



Ti 基 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层电极的制备及其电催化性能

庞海丽¹, 蒙鹏君², 张玉萍¹, 杨莹¹

(1. 西北有色金属研究院 西安泰金工业电化学技术有限公司, 西安 710201;

2. 西安电子科技大学 体育部, 西安 710126)

摘 要: 以 Ta_2O_5 为底层, 将不同摩尔比的 Ir-Ta 前驱体溶液依次涂敷在 Ti 基体表面, 制备了一种 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层电极。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱测试仪(EDS)和 X 射线衍射测试仪(XRD)分别考察电极表面涂层的形貌、元素和物相组成, 采用线性扫描伏安曲线(LSV)、恒电流极化曲线和强化寿命测试方法分别研究电极的析氧电催化活性和稳定性, 考察底层厚度和梯度化活性层厚度对比对电极寿命的影响。结果表明: 在相同的活性组分 IrO_2 负载量下, 与采用传统方法制备的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极相比, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层电极具有更优越的电催化活性和稳定性。

关键词: 涂层电极; 析氧; 梯度化; 底层; 电催化活性; 强化寿命

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0327-07

中图分类号: O646

文献标志码: A

钛阳极是由金属基体和附着在其表面的金属氧化物涂层组成, 因其在电解过程中能保持外形与尺寸的稳定, 曾被誉为是具有划时代意义的电极材料^[1]。作为不溶性电极, 钛阳极最先在氯碱行业显示出明显的优势, 随着工业的发展和电极性能的提高, 其应用领域也在不断扩展, 目前已经被成功应用到电镀工业、湿法冶金、海水电解、废水处理、电合成和阴极保护等领域中。

根据应用环境的不同, 金属氧化物涂层主要分为析氯型和析氧型, 其中在硫酸体系中采用的是析氧型, 这类涂层材料必须要具有氧过电位低、电解耐久性好的特点^[2]。研究表明^[3], 在酸性条件下, IrO_2 是铂族贵金属氧化物中最理想的析氧涂层活性组分。为提高其稳定性, 在 IrO_2 涂层中掺入其他惰性组分是一种可行的方法。 Ta_2O_5 是一种化学稳定性很强的物质, 向 IrO_2 涂层中添加适量 Ta_2O_5 , 不仅可以使涂层与钛基体接触部位变得稳定, 而且可以在析氧过程中起到保护 IrO_2 颗粒不被电解消耗的作用^[4]。因此, $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层(其中, Ir 和 Ta 的摩尔比为 7:3)是目前最常见的析氧阳极材料^[5-6]。近年来, 随着环境和能源问题的日益突出, 阳极需要承受越来越恶劣的电解环境、更大的电流密度和更高的工作温度, 在如此苛刻的电解环

境下, 传统的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极在使用过程中电极寿命会迅速下降。基体的前处理^[7]、中间层的添加^[8]、涂层组分的调整^[9]以及热处理工艺的改进^[10]是目前 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极研究开发的重点领域, 其主要目的都是为了提高电极的使用寿命。

一般认为, 析氧型钛阳极失效的原因主要是因为活性层与基体间有 TiO_2 钝化膜形成^[11-12]。因此, 通过改进涂层的制备工艺来阻止或者延缓 TiO_2 层的产生, 无疑可以在很大程度上延长电极的寿命。众所周知, Ti 与相邻周期的 VB 族元素(V、Nb、Ta)由于最外层电子数相同, 在性质上很相似, 相互间可以形成无限固溶体, 因此, 若在钛基体与氧化物涂层之间加一个 Ta 底层, 这样可以形成 Ti-Ta 氧化物固溶体, 不仅可以稳定活性层与钛基体的接触位, 还能防止 TiO_2 钝化膜的形成。此外, 改进电极制备工艺来防止涂层表面龟裂纹的产生也是避免 TiO_2 钝化膜形成的重要手段。近年来, 梯度法已被用来防止或减轻不同材料间复合而产生的裂纹, 这方面的研究很活跃, 有些已经在工业中得到了应用。

