

Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极的电化学特性 *

胡吉明¹ 张鉴清^{1,2} 曹楚南^{1,2}

(1. 浙江大学 2. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室)

摘 要 测量了 Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物涂层的电化学阻抗谱 (EIS), 研究了 Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物涂层阳极在 H_2SO_4 溶液中的电化学表面结构以及电化学反应行为。这种涂层阳极具有多层电化学结构, 低频段的阻抗行为对应电极外表面 / 溶液界面的阻抗特性, 高频段对应内表面 / 溶液界面的电化学特性和电极的物理阻抗。在析氧电位下, 由于析出氧气的冲击, 电极表面的总反应面积增大, 而且析出的氧气对电极表面的改性受表面涂层的组织形态影响很大。由于晶粒的最细化, 这种改性作用在 IrO_2 含量为 70% 时最为明显。制备温度的升高使氧化物电极的多孔结构变得不明显、致密度上升以及活性表面积下降。

关键词 电化学阻抗谱 氧化物阳极 IrO_2 Ta_2O_5

分类号 O646

文章编号 1005-3093(2002)04-0365-06

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Ti BASED $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ANODES

HU Jiming^{1**} ZHANG Jianqing^{1,2} CAO Chunan^{1,2}

(1. Laboratory of Electrochemistry, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,

The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by the Special Funds of the Chinese State Basic Research Projects (No. 19990650) and the China Postdoctoral Science Foundation. Manuscript received May 21, 2001; in revised form Dec 17, 2001.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0571)87951513, 87952318,

E-mail: hujiming@yeah.net

ABSTRACT Electrochemical surface structure and electrochemical performs of Ti based $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes in H_2SO_4 solution have been investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Double-layer electrochemical structure of Ti based $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes was deduced, with the low-frequency region corresponding to the impedance behaviors of the interface between outer surface and electrolyte, and the high-frequency to those of inner surface. A general equivalent circuit $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ was suitable over a wide potential region. It was showed that after oxygen evolution the total reaction area on electrode surface intended to increase compared with that at double-layer potential for oxygen evolution. The modification of surface by evolving oxygen was greatly affected by the surface morphologies. The surface modification, resulting from the finest grains existed on surface, appeared to be most significant for the electrodes corresponding to a IrO_2 content of 70% (mole fraction). With the increasing of preparation temperature, the double-layer structure became less obvious, compactness increases and active surface area decreases.

KEY WORDS electrochemical impedance spectroscopy (EIS), oxide anodes, IrO_2 , Ta_2O_5

* 国家重点研究发展规划 G19990650 与中国博士后科学基金资助项目。

2001年5月21日收到初稿; 2001年12月17日收到修改稿。

本文联系人: 胡吉明, 杭州市 310027, 浙江大学化学系电化学研究室

Ti 基贵金属氧化物涂层阳极具有良好的电催化活性和高的电化学稳定性, 在氯碱工业和电镀工业中有广泛的应用, 并已开始应用于污水处理^[1~3] 以及有机物合成^[4,5] 等领域. 在众多氧化物中, $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 二元氧化物组合在水溶液中兼具最高析氧电催化活性和最高的电化学稳定性, 是氧发生用的最佳电催化材料^[6,7]. 在近 10 年中围绕该混合氧化物阳极的性能和应用等方面做了许多有益的工作^[8,9]. 本文作者在前期工作中研究了该种阳极的结构^[10]、析氧电催化活性^[11] 和失效特性^[12,13]. 电化学阻抗谱 (EIS) 技术在 Ti 基氧化物电极方面的应用大多针对 $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$ ^[14,15] 及 $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ ^[16,17] 等体系, 本文采用 EIS 技术分析氧化物涂层电极的电化学表面结构及其表面活性.

1 实验方法

采用传统的热分解法制备氧化物涂层^[18]. 将纯钛 (TA1) 板碱洗脱脂去油、酸蚀后水洗吹干备用. 取一定量的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x\text{mmol}$) + TaCl_5 ($y\text{mmol}$) 溶于体积比为 1:1 的无水乙醇和异丙醇的混合溶液中, 金属离子的总浓度为 0.2 mol. 将配制好的溶液均匀地涂在 Ti 板上, 将其在温度为 100 °C 的烘箱中烘干后, 置于箱式电炉中在预定的温度下烧结 10 min, 取出空冷, 重复涂刷、干燥、烧烤等步骤 10 遍, 最后一次的退火时间为 1 h, 从而制备出具有不同 IrO_2 含量和不同烧结温度的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 氧化物涂层阳极.

