

# 低成本 Ru/Ti 电极的制备及析氯性能研究

冯成<sup>1,2</sup>, 杨瑞锋<sup>1,2</sup>, 郭敏<sup>1,2</sup>, 贾波<sup>1,2</sup>, 康轩齐<sup>1,2</sup>, 徐尚元<sup>1,2</sup>, 冯庆<sup>1,2</sup>

(1. 西安泰金新能科技股份有限公司, 陕西 西安 710021)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 为了提高 Ru/Ti 电极的析氯活性并降低生产成本, 采用热分解法制备了不同低成本金属掺杂的 Ru/Ti 电极, 并对其微观形貌、表面结构、电化学性能和析氯性能进行了表征和分析。结果表明, 通过引入低成本金属元素能够有效调控 Ru/Ti 电极的性能, 且 Mn、Co、La、Ce、In 和 Bi 元素均能降低 RuTiX (X 代表金属掺杂元素, 物质的量比为 3:7:2) 电极表面裂纹的宽度和深度。其中, RuTiCe 电极的表面裂纹宽度最小, 析氯析氧电位差值大, 其电解产生的有效氯含量高达 254.0 mg/L, 具有高析氯选择性。

**关键词:** Ru/Ti 电极; 析氯性能; 电催化反应; 热分解

中图分类号: TG146.23; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)05-017-06

## Research on Preparation and Chlorine Evolution Performance of Low Cost Ru/Ti Electrodes

Feng Cheng<sup>1,2</sup>, Yang Ruifeng<sup>1,2</sup>, Guo Min<sup>1,2</sup>, Jia Bo<sup>1,2</sup>, Kang Xuanqi<sup>1,2</sup>, Xu Shangyuan<sup>1,2</sup>, Feng Qing<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an Taijin New Energy & Materials Sci-Tech Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

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

**Abstract:** In order to enhance the chlorine evolution activity and decrease production costs, this study employed the thermal decomposition method to fabricate Ru/Ti electrodes doped with various low-cost metal elements. The micro-morphology, surface structure, electrochemical properties, and chlorine evolution performance were characterized and analyzed. The results show that the performance of Ru/Ti electrodes can be effectively regulated by introducing low-cost metal elements, and the doping of Mn, Co, La, Ce, In and Bi elements can decrease the width and depth of surface cracks on the RuTiX (X represents doped metal element, with molar ratio of 3:7:2) electrodes. Particularly, the surface cracks on the RuTiCe electrode are the narrowest, and with a significant difference between chlorine and oxygen evolution potentials, its available chlorine concentration reaches as high as 254.0 mg/L, showcasing excellent chlorine evolution selectivity.

**Keywords:** Ru/Ti electrodes; chlorine evolution performance; electrocatalytic reaction; thermal decomposition

钛基金属氧化物具有良好的析氯活性与稳定性, 因而成为析氯工业中最常用的阳极材料, 广泛应用于水处理和消毒等领域<sup>[1-4]</sup>。RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>/Ti 电极具有高电催化活性, 是目前最为常用的析氯活性材料之一, 但由于含有价格高昂的贵金属氧化物 IrO<sub>2</sub>, 高成本限制了其进一步应用<sup>[5-9]</sup>。通过掺杂非贵金属的方式能够降低制造成本, 且提高阳极的电催化性能、增加阳极涂

层的表面活性点数目以及降低阳极电催化过程中的过电位<sup>[10-12]</sup>。因此, 向 RuO<sub>2</sub> 活性氧化物涂层中掺入低成本金属氧化物从而制成混合金属氧化物 (mixed metal oxide, MMO) 阳极, 对于改善阳极的析氯活性以及降低制造成本具有重要的意义<sup>[13-15]</sup>。

目前, 已有学者对 Mn、Co、La、Ce、In 和 Bi 元素掺杂 RuO<sub>2</sub> 进行了研究<sup>[16-20]</sup>, 证明引入这些非贵金属元素能够在一定程度改善电极的电催化性能, 并降低制造成本。本研究则对比分析了相同条件下, 不同非贵金属元素对 Ru/Ti 电极微观形貌、晶体结构、

