

УДК 541.135

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ОКСИДНЫХ ИРИДИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2008 г. И. А. Великанова<sup>1</sup>, Н. П. Иванова, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13<sup>а</sup>, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 06.02.2006 г.

Исследовано влияние температуры, времени термообработки, а также содержания иридия в активном слое на электрокаталитическую активность титановых анодов с активным покрытием из оксидов иридия в процессе выделения кислорода в 0.5 М серной кислоте. Установлено, что наибольшая активность этих электродов достигается при температуре заключительной термообработки 450°C и времени термообработки 25 мин при содержании иридия в активном слое более 2 г/м<sup>2</sup>. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что иридий в активном покрытии находится в окисленном, преимущественно четырехвалентном состоянии.

*Ключевые слова:* покрытия, оксиды иридия, титановый анод, анодная поляризация, электрокаталитическая активность, термообработка.

### ВВЕДЕНИЕ

Более высокая электрокаталитическая активность в реакции выделения кислорода по сравнению с активностью платины, достаточно высокая коррозионная стойкость, а также устойчивость к реверсному электролизу обуславливают интерес к электродам на основе оксидов иридия [1–5]. Практическое использование электродов, содержащих металлы платиновой группы, возможно только при условии малого содержания металлов-катализаторов в активном слое. Существующие методы получения таких электродных материалов (ионная имплантация, электроискровая и лазерная обработка, плазменное и магнетронное напыление, прокат) имеют ряд недостатков: сложное аппаратное оформление, большой расход благородных металлов, ограниченная возможность для получения профильных, крупногабаритных электродов. Наиболее перспективным способом получения с точки зрения промышленной реализации является метод термического разложения солей благородных металлов. Основными преимуществами такого метода являются доступность и простота реализации, достаточно высокая эффективность, а также возможность использования в качестве модифицирующих агентов продуктов переработки радиоэлектронных отходов [6].

Цель данной работы – изучение влияния условий изготовления титановых анодов с покрытием из оксидов иридия на их электрохимическую ак-

тивность в процессе выделения кислорода в кислой среде.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве электродной основы использовали пластины из титана ВТ 1-0. Подготовка поверхности титана заключалась в обезжиривании в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 10–15 г/л в течение 10 мин при температуре 40–60°C и в травлении в смеси серной (10 мас.%) и плавиковой (2 мас.%) кислот в присутствии пероксида водорода (4 мас.%) в течение 2–3 мин при температуре 20–25°C. Следует отметить, что пероксид водорода при травлении подавляет выделение водорода и его диффузию в металл, а также способствует образованию однородной поверхности [7]. Формирование покрытий осуществляли путем нанесения на подготовленную титановую основу определенного объема раствора гексахлориридиевой кислоты с последующим его терморазложением при температуре 450°C. Необходимая закладка иридия (1–20 г/м<sup>2</sup>) обеспечивалась соответствующим выбором концентрации иридия в покровном растворе и объемом наносимого раствора. Каждый нанесенный слой покровного раствора высушивали в печи SNOL 7.2/1100 при температуре  $T = 120^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Затем проводили его обжиг при  $T = 350^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя покрытие подвергали заключительному обжигу при температуре  $T = 250\text{--}650^\circ\text{C}$  в течение 5–60 мин.

Исследования проводили с помощью потенциостата марки ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора

<sup>1</sup> Адрес автора для переписки: welira@tut.by (И.А. Великанова).

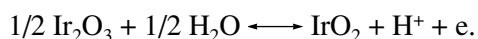
Н306. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Электрохимическую активность полученных электродов оценивали по значению плотности тока процесса выделения кислорода в 0.5 М растворе серной кислоты при фиксированном потенциале (1.5 В) при температуре 20°C. Ток анодной реакции пересчитывали на поверхность электродов, определенную по адсорбции водорода. Конечно, при этом определялась лишь часть поверхности, доступная для адсорбции водорода после катодной поляризации электрода [8, 9]. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Изучение морфологии поверхности оксидного иридиево-титанового электрода осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV. Измерения проводились в режиме вторичных электронов. С целью определения валентного состояния элементов, входящих в состав покрытия, снимали рентгеновские фотоэлектронные спектры на электронном спектрометре ЕС2401 с использованием К-линии рентгеновского излучения магния с энергией 1253.6 эВ. Для проведения качественного анализа вначале снимались обзорные спектры в интервале изменения энергии связи от 0 до 1100 эВ с шагом 1.2 эВ. Затем регистрировались отдельные участки спектра шириной 15–20 эВ с шагом 0.1 эВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термически приготовленный оксидный иридиево-титановый электрод имеет потенциодинамическую кривую (рис. 1), по форме сходную с кривой для иридиевого электрода [9]. Увеличение тока в кислородной области при потенциалах 0.9–0.95 В можно объяснить окислением Ir (III) до Ir (IV), что согласуется с данными работы [9]. Процесс окисления Ir (III) до Ir (IV) можно схематически выразить уравнением ( $E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3} = 0.926 \text{ В}$ ):



