

# 钛基氧化物阳极中间层的研究进展

宋秀丽<sup>1,2</sup>, 杨慧敏<sup>1</sup>, 梁镇海<sup>1\*</sup>

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原师范学院化学系, 山西 太原 030031)

**摘要:** 钛基氧化物阳极是国内外电化学领域应用广泛的优良阳极材料. 为提高电极导电性、延长电极使用寿命、增强钛基体和金属氧化物活性层之间稳定性, 可以在钛基体和金属氧化物活性层之间添加氧化物等中间过渡层. 本文评述了钛基氧化物阳极中间层的研究进展, 指出了钛基氧化物电极存在的问题, 展望了中间层氧化物电极的发展趋势.

**关键词:** 钛基氧化物阳极; 中间层; 稳定性; 导电性; 耐酸性

**中图分类号:** TQ150.1

**文献标识码:** A

电化学体系阳极发生氧化反应、易损耗, 尤其在强酸性溶液中, 酸腐蚀和析氧的强氧化性, 故满足工业条件的阳极材料极少. 理想阳极应具有导电性好、催化性能高、使用寿命长、耐氧化、耐腐蚀、污染小和价格低廉等优点<sup>[1]</sup>. 因此, 选择合适的耐酸性阳极材料已成为电化学工业的研究热点. 单向载流性质阀型金属 (Valve Metal) 钛适宜作耐酸阳极材料, 其密度小, 机械强度高, 耐腐蚀, 导电性好, 成为目前国内外公认的最佳基体材料<sup>[2-6]</sup>. Beer 开发并首先实现工业化生产的 DSA (Dimensionally Stable Anode) 金属阳极 (Ti/RuO<sub>2</sub>) 已成功应用于氯碱工业, 开创了阳极材料研究新时代<sup>[7-8]</sup>. 在酸性析氧领域也使用涂层金属阳极, 但钛-钌、钛-钌-锡等氧化物涂层阳极均告失败. 事实上, 有很多较好的氧化物析氧阳极材料: 金红石型的 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、PtO<sub>2</sub>、OsO<sub>2</sub>、ReO<sub>2</sub> 混合及掺杂氧化物; 尖晶石型的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂氧化物; 钙钛矿型的 NiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=La、Pr、Nd), M'<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M=Ni、Mn、Co、Fe, M'=La、Nd); 其它氧化物 NiO<sub>x</sub>、PdO、M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Rh、Ru), Li<sub>0.5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、SrPd<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ti<sub>2</sub>O, ABO<sub>2</sub> (A=Pt、Pd、Ag、Cu, B=Co、Cr、Ru、Ir), ABO<sub>4</sub>·xMO<sub>2</sub> (A=Al、Rh, B=Sb、Nb、Ta, M=Ru、Ir), MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni、Mn、Cr), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni、Mn、Co). 早期报道的钛基氧化物电极 Ti/MO<sub>2</sub> 材料多为 Ti/MnO<sub>2</sub> 和 Ti/PbO<sub>2</sub> 阳极. 该类电极产生活性氧, 扩散到基体表

面形成 TiO<sub>2</sub> 绝缘体降低电极导电能力. 其钛基体与表面活性层结合力差, 尤其当 TiO<sub>2</sub> 绝缘体生成后, 基体与活性层之间结合力减弱, 易使表面活性层脱落, 在强腐蚀性酸性溶液中尤为严重. 为克服上述缺点, 国内外大量研究者尝试加入氧化物形成氧化物中间过渡层, 以增强钛基体和活性层之间粘结力和导电性, 同时也可增加阳极机械强度和耐腐蚀性能. 此类新型中间层钛基氧化物电极结构如图 1 所示. 中间层钛基氧化物阳极已经取得不少成果<sup>[2-6, 9-14]</sup>. 如 RuO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub> 等氧化物作电极中间层, 可明显增加电极使用寿命、导电性和电催化性能<sup>[15-16]</sup>. 贵金属制作成本的增加使得非贵金属半导体氧化物中间过渡层更有实际应用价值. 而非贵金属半导体氧化物 PbO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 等有较好耐腐蚀性和较高电催化活性, 适宜作阳极材料活性层. 钛基非贵金属氧化物 (Ti/MO<sub>2</sub>) 已在电镀、阴极保护、环境污染物去除和电化学合成等工业生产中广泛应用, 此类电极研究已有较多报道<sup>[17-20]</sup>. 作者课题组<sup>[21-24]</sup>选择 SnO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub>+MnO<sub>x</sub>、RuO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO<sub>x</sub>、RuO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等中间层以及廉价的非贵金属氧化物 MnO<sub>x</sub>、PbO<sub>2</sub> 活性层开展研究. 该类电极中间层材料均为半导体, 晶格常数接近, 互为固溶体, 相互之间结合力较强, 加入后寿命明显提高, 开辟了阳极材料新渠道.

