

IrO₂ 复合涂层电极的研究进展

汪广进 潘牧

武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 湖北省燃料电池重点实验室 武汉 430070

摘要: IrO₂ 复合物具有优良的耐腐蚀、抗氧化特性和电化学特性,被应用于析氧催化与氧还原催化领域。本文综述了近几年来 IrO₂ 复合涂层电极的研究进展,主要包括 IrO₂ 晶体结构特点、IrO₂ 复合涂层电极制备方法以及复合涂层电极在析氧催化与氧还原催化领域的相关研究。

关键词: IrO₂ 复合物 晶体结构 制备方法 催化应用

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2012) 02-0085-05

1 前言

IrO₂ 复合物由于具有良好的抗氧化性能、高的电导率、催化活性以及耐腐蚀性等,因此被广泛应用于氨气分解^[1,2]、pH 微传感电极材料^[3]、饮用水电化消毒^[4]和可再生燃料电池双功能催化材料^[5,6]等诸多领域,特别是在催化领域 IrO₂ 复合涂层电极受到了越来越多的关注。近十年来, IrO₂ 复合涂层电极在催化领域的相关研究报告也呈现逐年递增的趋势。

本文从 IrO₂ 的晶体结构特点、IrO₂ 复合涂层电极的主要制备方法及其在催化领域的相关研究三个方面对 IrO₂ 复合涂层电极研究进展进行了综述。期望本综述能对今后有关 IrO₂ 复合涂层电极的相关研究工作有所启示。

2 IrO₂ 晶体结构特点

目前,最常用的析氧催化材料是具有金红石结构的 IrO₂ 复合物。金红石为 AB₂ 型离子晶体,属于四方晶系的 P4₂/mmn 空间群, a₀=0.459 nm、c₀=0.296 nm、Z=2^[7]。金红石型化合物中离子半径比 R⁺/R⁻ 大多数介于 0.732 和 0.414 之间。

在 IrO₂ 晶体结构中, O²⁻ 作近似六方紧密堆积排列,离子半径比 Ir⁴⁺/O²⁻=0.522, Ir⁴⁺ 的配位数是 6,填充于八面体空隙中。在 n 个 IrO₂ 分子的堆

积系统中, Ir⁴⁺ 填充率 P=1/2, Ir⁴⁺ 填充八面体空隙的一半。八面体空隙的中心可以连成四方格子, Ir⁴⁺ 交替占据四方格子 1/2 高度四个顶角与面心的八面体空隙位置。在 Ir⁴⁺ 构成的四方格子结构中,存在两套四方格子,八个顶角的 Ir⁴⁺ 组成一套,晶胞中心的 Ir⁴⁺ 又组成另外一套。多面体配位方式是以 [IrO₆] 共棱排成链状,链与链之间以 [IrO₆] 共顶相连。因此,从晶体结构角度考虑, IrO₂ 属于过氧型 [IrO_{2+δ}] 结构,这种晶体结构的催化活性部分不会因为氧气渗入而遭到破坏。

3 IrO₂ 复合涂层电极的制备

除具备良好的物理化学性能外, IrO₂ 的析氧催化活性仅次于氧化钌,在析氧环境中 IrO₂ 的化学稳定性高于氧化钌。因此,具有良好物理化学性能的 IrO₂ 复合涂层电极的制备成为 IrO₂ 复合涂层电极研究领域的热点问题。目前, IrO₂ 复合涂层电极制备还是以热分解法为主。但近年来,随着科技的发展,在 IrO₂ 复合涂层电极的制备方面又出现了一些新方法如溅射沉积法、金属有机化合物化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等。

3.1 热分解法

热分解法的经典研究来自 LaMer 和 Dinegar^[8],他们认为单分散纳米团簇的制备是一个短暂的不连续成核过程,然后慢慢控制晶核生长。原理在于将反应物迅速注入反应容器中,使前驱体浓度高于形核阈值,短时间形核可以减缓过饱和度,只需满足纳米晶生长反应所消耗前驱体浓度不超过前驱体注入反应溶液速度,就不会形成新晶核。所有的粒子的生长都是相同的,因此样品尺寸分布大部分取决于从成核到开始生长所需要的时间。有文献报道^[9] 纳米晶

定稿日期: 2011-04-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2008AA11A106)资助

