

# Co 改性的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ 析氧涂层电极性能研究

吴 飞, 孙 文, 刘贵昌, 王立达\*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**为提升析氧电极催化性能及使用寿命,通过热解法制备了 Co 改性的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  四元氧化物电极。采用极化曲线 (LSV)、循环伏安曲线 (CV)、交流阻抗图谱 (EIS) 及加速寿命实验研究了电极在硫酸溶液中的析氧催化活性及稳定性。结果表明,随着 Co 摩尔分数的增大,涂层表面的粗糙度先降低后升高,而电极的析氧活性及加速寿命均先升高后降低;当 Co 摩尔分数为 50% 时电极催化活性最佳,而当 Co 摩尔分数为 30% 时电极寿命最长,与  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  电极相比寿命提高了约 76.7%。电化学测试结果表明,Co 改性电极催化活性的提高得益于反应控速步骤的改变、涂层表面反应位点数量的增大及电化学反应阻抗的降低。

**关键词:**热分解;涂层电极;Co 改性;析氧;稳定性

中图分类号:530.4140

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0122-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.022

## Study on properties of Co modified $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ coating electrode for oxygen evolution

WU Fei, SUN Wen, LIU Gui-chang, WANG Li-da\*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:**In order to improve the catalytic performance and service life of oxygen evolution electrode, Co modified  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  quaternary oxides electrode is prepared by thermal decomposition method. The catalytic activity and stability of the electrode for oxygen evolution in sulfuric acid solution are studied by means of polarization curve (LSV), cyclic voltammetry curve (CV), AC impedance spectroscopy (EIS) and accelerated life test. It is shown from the results that with the increase of Co content, the surface roughness of the coating decreases firstly and increases then, while both the oxygen evolution activity and accelerated life of the electrode increase firstly and decreases then. The electrode obtains the best catalytic activity when the content of Co is 50 mol%. The electrode has the longest service life when the content of Co is 30 mol%. Compared with  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  electrode, its service life increases by about 76.7%. Electrochemical test results show that the higher catalytic activity of Co modified electrode benefits from the variation of reaction rate control step, the increase of the number of reactive sites on the coating surface and the drop of electrochemical reaction impedance.

**Key words:**thermal decomposition; coating electrode; modified by Co; oxygen evolution; stability

在工业电化学如电镀有色金属、电解水制氢、冶金电积和电合成处理等过程中<sup>[1-7]</sup>,析氧反应是阳极发生的主要反应,阳极材料的析氧催化性能及耐腐蚀稳定性对于工业的发展至关重要。目前,全球冶金行业中约有 85% 的锌及 20% 的铜由电沉积过程得到<sup>[8-9]</sup>,其余有色金属如镍、铬等都可通过湿法电沉积获得。传统的阳极材料如石墨电极、铅基合金电极等虽价格低廉,但使用寿命短且析氧催化活性差,析氧过电位高达 0.8 V 以上,造成能源的巨大消耗。而铂电极虽然性能优异,但限于价格昂贵,难以实现工业化应用。因此,制备析氧催化活性好、耐

腐蚀、电化学稳定性强、价格便宜及寿命长的阳极材料仍是工业上的难点。钛基金属氧化物涂层电极是在钛基体表面涂覆金属氧化物的一类电极,简称 DSA 电极 (dimensionally stable electrodes),其自 20 世纪 60 年代末被 Reer 发现以来,由于与传统电极相比具有催化活性高、寿命长以及易于加工等优点而得到广泛应用<sup>[10]</sup>,其中铱钽氧化物 ( $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 涂层电极因具有优异的催化活性及稳定性被认为是最理想的析氧电极材料<sup>[11]</sup>。但由于该类电极大量使用性能优异的贵金属氧化物  $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  作为活性剂,从而大大提高了其生产成本。为了进一步提高

收稿日期:2022-02-18;修回日期:2022-11-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21978036)

作者简介:吴飞(1995-),男,硕士研究生,研究方向为钛阳极材料,1127834303@qq.com;王立达(1979-),男,博士,副教授,研究方向为新型电极材料研发,通讯联系人,ldwang@dlut.edu.cn。

电极性能并降低成本,学者们通过添加非贵金属氧化物如TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等与贵金属氧化物形成多元氧化物涂层电极<sup>[12-18]</sup>,提高了电极的综合性能。

