

1998-05-28

## A Novel Pt(Ir) Plated Stainless Steel Electrode

Jingying Shi

Xiufeng Xiao

Zeshan Zhu

---

### Recommended Citation

Jingying Shi, Xiufeng Xiao, Zeshan Zhu. A Novel Pt(Ir) Plated Stainless Steel Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(2): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2689

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/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.

# 新型的不锈钢镀 Pt (Ir) 电极

施晶莹 肖秀峰 朱则善

(福建师范大学化学系 福州 350007)

郑曦

(福建师范大学实验中心 福州 350007)

陈衍珍\* 胡文云

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验 厦门 361005)

**摘要** 应用欠电位沉积与锚定效应,研制了一种新型的不锈钢镀 Pt(Ir)电极.此电极具有优越的电化学特性,可望用于微传感器.

**关键词** Pt(Ir)电极,不锈钢,电沉积

不锈钢是一种高强度抗腐蚀的金属材料,铂具有良好的电催化特性<sup>[1]</sup>,不锈钢镀铂可形成独特的电极材料.其主要难点是镀层与基底的粘结力差,易脱落;不锈钢镀铂的活性不高,且衰减速率较快.本文探索了在缓和条件下不锈钢基底的预处理方法;于电镀液中添加  $Pb^{+2}$   $Ir^{+4[2-3]}$  离子,试图应用铅的欠电位沉积与铱的“锚定效应”;在电沉积过程中采用超声波振荡技术或机械处理电极技术;上述措施,提高电极性能,改善了镀层和基底的粘结力,以制得到新型的不锈钢镀 Pt(Ir)电极.这在文献上尚未见报道.

## 1 实验

### 1.1 电镀条件

基底:不锈钢.电镀液:氯铂酸( $1 \sim 3 \times 10^{-2}$  mol/L),  $Pb^{+2}$  ( $1 \sim 5 \times 10^{-5}$  mol/L),  $Ir^{+4}$  ( $1 \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/L),盐酸(0.1 ~ 0.5 mol/L),电流密度( $5 \sim 60$  mA/cm<sup>2</sup>)

### 1.2 仪器

HPD-1 恒电位仪,CHI 660 电化学测量系统及 CQ50 型超声波清洗器等用于电沉积与电化学测试. HITACHI S-520 扫描电镜观察镀层形貌. VG ESCA-LAB MK 电子能谱仪分析镀层表面及深层元素及成份.

### 1.3 电极测量

采用三电极体系,研究电极为不锈钢镀 Pt(Ir)电极,辅助电极为铂片,参比电极为饱和汞电极(文中所标电位均相对于此电极而言),电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 扫描电位 - 0.2 ~

本文 1998-02-12 收到; 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助课题

\* 通讯联系人

0.9 V,扫描速率 100 mV/s.在 -0.20 ~ 0.15 V 电位区,以析氢电量估计电极活性,并与光滑 Pt 电极的析氢电量比较,得出活性倍数.

### 1.4 不锈钢基底的预处理

不锈钢基底(Ø.6 mm 或 Ø.8 mm)经金相砂纸打磨抛光.化学除油:在 300 g/L NaOH 溶液中沸腾 1h,在混合酸(6% HCl + 6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中浸泡 20 ~ 30 min,在水中超声波清洗(5 min).阳极活化:不锈钢基底在 25 ~ 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中以电流密度 30 ~ 50 mA/cm<sup>2</sup>阳极极化(1 ~ 2 min).这对不锈钢基底与镀层的粘结起着重要的作用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pb<sup>+2</sup>离子的作用

在纯铂电镀液中,铂很难在不锈钢基底上进行电沉积.但在铂电镀液中加入微量的 Pb<sup>+2</sup>离子(约 10<sup>-5</sup> mol/L)就可使铂在不锈钢基底上形成较牢固的电沉积层,XPS 分析证明基底表面存在着铅(见后面 XPS 表面镀层分析).铅的标准电极电位为(PbCl<sub>2</sub> + 2e = Pb + 2Cl<sup>-</sup>) E<sup>0</sup> = -0.27 V 和铂的标准电极电位为(PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2e = Pt + 4Cl<sup>-</sup>) E<sup>0</sup> = 0.73 V,在实用电解液体系中,根据能斯特电极电位公式估算,两者的电极电位的差值仍较大.这说明铅可能在不锈钢基底上进行欠电位沉积.

