

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی و طول عمر الکترودهای با ابعاد ثابت (DSA) حاوی اکسیدهای ایریدیوم، تانتالیوم و سیلیسیوم

میرقاسم حسینی^{۱*}، میرمجید حسینی^۲، محمدرضا عبداللهی نجوانلو^۳

^۱ استادیار، ^{۲،۳} کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ ارسال : ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

الکترودهای $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ به عنوان الکترودهای مخلوط اکسیدی برای کاتالیست واکنش آزادسازی گاز اکسیژن عملکرد عالی دارد. هزینه بالای تولید آن باعث شد، کاربرد آن را در صنعت با محدودیت مواجه شود. در کار حاضر برای کاهش هزینه از الکترودهای ایریدیوم کم استفاده شده، به طوری که عملکرد پایینی برای کاتالیست واکنش آزادسازی گاز اکسیژن ندارد. الکترودهای $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ به روش سل-ژل از نمک کلرید ایریدیوم، کلرید تانتالیوم و تترا اتوکسی اورتوسیلان در دمای 430°C سنتز گردید. تاثیر افزودن سیلیسوم اکسید و تانتالیوم اکسید به الکترودهای باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی در محیط اسیدی می شود. بررسی مورفولوژی سطح الکترودها توسط تصاویر SEM و EDAX انجام گرفت. پایداری این الکترودها برای استفاده از آن به عنوان آنود در سیستم الکتروکاتالیزور مس، اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} در دمای 30°C و تحت جریان ثابت $1/5 \text{ A cm}^{-2}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که الکترودهای تهیه شده در محیط اسیدسولفوریک، دارای پایداری ۱۷۳ ساعته می باشد. تغییرات پتانسیل نسبت به زمان برای الکترودها در طول تست پایداری ثبت گردید. رفتار الکتروکاتالیستی الکترودها در طول تست پایداری از طریق ولتاژمتری چرخه ای در زمانهای مختلف تست پایداری دنبال گردید. با نفوذ الکتروکاتالیست به درون پوشش مقدار بار تا $70/2 \text{ mC.cm}^{-2}$ افزایش یافته و با تخریب الکترودها $31/4 \text{ mC.cm}^{-2}$ می گردد.

کلیدواژه: الکترودهای مخلوط اکسیدی، واکنش آزادسازی گاز اکسیژن، الکتروکاتالیزور، تانتالیوم اکسید

Study of the Electrochemical Behavior and Lifetime of DSA Electrodes Including IrO₂, Ta₂O₅, SiO₂

M. Gh. Hosseini^{*1}, M. M. Hosseini², M. R. Abdollahi Nakhjavanloo³

1 Assistant Professor, ^{2,3} Masters, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran

* Corresponding Author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

Abstract

The Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode was well performed as a mixed metal oxide for the oxygen evolution reaction. In the industry, the high price of its fabrication caused its utilization to be limited. In the present work, to reduce the cost, low-content IrO₂-included electrode was used in producing electrodes so that they did not show lower performance for the catalytic oxygen evolution reaction. Ti/IrO₂-Ta₂O₅-SiO₂ electrode was prepared by the sol-gel method of iridium chloride, tantalum chloride, and tetra ethoxy orthosilicate salts at 430 C. Doping silicon oxide and tantalum oxide to the electrode increases the corrosion resistance in acidic media. The surface morphology of the electrode was evaluated by SEM and EDAX. Furthermore, the stability of the electrode was investigated for use as an anode in the electrowinning system of copper, in 0.5 M sulfuric acid at 30 C and under a constant current of 1.5 Acm⁻², as a function of the electrolysis time during the ALT. The results indicated that the prepared electrode had a stability of 173 h in the sulfuric acid solution. Moreover, the electrocatalytic activity of the electrode during the stability test was studied by the cyclic voltammetry. It was found that with the penetration of the electrolyte into the coating, the amount of electrical charge increased to 70.2 mC.cm⁻², whereas it decreased to 31.4 mC.cm⁻² with the electrode degradation.

