



# 稀土 Ce 掺杂 Ti 基 IrMn 复合涂层电极的制备与性能

白茂金<sup>1,2</sup>, 周 键<sup>1,2</sup>, 王三反<sup>1,2</sup>, 赵小云<sup>1,2</sup>

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 兰州 730070;

2. 寒旱区水资源综合利用教育部工程研究中心, 兰州 730070)

**摘 要:** 采用溶胶凝胶法在 400 °C 条件下制备不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极, 并运用 SEM、循环伏安、析氧极化曲线、交流阻抗实验分析 Ce 掺杂量对 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的微观结构和电化学性能的影响。结果表明: 各涂层表面都是由带有裂纹的低洼区和致密的高隆区组成, 当涂层中 Ce 含量为 10% 时, 可以明显改善涂层电极的表面形貌与结构, 增加比表面积。在电化学性能方面, 相比不含 Ce 的 IrMn 电极, 适量 CeO<sub>2</sub> 可以提高 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的电催化性能, 并在 10% 的 Ce 含量时, Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的电化学活性达到最大。

**关键词:** Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>; 溶胶凝胶法; 钛阳极; 电化学活性

文章编号: 1004-0609(2018)-10-2043-07

中图分类号: TG178

文献标志码: A

钛基金属氧化物(DSA)被广泛用于消毒、氯碱工业、电化学阳极氧化、废水处理等现代工业中<sup>[1-3]</sup>。随着重金属废水对环境的污染和对人体健康造成的损害越来越大, 利用有效的方法回收治理重金属废水就变得很有必要, 而采用电沉积法回收重金属废水中的重金属离子符合国家绿色环保政策导向一废水、废物资源化再利用。在利用电沉积法回收重金属废水中的重金属离子的研究中, 钛阳极设计和制备是它的核心内容, 电解槽电压、电能消耗、电流效率等都与钛阳极的性能有密切的联系。因此, 研制寻找一种具有较低析氧过电位、稳定良好的阳极材料来减小能耗, 提高回收金属质量。氧化铱具有良好的导电性、电催化性和稳定性, 是理想电极的活性组分之一。YE 等<sup>[4-5]</sup>通过热分解的方法制备了 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> 涂层, 研究发现该电极显示出优良的电催化性能和较高的稳定性。稀土元素以其特有的 4f 电子层结构, 较高的催化性能而在化学催化中得到了广泛的应用<sup>[6-9]</sup>。姜长影等<sup>[10]</sup>研究了退火温度对 Ti/IrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极组织结构与电容性能的影响, 结果表明, CeO<sub>2</sub> 可以抑制 IrO<sub>2</sub> 晶化的作用, 在 380 °C 退火温度下的电极具有良好的循环稳定性和最小的容抗。鉴于适量的 CeO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 都对 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极有很好的促进作用, 本文作者采用溶胶凝胶法制

备了 Ce 掺杂 IrMn 复合涂层电极, 研究了 Ce 的掺杂量对电极表面形貌、组成及电化学性质的影响。

## 1 实验

### 1.1 钛基板的预处理

以工业纯钛为基体, 大小为 5 mm×1 mm。将钛板先后用 360 号和 600 号的砂纸打磨, 使之呈银白色金属光泽, 蒸馏水洗后浸泡在 10% 的 NaOH 溶液中, 在 80 °C 的条件下碱洗 1 h, 接着在 10%(质量分数)的草酸溶液中煮沸加热 2 h 使得表面呈现出麻面, 最后清洗并放在酒精中待用。

### 1.2 涂层的制备

采用溶胶凝胶法制备电极涂层。将柠檬酸与乙二醇按 3:14 的摩尔比溶于定量的无水乙醇中, 用超声波使之搅拌均匀。取氯铱酸、硝酸锰和硝酸铈溶于等量的无水乙醇中, 其中  $n(\text{Ir}):n(\text{Mn}):n(\text{Ce})=0.7:(0.3-x):x$  ( $x=0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%, 25\%, 30\%$ ), 超声波震荡 4 h, 之后将柠檬酸和乙二醇的混合溶液滴入各自之中, 并加入少量的盐酸和蒸馏水得到胶体溶液(金属

基金项目: 兰州交通大学优秀平台基金 Lzjtu 支撑(201606); 国家自然科学基金资助项目(21466019); 甘肃省省青年科技基金计划(17JR5RA088)

