

# 基于 TNTs 中间层的钌铱钽氧化物阳极制备及强化寿命研究

俞益航, 王新令, 励蓉, 曹华珍

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

**摘要:** **目的** 通过 TNTs ( $\text{TiO}_2$  纳米管阵列) 中间层的引入以及涂层成分调控, 制备具有优异析氯性能的长寿命金属氧化物阳极。**方法** 采用阳极氧化法及热处理工艺, 在钛基体上原位生长导电性良好、化学性质稳定的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列, 进而通过涂覆、热分解法制备不同组成的 RuIrTa 氧化物复合电极。利用场发射扫描电镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 等仪器, 对电极的微观形貌、成分及晶体结构进行表征。借助循环伏安曲线、加速腐蚀试验研究电极的析氯活性及强化寿命, 重点考察了涂覆液配比以及涂覆量等对电极性能的影响, 并通过析氯实验研究了所制备的氧化物阳极对水体中氯离子的降解效率。**结果** TNTs 中间层可以有效减小电极表面涂层的裂纹数量及裂缝间隙, 所制备的含 TNTs 中间层的 RuIrTa 氧化物电极强化寿命优于无中间层氧化物电极。涂层中 Ta 的引入可进一步提高电极的强化寿命, 但会导致电极的电化学活性降低。此外, 适宜的涂覆量是制备均匀涂层的关键, 涂覆量过多将导致活性成分利用低、涂层龟裂。综合考虑, 涂覆量为  $4.5 \text{ g/m}^2$ 、Ru : Ir : Ta (物质的量比) = 3 : 7 : 1 的复合电极的综合性能较佳, 不仅析氯活性高, 且强化寿命长, 可用于水体中微量氯的电解。**结论** 基于 TNTs 中间层的钌铱钽氧化物阳极具有优异的稳定性和电化学活性。

**关键词:** 金属氧化物电极; TNTs 中间层; 钽; 析氯; 强化寿命

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0384-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.039

## Preparation and Accelerating Life Testing of RuIrTa Oxide Anode with TNTs Interlayer

YU Yi-hang, WANG Xin-ling, LI Rong, CAO Hua-zhen

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**ABSTRACT:** Long-life metal oxide anodes with excellent chlorine evolution performance were investigated by the introduction of TNTs ( $\text{TiO}_2$  nanotube array) interlayer and the composition adjustment.  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with good conductivity and chemical stability were fabricated by in-situ growth on titanium matrix via anodic oxidation and heat treatment, and then RuIrTa oxide were loaded on the TNTs by coating and thermal decomposition process. The microstructure, composition and crystal

收稿日期: 2021-04-16; 修订日期: 2021-07-04

Received: 2021-04-16; Revised: 2021-07-04

基金项目: 国家自然科学基金 (21103150); 新苗人才计划项目 (2041125069901T)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21103150); New Seedling Talent Program Project (2041125069901T)

通讯作者: 曹华珍 (1975—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料与表面技术

Corresponding author: CAO Hua-zhen (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: metallic materials and surface technology

引文格式: 俞益航, 王新令, 励蓉, 等. 基于 TNTs 中间层的钌铱钽氧化物阳极制备及强化寿命研究[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 384-391.  
YU Yi-hang, WANG Xin-ling, LI Rong, et al. Preparation and Accelerating Life Testing of RuIrTa Oxide Anode with TNTs Interlayer[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 384-391.

structure of the electrodes were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffractometry (XRD). The chlorine evolution activity and stability of electrodes were studied by cyclic voltammetry curve and accelerated corrosion test. The influence of composition and coating amount on the electrode performance were emphatic investigated. The degradation efficiency of chloride ions in water by the prepared anode was also studied. The results show that the TNTs interlayer can effectively reduce the number of cracks and the crack gap of coatings. The accelerating life time of RuIrTa electrodes with TNTs interlayer is much longer than that of the electrode without interlayer. The introduction of tantalum into the coating can further improve the electrode stability, but reduce its electrochemical activity. In addition, the coating amount is a key factor influencing the uniformity of coatings. Excess amount of coating will lead to low utilization of active ingredients and coating cracking. The composite electrode with coating amount of  $4.5 \text{ g/m}^2$  and  $\text{Ru} : \text{Ir} : \text{Ta} = 3 : 7 : 1$  has better comprehensive performance. It not only has high chlorine evolution activity, but also has better stability, which can be used for the electrolysis of chlorine ions with low content in water. Therefore, we can conclude that the RuIrTa oxide anode with the TNTs intermediate layer has excellent stability and electrochemical activity.

**KEY WORDS:** metal oxide electrode; TNTs interlayer; tantalum; chlorine evolution; accelerating life

钛基钌氧化物电极因其良好的电催化活性和化学稳定性而广泛应用于氯碱工业、电镀、湿法冶金、水处理以及阴极保护等领域<sup>[1-3]</sup>。典型的钌钛电极组成为 30%Ru-70%Ti (物质的量分数)<sup>[4]</sup>, 其中  $\text{RuO}_2$  的析氯过电位较低, 是析氯反应活性成分, 而非活性的  $\text{TiO}_2$  主要提高氧化物涂层与钛基体以及涂层内部的结合力。传统热分解法制备的涂层通常存在较深的龟裂纹<sup>[5-6]</sup>, 服役过程中, 阳极表面伴随着析氧反应, 氧通过裂缝到达基体与涂层界面, 形成不导电的  $\text{TiO}_2$  层, 进而导致电极活性衰减<sup>[7]</sup>。此外, 不仅涂层中的活性物质在使用过程中会逐渐溶解, 裂缝腐蚀也会削弱涂层与基体之间的结合力, 导致涂层脱落, 影响电极寿命<sup>[8]</sup>。因此, 研制高活性、长寿命的金属氧化物阳极材料对现代工业的发展具有重要意义。