Keywords: Mixed metal oxide, Oxygen evolution reaction, electrowinning, tantalum oxide

۱- مقدمه

الکترووینینگ در زمینه استخراج مس کاربرد زیادی دارد و ۲۰ درصد از مس جهان با این روش تولید می‌شود [۱]. یکی از چالش‌های اساسی در این تکنیک، واکنش آزادسازی گاز اکسیژن است که بر روی سطح آند اتفاق می‌افتد. علت اهمیت فرایند آندی، مصرف انرژی بالا و سینتیک کند آن می‌باشد. واکنش آندی با آند سربی در اضافه پتانسیل بالا اتفاق می‌افتد ($2V/NHE$ با $22mA.cm^{-2}$) و دلیل اضافه پتانسیل بالای آن تشکیل اکسید سربی بر روی آند می‌باشد. خوردگی آند سربی و تشکیل محصول با بازده پایین از دیگر معایب این آندها می‌باشد. برای صرفه‌جویی در انرژی و مقاومت در برابر خوردگی از آلیاژهای سربی همراه با نقره، آنتیموان، کلسیم یا قلع استفاده شد اما اثر چندانی ندارد [۲]. آند مناسب در الکترووینینگ باید پایداری الکتروشیمیایی در محیط سولفات، مقاومت در برابر گاز اکسیژن آزاد شده بر روی سطح آند، اضافه پتانسیل پایین، پایداری مکانیکی و ساختار بی‌عیب تحت عملکرد سل و تولید محصول با بازده بالا را داشته باشد [۱]. آزادسازی گاز اکسیژن در سایر تکنولوژی‌ها به‌خصوص الکترولیز در محیط‌های اسیدی و قلیایی، حفاظت کاتدی، گالوانیزه کردن فولاد، آبکاری کروم سخت و پیل سوختی کاربرد دارد [۳]. آندهای با ابعاد ثابت جایگزین مناسبی برای الکترودهای ذکر شده برای انجام واکنش اکسیداسیون آب شده است. آندهای با ابعاد ثابت دارای فعالیت الکتروکاتالیستی، پایداری و هدایت الکتریکی بالایی می‌باشد. فعالیت الکتروکاتالیستی تابع ترکیب الکتروشیمیایی و مورفولوژی سطح است. آلومینیوم، تیتانیوم، نیوبیم و استیل ضدزنگ به عنوان بستر برای این الکترودها استفاده می‌شود. بستر تیتانیومی مزیتی‌هایی همچون دانسیته پایین، مقاومت به خوردگی عالی و هزینه پایین می‌باشد. اکسید فلزات نجیب نظیر روتنیوم، ایریدیوم طبق منحنی ولکانو برای آزادسازی گازهای اکسیژن و کلر گزینه‌های مناسبی هستند [۴]. اکسید فلزات به جای عناصر در پوشش‌ها الکترودها استفاده می‌شود که دارای ویژگی‌هایی مانند مقاومت شیمیایی و الکتریکی بالاتر، چسبندگی بهتر با زیر لایه، ایجاد لایه‌های نازک‌تر و عدم آلودگی سطح به یون‌های مزاحم

می‌باشد. روتنیوم اکسید برای آزادسازی گاز کلر عملکرد بهتری دارد. روتنیوم اکسید در محیط اسیدی به فرم $Ru(IV)$ انحلال می‌یابد [۵]. بر این اساس از ایریدیوم اکسید برای اکسیداسیون آب استفاده می‌شود. همچنین برای افزایش پایداری و خواص الکتروکاتالیستی اکسیدهایی مانند سیلیسیم، تانتالیوم، تیتانیوم، سریم و ... به پوشش دویه می‌شود [۶-۱۱]. تهیه الکترودهای DSA با روش‌های سل-ژل، الکتروترسیب و پچینی انجام می‌شود. فرآیند سل-ژل دارای چندین ویژگی جذاب است: فرآیند در دسترس و کم‌هزینه، تهیه آن در دمای پایین، تکنیک سبز و دارای شبکه اکسیدی یکنواخت که از طریق واکنش‌های هیدرولیز به دست می‌آید [۱۲-۱۴]. تخریب پوشش ناشی از عدم چسبندگی مناسب به بستر در شرایط محیطی اسیدی یا بازی است، دوپینگ SiO_2 می‌تواند چسبندگی بین پوشش و بستر را افزایش دهد. علاوه بر این، SiO_2 سازگار با محیط زیست، پایدار، کم‌هزینه بوده که دارای ویژگی‌های مناسبی مانند عایق الکتریکی، مقاومت سایشی بالا و پایداری حرارتی عالی است.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد مورد استفاده در کار پژوهشی حاضر شامل کلرید روتنیوم (۹۸٪)، ایریدیوم کلرید (۹۸٪)، هیدروکلریک اسید (۳۶٪) و حلال ایزوپروپانول تقطیر شده، اسید سولفوریک (۹۸٪) برای ایجاد محیط $0.5 mol L^{-1}$ به منظور مطالعات الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. صفحه تیتانیومی در ابعاد ۱ سانتی متر مربع پیش‌تیمار شد. برای پیش‌تیمار تیتانیوم سندبلاست شده، در استون چربی‌زدایی کرده و در محلول اگزالیک اسید $10g/L$ در دمای $120^{\circ}C$ به مدت ۳ ساعت اچ شد تا رنگ محلول قهوه‌ای تیره گردد. برای محلول سل-ژل، نمک‌های ایریدیوم کلرید، تانتالیوم کلرید و تترا اتوکسی سیلان با نسبت مولی ۵۵:۳۰:۱۵ به ترتیب برای $IrO_2:Ta_2O_5:SiO_2$ در حلال ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول حل شد. محلول ذکر شده به روش قلم‌مو بر روی بستر تیتانیومی لایه نشانی گردید سپس در $120^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه حلال‌زدایی شده و در کوره در دمای $430^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات پخت قرار گرفت.

