

添加纳米 IrO_2 的新型涂层 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的制备及性能

白少金, 魏宗平, 王 欣, 邵艳群, 唐 电

(福州大学 材料研究所, 福州 350108)

摘 要: 以纳米 IrO_2 晶粒部分取代 H_2IrCl_6 分散于前躯体溶液中, 以此改进工艺制备一种 Ir 和 Ta 的摩尔比为 7:3 的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛阳极, 通过 XRD 和 SEM 分析所制备钛阳极表面涂层的物相组成和形貌特征, 采用析 O_2 极化曲线、循环伏安和强化寿命测试方法分别研究电极的电催化性能与稳定性。结果表明: 在纳米种子嵌入电极涂层中存在的物相分别为 IrO_2 固溶体 $(\text{Ir, Ta})\text{O}_2$ 和 IrO_2 ; 与采用传统方法制备的电极相比, 含纳米种子嵌入结构涂层的钛阳极具有更优越的电催化活性和耐蚀性。

关键词: IrO_2 ; Ta_2O_5 ; 钛阳极; 纳米种子; 电催化性能

中图分类号: TG 174; TQ 153

文献标志码: A

Preparation and performance of novel $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium anode with embedded nanoscale IrO_2

BAI Shao-jin, WEI Zong-ping, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian

(Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: An $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anode coating with molar ratio of Ir to Ta of 7:3 on titanium was prepared by a modified technology, in which a portion of nano-crystalline of IrO_2 was introduced to replace some amount of H_2IrCl_6 in the precursor solution. The phase structure and morphology of the coating were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM), respectively. The electro-catalytic properties and electrochemical stability of the coating were also characterized by using O_2 evolution polarization, cyclic voltammetry (CV) test and accelerating-life test, respectively. The results show that the crystallite phases of the nano-seeds embedded electrode coating are IrO_2 -based solid solution $(\text{Ir, Ta})\text{O}_2$ and IrO_2 phase. In addition, the anodes with the nano-seeds embedded coatings exhibit better electro-catalytic activity and corrosion resistance compared with the $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ anodes prepared by the traditional method.

Key words: IrO_2 ; Ta_2O_5 ; titanium anode; nano-seeds; electro-catalytic properties

钛阳极又称为尺寸稳定性阳极(DSA), 是由金属基体和附着在其表面的氧化物涂层组成。基体普遍采用金属钛材, 氧化物涂层一般由活性组元和起稳定作用的惰性组元组成。氧化物涂层的组织结构是决定阳极性能的关键因素, 其中包括电化学活性和耐蚀性能, 它们均与材料的成分与组织结构密切相关^[1]。 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层电极被认为是很有前途的析氧用钛阳极^[2], 其基材为纯钛材, 表层由活性组元 IrO_2 和起

稳定作用的惰性组元 Ta_2O_5 组成。这一阳极可取代铅阳极, 在工业电镀、金属冶炼、环境保护和电解海水等领域, 具有广阔的应用前景^[3]。由于其主要用于高腐蚀性酸性溶液中的电解工艺, 所以, 要求具有极强的稳定性和良好电化学催化活性。在这一钛阳极的开发至今的 10 多年内, 虽然国内外学者对此进行了大量的研究, 例如涂层的多组元化、溶胶-凝胶技术、中间层的引入和对基体的不同处理等^[4-7], 但其稳定性问

题仍然未得到圆满解决。鉴于电极性能与组织结构密切相关,通过对新型涂层的设计和组织的控制,可以达到改善电极性能的目的。

常规的 Ti/IrO_2 (70%, 质量分数)- Ta_2O_5 (30%, 质量分数) 涂层电极的制备主要采用热分解法,即将氯铱酸 H_2IrCl_6 和 TaCl_5 溶解在特定的溶剂中,然后涂覆在钛板上,经固化和热氧化制成。由于在该制备方法中,涂层组织的固化和晶化过程不容易控制,所以, IrO_2 - Ta_2O_5 电极的性能和质量难以控制。为了实现涂层组织的控制,本文作者采用通过在铱钽涂液中导入部分纳米 IrO_2 粉末的方法,制备出具有新型组织结构的铱钽涂层钛阳极;并将这一新型的 IrO_2 - Ta_2O_5 钛阳极与传统的钛阳极进行全面对比。