近年来,Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>三元氧化物电极具备优异的稳定性及良好的析氧催化活性<sup>[14,19-21]</sup>,这得益于IrO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>较强的耐酸腐蚀性及导电性<sup>[22]</sup>,从而使得该类电极展现出优异的发展前景。陈等研究了不同Ir摩尔分数对Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极性能的影响,结果表明,当Ir摩尔分数为20%时,电极在硫酸中的加速寿命达到1 063 h,为纯IrO<sub>2</sub>电极的3.5倍,证明少量Ir的加入可显著提升阳极的析氧催化活性及稳定性<sup>[14]</sup>。Gonzalez等<sup>[23]</sup>通过Pechini法制备了无孔的Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极并用于柠檬黄的脱色,结果表明电极具备优异催化性能,脱色率达到90%以上。尽管该电极具备较强的稳定性,但其导电能力及催化活性仍有待提升。目前,一系列过渡金属(Fe、Co、Ni和Mn)氧化物因成本低和电催化稳定性好而被认为是最有前途的析氧反应(OER)替代品<sup>[8,24-25]</sup>。其中,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>由于其价格便宜、储量丰富及良好的导电催化活性等优点而被广泛研究<sup>[26-28]</sup>。笔者将向Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极中引入Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,通过物相表征及电化学手段研究Co改性的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的催化活性及稳定性,以期制备出具备高性能的析氧阳极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

钛片(TA<sub>2</sub>),宝泰集团有限公司生产;丙酮及异丙醇,分析纯,西陇科学股份有限公司生产;草酸、SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,均为分析纯,阿拉丁试剂公司生产;SbCl<sub>3</sub>,分析纯,天津光复试剂公司生产;H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O,35%,上海贵拓金属材料有限公司生产;Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产。

### 1.2 电极的制备

#### 1.2.1 钛基体的预处理

首先,使用砂纸对钛片进行打磨,除去表面的氧化膜;然后将钛片在丙酮溶液中超声除油1 h;最后将钛片放入质量分数为10%的草酸中,水浴加热,在98℃下刻蚀2 h,使得钛基体表面呈灰色麻面状。刻蚀结束后用去离子水冲洗,并将刻蚀后的钛片于异丙醇中保存。

#### 1.2.2 活性层的制备

将H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>和SbCl<sub>3</sub>按一定比例溶解在异丙醇溶液中,控制溶液中金属离子总浓度为0.2 mol/L,其中Ir摩尔分数为5%,Co摩尔分数分别为0、10%、30%、50%、70%和90%,Sn/Sb摩尔比控制为7:1。将上述溶液超声均匀后用毛刷将其均匀刷涂在预处理的钛基体上,随后分别在120℃的烘箱中烘干10 min,在550℃的马弗炉中煅烧10 min,取出空冷后进行第2次刷涂。重复上述刷涂、烘干、热解及空冷步骤12~15遍,使得最终电极表面氧化物增量约为7 g/m<sup>2</sup>,最后在450℃下煅烧固化1 h,即可制得不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>四元氧化物电极。

### 1.3 电极形貌、成分测试

利用扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Ultra 55, 德国)和能量色散光谱(EDX)分析电极表面形貌及元素组成。利用X射线衍射仪(XRD, 德国Bruker, D8型)对涂层的晶体结构进行分析。

### 1.4 析氧电化性能及稳定性测试

利用三电极体系对电极的电化学性能进行研究,所使用的设备为EC-Lab电化学工作站。制备的电极作为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电解液为0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,测试温度为25℃。极化曲线扫描速率为1 mV/s,循环伏安测试区间为0~1 V vs.SCE,扫描3圈并取最后一圈作图。EIS测量在1.3 V vs.SCE下进行,频率为0.01 Hz~100 kHz,施加的交流振幅为5 mV/rms,实验得到的结果用ZSimpWin软件拟合。加速寿命实验在0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中进行,温度为25℃,其中研究电极作为阳极,钛片作阴极,极板间距为2 cm,电流密度为10 000 A/m<sup>2</sup>。当电解槽槽压升高至8 V时认定电极失效。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面形貌及组成

