

钛基 Ir-Si-Ce 复合电极制备及在电沉积钴中的应用

赵小云^{1,2}, 周 键^{1,2}, 王三反^{1,2}, 邹 信^{1,2}, 张学敏^{1,2}

(1. 兰州交通大学, 甘肃 兰州 730070)

(2. 寒旱区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 采用热分解法制备 Ti/IrO₂-SiO₂ 及 Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂ 复合氧化物阳极。采用 SEM 分析对比掺入 CeO₂ 前后电极表面微观形貌的变化, 采用循环伏安曲线及析氧极化曲线将自制 Ir-Si-Ce 电极与自制 Ir-Si 电极及商品电极 (Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Ta、Ir-Sn) 进行分析对比。采用双膜三室电沉积法从氯化钴溶液中回收钴, 探讨自制电极与商品电极槽电压、能耗及抑氯性能优劣。结果表明: 掺杂稀土 Ce 有利于提高电极表面粗糙度、增大其活性表面积、提高其电催化活性; 相比于 Ir-Si、Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta、Ir-Ta-Sn 电极, Ir-Si-Ce 电极析氧电位最低、电催化活性最高; 电沉积回收钴实验中, 相比于其它电极, Ir-Si-Ce 电极槽电压及能耗最低、抑氯性能最好, 氯气削减率高达 97.5%。

关键词: Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂; 析氧电位; 电催化; 氯气削减率

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1722-07

氯化重金属废水具有高毒性, 直接排放会对环境造成严重污染, 危害人体健康。采用双离子交换膜电解反应器处理氯化重金属废水, 不仅可以回收重金属, 而且可以有效抑制氯气产生, 以盐酸的形式再生氯化物, 是一种环境友好的处理方法^[1,2]。但离子交换膜选择透过性往往无法达到百分之百, 导致阳极产生少量氯气。降低阳极材料的析氧电位, 可以促进析氧反应发生, 间接抑制氯气产生; 提高阳极材料电催化活性, 可有效降低槽电压、提高电流效率、节约能耗; 提高阳极材料稳定性, 可延长电极使用寿命, 提高经济效应, 因此研究析氧电位低、电催化活性高、稳定性好的阳极材料逐渐成为近年来的研究热点^[3-5]。

DSA 阳极是将贵金属氧化物 (IrO₂、RuO₂ 等) 负载在钛基板上制得的电极^[6]。DSA 阳极具有尺寸稳定、寿命长、电催化活性高等优点, 目前已广泛应用于氯碱工业、材料保护、水电解、废水处理等领域^[7,8]。DSA 阳极电催化性能由几何效应、内在催化效应决定, 几何效应与电极表面形态有关, 内在催化效应与电极表面涂层组成有关^[9,10]。因此常通过改变氧化物涂层组分及表面形态的方式提高电极电催化活性及稳定性。二氧化硅 (SiO₂) 具有无定形结构, 其热稳定性高、分散性好, 常被用来改善钛基铱系电极催化活性及稳定性^[11]。J. J. Zhang^[12]等采用热分解法制备钛基 IrO₂-SiO₂ (Ir-Si) 复合氧化物电极, 分析得出, 加入 SiO₂ 可以提高 IrO₂ 电极

电催化活性及稳定性, 延长电极使用寿命。Ce 具有很高的氧化还原电位, 在氧化物阳极涂层中加入 CeO₂ 可降低析氧电位, 提高析氧反应 (OER) 电催化活性^[13-15]。

由于掺入 SiO₂、CeO₂ 均有利于提高电极稳定性及电催化活性、降低析氧电位, 目前尚未发现制备钛基 IrSiCe 电极的相关文献, 本实验采用热分解法制备 Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂ 复合氧化物阳极。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析对比掺入 CeO₂ 前后电极表面形貌的变化, 采用循环伏安 (CV) 曲线及析氧极化曲线将自制 Ir-Si-Ce 电极与自制 Ir-Si 电极及商品电极 (Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Ta、Ir-Sn) 进行分析对比。在此基础上, 采用 Ir-Si-Ce 电极电沉积钴, 并与 Ir-Si 电极以及商品电极进行对比, 探究不同阳极材料槽电压、能耗及氯气削减率的变化。以上研究成果对采用双离子交换膜电解反应器处理氯化重金属废水具有重要意义。