### 2.2 Ir<sup>+4</sup>离子的作用

若于电镀液中加入 Ir<sup>+4</sup>离子进行电沉积,使形成 Pt(Ir)电极.在相同实验条件下,制备 Pt(Ir)和 Pt 电极,并比较其活性的衰减速率.方法是将上述电极进行循环伏安扫描试验,并分别在超声波振荡器中振荡 3 min,然后又进行循环伏安试验,由伏安图上产生析氢电量变化判断电极活性的衰减程度,如图 1、2 所示. Pt 电极的活性衰减 50%,而 Pt(Ir)电极的活性仅衰减 20%.

若将电极置于硫酸溶液中进行伏安扫描,并连续循环 100 次,则 Pt 电极活性衰减 37%,而 Pt(Ir)电极活性衰减 18%(图略). Pt(Ir)电极活性较好的原因可能是铱可均匀地分散在不锈钢基底上,从而增大了铂的比表面,又由于铱的“锚定效应”,使铂不易在循环伏安扫描过程中集聚,减缓了活性衰减速率.

### 2.3 电沉积电流密度的影响

以 40 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度进行电沉积,在电沉积电量相同条件下进行所得 Pt(Ir)电极活性达光滑铂电极 164 倍(以相同条件下该电极的析氢电量估算).在硫酸溶液中连续进行循环伏安扫描 100 次,电极活性衰减 17%.以 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度进行电沉积,Pt(Ir)电极活性达 149%倍,在硫酸溶液中连续进行循环伏安扫描 100 次,电极活性衰减 11%(图 3、4).

大电流可得到较高的电极活性,而电沉积颗粒较疏松,活性衰减较快,小电流电沉积的电极活性较低,电沉积颗粒较致密,活性衰减较慢.电沉积电流密度对电极活性和衰减速率有较大影响,应详细研究.最好采用先短时间大电流,后长时间小电流进行电沉积.这样可在基底上形成更多的晶核,而后晶核逐渐生长,形成较致密的电沉积层,可使 Pt(Ir)电极兼有较高活性和较低的衰减速率.

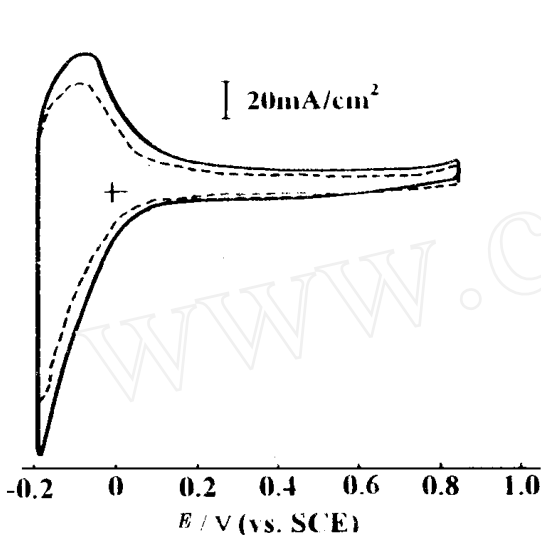


图 1 Pt(Ir) 电极的循环伏安图

Fig. 1 CV curves of Pt(Ir) electrode

Electrolyte: 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, scan rate: 100 mV/s

——electrodepositing electrode

-----original electrode (ultrasonic agitation 3 min)

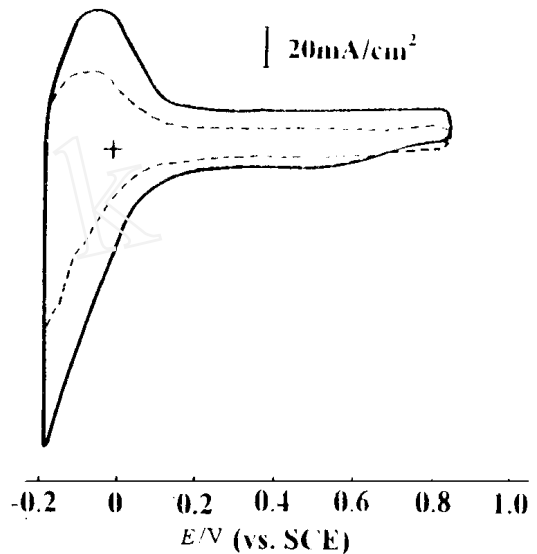


图 2 Pt 电极的循环伏安图

Fig. 2 CV curves of Pt electrode

Electrolyte: 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, scan rate: 100 mV/s