用 PAR273 型恒电位仪和 PAR5301 型锁相放大器测试阳极材料的电化学交流阻抗谱, 所用测试溶液为 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 采用经典三电极体系, 以 Pt 为对电极, 饱和甘汞电极为参比, 测试温度为 $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 采用的测量电位为 0.7 V 和 1.35 V (*vs* SCE). 在实验中频率扫描范围为 100 kHz~5 mHz. 采用非线性最小二乘法 (NLLS) 拟合由微机同步采集的实验数据.

2 结果与讨论

2.1 IrO_2 含量的影响

图 1 表明, 在阻抗复平面上出现两条斜率不同的直线段, 在低中频段出现一变形的半圆,

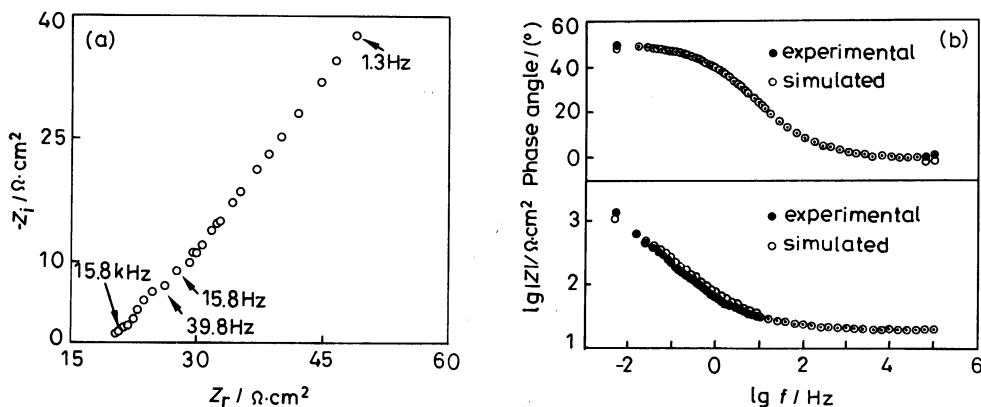


图 1 $\text{Ti}/\text{IrO}_2(26\%)\text{-Ta}_2\text{O}_5(74\%)$ 电极在 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的阻抗复平面 (a) 及 Bode 图 (b) $E=0.7 \text{ V vs SCE}$, 等效电路为 $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$

Fig.1 Complex plane (a) and Bode plots (b) for $\text{Ti}/\text{IrO}_2(26\%)\text{-Ta}_2\text{O}_5(74\%)$ electrode in $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution at $E=0.7 \text{ V vs SCE}$. $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ equivalent circuit is used in the simulation

是氧化物涂层的多孔结构引起^[16,19]. 双线性段对应该体系的两个时间常数, 即对应两个常相位角组元. 对该种体系交流阻抗数据的最佳拟合等效电路表示为 $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$, 其中 R_s 为溶液电阻, Q_1 、 Q_2 分别为两个常相位角元件. 氧化物涂层电极的电化学行为表明电极具有电化学多孔结构^[20].

表 1 中 n_1 、 n_2 分别为常相位角元件 (CPE) Q_1 、 Q_2 的 CPE 指数. 从表 1 可见, 各电极的反应电阻 (R_2) 均表现出较大的数值, 可能是由于氧化物对的转化反应 $2\text{IrO}_2+2\text{H}^++2\text{e}\leftrightarrow\text{Ir}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ 在 0.7 V(SCE) 处接近平衡所致 (该反应标准平衡电位约为 0.93 V(SHE)).