收稿日期: 2024-07-02

基金项目: 陕西技术创新引导计划项目 (2022SSPY-06)

通信作者: 冯成 (1997—), 女, 助理工程师。

电化学性能和析氯性能的影响, 以期为制备高性能、低成本的 Ru/Ti 电极提供参考。

## 1 实验

### 1.1 电极基体预处理

电极基体选用 80.0 mm×100.0 mm×1.0 mm 的 TA1 工业纯钛板, 经喷砂处理后将其放置于微沸草酸溶液(质量分数为 10%)中酸刻蚀足够的时间, 确保氧化皮、油污等杂质清除干净, 待钛板表面呈现灰色麻面后用水枪冲洗, 再将其放入无水乙醇中保存备用。

### 1.2 电极制备

采用高温热分解法制备电极。将钛酸四丁酯、三氯化钌和掺杂元素化合物 X (X 表示三氯化钌、氯化锰、氯化钴、氯化镧、氯化铈、氯化铟与氯化铋) 按照物质的量比 7:3:2 溶解于正丁醇溶液中, 分别配制成金属离子浓度为 0.35 mol/L 的溶液。将各溶液分别均匀涂刷在备用钛板表面, 然后放置于 60 °C 恒温鼓风箱中干燥 10 min, 再置于马弗炉中在 450 °C 烧结 15 min, 取出冷却。涂刷—烧结—冷却过程重复 15~20 次, 直至料液用尽。为确保涂层充分热氧化, 将最后一次烧结时间延长为 1 h, 即可制得表面致密均匀的 RuTi、RuTiRu、RuTiMn、RuTiCo、RuTiLa、RuTiCe、RuTiIn 和 RuTiBi 电极。其中, RuTi 电极表示 Ru 与 Ti 的物质的量比为 3:7, RuTiRu 电极表示 Ru 与 Ti 的物质的量比为 5:7, 其余 RuTiX 电极表示 Ru、Ti、X 的物质的量比为 3:7:2。

### 1.3 电极表征与测试

#### 1.3.1 结构与形貌表征

采用 JSM-IT200 型扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散光谱 (EDS) 进行 RuTiX 电极表面形貌观察和元素组成分析, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 RuTiX 电极表面涂层的晶体结构。

#### 1.3.2 电化学性能测试

利用辰华 CHI660E 电化学工作站测试 RuTiX 电极的电化学性能。采用三电极体系, 以 20 mm×10 mm 的 RuTiX 电极作为工作电极, 25 mm×25 mm 的 Pt 片作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 电解液为饱和氯化钾溶液和 0.5 mol/L 硫酸溶液。利用线性伏安扫描法 (LSV) 测量 RuTiX 电极的析氯电位和析氧电位, 利用循环伏安法 (CV) 测试不同 RuTiX 电极的电化学活性面积, 分析其表面反应情况。

#### 1.3.3 析氯性能测试

采用直流稳压电源测试 RuTiX 电极的析氯性能, 实验装置如图 1 所示。阳极为 RuTiX 电极 (工作面积

为 2.0 cm×2.0 cm), 阴极为钛片 (工作面积为 4.0 cm×4.0 cm), 电极间距为 2 cm, 在电解液为 3% (质量分数) NaCl 溶液、电流密度为 1500 A/m<sup>2</sup> 的条件下电解 20 min, 溶液体积为 1 L, 恒温 25 °C, 磁力搅拌。

