

2009-05-28

## Electrode of Metallic Oxides Coated Titanium with Interlayer

Yi TANG

Li-kun XU

Yong-lei XIN

Jun-tao WANG

Ping LONG

---

### Recommended Citation

Yi TANG, Li-kun XU, Yong-lei XIN, Jun-tao WANG, Ping LONG. Electrode of Metallic Oxides Coated Titanium with Interlayer[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 146-151.

DOI: 10.61558/2993-074X.1970

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/5>

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.

## 嵌中间层金属氧化物电极

唐 益, 许立坤\*, 辛永磊, 王均涛, 龙 萍

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 采用溶胶 凝胶法制备 Ti/IrRuSn、Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物电极, FESEM、XRD 观察该电极微观结构, 循环伏安、强化电解测试电极电化学性能。结果表明: 嵌中间层氧化物电极表面裂纹增多, 改变了颗粒形状和平均晶粒尺寸, 虽电流效率略有降低, 增多活性点, 提高电极析氯反应选择性; 但 2 种氧化物电极 (Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn) 的强化电解寿命和正反交替电解寿命均较好。

**关键词:** 复合电极; 电解海水; 电流效率; 微观结构; 稳定性

**中图分类号:** TQ151.2

**文献标识码:** A

电解海水产生的次氯酸钠可有效防止海水管系的海生物污损。其阳极应具有高的反应选择性 (低析氯电位和高析氧电位)、高电流效率、好的耐腐蚀性, 可在较高电流密度和较宽温度范围内高效、稳定地工作<sup>[1]</sup>。为清除使用过程中电极表面的沉积物, 有时还要施加反向电流, 故所用阳极还需耐正反电流交替电解<sup>[2]</sup>。

单一钌或铱金属氧化物电极都不能很好满足电解海水的要求。钌系金属氧化物电极有良好的析氯活性但其耐蚀性较差, 寿命较短<sup>[3]</sup>。铱系金属氧化物电极抗钝化性能较好, 其析氯电位较高, 电流效率较低<sup>[4]</sup>。在活性涂层和钛基体之间嵌入含 Ir、Sn、Co、Pt 等金属及其氧化物中间层是改善金属氧化物电极综合性能的有效途径之一<sup>[5]</sup>。

本研究组前期工作<sup>[6]</sup>表明, Ti/IrRuSn 氧化物电极具有良好析氯能力 (其析氯电位低于 1.15 V, vs SCE), 且电解海水的初始电流效率达 90% 以上。在析氧环境中普遍认为铱钌比为 7:3 (by mol) 的 Ti/IrTa 氧化物电极有优异的耐蚀性和抗钝化性<sup>[7-10]</sup>, 是较理想的电极。此外加入适量的 Sn 和优化工艺可进一步改善 Ti/IrTa 氧化物电极的性能<sup>[11-14]</sup>。

本文以 IrRuSn 氧化物为表面活性层, 分别嵌

入 IrTa 和 IrTaSn 氧化物中间层, 制备 Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物复合电极, 研究了该复合电极的表面形貌、微观结构和电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

采用溶胶 凝胶法, 步骤如下:

中间层: 将柠檬酸和乙二醇按 1:4 (by mol) 互溶, 加入氯铱酸、五氯化钽及氯化亚锡, 其中 Ir:Ta:Sn (by mol) = 0.7(1-x):0.3(1-x):x (x=0, 10%), 充分搅拌分别得到涂液 A (Ir-Ta 涂液) 和 A' (Ir-Ta-Sn 涂液)。用涂液 A 和 A' 涂刷 TA<sup>2</sup> 钛板 (基体, 经碱洗、除油、草酸刻蚀) 表面, 120℃ 烘干 (10 min), 500℃ 烧结 (10 min), 空冷, 然后再涂刷、干燥、烧结反复操作至氧化物载量为 6 g/m<sup>2</sup>。