1 实 验

1.1 电极制备

将硝酸铈、正硅酸乙酯及氯铱酸溶于无水乙醇与异丙醇 (体积比 1:1) 的混合溶液中, 超声处理 30 min 得涂覆溶液, 涂覆溶液中总离子浓度为 0.2 mol/L, Ir-Si-Ce 摩尔比为 0.5(1-x): 0.5(1-x): x, 其中 x=0%, 7.5%。

将厚 1 mm 的工业纯钛板切割至 50 mm × 10 mm 大小, 用砂纸 (360#、600#) 打磨至银白色以去除钛板表

收稿日期: 2019-05-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51804150); 兰州交通大学优秀平台基金 Lzjtu (201606); 甘肃省青年科技基金计划 (17JR5RA088)

作者简介: 赵小云, 女, 1994 年生, 硕士生, 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070, E-mail: 1754047142@qq.com

面钝化层, 去离子水洗净。将 NaOH 溶液 (质量分数为 10%) 和丙酮溶液 (体积比 1:1) 混合, 将钛板浸入其中, 碱洗 1 h (80 °C)。再次将钛板用去离子水洗净, 置于草酸溶液 (质量分数 10%) 中煮沸 2 h, 至其呈灰色麻面状, 超声处理 10 min, 预处理过程完成。在预处理后的钛基板上涂刷涂覆液, 涂覆过程尽量均匀, 将钛板置于烘箱 (90 °C) 中干燥 10 min, 再置于马弗炉 (450 °C) 中煅烧 10 min, 取出后空冷至室温。涂刷、干燥、煅烧过程重复 8 次, 最后一次置于马弗炉中煅烧 1 h, 制得 Ti/IrO₂-SiO₂、Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂ 复合氧化物阳极。

1.2 电极表征及性能测试

采用德国蔡司公司 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电镜 (SEM) 分析涂层表面形貌。采用牛津仪器有限公司 Aztec X-80 能谱仪 (EDS) 进行能谱分析。采用电化学工作站 (瑞士万通 AUTOLAB-PGSTAT128N 型) 进行电化学性能测试, 测试温度为 (25±1) °C, 析氧溶液体系为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液, 采用传统的三电极体系: 自制电极、购买的商品电极做工作电极, 铂片 (2 cm × 2 cm) 做对电极, 甘汞电极做参比电极。CV 曲线扫描速率为 20 mV/s, 扫描范围为 0.2~1.1 V; 析氧极化曲线扫描范围为 0.37~1.5 V, 扫描速率为 10 mV/s。

1.3 电沉积回收钴实验

电沉积回收钴实验在自制离子交换膜反应器中进行^[16,17], 采用不锈钢板作为阴极, 分别采用自制 Ir-Si、Ir-Si-Ce 电极及商品 (Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Ta、Ir-Sn) 电极作为阳极。极板尺寸为 9 cm×15 cm, 离子交换膜有效尺寸为 8 cm×13 cm。阳极室溶液为 H₂SO₄ (质量分数 1%), 中间室溶液为 HCl (质量分数 0.5%), 阴极室溶液为 CoCl₂ (钴离子浓度为 75~80 g/L)。

电流效率 γ 是电沉积钴消耗的电流与总电流的比率, 计算公式为:

$$\gamma = \frac{pmnF}{MjSt} \times 100\% \quad (1)$$

其中, γ 代表电流效率 (%); p 代表钴纯度 (%), $p=99.9\%$; m/t 代表电解时间 t 内钴增加的质量 (g); n 代表 Co⁺² 电子数, $n=2$; F 代表法拉第常数; M 代表金属钴的摩尔质量 (g/mol); j 代表总表观电流密度 (A/m²); S 代表阴极有效表面积 (m²)。