不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的EDX结果如表1所示。由表1中可以看出,涂层中各元素质量分数和前驱体溶液中各组分组成基本相近,表明电极的成功制备。电极的表面形貌如图1所示。从图1中可以看出,不同摩尔分数Co的存在对涂层形貌有较大影响,随着Co摩尔分数的增加,涂层表面的粗糙度先降低后升高,当Co摩尔分数达到50%时,涂层表面最为光滑,该致密结构有利于阻止电解液及活性氧向基体的渗透,

抑制基体钝化,从而提高电极稳定性。而随着 Co 摩尔分数的进一步提高,涂层表面粗糙度加大,裂纹及孔洞加深,这归因于涂层表面大量  $\text{Co}_3\text{O}_4$  聚集生长。一方面,粗糙度的增加可有效增大涂层与电解液之间的接触面积,从而提高电极活性;另一方面,孔洞的存在不利于电极稳定性的提高。

表 1 不同 Co 摩尔分数的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  电极的 EDX 结果

Co 摩尔 分数/%	元素质量分数/%					
	O	Ir	Sn	Sb	Co	Ti
0	66.63	3.63	20.43	2.47	0	6.84
10	67.14	3.53	20.13	2.29	2.16	4.75
30	67.25	3.04	18.52	3.05	4.84	3.30
50	68.70	3.39	14.35	1.77	7.36	4.43
70	63.63	4.29	10.68	1.28	14.81	5.31
90	66.25	5.42	1.57	0.20	21.60	4.96

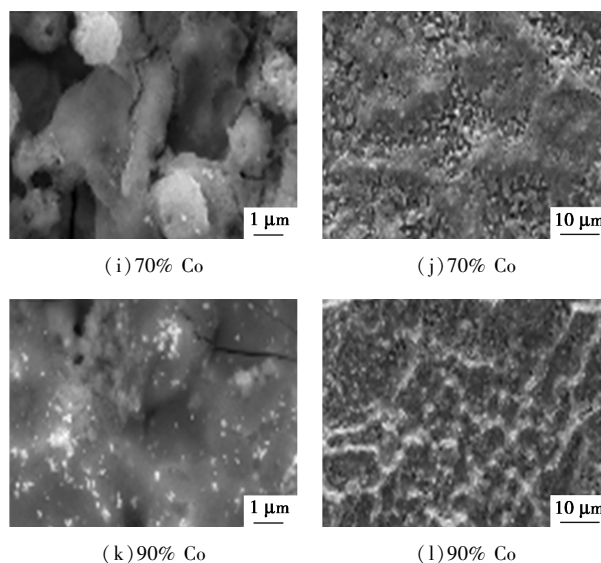
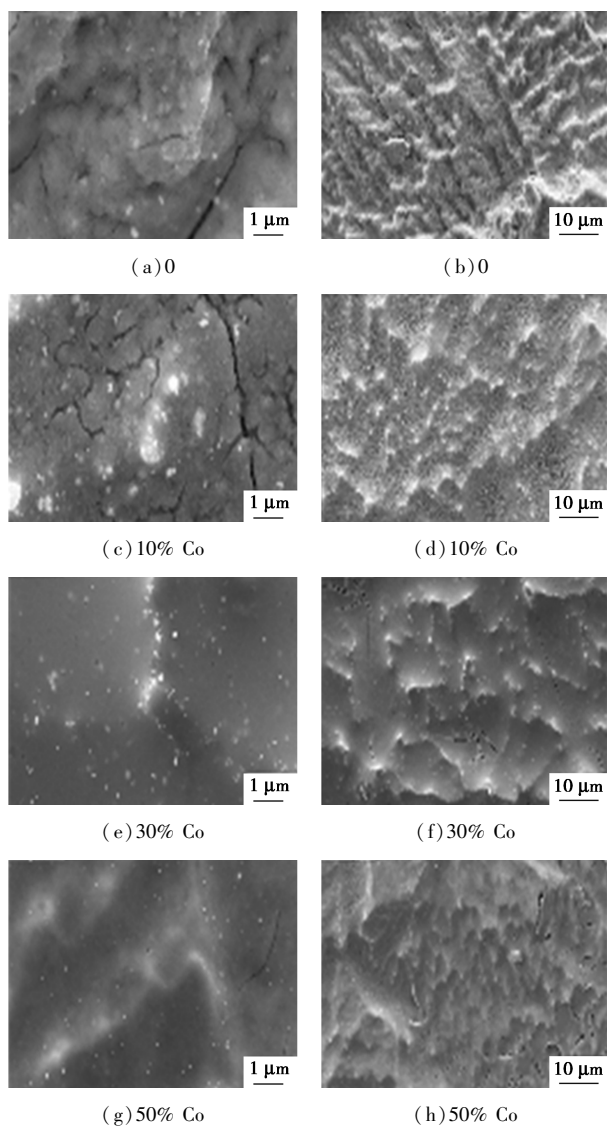
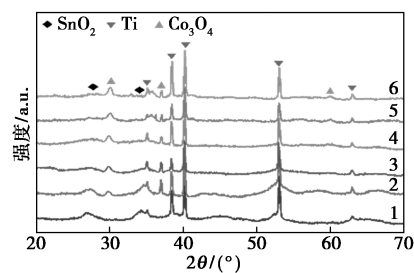


