

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20160830006

# 电解二氧化锰复合涂层修饰钛基阳极的制备与性能

温玉清, 尚伟, 谢宝慧, 何楚斌, 王媛媛, 孔丹

(桂林理工大学 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 在电解二氧化锰体系中, 使用的阳极板通常具有易变型, 电流密度低, 电耗高等缺点。为了解决这些问题, 文中选用工业纯钛作为基体, 二氧化锰和二氧化锡作为复合活性涂层, 采用简易的热分解方法制备出钛基复合涂层阳极。通过SEM测试涂层表面形貌, 发现该阳极的涂层致密、呈较平整的层状。采用循环伏安曲线测试并计算积分面积和极化曲线对涂层配方进行研究, 发现烧结温度为450 ℃, 锡/锰比为6:4时的阳极性能最优。与铅阳极和铅银合金阳极对比, 用该复合涂层阳极电解得到的二氧化锰纯度更高, 但其槽压比其它阳极低了约0.2 V左右, 电流效率得到了提高, 从而节约了电解过程中的能耗。因此, 该复合涂层阳极适合做大型电极的阳极板。

**关键词:** 钛基阳极; 复合涂层; 电解二氧化锰

中图分类号: TG174.41

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0085-07

## Preparation and Properties of Composite Coating Modified Titanium Anode for Electrolytic Manganese Dioxide

WEN Yu-qing, SHANG Wei, XIE Bao-hui, HE Chu-bin, WANG Yuan-yuan, KONG Dan

(Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi)

**Abstract:** Anode plates have some disadvantages in the electrolysis, such as easy distortion, low current density, high power consumption, et al. In order to solve these problems, the composite coating of MnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> was prepared on titanium anode by a simple thermal decomposition method. The surface morphology of the composite coating was characterized by SEM. Results show that the coating is dense and smooth with a layer structure. The properties of composite coating are studied by testing the polarization curve, cyclic voltammetry curves and calculating the voltammetry curve integral area. It is showed that the optimum coating is Sn/Mn with a ratio 6:4 sintering at 450 ℃. The composite coating anode has much obvious advantages, compared with lead anode, lead silver alloy anode and the titanium anode. Higher purity MnO<sub>2</sub> has obtained by using the composite coating anode. The voltage is reduced about 0.2 V improved the current efficiency. Therefore, the composite coating anode is suitable for the anode plate of large electrodes.

**Keywords:** titanium based anode; composite coating; electrolytic manganese dioxide

收稿日期: 2016-08-30; 修回日期: 2017-03-19

网络出版日期: 2017-03-22 17:54; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170322.1754.002.html>

通讯作者: 尚伟(1978—), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 应用电化学; E-mail: shangw13@163.com

基金项目: 广西自然科学基金(2014GXNSFAA118335); 桂林理工大学博士科研启动项目(002401003351); 广西中青年教师基础能力提升项目(KY2015LX110)

**Fund:** Supported by Natural Science Foundation of Guangxi (2014GXNSFAA118335), Guilin University of Technology Research Foundation (002401003351) and Guangxi Enhance Young Teacher's Basic Ability Foundation (KY2015LX110)

引文格式: 温玉清, 尚伟, 谢宝慧, 等. 电解二氧化锰复合涂层修饰钛基阳极的制备与性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 85-91.

WEN Y Q, SHANG W, XIE B H, et al. Preparation and properties of composite coating modified titanium anode for electrolytic manganese dioxide[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 85-91.

## 0 引言

电解二氧化锰主要用于锌锰电池的阴极材料，在超级电容、污水处理、陶瓷和氧化剂等方面也有研究和广泛应用。但是在电解二氧化锰工业中，电解阳极对电极反应的速度、选择性(方向)、电流效率、能源消耗及最终产品电解二氧化锰的质量都有较大的影响，因此电解二氧化锰工业受阳极的约束非常大。在电解二氧化锰时阳极发生氧化反应而且通常反应条件比较苛刻，易导致阳极损耗，而且要求电极对沉积二氧化锰有电化学催化性能，有较低的过电位和较低的槽压，因此对于阳极材料的选择是电解二氧化锰工业的难题之一。可见，研制一种新型的阳极，在当今能源十分紧张的大环境下，具有较大的经济价值。

