



柠檬酸与乙二醇对无机盐溶液热解制备 铌锡氧化物涂层结构及性能的影响

蒋玉思, 肖方明, 杨 锐

(广东省稀有金属研究所, 广州 510650)

摘 要: 在铌锡氯化物溶液中加入柠檬酸和乙二醇等助剂, 采用刷涂-热分解法制备出钛基铌锡氧化物涂层。借助扫描电镜、电子探针、计时电流等技术研究柠檬酸与乙二醇对铌锡氧化物涂层表面形貌、结构、粗糙度和成分分布等表面性质的影响, 采用循环伏安、阳极极化、交流阻抗等方法分析柠檬酸与乙二醇对铌锡氧化物涂层在硫酸溶液中电催化性能和化学稳定性的影响。结果表明: 涂液中添加柠檬酸和乙二醇可细化电极表面涂层中的氧化物品粒, 明显减小涂层表面中的裂纹, 显著改善锡元素的分布; 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中, 柠檬酸乙二醇助剂改性涂层的循环伏安电荷增加 1.71 倍, Tafel 曲线斜率减小 37%, 析氧反应的电荷转移阻抗降低 66%, 开路电位提高 0.13 V。

关键词: 涂层电极; 铌锡氧化物; 柠檬酸; 乙二醇; 电催化活性; 化学稳定性

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1091-10

中图分类号: TQ15

文献标志码: A

以铂族金属氧化物为活性成分的混合金属氧化物是电化学工业中代表性的电极材料, 具有电催化活性高、化学稳定性高等优点, 已应用于氯碱工业、钢板镀锌、铜箔电积、铝箔化成和阴极保护等领域^[1-3], 因此一直受到学术界和工业界的广泛关注^[4-11]。在 IrO_2 基涂层体系中, IrO_2 - Ta_2O_5 和 IrO_2 - SnO_2 涂层具有较高的实用价值。其中, IrO_2 为活性成分, 起催化作用; Ta_2O_5 、 SnO_2 为惰性成分, 起粘结、分散和稳定作用^[12-13]。

因矿石原料或添加剂的带入, 通常湿法炼锌电解液、锌渣回收铜电解液、锌电镀液等电解液中均含有一定量的氟、氯和锰等有害杂质。NIJER 等^[14]研究发现, 铌钽氧化物电极在含锰硫酸溶液中电催化活性衰退较快。MASATSUGU 等^[15]采用涂层低温非晶化法提高抗锰性能, 但化学稳定性较差。本课题组^[16]在前期的研究中也发现, 铌钽氧化物电极的稳定性不足, 而铌锡氧化物电极却表现出良好的耐氟抗锰污染特性^[13]。遗憾的是, 铌锡氧化物涂层在无机氯化物热分解制备过程中, 锡氯化物挥发严重, 造成锡的沉积率较低, 仅为 30%^[17]; 氧化物涂层中锡的分布不均匀, 涂层的裂缝也较大较多, 降低了氧化物涂层电极的稳

定性。通常采用热氧化分解和物理气相沉积等技术路线, 来改善涂层形貌、提高涂层电极的稳定性。采用热分解法路线, 一般将锡氯化物转型为低挥发性的化合物进行制备。早期曾应用烷氧基锡为锡源, 制备锡铌锡氧化物涂层、钽铌锡氧化物涂层^[18], 但未有利用烷氧基锡制备铌锡氧化物涂层电极的报道。LASSALI 等^[19]以 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SnOC}_2\text{H}_5$ 为锡金属源制备铌锡氧化物涂层, 可提高涂层中氧化锡的沉积率, 增大涂层表面积, 但涂层的致密度不高。本课题组^[20]曾用含醋酸根的锡配合物热分解法制备铌锡氧化物涂层, 测试表明涂层的致密度得到显著改善。在气相沉积法方面, BATTAGLIN 等^[21]采用物理气相法制备铌锡氧化物薄膜, 其成分较为均匀。KASIAN 等^[22]采用共焦反应共溅射法制备铌锡氧化物薄膜, 光电光谱分析表明薄膜中铌锡元素的含量可控, 但铌金属的利用率不高。目前对铌锡元素低成本可控沉积、氧化物涂层结构优化、电催化与稳定性改善等方面的研究并不充分。鉴于有机酸与金属离子可形成配合物、二元醇与有机酸能发生酯化反应聚成网络结构, 本文利用柠檬酸和乙二醇改性铌锡氯化物溶液, 采用刷涂-热氧化分解法制备钛基铌锡氧化物涂层, 并借助扫描电镜、电子

基金项目: 广东省科技计划项目(2017A070702012, 2017A070701022); 国家科技支撑计划项目(2015BAB02B03); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设项目(2018GDASCX-0110)

收稿日期: 2019-03-13; **修订日期:** 2020-04-28

通信作者: 蒋玉思, 高级工程师; 电话: 13725171764; E-mail: jiangys2002@163.com

探针等技术研究柠檬酸乙二醇对涂层电极表面物性的影响,采用循环伏安、稳态极化等方法系统研究柠檬酸乙二醇对其硫酸溶液中涂层析氧电催化性能和化学稳定性的影响,为在硫酸电解体系中的推广应用提供参考。

1 实验

1.1 材料与试剂

电极基体为纯钛 TA2。三氯化铌、五水四氯化锡、柠檬酸、乙二醇、乙醇、正丁醇、盐酸、碳酸钠、硫酸、草酸等化学试剂均为分析纯。

1.2 涂层电极制备

无机氯化物溶液制备:选用工业纯钛板 TA2 为基体,用石英砂对其喷砂粗化,控制表面粗糙度为 2~5 μm ,接着用碳酸钠溶液除油及 3 h 下的 10%草酸(质量分数)蚀刻。基体切割成 1 cm $\times$ 1 cm。按铌锡金属摩尔比为 3:7,将三氯化铌、五水四氯化锡溶于酸化的乙醇-正丁醇混合溶剂,即得到涂液。用软毛刷将上述涂液涂刷在基体上。每次涂刷后在烘箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 5 min,然后在箱式热处理炉中 480 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 10 min,空冷,再涂刷下一层,反复共涂刷 10 次,最后在 480 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 h。

