

## 高铁酸钾电化学合成及其机理研究

尚宏利<sup>1</sup>, 田志锋<sup>2</sup>

(1. 重庆工学院生物与工程学院, 重庆 400050; 2. 重庆军代局, 重庆 400060)

**[摘要]** 采用一种新的铁电极材料制备高铁酸钾, 探讨了电解材料、电流密度、电解时间对电流效率的影响, 最佳工艺条件为: 16 mol/L NaOH,  $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ , 温度 35℃, 电解时间 2.5 h, 高铁酸根物质的量浓度可达 0.2869 mol/L。初步研究了该反应的机理, 结果表明此铁电极的循环伏安曲线与文献显著不同, 尤其在 -100 mV (vs. HgO/Hg) 附近出现明显的阳极氧化峰, 可能是 Fe(III) 向 Fe(VI) 转化的中间产物  $\text{FeO}_4^{3-}[\text{Fe(V)}]$ , 此反应加速了 Fe(VI) 的生成, 提高了高铁酸钾的时空效率。用 XRD 对高铁酸钾进行了表征, 在  $2\theta$  为 30° 的位置出现最强的衍射峰, 衍射强度为 670。

**[关键词]** 高铁酸钾; 电化学合成; 阳极材料; 电流密度

**[中图分类号]** TQ151.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)06-0053-03

## The Electrochemical Preparation and Reaction Mechanism of Potassium Ferrate

SHANG Hong-li<sup>1</sup>, TIAN Zhi-feng<sup>2</sup>

(1. School of Biological Engineering, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. The Bureau of Military Affairs Deputy, Chongqing 400060, China)

**[Abstract]** In this study it reported an electrochemical generation of ferrate by dissolution of a new material. It discussed the influence of current density, electrolysis time and anode material on current efficiency. A ferrate solution about 286.87 mol/dm<sup>3</sup> was obtained under the optimum conditions: 16 mol/L NaOH,  $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ , 35℃, electrolysis duration (2.5 h). The cyclic voltammograms (CVs) of iron revealed a new anodic wave between -1.4 and 0.7 V versus HgO/Hg corresponding to ferrate(VI) production. The CV is strikingly different in that anodic wave with previous papers, where was emerging the peak which was related to the inter-mediator of electro-oxidation of Fe(III) species in concentration basic aqueous solution. It should be  $\text{FeO}_4^{3-}$  (Fe(V) species). The crystalline structure and morphology of particles of the samples are investigated by X-ray diffraction (XRD)

**[Key words]** Potassium ferrate; Electrochemical synthesis; Anode material; Current density

## 0 引言

高铁酸钾是六价铁的化合物, 具有很强的氧化性、选择性及环境友好特性。很早人们就发现高铁酸钾可作为一种高效、无毒的环境友好型多功能水处理剂; 高铁酸钾具有较好的选择性, 还可用于有机合成; 此外, 高铁酸钾还可用作高能的“超铁”电池的电极材料。因此, 高铁酸钾在以上几个领域具有很好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。但高铁酸钾的稳定性差, 制备和提纯工艺复杂, 合成条件严苛, 至今尚未得到公认的成熟的生产工艺。本文主要研究电解法制备高铁酸钾, 主要从电解材料和提高电合成速率入手, 获得了高浓度的高铁酸盐溶液, 进而制备出高纯度高铁酸钾, 使电解法的电流效率大幅度提高。应用这种材料和工艺可快速制备出高铁酸盐, 尤其可用于部队野外训练时, 方便快捷进行水处理。

## 1 试验

### 1.1 仪器和药品

1) 仪器 QF1718 恒压恒流直流电源(国营前锋无线电仪器厂), HDV-7C 晶体管恒电位仪(福建省三明市无线电二厂), 电热恒温水浴锅(北京长源实验设备厂), CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司), SHB-III 水循环真空泵, ZK-35BS 真空干燥箱(天津市华北实验仪器有限公司), AJ-III 型扫描隧道显微镜(STM, 上海爱建纳米科技发展有限公司), XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司), 以及各种玻璃器皿等。

2) 药品 铁电极材料, 氢氧化钠(NaOH), 氢氧化钾(KOH), 异丙醇[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH]。

### 1.2 试验部分

本试验中阳极材料采用一种新的铁电极, 以 NaOH 为电解液, 阴极为碳棒, 在同一电解槽中不同的电解条件(电解温度、电流密度、电解时间)下进行恒流电解, 筛选出最佳的电解条件, 制备出高浓度的高铁酸盐溶液。对电解液进行纯度分析后, 直接用抽滤漏斗抽滤该电解液, 将滤液转移到冷的饱和 KOH 溶