在电解二氧化锰工业中阳极通常选用不溶性阳极，主要有石墨电极<sup>[1-2]</sup>、铅及其合金电极<sup>[3-4]</sup>、钛及其复合涂层阳极<sup>[5-6]</sup>和铂族贵金属DSA阳极<sup>[7]</sup>，它们各有优缺点。在现研究阶段的活性层材料可以分为以下几个类型：①耐腐蚀性优秀的PbO<sub>2</sub>活性层<sup>[8]</sup>；②高电催化活性的MnO<sub>2</sub>活性层<sup>[9-10]</sup>；③可改变表面形貌活性层材料SeO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>；④贵金属活性层材料：RuO<sub>2</sub><sup>[12-16]</sup>、IrO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>、PtO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[19]</sup>等。但钛及其复合涂层阳极，因为其相比传统的阳极如石墨和铅合金，具有更优秀的电催化活性和使用寿命，又比铂族贵金属DSA电极有更有利的成本优势，所以被广泛的用于氯碱行业、电镀行业、电解行业、污水处理等。因此，在电解二氧化锰工业上，使用钛基复合涂层阳极成为一种趋势。

较早使用的涂层阳极是二氧化锰修饰钛基阳极，主要是通过热分解的方法在钛基体上覆盖一层β-MnO<sub>2</sub>活性材料，在电解时基体不与溶液接触，活性层起到了导电及电催化的作用。该阳极存在一定的缺点：二氧化锰涂层表面裂纹较多空隙率较大，使用一段时间后电解液会透过活性层与基体反应生成TiO<sub>2</sub>中间层，导致阳极电阻变大严重使阳极钝化。许多研究者在基体和涂层之间添加含Sn、Sb、Pb的氧化物，以改善电极性能。其中SnO<sub>2</sub>耐酸碱腐蚀，选择性好，导电性较好，如王雅琼等<sup>[20]</sup>制备了Ti/SnO<sub>x</sub>/SbO/MnO电极，并进行阳极加速寿命实验，研究结果表明该复合电极寿命在电流密度为4 A/m<sup>2</sup>下1 mol/L硫酸溶液中能够达到39 h。

为提高钛基阳极的电流效率，降低电解槽压，

简化制备工艺，文中采用简单制备工艺复合涂层电极，研究煅烧温度和Sn/Mn摩尔比对钛基复合涂层阳极电化学性能变化规律以及对槽压影响规律。为制备出具有选择性和耐腐蚀性好、价格低廉、电解的二氧化锰产品纯度高等特点的阳极提供了试验基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 涂层制备

基体材料为TA2工业纯钛片，尺寸为30 mm×100 mm。首先，打磨除去钛基体表面氧化膜。然后将钛片放入质量分数为10%的微沸NaOH溶液中加热10 min，在除油后将钛基体用蒸馏水冲洗干净。打磨后的钛片表面比较光滑，涂层的附着力很差，需要经过刻蚀来增加涂层的结合力。使用质量分数20%的草酸溶液在微沸时对钛片进行酸刻蚀，刻蚀时间为2 h。水洗后酸刻蚀的钛基体表面呈灰色麻状，然后将其放入无水乙醇中备用。

将四氯化锡和硝酸锰溶液分别溶解在无水乙醇中，两者溶液体积分数均为0.3 mol/L，涂刷涂层前将两种溶液按Sn : Mn=1 : 9、2 : 8、3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4、7 : 3、8 : 2、9 : 1充分混合。力求涂刷均匀，厚度一致。然后，将涂刷好的钛片放入80 °C的烘箱中烘干15 min。将烘干后的钛片在电炉600 °C下煅烧1 min，煅烧时需要让钛片的正反面受热均匀，煅烧结束后将其取出在室温中自然冷却。最后，将复合涂层修饰钛基阳极放入450 °C的马弗炉中保温1 h，重复操作3次。

制备的钛基阳极应用到电解二氧化锰中，观察其槽压和电流效率的变化。使用复合涂层修饰钛片作为阳极，阴极为工业纯钛片。极间距80 mm，阳极电流密度100 A/m<sup>2</sup>，电解液浓度0.3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.8 mol/L MnSO<sub>4</sub>，电解温度为90 °C。

### 1.2 涂层结构及性能测试

涂层表面形貌和元素成分借助英国牛津公司JSM-6380LV扫描电子显微镜(SEM)分析。合金的相结构采用日本理学的RigakuD/max2500型X射线粉末衍射仪进行分析，条件为：Cu靶(Kα射线λ=1.540 4 Å)作为辐射源、管电压为45 kV、管电流为50 mA、扫描范围为10~80°。