目前钛基氧化物阳极研究主要集中于多元化涂层和中间层制备及涂覆工艺改进。例如: RuTiIr、RuTiSn 等多元化涂层展现出比 RuTi 涂层更优的综合性能<sup>[9-10]</sup>;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  作为钝化稳定剂<sup>[11-12]</sup>添加到活性涂层中, 可提高电极的稳定性。 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnO}_2$  等中间层<sup>[13]</sup>的加入可阻挡氧向基体扩散和渗透, 延长电极寿命。相比于其他中间层的引入, 原位生长的中间层应当具有更优的结合力。众所周知, 钛作为典型的阀型金属<sup>[14]</sup>, 通过阳极氧化可在表面原位生长有序排列的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列, 经过适当处理的 TNTs, 其导电性能大大改善, 以此作为中间层不仅可以阻止氧向基体渗透, 而且其大的比表面积和特殊的纳米阵列结构, 有利于活性成分填充并形成有机结合, 从而有效提高 DSA 电极的电化学活性和稳定性<sup>[15]</sup>。

因此, 本研究提出在纯钛基体上通过阳极氧化及热处理制备具有良好导电性及化学稳定性的 TNTs 作为中间层, 涂覆钌铱钽氧化物制备 RuIrTa/TNTs/Ti 复合电极, 利用 TNTs 的多孔质结构实现与涂层之间的有机结合, 采用 SEM、XRD 以及循环伏安曲线等手段对电极的微观形貌、结构及电化学性质进行表

征, 通过加速腐蚀试验测定电极的强化寿命, 并探讨该电极对水体中微量氯的降解作用。

## 1 实验

### 1.1 TNTs 制备

基体采用纯钛试片 (纯度 >99.5%, 尺寸  $1.0 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ )。采用 80 目、200 目、500 目、2000 目的砂纸将试片逐级打磨至表面无划痕, 用无水乙醇和去离子水对试片进行超声清洗脱脂, 然后将其置于  $50 \text{ g/L CrO}_3 + 80 \text{ mL/L HF}$  溶液中  $55^\circ\text{C}$  下化学抛光 20 min, 用去离子水洗净, 吹干后进行封胶处理。试片裸露面积为  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。阳极氧化在 1% (质量分数) HF 水溶液中进行, 钛片作为阳极, 石墨作为阴极, 电极间距为 2 cm, 氧化电压为 20 V, 氧化温度为  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 氧化时间为 20 min。阳极氧化制备的 TNTs 为非晶态  $\text{TiO}_2$ , 在管式炉中以  $5^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $450^\circ\text{C}$ , 保温 2 h, 热处理后转为锐钛矿  $\text{TiO}_2$ 。

### 1.2 涂层电极的制备

将 1 g 三氯化钌 ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 35%~42%) 溶解在 5 mL 去离子水和 20 mL 乙醇中, 配制  $\text{RuCl}_3$  溶液。将 1 g 五氯化钽 ( $\text{TaCl}_5 > 98\%$ ) 溶解于 9 mL 正丁醇中, 滴加 1 mL HF 促进溶解, 配制  $\text{TaCl}_5$  溶液。将 1 g 氯铱酸 ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 35%) 溶解于 10 mL 去离子水中, 配制  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  溶液。Ru、Ir、Ta 按照物质的量比为 3 : 7 : 0、3 : 7 : 1、3 : 7 : 3 配制涂覆溶液, 搅拌均匀, 静置 24 h 后待用。

将制备的前驱体溶液均匀地涂覆在 TNTs/Ti 上, 在  $100^\circ\text{C}$  恒温真空干燥箱中干燥 10 min, 保持真空气氛, 使活性物质充分进入二氧化钛纳米管中。再将试样置于  $450^\circ\text{C}$  管式炉中高温热分解 10 min。重复上述步骤, 使涂覆量达到  $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ 。最后, 所有试

样置于管式电阻炉中,在 450 °C 下煅烧 1 h。

### 1.3 形貌与结构表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD X'Pert PRO) 对涂层电极的物相结构进行表征, Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 电流为 40 mA, 电压为 40 kV。利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, VEGA3) 观察电极表面、截面的微观形貌以及元素分布, 加速电压为 5 kV。

### 1.4 电化学测试

采用 CHI660 电化学工作站进行电化学性能测试。采用三电极体系, 以制备的涂层电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。测试温度均为 30 °C, 测试介质为 1 mol/L 的 NaCl 溶液, 测试样的有效工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 保证其他部分充分密封。循环伏安曲线 (CV) 测试电位为 0~1.2 V, 扫描速率为 100 mV/s。

通过加速腐蚀实验测定金属氧化物涂层电极的使用寿命。以 1 mol/L、pH=2 的 NaCl 溶液作为电解液, 纯钛片作为阴极, 电解槽温度控制在 (40 $\pm$ 2) °C, 施加电流密度为 0.6 A/cm<sup>2</sup>, 以恒电流电解条件下槽压升高 5 V 时的电解时间作为电极的使用寿命。加入空气泵装置, 将电解产生的氯气从溶液中排出, 以减小氯气对电极表面的腐蚀作用。

