

TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电催化性能研究

姜俊峰¹, 徐海波^{1,2}, 王廷勇², 王佳^{1,3}, 许立坤², 成光¹

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003)

(2. 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 中国船舶重工集团七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

(3. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 采用热分解法制备了一种以离子镀 TiN 膜为基体的 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极, 通过极化曲线、循环伏安、电化学阻抗谱等电化学方法并结合扫描电镜、X 射线能谱和 X 射线衍射研究了涂层的析氧电催化活性, 并对 460℃ 制备的涂层进行强化寿命实验。结果表明: 涂层呈多孔、多裂纹的显微结构和多层电化学结构; 制备温度对涂层表面形貌和电催化活性影响很大; 该涂层阳极在保持了高电催化活性的同时, 其使用寿命高于传统 Ti 基阳极, 说明 TiN 作为此类催化电极的载体是可行的。

关键词: TiN; IrO_2 ; Ta_2O_5 ; 电催化; 氧化物阳极

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)02-0344-05

自从荷兰人 Beer 成功开发出 Ti 基 RuO_2 涂层阳极以来^[1], 已有近 40 年的历史。由于 Ti 基涂层阳极导电性与金属不相上下, 同时具有较高的电催化活性、良好的稳定性, 使其在析氧环境中, 如电镀、湿法冶金、电解合成、阴极保护等诸多领域中得到广泛应用^[2]。一般认为, IrO_2 摩尔分数为 70% 的 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物在酸性介质中具有最高的析氧电催化活性和最长的寿命^[3,4]。10 多年来对析氧用高寿命阳极的研究大多围绕 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物体系开展。传统的钛基铱钽混合氧化物涂层阳极电解失效的根本原因^[5], 是电解液通过多孔性结构渗入基体, Ti 基体发生溶解, 阳极氧化进而引起界面处涂层发生脱落, 导致涂层阳极失效。

这种涂层阳极选择 Ti 作为基体的主要原因是其具有阀型金属的特性, 而 TiN 也表现出类似阀型金属的特点, 因此也可以考虑作为此类电催化剂的载体。TiN 具有类似金属的导电性^[6], 室温电阻率仅为 $3.34 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$, 而 Ti 的电阻率为 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, TiN 的电导率是 Ti 的 15 倍。同时 TiN 耐酸耐碱, 还具有与金属间结合力大的特点。Kaskel 等人^[7]曾在合成纳米尺寸的 TiN 的研究中指出, TiN 粉体是一种很有前途的催化剂载体。

离子镀 TiN 膜高的致密度可以有效抑制电解液的渗入, 加之具有优异的导电性和耐蚀性, 因此完全可能成为一种新型的基体材料应用于 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂

层阳极上。但到目前为止, TiN 用于电催化剂基体的研究极少, 有文献报道了纳米金担载于 TiN 用于低温 CO 的催化氧化过程^[8]。正是由于这方面的研究尚没有引起足够的重视, 因此本试验研究了以离子镀 TiN 膜为基体的 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极在 H_2SO_4 溶液中的电催化性能, 以期开发 TiN 作为载体的新型电催化剂开辟一条新的发展思路。

1 实验方法

1.1 TiN 基体制备

由于 TiN 的熔点为 2950℃, 直接由粉体制备成电极是非常困难的。因此利用离子镀技术将 TiN 镀于工业纯钛上间接制成 TiN 基体。Ti (TA2) 板经过除油清洗后, 在 10% 草酸溶液中酸洗蚀刻 3 h, 而后放置在蒸馏水中备用。TiN 薄膜的制备在 MIP 282800 型电弧离子镀机上进行。采用高纯钛靶, 通过改变 Ar 和 N_2 的相对流量来调节 Ar 和 N_2 比例, 镀膜过程中维持真空室内压力为 0.3 Pa, 弧压 20 V, 弧流 60 A, 基体偏压为 -250 V, 沉积时间为 20 min, 薄膜厚度约 1 μm 。沉积前在 -800 V 偏压下离子轰击溅射清洗 5 min。