表 1 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极在 H₂SO₄ 溶液中于 0.7 V(SCE) 时电化学阻抗谱各参数的拟合值
Table 1 Impedance parameters of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrodes in H₂SO₄ solution obtained fitting to $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ circuit. $E_{\text{appl.}}=0.7$ V(SCE)

IrO ₂ /%	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_1/\Omega\text{cm}^2$	$Q_1/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_1	$R_2/\Omega\text{cm}^2$	$Q_2/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_2	$L/\mu\text{H}$
10	0.9	2,500	1.4×10^{-5}	0.58	1.6×10^5	3.2×10^{-4}	0.46	2.9
26	1.1	247	1.6×10^{-2}	0.44	2.0×10^5	1.0×10^{-2}	0.71	-
40	0.9	65.1	5.3×10^{-3}	0.79	6.5×10^3	3.2×10^{-3}	0.77	1.3
60	0.9	63.7	9.6×10^{-3}	0.41	1.6×10^4	9.7×10^{-3}	0.77	-
70	0.9	70.6	1.4×10^{-3}	1.0	2.0×10^4	1.0×10^{-3}	0.67	1.0
80	1.2	64.3	3.0×10^{-3}	0.80	2.0×10^4	2.0×10^{-3}	0.77	1.2
100	1.0	16.6	1.6×10^{-2}	0.88	2.0×10^4	2.3×10^{-2}	0.95	1.2

Q_2 值反映电极外表面的双电层电容 C_{dl} , 但在这里表现为伪电容. 在表 1 中, Q_2 值随 IrO₂ 含量的变化而发生振荡. 由于活性电极 / 溶液界面的双电层电容体现电极表面的反应活性点数目^[16,21,22], 可见电极活性表面积随成份的变化关系. 图 2 给出了 $C_{dl}\sim\text{IrO}_2\%$ 的关系曲线, 考虑活性组元 IrO₂ 含量的不同, 图中 C_{dl} 值用 IrO₂ 百分含量进行归一. 由图 2 可以看出, IrO₂ 的含量为 10%、40%、70% 时, C_{dl} 取极小值, 在 26% 和 60% IrO₂ 处取极大值. IrO₂ 含量为 26%、60% 的涂层表面析出的晶粒尺寸较大, 晶界较宽^[10], 易被电解质渗入, 可能是其表现出高表观活性点数目的原因. IrO₂ 含量为 70% 的涂层表面析出的晶粒最为细小^[10], 涂层致密度最高^[20], 在温和浸泡环境下 (如“析氧双电层区”内), 电解液不易渗入细小晶界间, 导致表观活性点数目较低. 但是在析氧电位下, C_{dl} 与 IrO₂ 含量的关系却发生了变化.

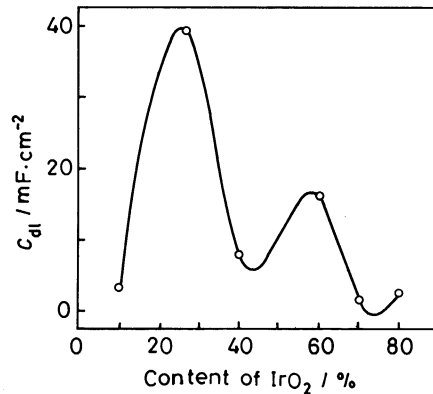


图 2 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极在 H₂SO₄ 溶液中双电层电容与电极成分的关系 ($E=0.7$ V(SCE))

Fig.2 Composition dependence of the nominal double-layer capacitance C_{dl} for Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrodes in H₂SO₄ solution ($E=0.7$ V(SCE))

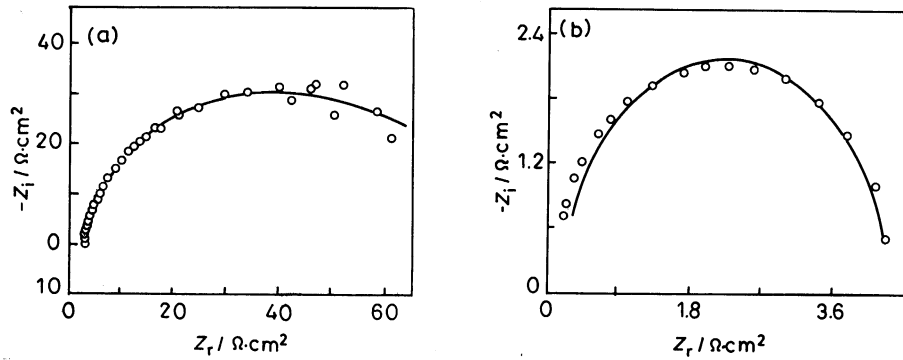


图 3 测量电位为 1.35 V(SCE) 时 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极在 H₂SO₄ 溶液中的典型 Nyquist 图 (a)IrO₂ 的含量为 70%, (b)IrO₂ 的含量为 100%, 等效电路分别为 $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ 和 $R_s(R_{ct}Q_{dl})L$

