# 含石墨烯 $IrO_2$ - $Ta_2O_5$ 涂层钛阳极性能改进研究

宁慧利<sup>1,2</sup>, 辛永磊<sup>2</sup>, 许立坤<sup>2</sup>, 杜爱玲<sup>1</sup>

(1. 山东大学, 山东 济南 250061)

(2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘 要:采用热分解的方法制备了不同含量石墨烯(graphene)的 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>涂层钛阳极(Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G),并运用场发射 扫描电子显微镜(FESEM)、能谱仪(EDS)等分析手段和循环伏安(CV)、阳极极化及电化学阻抗谱(EIS)等测试方法对阳 极的微观结构和电化学性能进行研究。结果表明:Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面凹凸不平,裂纹细而小,为析氧反应提供了 更多的活性中心,电化学活性表面积增大,析氧电催化活性增强;加有不同量石墨烯的Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极的电化学 性能有一定差别,其中加入 0.4 g L<sup>-1</sup>石墨烯阳极的电化学性能提高最明显。

关键词: IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 石墨烯; 钛阳极; 电催化

中图法分类号: TG146.2<sup>+</sup>3; TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)04-0946-06

钛基金属氧化物阳极因其具有良好的电化学活 性、低消耗速率和长寿命,而且重量轻、易于加工成 所需的形状,具有高的性价比和广谱适应性,在氯碱 工业、电镀、废水处理、阴极保护和有机电合成等领 域作为析氧或析氯电极应用十分广泛<sup>[1]</sup>。Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极被认为是一种高稳定性的氧化物阳极,在析氧工 况下仍具有较长的使用寿命,尤其适用于电解介质腐 蚀性强、工作环境恶劣、电流密度极高的电解行业, 如采用硫酸为电解液的钢板高速电镀锌生产线和高电 流密度下的外加电流阴极保护工程等<sup>[2,3]</sup>。因此, 苛刻 的工作环境要求钛阳极材料应具备更低的析氧过电 位,更大的电化学活性表面积,高电流密度下使用寿 命更长,而且对阳极表面析出的氧气的机械作用和化 学作用有足够的抗御能力<sup>[4,5]</sup>。随着 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极 应用领域的不断扩大,使用环境的日益复杂,开发新 型钛阳极成为材料工作者的研究重点。

石墨烯(graphene)是一种由碳原子构成的单层片 状结构的新型二维碳纳米材料,与碳纳米管(CNTs)和 富勒烯(C<sub>60</sub>)相比,石墨烯有更大的比表面积(2630 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)和更高的化学稳定性<sup>[6]</sup>。石墨烯不仅是己知材 料中最薄的一种,而且还非常牢固坚硬,作为单质, 它在室温下传递电子的速度比己知导体都快。石墨烯 凭借其优异的电学、力学和热学性质,在材料研究领 域得到了广泛关注<sup>[7,8]</sup>。

本研究旨在利用石墨烯的优良特性,采用传统的 热分解的方法制备添加不同石墨烯含量的 IrO<sub>2</sub>-

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极(Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G), 并与传统的 Ti/IrO<sub>2</sub>- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极做比较,研究其改进后的电化学性 能和稳定性。

# 1 实 验

本实验选用的基体为工业用 TA2 钛板(15 cm× 14 cm×0.1 cm),首先将钛板喷砂,然后经过碱洗除 油 1 h 和 10%草酸酸洗刻蚀 2 h,最后用蒸馏水冲洗并 吹干放在无水乙醇中备用。称取一定量的石墨烯置于 正丁醇中并加入少许盐酸起到表面润湿作用,在超声 波清洗器中超声分散 20 min 后加入 H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> 6H<sub>2</sub>O 和五 氯化钽正丁醇溶液于上述溶液中形成涂液(Ir:Ta= 7:3)。将涂液均匀涂敷在预处理后的钛板表面,先 120 ℃下干燥 10 min,然后在 500 ℃下烧结 10 min, 冷却后重复涂覆过程,直至达到所需涂覆量为止,最 后一次在 500 ℃下烧结时间为 1 h。图 1 为 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极制备流程示意图,用于对比的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极制备过程相似。

采用 Ultra55 场发射扫描电子显微镜(FESEM) 观察涂层的表面形貌,通过附带的 EDS 能谱仪对涂层 表面进行成分分析。

电化学测试使用 Parstat2273 电化学工作站,测试 在三电极电解池中进行。工作电极测试面积为1 cm<sup>2</sup>, 辅助电极为铂铌电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。电解液为1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,测试温度为 (25±0.5) ℃。制备的电极在电解液中浸泡2h 后进行