表层: 先将柠檬酸和乙二醇按 2:3 (by mol) 互溶, 加入氯铱酸、三氯化钌、四氯化锡 (Ir:Ru:Sn = 23:17:60, by mol), 最后加入乙醇溶剂, 搅拌得涂液 B (含 Ru, Ir, Sn), 分别涂刷于 TA<sup>2</sup> 钛板及已经涂刷了 A 和 A' 的基底表面, 120℃ 烘干 (10 min), 470℃ 烧结 (10 min), 空冷、涂刷、干燥、烧结, 重复操作至氧化物载量为 18 g/m<sup>2</sup>。最后在 470℃ 烧结

1 b 即得 Ti/IrRuSn 和嵌中间层 Ti/IrTa/IrRuSn、Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物电极。

## 1.2 微观结构分析

使用 JSM-6700F 场发射电镜 (FESEM) 观察上述氧化物电极涂层表面形貌, 操作电压 5.0 kV。

采用 Bruker D8 X 射线衍射仪分析涂层结构, Cu 靶、K $\alpha$  射线, Ni 滤波, 加载电压 40 kV、电流 40 mA, 扫描速率 0.6°/min, 2 $\theta$  范围 20°~80°。并由 Scherrer 公式算出平均晶粒尺寸。

## 1.3 电化学测试

用 M6 电化学工作站测定循环伏安 (CV) 曲线, 三电极体系, 工作电极即上述氧化物电极, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电解液为 3.5% NaCl 溶液。扫速 20 mV/s 电位区间 0~1.0 V, 循环 10 次, 根据最后一次循环的 E~I 曲线计算电量 (Q)。

分别在饱和氯化钠溶液及 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中测量析氯电位和析氧电位, 工作电极: 氧化物电极, 辅助电极: TA2 钛板, 参比电极为 SCE, 电流密度 2000 A/m<sup>2</sup>。

以氧化物作为电极电解海水, 碘量法测定电解过程<sup>[6]</sup>析氯量, 计算析氯电流效率 ( $\eta$ )。

## 1.4 稳定性测试

强化电解寿命: 以 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作电解液 (40℃), 正极为氧化物电极, 负极钛板, 间距 2 cm, 恒电流电解 (20 000 A/m<sup>2</sup>), 槽压达 10 V 时经历的电解时间为强化寿命。

交替电解寿命: 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (40℃), 两电极均为氧化物电极, 正反交替电解, 电流  $i_+$  = 2 000 A/m<sup>2</sup>、 $i_-$  = 500 A/m<sup>2</sup>, 换向周期 1 min, 槽压至 10 V 时的电解时间为正反交替电解寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 嵌中间层氧化物电极微观结构

图 1 为 Ti/IrRuSn、Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物电极表面的 SEM 照片。可看出, 3 种电极表面均由致密区和裂纹区两部分组成, 而嵌层的表面裂纹更多 (b, c)。这种泥状裂纹区是金属氧化物电极的典型特征<sup>[8]</sup>。

图 2 示出 3 种氧化物电极裂纹区 FESEM 的照片。如图, 各电极的裂纹都散布着均匀细小颗粒, 形状彼此不同, 其中 a、c 的裂纹中颗粒呈细长棒状 (直径 20 nm, 长度 100 nm) 而 b 的裂纹中颗粒呈球状 (尺寸 30 nm)。EDX 测试显示, 该裂纹中颗粒为