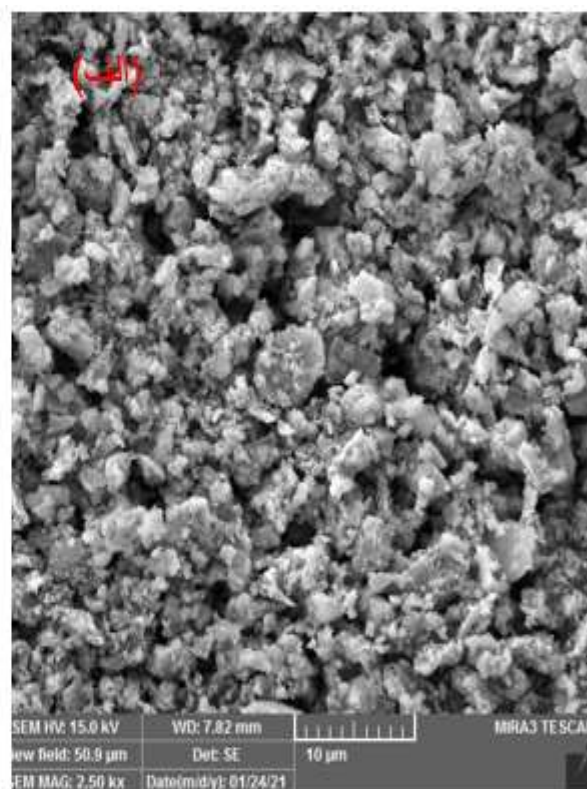
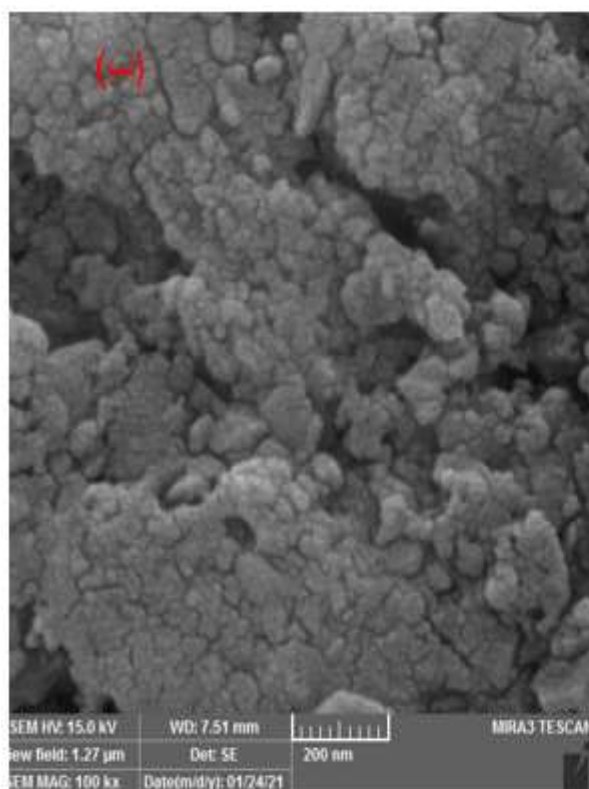
مراحل لایه نشانی تا پخت ۱۵ بار تکرار شد تا کل محلول بر روی سطح پوشش داده شود. مورفولوژی سطح با استفاده از دستگاه FE-SEM, TESCAN-MIRA3 ساخت کشور چک تهیه شدند. تست پایداری از الکتروده تحت دانسیته جریان $1/5 \text{ Acm}^{-2}$ در محیط اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} در دمای 30°C انجام گرفت. تست‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Origa Flex-OGF01A انجام گرفته و با استفاده از نرم افزار Zview® (II) مورد آنالیز قرار گرفتند.