При формировании однослойного покрытия (однократное нанесение расчетного количества покровного раствора на титановую основу) поверхность электрода рыхлая, состоит из отдельных островков (рис. 2а), при послойном формировании (2 и более слоя) покрытия поверхность электрода сплошная, более плотная, но при этом на отдельных участках поверхности имеются узкие трещины и поры (рис. 2б). Для дальнейших исследований активное покрытие наносили в 3 слоя.

Электрокаталитическая активность оксидных иридиево-титановых электродов сильно зависит

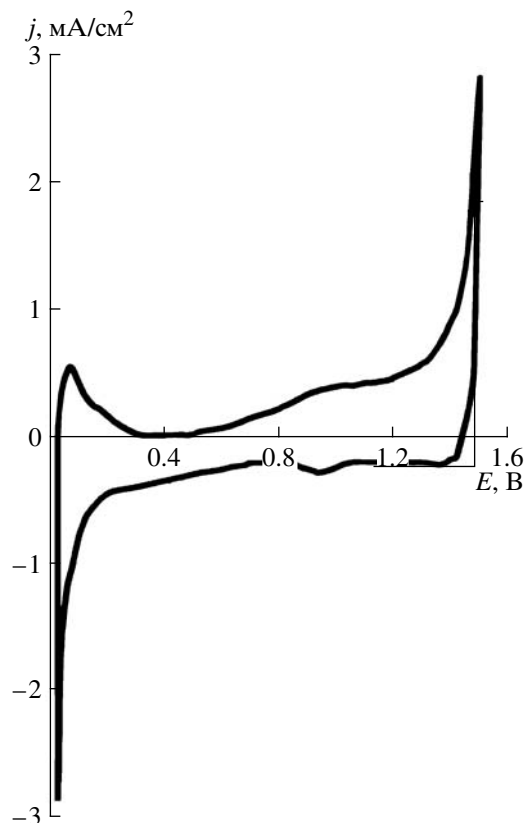
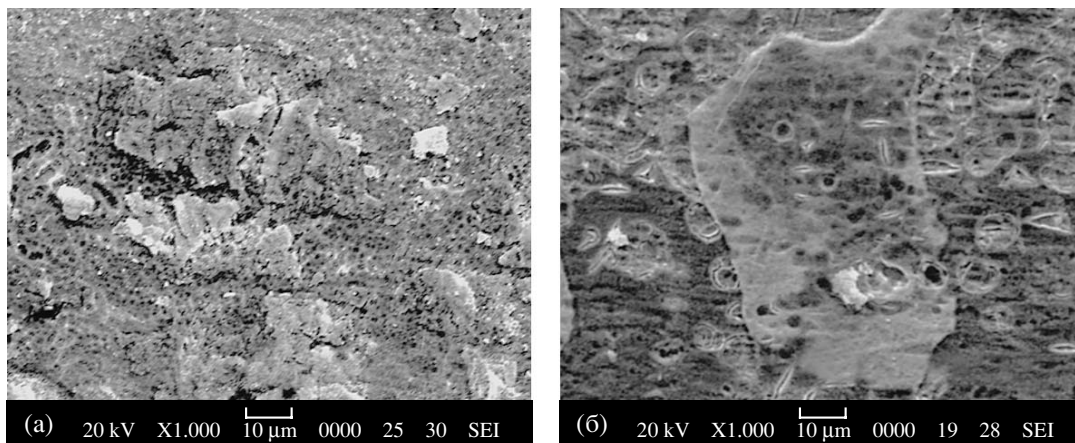