作者简介: 汪广进,男,1985年生,硕士生,研究方向为新能源材料

通讯作者: 潘牧, E-mail: panmu@whut.edu.cn

在成核时间内的生长所占比例小于后续的生长过程,那么经过长时间反应,将有可能获得颗粒更加均匀的纳米晶。

大多数热分解体系均存在二次、且有别于其它生长 Ostwald 熟化^[10]过程。在此过程中,小纳米晶的高表面能促进了它们的分解,同时又以大纳米晶的形式沉淀出来,随着时间的增加,晶粒的平均尺寸增加,而粒子数减少。

热分解法是 IrO₂ 复合涂层电极的主要制备方法。因此, IrO₂ 复合涂层电极的制备得到了广泛的研究。Massot 等^[11]对比了衍生溶胶-凝胶法和传统热分解法制备的 IrO₂ 涂层电极,发现衍生溶胶-凝胶法制备的 IrO₂ 涂层电极仅能用于短时高效的涂层电极,其耐久性远低于传统技术制备的 IrO₂ 涂层电极。Ouattara 等^[12]与 Fierro 等^[13]则对热分解氯铱酸前驱体制备 IrO₂ 涂层电极和电极氧化金属 Ir 制备 IrO₂ 涂层电极进行了研究。研究发现,两种方法制备的 IrO₂ 涂层电极对析氧反应及酸氧化反应均具有相似的催化活性,且催化机理也相似。在耐久性和催化活性方面,热分解法制备的样品具备特有的优势。因此,热分解法依旧是 IrO₂ 涂层电极制备的主要方法。

3.2 其他制备方法

除了热分解法以外,溅射沉积法、金属有机化合物化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等也在 IrO₂ 复合涂层电极的制备中得到了应用。Slavcheva 等^[14,15]先后在氩气和氧气等离子条件下,采用直流磁控溅射沉积法制备了具有微孔结构的可再生的 IrO_x-Pt-IrO_x 复合涂层电极薄膜和微孔非晶态溅射的 IrO₂ 涂层电极薄膜。Wang 等^[16]也采用相同的方法成功地于氩气和氧气混合气氛中,在 SiO₂/Si(100) 衬底上沉积了高取向的 IrO₂ 涂层电极薄膜。Thanawala 等^[17]采用脉冲溅射沉积法在硅酸盐玻璃基体及硼酸盐玻璃基体上制备具有非晶态结构的 IrO₂ 涂层电极薄膜,经 300 °C 热处理后,薄膜向均匀的晶体结构转化。

Klamklang 等^[18]则采用金属有机化合物化学气相沉积法制备了用于移除有机污染物的含 IrO₂ 保护层的 SnO₂ 涂层电极。研究表明,制备 IrO₂ 保护层的最优工艺条件是烧成温度 300 °C,气压/总气压 12T, O₂ 与 1,5-环辛二烯羰基铱(I)的沉积摩尔比 125。制备 SnO₂ 涂层活性组分的最优工艺参数是烧成温度 380 °C,气压/总气压 15T, O₂ 与四乙基锡的沉积摩尔比 1200。Kimura 等^[19]采用金属有机化合物化学气相沉积法制备了与 YSZ 电解质具有良好热膨胀匹配系数的 IrO₂-YSZ 电极材料。Shimizu 等^[20]采用相同的制备方法在 SiO₂/Si 基体上制备

了具有铁电性质的 IrO₂ 薄膜电极,其最低电阻可达 23 μΩ ~ 90 μΩ。

Klink 等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了 RhO_x-IrO₂ 涂层电极,结果表明烧成温度达到 700 °C 后,涂层电极结构不会发生变化,且在涂层电极表面形成粒径介于 150 nm 范围内的类颗粒结构。除了对铁氰化合物-亚铁氰化合物具有氧化还原电催化活性, RhO_x-IrO₂ 涂层电极还具有一定的析氧催化功能。Chen 等^[22]采用该法以三氯化钨、钛酸四正丁酯和氯铱酸为原料,制备了具有三明治结构的 IrO₂ 复合涂层电极,发现该复合涂层电极具有优越的析氧和析氧的电催化活性。