收稿日期: 2012-12-25, 修订日期: 2013-02-14 \* 通讯作者, Tel: (86-351)6018193, E-mail: liangzhenhai@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 20771080), 国家自然科学基金委员会与神华集团有限责任公司联合资助项目 (No. U1261103) 和中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室开放基金项目 (No. J12-13-913) 资助

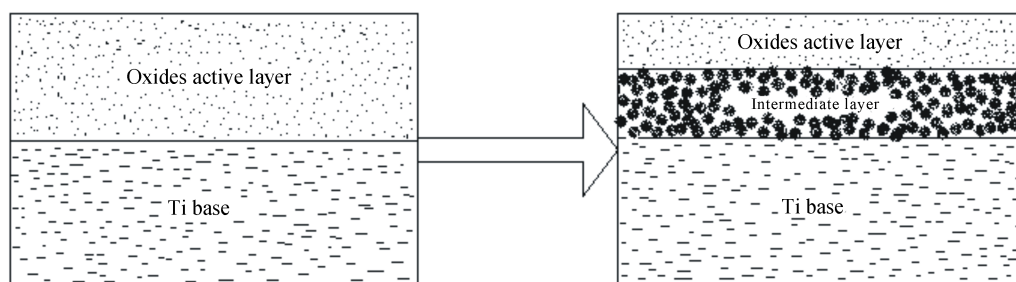


图 1 新型氧化物电极示意图

Fig. 1 Sketch of new oxide electrode

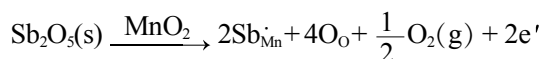
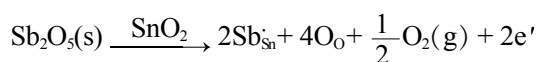
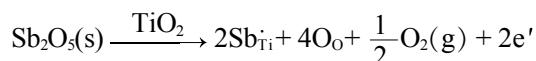
## 1 氧化物固溶体中间层的特性

含中间层 Ti/MO<sub>2</sub> 类型耐酸阳极的成败关键在于氧化物固溶体中间层的形成、氧化物固溶体的导电性和结合力,这些均是影响该类电极性能的主要因素.氧化物固溶体中间层的形成首先取决于基体材料的选择和处理;其次取决于中间层氧化物材料与基体、活性层之间固溶程度和过程.固溶体的形成往往会引起晶格的扭曲和变形<sup>[25]</sup>,晶格畸变示意图如图 2 所示.

图 2 的四种不同晶格畸变均与掺杂有关,这种掺杂缺陷导致的晶格畸变对半导体氧化物材料的性能有重要影响. Tena<sup>[26]</sup>研究表明掺杂 Ti/MO<sub>2</sub> 类电极氧化物固溶体中间层,其三价金属离子掺入二氧化钛并形成稳定的金红石结构固溶体.

掺杂 Ti/MO<sub>2</sub> 类氧化物电极形成固溶体主要形式:

1) 异价等数置换型变价形式固溶体



高价正离子 Sb<sup>5+</sup> 掺杂,导致阳离子过剩和阴离子不足,为满足位置和电中性关系,半导体氧化物中呈现阳离子空位.所形成的 Sb<sub>Ti</sub>(Sb<sub>Sn</sub>、Sb<sub>Mn</sub>)缺陷可由 Ti(Sn、Mn)的 d 电子构成导带得以补偿,这种掺杂的准自由电子属施主掺杂—n 型半导体.

2) 等价等数置换形式固溶体



由于 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub> 四种氧化物金属离子化合价相等,离子尺寸、化学亲和力和晶体结构都相近,故可形成连续固溶体.

3) 异价不等数置换型空位形式固溶体

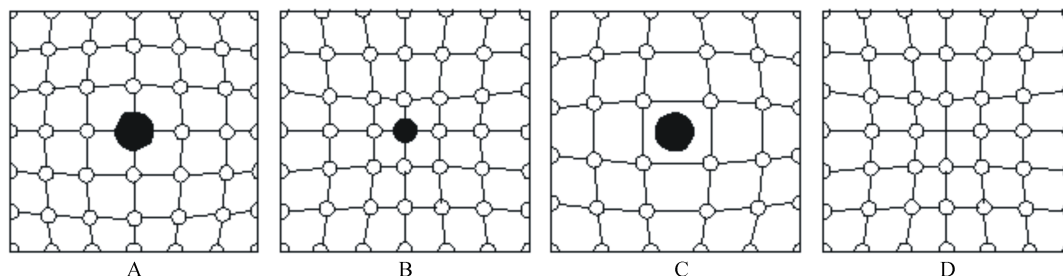
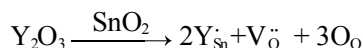
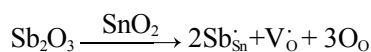


图 2 固溶体晶格畸变示意图

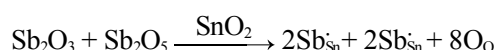
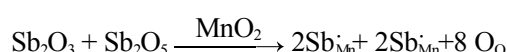
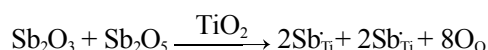
A. 置换型固溶体(离子较大); B. 置换型固溶体(离子较小); C. 填隙型固溶体; D. 缺位型固溶体

Fig. 2 Sketches of solid solution crystal lattice distortion

A. Substitutional solid solution (larger ions); B. Substitutional solid solution (smaller ions); C. Interstitial solid solution; D. Omission solid solution

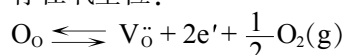
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{MnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  与上述形式类似. 当引入比主晶体低价的正离子, 占据了主晶体中高价离子的结点, 且带入的氧离子与主晶体中阳离子数之比低于原先主晶体的比值, 这就造成氧离子不足. 为满足位置和电中性关系, 产生氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ ), 随之必增加  $\text{SnO}_2$  中氧扩散, 从而增强  $\text{SnO}_2$  导电性.