### 1.5 析氯实验

采用直流稳压电源 (DF1760SL) 进行析氯实验, 以制备的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极作为阳极, 阴极采用石墨电极。用分析纯 NaCl 和二次蒸馏水配制电解液, 初始氯质量浓度控制在 400~1200 mg/L, 电解电流为 0.8 A。采用硝酸银分光光度法测定 Cl<sup>-</sup> 浓度, 绘制电解过程中 Cl<sup>-</sup> 浓度随时间的变化曲线, 计算电解除氯效率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为不同组成的 RuIrTa/TNTs/Ti 涂层电极 XRD 图, 各电极的涂覆量均为 4.5 g/m<sup>2</sup>。由于涂层较薄, 所以可以清楚地观察到基体 Ti 的衍射峰。Ru<sup>4+</sup> 和 Ir<sup>4+</sup> 的离子半径非常接近, 导致其形成的金属化合物晶粒尺寸和晶格类型都十分相似<sup>[16-17]</sup>。XRD 中 RuO<sub>2</sub> 和 IrO<sub>2</sub> 的衍射峰比较接近, 均出现在  $2\theta=27.911^\circ$ 、 $34.881^\circ$ 、 $53.911^\circ$ , 与 RuO<sub>2</sub> (CPDS 00-021-1172)、IrO<sub>2</sub> (JCPDS 01-088-0288) 标准卡片相比有一定偏移, 主要是由于金属氧化物在烧结过程中形成了固溶体。图 1 中没有观察到 TNTs 的特征峰, 这是由于 TNTs 只有几百纳米厚, 在膜层中含量少。此外, RuO<sub>2</sub> 和 IrO<sub>2</sub> 的衍射峰较宽, 可能与生成的晶粒大小相关。

Ru:Ir:Ta 分别为 3:7:1 和 3:7:3 的试样, 在  $2\theta=62.939^\circ$  出现了 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰, 说明在烧结过程中 Ta 以 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的形式出现。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的衍射峰较弱, 一方面是 Ta 的含量较少, 另一方面是高温下部分 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以非晶态的形式存在<sup>[18-19]</sup>。

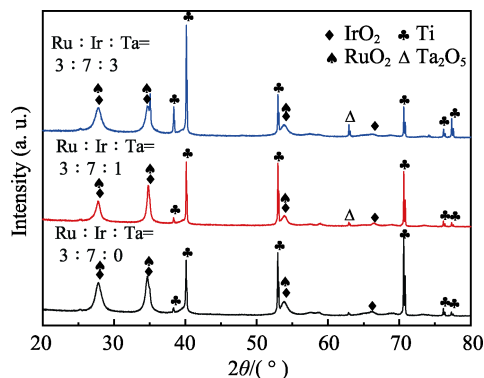


图 1 RuIrTa/TNTs/Ti 涂层电极的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD pattern of RuIrTa/TNTs/Ti coated electrode

### 2.2 微观形貌分析

RuIrTa/Ti 和 RuIrTa/TNTs/Ti 电极的表面微观形貌如图 2 所示。在低倍率的 SEM 图像中, 可以清楚地观察到电极表面涂层呈“裂泥”结构和“岛”区域。电极在溶液中电解时, 电解液会进入“裂泥”, 并在其间隙发生化学反应。产生的氯气泡在此空间内快速释放, 对裂纹两侧产生应力, 气流也对涂层产生冲刷作用而引起涂层剥落<sup>[20-21]</sup>。对比发现, 无中间层的 RuIrTa/Ti 电极裂缝宽且深, “岛”区域较多。而以 TNTs 为中间层制备的电极表面“裂泥”宽度变窄, 从 1.41  $\mu\text{m}$  降低到 0.54  $\mu\text{m}$ , 裂缝数量也大大减少, 这样的结构有利于涂层电极稳定性的提高。

图 3 为不同涂覆量的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极表面微观形貌。涂覆量较少 (1.5 g/m<sup>2</sup>) 时依稀可见纳米管的存在; 随着涂覆量的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米管被完全覆盖, 且形成的纳米晶尺寸逐渐增大; 当涂覆量达到 6 g/m<sup>2</sup> 时, 表面形成团簇。从 SEM 图可以看出, 涂覆次数过多, 晶粒变得粗大, 导致表面活性点损失, 对电极表面催化反应不利。

RuIrTa/TNTs/Ti 涂层电极的截面形貌如图 4 所示。从图 4a 中可以看到涂层底部的 TiO<sub>2</sub> 纳米管。图 4b 清晰地呈现了中间层与涂层的内部结构, 涂层呈现明显的双层结构。在初始涂覆阶段, 真空气氛下涂覆液进入纳米管内, 充分填充在 TNTs 的孔隙内, 形成内层, 后期的涂覆过程主要在 TNTs 表面, 即形成外层。这种结构的涂层电极, 一方面, 由于 TNTs 的空间结构支撑, 可有效防止热分解过程产生宽大的裂缝; 另一方面, 紧凑的结构提高了涂层与基体的结合, 对电极稳定性的提高有积极作用。



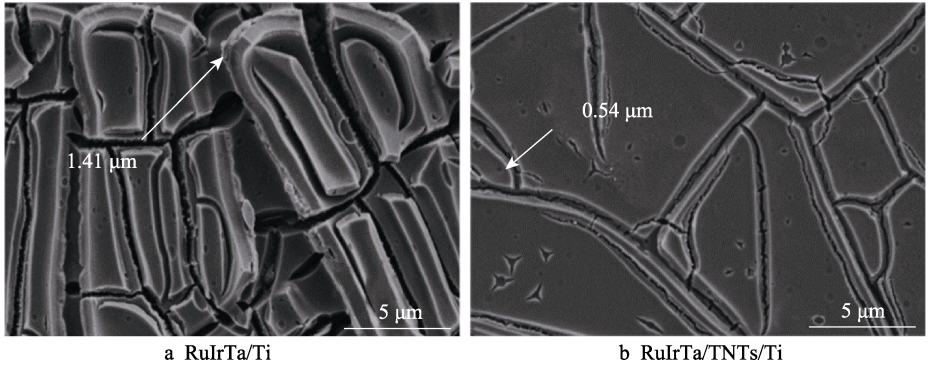


图 2 RuIrTa/Ti 和 RuIrTa/TNTs/Ti 涂层电极的低倍率 SEM 形貌（涂覆量 4.5 g/m<sup>2</sup>）  
Fig.2 SEM images of RuIrTa/Ti (a) and RuIrTa/TNTs/Ti (b) electrodes with coating amount of 4.5 g/m<sup>2</sup>