1 实验

1.1 阳极样品的制备

阳极基体选用 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 的 TA2 喷砂钛板。经碱洗除油、在 10% (质量分数) 的草酸溶液中煮沸刻蚀 2 h 后,用蒸馏水冲洗并用电吹风烘干。

以市售的氯铱酸(含 Ir 为 34.9%, 质量分数)、纳米 IrO_2 粉末和 TaCl_5 正丁醇溶液(200 g/L)为源物质、无水乙醇为溶剂(纳米 IrO_2 粉末也是以氯铱酸为源物质、无水乙醇为溶剂,于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中烧结 2 h 而成),按摩尔比 $n(\text{H}_2\text{IrCl}_6):n(\text{IrO}_2):n(\text{TaCl}_5)=50:20:30$ 称取源物质,分别溶于乙醇,配制好涂液后,放入超声波下震荡 4 h。每次移取适量的涂液均匀涂覆在钛板上,在红外灯下干燥,移入 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中热氧化 10 min,出炉空冷至室温。反复操作,直到所有涂液涂覆完毕,最后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h,制得添加 20% IrO_2 粉末的 IrO_2 - Ta_2O_5 钛阳极样品 A。为了便于比较,同时制备未添加 IrO_2 粉末且摩尔比 $n(\text{H}_2\text{IrCl}_6):n(\text{TaCl}_5)=70:30$ 的相应样品 B。两种样品中 Ir 的涂覆量均为 12 g/m^2 。

1.2 检测方法

阳极的 X 射线衍射测试(XRD)采用日本岛津 XD-5A 型 X 射线衍射仪。实验条件为: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射、Ni 滤波、加速电压 40 kV、管电流 15 mA、扫描速率为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$ 。电极涂层的表面形貌分析采用 XL30ESEM 型 Philips-FEI 仪进行观察,加速电压为 10 kV。

电化学测试在荷兰 Met Rohm 公司生产的 AUTOLAB-PJST302 电化学工作站上进行。采用三电极体系测试。参比电极为 232 型饱和 KCl 甘汞电极,

辅助电极为钛板,研究电极工作面积为 $7\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 。极化曲线测量在电位为 0.7~1.8 V 的范围内以 20 mV/s 的扫描速度扫描 3 次,取最后一次的极化曲线进行对比。循环伏安曲线测量以 20 mV/s 的扫描速度在电位为 0.16~1.16 V(vs SCE)的范围内循环扫描 6 次,取最后一次的伏安曲线计算伏安电荷,电解液为 0.5 mol/L 的硫酸溶液,测试过程保持各电解液温度为 $(25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。电极寿命采用加速实验测试,电流密度为 10 A/cm^2 ,槽电压升高到 17 V 时的电解时间为强化电极寿命,电解液为 2 mol/L 的硫酸溶液。

2 结果与讨论

2.1 电极涂层的物相分析

图 1(a)中曲线 I 为添加 20% IrO_2 粉末的 IrO_2 - Ta_2O_5 钛阳极 A 样品的 XRD 谱;图 1(a)中曲线 II 为未添加 IrO_2 粉末相应样品 B 的 XRD 谱。为了便于分析,在图 1(a)中还附上了所预制的纳米 IrO_2 粉末的 XRD 谱线(见图 1(a)中曲线 III)。由图 1(a)可见,它属于典型的 IrO_2 粉末的谱线,说明所制备的是常见的 IrO_2 晶态粉末,具有金红石结构,不同的是粉末具有纳米尺度,其平均尺度为 10.9 nm 。

图 1(a)表明,添加 20% IrO_2 粉末的电极 A 和传统 IrO_2 - Ta_2O_5 钛电极 B 的物相比较类似,即涂层的主要物相为铱基氧化物。钛衍射峰由钛基体产生,主要是因为 X 射线穿透涂层而造成的^[8]。对比标准 PDF 卡片(PDF#43-1019)可知, $2\theta=28.027^\circ$ 、 34.7° 和 54.02° 处为 IrO_2 的 3 个强衍射峰。可见,所制备样品铱基氧化物的衍射峰与标准卡片值偏离,说明涂层中铱基氧化物不是简单 IrO_2 的单元氧化物,而是铱基氧化物固溶体。由于铱基氧化物和纳米 IrO_2 的结构一样,只是晶格常数略为不同,即使对比图 1(a)中的 IrO_2 粉末的 XRD 谱,仍然很难在图 1(a)中区别有无添加 20% IrO_2 粉末的两种钛阳极样品组织结构的不同。另外,根据标准 PDF 卡片(PDF#18-1304) Ta_2O_5 的 3 个强衍射峰的数值,它们应处于 $2\theta=22.962^\circ$ 、 28.493° 和 36.867° ,然而,在两阳极样品的谱线中未出现 Ta_2O_5 的衍射峰,这可能有两方面的原因:一方面可能是钽离子溶解进入 IrO_2 晶格;另一方面 Ta_2O_5 以非晶的形式存在于涂层中。GORODETSKII 等^[9]的研究表明,经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, Ta_2O_5 以非晶的形式存在于涂层中。