۳ - نتایج و بحث

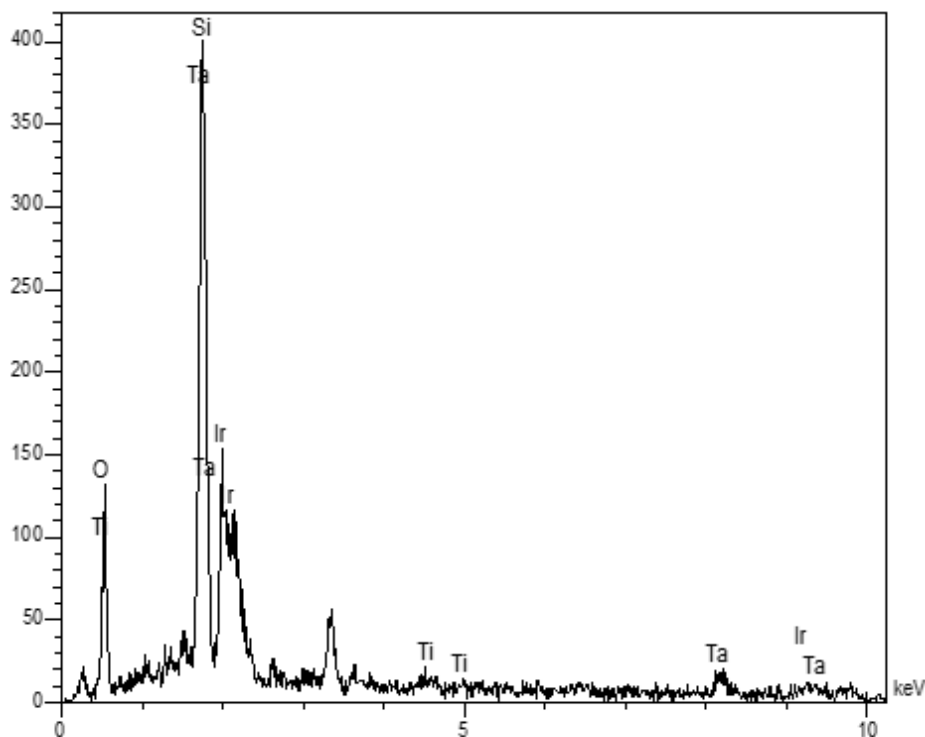
۳-۱ - مورفولوژی سطح

بررسی مورفولوژی سطح شکل ۱ تصاویر SEM از الکتروده

مراحل لایه نشانی تا پخت ۱۵ بار تکرار شد تا کل محلول بر روی سطح پوشش داده شود. مورفولوژی سطح با استفاده از دستگاه FE-SEM, TESCAN-MIRA3 ساخت کشور چک تهیه شدند. تست پایداری از الکتروده تحت دانسیته جریان $1/5 \text{ Acm}^{-2}$ در محیط اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} در دمای 30°C انجام گرفت. تست‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Origa Flex-OGF01A انجام گرفته و با استفاده از نرم افزار Zview® (II) مورد آنالیز قرار گرفتند.



شکل ۱ - تصاویر SEM مربوط به $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۱۵:۳۰:۵۵) در بزرگنمایی‌های (الف) ۲۵۰۰ (ب) ۱۰۰۰۰۰
طیف آنالیز EDX برای پوشش $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۱۵:۳۰:۵۵) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ - آنالیز EDX مربوط (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

۲-۳ - بررسی های الکتروشیمیایی سطح

۳-۲-۱ - تست پایداری

تست پایداری پوشش تهیه شده در اسید سولفوریک mol L^{-1} ۰/۵ در دمای 30°C صورت گرفت. در زمان های مختلف تست پایداری پتانسیل الکتروود کار (آند) نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع اندازه گیری شده و نمودار آن نسبت به زمان ترسیم گردید. شکل ۳ منحنی تغییرات پتانسیل با زمان را برای الکتروود (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در طول تست پایداری نشان می دهد. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که روند تخریب این الکتروود نیز مشابه با الکترودهایی است که در منابع به عنوان آند در انواع محیط های گوناگون شامل محیط کلر-قلیا، محیط استخراج فلزات، محیط حفاظت کاتدی و موارد مختلف دیگر مورد مطالعه قرار گرفته اند. در ساختار این منحنی نیز سه منطقه ی