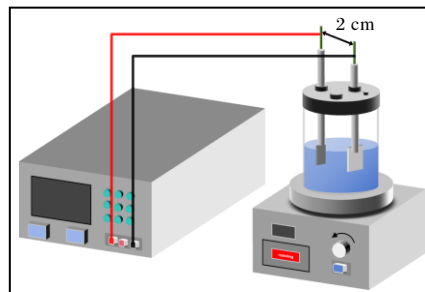


图 1 析氯实验装置示意图

Fig.1 Diagram of setup for chlorine evolution test

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌分析

图 2 为 RuTi、RuTiRu、RuTiMn、RuTiCo、RuTiLa、RuTiCe、RuTiIn 和 RuTiBi 电极的表面形貌。由图 2 可以看出, 采用热分解法制备的电极表面均存在龟裂纹, 且引入不同元素的电极具有不同的龟裂纹形貌。RuTi 电极表面的裂纹数量多且较宽, 而 RuTiRu 电极表面的裂纹数量较少且宽度明显变小, 说明较多的 Ru 元素能够通过热分解形成固溶体, 经反复烧结覆盖裂纹<sup>[21]</sup>。与 RuTi 电极相比, RuTiMn 和 RuTiCo 电极的裂纹宽度和深度均有一定程度降低, RuTiBi 电极表面形成了较多不规则的岛状结构, RuTiLa 和 RuTiIn 电极的裂纹宽度和深度适中。RuTiCe 电极表面平整致密, 裂纹宽度较小。在电化学反应过程中, 电极表面裂纹数量过多会加快电解液的渗透, 最终导致电极基体腐蚀钝化, 降低裂纹数量及宽度可以减少电解液和气泡浸入。表面平整且裂纹宽度适中能够增加电极反应的面积, 暴露更多活性位点, 有利于析氯反应的进行<sup>[22]</sup>。图 3 为不同电极表面的 EDS 元素分析图。从图 3 可知, RuTi、RuTiRu、RuTiMn、RuTiCo、RuTiLa、RuTiCe、RuTiIn 和 RuTiBi 电极中各元素均分布得比较均匀。

### 2.2 物相分析

图 4 为 RuTi、RuTiRu、RuTiMn、RuTiCo、RuTiLa、RuTiCe、RuTiIn 和 RuTiBi 电极的 XRD 图谱。从图 4 可知, 电极经过高温煅烧后, 生成了金红石型二氧化钛晶体, Ti 衍射峰的出现是由于 X 射线穿透涂层至钛基体所造成的, 同时 RuO<sub>2</sub> 的衍射峰清晰可见。在 38.4°、53.0°及 70.6°位置检测到的衍射峰与基底 Ti



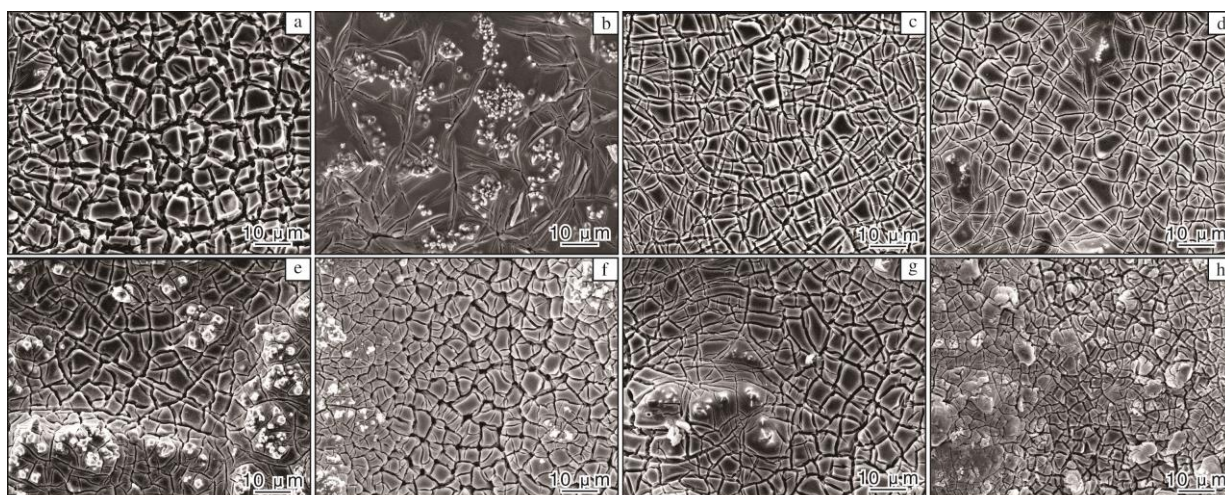


图 2 不同电极的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of different electrodes: (a) RuTi; (b) RuTiRu; (c) RuTiMn; (d) RuTiCo; (e) RuTiLa; (f) RuTiCe; (g) RuTiIn; (h) RuTiBi