为了详细地分析新型 IrO_2 - Ta_2O_5 涂层钛阳极中涂层组织结构与传统铱钽钛阳极涂层组织结构的区别,对涂层在 $2\theta=34.7^\circ$ 的特征衍射峰进行慢扫描,并采用

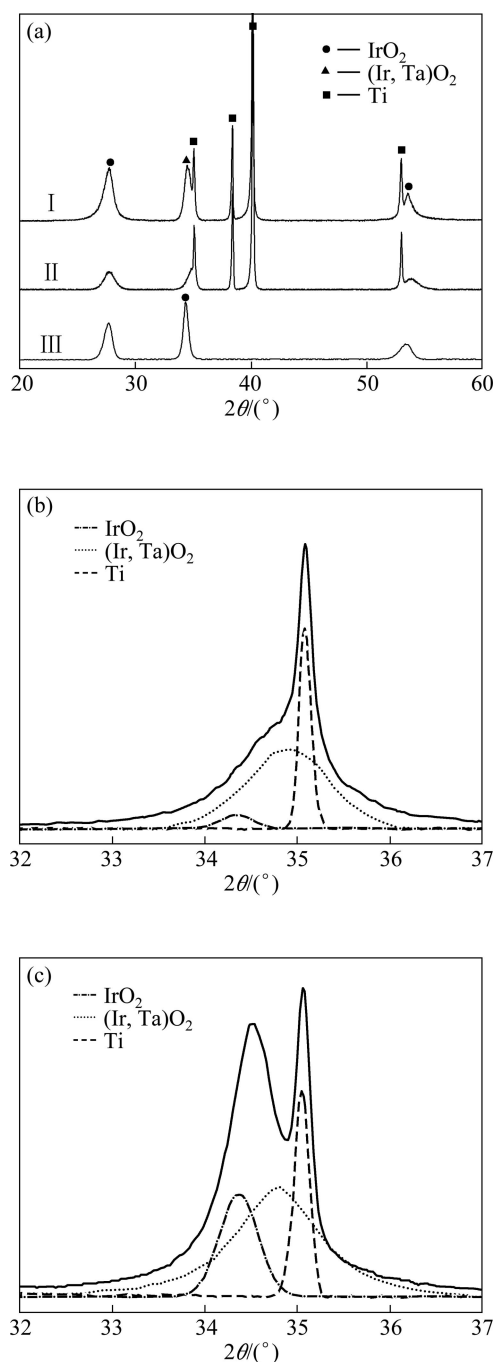


图 1 两种方法制备的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛电极涂层和 IrO_2 粉末的 XRD 谱及电极 A 和 B 在 $2\theta=34.7^\circ$ 的分峰情况

Fig.1 XRD patterns of nano-seeds embedded electrode A (I), traditional electrode B (II) and IrO_2 powder before added(III) (a); peaks separation of traditional electrode B (b) and nano-seeds embedded electrode A (c) at $2\theta=34.7^\circ$

计算机软件进行分峰处理, 得到图 1(b)和(c)所示的 XRD 谱。由于存在钛基材的衍射, 可以利用内存的 Ti 峰为内标, 使结构分析更加可靠。采用常规方法制备的钛阳极涂层的主要物相为铱基氧化物, 其峰位与