电化学性能测试使用CHI660E电化学工作站，在室温下进行。采用三电极体系，研究电极为所

制备复合涂层钛基阳极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极。电解液均为浓度 $0.5\text{ mol/L}$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。极化曲线扫描电位区间为 $-0.5\sim 4\text{ V}$ , 扫描速度为 $0.01\text{ V/s}$ 。循环伏安曲线的扫描电位区间为 $0.16\sim 1.16\text{ V}$ , 扫描速度为 $0.01\text{ V/s}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌及成分

锌锰复合涂层修饰钛基阳极表面形貌如图1所示。由图1可以看出, 该复合涂层致密呈凹凸不平的层状, 且表面存在少许的裂纹, 但裂纹都比较浅只停留在表面层。这样的形貌结构能增加钛基阳极的真实表面积。而底层较致密的涂层可以有效防止阳极基体被氧化, 提高阳极的使用寿命。表1为复合涂层修饰钛基阳极表面的成分, 可以看出钛基阳极表面的元素主要是有氧、钛、锰、锡。

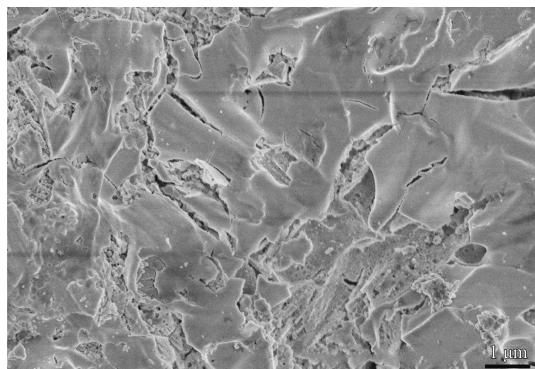


图1 复合涂层修饰钛基阳极表面形貌

Fig.1 Morphology of composite coating modified Ti anode

表1 复合涂层修饰钛基阳极表面成分

Table 1 Surface composition of composite coating modified Ti anode

Element	Weight ratio / %	Atomic ratio / %
O	39.76	76.56
Al	1.07	1.22
Cl	1.64	1.43
Ti	7.92	5.09
Mn	9.38	5.26
Sn	40.23	10.44

### 2.2 相结构

复合涂层修饰钛基阳极的XRD分析如图2所示。与标准卡进行对比可以看出, 其中阳极基体钛的峰最为明显, 这是由于涂层较薄, 测到基体导致的。同时也出现了二氧化锡和二氧化锰的

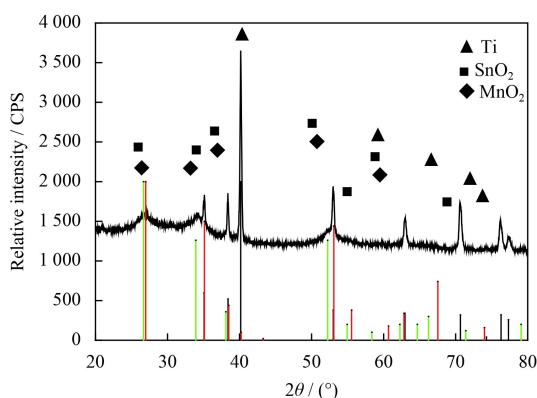


图2 复合涂层修饰钛基阳极的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of composite coating modified Ti anode

峰, 可以判断在钛基阳极表面已经成功修饰了二氧化锰和二氧化锡复合涂层。

### 2.3 极化曲线分析

将复合涂层中元素比例为 $\text{Sn} : \text{Mn} = 1 : 9$ 、 $2 : 8$ 、 $3 : 7$ 、 $4 : 6$ 、 $5 : 5$ 、 $6 : 4$ 、 $7 : 3$ 、 $8 : 2$ 、 $9 : 1$ , 依次编号为1~9号。在 $0.5\text{ mol/L}$ 的硫酸溶液中分别测试不同 $\text{Sn}/\text{Mn}$ 比复合涂层修饰钛基阳极在不同温度下烧结的极化曲线如图3和图4所示。极化曲线可以很好的反映出阳极的析氧过电位以及阳极的极化率。作为电解二氧化锰用阳极其主反应为沉积二氧化锰, 但一般会存在一些其它的副反应, 如析氧反应, 所以要求其有较高的析氧过电位来抑制副反应的发生从而保证较高的电流效率; 同时阳极还应该有较高的交换电流密度, 同样的电极电位下电流密度越大说明电荷转移的量越多, 反应的极化率越小。

由图3可以看出, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结不同 $\text{Sn}/\text{Mn}$ 比复合涂层修饰钛基阳极, 除了3号阳极的析氧电位