این طیف درصد وزنی عناصر را در پوشش مورد نظر نشان می دهد. این طیف علاوه بر اینکه وجود یا عدم وجود هریک از عناصر را نشان می دهد بلکه درصد وزنی هریک از عناصر را نیز ارائه می کند. مقدار درصد وزنی عناصر ایریدیوم، تانتالیوم، سیلیسیوم و اکسیژن به ترتیب برابر $10/47$ ، $27/98$ ، $32/80$ و $26/77$ می باشد. به هر حال چون اشعه ی ایکس می تواند تا لایه های زیرین پوشش نفوذ کند بنابراین درصد باقیمانده مربوط به زیرلایه ی تیتانیومی می باشد. تفاوت بین درصد مولی و درصد وزنی بدست آمده ناشی از ناهمگنی پوشش می باشد. به هر حال چون این پوشش ها با روش قلم مو زدن تهیه شده اند به ندرت تمام پوشش ساختاری همگن دارد به خصوص اینکه اکسید ایریدیوم تمایل به ترسیب به صورت آگلومریزه های مجزا دارد و تجمع آن از نقطه ای به نقطه ای دیگر متفاوت است.

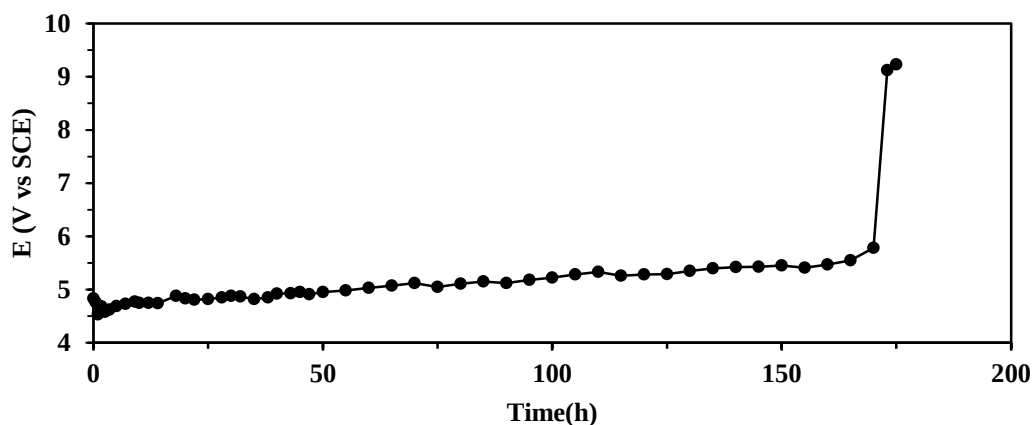
اصلی مشاهده می‌شود که شامل فعال شدن در اثر نفوذ الکترولیت به لایه‌های درونی‌تر پوشش، مرحله‌ی ثابت پتانسیل در اثر زدایش تدریجی اکسیدایریدیوم به عنوان ماده‌ی الکتروکاتالیست و مرحله‌ی تخریب نهایی یا مرحله‌ی پس‌و شدن در اثر تشکیل فیلم اکسید تیتانیوم عایق در فصل مشترک سابستریت تیتانیومی/ پوشش اکسیدی است. این روند تنها حالت ممکن برای تخریب آندهای با ابعاد ثابت حاوی زیرلایه‌ی تیتانیومی است. برطبق منحنی فوق تخریب یک آند با ابعاد ثابت نه در اثر زدایش ماده‌ی الکتروکاتالیست بلکه بر اثر تشکیل فیلم عایق صورت می‌گیرد [۸]. این فیلم که در فصل مشترک زیرلایه‌ی تیتانیومی با پوشش اکسیدی $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ تشکیل می‌شود به عنوان عایق عمل کرده و مقدار پتانسیل را تا مقادیر بسیار بالا افزایش می‌دهد. در این حالت استفاده از این الکترودها با الکترودهای تیتانیوم بدون پوشش تفاوت چندانی نخواهد داشت [۱۷].