柠檬酸与乙二醇改性氯化物溶液制备:按摩尔比 1:5,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下将柠檬酸(CA)、乙二醇溶于无水乙醇中,搅拌均匀。按铌锡摩尔比 3:7,将三氯化铌、五水四氯化锡溶于无水乙醇中,搅拌均匀,然后把柠檬酸-乙二醇液加入其中,加入少量盐酸和去离子水,得胶体溶液。钛基体处理同氯化物热分解法。用软毛刷将上述胶体溶液涂刷在基体上。每次涂刷后先室温下干燥 15 min,在烘箱中 130 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 min,然后在箱式热处理炉中 480 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 10 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率冷却,再涂刷下一层,反复共涂刷 10 次,最后在 480 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 h。

1.3 仪器及其测试方法

电子天平,型号为 BS224S,德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产;电化学测试系统,PARSTAT 2273 型号,美国 Princeton Applied Research 公司生产;电化学工作站,CHI760E 型号,上海辰华仪器有限公司生产;扫描电镜(SEM),Merlin 型号,德国蔡司公司生产;电子探针(EPMA),型号为 EPMA-1600,日本岛津公司生产;X 射线衍射仪(XRD),型号为 X'pert

Pro,荷兰帕纳科公司生产;电热恒温干燥箱,型号为 101-2SB,绍兴市苏珀仪器有限公司生产;热处理炉,型号为 KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司生产。

电化学测试均采用三电极体系,以氧化物涂层电极为阳极,以大面积铂片为对阴极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 ,试验温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

计时电流测试:起始电位为开路电位,高电位为开路电位+10 mV,阶跃时间为 3 s。

循环伏安测试:扫描速度取 100 mV/s。

线性电位扫描:扫描速度为 1 mV/s。

电化学阻抗测试:测试电位为 1.30 V,激励信号为振幅 5 mV 的正弦波,扫描频率范围为 $1\times 10^5\sim 0.01$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面物性

2.1.1 涂层结构

图 1 所示为无机氯化物溶液和柠檬酸与乙二醇改性氯化物溶液制备的铌锡氧化物涂层 XRD 谱。由图 1 可知,涂层氧化物均为晶态结构。依据四方金红石相 SnO_2 的 26.61 $^{\circ}$ 、33.89 $^{\circ}$ 、51.78 $^{\circ}$ 分别对应(110)、(101)、(211)晶面^[23],金红石相 IrO_2 的 27.98 $^{\circ}$ 、34.66 $^{\circ}$ 、53.93 $^{\circ}$ 分别对应(110)、(101)、(211)晶面,并结合 XRD 谱可知,衍射峰位较纯相 IrO_2 、 SnO_2 发生了不同程度的偏移,两种涂液热分解制备的涂层中 IrO_2 与 SnO_2 均形成了固溶体。另外,对照氯化物溶液热解法涂层 XRD 谱(110)晶面可知,改性溶液制备的涂层(110)晶面衍射尖锐度较小,半峰宽较大,为无机盐溶液热解法的 1.5 倍。一般可根据谢乐公式计算氧化物晶粒的尺寸。谢乐公式如下:

$$D = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸; K 为常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角。

由式(1)可知,改性溶液制备的铌锡氧化物涂层晶粒较小,约为未改性溶液制备的 2/3。在无机氯化物溶液中加入柠檬酸后,铌、锡存在形态由简单离子转变为配合物形态。在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下,该配合物与乙二醇发生酯化反应形成聚合物网络,金属原子被限制在网络中,以致制备过程中氧化物晶界移动、金属氧化物的生长受到抑制,铌锡氧化物的晶粒尺寸较小。图谱中均出

现了 Ti 特征峰, 是 X 射线的穿透深度大于氧化物涂层的厚度所致。柠檬酸乙二醇改性无机盐溶液制备的涂层中 Ti 的衍射峰强度较热分解法低, 这是 Ti 基体表面铱锡氧化物涂层较厚的结果。

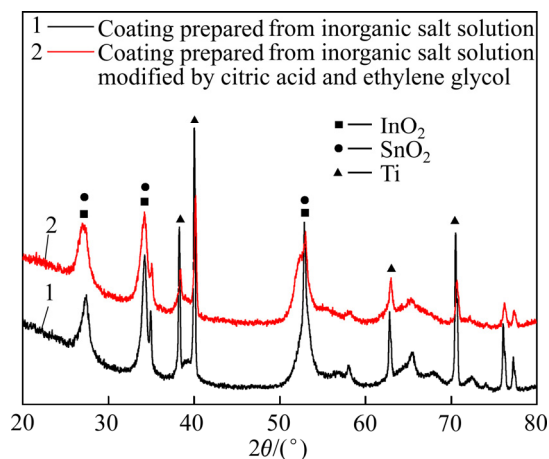


图1 铱锡氧化物涂层的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Ir-Sn oxide coatings

2.1.2 表面形貌

图2所示为分别采用柠檬酸与乙二醇改性无机盐溶液和无机盐溶液制备的铱锡氧化物涂层表面微观形貌。由图2可看出, 无机盐溶液制备的铱锡氧化物涂层表面呈“泥裂”状, 裂缝较宽, 最大宽度达 $0.3\ \mu\text{m}$, 裂缝相连且数量较多。与无机盐热解法相比, 柠檬酸乙二醇改性溶液制备的涂层表面明显不同, 表面的裂