**[收稿日期]** 2007-10-22

**[作者简介]** 尚宏利(1980-), 女, 河北邯郸人, 助教, 硕士, 主要从事电化学研究及教学工作。

液中,再将混合液置入冰箱中冷却,20min 后大部分  $\text{FeO}_4^{2-}$  转变为高铁酸钾晶体。然后用抽滤漏斗抽滤混合液,加入异丙醇洗涤,除去部分碱和杂质,最后在真空干燥机内干燥即可得到高铁酸钾晶体产品。利用亚铬酸盐法<sup>[4]</sup>测定高铁酸盐的浓度。材料表征用 X 射线衍射仪进行测试。

### 1.3 铁电极合成机理研究

循环伏安实验体系采用三电极体系,其中参比电极为  $\text{HgO}/\text{Hg}$  电极,辅助电极为铂片电极,研究电极为自制的铁电极。用扫描隧道显微镜 (STM) 测试铁电极表面变化情况。

## 2 结果讨论

对于电解制备高铁酸盐已有很多的文献报道<sup>[5-8]</sup>,目前的现状是只能在较低的电流密度 ( $0.5 \sim 40 \text{mA}/\text{cm}^2$ ) 下制备,生成高铁酸盐的电流效率和浓度都不是很高。在电解法合成高铁酸钾时,铁电极材料是主要的影响因素,金属铁电极的化学组成(如纯度、含碳量、含碳形式)、结构形式(如白铸铁、灰铸铁、低碳钢、不锈钢)、铁电极的形状(块状、片状、铁丝、粉末)等对电流效率和产率有很大的影响。本试验采用的电解材料是加入了微量添加剂的铸铁,它具有的显著特征是:在较大的电流密度 ( $50 \sim 200 \text{mA}/\text{cm}^2$ ) 范围内,电流效率远远比文献<sup>[5]~[8]</sup>中的高。目前报道的采用铁丝和铁粉<sup>[6-8]</sup>作电极,所测得的电极表面积不是实际面积而是表观面积,实际电流密度是相当小的,而此材料可在较大的电流密度下较短时间内制备出较高浓度的高铁酸根和较高纯度的高铁酸钾。

### 2.1 电流密度和电解时间对电流效率和浓度的影响

图 1 和图 2 是铁电极在  $35^\circ\text{C}$ 、不同电流密度和电解时间条件下,电流效率和电解液浓度的变化曲线。从图 1 得出,  $10 \text{mA}/\text{cm}^2$  电解 0.5h 时,电流效率最大,为 60.7%,电流效率随电流密度的升高和时间的延长而降低。图 2 是对应的浓度变化曲线,得出  $100 \text{mA}/\text{cm}^2$  电解 2.5h 时,高铁酸盐浓度最大,为  $0.286 \text{mol}/\text{L}$ 。试验表明,在保证电流效率较高的前提下进行大电流电解,才能得到高浓度的高铁酸盐溶液。折中考虑 2 个因素,得出  $100 \text{mA}/\text{cm}^2$  为制备高铁酸盐的最佳电流密度。

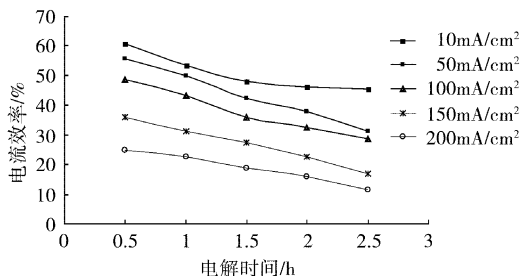


图 1 采用铁电极在  $35^\circ\text{C}$ 、不同电流密度下电解时间与电流效率的关系  
Figure 1 Current yield as a function of duration of electrolysis in  $16 \text{mol}/\text{L}$  NaOH at different current densities and  $35^\circ\text{C}$

图 2 中的折点可能是由于:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的存在对  $\text{FeO}_4^{2-}$  的稳定极为不利,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的催化作用是造成  $\text{FeO}_4^{2-}$  不稳定的首要因素<sup>[7]</sup>; 另外,  $\text{FeO}_4^{2-}$  的浓度越高,其分解越快,稳定性越低。当电流密度较大 ( $> 100 \text{mA}/\text{cm}^2$ ) 时,阳极极化加剧,电流主要用于

