

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

烧结工艺对 Ti/IrO₂ 电极在酸性溶液中电催化活性的影响

胡吉明^{1*} 侯艳远¹ 王晓梅¹ 张鉴清^{1,2} 曹楚南^{1,2}⁽¹⁾ 浙江大学化学系, 杭州 310027; ⁽²⁾ 中国科学院金属研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 采用循环伏安(CV)与极化曲线测试了几种不同烧结工艺制备所得 Ti/IrO₂ 电极在酸性 Na₂SO₄ 溶液中的电催化活性。对传统单一高温(500 °C)烧结与改进的分段烧结及程序升温工艺进行了比较;扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、电化学阻抗谱(EIS)测试表明,传统工艺所得电极裂纹形貌不明显,晶粒尺寸及电极的物理电阻均较大,电化学活性较低;改进工艺则可明显降低 Ti 基体的氧化,提高电极的导电性,其中程序升温还可使电极表面的裂纹增多,但若该工艺的起始温度较高,电极的表现活性下降。

关键词: Ti/IrO₂ 电极, 热分解, 烧结工艺, 电催化活性

中图分类号: O646

Effect of Calcination Procedure on the Electrocatalytic Activities of Ti/IrO₂ Electrodes in Acidic Aqueous Solution

HU, Ji-Ming^{1*} HOU, Yan-Yuan¹ WANG, Xiao-Mei¹ ZHANG, Jian-Qing^{1,2} CAO Chu-Nan^{1,2}⁽¹⁾ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China; ⁽²⁾ State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract The influence of the calcination procedure on electrocatalytic properties for oxygen evolution at Ti/IrO₂ electrodes was investigated by using cyclic voltammetry (CV) and anodic polarization tests. Thermal decomposition at single temperature of 500 °C for each layer (conventional method) was adopted as the standard procedure. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show the standard procedure leads to compact oxide coatings, with large grain distributing on coatings and high resistance of obtained electrodes. Both applying the lower temperatures in first three under-layers (step-method) and the programming heating in each layer can, to some extent, overcome the disadvantages of the conventional procedure, and thereby improve the electrochemical activities of electrodes. By using the modified procedures, the electrode resistance is found to decrease due to the inhibition of substrate oxidation. When using the controlled programming calcination (heating rate), the coating becomes more porous and rugged.

Keywords: Ti/IrO₂ electrode, Thermal decomposition, Calcination procedure, Electrocatalytic activities

贵金属氧化物(如 RuO₂、IrO₂ 等)兼具高的电催化活性与化学稳定性,是电解工业理想的阳极材料。此类氧化物真正被工业化应用得益于 Beer 发明的热分解制备工艺^[1],通过该工艺在 Ti 基板上将贵金属氯盐分解氧化得到尺寸稳定的氧化物阳极(DSA)。

近几十年人们对 DSA 进行了大量的研究,首先找到了氯碱工业中的最佳阳极为 RuO₂^[2],析氧反应的最佳电催化剂为 IrO₂^[3];在此基础上系统研究了制备工艺,如制备温度^[4]、涂制溶液体系^[5]及多组元复合等对 DSA 性能的影响;在析氧与析氯机制上也取得了

Received: January 24, 2006; Revised: April 23, 2006. *Correspondent, E-mail: Kejmhu@zju.edu.cn; Tel: 0571-87952318; Fax: 0571-87951895.
国家自然科学基金(20473072)资助

深入认识. 以析氧过程为例^[6], 一般认为氧化物表面经历的形成与吸附、高价态氧化物的形成及高价氧化物分解放出氧气等三个基元步骤; 在电极失效研究上, 曾提出活性氧化物自身的溶解、机械脱落及Ti基体的阳极氧化等均可能导致DSA失活^[7-8].

一般认为, 提高制备温度可促进贵金属氯盐的分解氧化, 并提高活性氧化物的结晶程度, 但同时加剧Ti基体的氧化^[9], 因此选择合适的制备温度对 DSA 的性能有很大影响, 目前常用的制备温度范围为 450~550 °C^[9]; 此外, 加热制度也会对 DSA 的形貌、结构与电化学性能产生影响, 例如 Santana 等^[10]发现与固定烧结温度工艺相比, 采用程序升温工艺制备得到的 Ti/IrO₂-Nb₂O₅ 电极结构更致密, 但电催化活性较小.