纹较小较少, 裂纹最大宽度为 $0.2\ \mu\text{m}$, 致密度较高, 局部出现了一些凸起。从柠檬酸乙二醇改性溶液制膜过程来看, 成膜、烧结过程在不同温度下进行。因柠檬酸乙二醇的改性, 铱锡配合物膜层是在低温($130\ ^\circ\text{C}$)凝胶过程形成, 比无机盐溶液热解制备涂层降低了约 $350\ ^\circ\text{C}$, 而高温($480\ ^\circ\text{C}$)下的烧结过程, 使涂层收缩变得更为致密。以金属键结合的钛基线膨胀系数约为 $8.2 \times 10^{-6}/\text{K}(300\ \text{K})$, 而以离子键结合的金红石型锡氧化物线热膨胀系数约为 $4.0 \times 10^{-6}/\text{K}(300\ \text{K})$ 。一般平行于涂层方向的缩胀可引起涂层表面裂纹的产生。与无机盐溶液制膜相比, 改性溶液制膜降温较为缓慢, 涂层中的热应力逐渐释放, 涂层与基体间的线膨胀差异也变小, 最终表现为涂层微裂纹较小较少。一般而言, 氧化物品粒越小, 涂层裂缝越窄, 涂层耐腐蚀性越好, 所以柠檬酸乙二醇的改性使氧化物涂层结构致密, 可有效阻止表面新生态的氧向内部扩散、电解液向基体渗透, 从而延缓钛基体表面生成 n 型二氧化钛膜, 延长涂层电极的使用寿命。另外, 柠檬酸乙二醇改性法制备的氧化物涂层表面微观凸起, 可增加电极表面反应的总面积, 有利于涂层表面析氧电化学反应的进行。

为进一步考察柠檬酸乙二醇改性对铱锡氧化物涂层表面微观结构的影响, 采用计时电流法比较研究了涂层表面的粗糙度。已知纯汞的表面最光滑, 因此可以认为其表观面积等于真实表面积。涂层表面粗糙度系数 F 可由式(2)和式(3)求得:

$$C = dq / d\phi \quad (2)$$

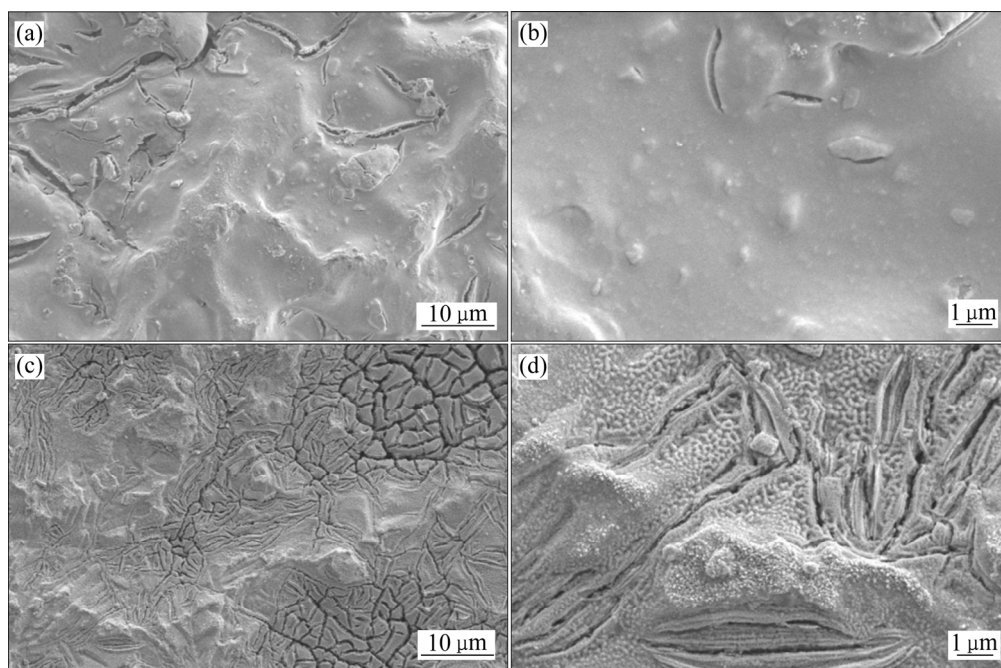


图2 铱锡氧化物涂层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Ir-Sn oxide coatings: (a), (b) Thermal decomposition of inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol; (c), (d) Thermal decomposition of inorganic salt solution

$$F = C / C_{\text{Hg}} \quad (3)$$

式中： q 为计时电流曲线积分得到的电量； ϕ 为电极电位； C 为双电层电容； C_{Hg} 为汞电极电容； F 为涂层表面粗糙度系数。

已知汞电极的双电层电容为 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，按式(2)、式(3)分别求得，无机盐溶液热解制备的涂层表面粗糙度系数为 1501，柠檬酸乙二醇改性溶液制备的涂层表面粗糙度系数为 3417。后者为前者的 2.28 倍，这说明柠檬酸与乙二醇改性可明显提高氧化物涂层表面的粗糙度。表面粗糙度的提高主要归因于，柠檬酸乙二醇改性使氧化物晶粒变小和表面存在部分微观突起。电化学反应为异相反应，电极涂层表面的粗糙度增加，即反应面积增大，电化学反应阻力减小，因而柠檬酸乙二醇改性涂液有益于涂层电催化活性的提高。

2.1.3 表层成分与成分分布

借助电子探针分析了铈锡氧化物涂层表面的元素含量，见表 1。由表 1 可知，无机盐溶液热解法涂层中铈锡摩尔比约为 59:41，摩尔比明显偏离涂液中的比例 30:70，锡相对含量平均相对偏差为 96.67%，这与文献[17]一致；柠檬酸与乙二醇改性溶液制备涂层中铈锡摩尔比约为 33:67，锡相对含量平均相对偏差为 10%，摩尔比基本上同溶液(30:70)保持一致。改性溶液制备涂层中氯元素的含量比热分解法低，这归因于柠檬酸根大部分取代了氯离子，而氯在烘干过程中以盐酸形式挥发出去。涂层氧化物晶格中氯元素杂质残留较少，有利于晶格的稳定。另外，涂层均含有碳元素，这是部分有机物的碳化所致；涂层中还含有钛元素，则是因为电子穿过涂层检测到钛基体的信息。

改性溶液制备涂层中锡含量较高，这因为涂液中锡是以柠檬酸根配位形式存在。在成膜过程中，柠檬酸根与乙二醇缩聚成网状结构，锡离子以柠檬酸配合物的方式固定在网络中。锡与多个柠檬酸根中的氧形

