

# 含氟电解液中钛基铱钽氧化物电极的稳定性

蒋玉思, 肖方明, 王继民, 张建华

(广东省稀有金属研究所, 广州 510650)

**摘要:** **目的** 分析钛基铱钽氧化物电极在含氟电解液中的应用前景。**方法** 采用热分解法制备出钛基铱钽氧化物电极, 借助扫描电镜分析了氟元素对钛基铱钽氧化物电极表面形貌的影响。应用循环伏安、稳态极化和电化学阻抗等方法, 研究了氟元素对铱钽氧化物电极在硫酸溶液中电催化性能的影响。**结果** 当溶液中的氟含量高于 5 mg/L 时, 铱钽氧化物电极在 2 A/cm<sup>2</sup> 下强化电解 72 h 后, 表面开始出现裂纹, 且裂纹尺寸和数量随溶液中氟含量的增加而增加。强化电解 72 h 下, 氟含量低于 10 mg/L 时, 氟对钛基铱钽氧化物电极循环伏安特性的影响较小, 但氟含量高于 10 mg/L 时, 电极伏安面积可增大 24%。强化电解过程中, 氟元素可增加电极的电荷转移电阻, 增大电极的析氧电位, 降低电极的双电层电容。**结论** 电解液中的氟元素可加速钛基铱钽氧化物电极的失效。氟元素虽可提高电极表面的粗糙度, 改善电催化性能, 但活性成分氧化铱的溶解损失更大, 导致电极的析氧电催化性能降低。钛基铱钽氧化物电极在氟含量低于 5 mg/L 的酸性电解液中具有应用前景。

**关键词:** 电极; 铱钽氧化物; 氟; 化学稳定性; 电催化活性; 电解; 电镀

**中图分类号:** TQ153; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0135-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.014

## Stability of Titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrode in Electrolyte Containing Fluorine

JIANG Yu-si, XIAO Fang-ming, WANG Ji-min, ZHANG Jian-hua

(Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

**ABSTRACT:** The work aims to analyze the application prospect of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide electrodes in the electrolyte containing fluorine. The titanium-based Ir-Ta oxide electrodes were prepared by thermal decomposition. The effect of fluorine on morphology of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide electrodes was analyzed via scanning electron microscopy. The effect of fluorine on electrocatalysis of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was also studied by cyclic voltammetry, stable polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. Based on experiment results, the cracks appeared in the IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes after accelerated electrolysis at 2 A/cm<sup>2</sup> for 72 h when fluorine content was higher than 5 mg/L, and the size and amount of crack increased with increasing fluorine content. When fluorine content was below 10 mg/L, it had little influence on CV feature of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes during accelerated electrolysis for 72 h, but fluorine content of 10 mg/L lead to increase of cyclic voltammetry area by 24%. Fluorine could increase potential of oxygen evolution

收稿日期: 2019-02-08; 修订日期: 2019-06-23

Received: 2019-02-08; Revised: 2019-06-23

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAB02B03); 广东省科技计划项目 (2017A070702012); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目 (2017GDASCX-0110)

Fund: Supported by National Science and Technology Support Program of China (2015BAB02B03); Science and Technology Plan Program of Guangdong Province (2017A070702012); Guangdong Academy of Science Special Fund Program for Implement Innovation-driven Development Capacity Building (2017GDASCX-0110)

作者简介: 蒋玉思 (1974—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为应用电化学。邮箱: jiangys2002@163.com

Biography: JIANG Yu-si (1974—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: applied electrochemistry. E-mail: jiangys2002@163.com

and charge transfer resistance, and reduce the double layer capacitance. Fluorine in the electrolyte may accelerate the failure of titanium-based Ir-Ta oxide electrodes. Although fluorine can improve the surface roughness and electrocatalytic performance of the electrodes, the electrocatalytic property of the electrode for oxygen evolution decreases in view of high dissolution of iridium oxide of the electrodes. Titanium-based  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  mixed oxide electrodes have application prospect in acidic electrolyte with fluorine content less than 5 mg/L.