Fig.3 Typical Nyquist plots for Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrodes in H₂SO₄ solution at 1.35 V vs SCE. (a) content of IrO₂ 70%, (b) content of IrO₂ 100% Scatter-experimental data, real line-fitting result from $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ (a) and $R_s(R_{ct}Q_{dl})L$ (b) circuit, respectively

在图 3 中, 混合氧化物电极在低频段表现为容抗弧, 对应表面析氧电荷转移过程; 在高频段出现另一半径的圆环, 是由电极的多孔性引起^[16,17]. 而纯 IrO₂ 电极在整个频率范围仅出现一个半圆. 拟合分析的结果表明, 二元氧化物电极的等效电路为 $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$, 而 IrO₂ 含量为 100% 电极对应的等效电路为 $R_s(R_{ct}Q_{dl})L$.

与表 1 相比, 在析氧电位下 R_1 值发生明显的下降, 一种可能是电极受析氧冲击后内层表面 / 溶液界面向涂层深度方向移动, 导致本体氧化物涂层区“减薄”, 涂层电阻下降 (表 2). 可以看出, 内表面 / 溶液界面的内移对大晶粒涂层 (IrO₂ 的含量为 60%、80%、100%) 或仅有裂纹形貌的涂层 (含 10%、26%IrO₂) 最为明显^[10]. IrO₂ 含量达 100% 时涂层的阻抗仅含一个时间常数, 此时电极的双层结构消失, 而且从 $n=1$ 看出, Q_2 元件已完全为纯电容. 对 Ti 基纯 IrO₂ 电极在析氢反应中也得到了类似的阻抗行为^[23].

表 2 析氧电位下 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极在 H₂SO₄ 溶液中阻抗谱的拟合结果

Table 2 Impedance parameters of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrodes in H₂SO₄ solution obtained fitting to $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ circuit. $E_{app1}=1.35$ V (SCE)

IrO ₂ /%	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_1/\Omega\text{cm}^2$	$Q_1/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_1	$R_2/\Omega\text{cm}^2$	$Q_2/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_2	$L/\mu\text{H}$
10	0.9	1,830	5.0×10^{-5}	0.50	1.7×10^4	3.0×10^{-4}	0.44	9.03
26	1.2	13.8	3.8×10^{-2}	0.38	188	6.8×10^{-3}	0.72	-
40	1.5	39.3	5.4×10^{-3}	0.80	297	4.3×10^{-3}	0.82	1.3
60	1.9	21.0	9.7×10^{-3}	1.00	267	1.2×10^{-2}	0.79	0.9
70	3.4	9.3	6.9×10^{-3}	0.92	39	1.56×10^{-2}	0.97	0.8
80	2.7	10.0	5.0×10^{-3}	0.70	21	3.5×10^{-3}	0.83	1.0
100	2.5	-	-	-	4	2.7×10^{-2}	1.0	1.3

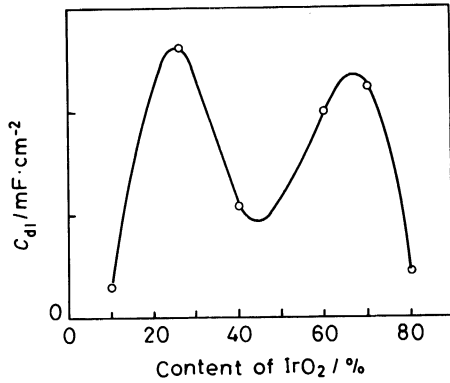


图 4 $E=1.35$ V(SCE) 下 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极的双电层电容与电极成分的关系

Fig.4 Dependence of nominal double-layer capacitance, C_{dl} , on the composition of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrodes at 1.35 V(SCE)