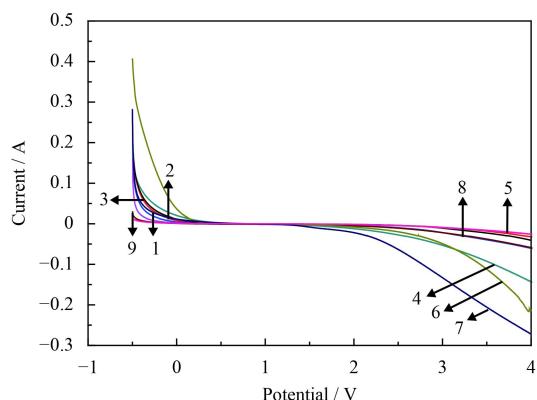


图3  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结不同 $\text{Sn}/\text{Mn}$ 比复合涂层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Ti anode with different  $\text{Sn}/\text{Mn}$  ratio were sintered at  $450\text{ }^\circ\text{C}$

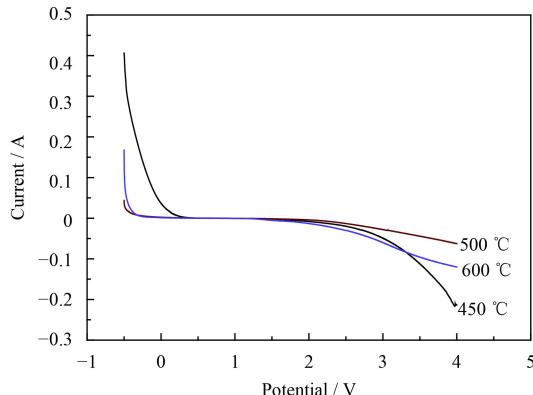


图4 不同温度烧结Sn/Mn比为6:4的钛基阳极极化曲线

Fig.4 Ti based anode polarization curves of Sn/Mn ratio of 6:4 at different temperatures

在1.6 V，其它阳极析氧电位均在2~2.5 V左右。其中6号钛基阳极拥有较高的析氧电位同时其电极极化率最低。

由图4可以看出，在复合涂层的Sn/Mn为6:4的条件下，在500 °C烧结的钛基阳极其析氧可以被很好的抑制，但其交换电流密度比较低。在600 °C烧结的钛基阳在1.5 V就开始发生析氧反应。在450 °C烧结的钛基阳极性能最好，拥有较高的析氧电位同时其电极极化率最低。

#### 2.4 循环伏安分析

在450 °C下烧结不同Sn/Mn比复合涂层修饰钛基阳极的循环伏安曲线和循环伏安曲线积分面积分别如图5和图6所示。

循环伏安曲线的扫描电位范围为0.16~1.16 V，这个电位区间介于析氢电位和析氧电位之间，基

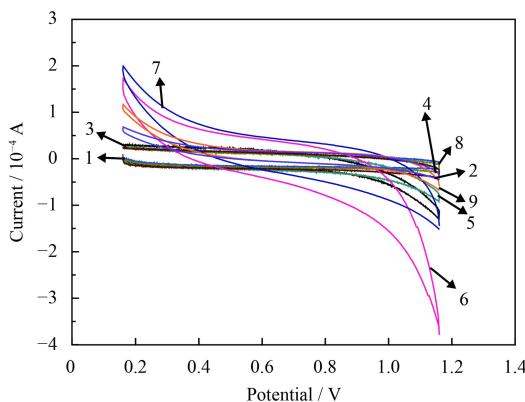


图5 450 °C烧结不同Sn/Mn比复合涂层修饰钛基阳极循环伏安曲线

Fig.5 CV curves of Ti based anode with different Sn/Mn ratio were sintered at 450 °C

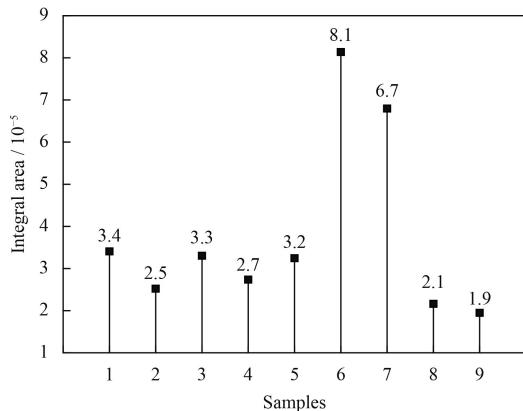


图6 450 °C烧结不同锡锰比复合涂层修饰钛基阳极循环伏安曲线积分面积

Fig.6 Integral area of CV curve of the modified Ti anode with different Sn/Mn ratio at 450 °C