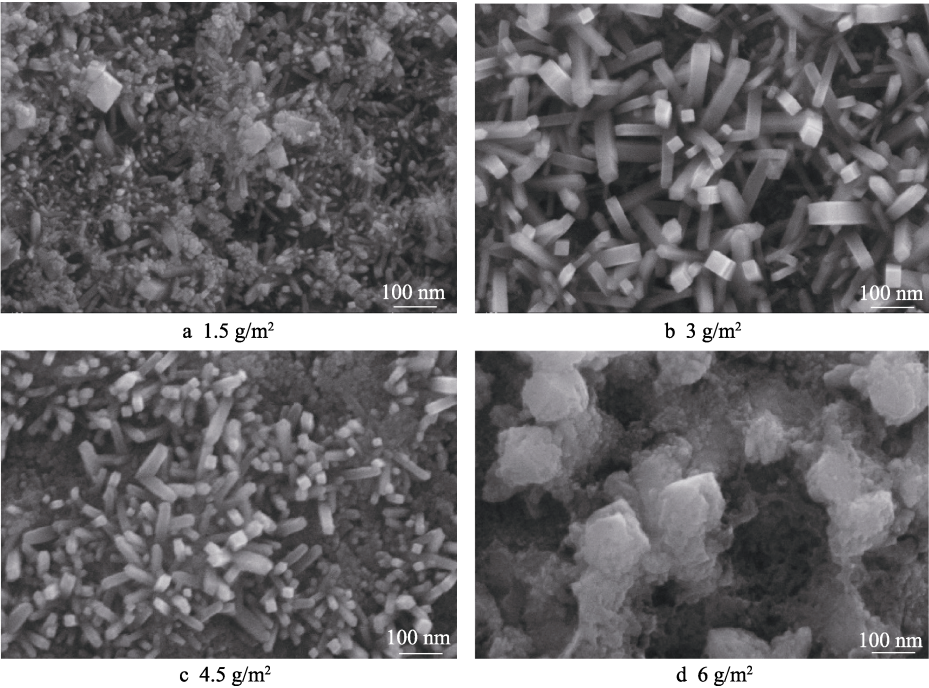


图 3 不同涂覆量的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极表面微观形貌  
Fig.3 Surface morphology of RuIrTa/TNTs/Ti electrode with different coating amounts

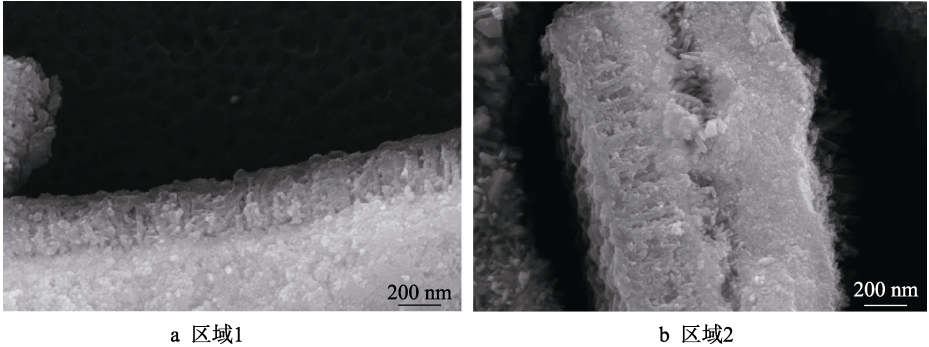


图 4 RuIrTa/TNTs/Ti 电极的截面形貌  
Fig.4 Cross-section morphology of RuIrTa/TNTs/Ti electrode: a) area 1; b) area 2

图 5 为涂覆量为 4.5 g/m<sup>2</sup> 的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极截面 EDS 线扫描图。尽管 XRD 图谱中未观察到 TNTs 衍射峰，但 EDS 线扫描图表明了膜层中 TiO<sub>2</sub> 的存在。氧元素含量在 250~600 nm 范围内明显增加，