从表 2 中还看到, 电极析氧后 Q_1 、 Q_2 在总体趋势上数值增大, 可见 O₂ 的冲击使电极表面发生改性, 导致反应活性点增多. 由于表面晶粒的最细化, IrO₂ 含量为 70% 时这种改性作用最大 (与 0.7 V 下相比, Q_1 增大为 5 倍, 而 Q_2 增大为 15 倍). IrO₂ 含量为 10%、26% 的电极在析氧条件下 Q_2 值的下降与此成份范围内电极的析氧机制是相吻合的 [24]. 与图 2 相比, 图 4 曲线的形状发生了很大的变化, 这意味着在“析氧双电层”电位窗口内测得的双电层电容值并不能反映实际析 O₂ 电位区内电极表面的反应活性点数目, 在实际析氧电位下 IrO₂ 含量为 70% 的电极表面具有高的活性点数目.

n 的数值与电极结构的均匀性有关 [25]. 析氧后, 电化学反应界面向电极纵深方向发展,

表 3 不同制备温度 Ti/(70%)IrO₂-(30%)Ta₂O₅ 电极在 H₂SO₄ 溶液中电化学阻抗谱参数拟合结果
Table 3 Impedance parameters of Ti/(70%)IrO₂-(30%)Ta₂O₅ electrodes prepared at various temperatures in H₂SO₄ solution obtained fitting to $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)L$ circuit

E(SCE) /V	T/ °C	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_1/\Omega\text{cm}^2$	$Q_1/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_1	$R_2/\Omega\text{cm}^2$	$Q_2/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^n$	n_2	L/ μH
0.75	350	0.9	8.1	1.6×10^{-3}	0.52	5.0×10^3	1.5×10^{-2}	0.50	-
	400	1.1	22.1	1.3×10^{-2}	0.63	1.4×10^4	5.0×10^{-3}	0.77	1.2
	450	0.9	70.6	1.4×10^{-3}	1.0	2.0×10^4	1.0×10^{-3}	0.67	1.0
	500	1.3	16.7	7.9×10^{-3}	1.0	3.1×10^4	9.1×10^{-4}	0.97	1.1
	550	1.4	2.0	3.5×10^{-2}	0.71	3.5×10^4	8.6×10^{-4}	0.84	0.7
1.35	350	1.3	12.3	4.9×10^{-1}	0.24	3.1	4.0×10^{-1}	0.83	-
	400	3.0	9.6	2.2×10^{-2}	0.66	19.5	1.7×10^{-2}	0.93	1.1
	450	3.4	9.3	6.9×10^{-3}	0.92	39	1.6×10^{-2}	0.97	0.8
	500	2.1	12.6	2.0×10^{-2}	1.00	73.8	1.3×10^{-2}	1.0	1.1
	550	2.0	1.0	2.5×10^{-2}	0.86	261.4	1.2×10^{-2}	0.86	0.8

外表面均匀性提高而内表面均匀性下降, 导致 n_2 值增大, n_1 值下降 (表 1, 2).

2.2 制备温度的影响

表 3 表明, 随制备温度的上升, 析氧“双电层区”及析氧区内 Q_2 值均下降. 析氧电位下, R_2 值随温度上升而增大, 低温涂层的低反应电阻应理解为由涂层中不完全热解产物自身的溶解造成的. 在 350 °C 制备所得阳极涂层在析氧电解过程中遭受剧烈的溶解损失 [12]. 在更高的温度下 R_2 值的增大与电极表面的反应活性点的降低相关, 这表现为 Q_2 值的下降. 随着温度的升

高, 电极表面裂纹减少、致密度提高, 导致活性表面积下降^[10]. 另外, 随制备温度上升 n_1 值增大, 说明制备温度的上升导致涂层电极的多孔性下降^[16,17,26].

3 结 论

Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物涂层阳极具有多层电化学结构, 低频段的阻抗行为对应电极外表面 / 溶液界面的电化学行为, 而高频段对应内表面 / 溶液界面的电化学特性和电极的物理阻抗. 在不同的电位区间均有相同的等效电路 $R_s (R_1 Q_1)(R_2 Q_2)L$. 在析氧“双电层区”内发生活性氧化物自身的活性转化. 在析氧电位下, 电极表面的总反应面积增大, 析出的氧气对电极表面的改性作用受表面涂层的组织形态影响很大. 由于晶粒的最细化, 这种改性作用在 IrO_2 含量为 70% 时最明显.