图 1 不同 Co 摩尔分数的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  电极的 SEM 图

### 2.2 XRD 分析

利用 XRD 对电极涂层的晶相结构进行分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到金属 Ti、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰的出现。金属 Ti 衍射峰的出现是由于涂层较薄,约为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ ,是由于 X 射线的穿透能力较强穿透涂层照射到 Ti 基体上所致。在  $2\theta$  为  $31.27^\circ$ 、 $36.84^\circ$  及  $59.4^\circ$  处分别对应尖晶石型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 (220)、(311) 及 (511) 晶面,而  $2\theta$  为  $26.58^\circ$  和  $33.87^\circ$  分别对应金红石型  $\text{SnO}_2$  的 (110) 和 (101) 晶面。其中  $\text{IrO}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  的衍射峰未被观察到,这是由于两者含量在涂层中分布较少,X 射线未能检测到所致。



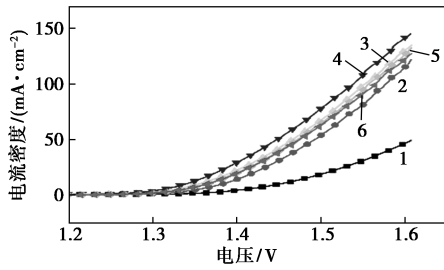
1—0; 2—10% Co; 3—30% Co; 4—50% Co; 5—70% Co; 6—90% Co

图 2 不同 Co 摩尔分数的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  电极的 XRD 图谱

### 2.3 析氧极化曲线分析

制备电极在  $0.5\ \text{mol/L}$  硫酸溶液的析氧极化曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,与未加  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的  $\text{Ti}/\text{IrO}_2-\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$  电极相比,不同 Co 摩尔分

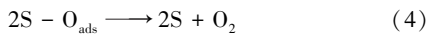
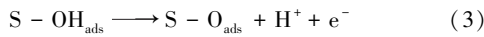
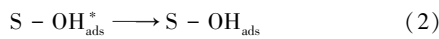
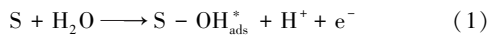
数的引入均显著提高了电极的析氧催化活性,说明Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的加入可促进阳极表面析氧反应的发生。当电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时,不同电极的电极电位分别为1.45、1.38、1.35、1.34、1.36 V和1.36 V。其中当Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>摩尔分数为50%时,电极的催化活性最高。



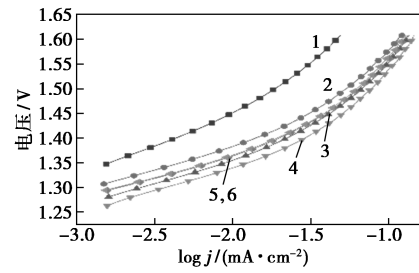
1—0;2—10% Co;3—30% Co;4—50% Co;5—70% Co;  
6—90% Co

图3 不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的极化曲线

为进一步探究Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>提高电极催化性能的机理,对测试结果进行了Tafel曲线绘制,结果如图4所示。当电极在酸性溶液中发生析氧反应时,反应机理可分为如下反应步骤<sup>[17]</sup>:



