

# RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti 阳极的研究进展

杨瑞锋<sup>1,2</sup>, 冯庆<sup>1,2</sup>, 白璐怡<sup>1,2</sup>, 张玉萍<sup>1,2</sup>, 任鹏<sup>1,2</sup>

(1. 西安泰金工业电化学技术有限公司, 陕西 西安 710021)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 钌系涂层钛阳极具有稳定性好、电催化活性高、环境友好等特点, 在电解水、阴极保护以及电化学除垢等领域具有广泛的应用前景。其中, 涂层中二氧化钌(RuO<sub>2</sub>)的比例与存在形态是决定其电催化活性和稳定性的关键。在涂层钛阳极的制备中, 热分解法因其操作简单、成本低、易工业化生产等优势而被广泛使用。介绍了目前在电解行业广泛应用的钌系涂层钛阳极——RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极的应用领域, 简述了RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极中钌氧化物的特点和作用, 并对RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极的失效原因和制备工艺进行了阐述。主要综述了前处理、涂液组分比例、涂液浓度和烧结温度等工艺参数对通过热分解法制备的钛电极稳定性和电催化活性的影响, 以及针对RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极的失效原因提出钛阳极未来的改进方向, 旨在促进本领域研究者更深入地了解钌钛阳极的特点、失效原因以及如何制备性能优良的涂层钛电极。

**关键词:** 钛阳极; 热分解法; RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti; 电催化活性; 稳定性; 改进方向

**中图分类号:** TG174.4; O643.36 **文献标识码:** A1674-3962(2021)04-0314-07

## Research Progress of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti Anode

YANG Ruifeng<sup>1,2</sup>, FENG Qing<sup>1,2</sup>, BAI Luyi<sup>1,2</sup>, ZHANG Yuping<sup>1,2</sup>, REN Peng<sup>1,2</sup>

(1. Taijin Industrial Electrochemical Technology Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Due to its good stability, high electrocatalytic activity and environmental friendliness, ruthenium coated titanium anodes have broad application prospects in the fields of electrolyzed water, cathodic protection and descaling. Among them, the proportion and existing form of ruthenium oxide(RuO<sub>2</sub>) in the coating is the key to determine its electrocatalytic activity and stability. In the preparation of coated titanium anodes, thermal decomposition is widely used due to its advantages such as simple operation, low cost, and easy industrial production. This paper introduces the application fields of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes, which are widely used in the electrolysis industry. The characteristics and effects of RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> in RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes are briefly described. The failure causes and preparation processes of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anodes are described. The effects of pretreatment, coating composition ratio, coating solution concentration and sintering temperature on the stability and electrocatalytic activity of titanium electrode prepared by thermal decomposition are reviewed. The future development direction of titanium anode is proposed for the failure of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anode. It is intended to promote researchers in this field to better understand the characteristics of the titanium anode, the cause of failure and how to prepare a coated titanium electrode with excellent performance.

**Key words:** titanium anodes; thermal decomposition method; RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti; electrocatalytic activity; stability; development direction

## 1 前言

涂层钛阳极, 又称新型钛阳极, 是 20 世纪 60 年代

中期快速发展起来的一种不溶性阳极。它主要以阀型金属钛为基板, 以贵金属氧化物为涂层, 具有尺寸稳定、易加工成型、工作槽压低、耐久性好、电催化氧化活性高、基体可不断重复使用等优点<sup>[1]</sup>。目前, 金属钛基体氧化物涂层阳极已被广泛应用于化工<sup>[2,3]</sup>、电冶金<sup>[4]</sup>、金属箔生产<sup>[5-8]</sup>、电镀<sup>[9,10]</sup>、环保<sup>[11]</sup>、水处理<sup>[12-14]</sup>、阴极保护<sup>[15]</sup>、电渗析<sup>[16]</sup>等行业中, 促进了电化学工业快速向前发展。

钌属于铂族金属, 其外围电子结构是 4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>, 具有

收稿日期: 2019-11-14 修回日期: 2020-01-08

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2017ZDXM-GY-041)

第一作者: 杨瑞锋, 男, 1990 年生, 助理工程师

通讯作者: 冯庆, 男, 1981 年生, 高级工程师,

Email: fengqing0715@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911020

从+1价到+8价的化合价态。二氧化钌(RuO<sub>2</sub>)属于半导体型金属氧化物,具有金属导体的性质,是一种被广泛使用的优良析氯催化剂,然而RuO<sub>2</sub>晶体不够稳定,易被氧化溶解<sup>[17]</sup>。由于Ru<sup>4+</sup>和Ti<sup>4+</sup>离子半径几乎相同<sup>[18]</sup>,故能形成以二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)为支撑结构的固溶体RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极。钌系涂层钛电极是析氯领域最典型、最具有发展潜力的涂层钛电极。近年来,根据钌系涂层钛阳极在不同领域的应用,国内外专家学者结合其特点,从基体前处理工艺、烧结工艺到涂层配方,对其做了多项改进,并取得了显著进步。

