

2015-08-28

Effect of Carbon Nanotubes on Anodic Properties of Ti/Ru-Ir-Sn Oxides

Feng LIAN

Yong-lei XIN

State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, Shandong, China; xinyonglei@163.com

Bo-jiang MA

Li-kun XU

Recommended Citation

Feng LIAN, Yong-lei XIN, Bo-jiang MA, Li-kun XU. Effect of Carbon Nanotubes on Anodic Properties of Ti/Ru-Ir-Sn Oxides[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(4): 375-381.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141219

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss4/11>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141219

Artical ID:1006-3471(2015)04-0375-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 375-381

Http://electrochem.xmu.edu.cn

添加碳纳米管对钌铱锡氧化物阳极性能的影响

廉 锋^{1,2}, 辛永磊^{2*}, 马伯江¹, 许立坤²

(1. 青岛科技大学机电学院, 山东 青岛 266061;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 本文采用热分解法制备 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极, 运用 TGA、SEM、EDS、循环伏安、电化学交流阻抗、极化曲线以及强化电解寿命测试方法, 探讨添加不同含量碳纳米管(CNTs)对 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的影响规律. 热重分析和阳极能谱数据表明, 在烧结温度 470 °C 条件下 CNTs 未发生高温氧化分解, 仍以单质形式存在阳极涂层中. 与对比样品相比, 涂层表面裂纹增多, 但仍保持典型形貌. 添加 CNTs 显著改善了 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的电化学性能, 增大了阳极的活性表面积, 减小了涂层内部电阻, 提高了阳极析氯电催化活性, 析氯电位增加缓慢, 阳极强化电解寿命也得到明显延长. 其中, 添加 0.1 g·L⁻¹ CNTs 的 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极电催化活性和稳定性最优.

关键词: 碳纳米管; 金属氧化物阳极; 电催化活性; 强化电解寿命

中图分类号: O646

文献标识码: A

贵金属氧化物阳极(DSA)是一种尺寸稳定型阳极, 1965 年由荷兰人 Beer 获得氧化物钌涂层专利, 1968 年由意大利 De Nora 公司将这一研究成果实现工业化^[1-2], 因其具有耐蚀性好、消耗率低、电化学活性高以及价格较低等优点, 已在氯碱工业、电解海水制氯防污阴极保护等领域获得了广泛应用^[3-5].

电解海水防污技术主要采用析氯活性阳极在无隔膜条件下直接电解海水产生有效氯, 利用有效氯的强氧化性来杀死海水中的海洋污损生物的幼虫或孢子, 从而达到防止污损的目的^[6-7]. 由于海水中的氯离子浓度很低, 阳极过程除发生析氯反应外, 还伴随着很强的析氧副反应, 因此, 电解海水用阳极应具有高的反应选择性(低析氯电位和高析氧电位)以及高电流效率, 可在较高电流密度和较宽温度范围内高效稳定的工作^[8-9]. 目前, 电解海水防污用阳极主要采用 Ti/Ru、Ti/Ru-Ir-Sn 等钌系钛基金属氧化物阳极, 取得了一定的防污效果^[10-14]. 但在实际电解防污工程中, 经常发生因阳极析氯活性偏低、使用寿命较短导致系统停机等问题, 不能满足实际工程中免维护的要求.

一维纳米材料碳纳米管(CNTs)导电性良好, 传递电子速率迅速, 比表面积较大^[15-18], 另外, CNTs

中碳原子以 SP² 杂化为主, 共价键键能较高, 且相对于其它纳米材料成本较低, 因此, 高化学稳定性和机械强度的 CNTs 在电极修饰、复合材料等材料科学领域得到广泛关注^[19-22]. 本文采用掺杂 CNTs 对传统 Ti/Ru-Ir-Sn 阳极进行改性处理, 以提高阳极的析氯活性和使用寿命.

1 实验

1.1 阳极制备

阳极基体选用工业用 TA2 钛板, 将钛板喷砂处理后, 用一定配比的 Na₂CO₃+NaOH+NaH₂PO₄ 混合溶液除油, 再在沸腾的 10% 草酸溶液中刻蚀 2 h, 蒸馏水冲洗后放入无水乙醇中备用. 按照摩尔比 Ru:Ir:Sn = 17:23:60 配制涂液, 表面加入少许盐酸起润湿作用, 分别加入不同含量的 CNTs, 配制 CNTs 浓度(C)为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 g·L⁻¹ 的涂液, 超声分散 30 min 保证碳纳米管均匀分散于正丁醇涂液中. 将涂液分别涂刷在钛基体上, 120 °C 烘箱中烘干 10 min, 再在烧结炉中 470 °C 烧结处理 10 min, 连续涂刷 6 层, 最后一次烧结 1 h, 最终得到 CNTs 掺杂的 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极. 同时制备未掺杂 CNTs 的 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极作为对比样品.