纯 IrO_2 的峰位有 0.3° 左右的偏离, 这是因为少量的 Ta 原子固溶到 IrO_2 中, 影响 IrO_2 的晶格尺寸, 导致 IrO_2 峰位向低角度方向偏移^[8], 所以, 其主要组分应为 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体。在涂层中还出现从固溶体析出的 IrO_2 物相, 与文献[5-10]的结果一致。对添加 20% IrO_2 粉末的新型 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极涂层的分析表明, 在涂层中也出现两个物相: 一是铱基氧化物相, 它的峰位与纯 IrO_2 的峰位也有同样的偏离, 所以, 也是 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体; 二是 IrO_2 相。 IrO_2 相应应该有两个不同的来源: 其一是析出的 IrO_2 相, 其二是添加到涂层的纳米种子。经初步计算, 涂层中 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 固溶体、添加的 IrO_2 粉末和析出 IrO_2 相含量分别为 72%、20%和 8%。可见, 新型涂层是由涂液中析出的 IrO_2 相、分散于涂层中的 IrO_2 粉末和包围它的 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体构成。与常规涂层比较, 不同之处体现在: 1) 具有 IrO_2 粉末和 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体的包覆结构; 2) 表面的 IrO_2 由涂液中析出的量明显减少, 表明采用添加 IrO_2 粉末的制备方法, 使涂层中 IrO_2 相含量降低, 这有利于稳定涂层组织。

2.2 涂层表面的形貌分析

图 2 所示为两电极涂层的 SEM 像。由图 2 可看出, 两电极表面涂层均由带有裂纹的低洼处和高隆处组成。所制备的常规 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极 B 为具有典型的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极特征的表面。涂层表面低洼处呈干泥状特征, 干泥状裂纹在低洼处向四周发散, 其位置对应钛基体预处理形成的蚀坑, 涂刷时, 该处容易积存涂液, 导致此处的积存涂液较厚, 干燥后易使涂层产生干泥状裂纹。周围突起的山脊和较平坦的区域有细小的白色不规则球形颗粒析出, 白色颗粒主要集中在突起的山脊位置析出, 可能是由于该处位于钛基材的突起位置, 在热分解过程中具有优先析出的热力学优势。相对而言, 电极 A 表面的析出物不很明显, 在高倍显微镜下观察仍可见不均匀分布的析出物, 由此可推断表面析出物是从涂层中生长出来的。但与电极 B 相比, 电极 A 表面的析出物未出现明显堆积和集聚现象。由于未见表面散落的 IrO_2 粉末颗粒, 可以认为, 所添加的 IrO_2 粉末大多已分散于涂层中。

从高倍 SEM 像发现, 电极 A 的表面析出物与传统电极 B 的表面析出物不同。常规电极 B 的表面析出物数量多且颗粒较大, 而添加 IrO_2 粉末后的电极 A 表面的析出物数量变少且颗粒变小, 白色颗粒的形状发生明显变化, 其形状由原来的不规则团球针状变为散射针状。通常认为^[6-8], 表面 IrO_2 析出物对性能并无益处, 不均匀析出的析出物甚至有害, 一方面造成活

