

三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的制备及性能研究

黄庆兰¹, 潘春昊¹, 俞小花¹, 庄晓东^{2,3}, 谢刚^{1,2,3*}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650503;

3. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南 昆明 650503)

摘要: 采用热分解法在 350°C 下制备了不同摩尔比的三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极, 分析了 Ag、Ru、Mn 在不同摩尔比下钛阳极的电化学性能。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对钛阳极涂层进行表面形貌和物相分析, 结果表明, Mn 可以改善涂层的形貌结构。通过循环伏安测试 (CV)、线性扫描 (LSV) 和强化电解寿命测试 (ALT) 探究了涂层钛阳极的电化学行为, 结果表明, 添加合适比例的 Ag、Mn 可以改善涂层的电催化性、导电性和耐腐蚀能力, 当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时钛阳极的析氧电位为 0.720 6 V, 当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 和 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 时所制备的涂层钛阳极综合性能最好, 使用寿命可达 36.7 h 和 36.5 h。

关键词: 钛阳极; 银钌锰涂层; 电化学性能; 强化电解寿命; 热分解法

中图分类号: TQ150

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.030

Preparation and performance study of ternary coating Ag-Ru-Mn/Ti anode

HUANG Qing-lan¹, PAN Chun-hao¹, YU Xiao-hua¹, ZHUANG Xiao-dong^{2,3}, XIE Gang^{1,2,3*}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China; 2. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650503, China;

3. State Key Laboratory of Common Associated Nonferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China)

Abstract: Ternary coated Ag-Ru-Mn/Ti anodes with different molar ratios are prepared via thermal decomposition at 350°C. The electrochemical performance of these titanium anodes under different molar ratios of Ag, Ru and Mn is analyzed. Their surface morphology and phase are analyzed by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that Mn can improve the topography and structure of the coating. The electrochemical behavior of these coating titanium anodes is explored by means of cyclic voltammetry (CV), polarization curve (LSV) and accelerated life test (ALT). It is verified that adding the appropriate proportion of Ag and Mn can improve the electrocatalytic property, electrical conductivity and corrosion resistance of the coating. The oxygen evolution potential of the anode is 0.720 6 V when $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$. The titanium anodes prepared under $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ and $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$, respectively have the best comprehensive performance. Their service life can reach 36.7 h and 36.5 h, respectively.

Key words: titanium anode; Ag-Ru-Mn coating; electrochemical performance; enhanced electrolytic lifespan; thermal decomposition

在湿法炼锌工艺中, 铅基阳极因其容易制备、价格便宜的优势被广泛用于锌电积过程的阳极材料上, 然而其本身也存在着变形失效、电解时易引入铅杂质的问题, 最终影响沉积锌的质量。涂层钛阳极作为新型惰性阳极材料具有高物理强度、不易溶解的特性被应用于化工、电镀、冶金等多个领域。涂层钛阳极以 Ti 为基体, 在其表面涂覆 Ru、Ir、Ta、Sn 等金属氧化物作为活性层, 再经过高温烧结而成^[1]。

目前贵金属涂层钛阳极最主要的 2 种电极材料是钌系涂层电极和铱系涂层电极, 研究者们发现二元涂层阳极在电化学性能和使用寿命等方面不能完全满足涂层钛阳极的实际应用, 因此一般采用添加第 3 组元或更多组元来改善阳极涂层的综合性能。热分解法是涂层制备工艺中最常用的方法, 然而热分解法制备的涂层表面会出现“龟裂纹”, 这种结构可以增加反应面积, 但是也使得钛基体易被电解液渗入

收稿日期: 2023-03-10; 修回日期: 2023-11-04

基金项目: 云南省科技计划项目 (2107AA110005); 云南省科技人才和平台计划项目 (2017HA012); 云南省人才计划 (YNWR-QNBJ-2018-327)

作者简介: 黄庆兰 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为湿法冶金电极材料, 2450040860@qq.com; 谢刚 (1961-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向为有色金属湿法冶金, 通讯联系人, gangxie@sina.com。