我们曾对该种 DSA 体系做过大量的研究^[6,8], 但先前的工作仅考察了单一温度制度下电极的活性与耐用性、电化学析氧与电极失效机制等. 本文以 Ti 基 IrO₂ 为研究体系, 重点考察制备过程中的加热制度对电极组织形貌及电化学性能的影响.

1 实验方法

1.1 电极制备

将 H₂IrCl₆(J&K Chemical Ltd.) 溶于体积比为 1:1 的乙醇/异丙醇混合溶剂中, 得到浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的涂覆溶液. 将所得溶液涂刷于经喷砂、碱洗除油及草酸酸蚀处理过的 Ti 基板上, 在 80~90 °C 下烘干处理 5 min, 后转入马弗炉中进行热分解氧化. 重复上述过程共完成 10 次涂覆, 最后在 500 °C 下保温加热 1h 后取出空冷, 得到电极试样. 通过改变热分解氧化制度得到 5 种不同的 Ti/IrO₂ 试样 (样品 A~E), 样品的制备条件列于表 1 中. 各试样表面 IrO₂ 的附着量均约为 10.0 g·m⁻².

表 1 不同热分解氧化制度所得电极的样品

Table 1 Sample codes according to the heating procedure adopted

Sample	Heating procedure for thermo-decomposition
A	calcinated at 500 °C for each layer (conventional process)
B	calcinated at 200 °C for the first 3 layers, and at 500 °C for the rest 7 layers
C	calcinated at 300 °C for the first 3 layers, and at 500 °C for the rest 7 layers
D	programming heating from 200 to 500 °C for each layer. Heating rate: 5 °C·min ⁻¹
E	programming heating from 300 to 500 °C for each layer. Heating rate: 5 °C·min ⁻¹

1.2 结构与形貌分析

用 X 射线衍射 (XRD) 分析涂层电极的物相结构, 同时测试 IrO₂ 的晶粒大小与多晶涂层的内应力大小, 测试在 Rigaku D/max 2550 PC 型多晶衍射仪上进行. 氧化物涂层的表面形貌在扫描电子显微镜 (SEM) 下观察得到, 测试在美国 FEI 公司生产的 SIRION 场发射扫描电子显微镜上完成, 加速电压为 5kV, 放大倍数为 20000 倍.

1.3 电化学测试

所有电化学测试均在 VMP2 型多通道恒电位仪 (Princeton Applied Research 公司产品) 上完成. 采用经典三电极体系, 以 Pt 片为对电极、饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 测试溶液为 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液 (pH=2.0), 测试温度控制在 30 °C. 循环伏安 (CV) 测试中电位扫描范围为 0.1~1.0 V (相对于 SCE, 下同), 扫描速度为 100 mV·s⁻¹. 阳极极化曲线测试在 1.0~1.5 V 间进行, 电位扫描速度为 30 mV·min⁻¹. 电化学阻抗谱 (EIS) 测试在 0.7 V 下完成, 扫描频率范围为 10~200 MHz, 同时施加 10 mV 的正弦电位扰动.

2 结果与分析

2.1 电化学测试

图 1 给出了不同电极试样在 Na₂SO₄ 水溶液中于析氧电位前的 CV 曲线. 从图中看出, 各电极在 0.4~0.6 V 及 0.7~0.9 V 的两个电位范围内分别出现较宽的氧化峰, 分别对应电极表面 Ir(II+)/Ir(III+) 及 Ir(III+)/Ir(IV+) 电对间发生的如下质子交换过程^[12]:

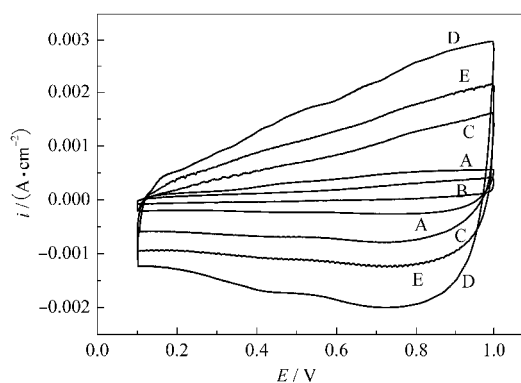
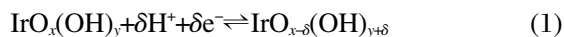


图 1 不同 Ti/IrO₂ 电极在 Na₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线 (vs SCE)

Fig.1 The CV curves for Ti/IrO₂ electrodes prepared with different heating procedures in acidic Na₂SO₄ solutions.