## 2 RuTi 涂层钛阳极的特点

RuTi 涂层钛阳极,即由RuO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>组成的混合金属氧化物钛阳极。对该涂层来说,RuO<sub>2</sub>作为阳极的活性组分和导电组分存在;非活性组分TiO<sub>2</sub>的加入可对活性组分RuO<sub>2</sub>起到支撑、保护、粘合的作用,能够增强涂层组元与基体的结合力以及涂层内部结构的致密性<sup>[19]</sup>。然而,在采用热分解法制备钛阳极的过程中,由于基体与活性涂层的热应力不同,随着温度的升高,基体与活性涂层的热应力差增加,使得涂层表面呈龟裂状态,且裂纹数目较多、深度和宽度较大,造成涂层与钛基体结合力减弱、涂层易剥落,导致阳极耐久性大大缩短<sup>[20]</sup>。

钌系氧化物涂层阳极失效的主要原因是钛基体被氧化,影响其寿命的因素可主要分为以下3种情况:①电解时,涂层中活性组分RuO<sub>2</sub>易失电子变为RuO<sub>4</sub>,并立即分解为RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,使得电极电位急速升高,导致涂层脱落、失效<sup>[21]</sup>。②电解时,龟裂纹是涂层表面发生析气反应的集中地,电极表面溢出的气体将不断对龟裂纹表面产生冲击,使裂纹加宽、加深;同时,电极上产生的氧化性极强的新生态氧,一部分溢出水面,一部分物理吸附于电极表面,通过涂层表面裂纹快速扩散、迁移至涂层与钛基体界面,在钛基体表面形成不导电的TiO<sub>2</sub>膜层,使得电极电压升高,导致阳极快速失效<sup>[20-23]</sup>。③电解时,电解液易通过涂层表面裂纹不断侵入,在裂纹内部发生电化学反应,加速新生态氧的扩散和气体对裂纹边缘的冲击,造成活性涂层加速剥落,使得电极槽压升高,进一步促进活性组元的氧化溶解、脱落等过程<sup>[20-23]</sup>。

RuTi 阳极的制备大多采用马弗炉进行高温烧结,首先将富含Ru和Ti的盐在溶剂中充分溶解,制成涂液,再利用羊毛刷将涂液涂刷于准备好的钛基板上,后续进行干燥、高温烧结、冷却;重复上述步骤,直至涂液完全涂敷于钛基板,最终即可获得阳极产品。有文献提出,涂层是由钌和钛的缺氧氧化物组成(如:RuO<sub>2-x</sub>、TiO<sub>2-x</sub>,

其中 $x$ 在0.01~0.02范围内),并指出这种缺氧氧化物是阳极电催化氧化产氯的活性中心,其含量越多,阳极的催化活性中心越多,催化活性就越好<sup>[20]</sup>。在不同钌钛比例的阳极中,450℃下热分解制备的70%TiO<sub>2</sub>+30%RuO<sub>2</sub>(摩尔分数)的二元氧化物组合,被认为在盐水电解析氯反应中具有最高的电催化活性和稳定性。

## 3 RuTi 涂层钛阳极性能的影响因素

通过热分解法制备RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极时,影响阳极性能的因素有很多,其中主要的影响因素有钛基体的前处理、钌钛比例、涂液组分、涂液浓度、烧结温度和涂覆量等,这些因素的改变都会引起涂层表面形貌的变化,导致涂层钛阳极性能的改变。在阳极的制备过程中,只有不断地、合理地、系统性地调节这些因素才能制备出电化学性能优良的RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti阳极。

### 3.1 钛基体的前处理

钛阳极的制备,首先要对基体进行前处理,常用的前处理方法有:喷砂<sup>[14]</sup>、酸刻蚀、基体热氧化<sup>[24]</sup>、阳极氧化<sup>[25]</sup>、氮化及多元渗复合处理<sup>[26]</sup>等。喷砂的主要目的是去除钛基体表面的氧化皮、存在的杂质等,以露出新的、凹凸不平的基体表面,提高基体表面的粗糙度。基体表面粗糙度的增加有利于提高涂层活性组元与基体表面的结合强度;同时有利于增加阳极涂层真实的比表面积,从而使涂层的电催化活性位点增加,电极电流密度降低,阳极综合性能得到较好的改善<sup>[27]</sup>。孟惠民教授课题组<sup>[28]</sup>利用不同粒径的砂子和不同的喷砂压力对钛基体进行处理,获得了具有不同粗糙度的钛基体表面(图1)。研究表明,基体表面粗糙度值( $Ra$ ) $\leq 2.0\ \mu\text{m}$ 时,阳极表面没有或者有极少晶粒析出;基体表面 $Ra = 4.0\ \mu\text{m}$ 时,阳极表面析出的晶粒明显少于 $Ra = 3.56\ \mu\text{m}$ 的阳极表面。他们同时认为钛基体表面 $Ra$ 对晶粒形核成长具有重要作用,但并不是 $Ra$ 越大晶粒就析出越多,晶粒析出多少的主要影响因素是喷砂在基体表面产生的微观凸起数量。并得出结论,在此研究中利用喷砂压力为0.3~0.5 MPa,粒径为177  $\mu\text{m}$ 的细砂处理后的钛基体的 $Ra = 3.56\ \mu\text{m}$ ,以此条件制备的涂层表面裂纹细小且较多,失效后裂纹的宽度和数量未见增加,即涂层与钛基体的结合力最强,制备的阳极寿命最高,相对钛基体 $Ra \leq 2.0\ \mu\text{m}$ 的阳极寿命增加了63%~72%<sup>[28]</sup>。西安交通大学延卫教授课题组<sup>[29]</sup>在酸度和温度一致的条件下,利用不同酸(草酸、硫酸及盐酸)对钛基体进行前处理,并研究了其对钛阳极性能的影响。结果表明,经酸处理后,钛基体在盐酸中的质量损失率较在草酸和硫酸中的低,同时强调经草酸处理后,钛基体表面刻痕细致均匀,刻蚀