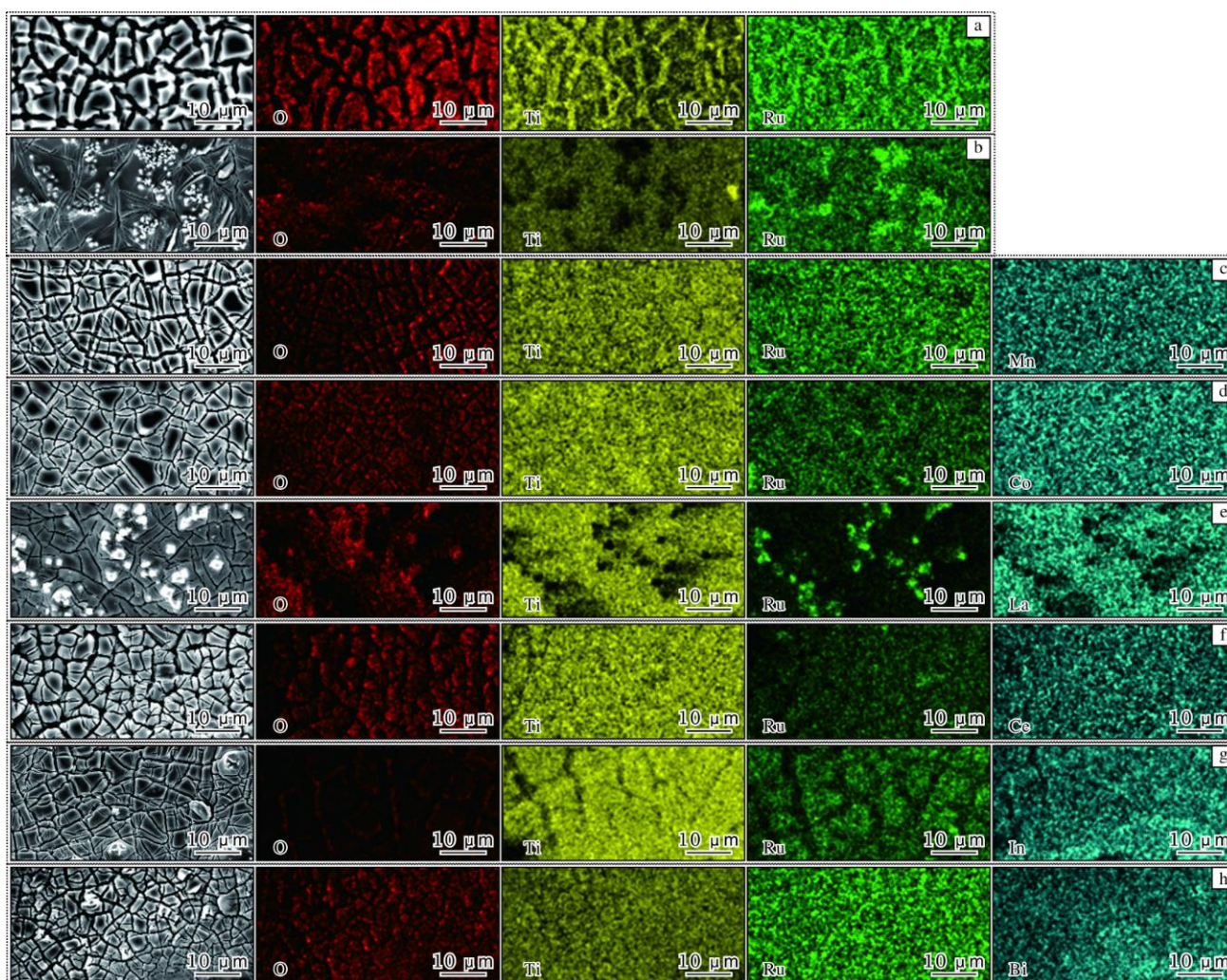


图 3 不同电极表面的 EDS 元素分布图

Fig.3 EDS element distribution maps of different electrode surfaces: (a) RuTi; (b) RuTiRu; (c) RuTiMn; (d) RuTiCo; (e) RuTiLa; (f) RuTiCe; (g) RuTiIn; (h) RuTiBi



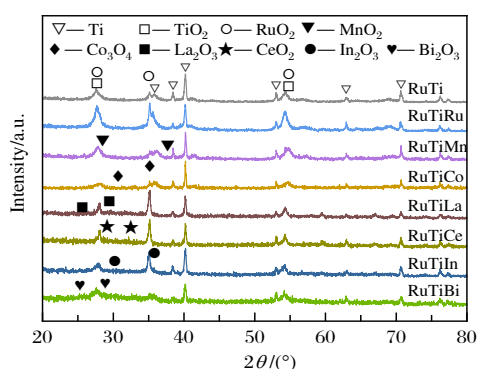


图4 不同电极的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of different electrodes

(PDF#44-1294) 的标准峰谱相匹配。在  $28.1^\circ$ 、 $35.1^\circ$  及  $54.4^\circ$  出现的衍射峰分别对应  $\text{RuO}_2$  的 (110)、(101) 和 (211) 晶面。Mn、Co、La、Ce、In 和 Bi 元素的衍射峰强度较弱且特征峰不明显，这是由于一方面负载含量低且在基体表面有较好的分散度，另一方面可能是掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中形成了固溶体<sup>[23]</sup>。