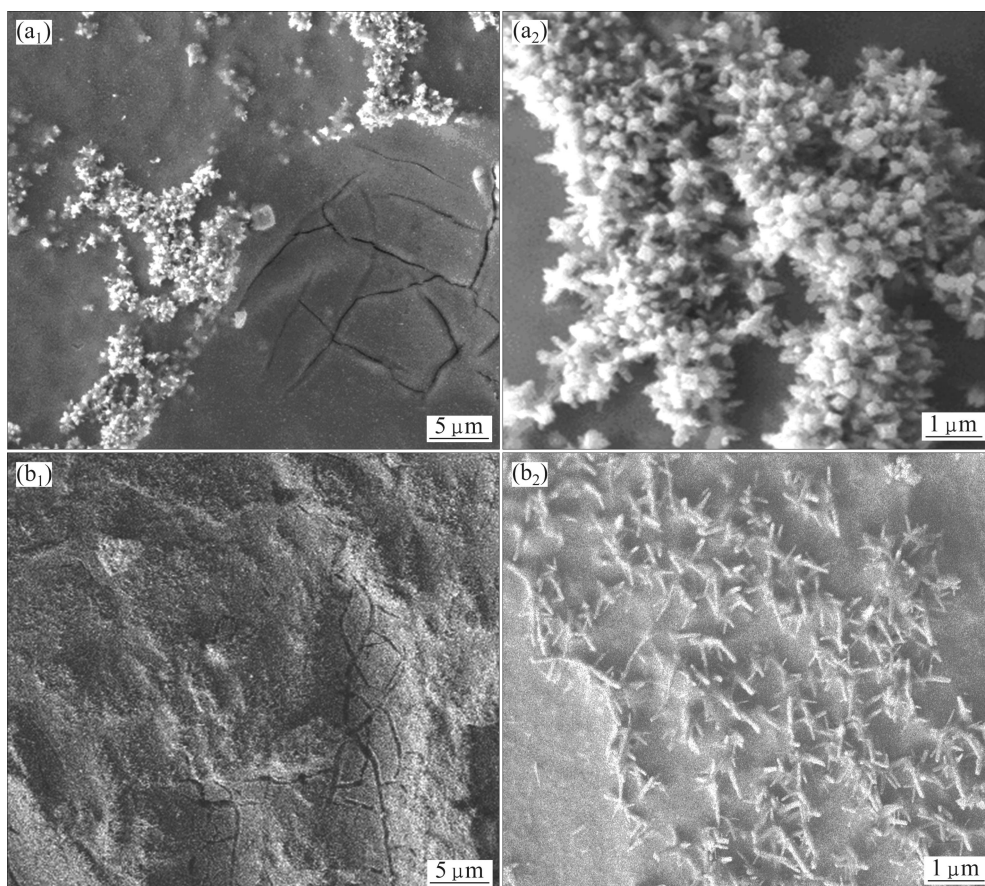


图 2 两种方法制备的 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 阳极涂层的 SEM 像

Fig.2 SEM images of two $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes: (a₁) Lower magnification of traditional electrode B; (a₂) Higher magnification of traditional electrode B; (b₁) Lower magnification of nano-seeds embedded electrode A; (b₂) Higher magnification of nano-seeds embedded electrode A

性点的消耗, 另一方面容易在电解过程中脱落。

结合 XRD 谱分析, 析出的白色不规则物质应该是 IrO_2 。当添加 20% 的纳米 IrO_2 粉末后, 白色析出物由原来的不规则团球针状变为散射针状, 表面析出物减少且相对均匀。说明添加的纳米晶种不利于 IrO_2 表面生长, 而有利于形成涂层。可以认为, 晶种分散在整个涂液中, 使晶体与基体之间具有最大限度的表面接触, 降低初生核的界面自由能, 提高成核密度, 起一定的诱导结晶作用^[11]; 固溶相晶化程度提高, 对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 的产生起促进作用, 最终使得少量的 IrO_2 从表面析出。

2.3 电极的电化学分析

图 3(a)所示为两电极在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的极化曲线。从图 3(a)可以看出, 两电极的极化曲线都符合常规电极的特征。当电压低于 1.3 V 时, 电位变化不大; 当电位高于 1.3V 时, 电位稍微升高, 两电

极的电流密度变化较为明显。电极的优劣可以直接从其相对位置看出。新型 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 电极 A 的析氧电位曲线位于传统电极 B 的上方, 因此, 添加了 IrO_2 粉末的新型 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极的析氧性能比传统铱钽钛阳极的好。在电极过程动力学中, 衡量电极电催化活性最重要的参数是交换电流密度, 交换电流密度越大, 则所需的过电位越小, 反应速率越快, 说明电极的电催化活性越高^[12-13]。因此, 纳米晶种 IrO_2 的加入能够降低过电位, 提高电极析氧的电催化活性。

采用循环伏安法可以深入探讨电极电催化活性的来源。图 3(b)所示为两电极在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。通过积分, 可获得各电极的伏安电荷 Q^* 。由于伏安电荷 Q^* 正比于电极活性面积, 因此, 常采用一定电位范围内测得的循环伏安曲线上的积分电荷量 Q^* 来描述涂层阳极的活性表面积^[6,10,14]。从图 3(b)可以看出, 纳米 IrO_2 嵌入式电极 A 的伏安面积要比传统电极 B 的面积大。通过对伏安曲线的积分计算