其中,S为涂层表面的反应活性物质,S-OH<sub>ads</sub><sup>\*</sup>、S-OH<sub>ads</sub>及S-O<sub>ads</sub>为反应中间产物。反应的控速步骤可由Tafel斜率的大小判断,以上4个反应步骤对应的Tafel斜率大小分别约为120、60、40 mV/dec和30 mV/dec。不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的析氧Tafel曲线如图4所示。从图4中可以看出,不同电极的Tafel曲线均呈双斜率特征,在不同电位区间存在不同的斜率。不同电位区间拟合得到的Tafel斜率如表2所示。从图2中可以看出,在低电位区间,未加Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的Tafel斜率大于120 mV/dec<sup>2</sup>,反应式(1)中活性物质与水的结合为控速步骤。当涂层电极经过Co改性后,斜率均小于100 mV/dec,反应的控速步骤发生改变,反应式(2)中反应中间产物S-OH<sub>ads</sub><sup>\*</sup>和S-OH<sub>ads</sub>的相互转换为控速步骤,而反应式(2)相对于反应式(1)更易发生,从而提高了反应活性。而在高电位区间斜率均大于120 mV/dec,控制步骤未发生改变。



1—0;2—10% Co;3—30% Co;4—50% Co;5—70% Co;  
6—90% Co

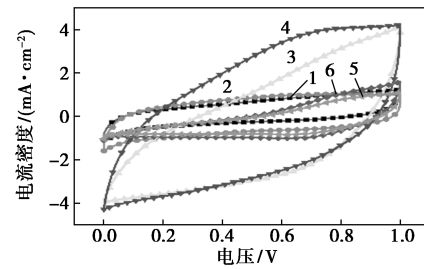
图4 不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的析氧Tafel曲线

表2 不同电极在不同电位区间的塔菲尔斜率

Tafel斜率	Co摩尔分数					
	0	10%	30%	50%	70%	90%
低电位区	123.6	98.8	96.7	92.1	94.9	95.6
高电位区	246.8	253.4	291.7	298.6	290.3	275.4

### 2.4 循环伏安特性分析

电极在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的循环伏安曲线如图5所示。从图5中可以观察到,在0.6~0.8 V vs. SCE区间存在氧化峰和还原峰,这与Ir(III)/Ir(IV)可逆氧化还原转变有关。涂层表面伏安电荷量与Co摩尔分数之间的关系如图6所示。



1—0;2—10% Co;3—30% Co;4—50% Co;5—70% Co;  
6—90% Co

图5 不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的循环伏安曲线

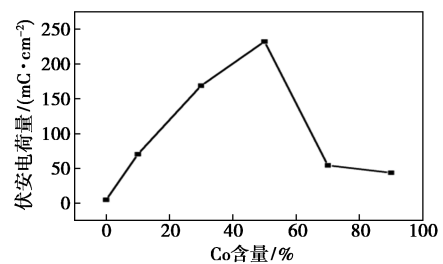


图6 不同Co摩尔分数的Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>电极的伏安电荷量

从图 6 中可以看出,随着 Co 摩尔分数的提高,伏安电荷量先增加后降低,当 Co 摩尔分数为 50% 时,伏安电荷量达到峰值,表明该组成的阳极表面具有最大的反应位点数量,这与极化曲线结果相一致。

### 2.5 交流阻抗分析

不同 Co 摩尔分数的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极的交流阻抗图谱如图 7 所示。在 Nyquist 图上只能观察到半圆弧的出现,说明阳极上发生的电化学反应以电化学反应为主,反应过程受溶液扩散影响较小。半圆弧的直径大小可用来表征电极表面和电解液之间的电荷传递过程,半径越大说明电荷传递过程越难发生,电极的催化活性越差。由图 7 中可以看出,与 Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极相比,Co 改性电极的半圆弧的半径显著减小,说明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可以提高电极涂层催化活性和导电性。使用 LR<sub>s</sub>(R<sub>ct</sub>Q<sub>dl</sub>) 等效电路对交流阻抗谱进行拟合,其中,L 为电感,R<sub>s</sub> 为溶液电阻,R<sub>ct</sub> 为电荷转移电阻,Q<sub>dl</sub> 为电容,当 Q<sub>dl</sub> 越大,表明反应电荷转移能力越强。交流阻抗拟合结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,随着 Co 摩尔分数的提高,电极的电化学反应阻抗 R<sub>ct</sub> 先减少后增大,Q<sub>dl</sub> 先增大后减少,且均在 Co 摩尔分数为