本上没有发生析氢和析氧反应，所以产生的电流为阳极双电层充电电流。循环伏安曲线的积分面积可以说明钛基阳极表面的电化学活性，反映出其电化学催化性能。由图6可以看出，6号阳极的积分面积最大，这可能是由于Sn/Mn比为6:4时，复合涂层的表面形成了更致密的结构，使得其电化学活性得到提高。

不同温度下烧结钛基阳极的循环伏安曲线和循环伏安曲线积分面积如图7和图8所示。由图7和图8可以看出，450 °C烧结下6号阳极的曲线积分面积最大，说明450 °C下钛基阳极的活性最高。而当烧结温度上升到500 °C时曲线的积分面积下降，600 °C下曲线的积分面积最低，说明烧结温度升高使得阳极活性降低。因此，在450 °C下烧结的6号钛基阳极活性最好。

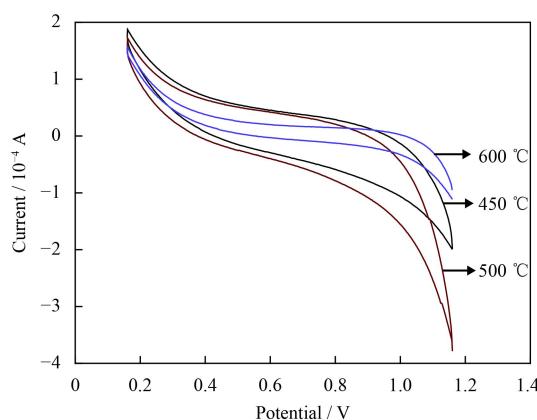


图7 不同温度烧结Sn/Mn比为6:4的钛基阳极循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of Ti anode with Sn/Mn ratio of 6:4 at different temperatures

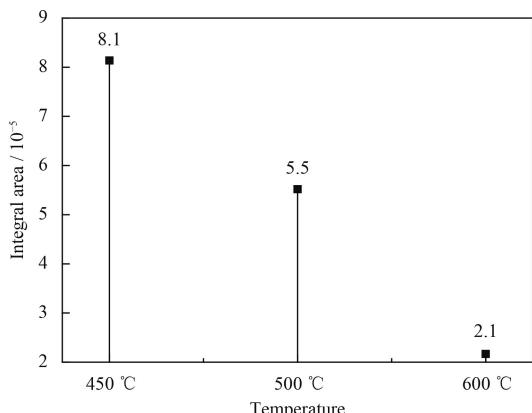


图 8 不同温度烧结 Sn/Mn 比为 6 : 4 的钛基阳极循环伏安曲线积分面积

Fig.8 Integral area of the CV curve of Ti anode with Sn/Mn ratio of 6 : 4 at different temperatures

## 2.5 电解槽压和电流效率

在不同温度下烧结的不同 Sn、Mn 比复合涂层修饰钛基阳极的电解槽压见表 2, 其电流效率见表 3。电解槽压和电流效率是影响电解二氧化锰能耗的重要因素, 所以电解槽压越低越好, 电流效率越高越好。由表 2 可以看出, 从 1 号阳极到 9 号阳极电解槽压先下降后小幅上升, 其中 6 号阳极槽电压最低。由表 3 可以看出, 电解二氧化锰电流效率随钛基阳极表面活性层的元素比例和烧结温度变化不大。

综合极化曲线、循环伏安曲线、电解槽压和电流效率对比发现, 在改变涂层元素的比例时, 除了电解二氧化锰的电流效率变化不大之外, 其它性能均有明显的变化。钛基阳极的析氧电位随着混合比例的增大而减小, 但都保持在较高的析氧电位上; 6 号阳极具有最小的极化率和最低的电解槽压。

表 2 不同温度下烧结不同 Sn/Mn 比的钛基阳极电解槽压

Table 2 Electrolytic voltage of Ti based anode of different Sn/Mn ratio at different temperatures (V)

Electrolytic voltage	450 °C	500 °C	600 °C
1	3.522 1	4.077 7	4.847 7
2	3.353 3	3.963 9	4.448 0
3	2.964 7	4.357 0	3.858 9
4	2.695 3	3.991 8	4.247 4
5	2.386 6	2.719 8	3.316 6
6	2.382 9	2.487 3	3.076 1
7	2.414 7	3.395 4	3.431 2
8	2.525 6	3.735 7	3.426 1
9	2.464 5	3.583 4	3.806 7