$\nu=100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; A~E samples as Table 1



其中, δ 表示得失电子数. 伏安曲线上的电流大小则可反映上述电对转化的难易程度. 从图 1 可见, 制备温度制度对 Ti/IrO₂ 电极的电流响应有明显的影 响, 与其它三种电极相比, 电极(A)与(B)的电流响应明显较低. 常用析氧电位前 CV 曲线的积分电荷 (q^*) 来定量表征活性氧化物电极表面的活性点数目^[12]. 图 2 给出了不同工艺制备所得电极的 q^* 值, 结果显示各电极的数值差别明显: $q_B^* (0.00117 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}) < q_A^* (0.00515 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}) < q_C^* (0.01153 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}) < q_E^* (0.02114 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}) < q_D^* (0.02805 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2})$.

析氧电位后的极化曲线也显示类似的结果: 电极 A、B 的析氧电流最小, C、D 最大, 而 E 电极居中. 与积分电荷结果略有不同, 电极 E 的表观析氧电流值低于 C 电极, 可能与该电极的物理电阻较大有关, 这将在下面进行分析.

事实上, 影响 DSA 电化学活性的因素较多, 如电极表面的活性点数目(几何因素)、电催化剂自身的催化活性(内在材料因素)及电极体系的物理电阻等, 其中后者导致在电极内部产生欧姆降, 降低电极的表观电催化活性.

本文还通过 EIS 考察了不同加热制度对所得 Ti/IrO₂ 电极物理电阻的影响. 图 3 以试样 C 为例给出了 Ti/IrO₂ 电极在酸性溶液中的阻抗复平面, 该种典型的阻抗平面由高频感抗、中频容抗(频率 > 2.15 kHz) (分别见中高频放大图)及另一半径不同的低频容抗(全谱所示)组成. 一般认为, 低频容抗对应氧化物电极外表面与电解质溶液间进行的质子交换反应(反应(1))^[13]; 中频容抗则对应氧化物电极内表面上进行的质子交换反应, 表明所得 DSA 具有明显的多层结

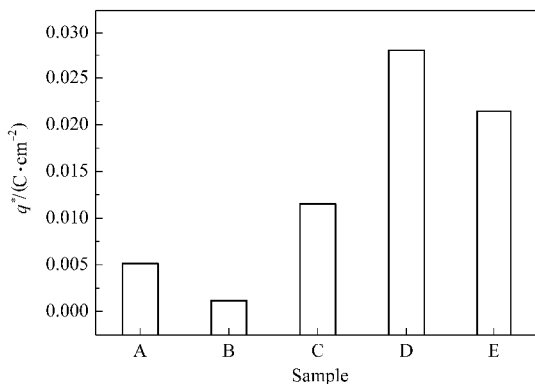


图 2 不同电极在 Na₂SO₄ 溶液中的积分电荷

Fig.2 Dependence of the voltammetric charge, q^* , on different Ti/IrO₂ electrodes in acidic Na₂SO₄ solutions

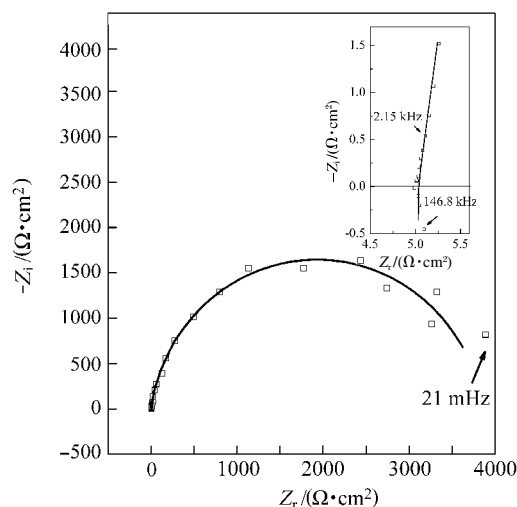


图 3 Ti/IrO₂ 电极在 Na₂SO₄ 溶液中的典型电化学阻抗谱
Fig.3 Typical Nyquist plane for Ti/IrO₂ electrodes in acidic Na₂SO₄ solutions

Data are recorded on sample C. Inserted shows the enlarged plot at high frequencies. Scatters-experimental data, solid lines-fitting results.