收稿日期: 2018-03-27; 修订日期: 2018-07-25

通信作者: 周 键, 副教授, 博士; 电话: 13609344897; E-mail: 2700355584@qq.com

离子的总浓度固定在 0.2 mol/L)。超声波震荡 2 h 使之均匀混合, 静置 38 h 后即可用于涂膜。将上述胶液用软毛刷涂敷在预处理后的钛片上, 然后在 100 °C 的烘箱中干燥 10 min, 取出后立即放入 400 °C 的马弗炉中, 煅烧 10 min 后, 取出在空气中冷却。反复涂覆、烘干、煅烧、空冷共 10 次, 最后一次在马弗炉中烧结 1 h, 使得涂层彻底氧化。

### 1.3 电极结构及性能测试

采用德国蔡司公司的 ZeissUltra Plus 型场发射扫描电镜观察分析电极的表面形貌。电化学测试在瑞士万通 AUTOLAB-PGSTAT128N 电化学工作站上进行。采用经典三电极体系, 制备的涂层电极试样为工作电极, 2 cm×2 cm 的铂片作为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。析氧极化曲线的电位测试范围为 0.6~1.5 V, 扫描速率为 10 mV/s; 循环伏安曲线的电位测试范围为 0.2~1.1 V, 扫描速率为 20 mV/s, 循环扫描 5 次, 取最后一次的伏安曲线用于计算; 电化学阻抗谱的频率测试范围为 10 mHz~100 kHz, 测试电位为 1.30 V, 使用 Nova 软件对阻抗谱进行拟合, 在所有测试过程中保持电解液的温度为(25±1) °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层表面形貌分析

图 1 所示为不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 氧化物阳极表面形貌的 SEM 像。由图 1 可以看出, 不同 Ce 掺杂量改性对电极表面形貌产生的影响明显不同, 但各涂层表面都是由带有裂纹的低洼区和致密的高隆区组成, 裂纹的形成主要是由钛基体和涂层的热膨胀系数不同, 在涂层和基体之间产生了热应力, 导致了裂纹的形成。未掺杂的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> 电极表面很不均匀, 有孔洞且有凹凸感, 掺杂 Ce 后的电极表面相对平整均匀, 凹凸感变小, 且增加了裂纹数量, 但当 Ce 过量时, 电极涂层表面又变得致密, 裂纹快速减少。这说明适量的 Ce 掺杂能改善电极的表面形貌, 龟裂度减少, 镀层结构变得更加致密, 增加了比表面积, 这一方面其致密的表层结构有利于阻碍电极在使用过程中活性氧穿过电极表层向内部扩散, 从而延长电极的使用寿命; 另一方面比表面积的增大又可以增加活性点的数目, 提高电催化活性。分析导致这种现象的原因可能是因为添加的稀土元素 Ce 改善了镀层表面的微观电流分布, 使结晶应力分散, 颗粒变

小, 电极表面结构更加优良, 有利于界面的电子转移, 电极的电化学反应电阻大为降低。

### 2.2 循环伏安曲线分析

循环伏安法可以被认为是理想的“原位”测量技术, 因为它可以通过循环伏安曲线来研究电极的表面敏感行为, 可以深入探讨电催化活性的来源, 它是电化学测量方法中应用最广的一种。图 2 所示为不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的循环伏安曲线, 它们的形状基本相似, 没有看到明显的氧化还原峰。但各曲线的对称性较好, 说明电极具有较好的可逆性和稳定性。在低点位时(低于 0.3 V)都出现了阴极峰, 这对应于原子氢吸收到氧化物晶格和晶界中<sup>[11]</sup>。添加了 CeO<sub>2</sub> 的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的伏安曲线面积都大于没有掺杂 CeO<sub>2</sub> 电极的伏安曲线面积, 这在一定程度上说明 CeO<sub>2</sub> 提高了 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的电催化活性。

电化学活性位点的数量通常可以通过伏安电荷  $q^*$  来描述, 因此可以通过在一定电位范围内测得伏安曲线的积分电荷量  $q^*$  来描述涂层阳极的活性表面积的大小<sup>[12]</sup>。Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的伏安电荷量  $q^*$  随 Ce 掺杂量的变化规律如图 3 所示。随 CeO<sub>2</sub> 含量的增加, 伏安电荷量  $q^*$  先逐渐增大, 在 Ce 含量为 10% 时达到最大。随着 Ce 含量的进一步增加,  $q^*$  值突然下降。因此可以得出, 含有 10%Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极具有最大的伏安电荷量  $q^*$ , 表明该电极在 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中具有最优的电催化活性。分析这一规律出现的原因可能是在活性涂层中添加的稀土 Ce 元素具有特殊的 4f 电子结构, 极易因极化而发生变形, 它以填隙或者置换的方式进入 IrO<sub>2</sub> 晶格内部, 适量 Ce 的添加可以增加涂层内部活性中心的分散程度, 使有效活性点的数目增加, 在 Ce 含量为 10% 时这种分散达到了极限, 因而会在此时电极具有最高的电催化活性。而过量的 Ce 会改变涂层的结构, 影响电极的电子传导性质, 降低在电极涂层/电解质界面面积聚电荷的能力, 从而减少了活性点的数量。这与图 1 中的 SEM 像有很好的一致性, 在 Ce 含量为 10% 时的涂层表面具有较多的细小裂纹, 大大增加了它的比表面积, 当 Ce 过量时电极表面又变得致密, 活性点开始减少。