人们对溅射沉积法具有比较深入的认识,这为 IrO₂ 复合涂层电极的研究打下良好的基础。但溅射法在涂层电极间沉积薄膜与钛基体之间结合力不够强,且沉积设备较复杂及溅射沉积温度较高等,这些问题都需要得到进一步的解决。金属有机化合物化学气相沉积法在制备涂层电极方面具有很多的优点,如成型覆盖率高、薄膜涂层与钛基体的结合力好、沉积温度也较溅射法有所降低,但沉积的设备和沉积所用的前驱体在很大程度上决定了金属有机化合物化学气相沉积效果,所以需要进一步改进沉积设备。应用于陶瓷粉体制备的溶胶-凝胶法在 IrO₂ 复合涂层电极制备方面的研究尚处于起步阶段,还有待进一步深入。

4 IrO₂ 复合涂层电极析氧催化研究

由于 IrO₂ 复合物本身对氧的耐腐蚀性能好,抗氧化能力强,析氧过电位高于钨,曾用作中间层来改进钨涂层配方,应用于氯碱工业,并取得了良好的效果^[23]。氧化铱复合涂层由于其自身的特性决定了它更适用于电解析氧体系。研究发现,通过氧化铱复合涂层的改性,可以获得满足于析氧电解工业应用的 IrO₂ 复合涂层电极。

4.1 析氧催化活性改性研究

由于金属 Ti 作为电极时本身不具备导电功能,因此只能靠涂层在基体金属和电极/电解液之间起到电荷传递作用。单组分 IrO₂ 涂层电极是在 Ti 金属基板上涂覆一定厚度的具有电催化活性的 IrO₂ 涂层。研究发现,在 IrO₂ 组分中掺入金属导电物和非晶态物质能有效地提高 IrO₂ 涂层电极的析氧催化活性。

Ye 等^[24]以氯铂酸和氯铱酸为原料,通过浸渍焙烧法制备了 Pt-IrO₂ 涂层电极。研究发现,相同电势条件下, Pt-IrO₂ (Pt:Ir=3:7) 涂层电极的析氧电流密度为 490.60 mA/cm²,较 IrO₂ 涂层电极析氧电流密度提升 76%。而 Zhang 等^[25]改变了传统的混合 Pt-IrO₂ 涂层电极析氧催化涂层制备方法,采用分步

液相法制备了 Pt-Pt/IrO₂ 混合涂层电极。研究发现在可再生燃料电池中, Pt-Pt/IrO₂ 混合涂层的电极析氧催化活性较传统 Pt-IrO₂ 涂层电极的析氧催化活性增加了 1.8 倍。Ioroi 等^[26] 也发现 Pt-IrO₂ 微粉具有良好的析氧催化活性, 且 Pt-IrO₂ 中 IrO₂ 含量达到 10%~30% 就能完全满足可再生燃料电池的电解水制氧需求。

Yagi 等^[27] 采用电沉积法在 ITO 电极表面制备了非晶态 IrO₂ 涂层和 Ir 涂层。研究发现在 1 mol/L KNO₃ 电解质溶液中, 电极电势为 1.3 V 时, ITO 在非晶态 IrO₂ 涂层电极的阳极电流是裸露 ITO 电极的 660 倍, 是非晶态 Ir 电极阳极电流的 14 倍。Wang 等^[28] 在 Ti 基体表面沉积了含非晶态 SiO₂ 的多孔 IrO₂-SiO₂ 涂层电极, 发现其析氧催化活性得到了明显提高。

4.2 析氧催化稳定性改性研究

氧化物涂层的溶解消耗、脱落或剥离及氧化物涂层和基体间有钝化膜生成被认为是氧化物涂层电极失活的主要原因。对于 IrO₂ 复合涂层电极而言, 其在酸性介质中具有良好的电化学稳定性, 所以产生电化学溶解的可能性较小。因此, IrO₂ 失活的主要原因可能是表面部分粒子在气泡冲击下脱落及活性涂层和基体界面处钝化膜的生成。

在复合涂层电极中加入稳定剂或分散剂能有效提高 IrO₂ 复合涂层电极的使用寿命。有文献报道^[29~31] 以 Ta₂O₅、TiO₂、SnO₂ 等为稳定剂或分散剂的二元复合 IrO₂ 涂层使用寿命较单组分 IrO₂ 涂层电极有明显提高。为进一步提高改性涂层电极的稳定剂, 研究者从微观结构和涂层形状等方面进行了研究。Xin 等^[32] 研究发现, 控制涂层电极烧成温度能有效地控制涂层电极的微观形貌, 随着烧成温度的升高, 涂层电极表面裂纹增大、表面晶粒变大, 而析氧催化电极涂层使用寿命先增后降。烧成温度 500 °C 时, 涂层电极使用寿命最长可达 750 h。Qin 等^[33] 研究了涂层电极形状和运行温度对涂层电极性能的影响。结果表明, 运行温度 70 °C 时, 曲率为 200 m⁻¹ 的棒状结构涂层电极在 3 mol/L H₂SO₄ 电解质中和 10 A/cm² 电流密度下, 其使用寿命可以达到 236 h。