参 考 文 献

- 1 A.M.Polcaro, S.Palmas, F.Renoldi, M.Mascia, *Electrochim.Acta*, **46**, 389(2000)
- 2 Ch.Comninellis, C.Pulgarin, *J.Appl.Electrochem.*, **23**, 108(1993)
- 3 A.M.Polcaro, S.Palmas, F.Renoldi, M.Mascia, *J.Appl.Electrochem.*, **29**, 147(1999)
- 4 C.H.Yang, T.C.Wen, *J.Electrochem.Soc.*, **141**, 2624(1994)
- 5 C.H.Yang, T.C.Wen, *J.Appl.Electrochem.*, **24**, 166(1994)
- 6 C.Comninellis, G.P.Vercesi, *J.Appl.Electrochem.*, **21**, 335(1991)
- 7 J.Krysa, L.Kule, R.Mraz, I.Rousar, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 999(1996)
- 8 M.Morimitsu, R.Otogawa, M.Matsunaga, *Electrochim.Acta*, **46**, 401(2000)
- 9 S.Nijjer, J.Thonstad, G.M.Haarberg, *Electrochim.Acta*, **46**, 3503(2001)
- 10 J.M.Hu, J.X.Wu, H.M.Meng, Y.R.Zhu, D.B.Sun, D.J.Yang, *Acta Metallurgica Sinica.*, **13**, 849(2000)
- 11 HU Jiming(胡吉明), MENG Huimin(孟惠民), ZHANG Jianqing(张鉴清), WU Jixun(吴继勋), YANG Dejun(杨德钧), CAO Chunan(曹楚南), *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, **37**(6), 628(2001)
- 12 J.M.Hu, J.X.Wu, H.M.Meng, D.B.Song, Y.R.Zhu, D.J.Yang, *Trans. Nonferrous Met.Soc.China*, **10**, 511(2000)
- 13 J.M.Hu, H.M.Meng, J.Q.Zhang, J.X.Wu, D.J.Yang, C.N.Cao, *J.Mater.Sci.Lett.*, **20**, 1353(2001)
- 14 I.R.Burrows, D.A.Denton, J.A.Harrison, *Electrochim.Acta*, **23**, 493(1978)
- 15 C.E.Vallet, B.V.Tilak, R.A.Zuhr, C.P.Chen, *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 1289(1997)
- 16 L.A.Da Silva, V.A.Alves, M.A.P.Da Silva, S.Tasatti, J.F.C.Boodts, *Electrochim.Acta*, **42**, 271(1997)
- 17 T.A.F.Lassali, J.F.C.Boodts, L.O.S.Bulhoes, *Electrochim.Acta*, **44**, 4203(1999)
- 18 C.Angelinetta, S.Trasatti, L.J.D.Atanasoska, Z.S.Minevski, R.T.Atanasoski, *Mater.Chem.Phys.*, **22**, 231(1989)
- 19 L.A.Da Silva, V.A.Alves, M.A.P.Da Silva, S.Tasatti, J.F.C.Boodts, *Electrochim. Acta*, **41**, 1279(1996)
- 20 HU Jiming(胡吉明), ZHU Yanrong(朱艳冗), MENG Huimin(孟惠民), SONG Dongbai(孙冬柏), WU Jixun(吴继勋), YANG Dejun(杨德钧), *Rare Metals(稀有金属)*, **24**, 345(2000)
- 21 J.Krysa, L.Kule, R.Mraz, I.Rousar, *J.Appl.Electrochem.*, **26**, 999(1996)
- 22 R.S.Yeo, J.Orehotsky, W.Visscher, S.Srinivasan, *J.Electrochem.Soc.*, **128**, 1900(1981)
- 23 L.L.Chen, D.Guay, *J.Electrochem.Soc.*, **143**, 3576(1996)
- 24 HU Jiming(胡吉明), *Studies on the Mechanisms of Oxygen Evolution and Degradation for Ti Based $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ Anodes (Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极析氧电催化与失效机制研究)*, Ph. D. thesis, University of Science and Technology Beijing (2000)
- 25 D.T.Shieh, B.J.Hwang, *Electrochim.Acta*, **38**, 2239(1993)
- 26 G.Lodi, A.De Battisti, G.Bordin, C.De Asmundis, A.Benedetti, *J.Electroanal.Chem.*, **277**, 139(1990)