### 2.3 析氧极化曲线分析

析氧极化曲线的极化电位可以间接地反应涂层电极的催化活性(当涂层的极化电位下降 100 mV, 催化活性能够提高 10 倍)。在电流密度相同的条件下, 电

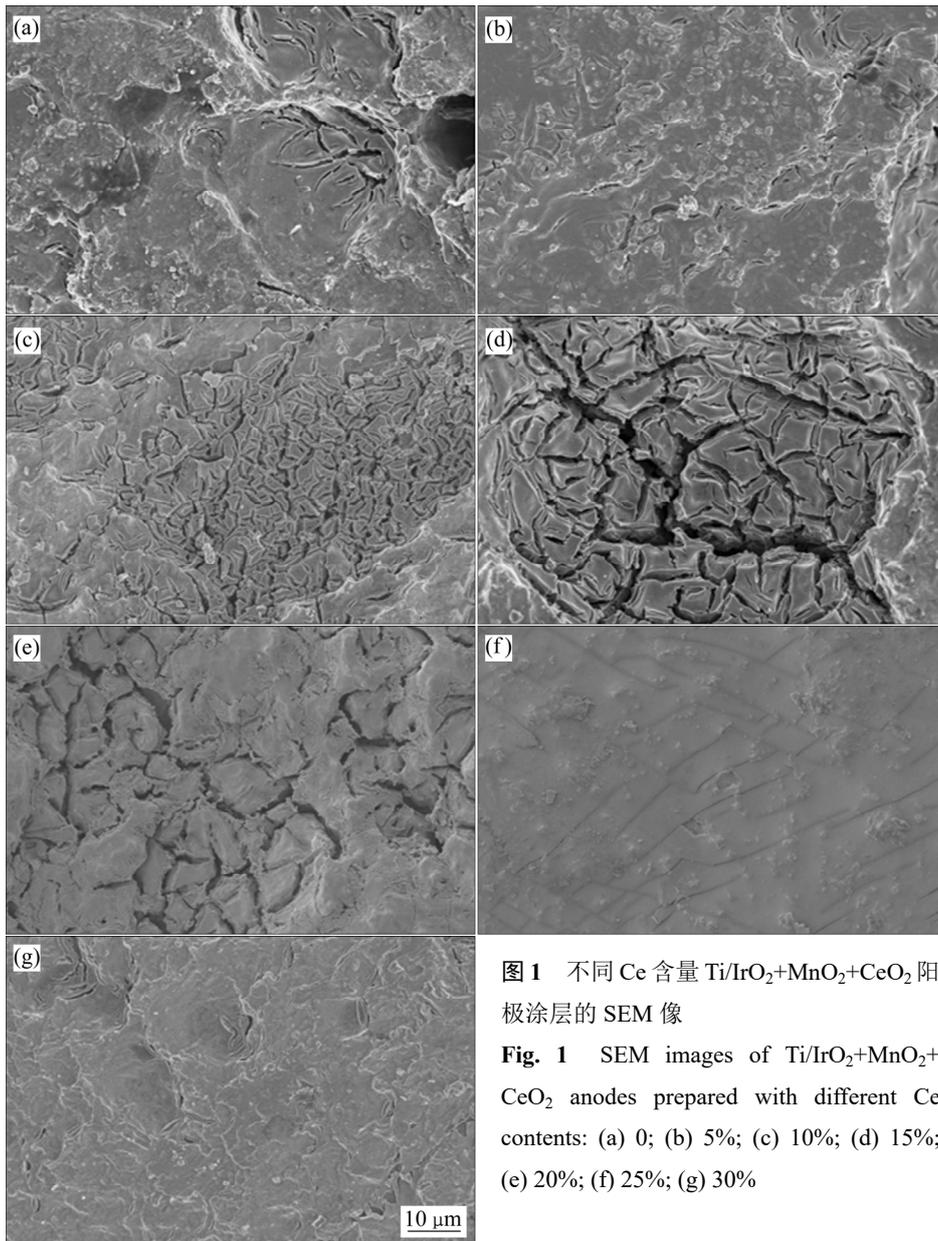


图 1 不同 Ce 含量 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极涂层的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes prepared with different Ce contents: (a) 0; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%; (f) 25%; (g) 30%