表 3 不同温度下烧结不同 Sn/Mn 比的钛基阳极电解电流效率

Table 3 Current efficiency of Ti based anode of different Sn/Mn ratio at different temperatures (%)

Current efficiency	450 °C	500 °C	600 °C
1	96.4	94.7	
2	93.3	94.8	94.3
3	94.7	88.9	91.7
4	95.3	97.4	93.6
5	96.6	96.1	98.1
6	95.9	95.7	94.9
7	94.4	95.5	92.6
8	96.5	93.4	92.7
9	94.6	94.2	97.1

槽压; 由循环伏安曲线积分面积反映的电化学催化活性中, 5、6、7 号阳极上都有较高的电化学催化活性。因此, 确定电解二氧化锰用复合涂层修饰钛基阳极的最佳制备条件为: 复合涂层中 Sn/Mn=6 : 4, 烧结温度为 450 °C。

## 2.6 钛基阳极与其它阳极的对比

电解二氧化锰用不同阳极的极化曲线如图 9 所示, 钛基阳极的析氧电位在 2.2 V, 且钛基阳极的阳极极化率小。铅及铅合金阳极的电极反应最先是生产一层 PbO<sub>2</sub> 氧化膜, 氧化膜在 0 V 开始出现, 在 1.8 V 时开始快速生成, 由于极化作用其生成速度在 2.2 V 左右开始下降, 并开始析氧。

不同阳极的循环伏安曲线如图 10 所示, 其对应的循环伏安曲线的积分面积如图 11 所示。由图 10、11 可以看出, 铅和铅合金阳极同样具有较大的积分面积, 这可能是在反应时它们的表面先生成一层氧化膜, 所以其表面活性会相对降低。

不同阳极的电解槽压和电流效率见表 4。由

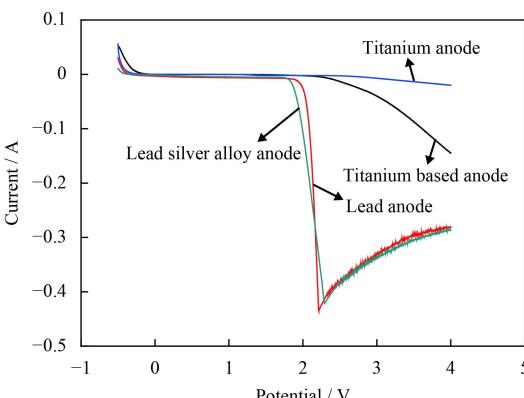


图 9 不同类型阳极的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of different types of anode

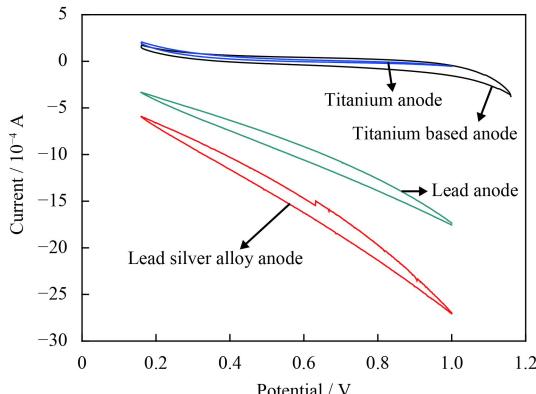


图 10 不同类型阳极的循环伏安曲线

Fig.10 CV curves of different types of anode

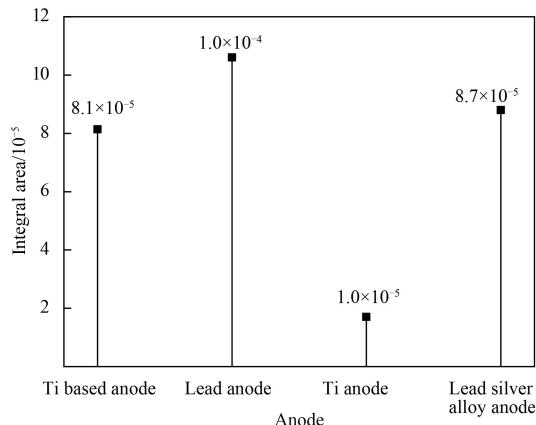


图 11 不同类型阳极的循环伏安曲线积分面积

Fig.11 Integral area of CV curves for different anode

表 4 不同类型阳极的电解槽压和电流效率

Table 4 Voltage and current efficiency of different types of anode

Anode	Ti based anode	Lead	Lead silver alloy
Voltage / V	2.364 8	2.985 2	2.517 4
Current efficiency / %	93.8	82.6	92.2