析氧副反应,使生成高铁酸盐的主反应选择性大为降低,因此生成  $\text{FeO}_4^{2-}$  的电流效率降低,浓度下降。

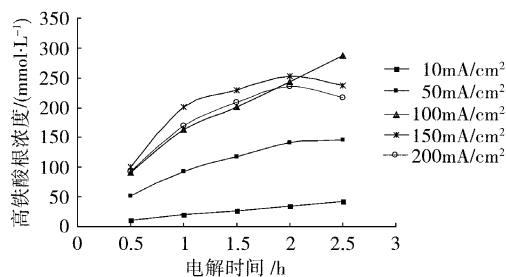


图 2 采用铁电极在  $35^\circ\text{C}$ 、不同电流密度下高铁酸盐的浓度与电解时间的关系

Figure 2 Concentration of ferrate as a function of duration of electrolysis in  $16 \text{mol}/\text{L}$  NaOH at different current densities and  $35^\circ\text{C}$

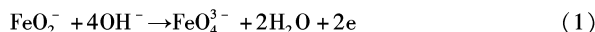
综上所述,电解制备高铁酸盐影响电流效率和产率的主要原因可能是:发生析氧副反应和高铁酸盐的分解,而温度和电流密度是造成以上反应加剧的主要因素。升高温度有利于高铁酸盐的生成,但达到一定浓度后会加剧以上反应,高铁酸盐的生成与分解存在竞争;同样,相对于低电流密度,高铁酸盐的浓度在高电流密度下升高的速度要缓慢一些,这是由于在高电流密度下,上述两反应加剧,因此电流效率降低。试验结果表明:在  $35^\circ\text{C}$  下,电流密度  $100 \text{mA}/\text{cm}^2$ 、电解时间 2.5h 为最佳工艺参数,此工艺条件大大提高了时空产率。

### 2.2 合成高铁酸盐的机理研究

本试验采用循环伏安法 (CV),在相对  $\text{HgO}/\text{Hg}$  电极  $-1.4 \sim -0.7 \text{V}$  的扫描范围内,研究了铁电极在碱液中的电化学行为,结果表明:此铁电极的循环伏安曲线与文献中的显著不同,在曲线中扫描出了  $\text{Fe}(\text{III})$  向  $\text{Fe}(\text{IV})$  转化的中间产物  $\text{Fe}(\text{V})$  的氧化峰,有可能是  $\text{FeO}_4^{3-}$  [ $\text{Fe}(\text{V})$  离子的存在形式]。并测试了不同条件下铁电极在碱液中的电化学行为。

图 3 是本文所采用的铁电极与纯铁的循环伏安图,从图中可看出两曲线有显著的区别。本文所用铁电极的氧化峰与还原峰比较显著,最大的区别是  $\text{AIII}$  氧化峰较为突出,而纯铁电极几乎没有此峰。黄宗卿等<sup>[9]</sup>在用椭圆偏振光谱分析方法对纯铁电极表面氧化过程的研究中曾扫描到  $\text{AIII}$  氧化峰。也就是说,纯铁电极的此峰反应是十分微弱的,只有用更加精密的仪器才可观测到。这与电解试验结果一致,对于纯铁电极,在相同条件下需较长的时间才可电解出少量紫色高铁酸盐;而采用本文的阳极铁材料电解开始就有大量的紫色溶液出现。从图中还可看出纯铁的阳极极化曲线电位比本文材料正移  $100 \text{mV}$ ,类似于 Bouzek K<sup>[5]</sup>在测试灰铸铁阳极极化曲线时与低碳铁相比电势负移大约  $100 \text{mV}$ 。本文采用的这种材料有较强的  $\text{AIII}$  氧化峰,因此具有较高的电流效率。

从循环伏安扫描图 (图 4) 中可以看出,在  $-100 \text{mV}$  (vs.  $\text{HgO}/\text{Hg}$ ) 附近出现 1 个阳极氧化峰  $\text{AIII}$ ,分析这应该是  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{6+}$  中间产物的氧化电位,可能的反应机理如方程式 (1) 所示:



因为  $\text{Fe}(\text{VI})$  离子的阳极峰电位范围为  $550 \sim 750 \text{mV}$  (vs.  $\text{HgO}/\text{Hg}$ )<sup>[10-11]</sup>,随着电位正向扫描,电极自  $550 \text{mV}$  (vs.  $\text{HgO}/$