**KEY WORDS:** electrode; Ir-Ta oxide; fluorine; chemical stability; electrocatalysis; electrolysis; electroplating

钛基铂族金属氧化物电极是在金属钛基体表面涂覆铂族金属氧化物为活性成分的一种混合金属氧化物涂层电极,具有电催化活性高、化学稳定性高等优点,一直受到学术界和工业界的广泛关注<sup>[1-8]</sup>,已在氯碱工业、钢板镀锌、铝箔化成、铜箔电解制造和阴极保护等领域获得较为广泛的应用<sup>[8-13]</sup>。钛基铱钽氧化物电极是电催化析氧性能、化学稳定性等性能均优异的电极,其中氧化铱组分为活性组分,起催化作用,而氧化钽为惰性组分,起分散、稳定和粘结作用,在纯净硫酸溶液中的使用寿命预计可超过 5 年<sup>[14]</sup>。

在高速电解(电镀)、旋流电解(电积)工艺中,阳极的要求较为苛刻,一般应满足析氧过电位低、尺寸稳定、易机械加工等要求,现有铅基合金阳极难以应用,而钛基氧化铱电极可满足以上要求。然而,由于原料来源不同,造成电解工业上有些金属镀液、金属电积液中往往含有微量的氟元素,如钢板镀锌溶液中氟含量为 2 mg/L,湿法炼锌渣回收铜电解液中的氟含量高达 15 mg/L。研究氟元素对钛基铱钽氧化物电极性能的影响,对指导钛基铱钽氧化物电极改性、开发极端条件下用新型氧化物电极具有重要意义。目前,钛基铱钽氧化物电极在含微量氟溶液中的稳定性研究国内外尚未见报道。本文采用热分解法制备钛基铱钽氧化物电极,分析其在含氟电解液中的化学稳定性,并采用循环伏安、稳态极化和电化学阻抗等方法,系统研究电解液中的氟元素对铱钽氧化物电极析氧电催化性能的影响,为分析评价电极在含微量氟电解液体系中的应用前景提供依据。

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂及电极制备

钛基体为纯钛 TA2。氯铱酸、五正丁氧基钽、正丁醇、盐酸、硫酸、草酸、氟化钠为分析纯。

对纯钛板 TA2 基体进行喷砂、除油处理,并用 10%(质量分数)草酸蚀刻。铱、钽金属摩尔比为 7:3,将氯铱酸、五正丁氧基钽溶于盐酸酸化的正丁醇中,即得到涂液。用软毛刷将上述涂液涂刷在钛基体上。每次涂刷后,在 110 °C 烘箱中烘烤 5 min,然后在 480 °C 箱式热处理炉中氧化 10 min,空冷,再涂刷下一层,反复涂刷 10 次,最后在 480 °C 下退火 1 h。铱钽氧化物中氧化铱、氧化钽的相对含量分别为 70%、30%。

### 1.2 仪器及其测试方法

试验仪器包括:直流电源,型号 2231A-30-3,美国 KEITHLEY 公司;电子天平,型号为 BS224S,德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;电化学测试系统,型号 PARSTAT 2273,美国 Princeton Applied Research 公司;电化学测试系统,型号 CHI760E,上海辰华仪器有限公司;扫描电镜(SEM),型号 Merlin,德国蔡司公司;鼓风电热干燥箱;热处理炉。

强化电解试验:以钛基铱钽氧化物电极为阳极,以钛片为阴极,在含 0、5、10、15 mg/L F 的 1.5 mol/L 硫酸溶液中,以 2 A/cm<sup>2</sup> 恒流电解 72 h。

循环伏安测试:以 0.5 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液,扫描速度为 20 mV/s。

线性电位扫描:以 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液进行动电位扫描,扫描速度为 1 mV/s。

电化学阻抗测试:测试电位为 1.30 V,激励信号为振幅 5 mV 的正弦波,扫描频率范围为 10<sup>5</sup>~0.01 Hz。

电化学测试均采用三电极体系,以大面积铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,试验温度为 30 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面分析

#### 2.1.1 表面形貌

钛基铱钽氧化物电极在不同氟浓度酸性溶液中进行 72 h 的强化电解,并用扫描电镜观察其微观表面形貌,如图 1 所示。由图 1 可以看出,无氟硫酸溶液中强化电解后,电极表面仍保持新鲜样的形貌,即呈泥裂状,裂纹宽度约为 0.3 μm。在平坦区,氧化铱分散在氧化钽中,在高亮处富集针状氧化铱。对照图 1a 可知,铱钽氧化物电极在含氟溶液中电解 72 h,均产生一些细小的裂纹,而且裂纹尺寸和裂纹数量均随氟元素含量的增大而增加,甚至出现涂层脱落现象。在高氟浓度溶液中电解后,新生裂纹尺寸已达 0.1 μm。另外,针状氧化铱区域亮度降低,形态也发生改变。通常金属电解液的 pH 小于 1 时,氟以 HF 形式存在。氧化物涂层中的钽元素在 HF 作用下发生配位溶解,析氧反应释放出大量质子,引起局部区域酸度增加,表面不断析出的细小氧气泡反复冲刷,导致薄弱地方出现裂纹,裂纹集中的区域发生涂层脱落。