1.2 涂层制备

将试片碱洗脱脂除油, 水洗吹干备用。取 Ir:Ta 的质量之比为 7:6 的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{TaCl}_5$ 溶于一定比例的正丁醇和浓盐酸的混合溶液中, 金属离子的总浓

度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将配制好的溶液均匀地涂在试片上, 于 120°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。重复涂覆、干燥、烧结 6 次, 最后一次的退火时间为 1 h。由此得到不同烧结温度的 IrO_2 (mol%) 为 70% 的 TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极。烧结温度分别为 420°C , 460°C , 500°C , 540°C , 560°C 。

1.3 电化学测试

采用三电极体系, 工作电极面积为 1 cm^2 , 辅助电极为铂电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 文中电位均相对于 SCE。所用测试溶液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 工作温度为室温。对涂层进行循环伏安、阳极极化曲线及电化学阻抗谱测试。循环伏安的扫描电位区间 $0.16 \text{ V} \sim 1.16 \text{ V}$, 扫速 $\nu = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 循环伏安电量 Q^* 经电流-时间积分而得; 阳极极化曲线的电位测试范围为 $1.1 \text{ V} \sim 2 \text{ V}$, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$; 电化学阻抗谱的测试电位为 1.35 V (此电位下析氧充分发生), 测试频率范围为 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 施加 5 mV 正弦电位扰动信号, 配合 SI 1260 锁相放大器, 使用 ZSimpWin 软件对阻抗谱数据进行拟合。以上电化学实验均在 PAR 273A 恒电位仪上进行, 采用 Powersuit 电化学测试系统。

1.4 涂层物性分析

利用 XL 30 型环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观察涂层的表面形貌。涂层表面元素及含量分析由 DV9830 型 EDX 能谱仪获得。涂层相结构分析采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD), 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, Ni 滤波, 扫速为 $2^\circ/\text{min}$ 。

1.5 强化寿命实验

采用强化寿命实验对涂层阳极的耐用性进行评价。电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 溶液温度控制在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 纯 Ti 板为阴极, 阳极为制备所得的 TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极, 面积为 1 cm^2 , 恒定电流为 2 A , 恒流装置采用 JB-303 直流电源。记录槽压随时间的变化, 以槽压发生突升 (约 5 V 以上) 视为阳极失效。

2 结果与讨论

2.1 阳极极化曲线

电催化活性是评价电催化用阳极性能的主要参数之一。在析氧环境中大约有 $50\% \sim 60\%$ 的电能耗耗在阳极反应中^[9]。常以一定电位下的析氧电流密度大小, 来比较不同阳极的电催化活性大小^[10~12]。

各个温度烧结得到的 2 种涂层阳极的极化曲线形状类似, 如图 1 所示。溶液和氧气泡生成所造成的

IR 降由 EIS 解析得到的溶液电阻 R_s 加以校正。

$$E_{\text{eff}} = E_{\text{appl}} - IR_s \quad (1)$$

式中: E_{eff} 为析氧反应的实际电位值, 即真实电位; E_{appl} 为外加电位; R_s 为溶液电阻; I 为析氧电流。以下的极化曲线是在消除了 IR 降后的测试结果。

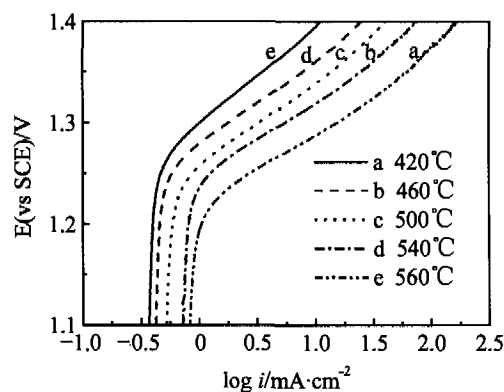


图1 不同制备温度下的 TiN 基 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极的阳极极化曲线比较

Fig.1 Anodic polarization curves of TiN based $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coating electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution at various temperatures (The IR drop was corrected by the EIS measurement)