#### 4) 异价等数置换形式固溶体



这种同时存在施主和受主掺杂形成的固溶体亦可称为异价等数双重置换形式固溶体.

实际上金红石型  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  和  $\text{MnO}_2$  通常是非化学计量化合物 ( $\text{MO}_{2-x}$ ), 由于氧离子不足, 在晶体中存在氧空位:



氧空位迁移形成准自由电子导电, 此即氧化物固溶体中间层导电机理.

## 2 氧化物固溶体中间层的类型

钛基阳极失效主要归因于电解过程中新生态氧原子扩散到基体表面形成二氧化钛绝缘层, 需要在钛基体与活性层之间加一中间层, 以减缓钛基体钝化. 中间层应具备的条件: 1) 与活性层和二氧化钛形成固溶体; 2) 耐强酸腐蚀性; 3) 良好的导电性; 4) 与钛基体紧密结合. 目前由  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$  和  $\text{PbO}_2$  等一种或多种氧化物构筑中间层置于钛基体和活性层之间可极大地改善电极性能.

氧化物中间层能使电极性能提高的一个重要原因是固溶体中间层与基体和活性层之间结合力增强. 根据氧化物固溶体形成的 15% 规则: 当两种氧化物原子半径比满足  $(R_1-R_2)/R_1 < 30\%$  时, 就能很好地共溶; 当  $(R_1-R_2)/R_1 < 15\%$  时, 易生成连续固溶体, 共溶性更好. 而  $\text{SnO}_2$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ ) 的  $(R_1-R_2)/R_1 < 30\%$  能很好地共溶;  $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  的  $(R_1-R_2)/R_1 < 15\%$ , 固溶性更好, 生成连续固溶体; 同时  $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$  的  $(R_1-R_2)/R_1$  在  $15\% \sim 30\%$  之间, 可生成有限固溶体. 所以  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ )、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  等之间都能很好地共溶, 形成稳定中间层<sup>[27]</sup>.

氧化物中间层提高电极性能的另一个重要原因是电极导电性增强: 1) 高价态氧化物掺杂到低价态氧化物中形成中间层固溶体导致准自由电子产生:  $\text{M}_2\text{O}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{NO}_2} 2\text{M}_\text{N} + 4\text{O}_\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}'$ ; 2) 低价态氧化物掺杂进入高价态氧化物中形成中间层固溶体有氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ ) 产生:  $\text{M}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{NO}_2} 2\text{M}_\text{N} + \text{V}_\text{O} + 3\text{O}_\text{O}$ ; 3) 实际上形成中间层的氧化物  $\text{MO}_2$  通常是非化学计量化合物 ( $\text{MO}_{2-x}$ ), 氧离子不足, 在晶体中存在氧空位:  $\text{O}_\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_\text{O} + 2\text{e}' + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ . 氧空位、准自由电子的产生使氧化物中间层电极导电性增强.

### 2.1 一元氧化物固溶体中间层

一元氧化物中间层操作简易, 所以人们最先研究钛基一元氧化物固溶体中间层阳极并得到应用.  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  等氧化物中间层加入钛电极基体和活性层之间能很大程度改善电极性能. Velichenko<sup>[28]</sup>研究了钴掺杂钛基二氧化铅阳极, 分析了电极物相和钴价态. Tahar<sup>[29]</sup>制备了铋掺杂二氧化铅电极, 并用于含酚废水电化学处理. 作者课题组<sup>[30]</sup>采用热分解法制备有金红石结构抗氧的非贵金属氧化物电极  $\text{Ti/SnO}_2(5\%\text{Sb})$ , 该电极在硫酸溶液中使用寿命较长, 用于处理含酚废水转化率可达 96.5%, 电流效率达 73.5%, 较  $\text{Ti/SnO}_2$  和  $\text{Ti/PbO}_2$  电极可分别节约电能 32.7% 和 62.7%, 是目前国内外理想深度处理含酚废水的良好阳极材料. 郭新艳等<sup>[31]</sup>用热分解法和电沉积法分别制备了  $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$  电极, 中间层对表面活性层结构形貌和催化活性都有很大影响, 电极析氧电位很高, 对 2-氯苯酚去除率可达 99.3%, 电极使用寿命较长、槽电压较低, 对 2-氯苯酚降解反应遵循 1 级反应动力学规律. 孙凤梅等<sup>[32]</sup>用烧结方法制备了氧化铌中间层, 然后电沉积  $\text{PbO}_2$  活性层, 该阳极电催化活性高, 使用寿命长.

总之, 国内外电化学工作者采用热分解和电沉积等方法成功制备了含有一元氧化物固溶体中间层钛基氧化物阳极, 该电极电催化活性高, 使用寿命长, 且耐腐蚀性强.