槽电压是电解槽中阳极与相邻阴极之间的电压降, 计算公式为:

$$U = \varphi_a - \varphi_c + \sum IR \quad (2)$$

其中, U 代表槽电压 (V); φ_a 代表析氧电位 (V); φ_c 代表析钴电位 (V); $\sum IR$ 代表总欧姆电阻压降 (V)。

将回收 1 t 钴所消耗的直流电能视为电沉积能耗

E , 计算公式为:

$$E = \frac{UnF}{3.6\gamma M} \quad (3)$$

将双离子交换膜法电积产氯量 m_y 与无隔膜电积产氯量 m_n 的比值视为氯气削减率 δ 。

$$\delta = \frac{m_y}{m_n} = \frac{m_y N_A}{jStM_n} \times 100\% \quad (4)$$

其中, δ 代表氯气削减 (%); N_A 代表阿伏伽德罗常数, $N_A=6.02 \times 10^{23}$; m_y/t 代表电解时间 t 内产氯量 (g); M_n 代表氯气的摩尔质量 (g/mol); j 代表总表观电流密度 (A/m²); S 代表阴极有效表面积 (m²)。

2 结果与讨论

2.1 表观形貌分析

图 1 显示了自制钛基 Ir-Si、Ir-Si-Ce 电极的 SEM 照片。可以看出, 两电极表面均由裂缝和平坦区域组成, 这也是热分解法制备氧化物阳极的典型形貌特征, 其表面均出现颗粒的偏析。利用 EDS 对颗粒进行元素含量测定, 测试区域为图 1d 中方形区域, 测试结果如图 2、表 1 所示: 存在少量 Ti、Si、Ce 元素, 这可能是由于颗粒尺寸较小, 高能 X 射线穿透颗粒到达涂层甚至钛基体表面导致的; 存在大量 Ir、O 元素, 因此推测析出颗粒为 IrO₂。IrO₂ 晶粒的偏析会破坏涂层表面晶体的结构, 对电催化活性产生不利影响。降低 IrO₂ 偏析度可以提高活性点位数量, 促进晶体内部电解质质子的扩散, 提高活性物质的利用率。相比于 Ir-Si 电极, Ir-Si-Ce 电极表面晶粒尺寸更大, 数量更少。因此推断稀土 Ce 具有抑制晶粒结晶的作用, Ir-Si-Ce 电极电催化活性更好。Ir-Si-Ce 电极表面更为平整, 孔隙度、粗糙度更大, 有两方面的原因: (1) 相比于 Ir-Si 电极, Ir-Si-Ce 电极表面裂缝尺寸更小、数量更多且分布更为均匀; (2) Ir-Si-Ce 电极表面出现大量均匀分布的尺寸很小的凹坑, 增大了孔隙度。更为粗糙的表面可以提供更大的活性表面积, 进而提高电催化活性, 因此认为, 钛基 Ir-Si-Ce 电极电催化活性优于钛基 Ir-Si 电极。

2.2 循环伏安曲线分析

图 3 显示钛基 Ir-Si、Ir-Si-Ce、Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta、Ir-Ta-Sn 电极的循环伏安 (CV) 曲线, 各曲线对称性均良好, 表明各电极可逆性良好。Ir-Si-Ce 电极在 0.3~0.8, 0.4~0.7 V 处观察到氧化峰、还原峰, Ir-Si 电极在 0.2~0.7, 0.5~0.8 V 处观察到氧化峰、还原峰, 说明 Ir-Si、Ir-Si-Ce 电极储电能力强, 在 Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta、Ir-Ta-Sn 电极 CV 曲线中未观察到明显的氧化还原峰。