因此，可以推断不同电极表面涂覆的 Ru、Mn、Co、La、Ce、In 和 Bi 元素主要分别以  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的形式存在，从而提高了电极的催化性能。

## 2.3 电化学性能分析

### 2.3.1 循环伏安曲线分析

以  $20 \text{ mV s}^{-1}$  的扫描速度测量不同电极在 0~0.9 V 电位下的循环伏安曲线，结果如图 5 所示。根据循环伏安曲线计算电容  $C$ ，RuTi、RuTiRu、RuTiMn、RuTiCo、RuTiLa、RuTiCe、RuTiIn 和 RuTiBi 电极的电容分别为 20.27、54.37、32.55、22.33、46.99、67.01、59.49、45.69  $\mu\text{F}$ 。由于通过循环伏安曲线得到的电容  $C$  与氧化物阳极的活性面积呈正相关，故

RuTiX 电极的活性面积均大于 RuTi 电极。其中，RuTiCe 电极的电化学活性面积最大，可以提供丰富的电催化活性点位，该结果与 RuTiCe 电极表面 SEM 分析结果一致。

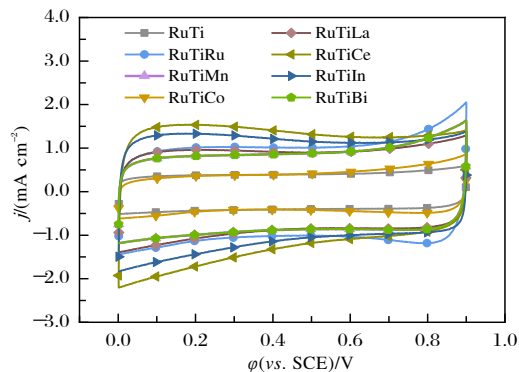


图5 不同电极的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of different electrodes