构^[13]; 而高频感抗则认为由测试回路引起^[14]. 对这类阻抗特征一般采用 $R_p(R_1C_1)(R_2C_2)L$ 等效电路进行拟合, 其中 R_p 为电极/溶液体系的物理电阻, 包括参比电极与工作电极间的溶液电阻与电极自身的物理电阻; (R_1C_1)与(R_2C_2)分别对应氧化物电极的内、外层表面的电化学响应; L 为测试回路的电感. 由于本实验中参比电极与工作电极间的距离保持一定, 故 R_p 值的大小可近似表征电极的物理电阻. 拟合结果表明, 电极 A 的物理电阻最大 ($17.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 电极 E 次之 ($10.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$); 而前三层采用低温烧结可明显降低整体电极的电阻(电极 B: $5.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, C: $5.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$); 电极 D 居中($6.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). 比较两种程序升温工艺(电极

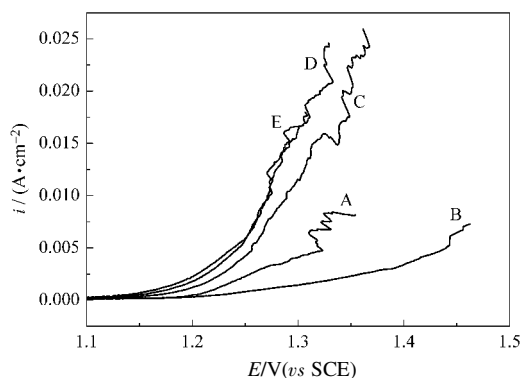


图 4 经欧姆降校正后的电极极化曲线

Fig.4 Ohmic-corrected anodic polarization curves for Ti/IrO₂ electrodes prepared with different heating procedures in acidic Na₂SO₄ solutions

D、E)的 R_p 数据可知, 程序升温的起始温度越高, Ti基体的氧化越明显. 然而遗憾的是, 由于同为金红石结构的IrO₂与TiO₂在制备温度范围内易形成固溶体^[15], 在试样A~E的XRD图谱中并未发现 TiO₂ 单纯相存在.

以 EIS 测试得到的 R_p 值对所测阳极极化曲线进行校正以消除电极物理电阻(导致欧姆降的增大)的影响, 所得的校正极化曲线示于图4中. 结果显示, 在一定的真实阳极电位下电极D、E的析氧电流大小相当, C次之, A、B最低. 可见 R_p 未校正时电极E的表观析氧活性较低, 主要是由于该电极的物理电阻较大造成的.

2.2 电极的表面形貌

图5给出了A、B、E三个典型工艺电极的SEM照片, 从图中看出, A、B电极表面涂层较为平坦、致密, 而且电极A表面析出的晶粒较大; 然而采用程序升温工艺得到的电极表面出现大量的裂纹, 在裂纹中有许多细小的晶粒析出, 这种裂纹形貌对增大

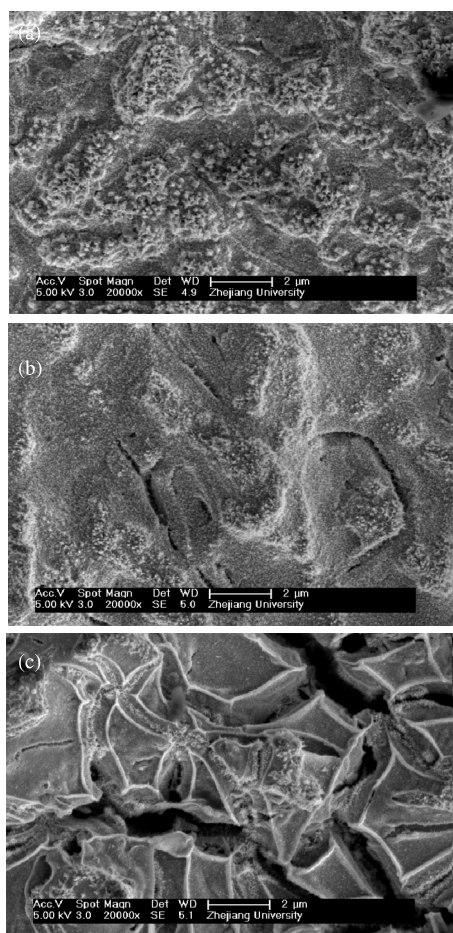


图5 Ti/IrO₂ 电极的表面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of samples A (a), B (b) and E (c)

电极的活性表面积是有利的, 这与前面的 q^* 值结果相吻合. 通过 XRD 数据计算了电极 A~E 表面氧化物的晶粒尺寸分别为 18.30、6.70、5.54、6.49、4.15 nm, 可以看出, 工艺 A 表面氧化物晶粒的长大现象最为明显, 这与 SEM 观察结果是相符的.