1.2 热重分析

收稿日期: 2014-12-19, 修订日期: 2015-03-18 * 通讯作者, Tel: 15020082113, E-mail: xinyonglei@163.com

国家自然科学基金项目(No. 51401185)资助

使用 STA 409 PC 同步热分析仪对 CNTs 进行热重分析. 通过相应的软件将热重 (TG) 和差热 (DSC) 数据同步采集, 采用纯氮气 ($\geq 99.99\%$), 气体流速为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热温度区间为室温至 600°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.3 电化学性能测试

使用 PAR2273 电化学工作站以三电极体系进行测试. 工作电极为金属氧化物阳极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂铌丝, 电解液为 3.5% NaCl 溶液.

循环伏安扫描电位区间为 $0.1 \sim 1.1 \text{ V}$, 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描周数 20 周. 选取循环伏安曲线最后一周按照公式 (1) 进行积分, 求得循环伏安电量.

$$Q = \frac{\int_{V_a}^{V_b} i dv}{V_s} \quad (1)$$

式中, Q 为伏安电量, V_a 、 V_b 为电位扫描范围的上下限, V_s 为扫描速率.

电化学阻抗测试在 3.5% 的 NaCl 溶液中直流偏压 $E = 1.13 \text{ V}$ (vs. SCE) 下测量, 扫描频率为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 交流信号幅值为 10 mV .

阳极极化曲线扫描电位区间为 $0.2 \sim 1.8 \text{ V}$, 扫描速率为 $0.33 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.4 形貌观察和成分分析

使用 Ultra55 场发射扫描电子显微镜 (FES-EM) 观察涂层的表面形貌, 并应用 EDS 能谱对涂层表面进行成分分析.

1.5 强化电解寿命试验

试验介质为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 温度为 40°C . 阳极电流密度 $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 钛板作为阴极, 钎铈锡氧化物电极作为阳极, 间距为 2 cm . 每 12 h 更换 1 次 H_2SO_4 溶液, 连续监测槽压, 当槽压短时间内急剧升高至 10 V 即认为失效, 停止测试.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

热重分析指观测试样在受热过程中实质上的质量变化^[23]. 图 1 为实验所用 CNTs 的热重分析曲线. 在 $0 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内, CNTs 质量稍微减小, 这可能是由于 CNTs 本身密度较小, 加热过程气流冲击出现飞溅所导致. 在第二阶段 ($500 \sim 650^\circ\text{C}$) 过程中可以观察到, CNTs 的质量下降较为明显, DSC 曲线出现明显放热峰, 此时 CNTs 发生氧化分解, 分解过程如下: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2\uparrow$ 或 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}\uparrow$. 阳极的烧结温度是 470°C , 表明此时 CNTs 并未发

生氧化分解.

2.2 循环伏安电量

电极的循环伏安曲线的伏安面积代表了电极参与电化学反应的伏安电荷的多少, 是衡量涂层电

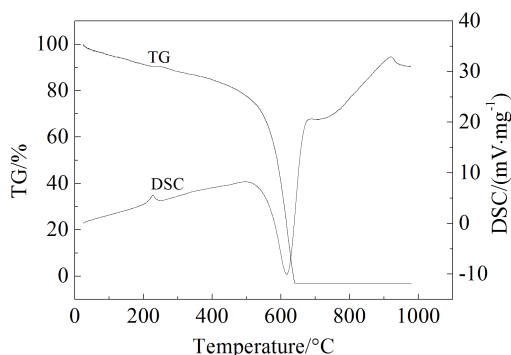


图 1 CNTs 的热重分析曲线图

Fig. 1 TGA and DSC curves of CNTs

催化活性的重要参数, 同时曲线的形状还可以反映电极反应可逆性的高低^[24-25]. 因此, 可以利用循环伏安电量 Q 表征阳极涂层表面活性点数量.