表4可以看出,钛基阳极的电解槽压最低只有2.3 V,而铅阳极的槽电压最高达到了2.98 V,铅银合金阳极电压在2.5 V左右。而且,除了铅阳极的电流效率较低之外,其它阳极的电流效率都在90%以上。可以看出,钛基阳极的电解槽压最低且电流效率达到较高的水平,所以,钛基阳极在这4个阳极中最适合做电解二氧化锰的阳极。

不同阳极的电解产物二氧化锰XRD分析见图12。由图12可以看出,使用4种阳极电解的主要产物都为二氧化锰,且它们的晶型基本相同。但是铅阳极和铅银合金阳极产物出现了二氧化铅的峰,其主要产生原因是因为铅阳极和铅银合金阳极质软在烘干后将二氧化锰剥离阳极时将阳极表

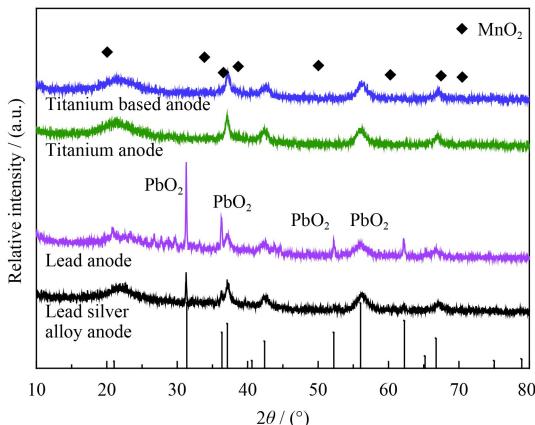


图 12 不同类型阳极电解生成的二氧化锰XRD图谱

Fig.12 XRD patterns of different types of anode electrolytic MnO<sub>2</sub>

面的二氧化铅一起剥落。锌锰复合涂层修饰钛基阳极的产物纯度高,更适合作为电解二氧化锰用阳极。

### 3 结 论

(1)采用热分解法制备了锡锰复合涂层修饰钛基阳极,其涂层致密呈凹凸不平的层状,表面存在少许的裂纹,但裂纹都比较浅只停留在表面层。钛基阳极表面的元素主要是有氧、钛、锰、锡,其表面的物质为二氧化锰和二氧化锡。

(2)锡锰涂层钛基阳极均有较高的析氧电位,涂层烧结温度为450 °C锡锰比6:4时阳极的极化率最小。电解二氧化锰实验发现在不同烧结温度下锡锰比例按10%~50%增加时阳极的电解槽压逐渐减小,在涂层锡锰比例6:4时阳极槽压最低,随着锡的比例继续增加槽压上升;在3个温度体系中450 °C烧结的阳极整体槽压最低,这和电化学性能测试的结果一致。涂层锡锰比对电流效率的影响不大,且电流效率基本在90%以上。

(3)与其它阳极对比发现,钛基阳极有明显的优势,在100 A/m<sup>2</sup>电流密度下电解槽压只有2.3 V而电流效率达到90%以上,且产物容易剥离,产物不含杂质。钛阳极虽然产物不含杂质,但其电解槽压达到2.5 V。铅阳极和铅银合金阳极电压分别为2.9 V和2.5 V,并且产物剥离时容易将表面的二氧化铅一起剥落。