效果最好,且基体经草酸处理后制备的 Sn-Sb 氧化物涂层钛阳极耐久性最好。钟祥华等<sup>[30]</sup>进行了钛基体热氧化对钛阳极表面形貌与电化学性能等影响的研究。结果表明,随着热氧化温度的升高,钛基体表面的微观形貌产生了显著变化。在 600 °C 以下热氧化时,阳极涂层表面的裂纹变窄,二次裂纹数量增加;在 600 °C 以上热氧化

时,阳极涂层出现一定的脱落现象,表明 600 °C 以上热氧化后涂层与基体的结合力下降;热氧化温度为 500 °C 时,基体表面形成了一层均匀、疏松、导电性良好的氧化膜,增加了涂层与基体的结合力,故在 500 °C 热氧化后制备的阳极稳定性最好。

### 3.2 涂液组分

热分解法制备钛基涂层阳极需要配制相关涂层组元的盐溶液,其中溶剂的选择和添加量的多少、金属盐的配比等都将对阳极的综合性能产生很大的影响。RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti 阳极的涂液由钌盐和钛盐组成,钌盐一般采用三水合氯钌,钛盐一般采用钛酸丁酯和四氯化钛。李巍<sup>[31]</sup>分别以乙醇、正丁醇和异丙醇作为溶剂,在溶剂和金属盐的配比和用量一致的情况下,探究不同溶剂对制备的阳极性能的影响。结果表明,不同溶剂对阳极涂层的致密性以及阳极的析氧电位、析氯电位、循环伏安曲线和电解寿命均有影响,其中乙醇作为溶剂时制备的涂层阳极的综合性能最好。曾新平等<sup>[32]</sup>进行了酸性氧化电位水涂层钛阳极的制备及性能研究。研究表明,当 Ru 的摩尔分数大于 30% 时,涂层均脱溶分解出二相产物 RuO<sub>2</sub>;当 Ru 的摩尔分数不足 30% 时,未发现单质钌和锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的出现,涂层为理想的金红石晶型;当 Ru 的摩尔分数为 25% 时,所制涂层晶粒粒径出现最低值,且阳极的强化寿命最好。综合考虑阳极的制作成本和性能,Ru 摩尔分数为 25% 时可得到性能最佳的钛阳极(图 2)。钟登杰等<sup>[33]</sup>研究了涂层中 Ru 含量对阳极性

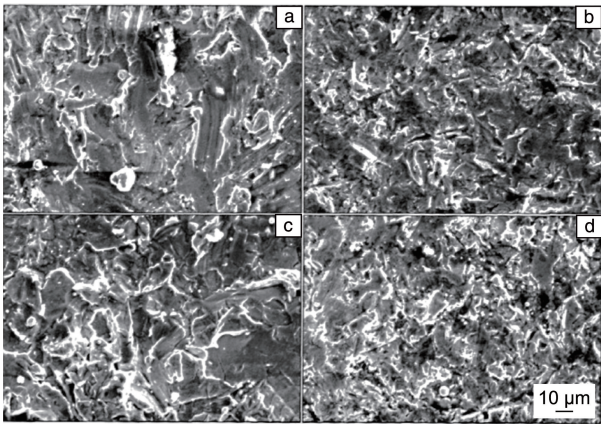


图 1 钛基体经不同喷砂压力和不同砂粒粒径的喷砂处理后的 SEM 照片<sup>[28]</sup>: (a) 0.3~0.5 MPa, 420 μm; (b) 0.3~0.5 MPa, 177 μm; (c) 0.1~0.3 MPa, 420 μm; (d) 0.1~0.3 MPa, 177 μm

Fig. 1 SEM images of Ti base after sand-blasting pre-treatment under different sand-blasting pressures and grain sizes of abrasive materials<sup>[28]</sup>: (a) 0.3~0.5 MPa, 420 μm; (b) 0.3~0.5 MPa, 177 μm; (c) 0.1~0.3 MPa, 420 μm; (d) 0.1~0.3 MPa, 177 μm