是由 TNTs 中较多的氧引起的，这个宽度范围也与纳米管的长度范围一致。膜层中钌、铱、钽元素均匀分布，且填充进入了 TNTs 的纳米管中，没有出现明显的偏析。

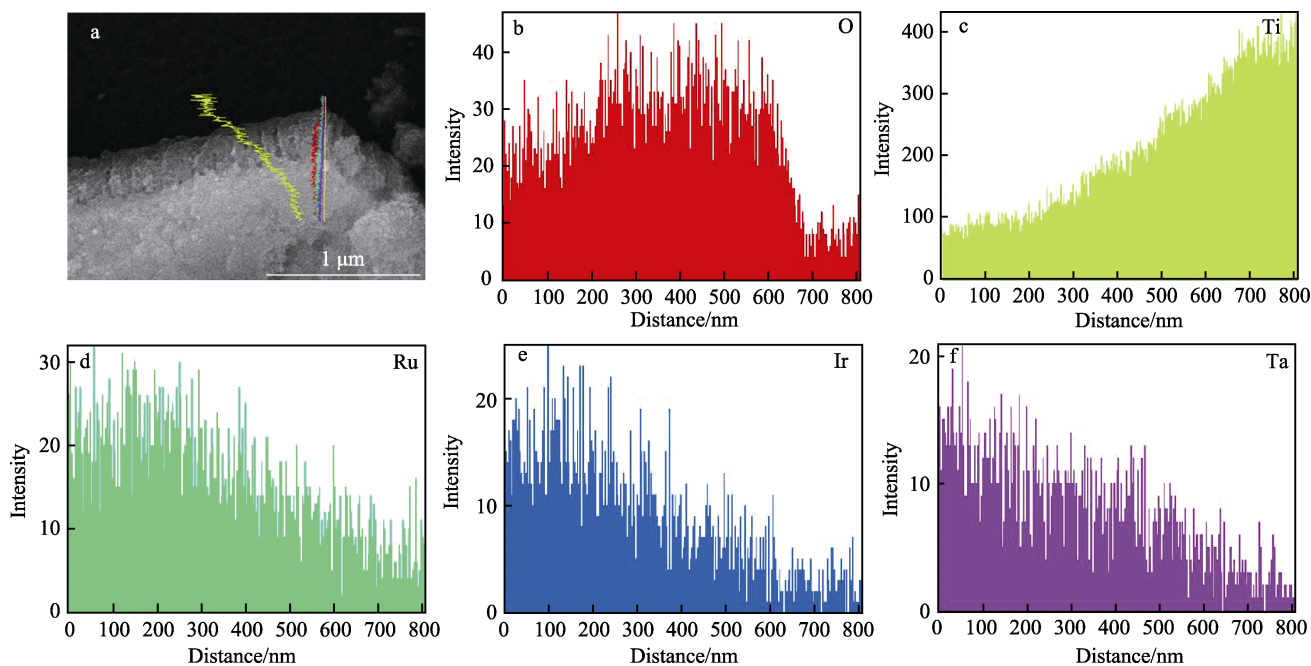


图5 RuIrTa/TNTs/Ti涂层截面各元素EDS线扫描图  
Fig.5 EDS line scan of elements on RuIrTa/TNTs/Ti coating cross section

### 2.3 循环伏安曲线分析

通过测量循环伏安曲线,可以研究不同条件下制备的电极电催化活性。 $\text{H}_2\text{O}$ 在0.1~1.2 V的电位范围内被认为是稳定的,所以可以认为在这个电位范围下1 mol/L NaCl水溶液中所产生的电流响应对应于阳极的析氯行为。

图6为不同Ta含量的涂层电极在1 mol/L NaCl溶液中的循环伏安曲线。从图6中可以看到,各电极的析氯电位相近,约1.1 V (vs. SCE),略高于无中间层的钌钛电极。达到析氯电位后,氧化电流迅速上升,表现出良好的析氯电催化活性。随着钽含量的增加,氧化电流呈下降趋势,说明膜层中 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 不具有催化活性,主要作为惰性成分存在。

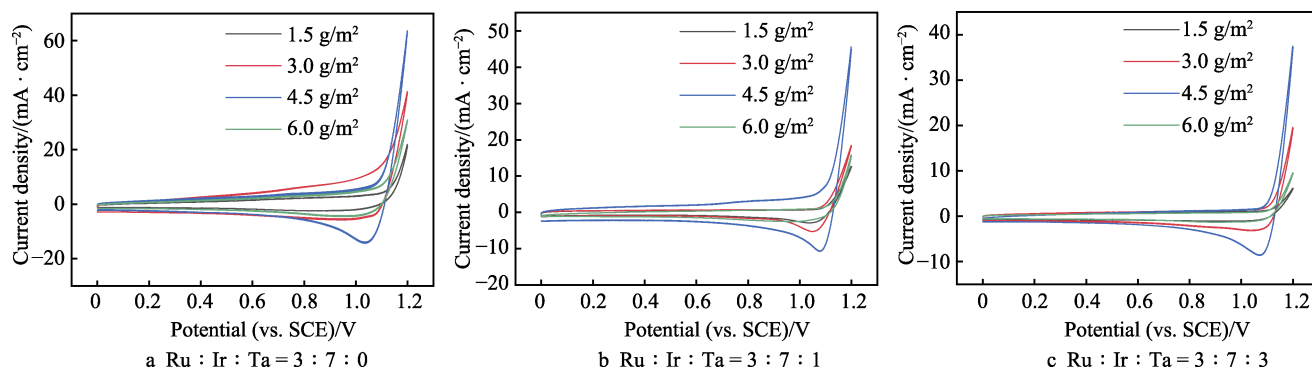


图6 RuIrTa/TNTs/Ti电极在1 mol/L NaCl溶液中的循环伏安曲线(扫描速率100 mV/s)  
Fig.6 Cyclic voltammetry curves of RuIrTa/TNTs/Ti electrode in 1 mol/L NaCl solution with scanning rate of 100 mV/s

从图6中还可以看到,涂覆量对电极活性有显著的影响。RuIrTa涂覆量从1.5 g/m<sup>2</sup>增加4.5 g/m<sup>2</sup>,析氯电流随之增加;而当涂覆量达到6.0 g/m<sup>2</sup>时,析氯电流反而下降,且3种电极均在涂覆量为4.5 g/m<sup>2</sup>时达到最大析氯电流。这是因为在涂覆初期,活性组分被均匀地填充到TNTs中间层中,活性组分形成纳米晶体颗粒并均匀地分布在TNTs中间层,涂覆量增加使电极表面拥有更多的活性位点,因而析氯电流增

大。而后期涂覆层主要生长在TNTs表面,涂覆量过大(6.0 g/m<sup>2</sup>),涂覆次数过多,将导致表面形成粗大晶粒(图3d),反而导致催化活性降低。

尽管不含Ta的涂层电极的析氯电流大,催化活性高,但Ta的加入有利于改善电极的稳定性。因此,有必要进一步分析Ta的影响,从而获得优化的涂层制备工艺。文献报道<sup>[22]</sup>,循环伏安积分电荷 $q^*$ 值与电极表面的催化活性点数量成正比,因此可以将电极



在析气电位间的循环伏安积分电荷用于电极表面活性区域和相对比表面积的评价。图 7 为 RuIrTa/TNTs/Ti 电极在扫描电位为 0~1 V 下循环伏安曲线和对应的积分电量  $q^*$ 。从图 7 中可以看出, 少量钽的加入导

致积分电量  $q^*$  略微下降, 对电化学活性面积的影响较小, 而过多的钽将导致电化学活性面积显著下降。综合考虑电化学活性和稳定性, Ru : Ir : Ta=3 : 7 : 1 更为适宜。