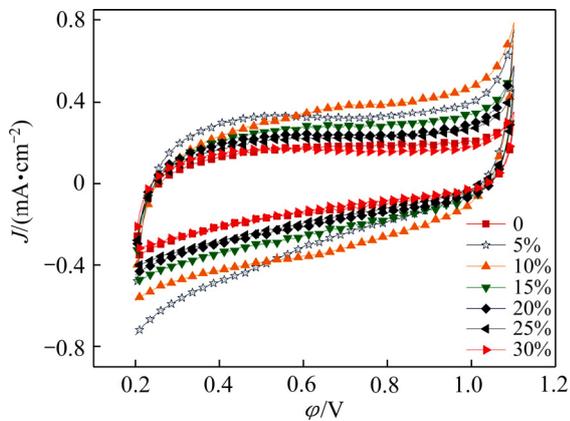


图 2 不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes with different Ce contents

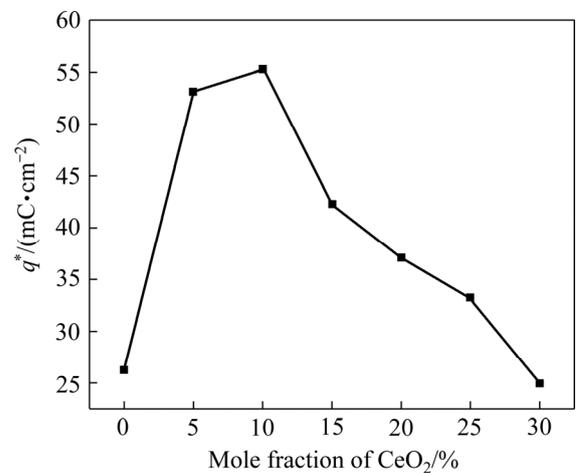


图 3 Ce 含量对伏安电荷量的影响

Fig. 3 Effect of Ce contents on voltammetric charge

极电位负移量越多,说明该电极的电子转移量越多,转移速度越快,从而可以得出它的催化活性越高<sup>[13]</sup>。预示着利用该电极电解时,槽电压较低,能够节省电耗。对各试样的析氧极化曲线做出了测试,如图4所示。

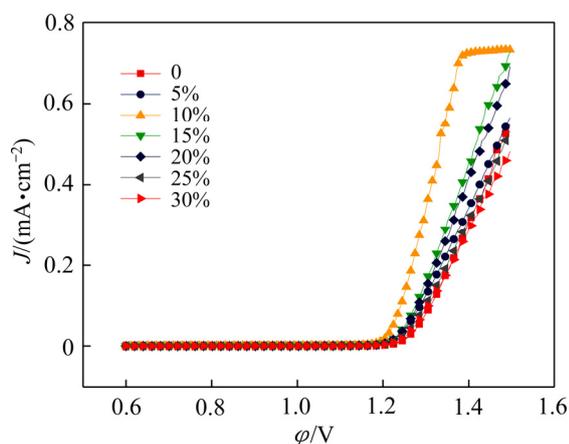


图4 不同Ce含量的Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>阳极的析氧极化曲线

Fig. 4 Oxygen evolution polarization curves of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes with different Ce contents

以电流密度为0.4 A/cm<sup>2</sup>时为例,各电极涂层的极化电位如图5所示。不同Ce含量阳极的极化电位亦随Ce掺杂量的大小而呈现出一定的变化规律。结合图4和5可以看出,适量的CeO<sub>2</sub>的掺杂在一定程度上降低了电极的极化电位,且随着CeO<sub>2</sub>含量的增加,Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>电极的极化电位呈现出先快速减小后逐渐增加的趋势。在CeO<sub>2</sub>含量为10%时,该电极具有最低的极化电位,比传统的Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>电极