——electrodepositing

-----original electrode (ultrasonic agitation 3 min)

## 2.4 振荡技术和机械处理技术

Pt(Ir) 在不锈钢基底上进行电沉积时,基底表面常附着一些电沉积颗粒.这些颗粒极易从电极表面脱落,影响电极的表面活性和衰减速率,从而影响电极性能的重现性.

在电沉积过程中,若将电解池置于振荡器中进行振荡. Pt(Ir) 电极的活性可达光滑 Pt 电极的 110 倍,电极在超声波振荡中振荡 3 min. 电极活性只衰减 10%.

若于电沉积过程中,每隔 15 min 取出电极,机械处理表面,重复电沉积与处理,以电沉积电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>,累积时间 2 h. Pt(Ir) 电极活性达光滑 Pt 电极 240 倍,在硫酸溶液中连续循环伏安扫描 100 次,电极活性降为 179 倍,衰减 25%;又搁置二个月,电极活性降至 144 倍,总衰减为 51%.

## 2.5 表征

XPS 表面镀层分析各原子的相对百分含量为 Pt 94.35%, Ir 3.25%, Cl 1.72%, Pb 0.60%.

SEM 图看出 Pt(Ir) 电极的颗粒比 Pt 电极的更加细微均匀(图 5、A、B).

Pt(Ir) 电极的双电层电容为  $3 \times 10^2$  uF,它是 20% Ir 的光滑铂合金电极的双电层电容的 130 倍. Pt(Ir) 电极活性的改善可归结于表面粗糙度的增加.

## 3 结论

在 Pb<sup>+2</sup> Ir<sup>+4</sup> Pt<sup>+4</sup> 电镀液体系中,铅可在不锈钢基底上进行欠电位沉积,并有少量铱均匀

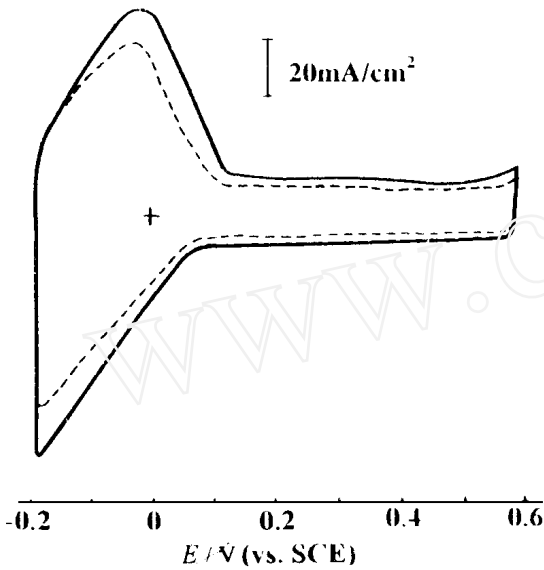


图 3 Pt(Ir) 电极的循环伏安图

Fig. 3 CV curves of Pt(Ir) electrode  
 (Electrodepositing current  $40 \text{ mA/cm}^2$ )  
 Electrolyte:  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ , scan rate:  $100 \text{ mV/s}$   
 —electrodepositing electrode  
 -----original electrode (cyclic CV scan 100 time)