成共价键。从分子间力观点出发，柠檬酸根固定在网络中，明显提高了锡的热稳定性，显著降低了在烘干过程、热分解过程中锡的挥发损失。无机盐溶液热解法中锡以四氯化锡的形式加入。四氯化锡为共价化合物，沸点为 114°C ，在 110°C 下烘干过程、 480°C 下的热分解过程中均有较大挥发损失，最终造成涂层中锡元素含量较低，铈锡元素摩尔比偏离涂液中铈锡摩尔比。

由于在混合金属氧化物中，氧化铈为活性成分，起催化作用；氧化锡为惰性成分，起粘结、分散和稳定作用，所以柠檬酸乙二醇改性热解法可改善涂层中锡的沉积率，提高混合氧化物的稳定性，这将有效延长氧化物涂层电极的服役寿命。

涂层表面铈组分活性点的分布可影响电流的分布，而锡组分的分布关乎铈氧化物的稳定性，为此借助电子探针进行了涂层表层元素的面扫描，其中铈、锡元素的面分布见图 3。由图 3 可知，无机盐溶液热解法制备的涂层中铈元素分布较为均匀，而锡元素的分布极不均匀，在钛基体凸起处富集；而柠檬酸与乙二醇改性法制备的涂层表面铈元素、锡元素分布均较为均匀。无机盐溶液热解法涂层平坦区锡元素含量偏低，是因为烘干过程中锡氯化物的挥发较大，具体原因前已述及。依据结晶理论，平坦区不易成核起晶，所以在热分解过程中氧化锡的沉积率较棱角凸起处低。柠檬酸乙二醇改性法制备的涂层，其成分较为均匀，是因为在成膜过程中，铈、锡原子被固定在同一聚合网络中，铈、锡金属离子的挥发差异性减弱，在热分解过程中挥发损失小，从而保持了涂液中的铈锡摩尔比，实现了元素的可控沉积，减小了高温分解过程中的偏析。相比于无机盐溶液，柠檬酸乙二醇改性热解法制备涂层，可简单易行地实现锡元素的可控沉积、各组分均匀分布，这将提高氧化物涂层的化学稳定性，有助于延长涂层电极的使用寿命。

表 1 铈锡氧化物涂层电极表层的元素摩尔分数

Table 1 Mole fraction of atoms in Ir-Sn oxide coatings

Coatings No.	Mole fraction/%					
	Ir	Sn	Ti	O	Cl	C
Coating No.1 prepared from inorganic salt solution	16.26	11.41	9.05	58.60	1.86	2.83
Coating No.2 prepared from inorganic salt solution	15.58	10.99	10.17	59.02	1.59	2.64
Coating No.3 prepared from inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol	9.62	19.90	1.30	66.62	0.41	2.46
Coating No.4 prepared from inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol	10.22	19.63	1.20	66.52	0	2.43