梯度法就是在制作异相材料时使材料组分有一梯度变化, 防止组分的突变, 以此来减缓不同物质界面间的热应力, 从而防止涂层裂纹或脱落, 得到结合紧

密的复合材料。邹忠等^[13]利用梯度功能材料的设计思想,制备了梯度功能金属氧化物涂层电极,发现电极的抗钝化能力优越。但建明等^[14]在钛基体与 Ru-Ti 活性涂层间增加一个梯度过渡层,发现这样可以使涂层表面的裂纹减小减断,增加涂层与基体的结合力。到目前为止,还未见 Ir-Ta 梯度化涂层的相关报道,因此,本文作者从制备工艺角度出发,采用热分解法制备了不同梯度化活性层厚度配比的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极,并在 H_2SO_4 溶液中研究了其析氧电催化活性及电化学稳定性。

1 实验

1.1 电极制备

钛基体选用工业纯钛 TA1,规格为 $60\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,基材经除油、喷砂、酸洗后晾干备用。将 H_2IrCl_6 和 TaCl_5 按一定比例溶解在正丁醇-异丙醇(1:1)混合液中,制备了 1~4 号 4 种 Ir 和 Ta 的摩尔比分别为 0:1、7:5、7:3 和 7:2 的涂液,其中 1 号涂液中 Ta 离子浓度为 0.07 mol/L ,2~4 号涂液中 Ir 的浓度均为 0.2 mol/L 。然后将 1~4 号涂液按顺序依次均匀地涂刷在预处理后的钛基体上,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 在烘箱中干燥 15 min ,再转入马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 min ,重复以上过程 13 次(其中 1 号液涂 3 次、2 号液涂 3 次、3 号液涂 5 次、4 号液涂 2 次,表示为 $3(1^\#)-3(2^\#)-5(3^\#)-2(4^\#)$),最后一次于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烧结 1 h ,最终得到 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极(Ir 含量为 20 g/m^2),其结构示意图见图 1。

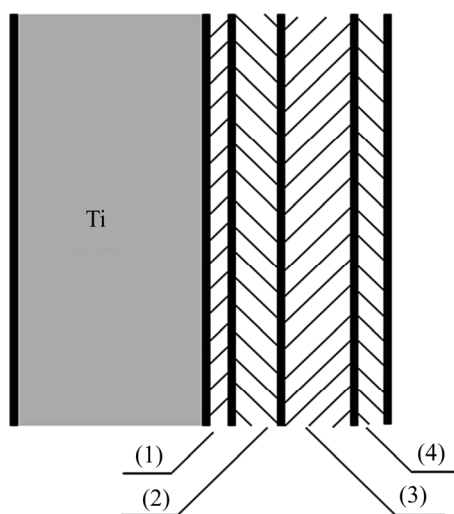


图 1 梯度化涂层阳极结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gradient coating anode structure:
(1) Under-layer; (2)–(4) Active layer

传统 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极是采用热分解法将 Ir 和 Ta 的摩尔比为 7:3 的涂液均匀涂刷在预处理过的钛基体上,热处理工艺与上述相同(涂层中的 Ir 含量为 20 g/m^2)。

1.2 性能测试

1.2.1 电极形貌、元素组成和物相分析

电极涂层的表面形貌分析采用 JSM-6460 型扫描电子显微镜进行考察,涂层表面元素组成及含量分析是由其自带的 EDS 能谱测试仪检测得出。阳极涂层的物相分析通过 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射测试仪测试,试验靶材为 $\text{Cu}(\text{K}_\alpha)$ 靶,加速电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描速度为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$ 。

2.2.2 电化学性能测试

所有的电化学测量都是在 $1\text{ mol/LH}_2\text{SO}_4$ 溶液中采用 PAR273A 电化学工作站进行。采用三电极体系^[7],以 $10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的试样切片作为研究电极,铂片作为辅助电极,两极间距为 2 cm ,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。线性扫描伏安曲线电位扫描速度为 10 mV/s ,并在 2000 A/m^2 的电流密度下记录了电极电位随时间的变化。

强化寿命测试是在 15% (质量分数) H_2SO_4 溶液进行的,温度为 $(40\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$,所制备的电极作为阳极(面积 2 cm^2),纯钛板作阴极,极板间距为 2 cm ,电流密度为 40000 A/m^2 ,直流电源采用 WJ3020D 型双路稳压稳流电源,槽压比初始值上升 5 V 时的累积电解时间为电极强化寿命。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌分析