### 2.3.2 线性伏安曲线分析

不同电极的线性扫描伏安 (LSV) 曲线如图 6 所示。其中，图 6a 为电极在饱和 KCl 溶液中进行析氯反应的极化曲线，图 6b 为电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行析氧反应的极化曲线。析氯电位 ( $\phi_{\text{CE}}$ ) 和析氧电位 ( $\phi_{\text{OE}}$ ) 分别是指电极发生析氯反应和析氧反应时的电位，一般以  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  电流密度下的析氯电位和析氧电位表示电极发生析氯反应和析氧反应的难易程度。较高的析氧电位有利于提高反应过程中的电流效率，抑制  $\text{O}_2$  的产生，在一定条件下避免和减少在电极表面和电解液之间生成气泡隔离层，也有利于提高电极的稳定性<sup>[24]</sup>。在反应过程中，析氯电位越低，越容易生成次氯酸盐。因此，电极具有较低的析氯电位有利于提高其电解效率，从而减少析氯反应过程中电能的消耗，降低成本。

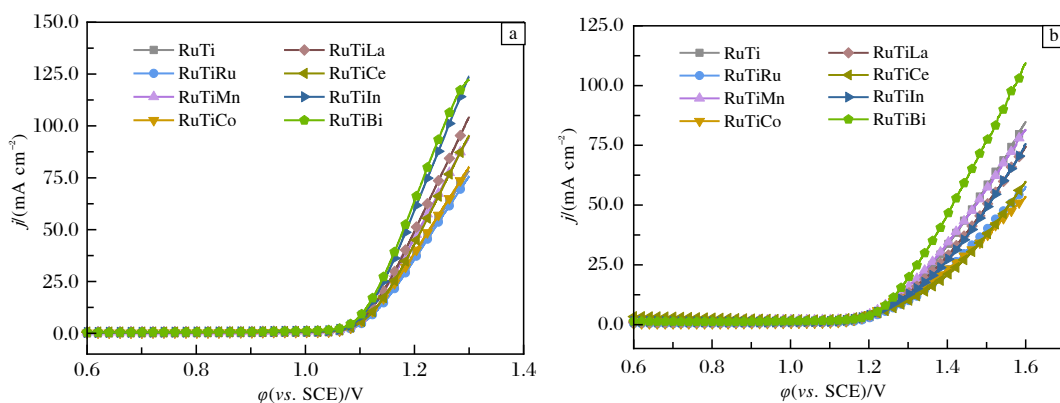


图6 不同电极在不同溶液中的 LSV 曲线

Fig.6 LSV curves of different electrodes in different solutions: (a) saturated KCl solution; (b) 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

析氯电位与析氧电位差值的大小反映了析氯析氧发生的困难程度,当电位差较大时,表明其析氯活性较好,对电解产氯更有利<sup>[25]</sup>。表1为不同电极在 $10\text{ mA cm}^{-2}$ 下的析氯电位和析氧电位。由表1可知,不同电极在 $10\text{ mA cm}^{-2}$ 下的析氯电位相差不大,而析氧电位表现出较大差异。RuTiRu和RuTiCe电极具有高析氧电位,在发生析氯反应时仅析出很少的氧气,其析氯选择性更高。Ce元素的引入能够细化活性组分颗粒,提高电极活性组分的比表面积,从而提高电极的电化学活性<sup>[17]</sup>。RuTiCe电极具有较高的析氧电位,析氯析氧电位差值大,表明其电化学活性较高,这与前述的表面形貌分析结果以及循环伏安曲线测试结果一致。

表1 不同电极在 $10\text{ mA cm}^{-2}$ 下的析氯电位和析氧电位  
Table 1 Chlorine evolution potential and oxygen evolution potential of different electrodes at  $10\text{ mA cm}^{-2}$