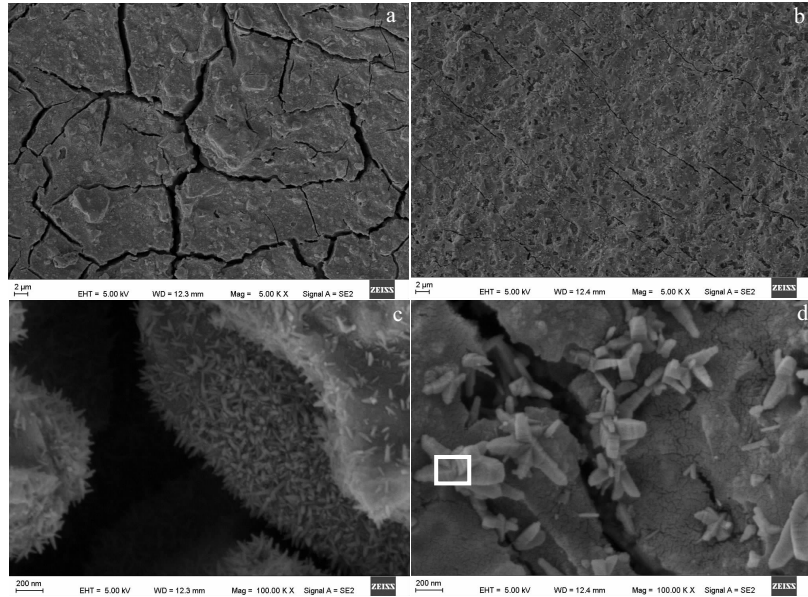


图 1 Ir-Si、Ir-Si-Ce 电极在不同放大倍数下的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Ir-Si (a, c) and Ir-Si-Ce (b, d) electrodes at different magnifications

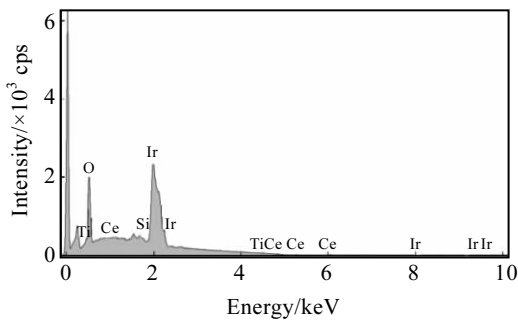


图 2 电极表面颗粒的能谱图

Fig.2 EDS spectrum of particles on the surface of the electrode

表 1 能谱图的元素分布

Table 1 Element distribution of EDS spectrum

| Element | $\omega/\%$ | $\omega/\%$ Sigma |
|---------|-------------|-------------------|
| O | 11.28 | 0.31 |
| Si | 0.71 | 0.11 |
| Ti | 18.38 | 1.64 |
| Ce | 0.00 | 0.00 |
| Ir | 69.62 | 1.44 |
| Total | 100.00 | |

对 CV 曲线进行积分、计算，得各电极伏安电荷量 Q^* 。通常认为， Q^* 正比于涂层电极表面活性点位的数目， Q^* 越大，活性点位数目越多，电极表面电催化活性越好^[18]。图 4 显示了钛基 Ir-Si、Ir-Si-Ce、Ir-Ru、

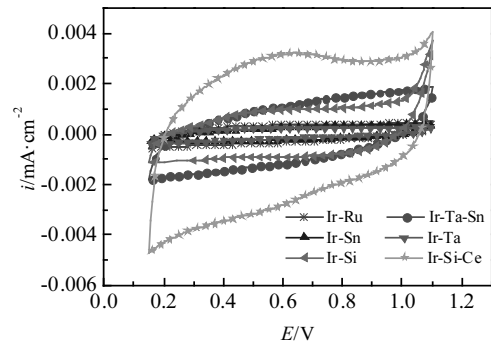


图 3 不同阳极的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of different anodes (vs SCE)

Ir-Sn、Ir-Ta、Ir-Ta-Sn 电极的伏安电荷量 Q^* ，可以看出，Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta 电极 Q^* 较低且差别不大，保持在 20 mC/cm^2 左右，Ir-Si、Ir-Ta-Sn 电极 Q^* 较大，Ir-Si-Ce 电极 Q^* 最大且明显高于其他电极。加入稀土元素 Ce 后电极电催化活性明显提高。Ir-Si-Ce 电极电催化活性不仅大大优于自制 Ir-Si 电极，且明显优于商品 Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta 电极。

2.3 析氧极化曲线分析

通过极化曲线分析析氧反应中电极电催化活性高低的方法有两种：(1) 比较极化曲线拐点处对应电位的高低及拐点后曲线斜率的大小。拐点处电位越小，拐点后曲线斜率越大，表明同电势条件下，该电极氧化电流值越大，交换电流密度越大，发生反应需要的过电位越小，反应速率越快，电催化活性越高^[19]。(2) 比