收稿日期: 2015-04-09

作者简介: 宁慧利, 女, 1988 年生, 硕士生, 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250061, 电话: 0532-68725202, E-mail: ninghuili08@163.com





Fig.1 Processing sketch map of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anode

测试。循环伏安测试范围为 0.16~1.16 V, 扫描速度为 20 mV s<sup>-1</sup>下进行 20 次循环, 仅对最后 1 个循环伏安 曲线按下式(1)进行积分, 求得循环伏安电量 Q。电化 学阻抗在直流偏压 1.35 V 下测量, 扫描频率为 100 kHz~10 mHz, 信号幅值为 10 mV。极化曲线测试电位 范围为 0.2 ~ 1.8 V, 扫描速度为 0.33 mV s<sup>-1</sup>。实验得 到的数据采用 Origin8.0、C-view 和 ZsimpWin3.21 软件进行处理。

$$Q = \frac{\int_{V_{\rm a}}^{V_{\rm b}} i \mathrm{d}V}{V_{\rm s}} \tag{1}$$

式中: Q一伏安电量 (mC cm<sup>-2</sup>),  $V_a$ 、 $V_b$ 一电位扫描范围的上下限 (mV),  $V_s$ 一扫描速度(mV s<sup>-1</sup>)。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 表面形貌

图2所示为石墨烯的FESEM照片。本研究使用物 理还原法制备的石墨烯,石墨烯单层率达80%,纯度 达99%。图3所示为未加石墨烯的Ti/IrO2-Ta2O5阳极(见 图3a)和添加0.4 g L<sup>-1</sup>石墨烯的Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极 (见图3b)的FESEM照片。由于添加不同含量石墨烯 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极之间的表面形貌基本相似,这里 仅列出了添加 $0.4 \text{ g L}^{-1}$ 石墨烯钛阳极的FESEM照片。 从图中可以看出,两种阳极涂层表面均由致密区和裂 纹区组成,裂纹区裂纹均呈现明显的龟裂状,此种裂 纹是由金属氧化物涂层和钛基体的热膨胀系数不同产 生的机械应力与试样从炉温冷却到室温产生的热应力 相互作用产生<sup>[9]</sup>,这是热分解法制备钛基金属氧化物 阳极的典型形貌。大量的裂纹有效增大了电极真实表 面积,为析氧反应提供了大量活性中心<sup>[10,11]</sup>。但不同 的是未加石墨烯的Ti/IrO2-Ta2O5阳极涂层表面致密区 较平整,加入石墨烯的Ti/IrO2-Ta2O5-G阳极涂层表面 致密区呈现蜂窝状,凹凸不平的表面特性增大了阳极 表面粗糙度,有益于增加阳极表面活性点数目,提高 阳极的电催化活性。而且其表面裂纹不连续,裂纹细 而小,与Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极连续、深而大的裂纹相比, Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极在有效增大活性面积的同时能减 缓氧气和腐蚀性电解质与钛基体的接触,从而提高了 阳极的稳定性。

表1为添加不同含量石墨烯Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极 表面的EDS分析结果。从表中可以看出,与Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极相比,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面Ir元素的含 量更高,表明石墨烯的加入促进了阳极制备过程中涂 层表面IrO<sub>2</sub>晶体的析出,从而增加了在涂层表面发生 的析氧反应的活性点<sup>[12]</sup>。随着石墨烯加入量的增加, 阳极表面Ir元素的含量增加,加入0.4gL<sup>-1</sup>石墨烯阳极 表面Ir元素含量增加最明显,加入0.5gL<sup>-1</sup>石墨烯时又 有所降低,表明加入一定量的石墨烯有利于阳极表面 IrO<sub>2</sub>的偏析,当加入量超过一定值时,氧化物涂层成 分分布又趋于均匀化。同时Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面 Ti元素的含量低于Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面 Ti元素的含量低于Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面 Ti元素的含量低于Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面 Ti元素的含量低于Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面 Ti元素的含量低于Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极表面



图 2 石墨烯的FESEM照片 Fig.2 FESEM image of graphene



图 3 添加不同含量石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的表面形貌 Fig.3 Surface morphologies of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes with different graphene contents: (a) 0 g L<sup>-1</sup> and (b) 0.4 g L<sup>-1</sup>

表 1 添加不同含量石墨烯 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的表面成分

 Table 1
 Surface composition of Ti/IrO2-Ta2O5-G anodes with

differen	t graphene	contents	(mol%)
----------	------------	----------	--------

Graphene contents/g $L^{-1}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0	68.49	68.61	68.53	68.61	68.06	68.49
Та	5.72	5.42	5.40	5.47	5.61	5.91
Ir	11.97	15.26	15.27	15.38	15.64	15.21
Ti	13.82	10.71	10.80	10.54	10.69	10.39