图 2 所示为两电极涂层的 SEM 像。从涂层表面的高倍 SEM 像(见图 2(a)和(b))发现,两种电极的表面均有大量析出物,传统电极的表面颗粒状析出物出现了明显堆积和团聚现象,而梯度化涂层电极表面的析出物分散得很均匀,且其形状为散射针状。通常认为^[15-16],阳极涂层表面的析出物为 IrO_2 ,是电极表面催化反应的活性点,而不均匀析出的 IrO_2 对电极有害,一方面造成活性点的消耗,另一方面容易在电解过程中脱落。图 2(c)和(d)所示分别为两电极纵截面的 SEM 像,图中灰色均匀相是钛基材,其表面附着的一层白色物质就是氧化物涂层。从图 2(c)和(d)中可发现,传统电极表面的涂层不仅与钛基材之间存在间隙,结合力不好,且涂层本身存在裂纹,这样在电解过程中电

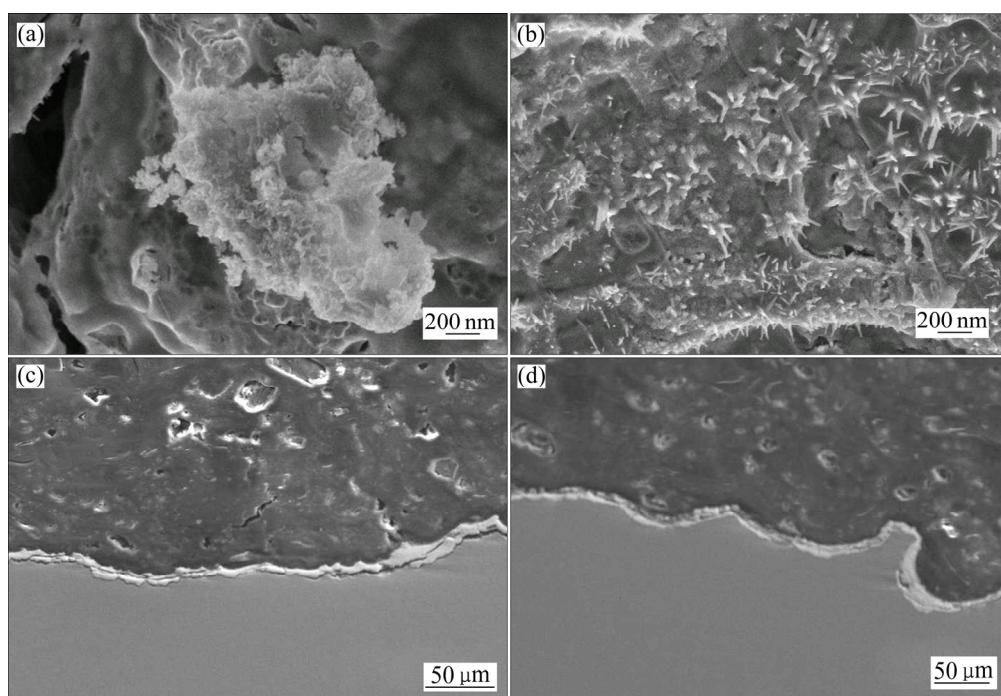


图 2 不同 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极涂层的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of different $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes: (a) Surface image, traditional anode; (b) Surface image, gradient coating anode; (c) Cross-section image, traditional anode; (d) Cross-section image, gradient coating anode

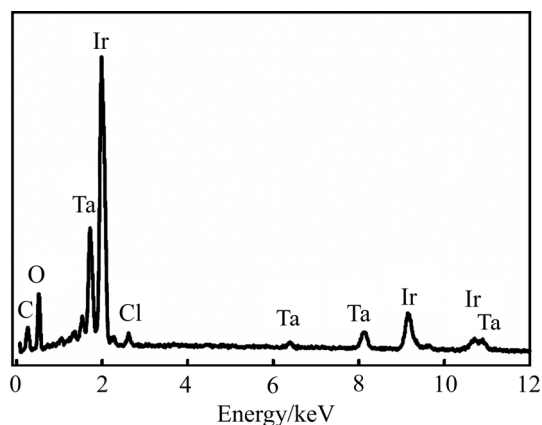


图 3 $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的 EDS 谱

Fig. 3 EDS spectrum of $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ gradient coating anode