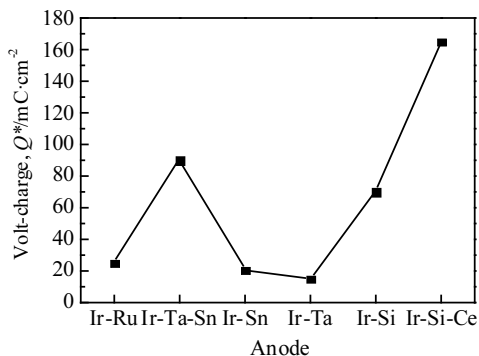


图 4 阳极材料对伏安电荷量的影响

Fig.4 Voltammetric charge with different anodes

较相同电流密度条件下极化电位的高低, 极化电位越低, 交换电流密度越大, 反应速率越快, 电催化活性越高^[20,21]。

图 5 为钛基 Ir-Si、Ir-Si-Ce、Ir-Ru、Ir-Sn、Ir-Ta、Ir-Ta-Sn 电极的析氧极化曲线。表 2 显示了图 5 中各曲线拐点处的电位及拐点后的斜率。可以看出: (1) 曲线拐点处对应电位由小到大依次为: Ir-Si、Ir-Si-Ce、Ir-Ta-Sn、Ir-Ta、Ir-Ru、Ir-Sn; (2) Ir-Si-Ce、Ir-Si 电极拐点后曲线斜率差别不大且明显大于商品电极。Ir-Si-Ce、Ir-Si 电极拐点处对应电位较低, 拐点后曲线斜率较大, 说明 Ir-Si-Ce、Ir-Si 电极氧化电流值、交换电流密度较大, 发生反应需要的过电位较小, 反应速率较快, 电催化活性较高。

图 6 为电流密度为 0.02 A/cm² 时各电极的极化电位。由图 6 可以看出: 相同电流密度条件下, Ir-Sn 电极极化电位最高, Ir-Ru、Ir-Ta-Sn、Ir-Ta 电极极化电位较高, Ir-Si-Ce、Ir-Si 电极极化电位最低。说明 Ir-Si-Ce 电极交换电流密度最大, 反应速率最快, 电催

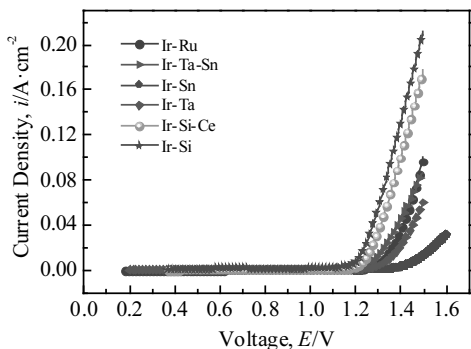


图 5 不同阳极的析氧极化曲线

Fig.5 Oxygen evolution polarization curves of different anodes (vs SCE)

表 2 不同阳极析氧极化曲线在拐点处电位及拐点后斜率

Table 2 Potential at the inflection point and slope after the inflection point of oxygen evolution polarization curves with different anodes

| Material | Ir-Si-Ce | Ir-Si | Ir-Ta-Sn | Ir-Ru | Ir-Ta | Ir-Sn |
|-------------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|
| Potential/V | 1.267 | 1.228 | 1.266 | 1.342 | 1.342 | 1.427 |
| Slope | 0.737 | 0.681 | 0.319 | 0.355 | 0.281 | 0.145 |

化活性最高。两种分析方法结果一致, Ir-Si-Ce 电极电催化活性明显高于商品电极 (Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Ta、Ir-Sn)。

仅由极化曲线无法区别表面活性与真实的电催化效应的大小, 故采用电流密度 i 和伏安电荷量 Q^* 的比率将电催化活性归一到每一个活性位点^[22]。图 7 为归一化后的极化曲线, 表 3 显示了图 7 中各曲线拐点处的电位及拐点后的斜率。根据拐点电位, 每个活性位点显示的活性由大到小依次为: Ir-Si-Ce、Ir-Si、Ir-Ta-Sn、Ir-Ru、Ir-Ta、Ir-Sn。Ir-Si-Ce 电极每个活性位点的活性不仅高于 Ir-Si 电极, 而且高于商品电极。结合极化曲线分析结果, Ir-Si-Ce、Ir-Si 电极表面活性、真实的电催化效应均高于商品电极, 虽然 Ir-Si-Ce 电极表面活性低于 Ir-Si 电极, 但其真实的电催化效应大于 Ir-Si 电极。