腐蚀导致阳极失效。导致阳极失效的因素为涂层溶解和涂层剥离^[2]。

Alibek 等^[3]采用热分解法制备了不同比例 RhO_x 的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 + \text{RhO}_x + \text{ZrO}_2$ 电极,其中 10% $\text{IrO}_2 - 60\% \text{RhO}_x - 30\% \text{ZrO}_2$ 涂层的阳极具有较大的电化活性表面积和较高的稳定性,但对析氧的电催化活性较差。Xu 等^[4]研究了一系列 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极,这些阳极对析氧反应(OER)的催化活性取决于焙烧温度、涂层负载量(涂层厚度)、钛基体预处理和涂层方法。王冰冰等^[5]采用热分解法和溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ru}-\text{Ti}/\text{Ti}$ 阳极涂层,相较于热分解法,采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ru}-\text{Ti}/\text{Ti}$ 阳极涂层形貌结构较均匀、析氧电位和电催化活性较好。林琳等^[6]制备了 Ti 基 DSA, RULRTATI 涂层钛阳极使用寿命比较长,而析氯过电位相对较低,通过实际挂片实验发现 RULRTATI 涂层钛阳极能够有效节约成本、提升锌质量。潘春昊等^[7]探究了不同银钌配比和不同焙烧温度下银钌涂层钛阳极的性能,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) = 7 : 3$,焙烧温度为 350°C 时涂层阳极具有优良的导电性和电催化性。庄晓东等^[8-9]制备了 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ 阳极,Sn 可改善涂层形貌、细化涂层晶粒,3% Sn 的 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ 阳极综合性能最好;制备了不同成分的含 Mn 涂层钛阳极,Mn 可以减少涂层的表面裂纹,Mn 与 Ir、Ru 形成相应金属氧化物的固溶体可以提高涂层的稳定性。Alanazi N M 等^[10]探究了 Co_3O_4 对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电催化活性和稳定性的影响,少量的 Co_3O_4 由于其致密的自然包覆而提高了 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极在 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的寿命。

Bao Liu 等^[11]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{RuO}_2 - \text{SiO}_2$ 阳极, $n(\text{Ir}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Si}) = 9 : 21 : 70$ 的阳极具有较高的电催化活性、一定的使用寿命和较低的成本,最适合于 OER。Huang 等^[12]采用焙烧和连续加热的方法对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 阳极进行热预处理,然后在 450°C 下热分解 30 min,烘烤方式和升温速率对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的裂纹密度和裂纹宽度有明显影响。霍淑利^[13]在钛基体上原位合成了 TiO_2 纳米结构,研究了 TiO_2 纳米结构对于 IrO_2 涂层钛阳极性能的影响。宁慧利等^[14]采用热分解制备了不同含量石墨烯的涂层钛阳极 $\text{Ti}/\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{G}$,加入 0.4 g/L 石墨烯阳极的电化学性能最好。Yan 等^[15]对 $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层阳极的 Ti 基体进行草酸浸蚀和氢处理,与未经处理的阳极相比,基体经草酸浸蚀和分别在 $300, 400, 500^\circ\text{C}$ 和 600°C 氢处理的阳极

表现出较好的电催化性能和较长的寿命。Wu 等^[16]采用热分解法在 Ti 基体上制备了 $40\% \text{RuO}_2 - 60\% \text{ZrO}_2$ 二元氧化物电极涂层,在 290°C 下制备的氧化物涂层显示出最高的比电容(949 F/g)。Wu 等^[17]提出了一种高度多孔和良好粘附的电沉积 $\text{SiO}_2(\text{e-SiO}_2)$ 膜作为中间层,活性氧化物在整个 e-SiO_2 膜厚度上完全填充在多孔网络中,形成“全深度”的高孔隙氧化物电催化涂层。

针对钌系涂层钛阳极由于表面结构容易导致涂层失效的问题,笔者以 Ag、Ru、Mn 为原料在钛基体上制备了不同摩尔比的三元涂层钛阳极,探究了 Ag、Mn 元素的加入对钛阳极结构和性能的影响。通过 XRD、SEM 对涂层的微观结构进行了表征,采用 CV、LSV 测试研究了电极在酸性溶液中的电化学行为,采用强化电解寿命测试(ALT)评价了阳极的使用寿命。