解液会通过裂纹和间隙到达钛基体表面, 对其造成腐蚀钝化, 而梯度化涂层电极表面的涂层与钛基材之间结合很紧密。这是因为: 首先, Ta 底层可以与钛基体形成 Ti-Ta 氧化物固溶体, 稳定了活性层与钛基体的接触位; 其次, 梯度化涂层能减缓不同物质界面间的热应力, 有利于 Ir-Ta 氧化物更好地形成固溶体, 可以避免基体与涂层间产生裂缝, 增加涂层与基体的结合力。经 EDS(见图 3)分析表明, 电极表面涂层中主要组成元素是 Ir、Ta 和 O, Cl 和 C 均分别来源于未彻底分解的前驱体和溶剂。

2.2 XRD 分析

图 4 所示为 $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的 XRD 谱。该阳极主要呈现 IrO_2 和 Ta_2O_5 的衍射峰, 且其峰位置均与标准卡片有一定程度的偏离, 说明涂层不只是简单的单元氧化物, 也存在铱钽氧化物固溶体^[17]。此外, 由图 4 可以明显看出, Ta_2O_5 的衍射峰要比 IrO_2 的弱很多, 这可能有两方面原因: 一方面可能是钽离子溶解进入 IrO_2 晶格; 另一方面可能是

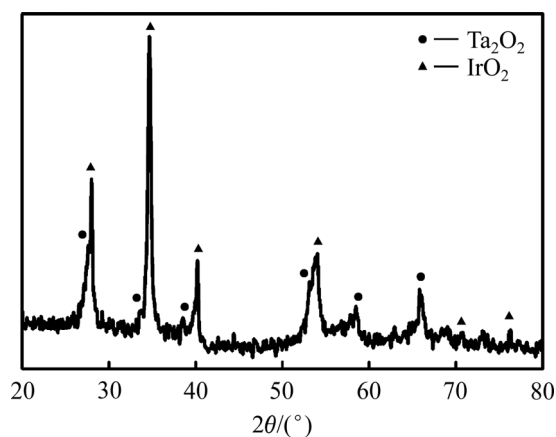


图 4 $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ gradient coating anode

500 °C处理后,大部分的 Ta_2O_5 可能是以非晶的形式存在于涂层中^[18]。

2.3 极化曲线分析

析氧极化曲线是评价阳极涂层电催化活性的重要方法。图5所示为不同电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的线性扫描伏安(LSV)曲线。从图5可以看出,两电极的极化曲线都符合常规电极的特征。当电位低于 1.32 V 时,电流密度变化不大;当电位高于 1.32 V 时,电位稍微升高,两电极的电流密度都变化较明显。电极析氧性能的优劣可以直接从其相对位置判断, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的析氧极化曲线明显位于传统电极的上方,说明在相同的电位下, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的析氧电流密度较大,反应速度较快,电催化活性较高。这个结论也可以通过恒电流极化曲线来验证。图6所示为不同电极在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中 2000 A/m^2 的电流密度下恒电流极化曲线。从图6可以看出,两电极上的电位瞬间升高到一定值后都出现了一个平台,然而在整个过程中, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极上的电位始终都低于传统电极的(电位差约 80 mV),这与 LSV 结果相符。该结果进一步说明,梯度化涂层的引入使得 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极有着更好的析氧电催化性能。可能的原因是 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极表面有许多分散均匀的细小针状 IrO_2 析出物,而 IrO_2 是析氧反应的活性点,这有利于提高电极的催化活性。

2.4 强化寿命分析

图7所示为不同电极在 15% H_2SO_4 溶液中 40000 A/m^2 的电流密度下槽电压随电解时间的变化曲线。从图7可以看出, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的强化