从图 1 中可以看出, 随着制备温度降低, 极化曲线右移, 表明电极反应随着温度降低变得更容易进行。为更清晰地加以比较, 图 2 给出了 $E = 1.4 \text{ V}$ (此电位析氧充分进行) 下涂层电极的电流密度与其制备温度的关系。可以看出, 烧结温度越低, 所得 TiN 基 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的析氧电流越大, 即电催化活性越高。 420°C 所得电极析氧电流达到最大, 在 1.4 V 时达到 $163.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 大于文献[13,14]中报道的传统 Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的析氧电流密度。

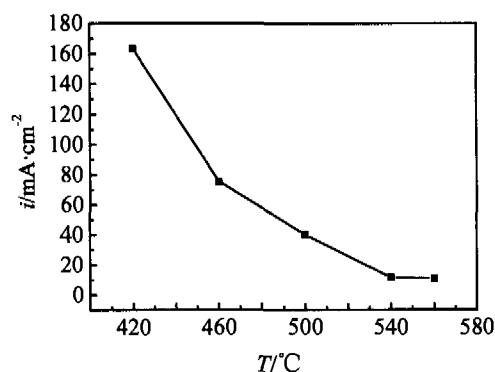


图2 电极在 1.4 V 析氧电位下的电流密度与制备温度的关系

Fig.2 Current density in $E\text{-log } i$ curves at $E = 1.4 \text{ V}$ for TiN based $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coatings prepared at different temperatures

2.2 循环伏安电量

循环伏安电量 Q^* 正比于其表面活性点的数量^[10,15], 文献中常以电极在析气 (H_2 , O_2) 电位间的循环伏安曲线上的积分电量来比较电极的活性^[16]。本实验采用的电位范围为 0.16 V~1.16 V, 用阳极循环伏安电量 Q^* 来描述涂层阳极的活性表面积。图 3 为循环伏安电量与制备温度的关系。总体趋势是低温下得到的 TiN 基 $IrO_2+Ta_2O_5$ 涂层电极具有更高的循环伏安电量, 说明制备温度越低, 涂层的活性表面积越大。

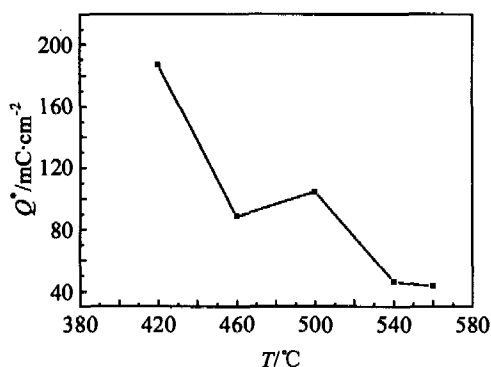


图 3 循环伏安电量与制备温度的关系

Fig.3 Voltammetric charge at 20 mV·s⁻¹ in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution for oxide anodes as a function of temperature

2.3 电化学阻抗谱 (EIS)

不同制备温度所得涂层阳极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中于 1.35 V 下测得的电化学阻抗谱都近似为一段容抗弧。Ti 基 $IrO_2+Ta_2O_5$ 涂层阳极上发生的析氧反应阻抗数据常用等效电路 $R_s(R_1Q_1)(R_{ct}Q_{dl})$ 进行拟合^[17]。其中 R_s 代表溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, Q_{dl} 为双电层电容, Q_1 为代表涂层本身的常相位角元件, R_1 是涂层本身的电阻, (R_1Q_1) 代表涂层本身的阻抗, 而 $(R_{ct}Q_{dl})$ 代表涂层与溶液界面间的阻抗, 这种双时间常数的拟合与涂层阳极的多孔性相关^[18,19]。图 4 给出了 460℃ 下制备的涂层阳极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中于 1.35 V 下测得的电化学阻抗谱的 Nyquist 图。从图中看出, 测量值与拟合值符合得很好, 说明此等效电路是可以用来反映该涂层阳极的电极反应过程。

图 5 为 Q_1 , R_{ct} 与制备温度的关系。 Q_1 的数据与涂层内表面 (裂纹、晶界等表面) 的活性点数目相关, 从图 5 可以明显看出, 制备温度越低, Q_1 值越大, 表明涂层内表面的活性点越多, 具有高多孔性; R_{ct} 反映了氧化物阳极析氧电催化活性, 在更低温度下 R_{ct} 的降低跟电极表面的反应活性点增多有关, 表明制备温度的降低有利于析氧反应的进行。 R_{ct} , Q_1 随制备