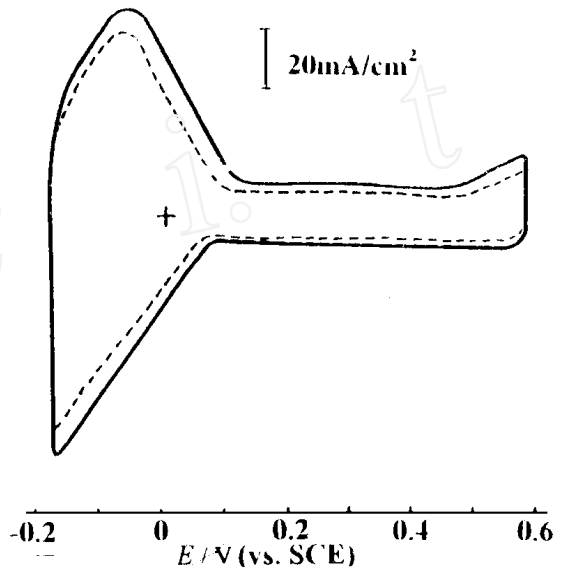
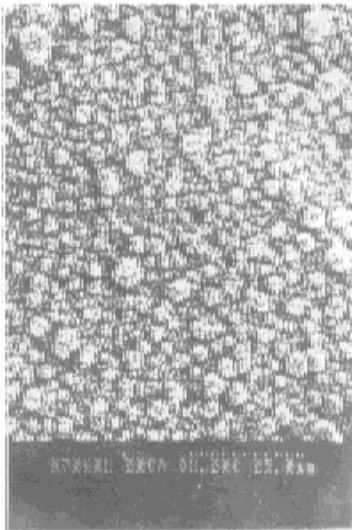
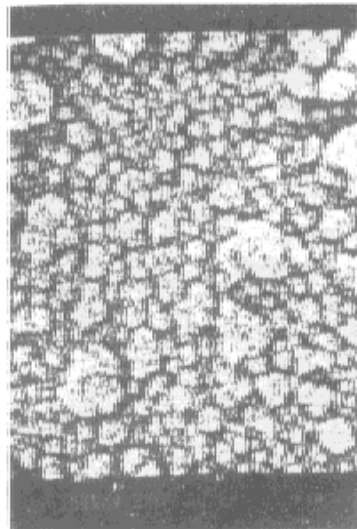


图 4 Pt(Ir) 电极的循环伏安图

Fig. 4 CV curves of Pt(Ir) electrode  
 (Electrodepositing current  $10 \text{ mA/cm}^2$ )  
 Electrolyte:  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ , scan rate:  $100 \text{ mV/s}$   
 —electrodepositing electrode  
 -----original electrode (cyclic CV scan 100 time)



A) Pt(Ir) electrode



B) Pt electrode

图 5 扫描电镜图

Fig. 5 The SEM photograph of electrode

分散在基底上,增强铂镀层与基底的粘结力,提高铂电极的活性. Pt(Ir) 电极在硫酸溶液中进行循环伏安扫描过程中,铱具有“锚定效应”,使铂不易集聚,提高抗衰减能力.

综合考虑上述诸因素,在  $\text{Pb}^{+2}$   $\text{Ir}^{+4}$   $\text{Pt}^{+4}$  电镀体系中,若以  $30 \text{ mA/cm}^2$  电流密度,电沉积时间 30 min,再以  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度,电沉积时间 90 min,可制备新型的不锈钢 Pt(Ir) 电极. Pt(Ir) 电极活性可达 164 倍,在硫酸溶液中连续循环伏安扫描 100 次,电极活性降至 147 倍,活性衰减仅 10%.

## A Novel Pt(Ir) Plated Stainless Steel Electrode

Shi Jingying      Xiao Xiufeng      Zhu Zeshan

(Dept. of Chem., Fujian Normal Univ., Fuzhou 35007)

Zheng Xi

(Centre of Expe., Fujian Normal Univ., Fuzhou 35007)

Chen Yanzhen\*      Hu Wenyun

(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surface, Xiamen 361005)

**Abstract** A novel Pt(Ir) plated stainless steel electrode have been developed, to be applied underpotential deposition and anchor effect. The electrode is provided with the excellent electrochemical characteristic, It is possible to use the matter as micro-sensor.

**Key words** Pt(Ir) electrode, Stainless steel, Electrodeposition

## References

- 1 肖秀峰,朱则善,陈衍珍.高活性钛镀铂电极. 电化学,1996,2(4) 435~438
- 2 Dunja Cukman, Marijan Vukovic Electrochemical behaviour of an electrodeposited iridium electrode in acid solution. J. Electroanal, Chem., 1990,279:283~290
- 3 Marijan Vukovic, Dunja Cukman Anode stability and electrochromism of electrodeposited ruthenium-iridium coatings on titanium. J. Electroanal, Chem, 1992,330:663~673
- 4 D Cukman, Marijan Vukovic Enhanced oxygen evolution on and electrodeposited ruthenium-iridium coating on titanium. J. Electroanal, Chem., 1995,389:209~213