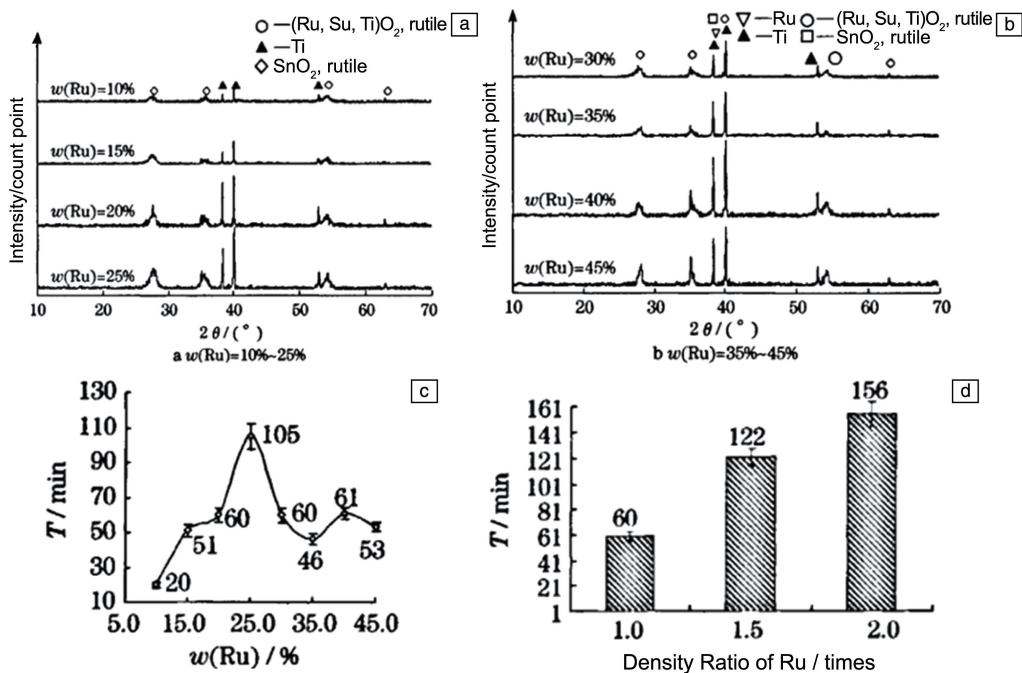


图 2 不同 Ru 摩尔分数的涂层钛阳极试样的 XRD 图谱(a, b), 钛涂层电极强化寿命随 Ru 摩尔分数的变化曲线(c), 钛涂层电极强化寿命随 Ru 密度比的变化图(d)<sup>[32]</sup>

Fig. 2 XRD patterns of coated titanium anode of different Ru contents (a, b), strengthening life of DSA anodes of different Ru contents (c, d)<sup>[32]</sup>

能的影响。结果表明, Ru 元素含量过低时不能满足掺杂的固溶极限, 阳极的催化活性不够; Ru 元素含量过高时将破坏涂层结构的完整性, 大量的 RuO<sub>2</sub> 析出, 使涂层析氧反应活性增加, 同时副反应增加。Guido 等<sup>[34]</sup>通过制备 Ti/(Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> 电极来替代二聚化反应所需的价格昂贵的 Pt 电极, 并研究了不断减少 RuO<sub>2</sub> 的含量对其性能产生的影响。结果表明, 即使涂层中的 RuO<sub>2</sub> 的含量低于 25% (摩尔分数), 也能使甲醇中的二聚体产生相似的电流效率。

### 3.3 涂液浓度

制备钛阳极时, 涂液浓度对阳极涂层的外观形貌和内部结构均能产生较大影响, 进而对阳极的活性和寿命造成影响。王科等<sup>[35]</sup>进行了涂液浓度对阳极微观形貌以及电催化活性、稳定性等性能影响的研究。结果表明, 涂液浓度对阳极综合性能有较大的影响, 随着涂液浓度的增加, 涂层表面龟裂纹的数目、宽度和深度均增加, 当涂层表面裂纹的数目增加到一定程度时, 其表面簇状晶粒将很难析出。当涂液浓度为 0.35 mol/L 时, 获得的阳极具有较强的寿命。李巍<sup>[36]</sup>进行了涂刷遍数对阳极性能影响的研究。结果表明, 产品由 RuO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 的金红石相固溶体构成, 且涂覆 12 层时阳极的综合性能最好。

### 3.4 烧结温度

不同的烧结温度对阳极的微观形貌和内部组织结构(如晶粒尺寸、分子排列等)以及涂层中氯、氧含量及其比例等均有很大影响, 进而对阳极的电催化活性与耐久性造成影响<sup>[32, 37-39]</sup>。郭添福等<sup>[37]</sup>在不同烧结温度下对添加 SnO<sub>2</sub> 的铱钽涂层钛阳极的性能进行了研究。结果表明, 纳米 SnO<sub>2</sub> 的加入可使涂层电催化活性明显增强, 但会降低其催化寿命, 并且当烧结温度为 450 °C 时, 得到的涂层具有最佳的综合性能。曾新平等<sup>[32]</sup>进行了不同烧结温度对涂层晶粒尺寸及其组织形貌影响的研究。结果表明, 烧结温度过低, 涂层晶粒尺寸太小, 发育不完全; 烧结温度过高, 晶粒长大明显, 涂层表面开裂严重。唐电等<sup>[38]</sup>对 TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 PdO 的生长动力学进行了研究。结果表明, 这 5 种氧化物在不同温度下存在不同的成长速率。其中铂族金属氧化物在较低温度下表现出晶粒生长较快的特点; 非铂族金属氧化物在较低温度下表现出晶粒生长缓慢的特点。王欣等<sup>[39]</sup>研究了不同烧结温度对涂层表面晶粒尺寸生长的影响。结果表明, 随着温度的不断升高, 涂层表面晶粒并未有明显长大的现象, 且温度的升高会造成过饱和和固溶体的脱溶分解。钟登杰等<sup>[33]</sup>制备了不同烧结温度的阳极, 并以莼菜红的电化学氧化为反应模型模拟染料废水的降解处理。