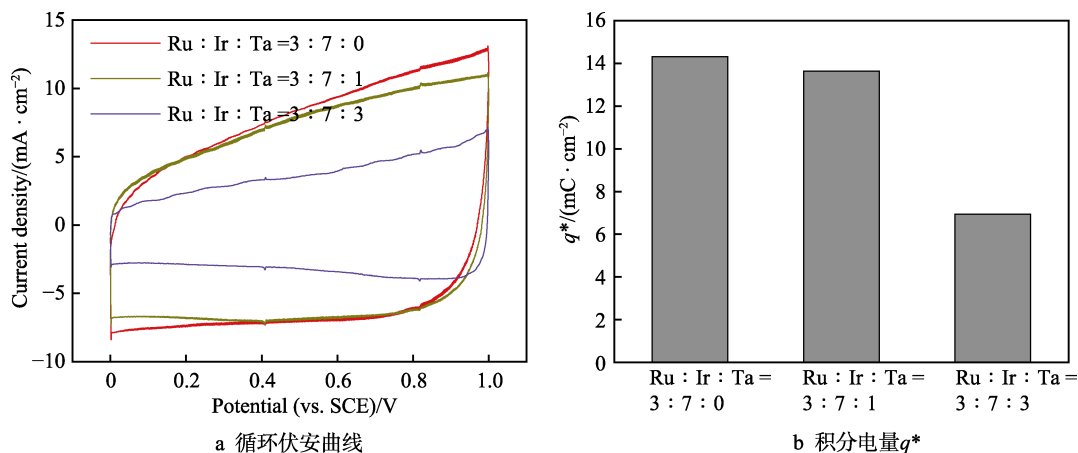


图 7 RuIrTa/TNTs/Ti 电极在扫描电位 0~1 V 的循环伏安曲线和积分电量  $q^*$   
Fig.7 Cyclic voltammetry curve (a) and the corresponding integral charge  $q^*$  (b) of RuIrTa/TNTs/Ti electrode at scanning potential of 0~1 V

## 2.4 使用寿命分析

对电极来说, 使用寿命是一项重要的指标。但是在正常的工业使用条件下, DSA 的使用寿命测试需消耗大量的时间。为了缩短试验周期, 通常采用加速测试的方法。加速腐蚀试验 (ACT) 是国际公认的强化寿命试验<sup>[23]</sup>。这种测试使电极在大电流密度和苛刻的电解质环境下工作, 通过电压的变化幅度来判断电极是否失效。本研究通过加速腐蚀试验研究电极的强化寿命, 当槽电压升高 5 V 时, 认为电极失效。

各涂层电极的加速腐蚀试验结果如图 8 所示, Ru : Ir : Ta=3 : 7 : 0、3 : 7 : 1、3 : 7 : 3 的电极强化寿命分别为 138、228、256 h, 远高于无中间层的涂

层电极。这说明中间层的加入提高了电极的稳定性, 可有效延长电极的使用寿命。传统的热分解法制备的涂层电极的失效机理主要有两个方面, 即活性物质成分的溶解和涂层剥落引起基体钝化失效<sup>[24-25]</sup>。而对于 RuIrTa/TNTs/Ti 电极, 由于 TNTs 中间层较高的稳定性, 其失效机理仅归因于活性成分的溶解。另一方面, 添加钽能进一步增强电极稳定性, 然而由于钽对电极活性的影响<sup>[26]</sup>, 其添加量不宜过多。Ru : Ir : Ta=3 : 7 : 1 的电极既具有良好的析氯催化活性, 又可保证使用寿命。

## 2.5 析氯实验

钌钽电极在高浓度氯盐介质中的析氯电催化性能是显而易见的<sup>[27-28]</sup>。本实验研究了所制备的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极对水中微量氯离子的降解作用。图 9 是制备的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极对水中微量氯离子的降解曲线。从图 9 中可以看出,  $\text{Cl}^-$  质量浓度不低于 800 mg/L 时, 采用所制备的电极具有较好的除氯效果,  $\text{Cl}^-$  降解率达到 75% 以上;  $\text{Cl}^-$  初始质量浓度为 1200 mg/L 时, 除氯效率接近 90%; 而当水中  $\text{Cl}^-$  质量浓度低于 200 mg/L 时, 除氯效率较低, 且延长电解时间意义不大, 由于水中  $\text{Cl}^-$  浓度过低时将以析氧反应为主。若要进一步提高氯离子的降解效率, 可以采用钛网或泡沫钛等大比表面积载体作为基体, 增加表面反应活性点, 促进  $\text{Cl}^-$  在电极表面的氧化。此外, 还可以通过提高溶液流动速率, 改善  $\text{Cl}^-$  在电极表面的液相传质过程, 抑制析氧等副反应, 以进一步降低溶液中的残余  $\text{Cl}^-$  浓度。

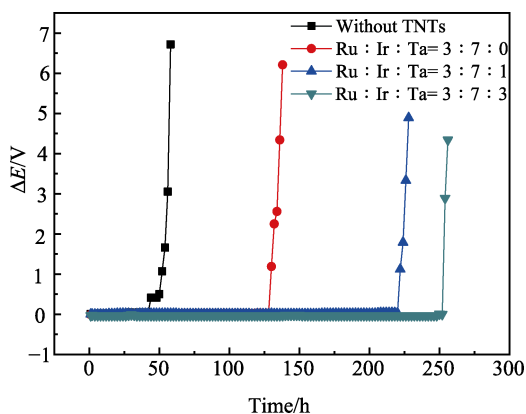


图 8 不同电极在 1 mol/L NaCl (pH=2) 溶液中的加速腐蚀试验曲线  
Fig.8 Accelerated corrosion testing curves of different electrodes in 1 mol/L NaCl (pH=2)