在 $0.1 \sim 1.1 \text{ V}$ 电位范围内, 循环伏安曲线如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 不同 CNTs 含量的阳极循环伏安曲线形状基本相似, $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 阳极具有较高电流密度, 但曲线面积存在较大差别, 循环伏安电量结果见图 3. 随着 CNTs 添加量的不断增加, 起初循环伏安电量 Q 呈增大趋势, 当 CNTs 含量达到 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时阳极循环伏安电量 Q 最大, 继续增加 CNTs 含量, 循环伏安电量 Q 逐渐降低, 但均高于未添加 CNTs 阳极涂层活性点数量. 这主要是由于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 涂液中 CNTs 的分散效果较好, 可提高阳极材料的比表面积, 电解液能轻易进入材料内部进行电化学反应, 且改性后的阳极多孔、龟裂状形貌使溶剂化离子更容易在电极表面运输参与法拉第反应, 均有益于提高阳极的电催化活性. 随着 CNTs 含量的升高, 其在涂液中未完全分散, 存在团聚现象, 但由于 CNTs 的加入可以相应提高 RuO_2 等活性物质的电导率, 因此, 与对比样相比添加 CNTs 后阳极涂层的电化学活性得到显著提高, 其中以 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CNTs 涂液的电催化活性最优.

2.3 电化学交流阻抗测试

Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物涂层阳极的阻抗选用 R_s ($Q_{\text{dl}}R_{\text{dl}}$)($Q_{\text{f}}R_{\text{f}}$) 等效电路进行拟合, 如图 4 所示, 拟合参数详见表 1.

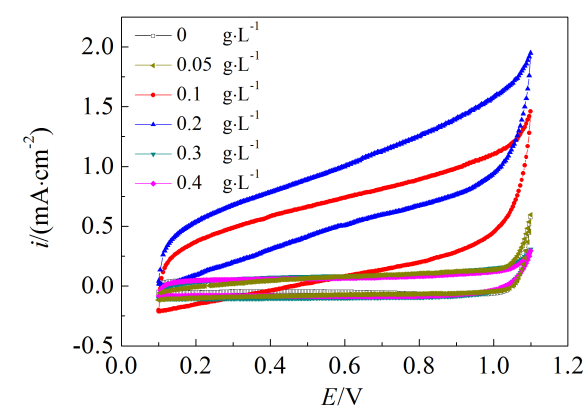


图 2 不同 CNTs 含量下钌铱锡阳极在 3.5% NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ti/Ru-Ir-Sn anodes with different contents of CNTs

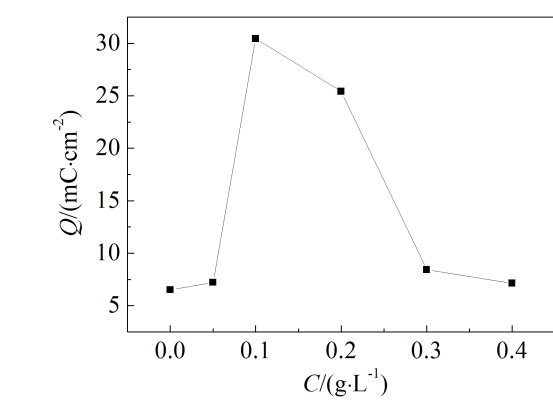


图 3 不同含量 CNTs 的钌铱锡阳极循环伏安电量曲线

Fig. 3 Variation of the voltammetric charge of Ti/Ru-Ir-Sn anodes with different contents of CNTs

从图 5 中看出,6 种阳极的阻抗谱具有相似的曲线轮廓,放大高频区可以看到没有出现容抗弧,说明实验过程中的干扰较小或者氯离子的吸附影响较小,低频区呈现一个容抗弧,具有 1 个时间常数,其中 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的容抗弧半径最大,掺杂 CNTs 后的 Ti/Ru-Ir-Sn-CNTs 阳极容抗弧半径变小.随着 CNTs 含量的增加,阳极容抗弧半径先变小后增大,但均小于对比样的容抗弧半径,其中 0.1 g·L⁻¹ 的 Ti/Ru-Ir-Sn-CNTs 阳极容抗弧半径最小,这反映出 0.1 g·L⁻¹ 的 Ti/Ru-Ir-Sn-CNTs 阳极电子转移过程最为容易,意味着电子转移电荷过程受阻最小,速度最快,单位时间内电子交换量最大.