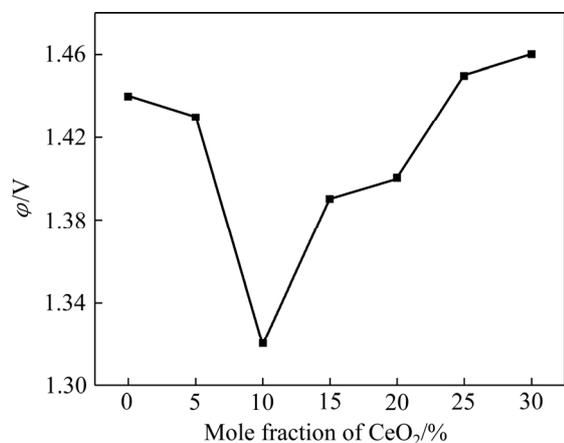


图5 同等电流密度下Ce含量对极化电位的影响

Fig. 5 Effect of Ce contents on polarization potential under same current density

负移量达到了130 mV,电催化性能大幅度提高。这一规律从电极过程动力学中也可以得到解释,极化电位越低,交换电流密度也就越大,则所需的过电位越小,反应速率越快,说明电极的电催化活性越高。

虽然从极化曲线可以表明加入CeO<sub>2</sub>后,极化电位降低,析氧更加容易。但是,无法区分真正的电催化效应和表面活性大小<sup>[14]</sup>。因此,使用电流密度和伏安电荷的比率 $J/q^*$ 来将活性归一化到每个活性位点,如图6所示,通过这种归一化,发现 $x(\text{Ir}):x(\text{Mn}):x(\text{Ce})=7:2:1$ 电极的每个活性位点显示出最高的活性。 $x(\text{Ir}):x(\text{Mn})=7:3$ 电极表现出比Ce含量超过10%的电极更高的性能。结合前面的循环伏安结果可以表明,虽然在IrMn涂层中掺杂Ce情况下,活性位点的数量增加,但当Ce含量超过10%时,电极涂层每个活性位点的电催化性质和固有效率会降低。这表明掺杂Ce改性的IrMnCe电极的电催化活性的提高更可能是几何效应的结果。

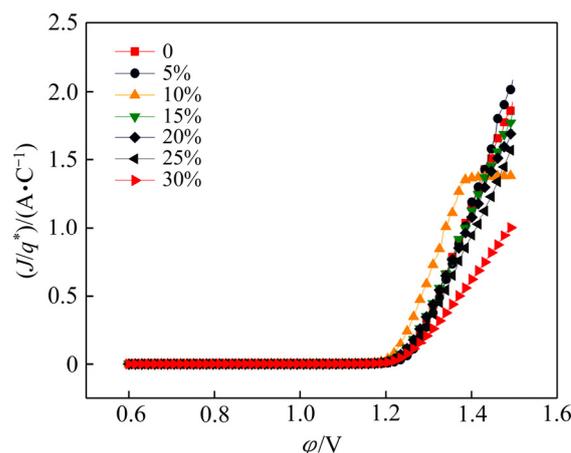


图6 不同Ce含量Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>阳极的析氧电流归一化曲线

Fig. 6 Normalization curves of oxygen evolution current of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes with different Ce contents

## 2.4 交流阻抗分析

图7所示为不同Ce含量的涂层电极在0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中于1.30 V下测得的实验和拟合的EIS图。图7中不同组成的分布曲线非常相似,表明析氧的反应机理并没有随着涂层中CeO<sub>2</sub>含量的变化而发生变化。实轴 $Z_{re}$ 反映电极的阻抗性质,虚轴 $Z_{im}$ 反映电极反应过程中的容抗性质<sup>[15]</sup>。在整个频域的复平面呈现出明显的两个直径不同的容抗弧,分别对应低频区和中高频区的阻抗数据。一般认为,低频容抗弧对应氧化物层和溶液之间的界面处的电化学反应,中高频容抗弧与氧化物电极的多孔结构的物理响应有关。

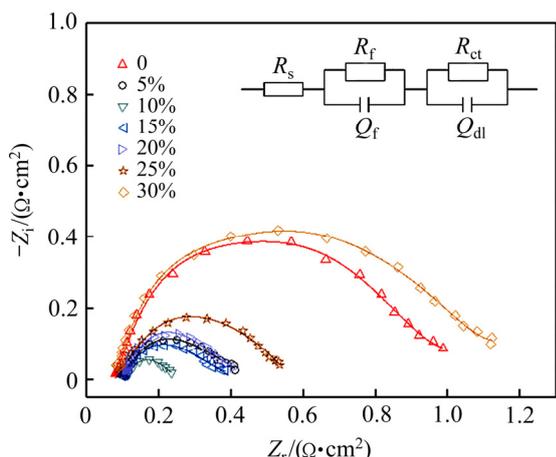


图 7 不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极的阻抗复数平面图

Fig. 7 Impedance multiple plane diagram of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes with different Ce contents (Points are measured plots; plot is fitted curves from circuit diagram in upper right corner)