3 讨论

比较各电极的 q^* 及 R_p 等参数值的数据, 可以认为, 综合了电阻较大、活性点数目(q^*)较少等缺点, 是电极 A 表观析氧电流较低的原因所在; 而电极 B 的最大缺点是所得表面的活性点数目最少; 电极 C 与 D 的电阻较小、活性点数目较多, 最终表现出最佳的表现活性; 虽然电极 E 的 q^* 值也较大, 但其电阻较高, 导致其未能表现出应有的电催化活性.

烧结温度是影响 DSA 性能的重要因素, 它一方面影响 Ti 基体表面氧化膜的形成与生长^[17], 同时又很大程度上决定着涂制溶液分解、氧化, 生成活性氧化物的过程^[17]. 对 Ti 金属的氧化动力学已有大量的研究, 如 Kim 等人^[18]发现裸 Ti 金属在 500 °C 时开始发生明显氧化, 在涂覆活性氧化物涂层时, 由于活性层对 Ti 基体的保护作用, 基体发生明显氧化的温度则为 550 °C. 但 Vercesi 等人^[19]的实验结果却发现, 即便在更低的温度(如 300 °C)Ti 金属在含氧气氛中已开始发生热氧化. 然而同为金红石结构的 IrO₂ 与 TiO₂ 组元间易形成固溶体^[15], 在 XRD 图谱中很难探测到单一 TiO₂ 相的存在, 给研究带来了困难. 对氯铈酸分解氧化制备 IrO₂ 的动力学也有一定研究, 一般认为, 温度在 350 °C 以下主要发生氯铈酸分解生成铈的氯化物的反应, 氧化物的形成反应则在此温度以上^[16]. 此后, 随烧结温度的升高氧化物的形成越完全, 结晶度越高, 但若温度过高则可能发生晶粒长大、团聚现象^[5], 最终导致表面活性点数目下降. 文献中报导了一些典型 DSA 具有高活性表面积 (以 q^* 表征) 的最佳制备温度, 如发现 400 及 450 °C 制备的 Ti/IrO₂ 电极分别在 H₂SO₄ 与 HClO₄ 水溶液中具有最大的活性面积^[19]; 300 °C 烧结制备的 Ti/Co₃O₄ 电极在 NaOH 溶液中的活性点数目最多^[20]; Ti/RuO₂ 系电极也在 300 °C 制备温度下具有最大的积分电荷值^[5]. 然而低温形成的氧化物化学稳定性较低, 从而导致电极的电解寿命下降^[21]. 我们的研究发现, 500 °C 烧结所得 Ti/IrO₂ 电极在 H₂SO₄ 溶液中的寿命最高, 虽然制备温度继续升高可增大氧化物自身的稳定性, 但温度过高氧化物涂层与 Ti 基体的结合力下降, 电

极的耐用性反而降低. 这是本文选取 500 °C 作为背景温度的原因, 在此基础上研究加热制度对电极电催化活性的影响.

在工艺 A(单一 500 °C 烧结)中 Ti 基板发生明显氧化, 造成电极物理电阻较大. 从表1和图1的结果看出, 通过前三层低温涂覆及采用程序升温工艺可明显降低基体的氧化. 比较D、E的结果可见, Ti基体的氧化同时受程序升温起始温度的影响, 然而事实上在200~300 °C温度范围内, Ti金属并不会发生明显的氧化. 一种可能是, 在上述温度范围内, H_2IrCl_6 分解生成的Ir的氯盐附着在基体表面, 对Ti金属起到保护作用, 可能是D试样电阻较低的原因. Vercesi等^[22]曾观察得到低温下形成的未完全氧化的 IrO_2 表面(实质上是Ir的氯盐)较为平坦、致密. 300 °C开始程序升温, 将直接发生氧化物的形成, 而大量的文献^[19, 23]包括本文的SEM照片显示热分解形成的氧化物涂层具有多孔裂纹结构, 对Ti基体的热氧化可能起不到保护作用, 从而导致E电极的物理电阻较大.