2.4 槽电压及能耗

电沉积过程中, 总欧姆电阻压降可调节程度不大, 析钴电位也变化不大, 因此常通过降低析氧电位的方法降低槽电压。在电流密度 200 A/m² 条件下电沉积 5 h, 测得槽电压随时间变化的曲线如图 8 所示。随电沉积时间的延长, 不同阳极材料槽电压均在小幅度波动中缓慢上升, 波动范围为 0~0.1 V。相比于其它电极, Ir-Si-Ce 电极槽电压在 4.64~4.68 V 范围内波动, 不仅低于 CeO₂ 掺杂前, 而且低于其他商品电极。这也与

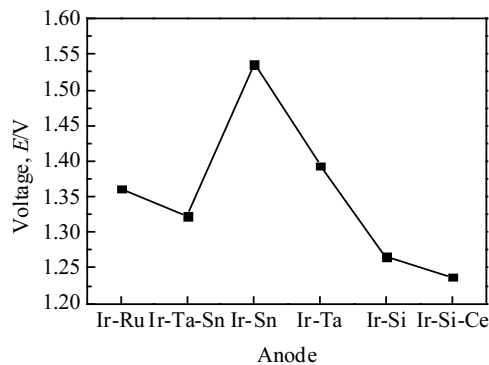


图 6 同等电流密度下阳极材料对极化电位的影响

Fig.6 Effect of different anodes on polarization potential under the same current density (vs SCE)

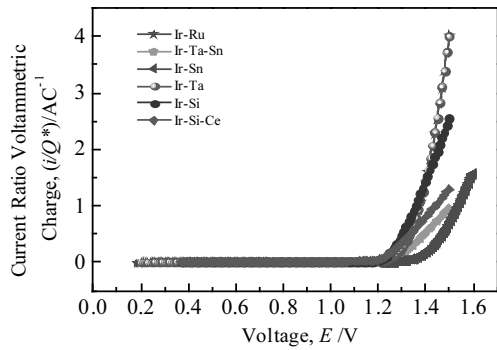


图 7 不同阳极材料的析氧电流归一化曲线

Fig.7 Normalization curves of oxygen evolution current of different anodes

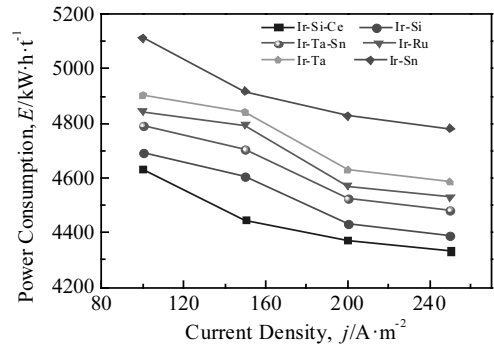


图 9 不同阳极材料的能耗随电流密度的变化

Fig.9 Power consumption of different anode materials as a function of current density

表 3 不同阳极析氧电流归一化曲线在拐点处电位及拐点后斜率

Table 3 Potential at the inflection point and slope after the inflection point of normalization curves of oxygen evolution current with different anodes

| Material | Ir-Si-Ce | Ir-Si | Ir-Ta-Sn | Ir-Ru | Ir-Ta | Ir-Sn |
|-------------|----------|-------|----------|-------|-------|-------|
| Potential/V | 1.201 | 1.228 | 1.294 | 1.333 | 1.330 | 1.418 |
| Slope | 0.004 | 0.010 | 0.004 | 0.218 | 0.018 | 0.007 |

SEM、CV 曲线以及析氧极化曲线分析结果保持一致，析氧电位的降低导致了槽电压的降低。

降低槽电压、提高电流效率都是降低电沉积能耗的可行措施。不同阳极材料电沉积能耗随电流密度的变化曲线如图 9 所示。随电流密度增大，能耗呈下降趋势。在各电流密度下，Ir-Si-Ce 电极能耗均低于其他电极。这是因为，相比于其他电极，Ir-Si-Ce 电极析氧电位最低、析氧电催化活性最高，导致电沉积过程中槽电压最低，电流效率最高，电沉积能耗最低。