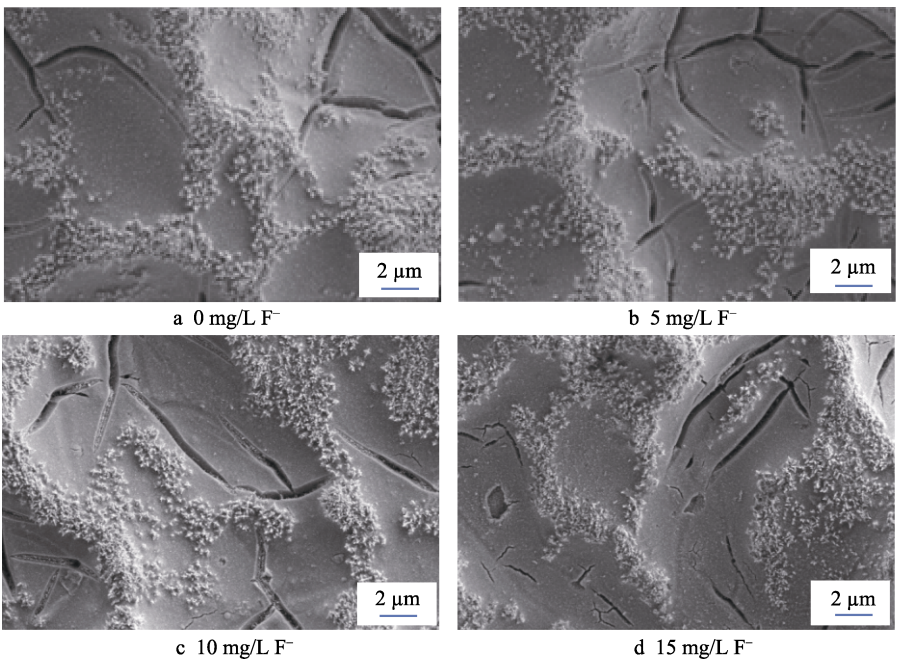


图 1 含氟电解液中强化电解 72 h 后钛基铱钽氧化物电极表面形貌  
Fig.1 SEM image of titanium-based  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  mixed oxide electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing  $\text{F}^-$

2.1.2 表层成分

采用扫描电镜配备的能谱仪对强化电解后的电极涂层整个表面进行分析,得到电极表层的铱钽元素含量,见表 1。由表 1 可以看出,电解过程中氟元素可降低电极表层铱钽元素的含量,尤其是在 15 mg/L  $\text{F}^-$  溶液中强化电解后,铱元素含量比无氟溶液降低了 9.85%,这表明氟元素提高了铱钽元素在硫酸溶液中的化学溶解速率,加剧了电极表面涂层的剥落失效,这将缩短电极的服役寿命。

表 1 含氟电解液中强化电解 72 h 后钛基  
电极表面铱钽元素含量

Tab.1 Content of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  on titanium-based electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing  $\text{F}^-$

Fluorine content/(mg·L <sup>-1</sup> )	Ir content/at%	Ta content/at%
0	13.40	3.89
5	12.28	3.54
10	12.26	3.77
15	12.08	3.63

2.2 电极的析氧电催化性能

2.2.1 循环伏安特性

电极循环伏安曲线的形状可以反映电极反应可逆性的高低,伏安面积则代表电极参与化学反应的伏安电荷数量。图 2 为不同氟含量溶液强化电解 72 h 后,铱钽氧化物电极在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线。由图 2 可以看出,每条曲线的整体形状相似,在 0.8 V 附近均出现一个氧化还原峰,这对应于