### 2.2 二元氧化物固溶体中间层

根据固溶体形成机理, 二元氧化物固溶体中间层对电极性能影响较一元固溶体中间层应更为显

著. 目前  $\text{SnO}_2+\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2+\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2+\text{MnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{IrO}_2+\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{PdO}_x$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{PdO}_x$  等二元氧化物固溶体中间层加于钛电极基体和活性层之间, 在很大程度上改善了电极电化学性能, 并广泛应用在电解、冶金、污水处理、有机电化学合成、阴极保护等方面. 1981 年, 赵淑珍等<sup>[33]</sup>制备掺杂  $\text{Sb}-\text{SnO}_2$  中间层的新型 Ti 基体  $\text{PbO}_2$  阳极, 该电极有很好性能. Liang 等<sup>[34]</sup>提出  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极从 2,2-二羟甲基丙醛电氧化合成 2,2-二羟甲基丙酸新方法, 该电极中间层材料均为半导体, 晶格常数接近, 互为固溶体, 相互之间结合力较强, 加入后寿命明显提高. 王雅琼等<sup>[35]</sup>用聚合前驱体法制备  $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  中间层, 探讨  $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  中间层焙烧温度和铟含量对钛基  $\text{PbO}_2$  阳极性能影响. Shi 等<sup>[36]</sup>采用热分解方法制备含  $\text{SbO}_x+\text{SnO}_2$  中间层的钛基二氧化锰电极, 测试相关性能. Liang 等<sup>[14]</sup>采用热分解方法制备以离子镀  $\text{TiN}_{0.26}$  基体、非贵金属  $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3$  中间层和  $\text{PbO}_2$  活性层的耐酸阳极, 该  $\text{TiN}_{0.26}/\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  电极表面层活性点较多, 析氧电催化性能、导电性均较好, 在强酸溶液中预期使用寿命可达 43 h, 属较理想耐酸阳极材料. 刘蕊等<sup>[37]</sup>采用热分解法在钛基体上制备了具有不同中间层 ( $\text{IrO}_2+\text{CoO}_x$ 、 $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ ) 及不同金属元素配比的  $\text{Ru}-\text{Ir}-\text{Sn}-\text{Ti}$  氧化物涂层阳极,  $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$  中间层的  $\text{Ru}-\text{Ir}-\text{Sn}-\text{Ti}$  (摩尔比为 16:16:4:64) 氧化物涂层阳极有较好电催化性能, 强化寿命达 432 h. 胡杰珍等<sup>[38]</sup>以纳米  $\text{TiN}$  粉体和氯铟酸混合液为涂液, 采用浸渍-热分解法制备了含  $\text{IrO}_x+\text{TiO}_2$  中间层的钛基氧化铟电极, 该钛基界面的劣化引起氧化铟电极失效. 樊彩梅等<sup>[39]</sup>设计了一种太阳能光电催化氧化水中有机物的装置, 该反应装置主要由装置壳体、太阳能光催化阳极、碳材料阴极、钛基掺铟二氧化锡阳极和折流挡板构成, 其结构简单, 直接利用了清洁可再生的太阳能以及清洁的电, 特别适合于水中反应速率控制即难氧化有机物处理, 氧化效率高.

经过研究者们 30 多年的潜心研制, 二元氧化物固溶体中间层加入钛基体和活性层之间的阳极取得很大成功, 其电极性能有很大提高, 已经在许多领域成功运用.

## 2.3 三元氧化物固溶体中间层

以  $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{MnO}_x$ 、 $\text{SnO}_2+\text{RuO}_2+\text{MnO}_x$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{RuO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Ce}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3+\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\text{SnO}_2+\text{MnO}_2+\alpha\text{-PbO}_2$  等三元氧化物固溶体作为钛基氧化物阳极中间层可改善电极电化学性能, 在电解海水等均可得到广泛应用. Liang 等<sup>[40]</sup>采用热分解法制备  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{RuO}_2+\text{MnO}_2$  电极, 该涂料层结构紧凑, Mn 氧化数为 +IV, 析氧反应活化能呈线性增加, 在平衡电位大约为  $8\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 阳极上苯酚降解效率可以达到 96.3%. 唐益等<sup>[41]</sup>采用溶胶-凝胶法制备以  $\text{Ir}+\text{Ta}+\text{Sn}$  三元氧化物为中间层的  $\text{Ti}/\text{IrTaSn}/\text{IrRuSn}$  氧化物复合电极, 该电极强化电解寿命和正反交替电解寿命均较好. 作者课题组<sup>[11]</sup>采用化学共沉淀法制备一系列配比的三元  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_{n-x}\text{Sb}_y\text{O}_2$  固溶体, 探讨  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_{n-x}\text{Sb}_y\text{O}_2$  固溶体形成机制, 分析  $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_{n-x}\text{Sb}_y\text{O}_2$  固溶体可作为良好导电性和耐腐蚀性阳极中间层材料的原因是形成了结晶完整、晶粒较大、排列更规则的晶体. 褚秋霞<sup>[42]</sup>采用热分解和电沉积方法制备稀土元素 Y 掺杂  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{MnO}_2/\text{PbO}_2$  耐酸阳极, 高电流密度下该电极预期使用寿命达到 70 h, 析氧电位高达 2.1 V, 主要是 Y 以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与  $\text{SnO}_2$  形成半导体固溶体, 电极表面呈蘑菇状, 所以电极稳定性和电催化性均较好. 作者课题组<sup>[43-44]</sup>选择钛基体锡、钨、锰氧化物中间层和二氧化锰表面层, 用热分解法研制电催化性能优良的  $\text{Ti}/\text{SnO}_2+\text{RuO}_2+\text{MnO}_x/\text{MnO}_x$  阳极. 用 BMP 图形文件计算电极的分形维数, 分析轨道理论讨论  $\text{MnO}_2$  的稳定性, 结合放氧反应机理和双位垒模型探讨电极组成对动力学参数的影响.