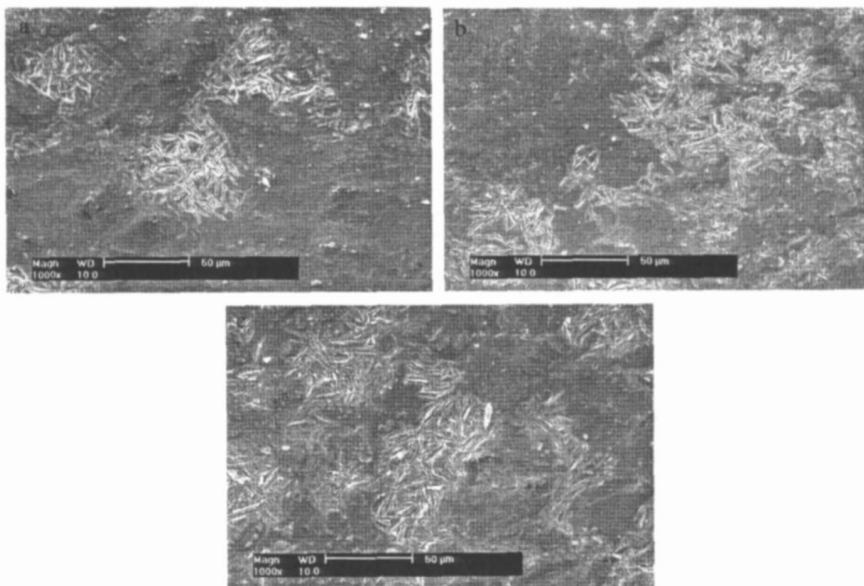


图 1 嵌中间层氧化物电极的表面形貌

Fig 1 Surface morphology of the oxide anode with different interlayers

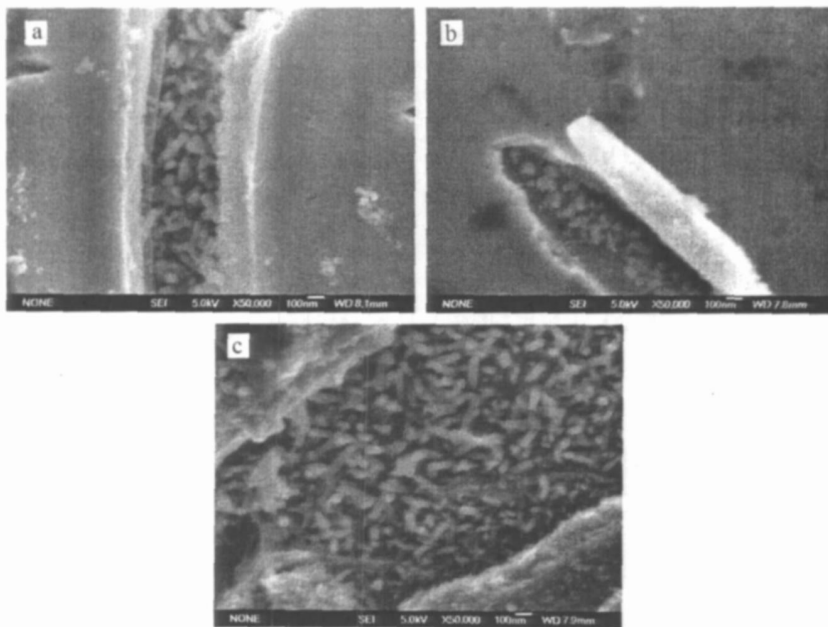


图 2 嵌中间层氧化物电极裂纹区 FESEM 照片

Fig 2 FESEM images of the crack in the oxide anode with different interlayers  
Ti/IrRuSn (a), Ti/IrTa/IrRuSn (b), Ti/IrTaSn/IrRuSn (c)

(IrRuSn)O<sub>2</sub> 固溶体, 且 Ir, Ru, Sn 3 金属的摩尔比约为 1:1:2.

裂纹中氧化物颗粒的存在增大了电极与溶液的接触比表面, 从而增多电极活性点, 利于提高电极的催化活性. 不同形状的颗粒可能与氧化物电极表面晶粒生长方式有关. 晶粒在生长过程中只沿某一特定方向发展, 棒状晶粒是择优生长的结果, 在其生长方向上具有较高的能量, 球状的晶粒生长各向均匀, 没有方向选择性, 晶粒较稳定.

图 3 为 Ti/IrRuSn, Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物电极的 X 射线衍射图谱. 与 JCPDS 卡片对照, 发现所有氧化物电极的衍射峰均与 IrRuSn 氧化物和基体 Ti 衍射峰相对应. 尽管 X 射线能够穿透氧化物涂层到达基体, 但在整个测试范围未检测到 Ta 氧化物的衍射峰. 说明在 Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 氧化物电极中, Ta 均以非晶态氧化物形式存在<sup>[15]</sup>.