1 实验

1.1 钛阳极制备

1.1.1 钛基体预处理

为制备涂层钛阳极,将尺寸为 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的(工业用 TA2 级)钛板作为基体并依次进行除油和酸蚀预处理,为保证酸蚀时钛基体的表面质量,首先将钛基体用砂纸打磨后放入微沸状态下 10% 的碳酸钠溶液中浸泡 1 h 以去除钛基体表面的氧化物和油污;将除油处理后的试样放入 20% 的草酸溶液和 5 mL 的盐酸中刻蚀 2 h,以获得粗糙度均匀的灰色表面,增加涂层和基体的接触面积,从而增强涂层与基体之间的结合力,获得具有优良导电性和较长使用寿命的钛阳极,最后用去离子水冲洗试样并放入无水乙醇中备用。

1.1.2 涂覆液的制备

以水合三氯化钌、 0.1 mol/L 的硝酸银溶液和 50% 的硝酸锰溶液为原料,取适量金属盐分别溶于乙醇或正丁醇(溶解三氯化钌)中,超声处理 20 min 使之均匀混合,配制成 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/mL}$ 的三氯化钌溶液、硝酸银溶液和硝酸锰溶液。涂敷液中各金属离子按照 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) = 7 : 3$, $n(\text{Ru}) : n(\text{Mn})$ 分别为 $1 : 9, 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3, 9 : 1$ 的摩尔比进行配制,即分别配制 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn})$ 分别为 $7 : 3 : 27, 7 : 3 : 7, 7 : 3 : 3, 49 : 21 : 9, 21 : 9 : 1$ 的涂覆液。

1.1.3 钛阳极的制备

将制备好的涂敷液用软毛刷均匀涂在处理好的钛基体表面,经过远红外线灯照射烘干后放入马弗

炉中 350℃ 烧结 10 min, 自然冷却至室温后再次涂敷, 每次涂刷 0.1 mL 的涂覆液, 反复涂刷烧结 10 次, 直至涂层厚度达到 10 层共计 1 mL 涂覆液, 最后一次烧结时间为 1 h。

1.2 物相及形貌表征

试样的物相分析采用荷兰帕纳科 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪; Cu 靶 K α 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\sim 90^\circ$, 测试结果用 Jade6.5 软件进行分析计算。利用日本日立 TM-3000 扫描电镜 (SEM) 对阳极的微观结构进行形貌分析。

1.3 电化学性能测试

试样的电化学性能测试用万通 Autolab-302N 电化学 workstation 在配置好的 1 mol/L 硫酸溶液中进行。采用三电极体系, 工作电极连接钛阳极, 测试面积为 $1\ \text{cm}^2$, 饱和硫酸亚汞电极为参比电极, $1.5\ \text{cm} \times 1.5\ \text{cm}$ 的铂片为对电极, 测试温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。控制电位的循环伏安测试 (CV) 的测试条件为: 起止电压为 0 V, 电压范围为 $-0.8\sim 0.8\ \text{V}$, 扫描速率为 $10\ \text{mV/s}$, 扫描 5 组, 若无明显失效行为即取中间的第 3 组作为测试结果。采用线性扫描伏安法 (LSV) 对制备的试样进行极化测试, 测试条件为: 起始电压为 0 V, 终止电压为 12 V, 扫描速率为 $5\ \text{mV/s}$ 。用 NOVA 软件对测试结果进行分析处理。

1.4 强化电解寿命测试

采用恒电流仪在 1 mol/L 的硫酸溶液中进行强化电解寿命测试 (ATL), 测试条件为: 电流密度 $1\ \text{A/cm}^2$, 阴阳极极距 2 cm, 测试温度 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 阳极为所制备的涂层钛阳极, 阴极为高纯钛网。测试时观察两极端电压, 当电压值从初始电压升高至 10 V 时, 即认为阳极涂层失效, 然后将强化电解寿命记录为直到失效的时间。

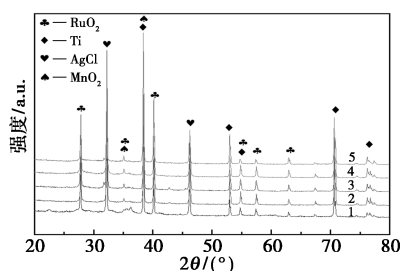
2 结果与讨论

2.1 涂层的形貌与结构

2.1.1 XRD 分析

350℃ 下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的 XRD 图如图 1 所示。

由图 1 中可以看出, 各组分没有明显差异, 其中 MnO_2 的含量有略微不同, 各组峰值尖锐明显, 其中 Ti 的相关特征峰在 32.142° 、 38.187° 、 46.236° 、 52.801° 、 54.935° 、 70.403° ; RuO_2 的相关特征峰在 27.842° 、 40.112° ; AgCl 的相关特征峰在 32.142° 、 57.569° 、 63.257° ; MnO_2 的相关特征峰在 36.106° 、