结果表明, 烧结温度对阳极的催化性能有较大的影响, 烧结温度过低, 晶体的结晶度较差; 烧结温度过高, 晶体产生杂相, 对催化氧化反应的进行不利。白茂金等<sup>[40]</sup>研究了烧结温度对阳极微观形貌、强化寿命和催化活性等的影响。研究表明, 随着烧结温度的升高, 涂层表面裂纹的宽度、深度和数量明显增加, 反应涂层阳极伏安电量( $Q$ )和双电层电容( $Q_{dl}$ , 反映涂层表面活性点数目)的多少先增加后减小, 对应的电荷转移电阻( $R_{ct}$ ,  $R_{ct}$  值越小, 阳极的析氧催化活性越强)先减小后增加。当烧结温度为 400 °C 时, 涂层表面呈现窄且细的裂纹, 这种涂层表面有助于反应涂层阳极电催化活性的提高, 此时  $Q$  和  $Q_{dl}$  达到最大,  $R_{ct}$  达到最小, 即阳极的电催化活性最强; 烧结温度继续升高,  $Q$  和  $Q_{dl}$  减小,  $R_{ct}$  增加, 阳极电催化活性降低(图 3)。

## 4 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti 阳极性能的改进

钎钛阳极失效的主要原因是钛基体被氧化, 在保证其电催化活性和化学稳定性的情况下, 提高其强化寿命应从以下 4 个方面进行研究。

### 4.1 添加中间层

中间层的添加既可以提高涂层与钛基体的结合力, 又可以有效缓解钛基体被氧化, 进一步提高阳极寿命。目前应用最多的中间层为 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub>、Pt、Pt-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等。陶自春等<sup>[41]</sup>研究了 Pt 中间层对阳极寿命的影响, 结果显示, 采用磁控溅射镀 Pt 中间层得到的阳极结构较致密, 结晶效果好, 可有效提高阳极寿命。王福等<sup>[42]</sup>研究了 TiB<sub>2</sub> 中间层对钎钛涂层阳极性能的研究, 结果表明, TiB<sub>2</sub> 中间层可改善涂层与基体的结合力, 延缓涂层的脱落, 有效避免钛基体被氧化, 改善阳极寿命。叶张军等<sup>[43]</sup>进行了含 TiN 中间层对铱钽阳极性能影响的研究, 结果表明, 铱钽涂层阳极具有非连续性裂纹结构, 降低涂层烧结温度可明显提高阳极性能, TiN 中间层可明显改善涂层阳极的工作寿命。Yan 等<sup>[44]</sup>采用离子氮化法成功在钛极板表面制备了 TiN<sub>x</sub> 中间层, 戏剧性地降低了阳极电荷传质阻力和析氧反应的氧化膜电阻。Dan 等<sup>[45]</sup>制备了 Ti/TiH<sub>x</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub> 阳极, 研究表明 TiH<sub>x</sub> 中间层的添加不仅提高了阳极的稳定性, 而且使阳极具有了更高的析氧电位和更低的电子传递阻力。

### 4.2 减少涂层阳极表面裂纹

阳极表面产生的龟裂纹使得涂层结构较为疏松, 为电解液和新生成的氧通过表面裂纹扩散、渗透到达钛基体提供了快速通道, 加速了钛基体氧化, 导致电极寿命降低。王科等<sup>[35]</sup>通过调节涂液浓度获得了较为致密、裂纹数目较少、裂纹较窄和深度较浅的涂层表面, 有效地阻止了电解液及氧的快速扩散, 大幅度提高了阳极寿命。