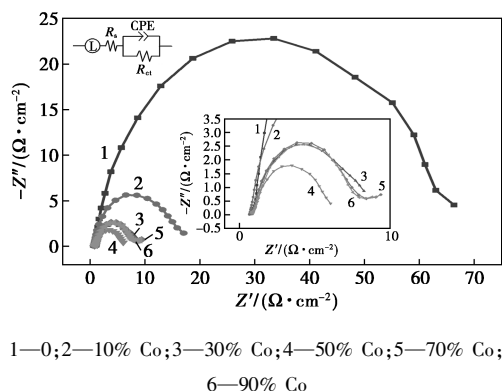


图 7 不同 Co 摩尔分数的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极的交流阻抗图谱

表 3 交流阻抗拟合结果

Co 摩尔分数/%	L(H) × 10 <sup>-19</sup>	R <sub>s</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> /(mF·cm <sup>-2</sup> ) × 10 <sup>-2</sup>	n <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
0	3.38	0.8246	0.111	0.8463	59.791
10	2.11	0.7692	1.737	0.8578	14.801
30	3.65	0.8109	3.844	0.7968	7.234
50	3.26	0.8253	6.851	0.7187	5.646
70	3.63	0.8311	2.016	0.8052	7.312
90	2.41	0.8467	2.011	0.7583	7.457

50% 时达到峰值,说明电极催化活性的提高和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入降低了涂层的电化学阻抗有关,这得益于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 优异的导电性及催化活性。

### 2.6 电极稳定性分析

电极的使用寿命是评价电极性能的重要参数。对电极进行强化寿命实验以研究电极稳定性,结果如图 8 所示,测试条件为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,电流密度为 10 000 A/m<sup>2</sup>。从图 8 中可以看出,电极的强化寿命随着 Co 摩尔分数的增加先升高后降低,当 Co 摩尔分数为 3% 时,电极强化寿命最高,达到 53 h,与未掺杂 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极相比,强化寿命提高约 76.7%,这是由于当 Co 摩尔分数较低时,电极涂层表面十分致密,裂纹很少,可有效抑制电解过程中电极液渗入到钛基体,从而抑制基体的钝化,进而提高了电极的稳定性。而当 Co 摩尔分数过高后,电极涂层表面裂纹数量增加,同时由于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 耐酸性较差,造成电极的稳定性快速降低。

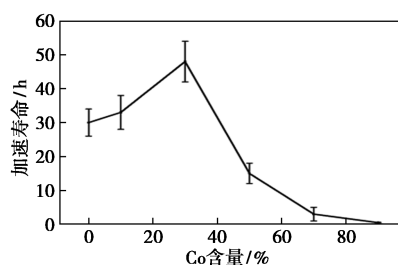


图 8 不同 Co 摩尔分数的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极的加速寿命实验

## 3 结论

(1) 利用热解法制备了 Co 改性的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 四元氧化物电极,结果表明,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入可显著提高电极的析氧催化活性及稳定性,当 Co 摩尔分数为 50% 时,电极的催化性能最优异,电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,电极电位仅为 1.34 V,有效降低了能耗。当 Co 摩尔分数为 30% 时,电极加速寿命最长,与 Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极相比,寿命提高约 76.7%,这和涂层的致密性有关。

(2) 利用电化学方法探究了 Co 改性电极性能的机理,结果表明,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的加入可改变电极在反应过程中的控速步骤,提高反应速率,同时循环伏安和交流阻抗结果表明,催化活性的提高与涂层表面反应位点数量的增加及电化学反应阻抗的降低有关。