在基体与涂层间添加合适的中间层, 能有效地延缓或阻止基体表面氧化, 是改善电极使用寿命的有效方法。叶张军等^[34] 在含 TiN 的钛基表面制备了 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极, 发现 TiN 中间层的加入能将 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极强化寿命提高近 10 h。Chen 等^[35] 研究发现, 在 35 °C 的 3 mol/L H₂SO₄ 电解质中, 当电流密度为 1 A/cm² 时, 含 TiO₂ 中间层的 Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ 的析氧催化寿命为 1600 h,

而相同条件下, Ti/IrO_x 的析氧催化寿命仅为 335 h。Santana 等^[36] 的研究发现以金属物质作为涂层电极的中间层也能提高涂层电极的使用寿命。他们研究了 Pt 为中间层的 Ti/[IrO₂-Nb₂O₅] (摩尔比为 45:55) 涂层电极, 结果表明 Pt 中间层的加入使得 Ti/[IrO₂-Nb₂O₅] 涂层电极的使用寿命明显提高。

5 IrO₂ 复合涂层电极氧还原催化研究

IrO₂ 具备较好的析氧催化活性, 其活性仅次于氧化钌, 被广泛应用于析氧催化反应。且 IrO₂ 还具有良好的耐酸腐蚀性等物理化学性质, 可以承受质子交换膜燃料电池中强氧化酸性环境的强烈腐蚀, 因此也引起了燃料电池研究者的兴趣。

Takasu 等^[37] 以 RuCl₃、IrCl₃、MoCl₅、VOCl₃ 和 C₄H₉O-[Ti(OC₄H₉)₂O]₄-C₄H₉O 为原料, 采用浸渍焙烧法制备了 RuO₂/Ti、IrO₂/Ti 和 Ir_{1-x}M_x (M: Ru, Mo, W, V) O₂/Ti。研究发现 IrO₂/Ti 的氧还原起始电压高于 RuO₂/Ti, 高达 0.84 V (*vs* RHE)。同时还发现通过其他金属掺杂 (特别是 V 的掺杂) 能有效地提高 IrO₂/Ti 的氧还原起始电压, 掺入 V 得到的 Ir_{1-x}V_xO₂/Ti, 其氧还原起始电压高达 0.90 V (*vs* RHE), 是未掺杂 IrO₂/Ti 的 1.07 倍。Yoshinaga 等^[38] 采用浸沾法和湿化学法制备了 IrO₂/Ti 和 IrO₂ 颗粒。研究发现浸沾法制备的 IrO₂/Ti 具有较湿化学法制备的 IrO₂ 颗粒更好的氧还原活性。经 400 °C 热处理的 IrO₂/Ti 具有最好的氧还原活性, 其氧还原起始电压为 0.84 V (*vs* RHE)。他们的研究还发现热处理温度对 IrO₂/Ti 的氧还原活性不会造成明显的影响。

Chang 等^[39] 以 IrCl₃·nH₂O 和异丙醇为原料, 采用湿法化学制备了 IrO₂/C。研究发现 IrO₂/C 在 0.1 mol/L HClO₄ 电解质中具有良好的电化学稳定性, 且电流密度为 20 μA/cm² 时, IrO₂/C 的氧还原起始电压高达 0.6 V (*vs* Ag/AgCl), 优于上述 Ti/IrO₂ 的氧还原起始电压。他们的研究还发现以 IrO₂/C (载量为 0.07 mg/cm²) 为阴极催化剂的单电池开路电压达到 0.87 V (*vs* RHE), 且在电流密度为 68.5 mA/cm² 时, 单电池电压为 0.29 V (*vs* RHE), 最大能量密度为 20 mW/cm²。Chang 等^[40] 还研究了 Ti/IrO₂ 的氧还原途径, 发现碱性电解质中 Ti/IrO₂ 的催化途径以两电子催化为主, 其氧还原产物是 H₂O₂, 且高含水化 IrO₂ 优于低水化 IrO₂ 的氧还原活性。