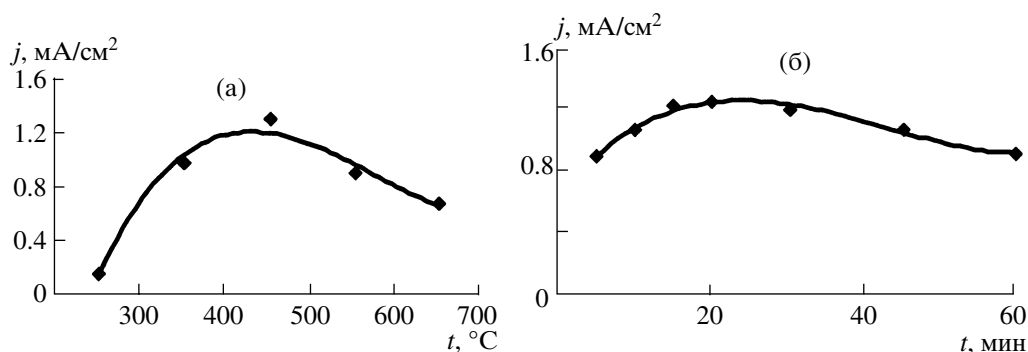
Рис. 1. Циклическая потенциодинамическая кривая в растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\nu = 100 \text{ мВ/с}$  на термически полученном оксидном иридиево-титановом электроде (содержание иридия  $2.5 \text{ г/м}^2$ , 3 слоя, температура заключительной термообработки  $450^\circ\text{C}$ ).

от температуры (рис. 3а) и времени термообработки (рис. 3б).

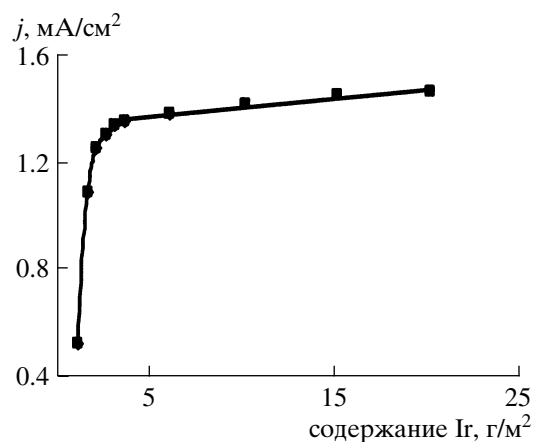
При увеличении температуры заключительной термообработки от  $250$  до  $450^\circ\text{C}$  происходит увеличение электрокаталитической активности исследуемых электродов, что также наблюдалось авторами [10] и объяснялось тем, что в пленках  $\text{IrO}_2$ , полученных терморазложением  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  при температурах не выше  $300^\circ\text{C}$ , существует только аморфный гидратированный оксид иридия, а при  $T > 300^\circ\text{C}$  кристаллизуется  $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  со структурой рутила, но со значительно большим размером элементарной ячейки по сравнению с безводным  $\text{IrO}_2$ ; при  $T > 400^\circ\text{C}$  появляются кристаллиты безводного  $\text{IrO}_2$ . Увеличение электрокаталитической активности оксидных иридиево-титановых электродов при увеличении времени термообработки является результатом более полного разложения гексахлориридиевой кислоты. Снижение электрокаталитической активности оксидных иридиево-титановых электродов при увеличении времени ( $>30 \text{ мин}$ ) и температуры термообработ-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки поверхности оксидного иридиево-титанового электрода: а – сформированным в 1 слой, б – сформированным в 3 слоя. Содержание иридия  $2.5 \text{ г/м}^2$ .



**Рис. 3.** Зависимость электрокаталитической активности оксидного иридиево-титанового электрода от температуры термообработки (а), от времени заключительной термообработки при  $T = 450^\circ\text{C}$  (б). Содержание иридия в активном слое  $2.5 \text{ г/м}^2$ .