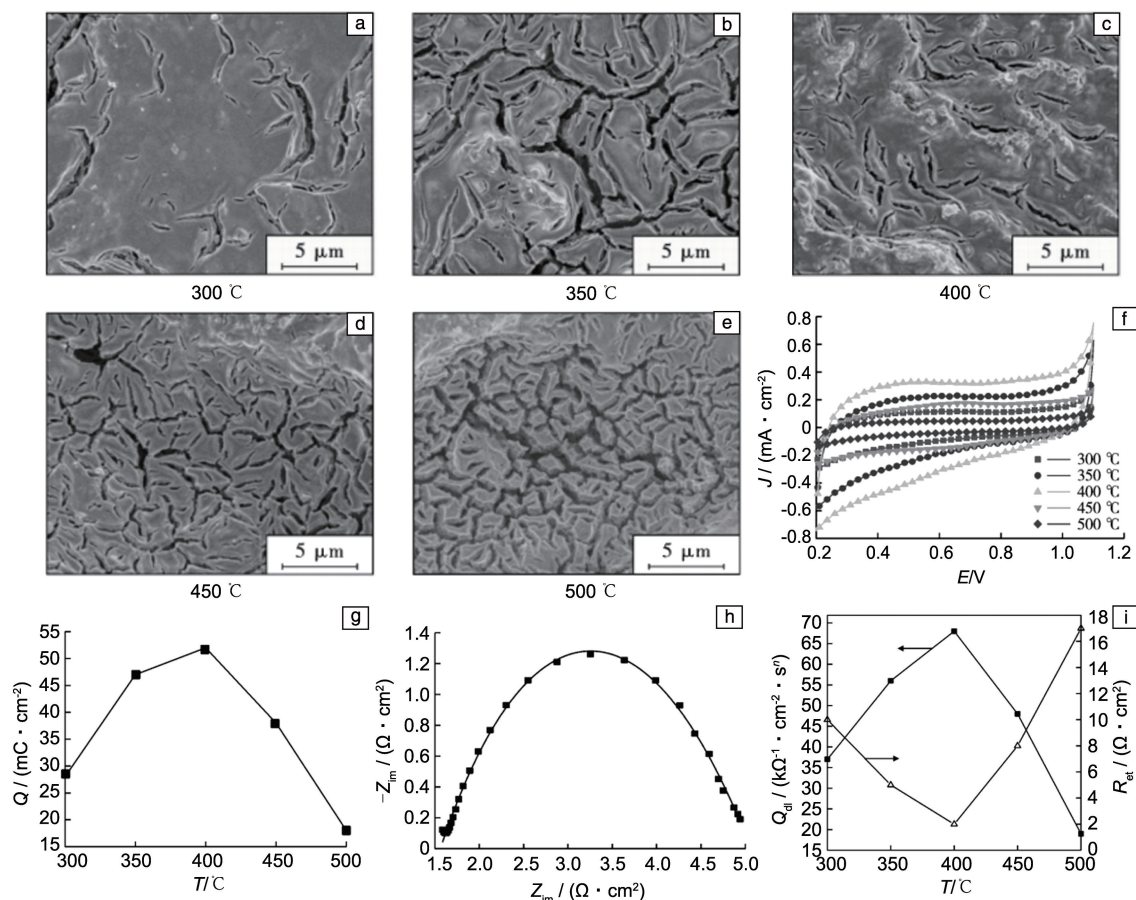


图 3 不同温度下阳极的表面形貌照片(a~e), 不同烧结温度下制备的阳极的循环伏安曲线(f), 烧结温度对阳极伏安电荷的影响(g), 400 °C下阳极的阻抗图谱(h), 烧结温度对阳极电荷转移电阻和双电层电容的影响(i)<sup>[40]</sup>

Fig. 3 Surface morphology images of anode at different temperatures (a~e), cyclic voltammograms of electrode prepared at different temperatures (f), effect of calcination temperature on voltam charge (g), impedance spectrum of anode at 400 °C (h), effect of calcination temperature on charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and electric double layer capacitance ( $Q_{dl}$ ) (i)<sup>[40]</sup>

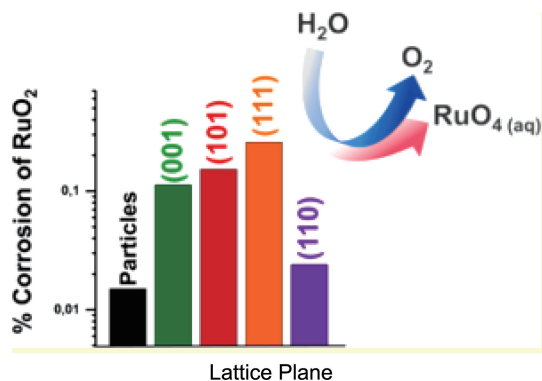
陈永毅等<sup>[46]</sup>制得了 Ir-Ta 和 Ru-Ti 组合涂层钛阳极, 表面形貌主要呈致密蜂窝状, 有极少的裂纹, 这可能是由其组织结构外延性决定的。姬颖杰等<sup>[47]</sup>进行了 Sn 对钌系涂层阳极电化学性能影响的研究, 结果表明, Sn 的加入可以细化涂层颗粒, 增大涂层比表面积, 进而增强涂层活性。同时, 由于  $\text{SnO}_2$  的耐酸碱性, 涂层寿命也有所增强。

#### 4.3 提高氯氧电位差, 抑制氧气析出

提高氯氧电位差既可以提高析氯效率, 又可以降低能耗, 同时, 也可以减少氧气析出量, 减缓钛基体的钝化, 有利于阳极寿命的提高<sup>[48]</sup>。Koshal 等<sup>[49]</sup>在海水电解中发现, 低浓度(质量分数为 2%) Cu 掺杂  $\text{RuO}_2$  的析氯反应比纯  $\text{RuO}_2$  的析氯反应要好, 尽管 Cu 没有活性位点, 但是它降低了析氧反应相关中间物 ( $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ ) 在邻近 Ru 活性位点的结合能, 促进了析氧反应的活性和选择性。

#### 4.4 加快涂层阳极纳米化趋势

涂层表面贵金属材料的纳米化, 有助于暴露更多的活性位点, 提高阳极材料的催化活性和稳定性。Li 等<sup>[50]</sup>结合  $\text{IrO}_2$  的稳定性和  $\text{RuO}_2$  的催化活性, 制备了  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{@Ru}$  (Ir 和 Ru 摩尔比为 3 : 1) 纳米催化剂, 由于更多表面活性位点的暴露, 该催化剂获得了更高的催化活性和更长的使用寿命。Kelsey 等<sup>[51]</sup>对金红石  $\text{RuO}_2$  各晶面析氧动力学进行研究, 发现其 (100) 晶面具有最强的活性; 且  $\text{RuO}_2$  表面进行析氧催化时, 晶格氧并没有交换。Claudie 等<sup>[52]</sup>研究了金红石  $\text{RuO}_2$  不同晶面方向上的催化活性和稳定性, 与商业的纳米颗粒 (particles) 进行对比, 并在 0.05 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行测试。结果表明: 初始金红石  $\text{RuO}_2$  各晶面的催化活性强度为顺序为:  $(001) > (101) > (111) \approx (110)$ , 金红石  $\text{RuO}_2$  各晶面腐蚀速率顺序为:  $(111) > (101) > (001) > (110)$ , 且活性与稳定性没有联系, 如图 4 所示。

图4 金红石 RuO<sub>2</sub> 各晶面腐蚀速率示意图<sup>[52]</sup>Fig. 4 Schematic diagram of corrosion rate of rutile RuO<sub>2</sub> crystal faces<sup>[52]</sup>