由于 Ir<sup>4+</sup>、Ru<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup> 3 者的离子半径相差不大且其氧化物都属金红石型结构, 故可互溶形成稳定的 (IrRuSn)O<sub>2</sub> 氧化物固溶体<sup>[6, 16]</sup>. 图 3 中 2θ = 27.5° 和 34.5° 处为 (IrRuSn)O<sub>2</sub> 固溶体的衍射峰. 对于 Ti/IrTa/IrRuSn 和 Ti/IrTaSn/IrRuSn 其中间层 IrO<sub>2</sub> 晶体和 (IrSn)O<sub>2</sub> 固溶体的衍射峰可能与表

层 (IrRuSn)O<sub>2</sub> 的衍射峰重叠.

由谢乐公式计算氧化物的平均晶粒尺寸, 分别得 D<sub>A</sub> = 5.53 nm、D<sub>B</sub> = 6.64 nm、D<sub>C</sub> = 6.70 nm. 3 种氧化物电极的晶粒都非常细小, 嵌入中间层只使平均晶粒尺寸微增.

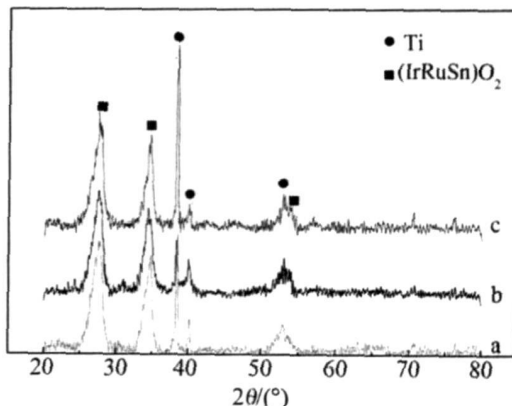


图 3 嵌中间层氧化物电极的 XRD 图谱

Fig 3 XRD pattern of the oxide anode with different interlayers  
Ti/IrRuSn (a), Ti/IrTa/IrRuSn (b), Ti/IrTaSn/IrRuSn (c)

## 2.2 嵌中间层氧化物电极催化性能

在 3.5% NaCl 溶液中测定 Ti/IrRuSn, Ti/IrTa/

IRuSn和 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极的循环伏安曲线,计算扫描积分电量分别为 35. 1、38. 3、42. 7 mC/cm<sup>2</sup>.可见嵌入中间层的金属氧化物复合电极,活性点都有不同程度的增加, IrTaSn氧化物中间层比 IrTa氧化物中间层的作用更明显.

表 1 为 3种金属氧化物电极的析氯电位、析氧电位、析氧电位和析氯电位的电位差.

表 1 嵌中间层氧化物电极的析氯电位、析氧电位、析氧电位和析氯电位的电位差

Tab 1 CEP, OEP and  $\Delta E$  of the oxide anode with different interlayers

Oxide anode	CEP/V	OEP/V	$\Delta E$ (OEP-CEP)/mV
Ti/IRuSn	1. 140	1. 332	192
Ti/IrTa /IRuSn	1. 141	1. 365	224
Ti/IrTaSn /IRuSn	1. 147	1. 393	246

由表 1 可知, Ti/IrTa/IRuSn 和 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极的析氧电位和析氯电位均比 Ti/IRuSn的高, 其析氧电位和析氯电位的电位差( $\Delta E$ )由 192 mV 增加到 224 mV 和 246 mV. 由此可见, 电极嵌入中间层后可同时降低析氯和析氧活性, 但对析氯电位的影响较小, 而对析氧反应的抑制更明显. 这不仅改善了电极的析氯选择性, 还可减少析氧量延缓钛基体的钝化.

图 4 示出 Ti/IRuSn, Ti/IrTa/IRuSn 和 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极在天然海水中连续电解电流效率  $\eta$  随时间的变化.