۳-۲-۲- ولتامتری چرخه‌ای

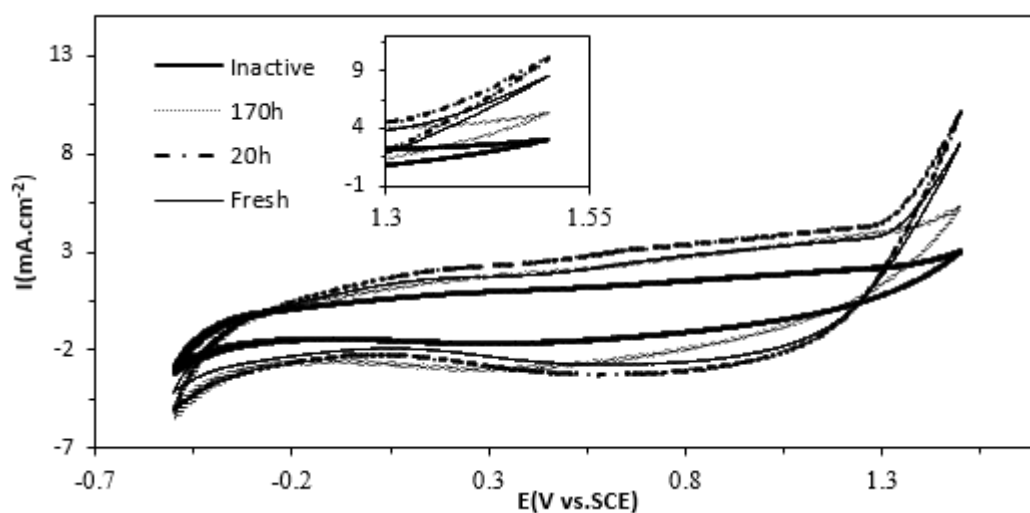
ولتاموگرام‌های چرخه‌ای قادر به نمایش تبدیلات گونه‌های مختلف یک الکتروده در طول روبش پتانسیل از مقادیر منفی به مثبت (رویش آندی) و یا مقادیر مثبت به منفی (رویش کاتدی) هستند. از طریق این ولتاموگرام‌ها می‌توان برگشت‌پذیری فرآیندهای الکتروشیمیایی را نیز به صورت نسبتاً دقیق مورد مطالعه قرار داد. ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروده $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۱۵:۳۰:۵۵) در محیط اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} در دمای 30°C در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود دو پیک پهن در روبش مثبت (چپ به راست) وجود دارد که پیک واقع در مقادیر پتانسیلی $V(0.5-0)$ مربوط به زوج Ir(III)/(IV) و پیک موجود در پتانسیل حوالی V مربوط به زوج Ir(IV)/(VI) است [۱۸]. واکنش آزادسازی گاز اکسیژن در سطح الکتروده $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۱۵:۳۰:۵۵) اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} در دمای 30°C به وسیله‌ی

تبدیلات ردوکس گونه‌های مختلف ایریدیوم کنترل می‌شود. با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای می‌توان مقدار بار ولتامتریکی را در طول تست پایداری بدست آورد. بدین منظور از بخش آندی تمام منحنی‌های شکل ۵ در بازه‌ی پتانسیلی $V(1/2-0)$ انتگرال‌گیری گردیده و نتایج بدست آمده در شکل ۵ به صورت تابعی از زمان تست ارائه شده است [۱۹].

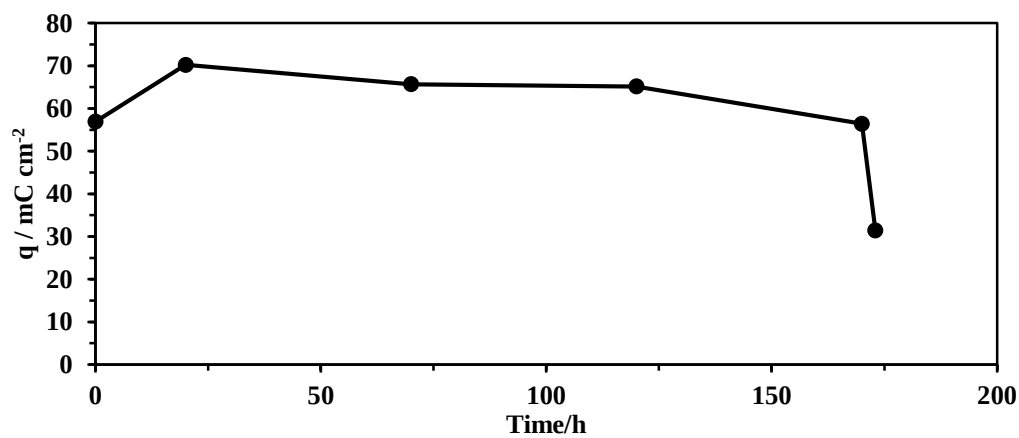
بار ولتامتریکی مقدار باری است که در سطح الکتروده به منظور انجام یک فرایند الکتروشیمیایی مبادله می‌شود. مقدار این پارامتر ارتباط مستقیمی با تعداد سایت‌های فعال در سطح دارد. در مورد الکتروده $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۱۵:۳۰:۵۵) گونه‌ی IrO_2 سایت فعال (الکتروکاتالیست) برای انجام واکنش آزادسازی گاز اکسیژن می‌باشد و Ta_2O_5 و SiO_2 گونه‌ی پرکننده‌ی پوشش بوده و نقشی در انجام واکنش ندارد. بنابراین هر اندازه تعداد گونه‌ی IrO_2 در سطح بیشتر باشد مقدار بار مبادله شده در سطح نیز بیشتر خواهد بود [۲۰]. شکل ۵ تغییر مقدار بار ولتامتریکی سطح را در طول تست پایداری نسبت به زمان نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ در ۲۰ ساعت اول تست مقدار بار ولتامتریکی افزایش می‌یابد و به مقدار $70/2 \text{ mC.cm}^{-2}$ می‌رسد که ناشی از نفوذ تدریجی الکترولیت به لایه‌های درونی‌تر پوشش بوده که تعداد سایت‌های فعال بیشتری را در معرض واکنش آزادسازی گاز اکسیژن قرار می‌دهد. در ادامه و در طول ۱۵۰ ساعت بعد مقدار بار ولتامتریکی کاهش می‌یابد و به مقدار $31/4 \text{ mC.cm}^{-2}$ می‌رسد. این کاهش شدید نیز می‌تواند ناشی از کنده شدن دسته جمعی سایت‌های فعال در بخش‌هایی از پوشش باشد که در آن قسمت‌ها لایه‌ی رویین TiO_2 در فصل مشترک سابستریت/ پوشش تشکیل شده و قدرت چسبندگی پوشش در آن قسمت‌ها کاهش یافته است. پس از آن مقدار بار ولتامتریکی تا ساعات انتهایی تست با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد تا اینکه در ۳ ساعت انتهایی تست مجدداً کاهش می‌یابد [۲۱].