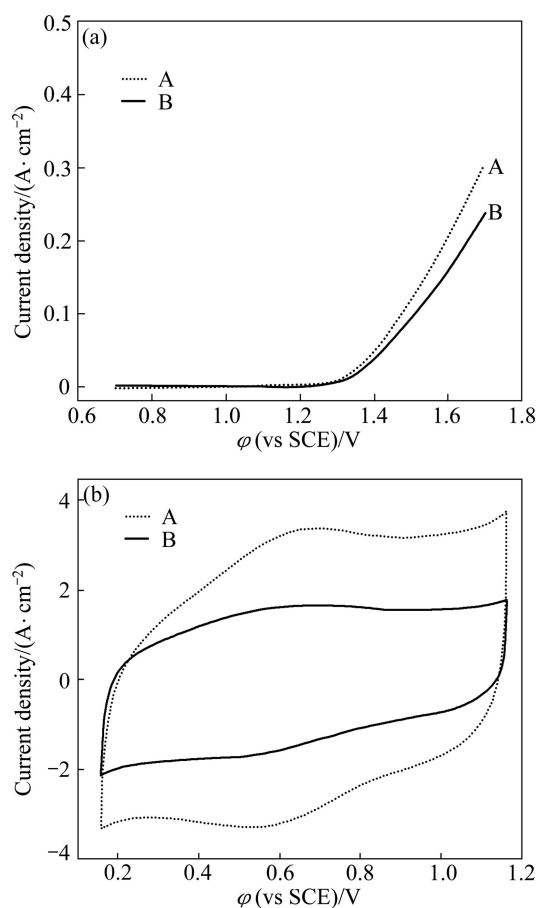


图3 25 °C及扫描速率为20 mV/s时两电极在0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线和循环伏安曲线

Fig.3 Polarization curves (a) and cyclic voltammograms (b) of two electrodes in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution at 25 °C and scan rate of 20 mV/s

得到,传统电极B的伏安电量为 133.8 mC/cm^2 ,电极A的为 259.4 mC/cm^2 ,大约是电极B的1.94倍。

电极的电催化活性取决于电极涂层的外表形貌和内部结构。从外表形貌分析,电极涂层的表面形貌发生很大的改变,表面析出物明显减少且相对均匀,对提高电催化活性非常有益。从涂层内部分析, IrO_2 粉末的嵌入,一方面使固溶体晶化程度及涂层的内在活性提高;另一方面增加了涂层内部活性中心的分散程度,使有效活性点增加。因此,可以认为,这种包含 IrO_2 粉末和 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体的包覆结构具有较高的电催化活性。当然,由于这种结构在文献中尚未见报道,它能提高电催化活性的原因还有待进一步分析。

2.4 电极的强化寿命分析

图4所示为两电极的槽电压随电解时间的变化曲线。从图4可以看出,添加纳米 IrO_2 粉末后电极A的

强化寿命为38.7 h,比采用传统技术制备的电极B的强化寿命(28.3 h)增加了36.8%。新型钛阳极在强化寿命和电位的稳定性方面都有明显改善。影响涂层稳定性的因素较多,其影响较大的因素主要是涂层的表面形貌和涂层的组织结构。从本实验结果可知,添加适量纳米 IrO_2 粉末能使涂层电极的稳定性得到显著提高,这与涂层组织结构的变化密切相关。首先,涂层是一种纳米颗粒嵌入式结构,分散于涂层中的 IrO_2 粉末和包围它的 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 固溶体的混合结构是一种全新的涂层,这一涂层结构具有较好的结合状态和组织稳定性,使电极的稳定性得到显著提高。另外,由电极表面形貌分析结果可知,传统电极B表面分散的大量 IrO_2 析出物对涂层的稳定性能具有较大影响,主要是其结合力不强,容易在电解过程中脱落和发生电化学溶解,造成活性点的消耗并导致涂层中活性组分达到临界含量,无法对基体进行保护。新型电极A表面的析出物少且与涂层具有较强的结合力,避免了电解过程中活性点的脱落,对提高电极的稳定性起到了良好的作用。

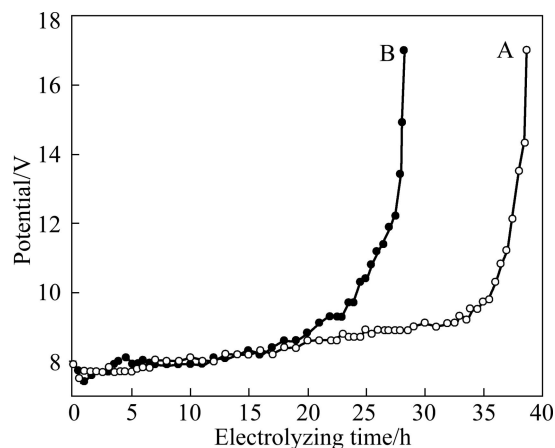


图4 电极A和B的槽电压随电解时间的变化

Fig.4 Variation of cell potential of electrodes A and B with electrolyzing time in 2 mol/L H_2SO_4 solution at $I=10 \text{ A/cm}^2$ and 25 °C