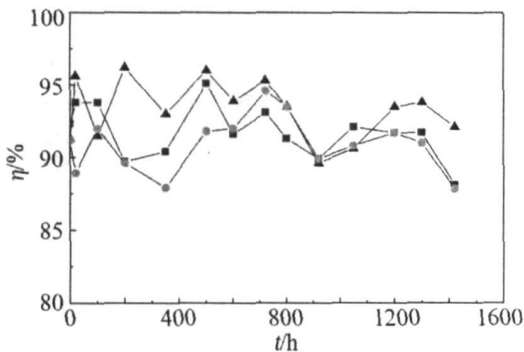


图 4 嵌中间层氧化物阳极在海水中连续电解的电流效率变化

Fig 4 Current efficiency for chlorine evolution of the oxide anode with different interlayers under continuously electrolysis in seawater ▲: Ti/IRuSn ■: Ti/IrTa/IRuSn ●: Ti/IrTaSn/IRuSn

从图 4 看出: 3种氧化物电极的  $\eta$  上下波动, 在 90%~95%之间, 后期  $\eta$  略有下降. 总体上, Ti/IRuSn氧化物电极的析氯电流效率略高于嵌中间层氧化物电极 (Ti/IrTa/IRuSn, Ti/IrTaSn/IRuSn).

### 2.3 嵌中间层氧化物电极稳定性

图 5 给出 Ti/IRuSn, Ti/IrTa/IRuSn 和 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极强化电解寿命. 在相同的氧化物载量下, 嵌中间层的 Ti/IrTa/IRuSn 和 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极远比单一 Ti/IRuSn氧化物电极的强化电解寿命长.

图 5 还示出 3种电极正反交替电解寿命. 结果表明, Ti/IrTa/IRuSn 和 Ti/IrTaSn/IRuSn 电极的正反交替电解寿命分别为 4746 和 5381 min, 远高于单一涂层 Ti/IRuSn 电极的正反交替电解寿命.

IrTa中间层氧化物电极的强化电解寿命比 IrTaSn中间层氧化物电极的长, 而其正反交替电解寿命却不如 IrTaSn中间层氧化物电极. 这可能是因为强化电解失效过程和正反电失效过程的机理不同所致<sup>[9, 17]</sup>.

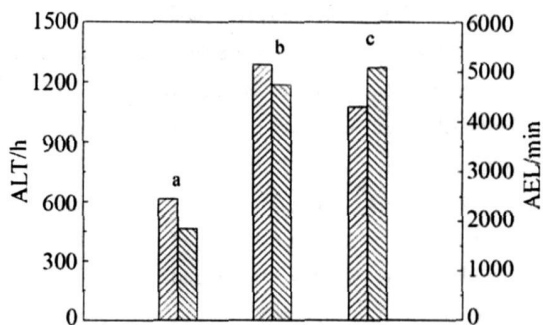


图 5 嵌中间层氧化物电极的强化电解寿命 (左边柱体) 和正反交替电解寿命 (右边柱体)

Fig 5 The accelerated life time (ALT left column) and the alternative electrolytic life (AEL right column) of the oxide anode with different interlayers Ti/IRuSn (a), Ti/IrTa/IRuSn (b), Ti/IrTaSn/IRuSn (c)

## 3 结论

由溶胶 凝胶法制备的 Ti/IRuSn和嵌中间层 Ti/IrTa/IRuSn及 Ti/IrTaSn/IRuSn氧化物电极, 显示后两种电极具有如下特点:

- 1) 电极表面的裂纹增多, 裂纹中晶粒为颗粒状, 平均晶粒尺寸稍增.
- 2) 增加电极表面活性点, 增大析氧和析氯的

电位差,改善析氯反应选择性.

3)延长强化电解寿命,明显提高正反交替电解寿命.