铱组分价态的变化,在 1.2 V 发生析氧反应,出现析氧电流。钛基铱钽氧化物电极在含 0、5、10 mg/L  $\text{F}^-$  溶液中强化电解后,伏安面积比较接近,分别为 3.94、3.63、3.97 ( $\text{mA}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$ ),而在 15 mg/L  $\text{F}^-$  溶液中强化电解后,伏安面积最大,为 4.89 ( $\text{mA}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$ ),这说明电极表面的粗糙度不同,尤其是在 15 mg/L  $\text{F}^-$  溶液中强化电解后,电极变得较粗糙,与图 1 的结果一致。在强化电解 72 h 期间,氟元素虽然破坏了电极涂层的稳定性,降低了表层铱组分的含量,但增大了电极的表面粗糙度,增加了铱组分活性点与溶液接触的面积,从而提高了电极的伏安面积。

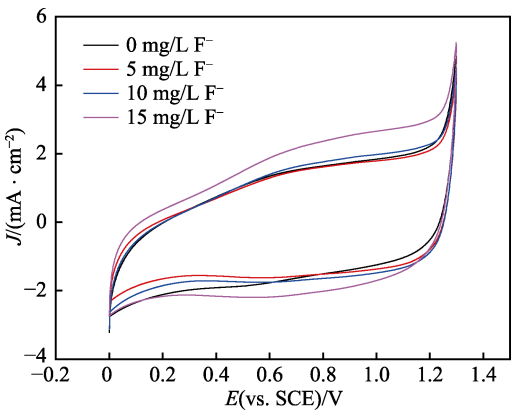


图 2 含氟电解液中电解 72 h 后钛基铱钽氧化物  
电极的循环伏安特性  
Fig.2 CV of titanium-based  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  mixed oxide electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing  $\text{F}^-$

2.2.2 稳态极化曲线

含氟溶液强化电解后,于 0.5 mol/L 硫酸溶液中

测得钛基铱钽氧化物电极电流与电极电位值,并绘制稳态极化曲线,结果见图 3。由图 3 可知,钛基铱钽氧化物电极的析氧电位随溶液中氟元素含量的增加而增加,而低(5 mg/L)、中(10 mg/L)氟浓度溶液对电极析氧电位的影响较小。

为深入研究氟元素对铱钽氧化物电极的影响,对极化曲线进行了分析。在 0.597~30 mA/cm<sup>2</sup> 间,钛基铱钽氧化物电极处于塔菲尔区,符合塔菲尔方程:

$$\Delta\varphi=a+b\lg J \quad (1)$$

$$a=-\frac{2.303RT}{\beta nF}\lg J^0 \quad (2)$$

$$b=\frac{2.303RT}{\beta nF} \quad (3)$$

极化曲线经最小二乘法线性回归后,得到钛基铱钽氧化物电极的 Tafel 截距  $a$ 、斜率  $b$  和相关系数  $r$ ,进而求得交换电流密度  $J^0$ 。钛基铱钽氧化物电极的析氧动力学参数如表 2 所示。交换电流密度是电极过程动力学的基本参数。若达到同样的反应速率, $J^0$  值越大,所需过电位越小。由表 2 可看出,随溶液中氟元素浓度的增加,铱钽氧化物电极析氧反应的交换电流密度降低,但在含 15 mg/L F 的溶液中电解后,因电极表面粗糙度增大而略有增大。

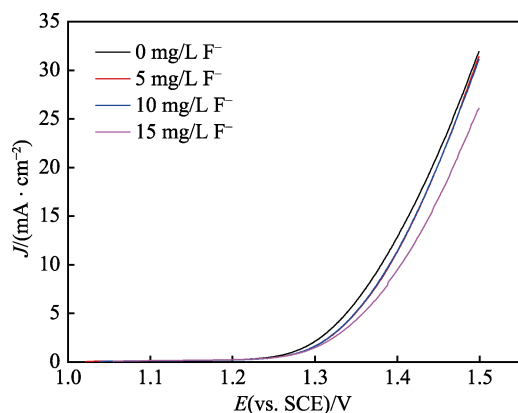


图 3 含氟电解液中电解 72 h 后钛基铱钽氧化物电极的动电位极化曲线

Fig.3 Polarization curves of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing F<sup>-</sup>

表 2 含氟电解液中电解 72 h 后钛基铱钽氧化物电极的析氧动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes for oxygen evolution after electrolysis for 72 h in electrolyte containing F<sup>-</sup>