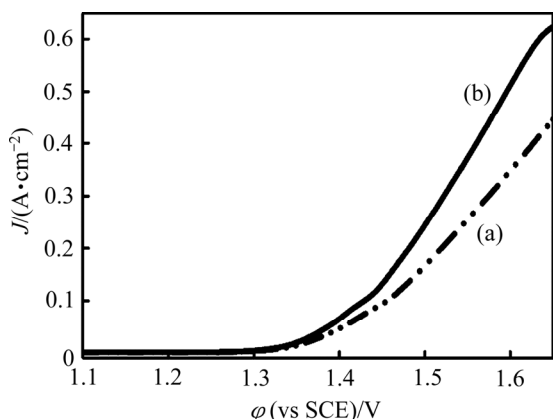


图5 不同 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极涂层的 LSV 极化曲线

Fig. 5 LSV polarization curves of different $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes: (a) Traditional anode; (b) Gradient coating anode

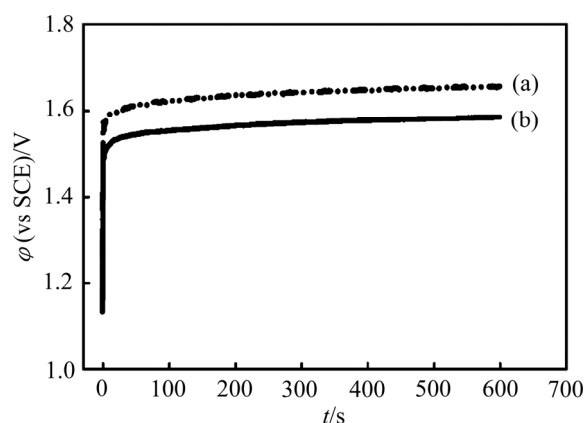


图6 不同 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极涂层的恒电流极化曲线

Fig. 6 Chronopotentiometry curves of different $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes: (a) Traditional anode; (b) Gradient coating anode

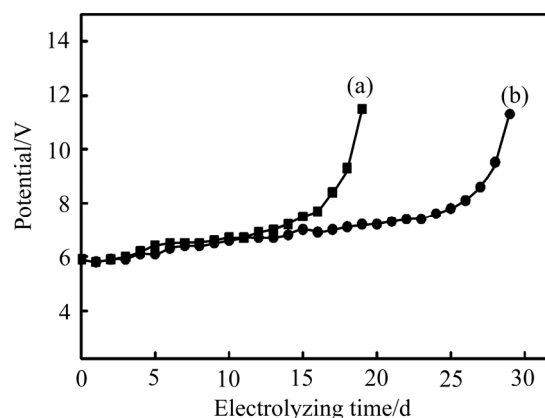


图7 不同 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极涂层的强化寿命曲线

Fig. 7 Accelerated life curves of different $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes: (a) Traditional anode; (b) Gradient coating anode

寿命为 29 d, 比传统电极的强化寿命(19 d)增加了 52.8%。影响涂层稳定性的因素很多, 其影响最大的因素主要是涂层的表面形貌和组织结构。由 SEM 像结果可知, 传统电极表面析出的 IrO_2 出现了明显的团聚, 且该电极涂层与钛基体的结合力也不强, 这在电解过程中很容易脱落, 造成活性点的消耗和钛基体的钝化。而梯度化涂层电极表面的析出物分散均匀且涂层与基材具有较强的结合力, 对提高电极的稳定性起到了良好的作用。

2.5 底层厚度和梯度化活性层厚度对比对电极强化寿命的影响

在实际应用中, 阳极的耐用性比起催化性能来说更重要, 一个寿命很短的电极即使催化活性再好, 其价值也不高; 相反地, 一个耐用性好的电极即使其催化性能不是很好, 也具有较好的价值。因此, 为了优