## 参考文献 (References):

- [1] Wang Bin(王彬), Hou Shizong(侯世忠), Han Yan(韩严), et al. Recent status of development of metal oxide coated anode for antifouling by electrolyzing seawater [J]. *Development and Application of Materials* (in Chinese), 1998, 13(1): 41.
- [2] Wang Juntao(王均涛), Han Yan(韩严), Xu Likun(许立坤), et al. The deactivation mechanism of metal oxide anodes under alternative current electrolysis condition [J]. *Electrochemistry* (in Chinese), 2005, 11(4): 407.
- [3] Huang Yuntao(黄运涛), Peng Qiao(彭乔). The deactivation mechanism of metal oxide anode used in seawater electrolysis [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (in Chinese), 2006, 35(10): 1610.
- [4] Tang Dian(唐电), Lin Xuan(林萱), Cui Xiong(崔雄), et al. Design and development of a high performance anode for chlorine evolution [J]. *Trans of Non Met* (in Chinese), 1996, 6(1): 85.
- [5] Wang Lingli(王玲利), Peng Qiao(彭乔). Advances in research on Ti anodes coating with  $\text{RuO}_2$  [J]. *Liaoning Chemical Industry* (in Chinese), 2006, 35(8): 485.
- [6] Ji Lei(嵇雷), Wang Juntao(王均涛), Liu Wenbin(刘文彬), et al. Performance of the Ru-Ir-Sn oxide anode coating influenced by Ru and Sn ratio [J]. *Electrochemistry* (in Chinese), 2008, 14(3): 263.
- [7] Maraz R, Krysa J. Long service life of  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  electrodes for electro flotation [J]. *J of Appl Electrochem*, 1994, 24(12): 1262.
- [8] Xu L K(许立坤), Scantlebury J D. Microstructure and electrochemical properties of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -coated titanium anodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: B288.
- [9] Xu L K(许立坤), Scantlebury J D. A Study on the deactivation of an  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium anode [J]. *Corro Sci*, 2003, 45: 2729.
- [10] Camminellis C, Vercesi G. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes, choice of coating [J]. *J of Appl Electrochem*, 1991, 21: 335.
- [11] Gong Mingyang(公铭扬). Study on nanostructure  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  oxide anode [J]. *Chinese Coatings* (in Chinese), 2005, 20(11): 21.
- [12] Xu L K(许立坤), Wang J T(王均涛), Xin Y L(辛永磊). Approaches to the performance improvement of metal oxides coated titanium electrode [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (in Chinese), 2008, 37(suppl 3): 71.
- [13] Chu L Y(初立英), Xu L K(许立坤), Wu L B(吴连波), et al. Effect of oxalic acid etching on morphology and electrocatalytic activity of oxide anodes [J]. *Acta Metall Sin* (in Chinese), 2005, 41(7): 763.
- [14] Xu L K(许立坤), Xin Y L(辛永磊), Wang J T(王均涛). A comparative study on  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium electrodes prepared with different methods [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 1820.
- [15] Zhang Fan(张帆), Li Haitao(李海涛). Study on a titanium anode coated with  $\text{IrO}_2$  and amorphous  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [J]. *Journal of Guangdong Nonferrous Metals* (in Chinese), 2000, 10(1): 41.
- [16] Lourdes Vazquez-Gomez, Sergio Ferro, Achille De Battisti. Preparation and characterization of  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$  ternary mixtures for advanced electrochemical technology [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 67: 34.
- [17] Morimitsu M, Otagawa R, Matsunaga M. Effects of cathodizing on the morphology and composition of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  anodes [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 46: 401.

## Electrode of Metallic Oxides Coated Titanium with Interlayer

TANG Yi XU Li-kun<sup>\*</sup>, XIN Yong-lei WANG Jun-tao LONG Ping

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

**Abstract:** Various Ti/IrRuSn, Ti/IrTa/IrRuSn and Ti/IrTaSn/IrRuSn oxide electrodes were prepared by sol-gel method. The surface morphology and microstructure were analysed with FESEM and XRD. The electrochemical activity and stability were investigated using electrochemical technologies including chlorine and oxygen evolving potential measurements, cyclic voltammetry, accelerated life test and alternative electrolysis. The results indicate that the electrodes with interlayers present more cracks on the surface and a little bigger average grain size, with particles of different shapes precipitated in the cracks. The electroactive sites are increased and the selectivity for the chlorine evolving reaction is enhanced, but the current efficiency for the chlorine production is somewhat lowered by the addition of different interlayers. The stability characterised with accelerated life test and alternative electrolysis of Ti/IrTa/IrRuSn and Ti/IrTaSn/IrRuSn oxide electrodes is significantly higher than Ti/IrRuSn oxide electrode without interlayers.

**Key words:** composite electrode; seawater electrolysis; current efficiency; microstructure; stability