## 参考文献

- [1] Song Q, Wu J, Zhang H, *et al.* Performance of Ti-based dimensionally stable anode for chromium plating application [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(6):507-514.
- [2] Mehdipour M, Tabaian S H, Firoozi S. Effect of IrO<sub>2</sub> crystallinity on electrocatalytic behavior of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MWCNT composite as anodes in chlor-alkali membrane cell [J]. Ceramics International, 2019, 45(16):19971-19980.
- [3] Deng L, Liu Y, Zhao G, *et al.* Preparation of electrolyzed oxidizing water by TiO<sub>2</sub> doped IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode with high selectivity and stability for chlorine evolution [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 832:459-466.
- [4] Wu W, Huang Z, Lim T T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 480:58-78.
- [5] Zanta C L P S, Michaud P A, Comminellis C, *et al.* Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based anodes for wastewater treatment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(12):1211-1215.
- [6] Gao J, Zhao H H, Jiao W, *et al.* Enhanced electro-catalytic degradation and kinetics of phenol in wastewater by high-gravity field with Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> anodes [J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 168:100-107.
- [7] 迟明超, 运晓静, 罗斌, 等. DSA 电极的制备及应用的研究进展 [J]. 应用化工, 2021, 50(2):498-503.
- [8] 施友富, 蒋开喜, 王海北. 采用加压浸出工艺优化传统湿法炼锌流程研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2012, (5):11-14.
- [9] 臧秀进. 湿法炼铜工艺研究 [J]. 科技创新导报, 2009, (36):3-4.
- [10] Zhang Z. Application of titanium coated electrode for forty years [J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(1):50-52.
- [11] Xu W, Haarberg G M, Seland F, *et al.* The durability of the thermally decomposed IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anode in a sulfate solution [J]. Corrosion Science, 2019, 150:76-90.
- [12] Zhou X, Ye Z, Hua X, *et al.* Electrocatalytic activity and stability of Ti/IrO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> anode in 0.5 M NaCl solution [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 14(7):1213-1219.
- [13] Liu B, Wang S, Wang C, *et al.* Electrochemical behavior and corrosion resistance of IrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide coatings for promoting oxygen evolution in sulfuric acid solution [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(2):264-273.
- [14] Qin X, Zhao Y, Li J, *et al.* The effect of Ir content on the stability of Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for O<sub>2</sub> evolution [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(3):743-754.
- [15] Yan Z, Li G, Wang J, *et al.* Electro-catalytic study of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated anodes with pretreated titanium substrates [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680:60-66.
- [16] Zhang J, Hu J, Zhang J, *et al.* IrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(9):5218-5226.
- [17] Ye Z, Meng H, Chen D, *et al.* Structure and characteristics of Ti/IrO<sub>2</sub>(x)+MnO<sub>2</sub>(1-x) anode for oxygen evolution [J]. Solid State Sciences, 2008, 10(3):346-354.
- [18] Xu W, Haarberg G M, Sunde S, *et al.* Calcination temperature dependent catalytic activity and stability of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes for oxygen evolution reaction in aqueous sulfate electrolytes [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(9):F895-F900.
- [19] Palma-Goyes R E, Silva-Agredo J, Vazquez-Arenas J, *et al.* The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2):3010-3017.
- [20] Pathiraja G C, Nanayakkara N, Wijayasinghe A. Oxygen evolution reaction of Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> electrode: A study by cyclic voltammetry, Tafel lines, EIS and SEM [J]. Bulletin of Materials Science, 2016, 39(3):803-809.
- [21] Chen X, Chen G. Investigation of Ti / IrO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Electrodes for O<sub>2</sub> evolution: Calcination temperature and precursor composition effects [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152:59-64.
- [22] 王燕, 赵瑞阳, 朱怀工, 等. 新型 Ce 掺杂 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的制备及其性能研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(11):90-93, 95.
- [23] Gonzalez-Fuentes M A, Bruno-Mota U, Mendez-Albores A, *et al.* Synthesis and characterization of uncracked IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide films using organic precursors and their application for the oxidation of tartrazine and dibenzothiothiophene [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(3):105-127.
- [24] Liu J, Wang Z, Su K, *et al.* Self-supported hierarchical IrO<sub>2</sub>@NiO nanoflake arrays as an efficient and durable catalyst for electrochemical oxygen evolution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29):25854-25862.
- [25] Li K, Xu D, Liu K, *et al.* Catalytic combustion of lean methane assisted by an electric field over MnxCoy catalysts at low temperature [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(16):10377-10388.
- [26] Wu K, Shen D, Meng Q, *et al.* Octahedral Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles with high electrochemical surface area as electrocatalyst for water splitting [J]. Electrochim Acta, 2018, 288:82-90.
- [27] Su L, Wang Y, Sha Y, *et al.* Ternary active site Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO/MnO<sub>2</sub> electrode with enhanced capacitive performances [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656:585-589.
- [28] Hou C, Hou Y, Fan Y, *et al.* Oxygen vacancy derived local build-in electric field in mesoporous hollow Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres promotes high-performance Li-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(16):6967-6976. ■