化梯度化涂层电极中各个涂层的厚度配比, 本实验中分别考察了底层厚度和梯度化活性层厚度对比对电极强化寿命的影响。

图8所示为依次涂刷了不同层数1号涂液和涂刷了10层3号涂液的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的强化寿命数据图。结果表明: 添加底层(1号涂液)后, 电极的强化寿命随着底层层数的增加而升高, 在底层层数为3时, 达到了最大值, 比传统电极的强化寿命增加了31.5%。然后, 随着底层厚度继续增加, 其寿命反而会下降。这是因为: Ta_2O_5 本身稳定性很强, 一定量的 Ta_2O_5 可以与钛基体形成 Ti-Ta 氧化物固溶体, 这样不仅能够稳定活性层与钛基体的接触位, 还能防止 TiO_2 钝化膜的形成改善电极的稳定性; 但 Ta_2O_5 本身不导电, 如果量过多, 势必会影响电极的导电性和催化活性, 所以引起了使用寿命的下降。

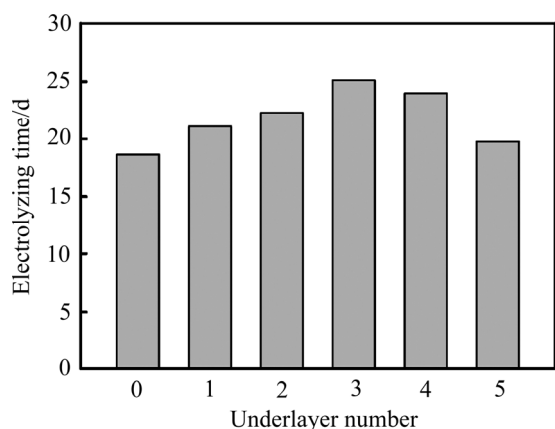


图8 不同底层厚度的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的强化寿命比较

Fig. 8 Comparison of accelerated life of $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ coating anodes at different underlayer number

确定了底层厚度后, 实验中还考察了各个梯度化活性层厚度对比对电极强化寿命的影响。采用梯度化活性层的设计理念在于: 1) 由于催化反应往往发生在电极的表层, 而在 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层中, 真正起催化作用的是 IrO_2 , Ta_2O_5 只是一种稳定剂, 所以可以适当降低内层 IrO_2 比例, 而稍稍增加表层中 IrO_2 的含量, 这样涂层内层的 Ta_2O_5 含量相对提高, 可以对基体进行更好地保护, 而外层的 IrO_2 则可以充分发挥其电催化活性; 2) 在基体表面涂覆梯度化活性层, 使材料组分有一个梯度变化, 则能减缓不同物质界面间的热应力, 避免基体与涂层间产生裂缝, 增加涂层与基体间的结合力, 从而防止 TiO_2 钝化膜形成。

图9所示为依次涂覆了3层1号涂液和10层不同

配比的2~4号涂液的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的强化寿命曲线图。从图9中可看出, 不同活性层梯度化配比阳极其强化寿命不同, 合理的配比有利于提高电极稳定性, 而不合理配比则会影响电极的稳定性。其中, 当2~4号涂液涂刷次数分别为3次、5次和2次(本实验中表示为3(2[#])-5(5[#])-2(4[#]))时, 电极的强化寿命最长, 这可能是由于这种梯度下各层之间的相互渗透更容易, 能更大程度地减缓不同物质界面间的热应力, 避免基体与涂层间产生裂缝, 增加涂层与基体的结合力, 从而延长电极的使用寿命。

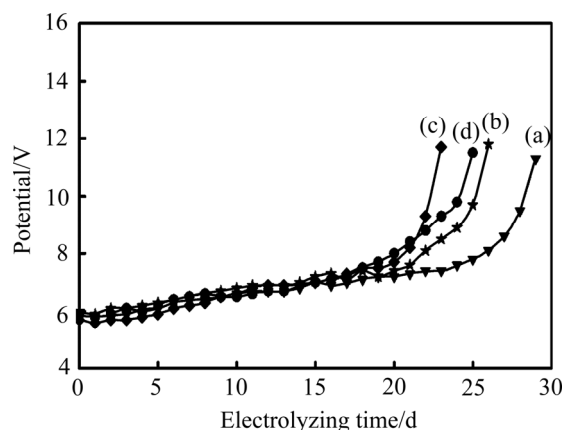


图9 不同梯度化活性层厚度配比的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的强化寿命

Fig. 9 Comparison of accelerated life of $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes with different thickness ratio of various gradient coatings: (a) 3(1[#])-3(2[#])-5(3[#])-2(4[#]); (b) 3(1[#])-4(2[#])-5(3[#])-1(4[#]); (c) 3(1[#])-2(2[#])-5(3[#])-3(4[#]); (d) 3(1[#])-0(2[#])-10(3[#])-0(4[#])