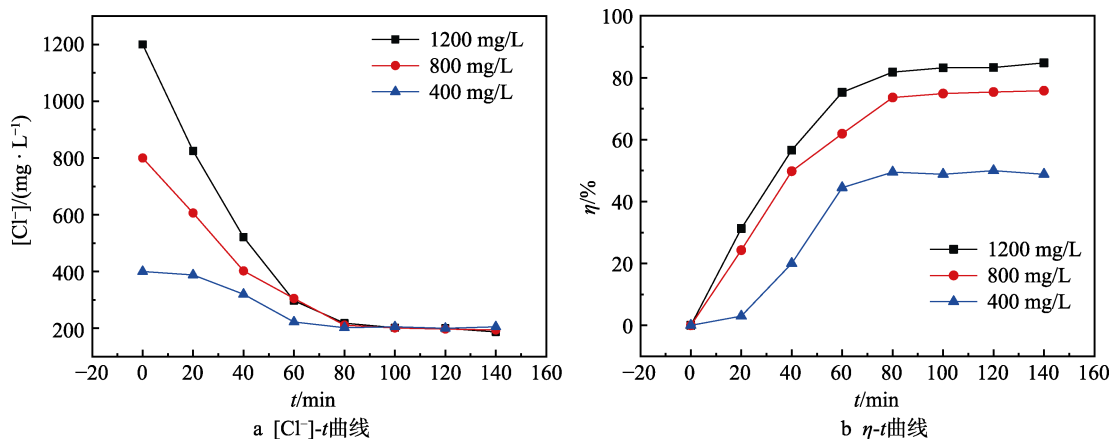


图9 RuIrTa/TNTs/Ti 电极对水中微量  $\text{Cl}^-$  的降解曲线 (Ru : Ir : Ta=3 : 7 : 1, 涂覆量  $4.5 \text{ g/m}^2$ )

Fig.9 Degradation curve of  $\text{Cl}^-$  in water by RuIrTa/TNTs/Ti electrode (Ru : Ir : Ta=3 : 7 : 1, coating amount of  $4.5 \text{ g/m}^2$ )

### 3 结论

1) 以纯钛为基体制备了含 TNTs 中间层的 RuIrTa 氧化物复合电极, 相比于传统 DSA 电极, 特殊纳米管阵列结构的 TNTs 中间层引入, 在增加比表面积的同时使活性物质在其中的填充更加均匀, 结合力更强, 涂层性能更加稳定。

2) Ta 具有非常好的化学稳定性和抗腐蚀能力, 在 TNTs 中间层和 Ta 的联合作用下, 所制备的复合电极的强化寿命超过 200 h, 电极稳定性大大提高。

3) 涂覆量是影响 RuIrTa/TNTs/Ti 电极活性的重要因素。涂覆量为  $4.5 \text{ g/m}^2$  的复合电极具有较优的空间结构、表面分布均匀的晶体颗粒和更多的活性点, 从而表现出优异的电化学性能。

4) 应用制备的 RuIrTa/TNTs/Ti 电极降解水中的微量  $\text{Cl}^-$ , 当  $\text{Cl}^-$  质量浓度不低于  $800 \text{ mg/L}$  时, 电极具有较好的电解除氯效率。

#### 参考文献:

- [1] 窦孟然, 魏新, 酆和生, 等. Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 电极电解除产生活性氯[J]. 化工环保, 2020, 40(6): 645-649.  
DOU Meng-ran, WEI Xin, LI He-sheng, et al. Generation of Active Chlorine by Electrolysis with Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Electrode[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(6): 645-649.
- [2] 徐程, 田洪儒, 翟永箴, 等. 钛基金属氧化物阳极的制备及其对有机物废水处理的研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2018, 47(1): 69-77.  
XU Cheng, TIAN Hong-ru, ZHAI Yong-shai, et al. Study on the Preparation of Titanium Based Metal Oxide Anodes and the Treatment of Organic Wastewaters[J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2018, 47(1): 69-77.
- [3] 蒋梦琪. 钛基氧化物涂层电极应用于化工废水深度处理中的实验研究[J]. 辽宁化工, 2016, 45(6): 679-681.

JIANG Meng-qi. Experimental Study on Application of Titanium Oxide Coating Electrodes in Chemical Wastewater Treatment[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(6): 679-681.

- [4] 赵中慧. TiO<sub>2</sub>NTs/Ti 的制备与改性及其复合 IrO<sub>2</sub> 催化剂的析氧性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.  
ZHAO Zhong-hui. The Preparation of IrO<sub>2</sub> Catalyst Supported on Modified TiO<sub>2</sub>NTs/Ti and Its Activity for OER[D]. Xi'an: Northwest University, 2018.
- [5] 季跃飞, 魏杰, 王东田. 4 种 DSA 阳极的制备及其电催化性能比较[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 345-348.  
JI Yue-fei, WEI Jie, WANG Dong-tian. Preparation of Four DSAs and Comparison of Their Electro-Catalytic Activity[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(2): 345-348.
- [6] 张慧, 尹媛媛, 王云鹏, 等. 热分解法制备 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列及其光电性能研究[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 83-86.  
ZHANG Hui, YIN Yuan-yuan, WANG Yun-peng, et al. Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Thermal Decomposition and Characterization of Their Photoelectric Properties[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 83-86.
- [7] 叶泽鹏, 杨富国, 蔡河山, 等. 钛基金属氧化物电极的制备方法及性能表征[J]. 广东化工, 2016, 43(1): 90-91.  
YE Ze-peng, YANG Fu-guo, CAI He-shan, et al. The Preparation Method and Characterization of Metal Oxide Coated Titanium Electrodes[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(1): 90-91.
- [8] 肖涵松, 马万森, 陈步明, 等. 有色金属电积用钛基氧化物涂层阳极的研究进展[J]. 材料保护, 2017, 50(12): 74-79.  
XIAO Han-song, MA Wan-sen, CHEN Bu-ming, et al. Research Progress of Titanium Based Oxide Anodes for Nonferrous Metal Electrodeposition[J]. Materials Protection, 2017, 50(12): 74-79.
- [9] 韩朝辉, 竺培显, 郭佳鑫, 等. 二组元(RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)及三组元(RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)Ti 阳极涂层的微观组织对其电催化性能的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6): 121-126.