Fluorine content / (mg·L <sup>-1</sup> )	$a/V$	$B / (V \cdot \text{dec})$	$J^0 / (\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$r$	$\beta$
0	0.6779	0.1567	4.7195	0.9877	0.045
5	0.6614	0.1399	1.8721	0.9831	0.046
10	0.6629	0.1498	3.7564	0.9841	0.046
15	0.6853	0.1635	6.4352	0.9894	0.045

## 2.2.3 电化学阻抗谱

为进一步从动力学角度研究氟元素对钛基铱钽氧化物电极性能的影响,选择在 30 ℃ 0.5 mol/L 硫酸中以恒定电位(1.30 V)进行电化学阻抗测试。图 4 为在不同氟浓度溶液中电解后的铱钽氧化物电极 Nyquist 图。由图 4 可知,随着溶液中氟元素浓度的增加,阻抗复平面图的基本形状没有发生大的变化,均有 2 个时间常数,对应 2 个容抗弧。一般认为氧化物电极的阻抗可用等效电路  $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$  进行拟合<sup>[15]</sup>,其中  $Q$  为常相位角元件,用于描述因电极表面的不均匀性或粗糙而产生的弥散效应。由于指数  $n$  通常接近 1,因此可将  $Q$  视为伪电容。 $R_s$  为溶液电阻,  $(Q_1R_1)$  对应电极的物理阻抗,即多层结构中包含电极涂层内表面与基体间的物理阻抗,  $(Q_2R_2)$  对应电极/溶液界面的电化学反应电阻。对铱钽氧化物电极的交流阻抗谱通过 Zsimpwin 软件进行拟合,得到等效电路的参数值,其中涉及到电催化性能的参数列于表 3。由表 3 可知,铱钽氧化物电极的电荷转移电阻随着溶液中氟含量的增加而增加,这主要是铱活性组分溶解的结果,换言之,电解过程中氟元素可降低电极的电催化性能。双电层电容大体上随着电解液中氟元素含量的增加而减小,主要是铱活性组分溶解和表面裂纹增加的共同结果,其中前者占主导作用。

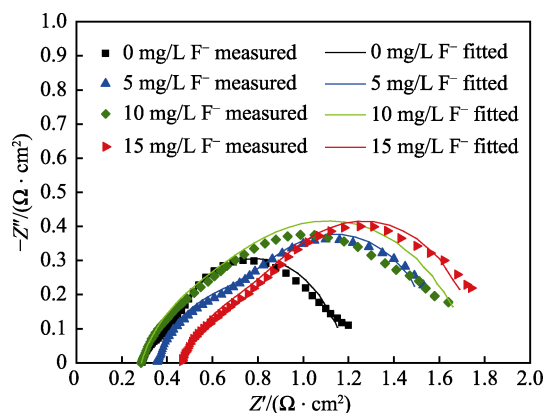


图 4 含氟电解液中电解 72 h 后钛基铱钽氧化物电极在 1.30 V 下的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing F<sup>-</sup> at 1.30 V

表 3 含氟电解液中电解 72 h 后钛基铱钽氧化物电极的电荷转移电阻与双电层电容

Tab.3 Charge transfer resistance and double layer capacitance of titanium-based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide electrodes after electrolysis for 72 h in electrolyte containing F<sup>-</sup>

Fluorine content / (mg·L <sup>-1</sup> )	0	5	10	15
$Q_2 / (S \cdot s^n \cdot \text{cm}^{-2})$	1.771	1.536	1.554	1.247
$n$	0.657	0.835	0.728	0.879
$R_2 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.436	0.771	0.706	0.807
Chi squared	$2.536 \times 10^{-4}$	$2.115 \times 10^{-4}$	$1.104 \times 10^{-4}$	$1.770 \times 10^{-4}$

### 3 结论

1) 电解液中的氟元素可显著降低钛基铱钽氧化物电极在酸性溶液中的化学稳定性, 加速电极的腐蚀失效。

2) 电解液中的氟元素可提高钛基铱钽氧化物电极表面的粗糙度, 增大电极表面的总反应面积, 改善电催化性能, 但铱氧化物活性组元的溶解损失更大, 导致电极催化活性降低。