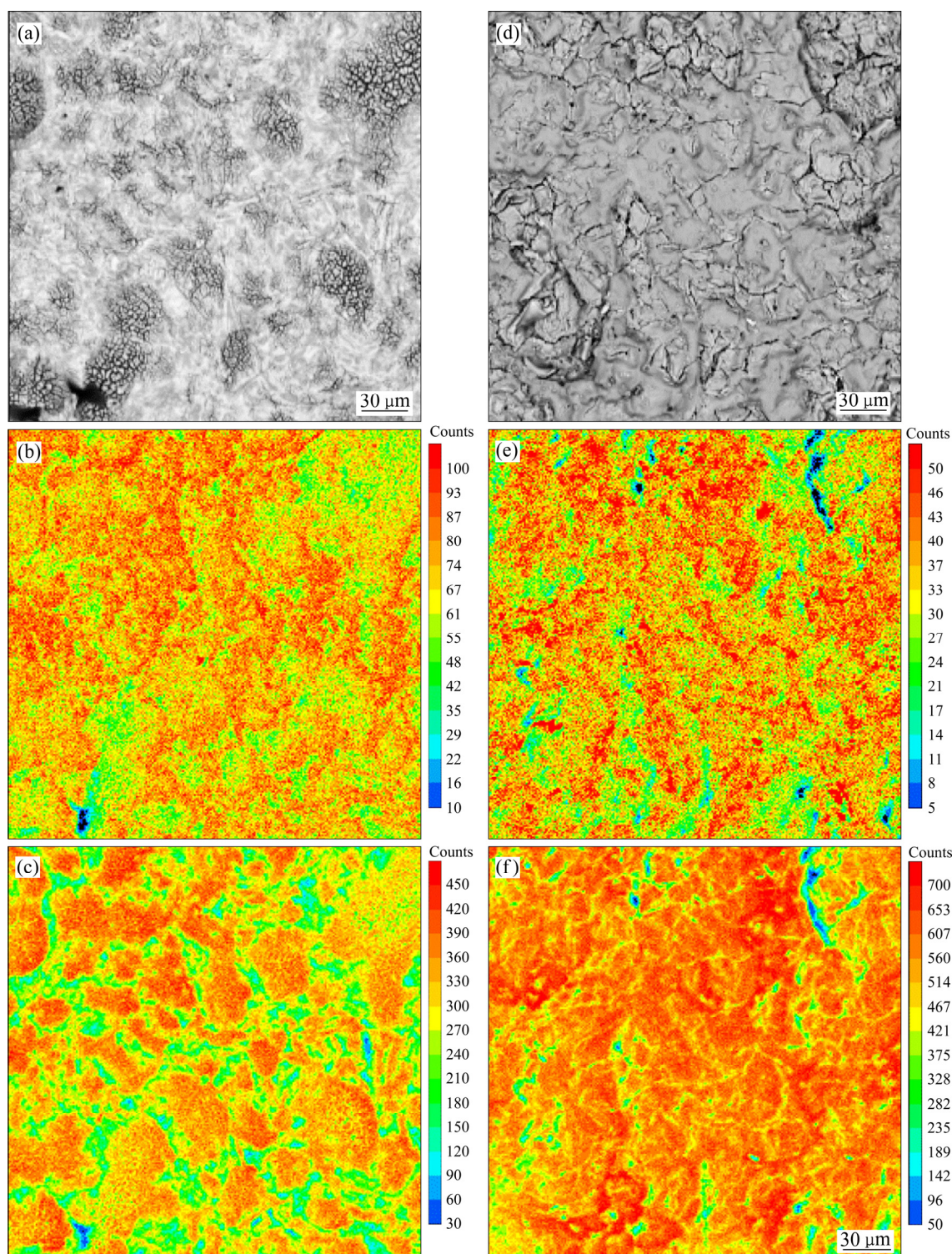


图 3 无机盐溶液制备和柠檬酸乙二醇改性溶液制备铱锡氧化物涂层表面元素的面分布

Fig. 3 Surface distribution of elements on Ir-Sn oxide coatings prepared from inorganic salt solution((a), (b), (c)) and inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol((d), (e), (f)): (a), (d) Backscattered electron image; (b), (e) Ir element; (c), (f) Sn element

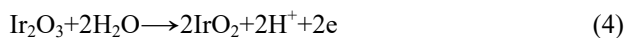
2.2 对涂层电催化性能的影响

2.2.1 循环伏安特性

电极循环伏安曲线的形状可反映电极涂层反应可逆性的高低, 伏安面积则代表电极参与化学反应的伏

安电荷的多少。图 4 所示为不同溶液制备的铱锡氧化物涂层电极在 0.5 mol/L 硫酸中的循环伏安曲线。由图 4 可看出, 两条曲线的整体形状是相似的, 均具有良好的对称性, 柠檬酸与乙二醇改性并未改变涂层的伏

安特性;在 0.8 V 附近均出现一个氧化还原峰,这对应于铈组分价态的变化,即铈从 3 价转变为 4 价,具体反应式如下:



在 1.2 V 后涂层电极析氧,电流增加,尤其是柠檬酸乙二醇改性溶液制备的涂层电极已形成一个不完整的峰。通常认为,相同过电位下电流越大,涂层电催化活性越强。图 4 所示循环伏安曲线表明,溶液改性可提高氧化物涂层的析氧电催化性能。一般而言,活性成分氧化铈含量、表面结构等因素会影响电极伏安电荷的多少。分别对图 4 中伏安曲线进行积分,得到柠檬酸乙二醇改性法涂层的伏安电量为 0.114 C/cm²,而无机盐溶液制备涂层的伏安电量仅为 0.067 C/cm²。前者是后者的 1.71 倍,这表明柠檬酸与乙二醇改性溶液可显著增加氧化物涂层的伏安电荷电量。

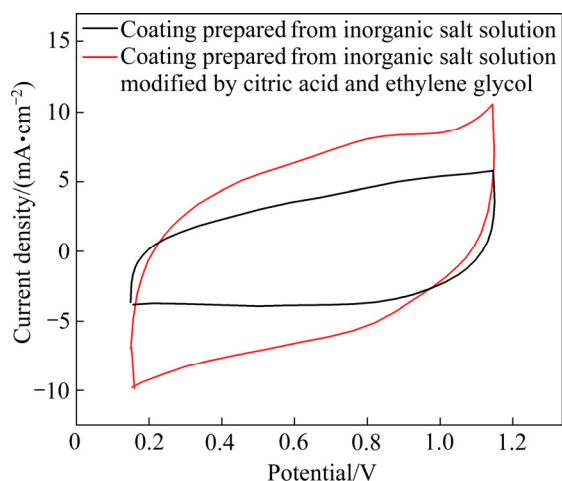


图 4 铈锡氧化物涂层电极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of Ir-Sn oxide coated electrodes

由表 1 可知,柠檬酸与乙二醇改性法制备的涂层表面铈平均相对含量约为 9.92%,低于无机盐溶液制备的 15.92%。由图 1 可估算出,改性法制备的涂层晶粒平均尺寸是无机盐溶液制备的 2/3。综合以上分析,改性法制备的涂层表面的铈活性点虽少,但氧化物晶粒较小,涂层粗糙度较高,活性点与溶液接触的真实面积更大,表现为铈锡氧化物涂层的伏安电荷较多。

2.2.2 阳极极化曲线

在 0.5 mol/L 硫酸溶液中,测得铈锡氧化物涂层电极电流与电极电位值,并绘制半对数稳态极化曲线,结果见图 5。由图 5 可知,无机盐热解法和柠檬酸乙

二醇改性溶液热解制备的涂层电极极化曲线基本相似,可分为 3 个阶段。在第 3 阶段,电流在 5.8~105 mA/cm² 间,相同电流下柠檬酸乙二醇改性溶液法电极的析氧电位高于无机盐溶液热解法电极;而在 105~300 mA/cm²,相同电流下改性溶液法涂层电极的析氧电位低于无机盐溶液热解法涂层电极,且随着电流的增加,前者的析氧电位将显著低于后者,即电催化活性优势越发明显。

电流在 4~300 mA/cm² 间,两种铈锡氧化物涂层电极处于塔菲尔区,符合塔菲尔方程 $\Delta\phi = a + b \lg J$ 。

$$a = -\frac{2.303RT}{\beta^{nF}} \lg J^0 \quad (5)$$

$$b = \frac{2.303RT}{\beta^{nF}} \quad (6)$$

式中: a 为 Tafel 截距; b 为斜率; J^0 为交换电流密度; R 为摩尔气体常数; β 为传递系数; n 为电极反应中的电子常数。

极化曲线经最小二乘法线性回归后,得到不同铈锡氧化物涂层电极的 Tafel 截距 a 和斜率 b 和相关系数 r ,进而求得交换电流密度 J^0 。无机盐溶液和柠檬酸乙二醇改性溶液法,制备的铈锡氧化物涂层电极析氧动力学参数如表 2 所列。从电催化催化剂的角度分析, a 值、 b 值越小, J^0 值越大,对电化学反应越有利。由表 2 可看出,柠檬酸乙二醇改性溶液制备的涂层电极 Tafel 斜率 b 值比无机盐溶液热解法小 37%,说明柠檬酸乙二醇改性可提高铈锡氧化物涂层的析氧电催化性能。一般 b 值主要与涂层成分、表面状态、电解液成分和温度等因素有关。据此可判断,柠檬酸