Electrode	$\varphi_{\text{CE}}$ (vs. SCE)/V	$\varphi_{\text{OE}}$ (vs. SCE)/V	$ \varphi_{\text{CE}} - \varphi_{\text{OE}} /\text{V}$
RuTi	1.1230	1.1749	0.1519
RuTiRu	1.1275	1.3021	0.1746
RuTiMn	1.1141	1.2574	0.1433
RuTiCo	1.1213	1.2658	0.1445
RuTiLa	1.1150	1.2753	0.1603
RuTiCe	1.1216	1.3010	0.1794
RuTiIn	1.1085	1.2752	0.1667
RuTiBi	1.1055	1.2544	0.1489

## 2.4 析氯性能分析

电极的析氯性能越好,产生的有效氯含量越高,阳极的氧化效率也就越高。不同电极在 $3\%$  NaCl溶液、电流密度 $1500\text{ A/m}^2$ 条件下电解 $20\text{ min}$ 后,测得的有效氯含量如图7所示。各电极产生的有效氯含量依次为: RuTiCe ( $254.0\text{ mg/L}$ ) > RuTiRu ( $252.7\text{ mg/L}$ ) > RuTiIn ( $250.6\text{ mg/L}$ ) > RuTiLa ( $247.8\text{ mg/L}$ ) > RuTi ( $246.3\text{ mg/L}$ ) > RuTiBi ( $245.9\text{ mg/L}$ ) > RuTiCo ( $244.7\text{ mg/L}$ ) > RuTiMn ( $243.2\text{ mg/L}$ )。通常,电解氯化钠在阳极发生析氯反应的同时,还伴随着析氧副反应。析氯电位与析氧电位差值越大,电极的析氯选择性越高,电极电解产生的有效氯含量也就越高。根据表1, RuTiCe电极的析氯析氧电位差最大,其析氯选择性最高,产生的有效氯含量达到 $254.0\text{ mg/L}$ 。RuTiRu电极的有效氯含量也较高,但其Ru含量较大,导致成本增大;引入Ce、In、La等元素均能提高电极电解产生的有效氯含量。

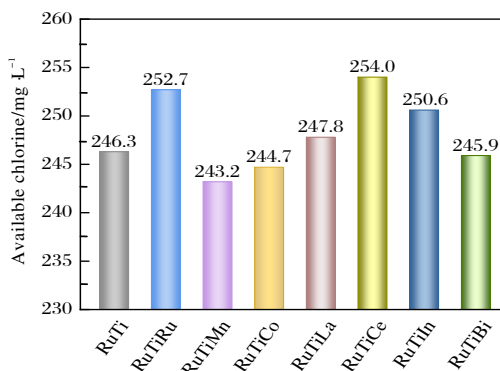


图7 不同电极电解 $20\text{ min}$ 后产生的有效氯含量

Fig.7 Available chlorine concentration of different electrodes after 20 min of electrolysis

## 3 结论

(1) 采用热分解法制备金属掺杂的Ru/Ti电极,通过引入Mn、Co、La、Ce、In和Bi元素能够有效调控电极的电化学性能。

(2) 金属掺杂均能降低Ru/Ti电极表面的裂纹宽度及深度,特别是RuTiCe电极的表面裂纹宽度较小,析氯析氧电位差值大,其电解产生的有效氯含量高达 $254.0\text{ mg/L}$ ,具有高析氯选择性。

(3) 在 $3\%$  NaCl溶液、电流密度为 $1500\text{ A/m}^2$ 的条件下电解 $20\text{ min}$ 后,不同金属掺杂Ru/Ti电极产生的有效氯含量依次为: RuTiCe > RuTiRu > RuTiIn > RuTiLa > RuTi > RuTiBi > RuTiCo > RuTiMn。

## 参考文献 References

- [1] 张招贤. 涂层钛阳极的应用[J]. 钛工业进展, 2004, 21(2): 41-44.
- [2] 胡小华. 氯碱工业析氯阳极研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [3] Li H, Zha S, Zhao Z J, et al. The nature of loading-dependent reaction barriers over mixed  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 5526-5532.
- [4] Fu T L, Mei C Y, Chen F F, et al. Influence of surface nanocrystallization on microstructure and properties of anodic oxide film on pure titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(3): 835-842.
- [5] 陈康宁, 汪治平. 钛基贵金属氧化物电极析氯机理研究[J]. 氯碱工业, 1995(8): 7-10.
- [6] 杨瑞锋, 冯庆, 白璐怡, 等.  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  阳极的研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(4): 314-320.
- [7] 林琳, 庄晓东, 田林, 等. 钛阳极金属氧化物涂层的性能对