R_s 是溶液电阻,它的大小与测试温度及测试过程中盐桥与阳极之间的距离有关,且 R_s 的大小

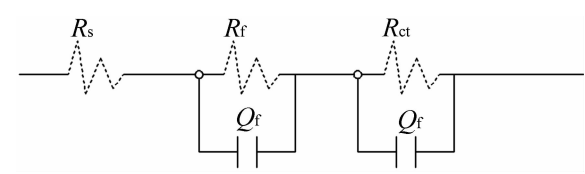


图 4 阳极的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit used for EIS analysis of anode

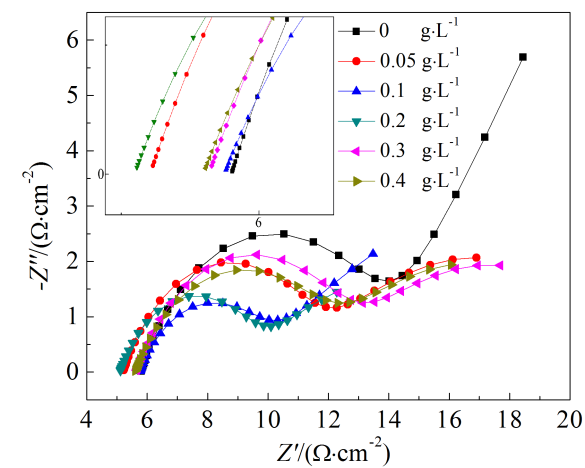


图 5 不同 CNTs 含量下钌铱锡氧化物 Nyquist 图谱

Fig. 5 Nyquist diagrams of Ti/Ru-Ir-Sn oxide anodes with different contents of CNTs

也可能受析氯效应的影响,故 R_s 在一定范围内大小不一.

$(Q_d R_{ct})$ 表示涂层与溶液界面间的阻抗, Q_d 反映了活性电极/溶液界面双电层电容的变化规律,其大小表征阳极表面电化学活性点的数目. Q_d 值越大,阳极表面活性点的数量越多,涂层具有高多孔性. R_{ct} 值反映了 Ti/Ru-Ir-Sn 涂层阳极的析氯电催化活性, R_{ct} 值越小,析氯电催化活性越高^[26].通过表 1 发现,随着 CNTs 掺杂量的增加, Q_d 值先明显增大后降低,说明适量的 CNTs 加入明显提高了涂层活性点的数目,其中 0.1 g·L⁻¹ 的 Ti/Ru-Ir-Sn-CNTs 阳极的 Q_d 值明显高于 Ti/Ru-Ir-Sn 阳极.掺杂 CNTs 后, R_{ct} 值迅速降低,随后略有升高,但低于未掺杂涂层阳极,析氯反应更为容易发生,析氯催化活性提高.

$(Q R_f)$ 主要反映金属氧化物涂层内表面与钛基体之间的物理性质, Q_f 值的大小反映涂层内表面(晶界、裂纹等表面)活性点数目和空隙结构的多少^[10].从表 1 中数据可以看出,阳极涂层中掺杂 CNTs 后, Q_f 值先明显增大后减小,在 0.1 g·L⁻¹

Ti/Ru-Ir-Sn-CNTs 阳极处达到最高,表明掺杂 CNTs 提高了涂层内表面的活性点数目,也提升了内表面的多空特性,这是由于碳纳米管本身具有较高的比表面积. R_f 值表示涂层本身电阻的大小以及在氧化物层和 Ti 基体之间的中间膜层的电阻,此中间层为一层薄薄的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ 氧化物膜,是在热分解制备过程中在 Ti 基体上形成的^[27]. 加入 CNTs 后, R_f 值明显降低,由于碳纳米管优异的电子传递导电性能,显著降低了 Ti/Ru-Ir-Sn 阳极的内部电阻,从而提高了电子转移速率. 在正电场的作用下,由于阳离子的掺杂和阴离子缺位的双重结果,形成吸附 Cl^- 的活性中心 M^{n+} , 吸附溶液中的 Cl^- 形成 M^{n+}Cl^- (吸附), 又因为涂层中的固溶体 $(\text{Ru}, \text{Ir}, \text{Sn})\text{O}_2$ 未饱和轨道具有容纳外来电子的费米能级, 其与 Cl^- (吸附) 中未饱和的 p 电子配对, 这个 p 电子更偏向于 M^{n+} , 形成 $\text{M}^{(n-1)+}\text{Cl}^-$ (吸附), Cl^- (吸附) 在阳极上收到排斥, 很容易与电解液中的 Cl^- 进行吸附产生 Cl_2 ^[28]. 从而作者认为, CNTs 加入使得内电阻减小, 利于电子的传递, 使电子转移过程更为轻松, 析氯反应更为容易, 析氯活性提高. 但随着 CNTs 含量的逐渐增多, R_f 值最后趋于稳定, 不再降低, 这说明 CNTs 含量已经不是影响阳极涂层内部电阻的因素, 过多的 CNTs 会导致在涂液中不能均匀分散开来, 形成团聚现象, 涂液中的 CNTs 和溶剂不能均匀地涂刷在 Ti 基体, 进而使得涂层内不能含有分布良好的 CNTs 和固溶体形成.