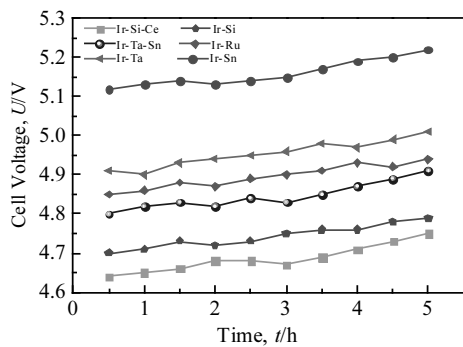


图 8 不同阳极材料的槽电压随电沉积时间的变化

Fig.8 Cell voltage of different anode materials as a function of electrolysis time

2.5 抑氯性能

电流密度 200 A/m^2 条件下电沉积 100 h 后，采用碱液吸收法吸收氯气，根据碱液用量推算氯气产生量以及氯气削减率，选用质量分数为 30% 的 NaOH 作为碱液。不同阳极材料耗碱量、产氯量及氯气削减率如图 10 所示。相比于其它电极，Ir-Si-Ce 电极耗碱量最小、产氯量最低，氯气削减率最高（高达 97.5%）。这是由于 Ir-Si-Ce 电极析氧电位最低、析氧电催化活性最高，析氧电位的降低、电催化活性的提高使得析氧反应更容易发生，从而间接地抑制了氯气的产生。

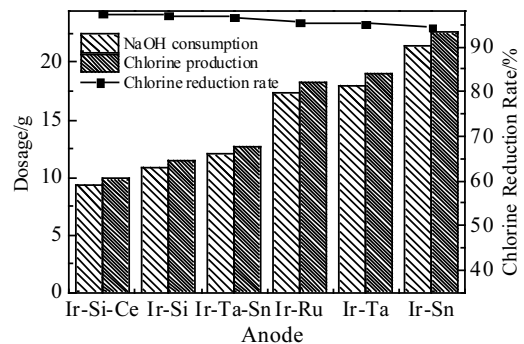


图 10 不同阳极材料的耗碱量、产氯量及氯气削减率的对比
Fig.10 Comparison of alkali consumption, chlorine production and chlorine reduction rate of different anode materials

3 结 论

1) SEM 分析得出：相比于 Ir-Si 电极，Ir-Si-Ce 电极表面裂缝尺寸更小、数量更多，且分布更为均匀；Ir-Si-Ce 电极表面出现大量尺寸很小的凹坑。这两方面的改变使 Ir-Si-Ce 电极表面更为粗糙，活性表面积增

大, 电催化能力大大提高。同时, 由于稀土 Ce 具有抑制晶粒结晶的能力, 使得 Ir-Si-Ce 电极表面析出的颗粒尺寸更大、数量更少, 减缓了晶粒偏析对涂层表面晶体结构的破坏作用, 对电催化活性产生积极影响。

2) CV 曲线及析氧极化曲线分析得出: 掺杂 Ce 可以降低 Ir-Si 电极析氧电位, 提高其电催化活性; 相比于商品 (Ir-Ru、Ir-Ta-Sn、Ir-Ta、Ir-Sn) 电极, Ir-Si-Ce 电极析氧电位最低、电催化活性最高。

3) 电沉积钴实验表明: 掺杂 Ce 可以降低槽电压、节省能耗、提高抑氯性能; 相比于商品 (Ir-Ru、Ir-Ta-Sn、Ir-Ta、Ir-Sn) 电极, Ir-Si-Ce 电极槽电压最低、能耗最少、抑氯性能最好。