## 5 结语

钌系涂层阳极作为工业中广泛使用的、最典型、最有潜力的析氯阳极,具有析氯电位高、槽压低等显著优势。在热分解法制备 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti 阳极的过程中,良好的前处理工艺、合适的成分比例、涂液浓度、烧结温度是制备优良电极的关键。同时,国内外专家学者也从添加中间层,减少涂层表面裂纹,提高氧氯电位差,制备纳米涂层等方面对阳极性能做出了一定的改进。为了得到低成本、高催化性能和化学稳定性的涂层钛阳极,还需从以下方向继续工作:① 采用掺杂或替代的方法降低贵金属钌的用量,从而降低成本;② 通过设计改善 Ru 的抗氧化,耐腐蚀性能,从而扩大应用市场;③ 加快纳米涂层从实验室研究到工业化应用的速度。

## 参考文献 References

- [1] 张招贤, 赵国鹏, 罗小军, 等. 钛电极学导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.  
ZHANG Z X, ZHAO G P, LUO X J, *et al.* Introduction to Titanium Electrodes[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [2] 张招贤, 蔡天晓. 钛电极反应工程学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.  
ZHANG Z X, CAI T X. Titanium Electrode Reaction Engineering [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [3] 张招贤, 黄东. 涂层钛阳极[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.  
ZHANG Z X, HUANG D. Coated Titanium Anode [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.
- [4] 孙颖, 李敬苗, 王继斌, 等. 电镀与环保[J], 2012, 32(2): 35-36.  
SUN Y, LI J M, WANG J B, *et al.* Electroplating & Pollution Control[J], 2012, 32(2): 35-36.
- [5] YUAN P, ROBERT J N G. Journal of the American Chemical Society [J], 2017, 139: 149-155.
- [6] 孙贤, 程金科, 肖仁贵, 等. 电子元件与材料[J], 2018, 37(2): 39-45.  
SUN X, CHENG J K, XIAO R G, *et al.* Electronic Components & Materials[J], 2018, 37(2): 39-45.
- [7] OLGA K, JAN-PHILIPP G, SIMON G, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57: 2488-2491.
- [8] JOHANNES G V, TIM A W, ADRIAAN W J, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140: 10270-10281.
- [9] XU H Q, HU Y H, CHEN L G, *et al.* Electroplating & Finishing [J], 2015, 34(23): 1369-1373.
- [10] 陈世金. 印制电路信息[J], 2016, 24(3): 38-41.  
CHEN S J. Printed Circuit Information[J], 2016, 24(3): 38-41.
- [11] FLAVIO H O, MARLY E O, FABIANA M M P, *et al.* Journal of Applied Electrochemistry[J], 2007, 37(5): 583-592.
- [12] FARHAD M, CHANGIZ D. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2014, 24: 134-141.
- [13] 胡媛媛. 材料保护[J], 2020, 53(7): 46-48.  
HU Y Y. Materials Protection[J], 2020, 53(7): 46-48.
- [14] SERHIY C, SIMON G, OLGA K, *et al.* Catalysis Today[J], 2016, 262: 170-180.
- [15] 张玉萍, 鞠鹤, 蔡天晓. 装备环境工程[J], 2011, 8(5): 96-99.  
ZHANG Y P, JU H, CAI T X. Equipment Environmental Engineering [J], 2011, 8(5): 96-99.
- [16] 朱茂森, 夏春梅, 胡筱敏. 安全与环境学报[J], 2012, 12(6): 53-56.  
ZHU M S, XIA C M, HU X M. Journal of Safety and Environment [J], 2012, 12(6): 53-56.
- [17] CLAUDIE R, RESHMA R R, KELSEY A S, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2018, 3: 2045-2051.
- [18] 韩朝辉, 竺培显, 郭佳鑫, 等. 复合材料学报[J], 2013, 30(6): 121-126.  
HAN Z H, ZHU P X, GUO J X, *et al.* Acta Materialiae Compositae Sinica[J], 2013, 30(6): 121-126.
- [19] 王晓培. 改性 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 氧化物涂层催化剂析氧析氯性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.  
WANG X P. Studying on the Modification RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Oxide Coating Catalyst with Chlorine Evolution and Oxygen Evolution Reaction[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [20] 王清泉, 刘桂昌. 氯碱工业[J], 2015(12): 20-27.  
WANG Q Q, LIU G C. Chlor-Alkali Industry [J], 2015(12): 20-27.
- [21] 陈永毅, 唐电, 邵艳群, 等. 福建工程学院学报[J], 2008, 6(6): 663-666.  
CHEN Y Y, TANG D, SHAO Y Q, *et al.* Journal of Fujian University of Technology[J], 2008, 6(6): 663-666.
- [22] 张琼, 彭俊华, 蔡传荣. 电子显微学报[J], 2001, 20(4): 410-411.  
ZHANG Q, PENG J H, CAI C R. Journal of Chinese Electron Microscopy Society[J], 2001, 20(4): 410-111.
- [23] 戴红, 徐杉, 黄焱, 等. 贵金属[J], 2019, 40(3): 70-75.  
DAI H, XU S, HUANG Y, *et al.* Precious Metals[J], 2019, 40