شکل ۳. منحنی پتانسیل زمان مربوط به الکتروده (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$



شکل ۴ - منحنی های ولتامتری چرخه ای از الکتروده (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در طول تست پایداری



شکل ۵ - منحنی مقدار بار مبادله شده بر روی الکتروده (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در طول تست پایداری

نتیجه گیری

- الکتروود (۱۵:۳۰:۵۵) $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ دارای هزینه تولید پایینی می باشد.
- با توجه به اشکال SEM، ساختار شبکه ای سیلیسیم باعث می شود پوشش نسبتاً زبر و آمورف شود.
- پایداری این الکتروود تحت دانسیته جریان تحت دانسیته جریان $1/5 \text{ Acm}^{-2}$ در محیط اسید سولفوریک 0.5 mol L^{-1} به میزان ۱۷۳ ساعت دوام آورد.
- در ۲۰ ساعت اول تست پایداری مقدار بار ولتامتریک به مقدار $70/2 \text{ mC.cm}^{-2}$ می رسد که ناشی از نفوذ تدریجی الکترولیت به لایه های درونی تر پوشش بوده که تعداد سایت های فعال بیشتری را در معرض واکنش آزادسازی گاز اکسیژن قرار می دهد. بعد از تخریب مقدار بار ولتامتریک $31/4 \text{ mC.cm}^{-2}$ می رسد که نشان می دهد تمام سایت های فعال از بین نرفته است.
- الکتروود تهیه شده به عنوان آند برای الکترووینینگ مس به علت مقاومت به خوردگی بالای آن مناسب می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه تبریز و ستاد فناوری نانو صمیمانه قدردانی می نمایند