温度的变化趋势说明了低温所得涂层的电极反应电阻更小、多孔性程度更高。

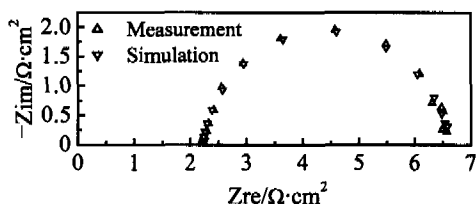


图 4 460℃ 下制得 TiN/ $IrO_2-Ta_2O_5$ 涂层电极的 Nyquist 图

Fig.4 Typical Nyquist plot for TiN based $IrO_2-Ta_2O_5$ electrode prepared at 460°C in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution at 1.35 V

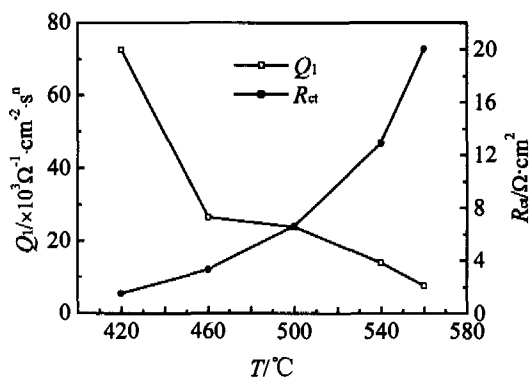


图 5 Q_1 , R_{ct} 与制备温度的关系

Fig.5 Variations of R_{ct} and Q_1 in equivalent circuit for TiN based $IrO_2-Ta_2O_5$ coatings prepared at different temperatures

2.4 制备温度对涂层表面形貌的影响

图 6 为不同制备温度下所得涂层阳极的 SEM 照片。从 SEM 照片中可以观察到, 随着制备温度的降低, 得到的涂层表面裂纹越多, 颗粒越细小。当在阳极极化时, 大量析出的氧气不断冲击电极表面, 使得细小晶界处的溶液浸入变得容易, 细晶粒所对应的总晶界面得以充分发挥。反应活性点增多, 活性表面积增大, 析氧电流随之增大, 这进一步证实了上述电化学的测试结果。

以 460℃ 制备所得的 TiN 基 $IrO_2+Ta_2O_5$ 的 Ir 元素线性扫描能谱为例, 如图 7。由 SEM 观察到涂层表面裂纹处有析出的颗粒, 经 EDX 分析, 发现对应着活性组元 Ir 元素的富集, 由 XRD 分析得到, 其为 IrO_2 的金红石相晶体, 说明存在着活性组元 IrO_2 的偏析现象。从而解释了裂纹多, 催化活性好的现象。