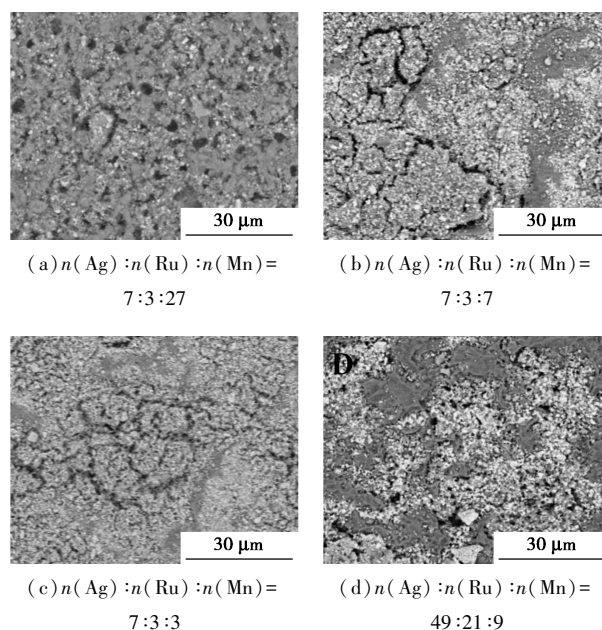
1— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:27$; 2— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:7$; 3— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:3$; 4— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49:21:9$; 5— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21:9:1$

图 1 350℃ 下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的 XRD 图

54.998° 、 68.328° 、 70.403° 。各峰与标准图谱对比可发现在 (110)、(101) 晶面均有少许偏离, 说明涂层中含有 Ag、Ru、Mn 的固溶体。其中 RuO_2 主要为金红石型结构, MnO_2 为斜方晶体结构, AgCl 主要为八面体晶体结构。

2.1.2 SEM 分析

350℃ 下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的 SEM 图如图 2 所示。



(a) $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:27$ (b) $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:7$
(c) $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7:3:3$ (d) $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49:21:9$

图 2 350℃ 下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的 SEM 图

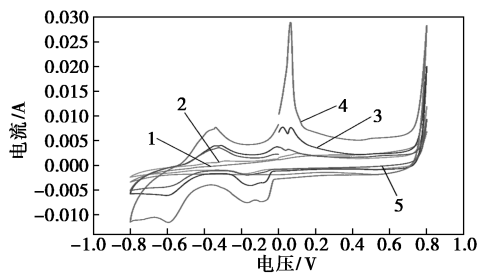
由图 2 中可以看出, 各组均有特征元素的特征表象, 涂层表面有宽度深浅不均匀的裂纹。从图 2 (a) 中可以看出, 表面除了出现少量的龟裂外, 还呈现出黑色多孔状结构, 这是由于此时 Mn 摩尔分数较高, 而 MnO_2 为黑色斜方晶体, 表面会呈现较黑的颜色; 从图 2 (b) 中可以看出, 表面形成了较明显的

龟裂,这是由于此时的 RuO_2 最多,形成了独有的龟裂纹;随着 Mn 元素的减少,表面龟裂减少,从图 2(c)中可以看出,表面呈现灰麻状,龟裂几乎消失,出现了较大结构的晶体颗粒;从图 2(d)中可以看出,表面平滑,有少量的龟裂,裂缝深度较浅,同时可以看到表面结构由于 Mn 的加入连接变得更加紧密,此时由于 AgCl 的熔点较低,会在一些孔洞中析出形成白色结晶。当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$ 时,表面出现了特殊的情况,涂层表面形成了凸起的 AgCl 晶体结构,同时出现了黑色的团状物,这是由于 MnO_2 的摩尔分数低使得涂层不能与钛基体结合紧密,同时,由于表面涂层 RuO_2 的结构有较大的空隙, AgCl 熔融将不多的 MnO_2 推出至表面形成薄膜。