2.4 极化曲线

图 6 为掺杂不同含量 CNTs 的 Ti/Ru-Ir-Sn 阳极的极化曲线. 从图 6 中可见, 不同含量 CNTs 阳极涂层的析氯极化曲线在形状上没有明显的差别, 均出现一段 Tafel 区, 分别具有不同的 Tafel 斜率, 拟合参数如表 2 所示. Tafel 公式表示过电位 $\Delta\varphi$ 和电流密度 i 呈半对数关系:

$$\Delta\varphi = a + b \lg i \tag{2}$$

在阳极极化过程中,

$$a = -2.3 \frac{RT}{\beta n F} \lg i_0 \tag{3}$$

$$b = 2.3 \frac{RT}{\beta n F} \tag{4}$$

式中, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, β 为传递系数, n 为电极反应中的电子数, F 为法拉第常数, i_0 为交换电流密度.

阳极的极化行为相似表明添加 CNTs 对阳极的析氯机理没有明显影响. 比较 CNTs 掺杂量对阳极极化曲线的影响规律发现, 加入碳纳米管后极化曲线向右偏移, 相同的析氯电位 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Ti/Ru-Ir-Sn 阳极具有最高的交换电流密度 i_0 , Tafel 斜率 b 变化不明显, 电位增加缓慢, 表现出更最优的析氯电催化性能, 这与循环伏安曲线分析的结论基本一致.

2.5 表面形貌及成分分析

图 7 是对比样和添加 CNTs 氧化物阳极涂层

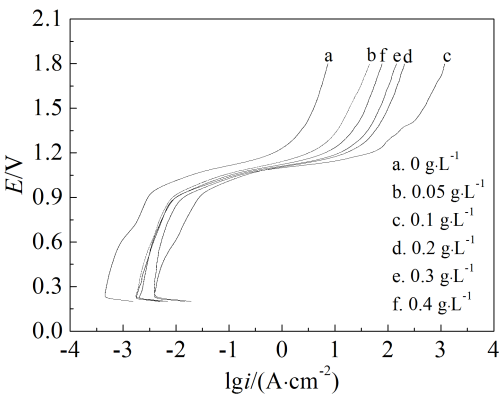


图 6 不同含量 CNTs 的钌铱锡阳极的极化曲线图
Fig. 6 Polarization curves of Ti/Ru-Ir-Sn anodes with different contents of CNTs

表 1 不同含量碳纳米管下钌铱锡氧化物阳极交流阻抗谱的拟合值
Tab. 1 Impedance parameters of Ti/Ru-Ir-Sn oxide anodes with different contents of CNTs

Amounts of CNTs	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_p/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	n_2	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	5.238	0.01066	0.6713	9.487	0.0922	0.5576	15.59
0.05	5.208	0.03952	0.6715	6.236	0.2016	0.4468	11.26
0.1	5.747	0.06459	0.6298	4.077	0.6110	0.4233	6.871
0.2	5.967	0.05378	0.6571	4.209	0.1894	0.4846	6.243
0.3	5.635	0.01612	0.4662	6.312	0.0468	0.6549	6.911
0.4	5.594	0.01833	0.6267	6.244	0.0471	0.4612	6.121

表 2 不同含量碳纳米管钌铱锡氧化物阳极极化曲线拟合值
Tab. 2 Fitted values from polarization curves of Ti/Ru-Ir-Sn oxide anodes with different contents of CNTs