参考文献 References

- [1] Wang Sanfan(王三反), Zhou Jian(周 键), Wang Ting(王 挺) et al. *Electrowinning of Metal Chlorides by the Membrane Electrolysis Method*(一种膜法金属氯化物电积精炼生产方法), *China Patent*, CN 102839389[P]. 2015
- [2] Wang Sanfan(王三反), Zhou Jian(周 键), Wang Ting(王 挺) et al. *Electrowinning of Metal Chlorides in the Membrane Electrolytic Cell*(一种用于金属氯化物精炼的膜电积槽), *China Patent*, CN 202925116[P]. 2013
- [3] Yang Kun, Liu Yuyu, Liu Jiawen et al. *Chinese Journal of Chemical Engineering*[J], 2018(12): 2622
- [4] Yan Zhenwei, Song Lijun, Tang Mingqi et al. *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science*[J], 2019, 34(1): 69
- [5] Wu H, Qin R, Li L et al. *Journal of Nanomaterials*[J], 2011, 2011(8): 2
- [6] Goudarzi M, Ghorbani M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2015, 73(2): 4009
- [7] Chen X, Guo H J, Luo S L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(6): 1417
- [8] Kim S, Choi S K, Yoon B Y et al. *Applied Catalysis B Environmental*[J], 2010, 97(1): 135
- [9] Wang X M, Hu J M, Zhang J Q. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(15): 4587
- [10] Gaudet J, Travares A C, Trasatti S et al. *Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(6): 1570
- [11] Zhang Jiajia(张佳佳). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012
- [12] Zhang J J, Hu J M, Zhang J Q et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(9): 5218
- [13] Shao Yanqun(邵艳群), Yi Shaoyu(伊昭宇), Lou Changying(娄长影) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(10): 2553
- [14] Zheng Hui(郑 辉), Dai Qizhou(戴启洲), Wang Jiade(王家德) et al. *Environmental Science*(环境科学)[J], 2012, 33(3): 857
- [15] Wang Yabo, Pan Zihong, Qin Dezhi et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2018, 36(4): 374
- [16] Zhou Jian, Wang sanfan, Song Xiaosan et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1706
- [17] Zhou Jian(周 键), Wang Sanfan(王三反), Song Xiaosan(宋小三) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(11): 2426
- [18] Xu L, Xin Y, Wang J. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(6): 1820
- [19] Audichon T, Morisset S, Napporn T W et al. *Chem Electro Chem*[J], 2015, 2(8): 1128
- [20] Fan Longjie(范农杰), Zhu Peixian(竺培显), Han Chaohui(韩朝辉) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(7): 217
- [21] Ye Z G, Huang G B, Liu G W et al. *Materials Research Innovations*[J], 2014, 18(S2): 440
- [22] Bai Maojin(白茂金), Zhou Jian(周 键), Wang Sanfan(王三反) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(10): 2043

Preparation of Ti-based Ir-Si-Ce Composite Oxide Anode and Its Electrocatalytic Performance

Zhao Xiaoyun^{1,2}, Zhou Jian^{1,2}, Wang Sanfan^{1,2}, Zou Xin^{1,2}, Zhang Xuemin^{1,2}

(1. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(2. Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The Ti/IrO₂-SiO₂ and Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂ composite oxide anodes were prepared by thermal decomposition method. The apparent morphology of the electrode was characterized by SEM. The cyclic voltammetry curve and oxygen evolution polarization curve

were used to characterize the electrocatalytic performance of self-made electrodes and commercial electrode (Ir-Ru, Ir-Sn, Ir-Ta, Ir-Ta-Sn). The cobalt was recovered from the cobalt chloride solution by a double-membrane three-compartment electrolytic reactor. The advantages and disadvantages of cell voltage, power consumption and chlorine inhibition performance of self-made electrodes and commercial electrodes were discussed. The results show that the doping of rare earth Ce is beneficial to the improvement of surface roughness, active surface area and electrocatalytic activity of the electrode. Compared with Ir-Si, Ir-Ru, Ir-Sn, Ir-Ta and Ir-Ta-Sn electrodes, the Ir-Si-Ce electrode has the lowest oxygen evolution potential and the highest electrocatalytic activity. In the experiment of recovering cobalt by the electrodeposition method, the Ir-Si-Ce electrode cell has the lowest voltage and energy consumption and the best chlorine inhibition performance compared with other electrodes. The chlorine reduction rate of it is as high as 97.5%.

Key words: Ti/IrO₂-SiO₂-CeO₂; oxygen evolution potential; electrocatalysis; chlorine gas reduction rate

Corresponding author: Zhou Jian, Ph. D., Associate Professor, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China, E-mail: 2700355584@qq.com