总之, 非贵金属氧化物的应用可在很大程度上降低电极制作成本.

## 2.4 多元氧化物固溶体中间层

四元甚至更多元数氧化物中间层研究和发展均最晚, 但是多元氧化物中间层加入钛电极基体和活性层之间使电极性能提高程度最大, 应用最广泛. 目前, 多元氧化物中间层主要有  $\text{RuO}_2+\text{SnO}_2+\text{MnO}_x+\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2+\text{SnO}_2+\text{Sb}_2\text{O}_3+\alpha\text{-PbO}_2$ . 谢发勤<sup>[45]</sup>采用热分解法制备结构为  $\text{Ti}/\text{中间层}/\text{RuSnCo}$  的三元阳极纳米涂层 (其中中间层分别为  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ ), 研究涂层的结构与物化性能, 探讨利用中间层提高二氧化锰阳极涂

层的耐蚀性、结合力、抗钝化能力、导电率和电催化性能的规律. 作者课题组<sup>[46]</sup>在钛基体和二氧化锰活性层之间添加匹配的四元半导体氧化物中间层  $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$ , 采用热分解法制备  $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_4 + \text{SnO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{MnO}_2/\text{MnO}_2$  阳极,  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\beta\text{-PbO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  有相同的金红石结构, 晶格常数相近, 可互成固溶体, 电极活性层和基体结合力增强, 界面电阻降低, 从而提高电极寿命和电化学性能. 不同复合氧化物中间层均匀、致密, 可阻止氧扩散, 防止二氧化钛绝缘体形成, 明显增加电极寿命, 具有四元中间层的  $\text{Ti/RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$  电极在高电流密度下 ( $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 寿命可达到 58 h; 在  $80^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中放氧特性  $a(0.333 \text{ V})$ 、 $b(0.199 \text{ V})$  的值比贵金属的小,  $i_0$  值 ( $2.12 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 较大, 过电位 ( $0.33 \text{ V}$ ) 小, 电极的析氧活化能  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 比  $\text{PtO}_2$  ( $60.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和  $\text{Pt/MnO}_2$  ( $18.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 电极均低. 目前, 该电极已成功运用于植物种子萌发处理, 种子细胞内部酶活性显著增强, 促进种子萌发, 种子发芽率提高了  $5\% \sim 30\%$ <sup>[47]</sup>.

### 3 其它类型中间层

#### 3.1 金属或金属合金中间层

1977 年, 人们<sup>[48]</sup>在钛基 Sn-Sb 氧化物电极上尝试电镀制造钯、金、铂、铈、铬和钯-镍合金等并通过测试表明, 含铂中间层  $\text{PbO}_2$  阳极加速寿命大约是含  $\alpha\text{-PbO}_2$  中间层  $\text{PbO}_2$  阳极的 3 倍. 潘建跃等<sup>[49]</sup>从延缓 Ti 基体钝化、提高铈钨氧化物涂层钛阳极寿命思路出发, 用激光合金化的方法研制含铂钛合金中间层铈钨氧化物涂层钛阳极. 研究表明, 铂钛合金中间层可以显著延长铈钨氧化物涂层钛阳极寿命. 曾华勇<sup>[50]</sup>将  $\text{V}_{246}\text{TiFe}_{0.54}$  合金颗粒与 Ni 粉混合制成电极,  $\text{V}_{246}\text{TiFe}_{0.54}$ -Ni 电极烧结后, Ni 粉较好地包覆在  $\text{V}_{246}\text{TiFe}_{0.54}$  合金颗粒表面, 两者之间发生了元素的相互扩散, 形成中间层, 该中间层厚度随烧结温度升高而增厚, 电极电化学反应阻抗逐渐减小, 交换电流密度增大, 最大放电容量先增后减. 经烧结抑制电极腐蚀, 改善循环寿命.

#### 3.2 其它成分中间层

作者课题组<sup>[51]</sup>制备了一种寿命长、催化活性高、有广阔应用前景的耐酸阳极. 该电极以钛基体,  $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{石墨纤维(GF)}$  中间过渡层,  $\text{PbO}_2$  或  $\text{MnO}_2$  活性层. 其关键技术是在中间层加入了导电