2.5 涂层相结构测试分析

在 420℃~540℃ 制备温度下的涂层均能观察到较强的 TiN 峰, 表明在该烧结温度下所得涂层中 TiN 基

体是存在的,同时 IrO_2 的峰也很明显(图8)。但 560°C 制备的涂层发现 TiN 基体的峰强度很弱(图8),说明在高温下 TiN 发生了热分解。

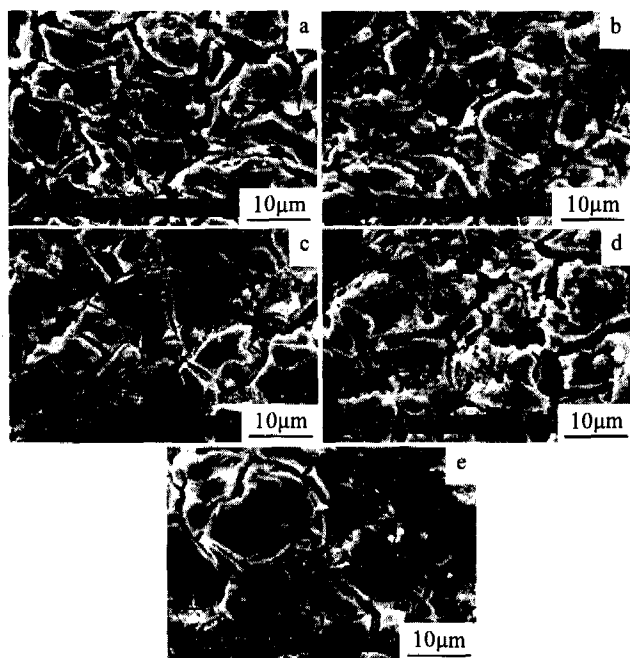


图6 不同制备温度下所得涂层阳极的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of TiN based anodes prepared at different temperatures, (a) 420°C ; (b) 460°C ; (c) 500°C ; (d) 540°C ; and (e) 560°C

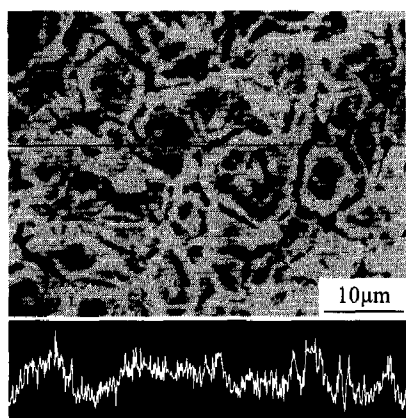


图7 460°C 制备的 $\text{TiN}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层表面 Ir 元素线性分布图

Fig.7 Line scanning profile of Ir element on the surface of TiN based $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrode prepared at 460°C by EDX

2.6 强化电解寿命

在高电流密度电解条件下,对电极 Ti 在恒电流强阴极极化下,表面状态不会发生较明显的变化,电

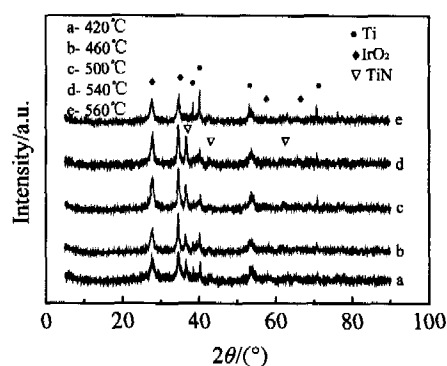


图8 不同制备温度下所得 TiN 基 $70\%\text{IrO}_2 + 30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的 X 射线衍射图谱

Fig.8 XRD patterns of TiN based $70\%\text{IrO}_2 + 30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ oxides prepared at different temperatures

解池槽压的变化可以基本体现阳极电位的改变趋势^[5]。图9给出了 460°C 所得涂层电极的槽压随时间变化曲线。有图9可见:电解初期槽压略有波动,此后在很长一段时间内基本保持稳定,槽压上升非常缓慢;当达 894 h 后,槽压开始急剧升高,在很短的时间内(约 18 h)槽压迅速上升,直至失效。该种涂层阳极使用寿命(912 h)高于文献报道的传统的 Ti 基涂层阳极(800 h)^[5]。

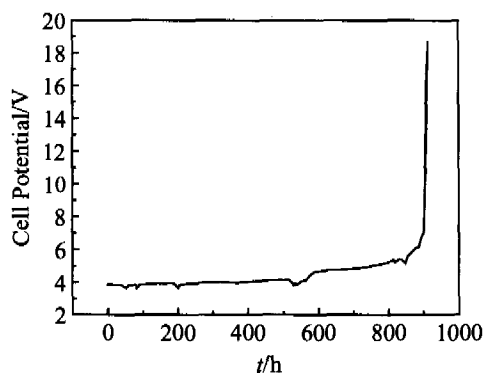


图9 电极槽压随时间的变化

Fig.9 Variations of cell potential with operation time during the accelerated electrolysis test for $\text{TiN}/70\%\text{IrO}_2 + 30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ coating electrode

3 结论

1) $420^\circ\text{C} \sim 540^\circ\text{C}$ 下制备得到的 TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极存在着 TiN 膜,但在 560°C 下 TiN 发生了热分解。