等效电路 EEC 可以表征为  $R_s(R_fQ_f)(R_{ct}Q_{dl})$  (见图 7 插图)<sup>[16-17]</sup>。R<sub>f</sub> 是氧化物层的电阻, Q<sub>f</sub> 是氧化物层的电容。(R<sub>f</sub>Q<sub>f</sub>) 组合与在中频和低频域观察到的氧化物电极的多孔结构的物理响应有关, 而与反应电位无关。(R<sub>ct</sub>Q<sub>dl</sub>) 组合代表涂层与溶液界面间的阻抗, 与低频环路中 O<sub>2</sub> 析出的电化学反应有关。R<sub>ct</sub> 是 O<sub>2</sub> 析出反应的响应电阻, Q<sub>dl</sub> 是表面双电层电容。R<sub>s</sub> 表示无补偿电阻, 其包括溶液电阻和由 Ti 衬底的氧化形成的界面绝缘 TiO<sub>2</sub> 膜的电阻。

图 7 中的实线图是使用  $R_s(R_fQ_f)(R_{ct}Q_{dl})$  的 EEC 拟合出的阻抗谱。由图 7 可以看出, 测量值与拟合值符合的很好 ( $\chi^2 < 1 \times 10^{-3}$ ), 说明图 7 中的等效电路可以用来代表此涂层阳极的电化学系统。将拟合电路的各

参数值列于表 1。

如表 1 所列, 表 1 中的  $n_f$  和  $n_{dl}$  分别是常相位元件 Q<sub>f</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 的弥散指数。n<sub>dl</sub> 经常用于反应粗糙电极的不均一性和孔隙度。当涂层中的 Ce 含量等于 10% 时, n<sub>dl</sub> 为 0.85; 随着 Ce 含量的增加, 其大致保持在 0.7 左右, 而当 Ce 含量为 30% 时, n<sub>dl</sub> 又增加到 0.86, 这表明 Ce 含量为 10% 和 30% 的氧化物层具有较高均匀度和较低的孔隙率, 这与样品的致密表面形态有很好的一致性如 SEM 所示, 但 Ce 含量为 30% 的涂层表面太过密实而大大减小了电极的活性点。由表 1 可以看出, 随着 CeO<sub>2</sub> 含量的增加, R<sub>s</sub> 和 R<sub>f</sub> 值逐渐下降, 当 CeO<sub>2</sub> 含量等于 10% 时, R<sub>s</sub> 和 R<sub>f</sub> 值同时达到最小, 但是随着 CeO<sub>2</sub> 含量的进一步增加, R<sub>s</sub> 和 R<sub>f</sub> 值又逐步增大。R<sub>ct</sub> 的变化也出现同样的规律, 在 CeO<sub>2</sub> 含量为 10% 时达到最小, 这有助于对电子和质子的迁移, 表明在该电势范围内, 在金属氧化物的表面处更容易发生反应。但 CeO<sub>2</sub> 含量的进一步增加, 会阻碍了电子在导电 IrO<sub>2</sub> 颗粒间的传递, 从而增大电阻。在表 1 中很明显, 随着 CeO<sub>2</sub> 含量的增加, Q<sub>f</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 值逐渐增加, 当 CeO<sub>2</sub> 含量等于 10%, Q<sub>f</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 值同步达到最大值。相反, 随着 CeO<sub>2</sub> 含量的进一步增加, Q<sub>f</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 值降低。最大的 Q<sub>f</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 值表明 10% CeO<sub>2</sub> 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极具有比其他 CeO<sub>2</sub> 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极更优异的电催化活性。这是因为稀土元素拥有独特的电子结构, 4f 空轨道能占据 5d 的轨道, 使其变成价电子, 这使得稀土氧化物也能作为电催化活性点, 适量的稀土铈加入可以进一步增强电极与溶液之间的电子传递<sup>[18]</sup>, 增加电极的电催化活性。

1/R<sub>ct</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 可以可靠地评估和解释氧化物电极的电催化活性的大小。图 8 作出了在 400 °C 下制备的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极在 0.5 mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 Q<sub>dl</sub> 和 1/R<sub>ct</sub> 随 CeO<sub>2</sub> 含量的函数。1/R<sub>ct</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 随着涂层

表 1 不同 Ce 含量的 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极的电化学阻抗谱拟合后的各参数值

Table 1 Summary of fitted EIS data for the Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes with different Ce contents