3 结论

1) 采用梯度法制备的 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层由 IrO_2 、 Ta_2O_5 以及 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的固溶体构成, IrO_2 析出相在涂层表面呈均匀散射的针状, 且涂层与基体之间的接触部位结合很紧密。

2) $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 梯度化涂层阳极的析氧电位比传统电极电位低 80 mV, 这说明引入梯度化涂层可以提高电极的电催化活性。

3) 引入梯度化涂刷工艺后, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 电极的强化寿命为 29 d, 比传统电极的强化寿命增加 52.8%, 涂层的稳定性得到了提高。

4) 研究了不同底层厚度和不同梯度化活性层厚度对比对电极强化寿命的影响, 发现当底层涂覆次数为 3、活性层涂覆次数配比为 3 次、5 次和 2 次时, $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极的寿命最长。

REFERENCES

- [1] 戴丽萍, 彭 乔, 王伶利. 溶胶-凝胶法制备 Ru-Ir-Ti/Ti 阳极涂层及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 291-294.
DAI Li-ping, PENG Qiao, WANG Ling-li. Preparation and performance of Ru-Ir-Ti/Ti electrode coating by sol-gel process[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 291-294.
- [2] 闫镇威, 孟惠民, 金 莹. Ti 基氮化处理对 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层阳极服役性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3495-3503.
YAN Zhen-wei, MENG Hui-min, JIN Ying. Effect of nitrogen treatment of Ti substrate on service performance of IrO₂-Ta₂O₅ coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3495-3503.
- [3] YAN Zhen-wei, LI Gang, WANG Jian-sheng, ZHANG Zhan-zhe, FENG Zai-qiang, TANG Ming-Qi. Electro-catalytic study of IrO₂-Ta₂O₅ coated anodes with pretreated titanium substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 60-66.
- [4] KRYSA J, KULER L, MRAZ R, ROUSAR I. Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO₂-Ta₂O₅ anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(10): 999-1005.
- [5] CARDARALLI F, TAXIL P, SAVALL A, COMINELLIS C, MANOLI G, LECIERC O. Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme condition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(3): 245-250.
- [6] 程 化, 刘军梅, 王海林. IrO₂-Ta₂O₅/Ti 阳极的研究进展[J]. 材料保护, 2012, 45(10): 48-52.
CHENG Hua, LIU Jun-mei, WANG Hai-lin. Research progress of IrO₂-Ta₂O₅/Ti anode[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(10): 48-52.
- [7] YAN Zhen-wei, ZHAO Yan-wen, ZHANG Zhan-zhe, LI Gang, LI Heng-can, WANG Jian-sheng, FENG Zai-qiang, TANG Ming-qi, YUANG Xian-jie, ZHANG Rui-zhu, DU Yan-yan. A study on the performance of IrO₂-Ta₂O₅ coated anodes with surface treated Ti substrates[J]. Electrochimica Acta, 2015, 157: 345-350.
- [8] YAN Zhen-wei, ZHANG Hao-ming, FENG Zai-qiang, TANG Ming-qi, YUANG Xian-jie, TAN Zhao-jun. Promotion of in situ TiN_x interlayer on morphology and electrochemical properties of titanium based IrO₂-Ta₂O₅ coated anode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1081-1088.
- [9] 宁慧利, 辛永磊, 许立坤, 杜爱玲, 程德彬. 含石墨烯 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层钛阳极失效行为研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(18): 147-151.
NING Hui-li, XIN Yong-lei, XU Li-kun, DU Ai-ling, CHENG De-bin. Study on failure behavior of IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anodes with graphene[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(18): 147-151.
- [10] 王 萍. 摩尔配比处理温度对 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层结构和形貌的影响[J]. 热处理技术与装备, 2013, 34(3): 19-23.
WANG Ping. Effects of the molar ratio and temperature on the structure and morphology of IrO₂-Ta₂O₅ coatings[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2013, 34(3): 19-23.
- [11] 胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 曹楚南. Ti 基 IrO₂+Ta₂O₅ 阳极在 H₂SO₄ 溶液中电解时效行为[J]. 物理化学学报, 2002, 18(1): 14-20.
HU Ji-ming, MENG Hui-min, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Aging performances of Ti based IrO₂+Ta₂O₅ anodes in sulfuric acid during electrolysis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2002, 18(1): 14-20.
- [12] 蒋玉思, 雷一锋, 程华月, 崔 静. 钛基二氧化铱涂层电极评述[J]. 金属功能材料, 2015, 22(6): 55-61.
JIANG Yu-si, LEI Yi-feng, CHENG Hua-yue, CUI Jing. Review on titanium based IrO₂ coated electrodes[J]. Metallic Functional Materials, 2015, 22(6): 55-61.
- [13] 邹 忠, 李 劫, 丁凤其, 张文根. 梯度功能型金属氧化物涂层阳极(DSA)的制备[J]. 功能材料, 2001, 32(4): 431-433.
ZOU Zhong, LI Jie, DING Feng-qi, ZHANG Wen-gen. Preparation of the functionally gradient metal oxide anode coating (DSA) [J]. Journal of Functional Materials, 2001, 32(4): 431-433.
- [14] 但建明, 陈康宁, 刘志勇, 邵志刚. 梯度功能氧化物电极的电性能研究[J]. 氯碱工业, 2000(3): 15-20.
DAN Jian-ming, CHENG Kang-ning, LIU Zhi-yong, SHAO Zhi-gang. Study on electrochemical properties of the electrodes coated with the gradient functional oxide[J]. Chlor-Alkali Industry, 2000(3): 15-20.
- [15] XU L K, XIN Y L, WANG J T. A comparative study on IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(6): 1820-1825.
- [16] YAN Zhen-wei, MENG Huimin. Effect of different shapes of the titanium based IrO₂-Ta₂O₅ coatings anode on electrochemical properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(5): 772-775.
- [17] GORODETSKII V V, NEBURCHLOV V A. Titanium anodes with active coatings based on iridium oxides: A sublayer between the active coating and titanium[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2003, 39(10): 1111-1115.
- [18] 白少金, 魏宗平, 王 欣, 邵艳群, 唐 电. 添加纳米 IrO₂ 的新型涂层 IrO₂-Ta₂O₅ 钛阳极的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 669-674.
BAI Shao-jin, WEI Zhong-ping, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Preparation and performance of novel IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode with embedded nanoscale IrO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 669-674.