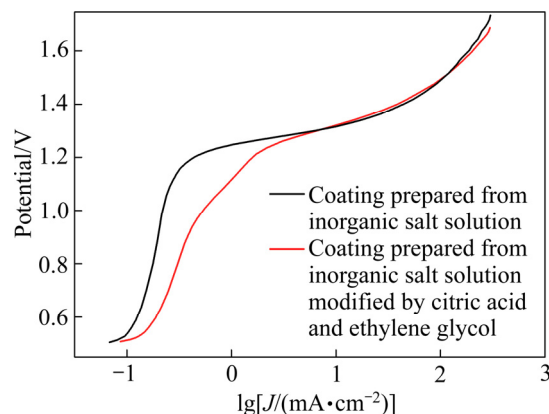


图 5 铈锡氧化物涂层电极半对数极化曲线

Fig. 5 Semi-logarithmic polarization curves of Ir-Sn oxide coated electrodes

表 2 铱锡氧化物涂层电极的析氧动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of oxygen evolution of Ir-Sn oxide coated electrodes

Coatings type	a/V	$b/(V \cdot \text{dec})$	$J^0/(A \cdot \text{cm}^{-2})$	r	β	$J/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Coating prepared from inorganic salt solution	0.39154	0.3133	56.25	0.9791	0.096	21.6–300
Coating prepared from inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol	0.57801	0.2179	2.22	0.9792	0.138	3.68–300

乙二醇改性提高涂层的析氧电催化性能, 主要归因于改性剂可细化铱锡氧化物的晶粒尺寸, 增加涂层表面粗糙度, 降低电极析氧反应的活化能。可以预期, 在高电流密度下从硫酸盐溶液中电积金属, 使用改性无机盐溶液制备的氧化物涂层电极将更节约电能。

2.2.3 交流阻抗谱

为进一步从动力学角度研究柠檬酸与乙二醇改性涂液对铱锡氧化物涂层电极催化性能的影响, 选择在 30 ℃ 下 0.5 mol/L 硫酸中以恒定电位进行电化学阻抗测试。图 6 所示为无机盐溶液、柠檬酸与乙二醇改性溶液热解制备的铱锡氧化物涂层电极 Nyquist 图。由图 6 可知, 两种氧化物涂层电极阻抗复面图的基本形状相同, 均有 2 个时间常数, 对应 2 个容抗弧。显而易见, 改性溶液制备的涂层具有较小的容抗弧, 这说明表面的析氧反应需要克服的能垒小, 电极反应速率快。

一般认为氧化物电极的阻抗可使用等效电路 $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 进行拟合^[24], 其中 Q 为常相位角元件, 用于描述由于电极表面的不均匀性或粗糙而产生的弥散效应。由于指数 n 通常接近 1, 因此可将 Q 视为伪电容。 R_s 为溶液电阻, (Q_1R_1) 对应电极的物理阻抗, 即多层结构中包含电极内表与基体间的物理阻抗, Q_1 和 R_1 分别代表涂层本身的常相位元件和涂层电阻; (Q_2R_2) 对应电极/溶液界面的电化学反应阻抗, Q_2 和 R_2 分别代表电极/溶液界面的电荷转移电阻和双电层电容。对铱锡氧化物电极的交流阻抗谱通过 Zsimpwin 软件进行拟合, 得到等效电路的参数值列于表 3。由表 3 可知, 采用上述等效电路所得的吻合度参数(Chi squared)均接近 1×10^{-3} , 说明所选等效电路可反映铱锡氧化物涂层电极在硫酸溶液中的析氧行为。

电荷转移电阻 R_2 反映了铱锡氧化物涂层电极在硫酸溶液中析氧反应的难易程度。 R_2 值越大, 表明析氧反应越难, 电催化活性越差。由表 3 可知, 柠檬酸乙二醇改性溶液热解制备的涂层 R_2 值仅为无机盐溶液热解涂层的 1/3, 这说明柠檬酸与乙二醇的改性可提

高涂层表面电极反应速率, 改善铱锡氧化物涂层的析氧电催化性能。上述的涂层物性研究已表明, 柠檬酸乙二醇改性溶液制备的涂层中铱锡氧化物晶粒较未改性溶液小 1/3, 与电解液接触的面积更大, 在界面电荷承载氢($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)出入能力等方面性能更为优异, 从而表现出较好的析氧电催化性能。铱锡氧化物涂层电极电化学阻抗的研究结果与上述阳极极化一致。

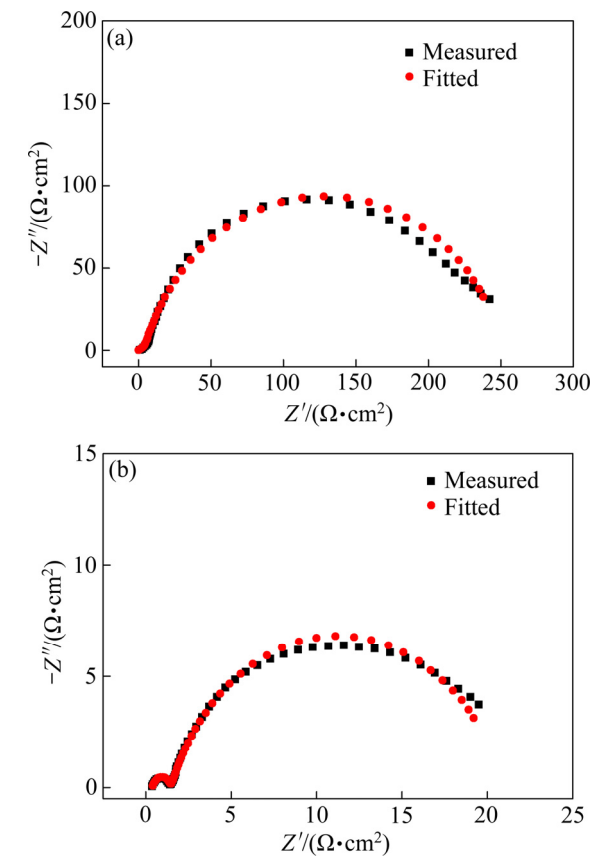


图 6 无机盐溶液制备和柠檬酸乙二醇改性溶液制备铱锡氧化物涂层电极的阻抗复面图

Fig. 6 Impedance complexplane of Ir-Sn oxide coated electrodes: (a) Coatings prepared from inorganic salt solution; (b) Coatings prepared from inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol

表3 铱锡氧化物涂层电极的等效电路元件电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters for equivalent circuit elements of Ir-Sn oxide coated electrodes

Coatings type	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_1/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_2/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_2	Chi squared
Coating prepared from inorganic salt solution	0.337	2.491×10^2	2.286×10^{-3}	0.821	3.555	7.597×10^{-4}	0.712	1.1×10^{-3}
Coating prepared from inorganic salt solution modified by citric acid and ethylene glycol	0.388	19.62	3.569×10^{-2}	0.773	1.066	3.29×10^{-5}	0.954	1.0×10^{-3}

2.3 对涂层化学稳定性的影响

涂层电极开路电位的测量是为了分析柠檬酸乙二醇改性对硫酸溶液中涂层稳定性的影响。图7所示为无机盐溶液、柠檬酸乙二醇改性溶液热解法制备的涂层电极开路电位曲线。由图7可知,随着时间的延长,无机盐溶液制备的涂层电极开路电位逐渐降低,在400 s内由0.441 V降至0.438 V,而柠檬酸乙二醇改性涂液制备的涂层电极在400 s内保持在0.566 V。在初始阶段,无机盐溶液热解的涂层开路电位下降是涂层中疏松的部分发生溶解所致。

改性溶液热解制备的涂层开路电位基本恒定且高于前者0.128 V。一般认为,开路电位越正,材料热力学稳定性越高,腐蚀的倾向越小。基于此判断,柠檬酸乙二醇改性可提高铱锡氧化物涂层的耐腐蚀性和化学稳定性。这归因于涂液经柠檬酸乙二醇改性后,热解制备的氧化物涂层结构较为致密,涂层中铱锡成分分布的均匀性较高。与上述的铱锡氧化物涂层表面物性研究结果一致。

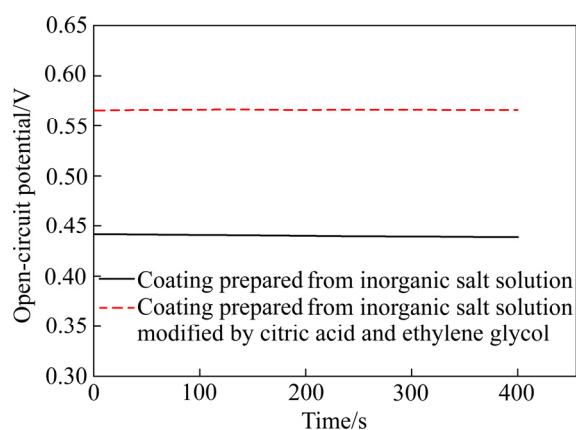


图7 铱锡氧化物涂层电极的开路电位曲线

Fig. 7 Open circuit potential curves of Ir-Sn oxide coated electrodes

3 结论

1) 柠檬酸乙二醇改性无机盐溶液热解制备铱锡

氧化物涂层电极,可减小涂层表面裂纹,显著提高铱锡氧化物的沉积率、涂层的致密度和改善铱锡元素分布的均匀性。

2) 与无机盐溶液相比,改性涂液热解制备的涂层电极在0.5 mol/L硫酸溶液中的循环伏安电荷增加1.71倍,Tafel曲线斜率减小37%,析氧反应的电荷转移阻抗降低66%,开路电位提高0.13 V,具有较高的析氧催化性能和化学稳定性。

3) 与无机盐溶液相比,改性涂液热解制备的铱锡氧化物涂层电极,在高过电位下硫酸溶液体系中具有应用前景。

REFERENCES

- [1] 符寒光,姚书典,吴建中. 钛阳极及其在钢板(带)电镀锌中的应用[J]. 上海金属, 1996, 18(2): 9-12.
FU Han-guang, YAO Shu-dian, WU Jian-zhong. Development on the application of titanium anode for steel strip electroplating[J]. Shanghai Metals, 1996, 18(2): 9-12.
- [2] MENARD S. Insoluble anodes: The next generation latest products for electroplating improve performance, extend life and applications for SIA anodes[J]. Metal Finishing, 2006, 104(6): 28-31.
- [3] JACKO PIJPER Q E. 长寿命铱混合金属氧化物不溶性钛阳极在连续钢板电镀过程中的应用[J]. 上海金属, 2007, 29(5): 59-65.
JACKO PIJPER Q E. Long lifetime iridium mixed metal oxide coated insoluble titanium anodes for continuous steel strip plating lines[J]. Shanghai Metals, 2007, 29(5): 59-65.
- [4] VERCESI G P, SALAMIN J Y, COMNINELIS C H. Morphological and microstructural study of the Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode: Effect of the preparation temperature[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(5/6): 991-998.
- [5] OLIVEIR-SOUSA A, SILVA M A S, MACHADO S A S, AVACA L A, LIMA-NETO P. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties

- of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ coated electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4467–4473.
- [6] 胡吉明, 张鉴清, 曹楚男. Ti 基 IrO₂+Ta₂O₅ 阳极的电化学特性[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(4): 365–370.
- HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Electrochemical characteristics of Ti based IrO₂+Ta₂O₅ anodes[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(4): 365–370.
- [7] 叶张军, 甘永平, 张文魁, 黄 辉, 陶新永. 含 TiN 中间层 IrO₂+Ta₂O₅ 涂层钛阳极的电催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8): 1473–1478.
- YE Zhang-jun, GAN Yong-ping, ZHANG Wen-kui, HUANG Hui, TAO Xin-yong. Electrocatalytic properties of IrO₂-Ta₂O₅/Ti coating anodes with TiN interlayer[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(8): 1473–1478.
- [8] MSINDO Z S, SIBANDA V, POTGIETER J H. Electrochemical and physical characterization of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%)IrO₂(30%)Ta₂O₅ dimensionally stable anodes for use in copper electrowining[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010(40): 691–698.
- [9] YAN Zhen-wei, MENG Hui-min. Electrochemical investigation of the IrO₂-Ta₂O₅ coated anode with different heat treatment processes of the titanium substrates[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(10): 16–19.
- [10] FERRO S, ROSESTOLATO D, MARTINEZ-HUITLE C A, BATTISI A D. On the oxygen evolution reaction at IrO₂-SnO₂ mixed-oxide electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 257–261.
- [11] FERRO S, ROSESTOLATO D, MARTINEZ-HUITLE C A. Charge-storage process in IrO₂-SnO₂ mixed-oxide electrodes. Role of coating composition, solution pH and temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 148: 85–92.
- [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] 雷一锋, 蒋玉思. 钛基二氧化铱涂层电极的节能分析[J]. *中国冶金*, 2016, 26(6): 61–64.
- LEI Yi-feng, JIANG Yu-si. Analysis on electric energy saving of IrO₂ coated titanium electrodes[J]. *China Metallurgy*, 2016, 26(6): 61–64.
- [14] NIJER S, THONSTAD J, HAARBERG G M. Cyclic and Linear voltammetry on Ti/IrO₂-Ta₂O₅-MnO_x electrodes in sulfuric acid containing Mn²⁺ ions[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 3503–3508.
- [15] MASATSUGU M, NAOYUKI O. Accelerated oxygen evolution and suppressed MnOOH deposition on amorphous IrO₂-Ta₂O₅ coatings[J]. *Chemistry Letters*, 2009, 38(8): 821–822.
- [16] 蒋玉思, 肖方明, 王继民, 张建华. 含氟电解液中钛基铱钽氧化物电极的稳定性[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 135–139.
- JIANG Yu-si, XIAO Fang-ming, WANG Ji-min, ZHANG Jian-hua. Stability of titanium-based IrO₂-Ta₂O₅ electrode in electrolyte containing fluorine[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 135–139.
- [17] COMNINELLIS C, VERCESI G P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21: 136–142.
- [18] 陈康宁. 金属阳极[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989: 172.
- CHEN Kang-ning. Metal anodes[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989: 172.
- [19] LASSALI T F, BOODTS J F C, BUCHOES L O S. Effect of Sn-precursor on the morphology and composition of Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ oxide films prepared by sol-gel process[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2000, 273(1/3): 129–134.
- [20] 蒋玉思, 肖方明. 配合物制备的铱锡氧化物涂层结构与稳定性[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 347–352.
- JIANG Yu-si, XIAO Fang-ming. Microstructure and stability of IrO₂-SnO₂ coatings prepared by complex[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(12): 347–352.
- [21] BATTAGLIN G, ROSESTOLATO D, FERRO S, BATTISTIA D. Characterization of IrO₂-SnO₂ films prepared by physical vapor deposition at ambient temperature[J]. *Electrocatalysis*, 2013, 4: 358–366.
- [22] KASIAN O, GEIGER S, SCHALENBACH M, MINGERSA M, SAVAN A, LUDWIG A, CHEREVKO S, MAYRHOFERKARL J J. Using Instability of a non-stoichiometric mixed oxide oxygen evolution catalyst as a tool to improve its electrocatalytic performance[J]. *Electrocatalysis*, 2018, 9: 139–145.
- [23] DONG Q, SHI Y, WANG K. Insight into perovskite solar cells based on SnO₂, compact electron-selective layer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(19): 10212–10217.
- [24] 初立英, 许立坤, 吴连波, 王廷勇, 王均涛, 陈光章. 草酸

侵蚀对氧化物阳极形貌及电催化性能的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(7): 763–768.
CHU Li-ying, XU Li-kun, WU Lian-bo, WANG Ting-yong,

WANG Jun-tao, CHEN Guang-zhang. Effect of oxalic acid etching on morphology and electrocatalytic activity of oxide anodes[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2005, 41(7): 763–768.

Effect of citric acid and ethylene glycol on structure and properties of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ coatings prepared by thermal decomposition of inorganic salt solution

JIANG Yu-si, XIAO Fang-ming, YANG Rui

(Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The Ir-Sn oxide coatings on titanium were prepared using brush painting-thermal decomposition of inorganic salt solution containing iridium chloride and stannic chloride modified by citric acid and ethylene glycol. The effects of citric acid and ethylene glycol on the surface morphology, structure, roughness and elements distribution of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ coatings were studied with scanning electron microscope, X-ray diffractometer, chronoamperometer and electron microprobe, respectively. The influences of citric acid and ethylene glycol on the electrocatalytic activity and chemical stability of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ coatings were also investigated by cyclic voltammetry, anodic polarization and AC impedance. The results show that, citric acid and ethylene glycol may reduce the size of oxides grains in coating, cracks on the coating, and improve the Sn element distribution. The cyclic voltammetric charge of the modified coating in 0.5 mol/L sulfuric acid solution increases by 1.71 times; the slope of Tafel curve decreases by 37%; the charge transfer impedance of oxygen evolution reaction decreases by 66%. In addition, the open circuit potential increases by 0.13 V.

Key words: coated electrode; Ir-Sn oxide; citric acid; ethylene glycol; electrocatalytic activity; chemical stability

Foundation item: Projects(2017A070702012, 2017A070701022) supported by the Guangdong Science and Technology Project, China; Project(2015BAB02B03) supported by the National Science and Technology Supporting Plan, China; Project(2018GDASCX-0110) supported by the Guangdong Academy of Sciences Implements Innovation-driven Development Capacity-building Project, China

Received date: 2019-03-13; **Accepted date:** 2020-04-28

Corresponding author: JIANG Yu-si; Tel: +86-13725171764; E-mail: jiangys2002@163.com

(编辑 王 超)