Mole fraction of Ce/%	R <sub>s</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	R <sub>f</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Q <sub>f</sub> /(Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup> )	n <sub>f</sub>	R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> /(Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup> )	n <sub>dl</sub>
0	0.20	3.42	2.67	0.97	1.68	0.046	0.68
5	0.18	3.06	3.57	0.99	1.54	0.054	0.71
10	0.17	2.78	3.96	0.98	1.49	0.067	0.85
15	0.20	3.63	2.89	0.98	1.53	0.059	0.72
20	0.21	4.26	2.90	0.97	1.67	0.043	0.70
25	0.21	4.72	2.04	0.97	1.74	0.038	0.73
30	0.23	5.67	1.83	0.98	2.02	0.029	0.86

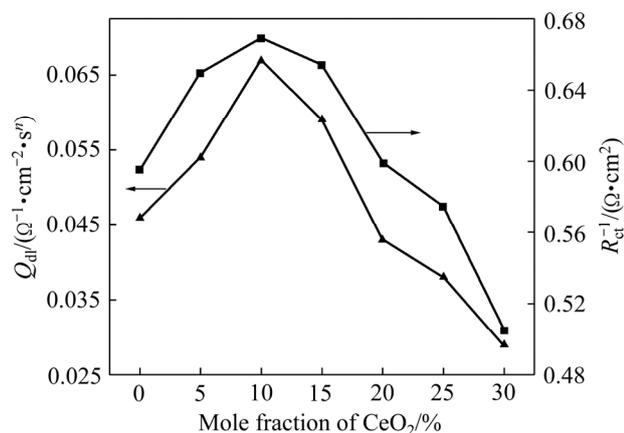


图 8 Ce 含量对 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 阳极的 1/R<sub>ct</sub> 和 Q<sub>dl</sub> 的影响

Fig. 8 Effect of Ce contents on 1/R<sub>ct</sub> and Q<sub>dl</sub> values of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> anodes

中 CeO<sub>2</sub> 含量的增加而先增加后减小, 这与图 3 中的循环伏安电荷量  $q^*$  数据的变化趋势一致。这表明在测量氧化物电极的电化学活性时这 3 个参数的高度可靠性。

### 3 结论

1) 对不同 Ce 含量的涂层进行 SEM 分析, 发现在添加 Ce 元素后, 涂层表面形貌变得相对平整均匀, 在 Ce 含量为 10% 时, 涂层表面具有最多的细小裂纹, 大大增加比表面积; 但当 Ce 含量超过 20% 后, 涂层变得致密, 裂纹快速减少, 活性点数目迅速降低。

2) 通过对涂层电极的电化学性能分析, 可知适量 Ce 的掺杂可以提高 Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> 电极的电催化活性, 降低析氧电位。当涂层中 Ce 含量为 10% 时, 涂层电阻和响应电阻达到最小, 电催化活性达到最大, 但随着 Ce 含量的进一步增加时, 涂层的催化活性又开始降低。

### REFERENCES

[1] 宁慧利, 辛永磊, 许立坤, 杜爱玲. 含石墨烯 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极性能改进研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(4): 946-951.  
NING Hui-li, XIN Yong-lei, XU Li-kun, DU Ai-ling. Improvement of the performance of titanium anodes containing graphene IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(4): 946-951.

[2] CHEN X, GUO H J, LUO S L, WANG Z X, LI Xin-hai. Effect of SnO<sub>2</sub> intermediate layer on performance of Ti/SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> electrode during electrolytic-manganese process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(6): 1417-1422.

[3] 闫镇威, 孟惠民, 金莹. Ti 基氮化处理对 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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. Effects of Ti-based nitriding on service performance of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3495-3503.

[4] YE Z G, HUANG G B, LIU G W, DONG Y H, QIAO G J. Influence of preparation process on electrocatalytic activity of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> anodes for oxygen evolution in 0-5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(S2): 440-446.

[5] ZHOU X L, YE Z G, HUA X Z, ZOU A H, DONG Y H. Electrocatalytic activity and stability of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> anode in 0.5 M NaCl solution[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(7): 1213-1219.

[6] 邵艳群, 伊昭宇, 姜长影, 朱君秋, 马晓磊, 唐电. Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极的电容特性[J]. 中国有色金属学报, 2014(10): 2553-2558.  
SHAO Yan-qun, YI Shao-yu, LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, MA Xiao-lei, TANG Dian. Capacitance characteristics of Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(10): 2553-2558.

[7] NETO A O, WATANABE A Y, BRANDALISE M, MARCELO M T, RITA M S R, MARCELO L, ESTEVAM V S, CHRISTINA A L G O F. Preparation and characterization of Pt-rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 476(1/2): 288-291.