- (3): 70-75.
- [24] DA J P, SUNG M C, KYU H L. *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*[J], 2018, 51(4): 207-213.
- [25] 李洪义, 王菲, 祖冠男, 等. *中国材料进展*[J], 2016, 35(3): 212-218.  
LI H Y, WANG F, ZU G N, *et al.* *Materials China*[J], 2016, 35(3): 212-218.
- [26] 李争显, 王少鹏, 慕伟意, 等. *中国材料进展*[J], 2011, 30(8): 54-60.  
LI Z X, WANG S P, MU W Y, *et al.* *Materials China*[J], 2011, 30(8): 54-60.
- [27] WEN T X, GEIR M H, SVEIN S, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2019, 295: 204-214.
- [28] 姜俊峰, 孟惠民, 孙冬柏. *中国有色金属学报*[J], 2010, 20(6): 1161-1169.  
JIANG J F, MENG H M, SUN D B. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2010, 20(6): 1161-1169.
- [29] 徐浩, 延卫, 游莉. *稀有金属材料与工程*[J], 2011, 40(9): 1550-1554.  
XU H, YAN W, YOU L. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(9): 1550-1554.
- [30] 钟祥华, 唐电, 邵艳琼, 等. *金属热处理*[J], 2008, 33(8): 146-149.  
ZHONG X H, TANG D, SHAO Y Q, *et al.* *Heat Treatment of Metals*[J], 2008, 33(8): 146-149.
- [31] 李巍. *闽江学院学报*[J], 2014, 142(2): 98-103.  
LI W. *Journal of Minjiang University*[J], 2014, 142(2): 98-103.
- [32] 曾新平, 赵宇晟, 唐文伟, 等. *同济大学学报(自然科学版)*[J], 2011, 39(9): 1318-1323.  
ZENG X P, ZHAO Y S, TANG W W, *et al.* *Journal of Tongji University(Natural Science)*[J], 2011, 39(9): 1318-1323.
- [33] 钟登杰, 胡芝悦, 徐云兰. *稀有金属材料与工程*[J], 2017, 46(8): 2294-2299.  
ZHONG D J, HU Z Y, XU Y L. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2294-2299.
- [34] GUIDO C, FJOSCHKA H, JENS A, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 6(12): 17108-17113.
- [35] 王科, 韩严, 王均涛, 等. *电化学*[J], 2006, 12(1): 74-79.  
WANG K, HAN Y, WANG J T, *et al.* *Electrochemistry*[J], 2006, 12(1): 74-79.
- [36] 李巍. *莆田学院学报*[J], 2014, 21(2): 69-72.  
LI W. *Journal of Putian University*[J], 2014, 21(2): 69-72.
- [37] 郭添福, 王萍, 王欣, 等. *热处理技术与装备*[J], 2014, 35(6): 11-14.  
GUO T F, WANG P, WANG X, *et al.* *Heat Treatment Technology and Equipment*[J], 2014, 35(6): 11-14.
- [38] 第七届全国热处理学会物理冶金学术交流会论文集[C]. 西宁: 中国机械工程学会, 2009.  
Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Heat Treatment Society Physical Metallurgy Academic Exchange Conference[C]. Xining: China Mechanical Engineering Society, 2009.
- [39] 王欣, 唐电, 周敬恩. *硅酸盐学报*[J], 2002, 30: 49-52.  
WANG X, TANG D, ZHOU J E. *Journal of the Chinese Ceramic Society*[J], 2002, 30: 49-52.
- [40] 白茂金, 周健, 王三反, 等. *材料保护*[J], 2018, 11(51): 15-19.  
BAI M J, ZHOU J, WANG S F, *et al.* *Materials Protection*[J], 2018, 11(51): 15-19.
- [41] 陶自春, 潘建岳, 罗启富. *材料科学与工程学报*[J], 2004, 22(2): 240-224.  
TAO Z C, PAN J Y, LUO Q F. *Journal of Materials Science & Engineering*[J], 2004, 22(2): 240-224.
- [42] 王福, 竺培显, 周生刚, 等. *材料研究学报*[J], 2014, 28(8): 610-614.  
WANG F, ZHU P X, ZHOU S G, *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*[J], 2014, 28(8): 610-614.
- [43] 叶张军, 甘永平, 张文魁, 等. *中国有色金属学报*[J], 2009, 19(8): 1473-1479.  
YE Z J, GAN Y P, ZHANG W K, *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2009, 19(8): 1473-1479.
- [44] YAN Z, ZHANG H, FENG Z, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 708: 1081-1088.
- [45] DAN S, WEI Y, XIAO L L, *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53: 3898-3907.
- [46] 陈永毅, 王欣, 邵艳琼, 等. *中国有色金属学报*[J], 2009, 19(4): 689-694.  
CHEN Y Y, WANG X, SHAO Y Q, *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2009, 19(4): 689-694.
- [47] 姬颖杰, 竺培显, 周生刚, 等. *热加工工艺*[J], 2014, 43(6): 143-149.  
JI Y J, ZHU P X, ZHOU S G, *et al.* *Hot Working Technology*[J], 2014, 43(6): 143-149.
- [48] MARÍA E E, ANDERS F P, ELISA A P, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2018, 122: 947-955.
- [49] KOSHAL K, SULAY S, ALHAD P, *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(15): J3276-J3280.
- [50] LIU G Q, LI S T, GE J J, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5: 17221-17229.
- [51] KELSEY A S, OSCAR D M, MANUEL K, *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2017, 2: 876-881.
- [52] CLAUDIE R, RESHMA R R, KELSEY A S, *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2018, 3: 2045-2051.

(编辑 费蒙飞)