性好、耐酸性强的石墨纤维. 叶张军等<sup>[52]</sup>采用钛片在氮气中  $700^\circ\text{C}$  退火, 在钛片表面原位生成 TiN 薄膜, 并以此为基体采用热分解法制备  $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层钛阳极, TiN 中间层可以显著延长  $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  涂层钛阳极工作寿命. 魏俊俊<sup>[53]</sup>采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术在钛基片上沉积了掺硼金刚石薄膜, 中间层主要成分为 TiC 和  $\text{TiH}_2$ , 薄膜与基体附着力受中间过渡层成分和残余应力共同影响. 颜朝晖<sup>[54]</sup>将铝合金等离子体基离子注入氮又注入钛, 钛中间层使复合改性层厚度有效增加, 主要由  $\alpha\text{-Ti}$ 、TiN 和  $\text{TiO}_2$  组成, 且 TiN 和  $\text{TiO}_2$  弥散分布于  $\alpha\text{-Ti}$  基材中, 改善了表面形貌, 其表面硬度及耐磨性也明显提高. 范洪富等<sup>[55]</sup>以  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (或  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ) 为前驱体, 制备稀土 (La, Nd) 掺杂 Sn、Sb 溶胶, 在钛基体用溶胶-凝胶法制备稀土 (La, Nd) 掺杂  $\text{SnO}_2$  中间层; 电沉积制备  $\text{PbO}_2$  表面层, 得改性  $\text{PbO}_2$  阳极, 并优化了制备改性  $\text{PbO}_2$  电极的稀土掺杂量; 以含油污水为目标物, 借助于  $\text{COD}_\text{Cr}$  去除情况分析电极电催化氧化能力以及电极结构与电催化特性之间关系. 中间层掺杂 La 元素的电极, 掺杂比为  $\text{Sn:Sb:La}=100:6:1$  时电极性能最好; 而中间层掺杂 Nd 元素, 掺杂比为  $\text{Sn:Sb:Nd}=100:6:2$  时, 电极性能最好, 此电极对目标有机物  $\text{COD}_\text{Cr}$  去除率分别为 91.90% 和 90.93%.

### 4 钛基氧化物电极存在的问题

国内外研究者<sup>[56-59]</sup>一直致力于寻找和研究酸性介质中理想钛基氧化物电极, 并已经取得不同程度进展. 目前该类电极仍然存在一些主要问题: 1) 放氧过程将阳极基体材料钛氧化为半导体或绝缘体, 槽电压急剧上升, 电极失活; 2) 氧原子渗入使涂层与钛基体机械结合力降低, 甚至导致活性层脱落, 电极寿命缩短; 3) 现阶段使用的阳极材料大多数为贵金属氧化物, 成本太高; 4) 少数非金属材料阳极尚处于实验研究阶段, 并未实现工业化生产.

### 5 中间层氧化物电极的发展趋势

阳极电催化效率和使用寿命是电化学技术广泛应用的关键, 多组分中间过渡层电极应在原子分子层次上开展对电极性能的深入研究. 据分形理论和蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法研究反应界面, 设计新型电化学反应器. 以量子化学理论为基础, 估算各种中间层氧化物以及稀土掺杂物稳定性, 研究

最佳多元氧化物结构,筛选各种氧化物材料,应用组合技术制备高催化活性和长寿命氧化物电极材料;空间电荷层和双电层电势电流分布等规律采用 Monte Carlo 等方法模拟计算,以弥补实验手段的不足,寻找电极过程的电化学反应规律,为电极材料选择和制备提供理论依据;据电极表面态的研究应用分形理论,测定电极表面分形维数,并与电催化性能关联,为电极电催化反应机理提供新思路;设计新型三维多孔氧化物电极反应器,并将整个电极完全浸没于电解液中确保均匀电流和电位分布,要解决这个问题,必须进一步探讨固定床、流化床等氧化物电极过程的电化学反应规律,设计合理应用电化学反应器<sup>[60]</sup>。

### 参考文献(References):

- [1] Trasatti S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(11): 1503-1512.
- [2] Terezo A J, Pereira E C. Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(25/26): 4351-4358.
- [3] Park T J, Jeong D S, Hwang C S, et al. Fabrication of ultrathin IrO<sub>2</sub> top electrode for improving thermal stability of metal-insulator-metal field emission cathodes[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 471(1/2): 236-242.
- [4] da Silva L A, Alves V A, da Silva M A P, et al. Oxygen evolution in acid solution on IrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> ceramic films[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(2): 271-281.
- [5] Terezo A J, Pereira E C. Preparation and characterisation of Ti/RuO<sub>2</sub> anodes obtained by sol-gel and conventional routes[J]. *Materials Letters*, 2002, 53(4/5): 339-345.
- [6] Mahé E, Devilliers D. Surface modification of titanium substrates for the preparation of noble metal coated anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(5): 629-636.
- [7] Zhang Z X(张招贤). Titanium electrode technology science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社), 2003, 186-220.
- [8] Trasatti S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15/16): 2377-2385.
- [9] Cao D X, Bergens S H. Pt-Ru<sub>adatom</sub> nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(2): 170-180.
- [10] Kamachi M U, Raju V R, Dayal R K. Preparation and characterisation of platinum and platinum-iridium coated titanium electrodes[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 277(1): 49-56.
- [11] Liang Z H(梁镇海), Zhang W T(张文涛), Zhang Y(张业). Phase relation and formation mechanism of the ternary system Sn<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>O<sub>2</sub> solid solution[J]. *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*, 2011, 40(1): 181-186.
- [12] Liang Z H(梁镇海), Ding Y B(丁永波), Sun Y F(孙颜发), et al. Study on electrochemical properties of TiN<sub>0.26</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> electrode[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 2011, 39(S1): 56-59.
- [13] Liang Z H(梁镇海), Dong L J(董黎君), Chen X G(陈新国), et al. Fractal dimensions of Ti-supported oxide electrodes and their electrocatalytic properties[J]. *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2001, 22(2): 148-150.
- [14] Liang Z H, Ding Y B, Jia J Q, et al. First-principle study of electronic structure and stability of Sn<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Physica B*, 2011, 406(11): 2266-2269.
- [15] Chen X M, Chen G H. Stable Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for O<sub>2</sub> evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(20): 4155-4159.
- [16] Feng Y J(冯玉杰), Li X Y(李晓岩), You H(尤宏), et al. Application of electrochemical technology in environmental engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002, 63-74.
- [17] Casellato U, Cattarin S, Musiani M. Preparation of porous PbO<sub>2</sub> electrodes by electrochemical deposition of composites[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(27): 3991-3998.
- [18] Fernandez J L, Gennero D, Chialvo M R, et al. Preparation and electrochemical characterization of Ti/Ru<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*[J]. 2002, 32(5): 513-520.
- [19] Sun Y P(孙彦平), Liang Z H(梁镇海). Electrochemical synthesis technology of hydroboron: China, CN1396307[P]. 2003.
- [20] Fan C M(樊彩梅), Wang Y F(王韵芳), Liang Z H(梁镇海), et al. Degradation technology of refractory organics in water with photoelectrode: China, CN1760139[P]. 2006.
- [21] Liang Z H(梁镇海), Wang S(王森), Sun Y P(孙彦平), et al. Study on properties of Ti/RuO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO<sub>x</sub> anode[J]. *Engineering Chemistry & Metallurgy(化工冶金)*, 1995, 16(2): 139-142.
- [22] Liang Z H(梁镇海), Wang S(王森), Sun Y P(孙彦平), et al. Study on properties of Ti/RuO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO<sub>x</sub>/MnO<sub>x</sub> Anode[J]. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*, 1995, 24(4): 46-48.