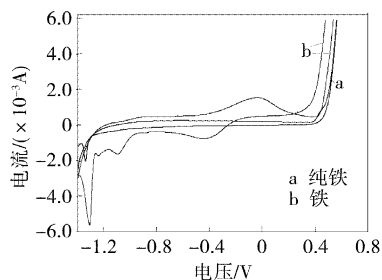


图3 在20℃、16mol/L NaOH、扫描速度10mV/s下  
纯铁与铁的循环伏安图

Figure 3 The CV cycles for an iron foil and pure iron (1.0cm<sup>2</sup>)  
electrode in 16mol/L NaOH at scan rate of 10mV/s

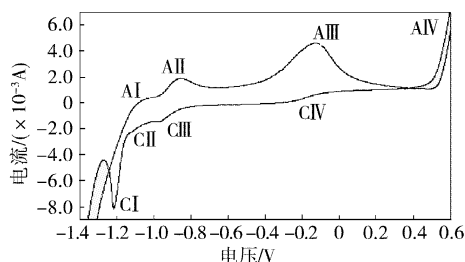


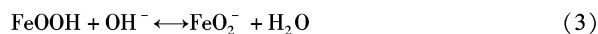
图4 在30℃、16mol/L NaOH、扫描速度5mV/s下阳极材料  
循环伏安扫描曲线

Figure 4 The CV cycle for an iron foil (1.0cm<sup>2</sup>) electrode in 16mol/L  
NaOH at scan rate of 5mV/s and electrolyte temperature of 30℃

Hg)的电位处开始出现尖锐的析氢氧化峰,同时可以看到很明显的紫色物质从电极表面析出,在620mV后逐渐扩散到溶液中,伴随有气泡产生。我们认为电极表面生成的高铁酸根被析出的氧气气泡冲散到NaOH电解溶液中,高铁酸盐电极的阳极峰电流与析氧电流相重叠,并且高铁酸根还原产生的Fe<sup>3+</sup>或者FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>能够降低氧气的析出电位(100mV左右)<sup>[10-11]</sup>,因此很难将高铁酸盐的阳极峰电流和析氧峰电流分开。反应如方程式(2)所示:

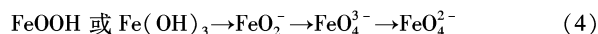


除此之外,AII对应的是生成Fe(III)的氧化峰,Zhang Cunzhong<sup>[12]</sup>已经证实Fe(III)峰的存在,并且证明了其存在形式为FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>,对应的电极电位为-860mV,相应的化学方程式可由式(3)表示:



Bouzek K<sup>[5]</sup>认为此反应还会生成中间产物Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>阻碍铁进一步溶解生成高铁酸盐,并且认为AII峰此处应该出现2个氧化峰,认为此反应继续生成了1层金属氧化物钝化膜,此钝化膜类似三明治的结构,阻碍铁电极的继续反应。但我们的循环图中只观察到1个峰,可能是由于此材料抑制了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的生成,加速了高铁酸根的生成。

根据以上的结论,结合文献可得出电化学制备高铁酸根与生成的FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>有必然的联系,整个制备高铁酸根的反应可由式(4)表示:



在这些步骤中,第1步和第2步是电化学步骤,必须在碱液的浓度与温度达到一定条件时才可反应;第3步电化学反应易

受析氧副反应影响。此材料的AIII峰应该是Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>6+</sup>的中间产物的生成峰,它的出现加速了Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>6+</sup>的转化,因此在加大的电流密度下,制备出较多的高铁酸根,提高了电流效率和时空效率。当然对铁电极作用机理的推测还需要其它实验手段的验证,目前工作正在进行中。

## 2.3 铁电极电解后状态

铁电极电解1h后的电极表面形状如图5所示。从图中可看到铁电极的表面严重腐蚀,呈现鱼鳞状,而且腐蚀的程度有所不同。这可能是由于此铁电极材料中碳化铁及硅的成分促进电极的溶解,相对于纯铁加速了铁电极的溶解,从而提高了高铁酸根的产率和电流效率。

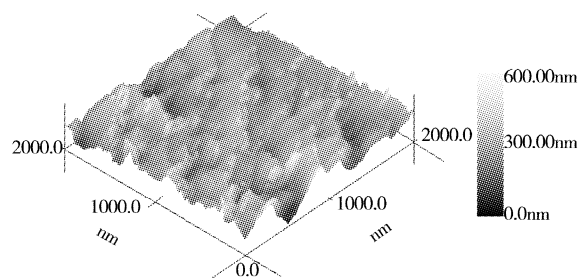


图5 铁电极电解1h后STM形貌图(2μm×2μm)