### 2.2 电化学性能

#### 2.2.1 循环伏安特性与伏安电量分析

图 4 给出了添加不同含量石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的循环伏安曲线。由图可知 2 种阳极在 0.7 V 处均存在明显的氧化还原峰,这是涂层活性组元 Ir 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中发生的 Ir<sup>3+</sup>/Ir<sup>4+</sup>之间的转化。由循环伏安 形状知,添加石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极可逆性优 于未加石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极,表明加入石墨烯 后 Ir<sup>3+</sup>/Ir<sup>4+</sup>之间转化的可逆性提高。

对于以石墨烯为原料,制备的超级电容器复合材 料,研究者常利用循环伏安曲线积分面积来表征超级电 容器复合材料的比电容量<sup>[5,13]</sup>。而对于 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>涂层 钛阳极,循环伏安电量 Q 正比于电极表面活性点的数 目[14-16],因此可以利用循环伏安电量 Q 的变化表征石 墨烯加入量对阳极涂层表面活性点数目的影响规律。对 添加不同含量石墨烯阳极的循环伏安曲线进行积分得 到循环伏安电量 O,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看 出石墨烯的加入量对金属氧化物阳极的循环伏安电量 影响较大,随着石墨烯加入量的增加,循环伏安电量先 增大,加入量为0.4gL<sup>-1</sup>时达到最大。这是因为循环伏 安电量 Q 不仅受活性组元含量的影响,而且还与阳极 涂层结构有关。当石墨烯含量增加时,活性组元 Ir 的 相对含量增加,从而增加了阳极表面活性点的数量。另 一方面,石墨烯的加入使阳极的表面形貌发生改性,增 加了阳极涂层的活性面积。而当石墨烯加入量为 0.5  $gL^{-1}$ 时循环伏安电量 Q 又有所降低,这是因为随着石 墨烯含量继续增加,活性组元 Ir 的相对含量减少,从 而使金属氧化物阳极的循环伏安电量下降。所以选择合 适的石墨烯加入量对阳极的电催化活性非常重要。

#### 2.2.2 阳极极化曲线分析

析氧极化曲线是评价 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极电催 化活性的重要方法。图 6 所示是加有一定量石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的阳极极化曲线。由图可知,添 加一定量石墨烯后,阳极涂层的极化曲线都有一段宽 范围的 Tafel 区。Tafel 公式表示过电位  $\Delta \varphi$  和电流密度 i 呈半对数关系:



- 图 4 添加不同含量石墨烯 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的循环伏安 曲线
- Fig.4 Cyclic voltammograms of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes with different graphene contents (a-0 g L<sup>-1</sup>, b-0.1 g L<sup>-1</sup>, c-0.2 g L<sup>-1</sup>, d-0.3 g L<sup>-1</sup>, e-0.4 g L<sup>-1</sup>, and f-0.5 g L<sup>-1</sup>



图 5 添加不同含量石墨烯 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的循环伏安电量 Fig.5 Voltammetric charge of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes with different graphene contents

$$\Delta \varphi = a + b \lg i \tag{2}$$

$$a = -2.3 \frac{RT}{\beta nF} \lg i_0 \tag{3}$$

$$b = 2.3 \frac{RT}{\beta nF} \tag{4}$$

式中, R 为通用气体常数, T 为绝对温度,  $\beta$  为传递系数, n 为电极反应中的电子数, F 为法拉第常数,  $i_0$  为交换电流密度。

对极化曲线进行拟合,可得 a 值和 Tafel 斜率 b

值,将 a, b 值代入式(3)和式(4),得到不同阳极的交换电流密度值,列于表 2。在电极过程动力学中,交换电流密度是衡量电极电催化活性最重要的参数。交换电流密度越大,说明电极电催化活性越高<sup>[17]</sup>。从表 2 可以看出,加入石墨烯后阳极的交换电流密度值增大,当石墨烯加入量为 0.2, 0.3, 0.4 g L<sup>-1</sup>时,与未加石墨烯的阳极相比,交换电流密度值高 2 个数量级,因此,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极比 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>阳极具有更高的电催化活性,这与伏安曲线分析的结果相一致。