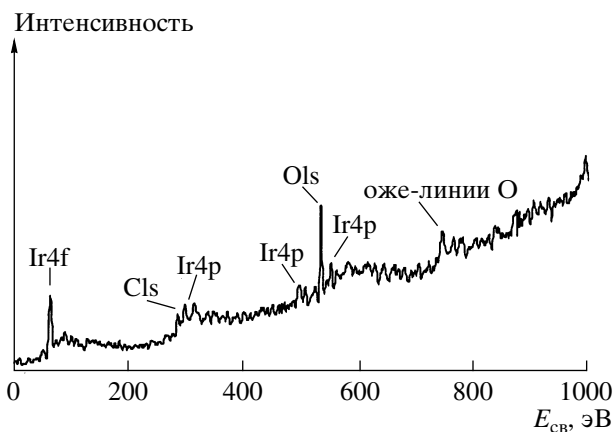


**Рис. 4.** Зависимость электрокаталитической активности оксидного иридиево-титанового электрода от содержания иридия в активном слое.

ки ( $>450^\circ\text{C}$ ) обусловлено окислением титановой основы и образованием запорного слоя, а также, по мнению авторов [11], может являться результатом уменьшения истинной поверхности вследствие интенсификации процессов кристаллизации и уплотнения покрытий.

Наибольшая электрокаталитическая активность оксидных иридиево-титановых электродов достигается при температуре заключительной термообработки  $450^\circ\text{C}$  в течение 25 мин. Дальнейшие исследования проводились на электродах, полученных при этих условиях.

Электрокаталитическая активность оксидных иридиево-титановых электродов в зависимости от содержания иридия в активном слое иллюстрируется на рис. 4. Скорость анодной реакции незначительно изменяется при увеличении содержания иридия в активном слое от  $2.5$  до  $20 \text{ г/м}^2$ , а при содержании иридия в активном слое менее  $2 \text{ г/м}^2$  рез-



**Рис. 5.** Обзорный РФЭ-спектр исходной поверхности оксидного иридиево-титанового электрода.

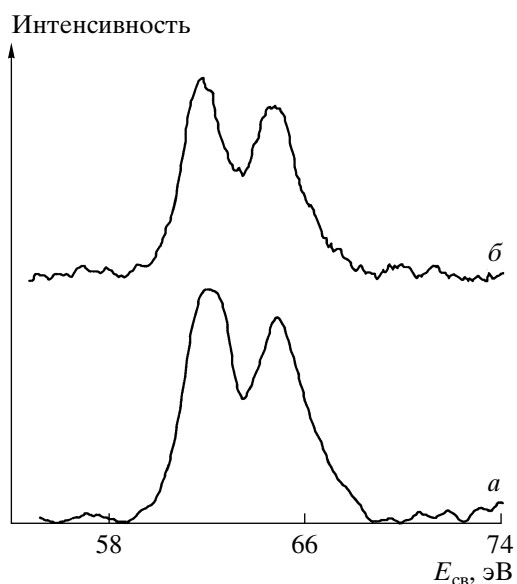
ко снижается. Увеличение содержания иридия в активном слое от 5 до 20 г/м<sup>2</sup> приведет к повышению стоимости электродов приблизительно в 4 раза при увеличении активности всего лишь на 6%, что экономически нецелесообразно. Таким образом, оптимальное содержание иридия в активном слое составляет 2.5–5 г/м<sup>2</sup>.

На обзорном рентгеновском фотоэлектронном спектре (рис. 5) оксидного иридиево-титанового электрода (содержание иридия 1 г/м<sup>2</sup>) зарегистрированы пики иридия и кислорода, относящиеся

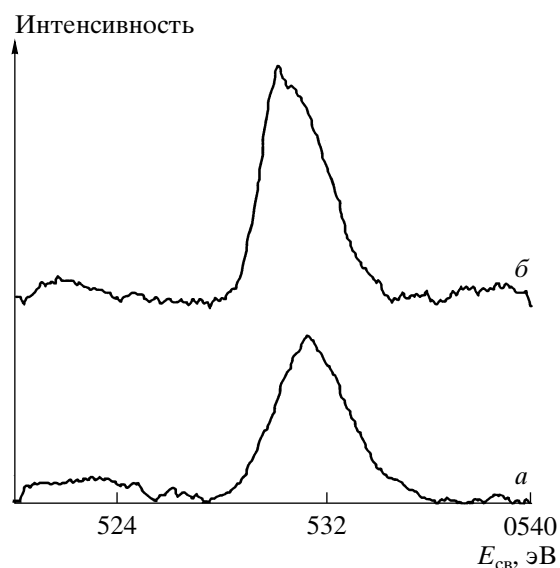
соответственно к 4*f*- и 1*s*-уровням, наличие пиков титана и хлора не обнаружено.