Preparation of titanium based $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ gradient coating anodes and their electrocatalytic properties

PANG Hai-li¹, MENG Peng-jun², ZHANG Yu-ping¹, YANG Yin¹

(1. Taijin Industrial Electrochemical Technology Co., Ltd.,

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710201, China;

2. Department of Physical Education, Xidian University, Xi'an 710126, China)

Abstract: An $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ gradient coating anode using Ta_2O_5 as the under-layer was prepared by modified technology, the precursor solutions with different molar ratios of Ir to Ta were coated on titanium, respectively. The micrograph, element composition and phase structure of the coating were analyzed by scanning electron microscopy, energy disperse X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry, respectively. The electrocatalytic activity and electrochemical stability of the coating for O_2 evolution reaction were also characterized by linear sweep voltammetry, chronopotentiometry and accelerating life test, respectively. The effects of the thickness of the under-layer and the thickness ratio of the various gradient coatings on the accelerated life of the anodes for O_2 evolution reaction were investigated. The results show that, for the same loading mass of IrO_2 , the $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ gradient coating anodes exhibit higher electrocatalytic activity and electrochemical stability comparing with the $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anodes prepared by the traditional method.

Key words: coating anode; oxygen evolution; gradient; under-layer; electrocatalytic activity; accelerated life

Foundation item: Project(GX13007) supported by the Foundation of Xi'an Science and Technology Bureau, China

Received date: 2016-10-25; **Accepted date:** 2017-04-05

Corresponding author: PANG Hai-li; Tel: +86-29-86968451; Fax: +86-29-86968451; Email: phl_merry@foxmail.com

(编辑 龙怀中)