关于 IrO₂ 复合涂层电极的氧还原催化活性, 目前的研究仅是从氧还原起始电压的角度考虑, 研究发现 IrO₂ 及其复合物具有一定氧还原催化活性, 但其氧还原催化活性还远远低于铂及其合金催化剂。而将 IrO₂ 及其复合物电极作为阴极氧还原催化剂应用

于燃料电池,其导电性、电催化氧化还原活性及耐久性等都还有待进一步提高。

6 结论

由于 IrO_2 复合物具有良好的抗氧化性能、高的电导率、催化活性以及抗腐蚀性等,在析氧催化与氧化还原催化领域得到了广泛的应用。具有金红石结构的 IrO_2 是一种过氧型 $[\text{IrO}_{2+\delta}]$ 结构,其晶体结构的催化活性部分不会因为氧气渗入而遭到破坏。热分解法依旧是制备 IrO_2 复合涂层电极的主要方法,随着科技的进步, IrO_2 复合涂层电极的制备技术将会大大提高。金属导电相和非晶态相有利于 IrO_2 复合涂层电极析氧催化活性的提高,而稳定相或分散相和中间层的加入则有利于 IrO_2 复合涂层电极析氧催化稳定性的提高。 IrO_2 复合涂层电极具有一定的氧化还原活性,但其氧化还原催化活性还有待进一步提高。随着 IrO_2 复合涂层电极制备技术的不断改进及其析氧催化活性及稳定性和氧化还原活性机理的深入研究, IrO_2 复合涂层电极性能将不断提高,应用将更加广泛。

参考文献

- [1] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO_2 anode [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(22): 4356-4364
- [2] Kim K W, Kim Y J, Kim I T, et al. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen [J]. *Water Res.*, 2006, 40(7): 1431-1441
- [3] Ges I A, Ivanov B L, Schaffer D K, et al. Thin-film IrOx pH microelectrode for microfluidic-based microsystems [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2005, 21(2): 248-256
- [4] Jeong J, Kim C, Yoon J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes [J]. *Water Res.*, 2009, 43(4): 895-901
- [5] Yao W L, Yang J, Wang J L, et al. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell [J]. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(5): 1029-1034
- [6] Escalante G I L, Duron T S M, Cruz J C, et al. Electrochemical characterization of IrO_2 -Pt and RuO_2 -Pt mixtures as bifunctional electrodes for unitized regenerative fuel cells [J]. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2010, 13(3): 227-233
- [7] Hu Z Q. *Foundation of Material Science* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
(胡志强. 无机材料科学基础教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004)
- [8] LaMer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72(11): 4847-4854
- [9] Reiss H. The growth of uniform colloidal dispersions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1951, 19(4): 482-487
- [10] De S Y, Deriemaeker L, Finsy R. A simple computer simulation of Ostwald ripening [J]. *Langmuir*, 1997, 13(26): 6884-6888
- [11] Massot L, Palau P, Savall A, et al. Comparison between derived sol-gel and conventional methods for the preparation of dimensionally stable Ta/ IrO_2 anodes for oxygen evolution [J]. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2007, 10(2): 123-128
- [12] Ouattara L, Fierro S, Frey O, et al. Electrochemical comparison of IrO_2 prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO_2 prepared by thermal decomposition of H_2IrCl_6 precursor solution [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39(8): 1361-1367
- [13] Fierro S, Kapalka A, Comminellis C. Electrochemical comparison between IrO_2 prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO_2 prepared by thermal decomposition of H_2IrCl_6 solution [J]. *Electrochem. Commun.*, 2010, 12(1): 172-174
- [14] Slavcheva E, Radev I, Topalov G, et al. Sputtered electrocatalysts for PEM electrochemical energy converters [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 53(2): 362-368
- [15] Slavcheva E, Schnakenberg U, Mokwa W. Deposition of sputtered iridium oxide-Influence of oxygen flow in the reactor on the film properties [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253(4): 1964-1969
- [16] Wang S J, Ding A L, Qiu P S, et al. IrO_2 thin films deposited by DC magnetron sputtering method [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2000, 15(4): 733-739
- [17] Thanawala S, Georgiev D G, Baird R J, et al. Characterization of iridium oxide thin films deposited by pulsed-direct-current reactive sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18): 7059-7065
- [18] Klamklang S, Vergnes H, Senocq F, et al. Deposition of tin oxide, iridium and iridium oxide films by metal-organic chemical vapor deposition for electrochemical wastewater treatment [M]. Netherlands: Springer Netherlands, 2010
- [19] Kimura T, Goto T. Ir-YSZ nano-composite electrodes for oxygen sensors [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 198(1-3): 36-39.
- [20] Shimizu M, Kita K, Fujisawa H, et al. Preparation of Ir-based thin film electrodes by MOCVD [A]. *Proceedings of the 2001 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* [C]. 2001
- [21] Klink M J, Makgae M E, Crouch A M. Physico-chemical and electrochemical characterization of $\text{Ti/RhO}_x\text{IrO}_2$ electrodes using sol-gel technology [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 124(1): 73-77
- [22] Chen Y Y, Tang D. Studying on the titanium anodes coating with chlorine evolution and oxygen evolution syncretism [J]. *Rare Metal Mater. Eng.*, 2009, 38(7): 1214-1218
- [23] Chen K N. *Dimensional Stable Anode* [M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989
(陈康宁. 金属阳极 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989)
- [24] Ye F, Li J L, Wang X D, et al. Electrocatalytic properties of Ti/Pt-IrO_2 anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8049-8055
- [25] Zhang Y N, Zhang H M, Ma Y W, et al. A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell [J]. *J. Power Sources*, 2010, 195(1): 142-145