Отсутствие пиков хлора на обзорном РФЭ-спектре свидетельствует о полном разложении гексахлориридиевой кислоты.

На рис. 6 (кривая *a*) приведен РФЭ-спектр оксидного иридиево-титанового электрода на участке в пределах энергий связи 54–74 эВ. Этому участку соответствует эмиссия электронов с 4*f*<sub>7/2</sub>- и 4*f*<sub>5/2</sub>-подуровней атомов иридия. Из сопоставления энергий связи пиков для оксидного иридиево-титанового электрода (61.7 и 64.8 эВ) со справочными значениями [12] для металлического иридия (60 и 63 эВ) можно сделать вывод, что иридий находится в окисленном состоянии. Наличие расщепления пика иридия 4*f*<sub>7/2</sub> может свидетельствовать о том, что иридий находится в различных валентных состояниях. Расщепление пика кислорода 1*s* (рис. 7, кривая *a*) указывает на нестехиометрию оксидов иридия. После окисления оксидного иридиево-титанового электрода при  $E = 0.95$  В в течение 60 мин расщепление пиков иридия 4*f* (рис. 6, кривая *б*) и кислорода 1*s* (рис. 7, кривая *б*) не наблюдается, а пик иридия 4*f*<sub>7/2</sub> смещается до значения энергии связи 62.1 эВ, что отвечает четырехвалентному состоянию иридия [11].



**Рис. 6.** РФЭ-спектры оксидного иридиево-титанового электрода в области пика Ir4*f*: *a* — исходная поверхность электрода, *б* — поверхность электрода, окисленного при  $E = 0.95$  В в течение 60 мин.



**Рис. 7.** РФЭ-спектры оксидного иридиево-титанового электрода в области пика O1*s*: *a* — исходная поверхность электрода, *б* — поверхность электрода, окисленного при  $E = 0.95$  В в течение 60 мин.

## ВЫВОДЫ

Термически приготовленный титановый электрод с покрытием из оксидов иридия имеет потенциодинамическую кривую, по форме сходную с кривой для иридиевого электрода.

Электрокаталитическая активность оксидных иридиево-титановых электродов сильно зависит от температуры и времени термообработки. Варьируя режим термообработки, можно получать электроды с разными электрокаталитическими свойствами. Наибольшая активность оксидных иридиево-титановых электродов достигается при температуре заключительной термообработки 450°C и времени термообработки 25 мин.

На электрокаталитическую активность оксидных иридиево-титановых электродов существенно влияет содержание иридия в активном слое. При увеличении содержания иридия в активном слое больше 2.5 г/м<sup>2</sup> электрокаталитическая активность электродов практически не изменяется, а при содержании иридия меньше 2 г/м<sup>2</sup> – резко снижается.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что иридий в активном покрытии находится в окисленном, преимущественно четырехвалентном, состоянии, при этом оксиды титана на поверхности активного покрытия отсутствуют.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Небурчилова Е.Б., Касаткин Э.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 1448.
2. *Городецкий В.В., Небурчилов В.А.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1243.
3. *Городецкий В.В., Небурчилов В.А.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1249.
4. *Otten J. M., Visscher W.* // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 55. P. 1.
5. *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. С. 140.
6. *Великанова И.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Иванова Н.П.* // Тр. БГТУ. Сер. III. Минск, 2005. Вып. XIII. С. 32.
7. *Синявский В.С., Усова В.В., Эскин Г.И.* // Защита металлов. 2004. Т. 40. С. 341.
8. *Conway B.E., Mozota J.* // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1, 9.
9. *Сафонова Т.Я., Петрий О.А., Хвостова Т.Н.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 471.
10. *Рогинская Ю.Е., Гольдштейн М.Д., Морозова О.В., Глазунова Л.Д.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1229.
11. *Городецкий В.В., Небурчилов В.А., Алябьева В.И.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1087.
12. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 275 с.