- [23] Liang Z H(梁镇海), Sun H Y(孙红艳), Cui Y Q(崔玉清), et al. Electrochemical synthesis technology of 2,2-dimethylolpropionic acid: China, CN101240425[P]. 2008.
- [24] Liang Z H(梁镇海), Sun Y P(孙彦平), Cui Y(崔玉清). Electrochemical synthesis technology of adipic acid: China, CN101092705[P]. 2007.
- [25] Zeng R J(曾人杰). Inorganic materials chemistry[M]. Xi-amen: Xiamen University Press(厦门大学出版社), 2001, 194-257.
- [26] Tena M A, Llusar M, Badenes J A, et al. Structural and electrical conductivity studies on (M,V)-TiO<sub>2</sub> (M= Al, Cr, Fe) rutile solid solutions at high temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2004, 15 (4): 265-270.
- [27] Zeng R J(曾人杰). Inorganic materials chemistry[M]. Xi-amen: Xiamen University Press(厦门大学出版社), 2001, 187-213.
- [28] Velichenko A B, Amadelli R, Baranova E A. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 527(1/2): 56-64.
- [29] Tahar N B, Savall A. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: A comparison of the activities of various electrode formulations[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(3): 277-283.
- [30] Liang Z H(梁镇海), Zhang F Y(张福元), Fan C M(樊彩梅), et al. The Study on preparation and properties of Ti/SnO<sub>2</sub> electrode[J]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2007, 36(2): 278-281.
- [31] Guo X Y(郭新艳), Wei J(魏杰), Wang D T(王东田). Electro-catalytic oxidation of 2-chlorophenol on several lead dioxide electrodes in aqueous solution[J]. Technology of Water Treatment (水处理技术), 2001, 37(6): 41-44, 49.
- [32] Sun F M(孙凤梅). Lead dioxide anode with IrO<sub>2</sub> mesosphere[J]. Journal of Yunnan University (云南大学学报), 2005, 27(5A): 371-373.
- [33] Zhao S Z(赵淑珍), Lu Y D(卢元铎), Jin J R(靳金荣). A study on lead dioxide electrode-composite PbO<sub>2</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub>/Ti anode[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 1981, (2): 135-140.
- [34] Liang Z H, Sun H Y. Kinetics of the electrocatalytic oxidation of 2,2-dimethylolpropionaldehyde [J]. Journal of Solution Chemistry, 2009, 38(1): 47-56.
- [35] Wang Y Q(王雅琼), Tong H Y(童宏扬), Xu W L(许文林). Effect of SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intermediate layer on the performance of Ti/SnO<sub>2</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> anodes [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2004, 21 (5): 437-441.
- [36] Shi Y H, Meng H M, Sun D B, et al. Effect of SbO<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub> intermediate layer on the properties of Ti-based MnO<sub>2</sub> anode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2007, 23(10): 1553-1559.
- [37] Liu R(刘蕊), Chen B(陈斌), He F B(何方波). Research on the properties of Ru-Ir-Sn-Ti/Ti oxide coating anode [J]. Electroplating & Finishing(电镀与涂饰), 2008, 27 (6): 41-44.
- [38] Hu J Z(胡杰珍), Deng P C(邓培昌), Xu H B(徐海波), et al. Effect of iridium-titanium oxide interlayer on the microstructure and oxygen evolution behavior of Ti/IrO<sub>2</sub>-coated electrode[J]. Electroplating & Finishing(电镀与涂饰), 2010, 29(4): 66-69.
- [39] Fan C M(樊彩梅), Li S Z(李双志), Wang Y F(王韵芳), et al. Solar photocatalysis and electrocatalysis device for oxidation of organic compounds in water: China, CN101486499[P]. 2009.
- [40] Liang Z H, Sun Y F, Fan C M, et al. Kinetics for the oxygen evolution reaction and application of the Ti/SnO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub> electrode[J]. Journal of Solution Chemistry, 2009, 38(9): 1119-1127.
- [41] Tang Y(唐益), Xu L K(徐立坤), Xin Y L(辛永磊), et al. Electrode of metallic oxides coated Titanium with interlayer[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15 (2): 146-150.
- [42] Chu Q X(褚秋霞), Liang Z H(梁镇海), Sun Y F(孙颜发), et al. Study of electrochemical properties of Ti/SnO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> electrode doped with rare earth Y[J]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2009, 38(5): 821-825.
- [43] Liang Z H(梁镇海), Wang S(王森), Sun Y P(孙彦平), et al. Electrocatalytic properties of Ti/SnO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> anode[J]. Speciality Chemicals(精细石油化工), 1996, 13(2): 33-34.