2) TiN 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极具有多层电化学结构和多孔性结构。

3) 随着制备温度的降低, 该涂层电极的裂纹增多, 多孔性结构更加明显, EIS 拟合参数 Q_1 , R_{ct} 随制备温度下降的变化规律也证实了电极的多孔性程度升高, 电极反应电阻减小, 电催化活性增大。随着制备温度的降低, 该涂层电极的析氧电催化活性越高, 该电极的析氧活性点得到更大程度提高。在 420℃~560℃的制备温度范围内, 420℃析氧电流密度最高, 高于文献报道的传统 Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的析氧电流密度。

4) 该种涂层阳极使用寿命高于传统的 Ti 基阳极, 表明 TiN 作为此类催化电极的载体是可行的。

参考文献 References

- [1] Beer H B. *US Patent*[P]: 549194, 1966
- [2] Trasatti S. *Electrochim Acta*[J], 2000, 45: 2377
- [3] Vercesi G P *et al.* *Electrochim Acta*[J], 1991, 36: 991
- [4] Comninellis C *et al.* *J Appl Electrochem*[J], 1991, 21: 335
- [5] Hu Jiming(胡吉明), Meng Huimin(孟惠民), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al.* *Acta Phys-Chim*(物理化学学报)[J], 2002, 18(1): 14
- [6] Rudenja S *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146(11): 4082
- [7] Kaskel S, Schlichte K, Chaplais G *et al.* *J Mater Chem*[J], 2003, 13: 1496
- [8] Miguel Angel Venteno, Ignacio Carrizosa, Jose Antonio Odriozola. *Applied Catalysis A: General*[J], 2003, 246: 365
- [9] Kulandaisamy S, Prabhakar Rethinaraj J, Chockalingam S C *et al.* *J Appl Electrochem*[J], 1997, 27(5): 579
- [10] Li Y J, Chang C C, Wen T C. *J Appl Electrochem*[J], 1997, 27: 227
- [11] Da Silva L A, Alves V A, Trasatti S *et al.* *J Electroanal Chem*[J], 1997, 427: 97
- [12] Da Silva L A, Alves V A, Da Silva M A P. *Electrochimica Acta*[J], 1996, 41: 1279
- [13] Wang Tingyong(王廷勇), Xu Likun(许立坤), Chen Guangzhang(陈光章). *Electrochemistry*(电化学)[J], 2002, 8(2): 172
- [14] Hu Jiming(胡吉明), Meng Huimin(孟惠民), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(6): 628
- [15] Trasatti S. *Electrochim Acta*[J], 1991, 2(36): 225
- [16] Marco M Musiani, Ferdinando Furlanetto, Paolo Guerriero. *J Electrochem Soc*[J], 1998, 145: 555
- [17] Xu Likun(许立坤), Song Shizhe(宋诗哲), Wang Tingyong(王廷勇). *Electrochemistry*(电化学)[J], 2003, 9(2): 177
- [18] Da Silva L A, Alves V A, Silva M A. *Electrochim Acta*[J], 1997, 42(2): 271
- [19] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhoes L O S. *Electrochim Acta*[J], 1999, 44: 4203

Study on Electrocatalytic Properties of TiN Based $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ Coating Anodes

Jiang Junfeng¹, Xu Haibo^{1,2}, Wang Tingyong², Wang Jia^{1,3}, Xu Likun², Cheng Guang¹

(1. Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

(2. Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

(3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110015, China)

Abstract: The $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ coating electrodes were prepared by the thermal decomposition on the TiN film as the carrier synthesized by means of multi-arc-ion-plating. The electrocatalytic activity of coating anodes was investigated by electrochemical measurements including cyclic voltammetry, anodic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray detector (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The life time of the electrode prepared at 460℃ was attained by accelerated electrolysis test. The results showed that the TiN peak could be detected on XRD pattern in the preparing temperatures range from 420℃ to 540℃, but decomposed at 560℃. It is showed that the preparing temperature had a significant effect on its morphology and electrocatalytic activity. The life time of TiN based $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ with high electrocatalytic activity is superior to that of the traditional Ti based $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ coating anode. It is feasible to use TiN as the carrier for $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ coating anode.

Key words: TiN; IrO_2 ; Ta_2O_5 ; electrocatalysis; oxide anode