引入对电极形貌影响不大, 仍可保持电极的电催化活性.

2) 中间层能明显改善钛基体和表面活性层之间的结合力, 大大提高该电极的强化寿命, 使其远远超出国家标准规定的指标 ( $\geq 20$  h), 对分别引入 1、3 和 5 层中间层的 RuTiSn 电极, 其强化寿命分别是纯 RuTiSn 电极的 10 倍、26 倍和 43 倍, 电极呈现极好的稳定性, 还可降低制作成本.

### 参考文献 (References):

[1] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2377-2385.

[2] Pan Hui-bo (潘会波). Current status of development and applications of Ti anodes in China [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* 1999, 28(6): 338.

[3] Liang Zhen-hai (梁镇海), Zhang Fu-yuan (张福元), Sun Yan-ping (孙彦平). Study of  $SnO_2 + Sb_2O_4$  intermediate layer in non-noble metal  $Ti/MO_2$  anode [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* 2006, 35(10): 1605-1609.

[4] Pan Jian-yue (潘建跃), Tao Zi-chun (陶自春), Luo Qi-fu (罗启富), et al. Study on Ti anode with  $IrO_2-Ta_2O_5$  coating containing platinum-titanium alloy intermedium [J]. *Materials Protection* 2003, 36(11): 46-48.

[5] Tao Zi-chun (陶自春), Pan Jian-yue (潘建跃), Luo Qi-fu (罗启富). Study on preparations of Pt intermedia and effects of the intermedia on the performances of Ti-substrate  $IrO_2-Ta_2O_5$  coating anodes [J]. *Journal of Materials Science & Engineering* 2004, 22(2): 240-244.

- [6] Wang Ya-qiong(王雅琼), Tong Hong-yang(童宏扬), Xu Wen-lin(许文林). Characterization of Ti/SnO<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anodes with intermediate layers obtained by different precursors [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2004, 33(9): 976-979.
- [7] Zhang Zhao-xian. Technique of Ti electrodes[M]. Beijing Metallurgy Industry Press 2003. 260.
- [8] Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxide [J]. Electrochim Acta 1991, 36(2): 225.

## Effect of IrCo Intermediate Layer on Electrochemical Property of RuTiSn Anode

ZHAO Yan<sup>1</sup>, LIU Gui-chang<sup>1\*</sup>, LIAO Yong-lan<sup>1</sup>, JI Wei-guang<sup>2</sup>, SONG Shu-jun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Material and Chemical Engineering, Dalian University of Technology

Dalian 116012, Liaoning China;

<sup>2</sup> Dandong Power Plant Dandong 118300, Liaoning China)

**Abstract:** The Ti based RuTiSn anodes with IrCo intermediate layer were prepared by thermal decomposition method. The electrochemical properties of Ti/RuTiSn anodes with different Ir-Co intermediate layers were studied. The surface and elements compositions of the anodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and electronic probe microanalysis (EPMA). The effects of intermediate layer on the electro-catalytic activity and stability were assessed by chlorine evolution potentials, accelerated lifetime test and cyclic voltammetric curves (CV). It was concluded that the anode, which contained several Ir-Co intermediate layers, could hold not only high electro-catalytic activity but also the increased stability. The enhanced life was up to 480 h.

**Key words:** intermediate layer; electro-catalytic activity; accelerated life; electrolytic anti-fouling