- HAN Zhao-hui, ZHU Pei-xian, GUO Jia-xin, et al. Effects of Microstructures of Ti Anode Coating with Two Constituents ( $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ) and Three Constituent ( $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ ) on the Electrochemical Properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 121-126.
- [10] 张传杰. 添加中间层的改性钛基多元涂层电极材料的制备与性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- ZHANG Chuan-jie. Preparation and Properties Research of Modified Multi-Components Electrode Coating on Ti Base with Interlayer Adding[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016.
- [11] 吴维兰, 许立坤, 侯文涛, 等. 钛基上含钽涂层的热分解法制备[J]. *材料保护*, 2011, 44(6): 40-42.
- WU Wei-lan, XU Li-kun, HOU Wen-tao, et al. Preparation of Coating Containing Tantalum on Titanium Substrate via Thermal Decomposition Route[J]. *Materials Protection*, 2011, 44(6): 40-42.
- [12] 陈志斌, 徐海清, 曾繁波, 等. 涂液浓度对  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  阳极涂层形貌及电化学性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(23): 1283-1287.
- CHEN Zhi-bin, XU Hai-qing, ZENG Fan-bo, et al. Effect of Solution Concentration on Morphology and Electrochemical Performance of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  Anode[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38(23): 1283-1287.
- [13] 陈永毅, 王欣, 邵艳群, 等. Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层钛阳极的组织形貌[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(4): 689-694.
- CHEN Yong-yi, WANG Xin, SHAO Yan-qun, et al. Structure and Morphology of Titanium Anode Coating with Different Combinations from Ru-Ti and Ir-Ta[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(4): 689-694.
- [14] 霍淑利. 纳米  $\text{TiO}_2\text{-Ti}$  基  $\text{IrO}_2$  涂层钛阳极的制备及其性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2017.
- HUO Shu-li. The Preparation and Performance Study of Nano- $\text{TiO}_2\text{-Ti}$  Based  $\text{IrO}_2$  Coated Titanium Anode[D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [15] 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.
- CHI Ming-chao, YUN Xiao-jing, LUO Bin, et al. Research Progress on Preparation and Application of DSA Electrode[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(2): 498-503.
- [16] 贾广鹏. 涂覆厚度对 Ru-Ir-Ti 和 Ta-Ir-Ti 金属氧化物阳极电化学性能影响[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.
- JIA Guang-peng. Effect of Coating Thickness on Electrochemical Properties of Ru-Ir-Ti and Ta-Ir-Ti Metal Oxide Anode[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2010.
- [17] 赵春琦, 荆涛, 田景芝, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的阳极氧化法制备及其改性研究进展[J]. *化学世界*, 2021, 62(6): 330-336.
- ZHAO Chun-qi, JING Tao, TIAN Jing-zhi, et al. Research Progress on Preparation and Modification of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array by Anodization Method[J]. *Chemical World*, 2021, 62(6): 330-336.
- [18] 吴维兰. 含钽中间层钛基金属氧化物电极的性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- WU Wei-lan. Study on Titanium-Based Metal Oxide Anode with Tantalum Interlayer Coating[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [19] 朱君秋, 王欣, 路恒达, 等. 钛基  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  涂层电极材料的电容性能分析[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(7): 122-126.
- ZHU Jun-qiu, WANG Xin, LU Heng-da, et al. Preparation and Capacitance Performance of  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  Electrodes[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(7): 122-126.
- [20] 徐光, 胡劲, 王玉天, 等. 涂覆载量对 Ru-Ir-Ti/Ti 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(20): 99-102.
- XU Guang, HU Jin, WANG Yu-tian, et al. Effect of Coating Content on Coating Performance of Ru-Ir-Ti/Ti Oxide Anode[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(20): 99-102.
- [21] GORODETSKII V V, NEBURCHILOV V A. Titanium Anodes with Active Coatings Based on Iridium Oxides: The Corrosion Resistance and Electrochemical Behavior of Anodes Coated by Mixed Iridium, Ruthenium, and Titanium Oxides[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, 41(9): 971-978.
- [22] Alibek R, Atapour M, Aghajani A, et al. Microstructure, Electrochemical Surface and Electrocatalytic Properties of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  Oxide Electrodes[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(4): 705-712.
- [23] 赵少阳, 李广忠, 汪强兵, 等.  $\text{IrO}_2$ /多孔钛电极的制备及其电化学性能的研究[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(12): 153-156.
- ZHAO Shao-yang, LI Guang-zhong, WANG Qiang-bing, et al. Research on  $\text{IrO}_2$ /Porous Titanium Electrode Preparation and Electrochemical Properties[J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(12): 153-156.
- [24] BARISON S, DAOLIO S, FABRIZIO M, et al. Surface Chemistry Study of  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  Mixed-Oxide Electrodes[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 2004, 18(3): 278-284.
- [25] LAI Yue-kun, SUN Lan, CHEN Yi-cong, et al. Effects of the Structure of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array on Ti Substrate on Its Photocatalytic Activity[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(7): D123.
- [26] YAN Zhen-wei, ZHAO Yan-wen, ZHANG Zhan-zhe, 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.
- [27] 胡媛媛.  $\text{TiCl}_4$  水解法制备高催化活性析氯钛阳极及其性能研究[J]. *材料保护*, 2020, 53(7): 46-48.
- HU Yuan-yuan. Preparation and Performance of Titanium Anode with High Catalytic Activity for Chloride Evolution by  $\text{TiCl}_4$  Hydrolysis Method[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(7): 46-48.
- [28] LEE T, KIM S, CHOI J Y, et al. Effects of Chloride and other Anions on Electrochemical Chlorine Evolution over Self-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(4): 756-762.