- [44] Liang Z H(梁镇海), Sun Y P(孙彦平). Preparation and electrochemical properties of Ti-supported manganese dioxide electrode catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2001, 29(S): 218-220.
- [45] Xie F Q(谢发勤), Niu X M(牛晓明). The effects of interlayer on physico-chemical properties of Ti-based RuSnCo nanostructural coating[J]. China Surface Engineering(中国表面工程), 2009, 22(1): 37-41.
- [46] Song X L(宋秀丽), Liang Z H(梁镇海). Lifetime and electrochemical properties of Ti/MnO<sub>2</sub> electrodes with multivariant intermediate layers[J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2012, 43(9): 1143-1146.
- [47] Liang Z H(梁镇海), Zhao Y J(赵艳军), Qin H F(秦海峰), et al. Processing method of seeds in germination process: China, CN102144443A[P]. 2011.
- [48] Sun F M(孙凤梅), Pan J Y(潘建跃), Luo Q F(罗启富). General situation study on lead dioxide anodes[J]. Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程), 2004, 27(1): 68-72.
- [49] Pan J Y(潘建跃), Tao Z C(陶自春), Luo Q F(罗启富), et al. Study on titanium anode with coating of Ir-Ta and intermediate layer of Pt-Ti alloy[J]. Materials Protection(材料保护), 2003, 36(11): 46-48.
- [50] Zeng H Y(曾华勇), Chen Y G(陈云贵), Tao M D(陶明大), et al. Electrochemical properties of sintered V<sub>2.46</sub>TiFe<sub>0.54</sub>-Ni electrodes [J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2009, 38(6): 1100-1103.
- [51] Liang Z H(梁镇海), Sun Y P(孙彦平), Xue C X(薛彩霞). Acid-resistant anode and preparation method: China, CN101092706[P]. 2007.
- [52] Ye Z J(叶张军), Gan Y P(甘永平), Zhang W K(张文魁), et al. Electrocatalytic properties of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti coating anodes with TiN interlayer[J]. The Chinese Journal Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 2009, 19(8): 1473-1479.
- [53] Wei J J(魏俊俊), He Q(贺琦), Gao X H(高旭辉), et al. Effect of doped boron on the adhesion of diamond film on titanium substrate [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报), 2009, 30(6): 140-143.
- [54] Yan Z H(颜朝辉), Liao J X(廖家轩), Xia L F(夏立芳). Effects of titanium layer on structure and properties of modified layer produced by plasma based ion implantation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2002, 12(4): 648-652.
- [55] Fan H F(范洪富), Wang L(王磊), Guan J(关杰), et al. Preparation of PbO<sub>2</sub> electrodes bearing rare earth metals and its catalytic property[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2007, 25(3): 299-304.
- [56] Das K, Mondal A. Discharge behaviour of electro-deposited lead and lead dioxide electrodes on carbon in aqueous sulfuric acid[J]. Journal of Power Sources, 1995, 55(2): 251-254.
- [57] Czerwinski A, Zelazowska M, Grden M, et al. Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85(1): 49-55.
- [58] Nijjer S, Thonstad J, Haarberg G M. Oxidation of manganese (II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46(2/3): 395-399.
- [59] Liang Z H, Fan C M, Sun Y F. Electrocatalysis of oxygen evolution reaction on Ti/SnO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub>+MnO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> electrode in sulfuric acid solution[J]. Chemical Research Chinese Universities, 2001, 17(3): 287-292.
- [60] Feng Y J(冯玉杰), Cui Y H(崔玉虹), Sun L X(孙丽欣), et al. Development of electro-chemical technology and high efficiency catalytic electrode for wastewater treatment[J]. Journal of Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学学报), 2004, 36(4): 450-455.



## Research Progress of Intermediate Layers in Ti-based Oxide Anodes

SONG Xiu-li<sup>1,2</sup>, YANG Hui-min<sup>1</sup>, LIANG Zhen-hai<sup>1\*</sup>

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

2. *Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China*)

**Abstract:** Titanium (Ti)-based oxide anodes are excellent anode materials which have been applied widely in electrochemical fields all over the world. Adding intermediate layers in Ti-based oxide anodes can improve the conductivity, lengthen the lifetime and strengthen the stability between Ti base and metal oxides active layers of electrodes. This article reviews the research progress of intermediate layers in Ti-based oxide anodes. At the same time, current problems existed in the field of Ti-based oxide anodes are pointed out and future development trend in oxide electrode with intermediate layers is prospected.

**Key words:** Ti-based oxide anodes; intermediate layer; stability; conductivity; acid-proof