	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
<i>a</i>	1.0887	1.0943	1.1018	1.1351	1.1494	1.1143
<i>b</i>	0.0766	0.0916	0.0913	0.1036	0.1025	0.0908
<i>i</i> ₀	6.161×10 ⁻¹⁵	1.135×10 ⁻¹³	8.454×10 ⁻¹³	7.684×10 ⁻¹³	6.068×10 ⁻¹³	5.369×10 ⁻¹³

的 SEM 图片. 由于添加不同含量 CNTs 氧化物阳极的表面形貌基本相似,这里仅列出了含 0.1 g·L⁻¹ CNTs 氧化物阳极与对比样的 2000 倍率 SEM 照片. 对比样涂层表面呈现热分解法的典型“龟裂纹”状形貌,在 Ti/Ru-Ir-Sn 三元氧化物阳极涂层中加入 CNTs 后,表面裂纹增多,存在裂纹的区域也有所增加,裂纹深度略有变大,这利于提高涂层的表面活性面积,但较大的裂纹会导致电解液及 O₂ 容易渗透到钛基体,致使涂层形成 TiO₂ 而失效. 综上表明,添加 CNTs 可在一定程度上影响氧化物阳极的表面形貌.

表 3 为阳极涂层表面的能谱元素分析表. 从表中可以看出,与对比样相比,加入 CNTs 后阳极涂层表面存在碳元素,且随着 CNTs 添加量的不断增加,碳组分含量增多,表明 CNTs 仍以单质形式存在阳极涂层中,这与热重分析得出结论基本一致另外. 添加 CNTs 后阳极表面 Ru、Ir、Sn 组分含量均有增加,其中 Sn 元素增加约 2%,Ir、Ru 元素也有增加,表明 CNTs 的加入促进了涂层表面 RuO₂、IrO₂、SnO₂ 固溶体的形成,可有效改善阳极的活性表面积.

2.6 强化寿命测试

耐久性金属氧化物阳极的最重要工作性能之一,目前通常在实验室采用强化电解寿命测试方法评价阳极的耐久性.

图 8 为对比样和添加不同含量 CNTs 氧化物阳极的槽压变化曲线. 从图 8 中可以看出, Ti/Ru-Ir-Sn 阳极的强化电解寿命仅为 193 h,添加 CNTs 后阳极强化电解寿命均有所延长,其中 0.1 g·L⁻¹ CNTs 阳极强化寿命达到 337 h,表明添加 CNTs 可显著提高 Ti/Ru-Ir-Sn 阳极的稳定性. 可以结合涂层的表面形貌和活性表面积对电极稳定性的差异进行解释. 添加 0.1 g·L⁻¹ CNTs 后阳极具有较大的活性表面积,因而降低了氧化物阳极的真实工作电流密度,可有效减缓活性组分的消耗,因而可明显改善氧化物阳极的电化学稳定性.

3 结 论

- 1)综合 CNTs 热重分析和阳极表面能谱分析表明,在 470 ℃ 时 CNTs 未发生氧化分解反应, CNTs 仍以单质形式存在.
- 2)添加 CNTs 可显著改善 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极的电化学性能,增大了阳极的活性表面积,提高涂层的电导率,增加电子转移电荷速度,使得析氯反应更为容易发生. 同时还能延长阳极的强化

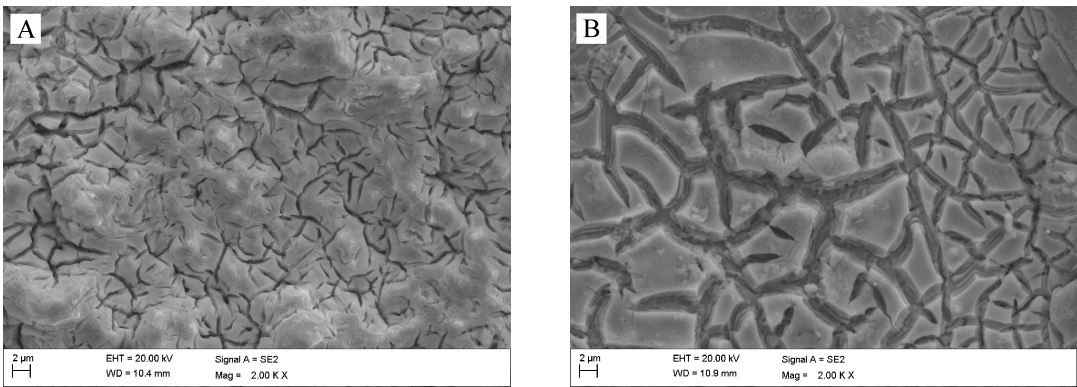


图 7 未添加碳纳米管(A)和添加 0.1 g·L⁻¹ 碳纳米管(B)的钌铱锡阳极的表面形貌图
Fig. 7 Surface morphologies of Ti/Ru-Ir-Sn anodes containing no CNTs (A) and by the addition of 0.1 g·L⁻¹ CNTs (B)