2.2 电化学性能

2.2.1 循环伏安法测试

350℃下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的循环伏安图如图 3 所示。



1— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27$; 2— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7$; 3— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$; 4— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$; 5— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$

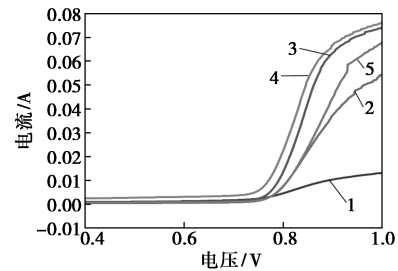
图 3 350℃下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的循环伏安图

由图 4 可以看出, $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27] = 0.0024 \text{ C/cm}^2$, $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7] = 0.00181 \text{ C/cm}^2$, $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3] = 0.00395 \text{ C/cm}^2$, $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9] = 0.008 \text{ C/cm}^2$, $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1] = 0.00266 \text{ C/cm}^2$ 。循环伏安曲线所围的面积大小反映电极表面活性点数目^[18-19]。其中 $Q[n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9]$ 表面积最大,具有最多的活性点位,因此该电极具有最好的电化学催化活性,通过对比可以看出,添加适当的 Mn 元素可以提高电催化活性。

2.2.2 极化测试

350℃下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的极化曲

线如图 4 所示。



1— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27$; 2— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7$; 3— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$; 4— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$; 5— $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$

图 4 350℃下三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的极化曲线

由图 4 中可以看出,在相同电位下, $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 的电流密度最高,其次是 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 、 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$ 、 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7$,而 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27$ 的电流密度最低,当加入的 Mn 元素过多时会减弱阳极的导电性,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时具有最好的导电性。同时,不是 Mn 元素的摩尔分数越高,电极的导电性就会越好。对于以析氧为主的电积体系,涂层阳极的析氧电位越低,电流效率越高,电能效耗也越低^[20-21]。经过观察 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 的析氧电位为 0.7206 V, $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 的析氧电位为 0.7342 V, $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$ 和 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7$ 的析氧电位为 0.7542 V, $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27$ 的析氧电位为 0.7812 V,可以得出各组析氧电位差别不大,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时具有最小的析氧电位,说明该阳极具有最高的电催化活性。

在硫酸溶液中,对金属惰性阳极进行极化测试时会发生以下过程:①阳极氧化,电极表面生成相应的氧化膜;②阳极钝化;③析出氧气。其中析出氧气的位置代表了反应发生的容易度,析氧电位越小说明在较低电压下就越容易发生锌的电沉积反应。

2.2.3 强化电解寿命测试

为了确定不同摩尔比三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的使用寿命(SL),在 1 mol/L 的硫酸溶液中,1 A/cm² 的恒定电流密度下对所制备的三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极进行强化电解寿命测试,结果如表 1 所示。

表 1 钛阳极各组强化电解寿命测试结果

样品	强化电解寿命时间/h
三元涂层 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 27$	32.3
三元涂层 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 7$	34.1
三元涂层 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$	36.7
三元涂层 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$	36.5
三元涂层 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$	34.3

由表 1 中可以看出,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 和 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时电极具有较长的使用寿命,分别为 36.7 h 和 36.5 h, Ag 和 Mn 的加入加强了钌系涂层的耐腐蚀性,其中 MnO_2 涂层具有较好的耐腐蚀性,说明 MnO_2 保护层的作用更好。而过度添加 Mn 元素并不能起到更好的保护作用,这是由于 MnO_2 的导电性不好会导致阳极升温,使阳极表面的氧气更容易与阳极发生反应,而是要达到相应的元素比例才能使涂层具有更好的耐腐蚀性。

3 结论

采用热分解法制备了不同摩尔比三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极,探究了不同 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn})$ 下钛阳极的性能。SEM 分析结果表明,三元 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的涂层结构根据添加 Mn 元素的多少呈现出不同的特点,其中最特殊的是当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 21 : 9 : 1$ 时,涂层表面出现黑色的物质,结合 XRD 分析表明,该组并未出现其他元素,考虑到黑色物质是在表面形成的 MnO_2 。循环伏安测试和线性扫描分析结果表明, MnO_2 摩尔分数过高时容易影响阳极的电化学性能,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 和 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 时导电性最好, $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时电催化性能最好。三元涂层 Ag-Ru-Mn/Ti 阳极的电化学性能因各元素间的相互影响而导致催化活性、导电性和耐腐蚀性的不同。强化电解寿命测试表明,添加 Ag、Mn 元素会使阳极涂层具有更好的耐腐蚀性,Mn 元素的耐腐蚀性优于 Ag 元素,当 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 7 : 3 : 3$ 和 $n(\text{Ag}) : n(\text{Ru}) : n(\text{Mn}) = 49 : 21 : 9$ 时具有最好的使用寿命。