Figure 5 STM of anode iron after electrolysis for 1h

## 2.4 高铁酸钾的表征分析

对所制备的高铁酸钾进行了XRD衍射测试,图6为高铁酸钾的X衍射图谱,结果表明:在2θ为30°位置有最强的衍射峰,此处的衍射强度为670,即高铁酸钾的特征衍射峰,这与JCPDS衍射卡中序号为75-2468的标准图谱数据基本一致,表明该试样基本为单一高铁酸钾物相,并且此方法制备出的高铁酸钾可放置6个月不被氧化,依然稳定。

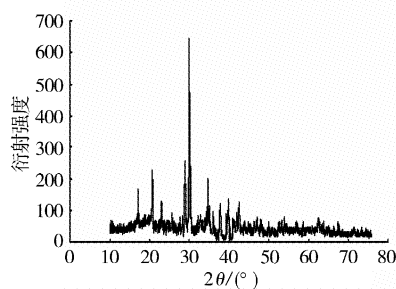


图6 高铁酸钾样品的XRD图谱

Figure 6 XRD spectra of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> sample

## 3 结论

用此材料电解制备高铁酸钾的试验结果表明:电流密度100mA/cm<sup>2</sup>、以16mol/L NaOH作电解液、电解温度35℃、电解时间2.5h为最佳工艺参数,这是1种可以大电流快速电解合成高铁酸根的方法;析氧反应是主要的副反应;电流效率随电流密度的增加和时间的延长而逐渐下降,在电流密度10mA/cm<sup>2</sup>电解0.5h时电流效率最高,为60.7%,在电流密度100mA/cm<sup>2</sup>电解2.5h时高铁酸盐浓度达最高0.286mol/L。循环伏安曲线揭

(下转第58页)

由于阳极氧化膜层中的多孔质层被电解液溶解变薄,氧化膜的孔径逐渐变大,膜层逐渐变粗糙,硬度降低,其耐蚀性和耐磨性却稍有下降,膜层质量降低。通常氧化时间为 40~50min。

### 2.2.5 杂质离子含量

电解液中的主要杂质是  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}^-$  等,铝离子含量会直接影响电流密度、电压、膜的耐蚀性和耐磨性。在氧化过程中,由于膜的溶解,铝离子会不断积累,导致游离  $\text{H}_2\text{SO}_4$  减少,导电性下降,造成膜厚度不足,透明性下降。当铝离子质量浓度大于极限值时 ( $>20\text{g/L}$ ),氧化膜表面会出现白点或块状白斑,必须弃去部分溶液,补充去离子水,也可在氧化槽中加入适量  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,加热至  $40^\circ\text{C}$  待充分溶解后,停止搅拌,降温至  $20^\circ\text{C}$  以下,静置 24h 后过滤,可除去  $\text{Al}^{3+}$ 。当溶液中铜含量达到  $0.02\text{g/L}$  时,电解液的混浊度大为提高,氧化膜会出现暗色条纹和黑色斑点,它往往以褐色粉状物吸附在阳极上,一般用滤纸或微孔管过滤机仔细过滤可除去。当  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}^-$  等阴离子含量高时,氧化膜孔隙率大大增加,氧化膜表面变得粗糙和疏松。允许含量为:  $\text{Cl}^- < 0.05\text{g/L}$ ,  $\text{F}^- < 0.01\text{g/L}$ ,  $\text{NO}^- < 0.02\text{g/L}$ 。

### 2.2.6 冷却与搅拌

铝合金阳极氧化时产生的热量如积存在氧化膜表面附近的液层中,会导致氧化膜溶解和综合性能下降。在硫酸阳极氧化处理工艺中,通常采用压缩空气搅拌,并配有制冷装置,经过过滤的压缩空气可从槽底吹入槽内。搅拌使工件附近的热量迅速散失。在无冷却装置的情况下,可在电解液中加入  $1.5\% \sim 2\%$  的丙三醇或乳酸等羧酸,可以有效减少反应热效应的不良影响,能在不降低氧化膜厚度和硬度的条件下提高电解液温度的上限。

### 2.2.7 电源波形

本工艺采用连续波硅整流器,电流效率高,硬度高,耐蚀性好。但必须掌握操作条件,避免出现“起粉”和“烧焦”现象。

(上接第 55 页)