表 3 不同含量 CNTs 阳极涂层的能谱元素分析表
Tab. 3 Elemental analysis result of anodes coatings with different contents of CNTs

$\omega\%$	$0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
C	0	1.09	1.96	2.65	3.91	2.37
O	70.85	71.56	70.38	67.94	69.50	69.20
Ti	21.26	16.14	16.06	20.27	15.33	18.58
Ru	1.57	1.93	2.12	1.65	1.88	1.61
Sn	3.69	5.85	5.66	4.50	5.67	5.15
Ir	2.73	3.44	3.82	2.99	3.51	3.10

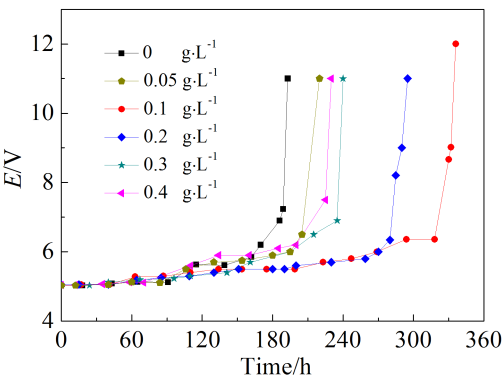


图 8 不同含量 CNTs 下强化寿命试验中槽电压随时间变化曲线
Fig. 8 Variation of cell voltage with electrolysis time during accelerated life tests for Ti/Ru-Ir-Sn anodes with different contents of CNTs

电解寿命,提高阳极的稳定性.

3) 添加 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CNTs 的 Ti/Ru-Ir-Sn 氧化物阳极依然保持热分解法制备阳极的典型形貌,有效组分固体含量增多.

参考文献 (References):

[1] Pan H B (潘会波). Current status of development and applications of Ti anodes in China[J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1999, 28(6): 337-339.

[2] Papastefanakis N, Mantzavinos D, Katsaounis A. DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO₂ anode[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(4): 729-737.

[3] Kim S S, Kim S D. Application of PVD coatings for developing a DSA-type anode[J]. Thin Solid Films, 2008, 516 (11): 3673-3679.

[4] Comninellis C H, Vercesi G P. Characterization of DSA-type

oxygen evolving electrodes: choice of a coating[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(4): 335-345.

[5] Trasatti S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2377-2385.

[6] Huang Y T(黄运涛), Peng Q(彭乔). The deactivation mechanism of metal oxide anode used in seawater electrolysis [J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2006, 35(10): 1610-1615.

[7] Lu Y Y(逯艳英), Wu J H(吴建华), Sun M X(孙明先), et al. Prevention of ocean halobios fouling[J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 2001, 22(12): 530-534.

[8] Wang B(王彬), Hou S Z(侯世忠), Han Y(韩严), et al. Recent status of development of metal oxide coated anode for antifouling by electrolyzing seawater[J]. Development and Application of Materials (材料开发与应用), 1998, 13(1): 41-45.

[9] Costa C R, Botta C M, Espindola E L, et al. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1/2): 616-627.

[10] Ji L(嵇雷), Wang J T(王均涛), Liu W B(刘文彬), et al. The effect of Ru:Sn on properties of Ru-Ir-Sn oxide anode coatings[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2008, 14(3): 263-268.

[11] Ji L(嵇雷), Wang J T(王均涛), Xu L K(许立坤), et al. The effect of annealed temperature on properties of Ru-Ir-Sn oxide anode coatings[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2008, 14(2): 205-209.

[12] Wang J T(王均涛), Han Y(韩严), Xu L K(许立坤), et al. The deactivation mechanism of metal oxide anode under alternative current electrolysis condition[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2005, 11(4): 407-411.

[13] Vazquez-Gomez L, Ferro S, De Battisti A. Preparation and characterization of RuO₂-IrO₂-SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 67(1): 34-40.