#### 2.2.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱可以提供氧化物层及氧化物层/ 溶液界面的信息,因此在金属氧化物阳极性能研究 中得到广泛应用<sup>[18,19]</sup>。图7给出了加有一定量石墨 烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极在1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 中的 Nyquist 图谱。由图7可以看出2种阳极的电 化学阻抗图谱的曲线轮廓非常相似,都近似为一段 容抗弧,但 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的容抗弧半径要明 显小于 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的容抗弧半径。JrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极的阻抗可用  $R_{s}(Q_{dl}R_{ct})(Q_{f}R_{f})$ 等效电路进 行拟合<sup>[20]</sup>,其中  $R_{s}$ 、 $R_{ct}$ 和  $R_{f}$ 分别代表溶液电阻、 电极/溶液界面上的电荷转移电阻和涂层本身的电 阻,常相位角元件  $Q_{dl}$ 和  $Q_{f}$ 分别代表双电层电容和 涂层电容。

(RctQdl)代表涂层与溶液界面间的阻抗,Qdl 反 映了活性电极/溶液界面双电层电容的变化规律,其 大小可以表征阳极表面电化学活性点的数目, Qdl 值 越大,阳极表面活性点的数量越多,涂层具有高多孔 性<sup>[21]</sup>。图 8 所示为 Q<sub>dl</sub>和 R<sub>ct</sub>与石墨烯加入量的关系 曲线。从图中可以看出, Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的  $Q_{dl}$ 值要明显高于  $Ti/IrO_2$ - $Ta_2O_5$  阳极的  $Q_{dl}$  值,说明石墨 烯的加入增加了涂层表面活性点的数目,这与扫描电 镜中观察到的结果相符。随着石墨烯加入量的增加,  $Q_{\rm dl}$ 先增大后减少,但是变化不大,其中加有 0.4 g L<sup>-1</sup> 石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极  $Q_{dl}$  最大,这与阳极极 化曲线和循环伏安曲线的分析结果一致。Rct 同样反 映了 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 涂层钛阳极的析氧电催化活性。R<sub>et</sub> 值越大,析氧电催化活性越低。从图 8 可以看出,加 入石墨烯后, R<sub>ct</sub> 值快速减少, 这与涂层表面反应活 性点数量增加有关,表明石墨烯的加入有利于析氧反 应的进行。

(Q<sub>f</sub>**R**<sub>f</sub>)代表涂层本身的阻抗,Q<sub>f</sub>数值的大小反映了 涂层内表面(裂纹、晶界等表面)活性点数目和孔隙 结构的多少<sup>[21]</sup>。图 9 所示为 Q<sub>f</sub>和 R<sub>f</sub>与石墨烯加入量 的关系曲线。从图中可以看出,Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极

Table 2 Fitted values of polarization curves of different anodes Graphene contents/g L<sup>-1</sup> 0 0.10.2 0.3 0.4 0.5 a/V2.014 1.618 1.615 1.609 1.605 1.717 b/V0.293 0.312 0.325 0.324 0.347 0.294 1.337×10<sup>-7</sup> 6.518×10<sup>-6</sup> 1.073×10-5 1.081×10-5 2.369×10-5 1.445×10-6  $i_0/A \text{ cm}^{-2}$ 





图 6 添加不同含量石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes with different graphene contents

的 *Q*<sub>f</sub>值要明显高于 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极的 *Q*<sub>f</sub>值,表明石 墨烯的加入增加了涂层内表面活性点的数目,提高了 内表面的多孔特性。加入不同量的石墨烯,对 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极 *Q*<sub>f</sub>值影响不同,从图中可以看出,随着 石墨烯加入量的增加,*Q*<sub>f</sub>值先增大后减小,加入量为 0.4 g L<sup>-1</sup>时 *Q*<sub>f</sub>有最大值,这与其突出的析氧电催化活 性相符合。*R*<sub>f</sub>反映了涂层本身电阻的大小,从图 9 可 以看出,加入石墨烯后,阳极的 *R*<sub>f</sub>值迅速减小,表明 石墨烯的加入可以显著降低 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极涂层 内部的电阻,这可能与石墨烯优异的电子传导特性相关,同时,随着石墨烯加入量的增加, *R*f值有减小趋势,但是变化不明显,表明石墨烯的加入量对 *R*f值影响不大。



图 7 添加不同含量石墨烯的 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极的 Nyquist 曲线

Fig.7 Nyquist plots of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes with different graphene contents



图 8 Q<sub>dl</sub>、R<sub>ct</sub>随石墨烯添加量的变化

Fig.8 Change of  $Q_{dl}$  and  $R_{ct}$  with graphene contents



图 9  $Q_f$ 、 $R_f$ 随石墨烯添加量的变化 Fig.9 Change of  $Q_f$  and  $R_f$  with graphene contents