[8] WU H, QIN R, LI L, WANG B. Characterization and electrocatalytic properties of titanium-based Ru<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7-x</sub>Ce<sub>x</sub> mixed oxide electrodes for oxygen evolution in alkaline solution[J]. Journal of Nanomaterials, 2011(2): 1-7.

[9] LI Q Z, ZUO Y, ZHAO J M. The preparation and corrosion resistance of Ce and Nd modified anodic films on aluminum[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2010, 57(5): 238-243.

[10] 姜长影, 朱君秋, 邵艳群, 马晓磊, 唐电. 退火温度 Ti/IrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极组织结构与电容性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(2): 205-212.  
LOU Chang-ying, ZHU Jun-qiu, SHAO Yan-qun, MA Xiao-lei, TANG Dian. Annealing temperature Ti/IrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> electrode structure and capacitance performance[J]. Chinese Journal of Rare Earths, 2014, 32(2): 205-212.

[11] AUDICHON T, MORISSET S, NAPPORN T W, KOKOH K B, COMMINGES C, MORAIS C. Effect of adding CeO<sub>2</sub> to RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed nanocatalysts: Activity towards the oxygen

- evolution reaction and stability in acidic media[J]. *Chemelectrochem*, 2015, 2(8): 1128–1137.
- [12] XU L, XIN Y, WANG J. A comparative study on IrO<sub>2</sub>-TaO coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(6): 1820–1825.
- [13] 范农杰, 竺培显, 韩朝辉, 周生刚. 稀土 La 对 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层钛阳极表面结构和性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(7): 217–221.  
FAN Long-jie, ZHU Pei-xian, HAN Chao-hui, ZHOU Sheng-gang. Effect of rare earth La on the surface structure and properties of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coating titanium anode[J]. *Journal of Materials Heat Treatment*, 2015, 36(7): 217–221.
- [14] ZHANG J J, HU J M, ZHANG J Q, CAO C N. IrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(9): 5218–5226.
- [15] JANG J H, OH S M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(4): 571–577.
- [16] SHIEH D T, HWANG B J. ChemInform abstract: Morphology and electrochemical activity of Ru-Ti-Sn ternary-oxide electrodes in 1 M NaCl solution[J]. *Cheminform*, 2010, 24(50): 256–262.
- [17] LASSALI T A F, BOODTS J F C, BULHOES L O S. Charging processes and electrocatalytic properties of IrO<sub>2</sub>/TiO/SnO<sub>2</sub> oxide films investigated by in situ AC impedance measurements[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(24): 4203–4216.
- [18] 徐 迈, 王凤武, 梁 铄, 魏亦军, 方文彦, 朱传高, 胡云虎. Pr-PVP 掺杂 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极制备及其在有机物降解中的应用[J]. *电化学*, 2017(3): 340–346.  
XU Mai, WANG Feng-wu, LIANG Xian, WEI Yi-jun, FANG Wen-yan, ZHU Chuan-gao, HU Yun-hu. Pr-PVP doped Ti/PbO<sub>2</sub> electrode preparation and its application in organic degradation[J]. *Electrochemical*, 2017(3): 340–346.

## Preparation and performance of Ti-based IrMn composite coating electrode doped rare-earth Ce

BAI Mao-jin<sup>1,2</sup>, ZHOU Jian<sup>1,2</sup>, WANG San-fan<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiao-yun<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> electrodes with different Ce contents were prepared by sol-gel method at 400 °C. The effects of the Ce content to Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> electrode on microstructure and electrochemical properties was analyzed by SEM, cyclic voltammetry, oxygen evolution polarization curve and AC impedance test. The results show that the surface of each coating is composed of cracked low-lying areas and dense high-long areas, when the content of Ce in the coating is 10%, the surface morphology and structure of the coated electrode can be significantly improved, and the specific surface area increases. In terms of electrochemical performance, moderate CeO<sub>2</sub> can increase the electro-catalytic performance of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> electrode compared to the Ce-free IrMn electrode, and the Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> electrode with the Ce content of 10% has the highest electrochemical activity.

**Key words:** Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>; sol-gel method; titanium anode; electrochemical activity

**Foundation item:** Project(201606) supported by Lanzhou Jiaotong University Excellent Platform Fund, China; Project (21466019) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(17JR5RA088) supported by Gansu Provincial Youth Science and Technology Fund Plan, China

**Received date:** 2018-03-27; **Accepted date:** 2018-07-25

**Corresponding author:** ZHOU Jian; Tel: +86-13609344897; E-mail: 2700355584@qq.com

(编辑 王 超)