示铁电极材料在碱液中  $\text{Fe(III)}$  向  $\text{Fe(IV)}$  转化的中间产物  $\text{Fe(V)}$  的氧化峰,有可能是  $\text{FeO}_4^{3-}$  [ $\text{Fe(V)}$  离子的存在形式],加速了高铁酸根的生成,提高了时空产率。试验结果表明:在大电流密度 ( $50 \sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 下可制得高电流效率的高铁酸盐,这种新材料有望真正实现扩大生产。

### [参 考 文 献]

- [1] Jiang Jiaqian, Barry Lloyd. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and waste water treatment[J]. J Water Research, 2002,36: 1397-1408
- [2] 朱伟,潘复生,张胜涛. 高铁酸盐的研究现状[J]. 材料导报,2002,16(8):51-53
- [3] Licht S, Wang B, Ghosh S. Energetic iron(VI) chemistry: the super-iron battery[J]. Science, 1999,285:1039-1043
- [4] 姜洪泉,刘红. 亚铬酸盐滴定法测定高铁酸钾[J]. 佳木斯大学学报,2001,19(1): 106-108
- [5] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution. Part I: Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in

## 2.3 后处理对阳极氧化膜质量的影响

铝合金表面经阳极氧化后得到的氧化膜具有高的孔隙率和吸附性,很容易被污染,而且在腐蚀环境中使用时,腐蚀介质易进入孔中引起腐蚀,因此,经氧化后的膜不管着色与否,均须采用恰当的封闭技术将微孔闭合,以提高耐蚀、防污染和电绝缘性能,使铝制品外观保持持久不变。本实验采用热水封闭,氧化膜在热水中生成水合氧化铝,氧化膜体积的膨胀使膜孔显著缩小,从而达到封孔目的。热水封闭易采用蒸馏水或去离子水,不采用自来水,以防水垢吸附在氧化膜孔中。

## 3 结 论

1) 前处理对铸铝合金阳极氧化膜的质量有显著影响,除油、抛光后的氧化膜不挂灰,厚度明显增加,耐蚀性明显提高。

2) 电流密度有一个最佳范围,在  $1 \sim 2\text{A}/\text{dm}^2$  范围内可获得良好的阳极氧化膜;氧化时间在 45min 左右;温度在  $20^\circ\text{C}$  下获得的氧化膜质量最好。

### [参 考 文 献]

- [1] 周永璋,刘正宝,周桃玉,等. 铸铝合金硫酸阳极氧化[J]. 电镀与环保,1999,19(2):22-25
- [2] 彭靓,钱翰城. 压铸铝合金表面化学转化膜技术[J]. 表面技术,2002,21(1):42-44
- [3] 刘槿,易茂中,熊翔,等. 铸造铝合金化学转化膜及其性能测试[J]. 材料保护,2000,33(9):23-24
- [4] 李欣瑞. 影响铸铝阳极氧化染色的因素[J]. 煤炭技术,2002,21(2):46-48
- [5] 李宗勇,王小勇. 铝合金阳极氧化膜层颜色均匀性问题[J]. 腐蚀与防护,2004,25(9):397-399
- [6] 唐春华. 高硅铸铝合金阳极氧化[J]. 电镀与环保,2003,23(3):33-35
- [7] concentrated alkali hydroxide solutions[J]. J. Appl Electrochem, 1996,26:919-924
- [8] Ding Zhe, Yang changchun, Wu Qiang. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode[J]. J Electrochimica Acta, 2004,49:3155-3159
- [9] De Koninck M, Brousse T, Belanger D. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes; effect of various operating parameters[J]. J Electrochimica Acta, 2003, 48:1425-1433
- [10] Denvir A, Pletcher D. Electrochemical generation of ferrate Part I Dissolution of an iron wool bed anode[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26:815-822
- [11] 黄宗卿,张胜涛. 椭圆偏振光谱分析方法对铁表面阳极氧化过程的研究[J]. 科学通报,1999,35(6):429-431
- [12] Seryer J M, Tompson G W, Ockerman T. Oxidation of chromium with potassium ferrate(VI)[J]. Anal. chem, 1950,22(11):1426-1427
- [13] Bouzek K, Rousar I, Bergmann H. The cyclic voltametric study of ferrate(VI) production[J]. J Electroanalytical Chemistry, 1997, 425: 125-137
- [14] Zhang Cunzhong, Liu Zhen, Wu Feng, et al. Electrochemical generation of ferrate on  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  Ti electrodes in strong concentration basic condition[J]. J Electrochem Comm, 2004,6: 1104-1109