# 3 结 论

采用热分解的方法,制备了加有一定量石墨烯的Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G阳极。该类阳极表面裂纹不连续,裂纹细而小,凹凸不平的表面为析氧反应提供了大量的活性中心,涂层表面IrO<sub>2</sub>的偏析也为析氧反应提供了大量的反应活性点。

2) 通过 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极与 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳 极电化学性能的比较,发现 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极具有 更高的析氧电催化活性和更大的电化学活性表面积。

3) 石墨烯的加入量不同,对 Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G 阳极 的电化学性能影响不同,其中加入 0.4 g L<sup>-1</sup>石墨烯的 阳极具有最高的析氧电催化活性。

#### 参考文献 References

- Mraz R, Krysa J. Journal of Applied Electrochemistry[J], 1994, 24(12): 1262
- [2] Miller B, Chen A. Electrochimica Acta[J], 2005, 50(11): 2203
- [3] Trasatti S. Electrochimica Acta[J], 2000, 45: 2377
- [4] de Oliveirra-Sousa A, da Silva M A S, Machado S A S et al. Electrochimica Acta[J], 2000, 45: 4467
- [5] Ding Y, Li G R, Xiao C W et al. Electrochimica Acta[J], 2013, 102: 282
- [6] Stoller M D, Park S, Zhu Y et al. Nano Letters[J], 2008, 8(10): 3498
- [7] Wang Hongzhi(王宏智), Gao Cuixia(高翠侠), Zhang Peng(张鹏) et al. Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)[J], 2013, 29(1):
  117
- [8] Guan Renguo(管仁国), Lian Chao(连超), Zhao Zhanyong(赵 占勇) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属 材料与工程) [J], 2012, 41(2): 607
- [9] Defaria L A, Boodts F C, Trasatti S. *Electrochimical Acta*[J], 1997, 42(23): 3525
- [10] Liu Xiaojun(刘晓军), Liu Guichang(刘贵昌). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 54
- [11] Zhao Yan(赵 岩), Liu Guichang(刘贵昌), Liao Yonglan(廖 永兰) et al. Electrochimica Acta(电化学)[J], 2009, 15(1): 83
- [12] Xu L K, Scantlebury J D. Corrosion Science[J], 2003, 45: 2729
- [13] Ma J, Xue T, Qin X. Electrochimica Acta[J], 2014, 115: 566
- [14] Li Baosong(李保松), Lin An(林 安), Gan Fuxing(甘复兴).

Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(2): 245

- [15] Trasatti S. Electrochimica Acta[J], 1991, 36(2): 225
- [16] Hu Jiming(胡吉明), Zhang Jianqing(张鉴清), Cao Chunan(曹楚南). Chinese Journal of Materials Research(材 料研究学报) [J], 2002, 16(4): 365
- [17] Zhang Zhaoxian (张招贤). *Titanium Electrode*(钛电极工学 第2版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 294
- [18] Xu L, Xin Y, Wang J. Electrochimica Acta[J], 2009, 54(6):

1820

- [19] Savinell R F, Zeller R L, Adams J A. Journal of the Electrochemical Society[J], 1990, 137(2): 489
- [20] Lassali T A F, Boodts J F C, Bulhoes L O S. Electrochimical Acta[J], 1999, 44(24): 4203
- [21] Jiang Junfeng(姜俊峰), Xu Haibo(徐海波), Wang Tingyong (王廷勇) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有 金属材料与工程) [J], 2007, 36(2): 344

# Properties of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Coated Titanium Anodes Modified with Graphene

Ning Huili<sup>1,2</sup>, Xin Yonglei<sup>2</sup>, Xu Likun<sup>2</sup>, Du Ailing<sup>1</sup>

(1. Shandong University, Jinan 250061, China)

(2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** The  $IrO_2$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anodes with different graphene contents (Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G) were prepared by a thermal decomposition method. The microstructure was analyzed by FESEM and EDX, and the electrochemical properties were investigated by electrochemical testing including cyclic voltammetry (CV), anode polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anodes possess rugged surface morphology with tiny cracks, offering more active centers for oxygen evolution reaction and have larger electrochemically active surface area and better electrocatalytic activity for oxygen evolution, compared with the traditional Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode. The Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-G anode with 0.4 g L<sup>-1</sup> graphene content presents the best electrochemical performance.

Key words: IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; graphene; titanium anode; electrocatalytic capability

Corresponding author: Du Ailing, Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, P. R. China, E-mail: duailing56@163.com