- 比研究[J]. 云南冶金, 2022, 51(3): 131-138.
- [8] Hou M Y, Chen L, Guo Z W, et al. A clean and membrane-free chlor-alkali process with decoupled  $\text{Cl}_2$  and  $\text{H}_2/\text{NaOH}$  production[J]. Nature Communications, 2018, 9: 438.
- [9] 亓占丰, 赵心舒, 王珍, 等. 大比表面积催化材料制备方法研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(5): 1896-1906.
- [10] 戚卉, 高科, 尤景刚, 等. 低铌掺杂高活性  $\text{Ti}/\text{IrRuSnSbO}_x$  析氯电极的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 94-98+103.
- [11] 张苓, 冯庆, 蔡继东, 等. 电化学刻蚀对钛基  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  电极性能的影响[J]. 钛工业进展, 2017, 34(3): 37-39.
- [12] 葛宝玉, 王海涛, 许实, 等. 船舶压载水处理用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  氧化物阳极的性能[J]. 材料保护, 2016, 49(4): 10-13+5.
- [13] 黎少华, 王书玺, 李文生, 等. 非贵金属氧化物析氯电极的研究[J]. 化工冶金, 1991(2): 129-135.
- [14] 徐明玥, 陈松, 周建仁, 等. 钌和钛阳极在环境电化学中的应用现状[J]. 贵金属, 2022, 43(S1): 128-138.
- [15] Karlsson R K B, Cornell A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(5): 2982-3028.
- [16] Petrucci E, Porcelli F, Orsini M, et al. Effect of precursors on the electrochemical properties of mixed  $\text{RuO}_x/\text{MnO}_x$  electrodes prepared by thermal decomposition[J]. Materials, 2022, 15(21): 7489.
- [17] 耿广威. 析氯析氧催化电极的制备及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [18] 龙萍, 许立坤, 崔秀芳, 等. 钌钨氧化物涂层析氯反应动力学比较研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(5): 493-499.
- [19] 北京工业大学. 过渡金属掺杂的氧化钌纳米材料、其制备方法及应用: CN202210932935.8[P]. 2022-08-04.
- [20] 吴立清, 梁庆, 赵家仪, 等. 铌掺杂的二氧化钌催化剂用于高效酸性水氧化[J]. 催化学报, 2023, 55(12): 182-190.
- [21] 胡佳俊. 新型铌基阳极材料的制备及其在电催化析氯反应中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [22] 陈永毅, 唐电. 析氯析氧组合涂层钛阳极的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1214-1218.
- [23] Ma Y, Wisuthiphaet N, Nitin N, et al. A novel N-halamine biocidal nanofibrous membrane for chlorine rechargeable rapid water disinfection applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(34): 41056-41065.
- [24] Trieu V, Schley B, Natter H, et al.  $\text{RuO}_2$ -based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electro-activity[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 188-194.
- [25] 张芳芳. 析氯/析氧用阳极催化电极的制备与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.

## 行业动态

## 2023年10—12月日本钛产品进出口数据统计

时间	出口量/t			进口量/t		
	未锻轧钛	粉末及废料	其他钛制品	未锻轧钛及粉末	废料	其他钛制品
2023年10月	3283	665	747	51	129	185
2023年11月	2509	487	384	246	99	203
2023年12月	3114	864	501	92	117	231
合计	8906	2016	1632	389	345	619

王运锋摘自《チタン》

## 2023年10—12月日本钛材产销数据统计

时间	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2023年10月	501	446	947
2023年11月	402	563	965
2023年12月	443	568	1011
合计	1346	1577	2923

王运锋摘自《チタン》