3 结论

1) 采用添加20% IrO_2 粉末热分解法制备新型 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 钛阳极。涂层由析出相 IrO_2 、分散于涂层中的 IrO_2 粉末和包围它的 $(\text{Ir}, \text{Ta})\text{O}_2$ 的固溶体构成,且涂层中析出的 IrO_2 颗粒量较少。

2) 两电极的涂层表面均由裂纹低洼处和包含不规则析出物的高隆处组成。添加的纳米晶种 IrO_2 在涂

液中,析出物的形状由团球针状变为散射针状,且析出物的颗粒尺寸变小、分布相对均匀。

3) 20%IrO₂ 粉末使电极的析氧性能得到明显改善,这是由于新型电极的电催化活性得到改善,其表面活性面积为传统电极的1.94倍。这说明晶种的引入对提高电极的电催化活性具有显著效果。

4) 添加纳米 IrO₂ 粉末后电极 A 的强化寿命为38.7 h,比采用传统技术制备的电极 B 的强化寿命增加36.8%,涂层的耐蚀性得到增强。

REFERENCES

- [1] TRASATTI S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2377–2385.
- [2] OTOGAWA R, MORIMITSU M, MATSUNAGA M. Effects of microstructure of IrO₂-based anodes on electrocatalytic properties[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 1509–1513.
- [3] 姚书典, 沈嘉年, 刘冬, 吴志良, 孙娟. 涂层 IrO₂+Ta₂O₅ 钛阳极在析氧过程中的形貌和成分变化[J]. *贵金属*, 2006, 27(4): 12–17.
- YAO Shu-dian, SHEN Jia-nian, LIU Dong, WU Zhi-liang, SUN Juan. Variation of morphology and composition of IrO₂+Ta₂O₅ coated titanium anode in OER[J]. *Precious Metals*, 2006, 27(4): 12–17.
- [4] 江嘉露, 唐电. 钛基铱系氧化物涂层的研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(S): 257–261.
- JIANG Jia-lu, TANG Dian. Study on iridium-based oxide coating on titanium. metal heat treatment[J]. 2005, 30(S): 257–261.
- [5] 柯学标, 唐电. 钛基铱系氧化物涂层的结构与电化学性能特征[J]. *金属热处理*, 2008, 33(2): 16–18.
- KE Xue-biao, TANG Dian. Structural and electrochemical features of iridium-based oxide coating on titanium[J]. *Metal Heat Treatment*, 2008, 33(2): 16–18.
- [6] XU Li-kun, XIN Yong-lei, WANG Jun-tao. A comparative study on IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 1820–1825.
- [7] 江嘉露, 唐电. 铱钽涂层钛阳极的工艺研究[J]. *国外金属热处理*, 2005, 26(4): 29–32.
- JIANG Jia-lu, TANG Dian. Study on the technology of IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode[J]. *Heat Treatment of Metals Abroad*, 2005, 26(4): 29–32.
- [8] LI Bao-song, LIN An, GAN Fu-xing. Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(6): 1193–1199.
- [9] GORODETSKII V V, NEBURCHLOV V A. Titanium anodes with active coatings based on iridium oxides: A sublayer between the active coating and titanium[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, 39(10): 1111–1115.
- [10] XU L K, SCANTLEBURY J D. A study on the deactivation of an IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 2729–2740.
- [11] SHARMA P K, JILAVI M H, BURGARD D. Hydrothermal synthesis of nanosize α -Al₂O₃ from seeded aluminium hydroxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(10): 2732–2734.
- [12] de OLIVEIRA-SOUSA A, da SILVA M A S, MACHADO S A S. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 4467–4473.
- [13] CHENG H, SCOTT K, RAMSHAW C. Chlorine evolution in a centrifugal field[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32: 833–836.
- [14] NANNI L, POLIZZI S, BENEDETTI A, de BATTISTI A. Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(1): 220–225.

(编辑 陈卫萍)