参考文献

- [1] 林琳,田林,庄晓东,王冰冰.试析涂层钛阳极的研制及在电解锌中的应用[J].冶金管理,2020,(21):23-24.
- [2] 王冰冰,谢刚,俞小花,等.析氧型贵金属涂层钛阳极的研究进展[J].有色金属科学与工程,2021,12(1):1-7.
- [3] Alibek R,Atapour M,Aghajani A,et al.Microstructure and electrochemical properties of $\text{IrO}_2 + \text{RhO}_x + \text{ZrO}_2$ coated titanium anodes [J].Electrochimica Acta,2020,(329):135158.
- [4] Xu W,Haarberg G M,Seland F,et al.The durability of the thermally decomposed $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium anode in a sulfate solution[J].Corrosion Science,2019,150:76-90.
- [5] 王冰冰,田林,庄晓东,等.Ru-Ir/Ti 阳极的制备及性能[J].应用化工,2021,50(12):3336-3339,3345.
- [6] 林琳,田林,李小英,等.涂层钛阳极的研制分析及在电解锌中的应用研究[J].化工管理,2019,(26):25-26.
- [7] 潘春昊,谢刚,俞小花,等.银钌涂层钛阳极制备及电化学性能[J].有色金属工程,2022,12(11):23-29.
- [8] 庄晓东,田林,林琳,等. $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 阳极的制备与性能研究[J].现代化工,2023,43(1):145-149.
- [9] 庄晓东,田林,林琳,等.含 Mn 涂层钛阳极的制备及性能[J].有色金属工程,2022,12(7):33-38.
- [10] Alanazi N M,Al-Abdulahdi A I,Al-Zharani T Y,et al.Electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ coated Ti anode in acid media [J].Surface and Coatings Technology,2019,374:815-821.
- [11] Liu B,Wang C Y,Chen Y Q,et al.Surface determination and electrochemical behavior of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SiO}_2$ ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application [J].Electrochimica Acta,2018,264:350-357.
- [12] Huang,C An,Yang,et al.Effect of precursor baking on the electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anodes [J].Surface & Coatings Technology,2018,350:896-903.
- [13] 霍淑利.纳米 $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ 基 IrO_2 涂层钛阳极的制备及其性能研究[D].西安:西北大学,2017.
- [14] 宁慧利,辛永磊,许立坤,等.含石墨烯 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极性能改进研究[J].稀有金属材料与工程,2016,45(4):946-951.
- [15] Yan Z,Zhao Y,Zhang Z,et al.A study on the performance of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated anodes with surface treated Ti substrates[J].Electrochimica Acta,2015,157:345-350.
- [16] Wu,Yunmiao,Zhu,et al.Effects of temperature on the capacitive performance of $\text{Ti}/40\% \text{RuO}_2\text{-}60\% \text{ZrO}_2$ electrodes prepared by thermal decomposition method [J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2017,789:133-139.
- [17] Wu L K,Liu X Y,Hu J M.Electrodeposited SiO_2 film:A promising interlayer of highly active Ti electrode for oxygen evolution reaction [J].Journal of Materials Chemistry A,2016,4:11949-11956.
- [18] Burke L D,Murphy O J.Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of RuO_2 electrodes[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,1979,96(1):19-27.
- [19] Mazhari H,Jafarzadeh K,Mirali S M.An investigation of the effect of RuO_2 on the deactivation and corrosion mechanism of a $\text{Ti/IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ coating in an OER application [J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2016,777(15):67-74.
- [20] 简相坤,刘石彩.活性炭微结构与吸附、解吸 CO_2 的关系[J].煤炭学报,2013,38(2):326-330.
- [21] 韩红青,朱岳.膨润土改性及其应用研究[J].无机盐工业,2011,43(10):5-8.■