مراجع

- [1] A. Elrefaey, Y. Gu, J.D. James, C. Kneen, I. Crabbe, J. Sienz, An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells, Eng. Fail. Anal. Vol. 108, (2020), 104273.
- [2] Z.S. Msindo, V. Sibanda, J.H. Potgieter, Electrochemical and physical characterisation of lead-based anodes in comparison to $\text{Ti-(70\%)/IrO}_2\text{-(30\%)/Ta}_2\text{O}_5$ dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning, J. Appl. Electrochem. Vol. 40, (2010), Pp. 691–699.
- [3] J. Kim, S. Bae, Fabrication of $\text{Ti}/\text{Ir-Ru}$ electrode by spin coating method for electrochemical removal of copper, Environ. Eng. Res. Vol. 24, (2019), Pp. 646–653.
- [4] M.G. Hosseini, M.M. Hosseini, Evaluation of the Electrochemical Activity and Stability of $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Electrode as Anode in the Cathodic Protection Systems via Impressed Current, Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. Vol. 54, (2018), Pp. 700–708.
- [5] X.-M.M. Wang, J.-M.M. Hu, J.-Q.Q. Zhang, $\text{IrO}_2\text{-SiO}_2$ binary oxide films: Preparation, physiochemical characterization and their electrochemical properties, Electrochim. Acta. Vol. 55, (2010), Pp. 4587–4593.
- [6] C.A. Huang, S.W. Yang, P.L. Lai, Effect of precursor baking on the electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anodes, Surf. Coatings Technol. Vol. 350, (2018), Pp. 896–903.
- [7] N.M. Alanazi, A.I. Al-Abdulahdi, T.Y. Al-Zharani, T.A. Al-Khalidi, R.A. Alghamdi, A.H.A.-S. Ali, S. Shen, A.H. Al-Shaikh Ali, S. Shen, Electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ coated Ti anode in acid media, Surf. Coatings Technol. Vol. 374, (2019), Pp. 815–821.
- [8] Z. Yan, H. Meng, Effect of different shapes of the titanium based $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coatings anode on electrochemical properties, Rare Met. Mater. Eng. Vol. 41, (2012), Pp. 772–775.
- [9] B. Liu, C. Wang, Y. Chen, Surface determination and electrochemical behavior of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SiO}_2$ ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application, Electrochim. Acta. Vol. 264, (2018), Pp. 350–357.

- [10] B. Liu, B. Ma, Y. Chen, C. Wang, Corrosion mechanism of Ti/IrO₂-RuO₂-SiO₂ anode for oxygen evolution in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* Vol. 170, (2020), 108662.
- [11] T. Audichon, S. Morisset, T.W. Napporn, K.B. Kokoh, C. Comminges, C. Morais, Effect of adding CeO₂ to RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts: activity towards the oxygen evolution reaction and stability in acidic media, *ChemElectroChem.* Vol. 2, (2015) Pp. 1128–1137.
- [12] A. Fiorucci, A. Calderara, L. Iacopetti, F. Timpano, G. Faita, C.W. Brown, Jr., B. De Masi, M.H. Barker De Nora, The De Nora solution–part I, DSA® anodes for copper electrowinning, (n.d.). (2013), Pp. 73-84.
- [13] V. V. Panić, A.B. Dekanski, R.M. Stevanović, Sol–gel processed thin-layer ruthenium oxide/carbon black supercapacitors: A revelation of the energy storage issues, *J. Power Sources.* Vol. 195, (2010), Pp. 3969–3976.
- [14] L.-K.K. Wu, X.-Y.Y. Liu, J.-M.M. Hu, Electrodeposited SiO₂ film: a promising interlayer of a highly active Ti electrode for the oxygen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A.* Vol. 4, (2016), Pp. 11949–11956.
- [15] M.J. Klink, M.E. Makgae, A.M. Crouch, Physico-chemical and electrochemical characterization of Ti/RhO_x-IrO₂ electrodes using sol–gel technology, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 124, (2010), Pp. 73–77.
- [16] M.M. Sun, Q.F. Wang, L. Wang, Morphology and microstructure of Ir_xSi_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalyst for electrosynthesis of dinitrogen pentoxide, in: *Appl. Mech. Mater., Trans Tech Publ*, 2013, Pp. 1024–1028.
- [17] X.L. Zhou, Z.G. Ye, X.Z. Hua, A.H. Zou, Y.H. Dong, Electrocatalytic activity and stability of Ti/IrO₂+MnO₂ anode in 0.5 M NaCl solution, *J. Solid State Electrochem.* Vol. 14, (2010), Pp. 1213–1219.
- [18] S. Ferro, D. Rosestolato, C.A. Martínez-Huitle, A. De Battisti, On the oxygen evolution reaction at IrO₂-SnO₂ mixed-oxide electrodes, *Electrochim. Acta.* Vol. 146, (2014), Pp. 257–261.
- [19] M.R. Berthold, B. Wiswedel, D.E. Patterson, S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes, *Electrochim. Acta.* Vol. 35, (1990), Pp. 263–267.
- [20] M.M. Sun, Q.F. Wang, L. Wang, Morphology and microstructure of Ir_xSi_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalyst for electrosynthesis of dinitrogen pentoxide, in: *Appl. Mech. Mater., Trans Tech Publ*, 2013, Pp. 1024–1028.
- [21] W. Xu, G.M. Haarberg, S. Sunde, F. Seland, A.P. Ratvik, E. Zimmerman, T. Shimamune, J. Gustavsson, T. Åkre, Calcination temperature dependent catalytic activity and stability of IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution reaction in aqueous sulfate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 164, (2017), F895.