- [26] Ioroi T, Kitazawa N, Yasuda K, et al. Iridium oxide/platinum electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(6): 2018-2022
- [27] Yagi M, Tomita E, Kuwabara T. Remarkably high activity of electrodeposited IrO₂ film for electrocatalytic water oxidation [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 579(1): 83-88
- [28] Wang X M, Hu J M, Zhang J Q. IrO₂-SiO₂ binary oxide films: Preparation, physiochemical characterization and their electrochemical properties [J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(15): 4587-4593
- [29] 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
- [30] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhoes L O S. Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing TiO₂ and SnO₂ [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30(5): 625-634
- [31] De Pauli C P, Trasatti S. Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 538-539(SI): 145-151
- [32] Xin Y, Xu L, Wang J, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes by Pechini method [J]. *Rare Met. Mater. Eng.*, 2010, 39(11): 1903-1907
- [33] Qin X S, Gao F R, Chen G H. Effects of the geometry and operating temperature on the stability of Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for O₂ evolution [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40(10): 1797-1805
- [34] Ye Z J, Gan Y P, Zhang W K, et al. Electrocatalytic properties of IrO₂Ta₂O₅/Ti coating anodes with TiN interlayer [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2009, (8): 1473-1479
(叶张军, 甘永平, 张文魁等. 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, (8): 1473-1479)
- [35] Chen X M, Chen G H, Yue P L. Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ anode for O₂ evolution with low Ir content [J]. *J. Phys. Chem.*, 2001, 105(20)B: 4623-4628
- [36] Santana M H P, De Faria L A, Boodts J F C. Effect of preparation procedure of IrO₂-Nb₂O₅ anodes on surface and electrocatalytic properties [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35(9): 915-924
- [37] Takasu Y, Yoshinaga N, Sugimoto W. Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) O_x/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution [J]. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(4): 668-672
- [38] Yoshinaga N, Sugimoto W, Takasu Y. Oxygen reduction behavior of rutile-type iridium oxide in sulfuric acid solution [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 54(2): 566-573
- [39] Chang C H, Yuen T S, Nagao Y, et al. Electrocatalytic activity of iridium oxide nanoparticles coated on carbon for oxygen reduction as cathode catalyst in polymer electrolyte fuel cell [J]. *J. Power Sources*, 2010, 195(18): 5938-5941
- [40] Chang C C, Wen T C, Yang C H, et al. Influence of calcination temperature of IrO₂/Ti electrodes on oxygen reduction [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 115(1): 93-97

RESEARCH PROGRESS OF IRIDIUM OXIDE COMPOSITES ELECTRODES

WANG Guangjin, PAN Mu

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Hubei Provincial Key Laboratory of Fuel Cell, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

Abstract: Iridium oxide composites are widely used in the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction catalysis fields because of their excellent anti-corrosion, oxidation-resistant and superior electrochemistry performances. In this paper, the crystal structure of iridium oxide, the preparation methods for its composites and the relative research progress in oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction catalysis fields in recent years were reviewed.

Key words: iridium oxide composites, crystal structure, preparation method, catalysis application