本文的结果同时显示, 与单一加热制度及前三层采用低温工艺相比, 程序升温可得到更明显的裂纹形貌(图 5). 在 B、C 工艺中, 前三层的低温烧结得到的相对致密的氯盐涂层可能是其上形成氧化物涂层较为致密的原因. 而在程序升温工艺中, 氯盐的形成与转化为氧化物的过程同时进行, 两种反应均较为充分, 涂层的内应力得到充分释放, 裂纹形貌更为明显. 由 XRD 数据计算得到的涂层内应力(实际给出的是应变值 ϵ) 数据显示, B~E 涂层的 ϵ 值在 0.0015~0.0039 间, 而 A 涂层的 ϵ 值为 0.012, 远远大于其它工艺涂层.

4 结 论

烧结加热制度的不同很大程度上影响 Ti/ IrO_2 电极的电催化活性. 由于内应力未得到充分释放, 采用单一高温(500 °C)烧结所得 IrO_2 涂层没有明显的裂纹形貌, 涂层晶粒尺寸较大, 并且所得电极的物理电阻较大, 导致该工艺电极的电化学活性较低. 采用前三层(底层)低温烧结及程序升温工艺可明显降低 Ti 基体的氧化, 提高电极的导电性. 但底层烧结温度过低, 所得整体氧化物表面也几乎没有多孔裂纹形貌, 影响电极的催化活性. 同时发现若程序升温的起始温度较高, 则在氧化初期表面不能形成具有保护性的氯盐层, Ti 基体仍会发生一定程度的氧化从

而导致电极的电阻增大, 是 300~500 °C 程序升温工艺电极表观活性下降的原因. 综合上述影响, 200~500 °C 间程序升温、300 °C 3 层/500 °C 7 层、300~500 °C 间程序升温等工艺所得电极具有较高的表观析氧电催化活性, 而传统的 500 °C 单一温度烧结与 200 °C 3 层/500 °C 7 层工艺的电化学性能最差.

References

- 1 Beer, H. B. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, **127**: C303
- 2 Trasatti, S. *Electrochim. Acta*, **1987**, **32**: 369
- 3 Trasatti, S. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2377
- 4 Lodi, G.; De Battisti, A.; Bordin, G.; De Asmundis, C.; Benedetti, A. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **277**: 139
- 5 Terezo, A. J.; Pereira, E. C. *Electrochim. Acta*, **1999**, **44**: 4507
- 6 Hu, J. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, **29**: 791
- 7 Beck, F. *Electrochim. Acta*, **1989**, **34**: 811
- 8 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Corrosi. Sci.*, **2002**, **44**: 1655
- 9 Kim, K. W.; Lee, E. H.; Kim, J. S.; Shin, K. H.; Jung, B. I. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 2525
- 10 Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C. *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, **35**: 915
- 11 Mousty, C.; Foti, G.; Comninellis, C.; Reid, V. *Electrochim. Acta*, **1999**, **45**: 451
- 12 Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **427**: 97
- 13 Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C. *Electrochim. Acta*, **1998**, **44**: 1525
- 14 Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, **532**: 141
- 15 Roginskaya, Y. E.; Morozova, O. V. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**: 817
- 16 Vercesi, G. P.; Rolewicz, J.; Comninellis, C.; Hinden, J. *Thermochim. Acta*, **1991**, **176**: 31
- 17 Jang, G. W.; Rajeshwar, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 1830
- 18 Kim, K. W.; Lee, E. H.; Kim, J. S.; Shin, K. H.; Jung, B. I. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: D187
- 19 Ouattara, L.; Diaco, T.; Duo, I.; Panizza, M.; Foti, G.; Comninellis, C. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: D41
- 20 Spinolo, G.; Ardizzone, S.; Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **423**: 49
- 21 Hu, J. M.; Wu, J. X.; Meng, H. M.; Zhu, Y. R.; Yang, D. J. *Nonferrous Met. Soc. China*, **2000**, **10**: 512
- 22 Vercesi, G. P.; Salamin, J. Y.; Comninellis, C. *Electrochim. Acta*, **1991**, **36**: 991
- 23 Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 3977