(4)钛基阳电解槽压比其它阳极低0.2 V以上,比铅阳极的电流效率高10%以及产物纯度更高,比其它阳极更适合作为电解二氧化锰用阳极。

## 参考文献

- [1] 荆秀艳. 石墨、铝电极低压脉冲电解含油废水效果对比[J]. 西安科技大学学报, 2010, 30(2): 192-196.  
JING X Y. Comparison of treatment effects of oil wastewater by a luminous graphite electrode by low-voltage pulse electrolysis[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2010, 30(2): 192-196 (in Chinese).
- [2] 廖先杰, 翟玉春, 谢宏伟, 等. 低温熔盐电解法制备金属Ti及其动力学[J]. 材料研究学报, 2012(6): 590-596.  
LIAO X J, ZHAI Y C, XIE H W, et al. Preparation of Ti by direct electrochemical deoxidation in low temperature molten salt[J]. Journal of Materials Research, 2012(6): 590-596 (in Chinese).
- [3] YANG H T, LIU H R, GUO Z C, et al. Electrochemical behavior of rolled Pb-0.8% Ag anodes[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 144-150.
- [4] 杨海涛, 陈步明, 郭忠诚. 铅基合金阳极在有色金属湿法冶炼中的研究与发展[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 20-24.  
YANG H T, CHEN B M, GUO Z C, et al. Research and development of lead-based alloy anodes in non-ferrous metal smelting[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(2): 20-24 (in Chinese).
- [5] SHI Y, MENG H, SUN D, et al. Effect of  $\text{SbO}_x + \text{SnO}_2$  intermediate layer on the properties of Ti-based  $\text{MnO}_2$  anode[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2007, 23(10): 1553-1559.
- [6] 张恒, 吴元花. 制备二氧化锰大型Ti-Mn合金阳极性能的研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 574-580.  
ZHANG H, WU Y H. Performance of large Ti-Mn alloy anode for preparation of manganese dioxide[J]. Rare Metal, 2014, 38(4): 574-580 (in Chinese).
- [7] ZHOU M H, LIU L, JIAO Y L, et al. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes[J]. Desalination, 2011, 277(1-3): 201-206.
- [8] ZHANG Q L, GUO X Y, CAO X D, et al. Facile preparation of a  $\text{Ti}/\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$  electrode for the electrochemical degradation of 2-chlorophenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 975-981.
- [9] YONGLE N, HUIMIN M, DONG C, et al. Preparation of  $\text{IrO}_2 + \text{MnO}_2$  coating anodes and their application in  $\text{NaClO}$  production[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2008, 15(4): 461-467.
- [10] 史艳华, 孟惠民, 孙冬柏, 等. 阳极电沉积法制备锰类氧化物涂层电极的研究[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(1): 39-42.  
SHI Y H, MENG H D, SUN D B, et al. The research of manganese oxide coating electrode by anode electrodeposition process [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2008,
- 29(1): 39-42 (in Chinese).
- [11] SUN Y, TIAN X K, HE B B, et al. Studies of the reduction mechanism of selenium dioxide and its impact on the microstructure of manganese electrodeposits[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8305-8310.
- [12] SUN W, LEE J W, YEO I H, et al. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{RuO}_2$ [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50: 849-855.
- [13] HU C C, WANG C W, WU T H, et al. Anodic composite deposition of hydrous  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  nanocomposites for electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 90-98.
- [14] 王清泉, 刘贵昌, 刘坤. 稀土La掺杂对Ru-La-Ti涂层阳极电催化性能的影响[J]. 材料保护, 2007, 40(5): 1-3.  
WANG Q Q, LIU G C, LIU K, et al. Effect of rare earth La doping on electrocatalytic performance of Ru-La-Ti coating anodes[J]. Material Protection, 2007, 40(5): 1-3 (in Chinese).
- [15] 范农杰, 竺培显, 韩朝辉, 等. 稀土La对RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>涂层钛阳极表面结构和性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 36(8): 217-221.  
FAN N J, ZHU P X, HAN C H, et al. Effects of La on microstructure and properties of  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  titanium anode coating[J]. Materials Protection, 2015, 36(8): 217-221 (in Chinese).
- [16] 翟东. Ru-Ir-Ti/Ti氧化物涂层阳极的制备工艺与表面改性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学. 2012.
- ZHAI D. Study on preparation process and surface modification of Ru-Ir-Ti/Ti oxide anodes[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
- [17] ALEXANDRA P, ANNETT R, SANDRA E T, et al. Pt/Ir<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode catalyst for low temperature polymer electrolyte fuel cell-application in MEAs, performance and stability issues[J]. Catalysis Today, 2016, 262: 161-169.
- [18] MOHAMMAD M N, SEYEDEH M H. Highly dispersed  $\text{PtO}_2$  on layered Mn oxide as water-oxidizing catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(16): 6798-6804.
- [19] YAN Z W, LI G, WANG J S, et al. Electro-catalytic study of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated anodes with pretreated titanium substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 60-66.
- [20] 王雅琼, 许文林, 陆路德, 等. MnO活性层制备条件对Ti/SnO<sub>x</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO电极性能的影响[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1362-1366.  
WANG Y Q, XU W L, LU L D, et al. MnO two active layer preparation conditions for Ti/SnO<sub>x</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO electrode performance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(6): 1362-1366 (in Chinese).