[14] Makgae M E, Theron C C, Przybylowicz W J, et al. Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂

- thin films as electrode material for the oxidation of phenol[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92 (2): 559-564.
- [15] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, et al. Carbon nanotubes as support for cathodic catalysts of direct methanol fuel cells [J]. *Carbon*, 2002, 40(5): 791-794.
- [16] Liu Z H, Lin X H, Lee J Y, et al. Preparation and characterization of platinum-based electro catalysts on multi-walled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Langmuir*, 2002, 18(10): 4054-4060.
- [17] Li Z(李壮), Tang Z Y(唐枝艳), Wang J J(王家君), et al. Radiation graft modification and deposition of nano-copper on carbon nanotube surface[J]. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*, 2010, 43(2): 215-220.
- [18] Bonard J M, Croci M, Klinker C, et al. Carbon nanotube films as electron field emitters[J]. *Carbon*, 2002, 40(10): 1715-1728.
- [19] Duan X Y, Ma F, Yuan Z X, et al. Comparative studies on the electro-catalytic oxidation performance of surfactant-carbon nanotube-modified PbO₂ electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 677/678:90-100.
- [20] Zeng F G, Li X, Liu W H, et al. Synthesis of CNT film on the surface of micro-pyramid array and its intense pulsed emission characteristics[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(14): 1739-1742.
- [21] Huang Q Y(黄秋玉), Zeng X S(曾效舒), Zeng G(曾刚), et al. Effects of nanotubes on microstructure and mechanical properties of magnesium-zinc alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*, 2012, 36(5): 750-756.
- [22] Zou R J, Xue S L, Li D Y. A novel approach to improve the field emission characteristics of printed CNT films[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(2): 130-133.
- [23] Forti J C, Olivi P, de Andrade A R. Characterisation of DSA-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-0.9)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(6): 913-920.
- [24] Tang Y(唐益), Xu L K(许立坤), Wang J T(王均涛), et al. Study on the nanostructured Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SnO₂ oxide anodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2010, 39(4): 687-691.
- [25] Huang S T(黄松涛), Kan S R(阚素荣), Chu M Y(储茂友), et al. Cyclic voltammetry and electrochemical properties of LiMn₂O₄ and Li₂CO₃ Modified LiMn₂O₄[J]. *Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属)*, 2006, 30(4): 448-452.
- [26] Jiang J F(姜俊峰), Xu H B(徐海波), Wang T Y(王廷勇), et al. Study on electrocatalytic properties of TiN based IrO₂+Ta₂O₅ coating anodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2007, 36(2): 344-348.
- [27] 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]. *Electrochimica Acta*. 1999, 44(24): 4203-4216.
- [28] Fang D(方度), Jiang L S(蒋兰荪), Wu Z D(吴正德). *Chlor alkali technology (氯碱工艺学)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1990: 69-93.

Effect of Carbon Nanotubes on Anodic Properties of Ti/Ru-Ir-Sn Oxides

LIAN Feng^{1,2}, XIN Yong-lei^{2*}, MA Bo-jiang¹, XU Li-kun²

(1. *Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, Shandong, China;*

2. *State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, Shandong, China)*

Abstract: The Ru-Ir-Sn metal oxide anodes coated on titanium (Ti/Ru-Ir-Sn) were prepared by thermal decomposition. The effects of amounts of carbon nanotubes (CNTs) on anodic properties were studied by TGA, SEM, EDS, cyclic voltammetry, EIS, polarization measurements and accelerated life test. The thermogravimetric analysis and EDS spectrum data showed that the high temperature oxidation decomposition of CNTs did not take place under the condition of the sintering temperature of 470 °C, and the CNTs still existed in the anode coating in an element form. Compared with the contrast samples, the surface crack of the coating increased, but remained typical morphology. Adding the CNTs significantly improved the electrochemical properties of Ti/Ru-Ir-Sn oxide anodes, enhanced the active surface area of the anode, and reduced the internal resistance of the coating, which improved the electrocatalytic activity of the anode toward chlorine evolution, thus, the chlorine evolution potential increased slowly, and the accelerated life was also apparently improved. Particularly, the Ti/Ru-Ir-Sn oxide anode adding 0.1 g·L⁻¹ CNTs exhibited the best anodic electrocatalytic activity and stability.

Key words: carbon nanotubes; metal oxide anodes; electric catalytic activity; accelerated life