3) 钛基铱钽氧化物电极在氟含量低于 5 mg/L 的酸性电解液中具有更好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] VERCESI G P, SALAMIN J Y, COMNINELIS C H. Morphological and microstructural study of the Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode: Effect of the preparation temperature[J]. *Electrochimica acta*, 1991, 36(5-6): 991-998.
- [2] OLIVEIR-SOUSA A, SILVA M A S, MACHADO S A S, et al. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated electrodes[J]. *Electrochimica acta*, 2000, 45(27): 4467-4473.
- [3] 胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 等. Ti 基 IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电解时效行为[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(1): 14-20.  
HU Ji-ming, MENG Hui-min, ZHANG Jian-qing, et al. Aging performance of Ti based IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes in sulfuric acid during electrolysis[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2002, 18(1): 14-20.
- [4] 胡吉明, 张鉴清, 曹楚男. Ti 基 IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 阳极的电化学特性[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(4): 365-370.  
HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Electrochemical characteristics of Ti based IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes[J]. *Chinese journal of materials research*, 2002, 16(4): 365-370.
- [5] KUZNETSOV V V, CHEPELEVA S A, GOL'DIN M M, et al. Oxygen evolution on (Mn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)O<sub>2+x</sub> anodes' with a sublayer of iridium and platinum oxides: Distinguishing features of the process kinetics[J]. *Russian journal of electrochemistry*, 2005, 41(9): 933-939.
- [6] MSINDO Z S, SIBANDA V, POTGIETER J H. Electrochemical and physical characterization of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%)IrO<sub>2</sub>(30%)Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2010(40): 691-698.
- [7] YAN Zhen-wei, MENG Hui-min. Electrochemical Investigation of the IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated anode with different heat treatment processes of the titanium substrates[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2011, 14(10): 16-19.
- [8] 符寒光, 姚书典, 吴建中. 钛阳极及其在钢板(带)电镀锌中的应用[J]. *上海金属*, 1996, 18(2): 9-12.  
FU Han-guang, YAO Shu-dian, WU Jian-zhong. Development on the application of titanium anode for steel strip electroplating[J]. *Shanghai metals*, 1996, 18(2): 9-12.
- [9] JACKO Pijper Q E. 长寿命铱混合金属氧化物不溶性钛阳极在连续钢板电镀过程中的应用[J]. *上海金属*, 2007, 29(5): 59-65.  
JACKO Pijper Q E. Long lifetime iridium mixed metal oxide coated insoluble titanium anodes for continuous steel strip plating lines[J]. *Shanghai metals*, 2007, 29(5): 59-65.
- [10] 蔡天晓, 鞠鹤, 吴宏让. 高性能涂层钛阳极在土壤阴极保护中的应用[J]. *表面技术*, 2005, 34(5): 79-81.  
CAI Tian-xiao, JU He, WU Hong-rang. Application of high performance titanium anode in cathodic protection of the soil[J]. *Surface technology*, 2005, 34(5): 79-81.
- [11] MENARD S. Insoluble anodes: The next generation latest products for electroplating improve performance, extend life and applications for SIA anodes[J]. *Metal finishing*, 2006, 104(6): 28-31.
- [12] 蒋玉思, 张建华, 黄奇书, 等. 钛基贵金属氧化物涂层电极的应用进展[J]. *化学与生物工程*, 2015, 32(9): 16-18.  
JIANG Yu-si, ZHANG Jian-hua, HUANG Qi-shu, et al. Application progress of noble metal oxidation coated titanium electrodes[J]. *Chemistry and bioengineer*, 2015, 32(9): 16-18.
- [13] 雷一锋, 蒋玉思. 钛基二氧化铱涂层电极的节能分析[J]. *中国冶金*, 2016, 26(6): 61-64.  
LEI Yi-feng, JIANG Yu-si. Analysis on electric energy saving of IrO<sub>2</sub> coated titanium electrodes[J]. *China metallurgy*, 2016, 26(6): 61-64.
- [14] NIJJER S, THONSTAD J, HAARBERG G M. Cyclic and Linear voltammetry on Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO<sub>x</sub> electrodes in sulfuric acid containing Mn<sup>2+</sup> ions[J]. *Electrochimica acta*, 2001, 46(23): 3503-3508.
- [15] 初立英, 许立坤, 吴连波, 等. 草酸浸蚀对氧化物阳极形貌及电催化性能的影响[J]. *金属学报*, 2005, 41(7): 763-768.  
CHU Li-ying, XU Li-kun, WU Lian-bo, et al. Effect of oxalic acid etching on morphology and electrocatalytic activity of oxide anodes[J]. *Acta metallurgical sinica*, 2005, 41(7): 763-768.