

沿[111]方向择优生长 Pt/Ti 电极制备及析氯电催化活性

朱玉婵, 袁 敏, 张 欢, 王 乐, 全姗姗, 柴 波, 任占冬

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘 要: 针对目前低浓度氯化钠电解过程中存在的氧化物尺寸稳定阳极(DSA)使用寿命短以及 Pt 电极使用量高的问题, 本研究通过磁控溅射法制备了具有沿[111]方向择优生长的 Pt/Ti 电极。SEM 结果显示, 磁控 Pt 表面平整, 分散均匀, 粒度大小为 10 nm; 通过 XPS 表征, 未见到基体 Ti 的特征峰, 说明其表面覆盖度好。电化学循环伏安曲线(CV)显示, 磁控 Pt 的电化学面积最小, 仅为 1.08 cm^2 , 接近电极表观面积; 磁控 Pt 氧区吸附电量和氢区吸附电量的比值为 0.83, 说明其对氧吸附能力较差, 不利于发生析氧反应。在单位电化学面积上, 当电极电势为 1.6 V 时, 磁控 Pt 的析氯电流达到 0.085 A/cm^2 , 分别是电沉积 Pt 和热分解 Pt 的 3.27 和 49.0 倍, 说明磁控 Pt 单位活性位点上具有很高的析氯反应活性。在此基础上, 进一步研究表明磁控 Pt 电极析氯反应的 Tafel 斜率为 44.3 mV/dec , 其析氯反应机理符合 Volmer-Heyrovsky 机理, 速控步骤为电化学复合脱附步骤。

关 键 词: 氯析出; Pt/Ti; 磁控溅射; 形貌; 机理

中图分类号: TQ151 文献标识码: A

Preparation of Pt/Ti Electrodes Preferred Growth along the [111] Direction and Its Electrocatalytic Activity for Chlorine Evolution

ZHU Yu-Chan, YUAN Min, ZHANG Huan, WANG Le, QUAN Shan-Shan, CHAI Bo, REN Zhan-Dong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: To solve the short service life of dimensionally stable anode (DSA) and the high dosage of Pt electrode in the process of low concentration sodium chloride electrolysis, the Pt/Ti electrode preferred growth along the [111] direction was prepared by magnetron sputtering. The electrode surface of the magnetron sputtering Pt was uniform with particle size of 10 nm. The characteristic peaks of Ti were not found in the XPS spectrum, which showed that the Ti matrix was completely covered by Pt. Electrochemical cyclic voltammetry (CV) results showed that the electrochemical area of the magnetron sputtering Pt was the smallest (1.08 cm^2), which was close to the apparent surface area of the electrode. In addition, the electrical amperage ratio of the oxygen adsorption area to the hydrogen adsorption area was only 0.83 calculated from the CV diagram. So it can be predicted that the oxygen adsorption capacity on the magnetron sputtering Pt is very poor and not prone to the oxygen evolution reaction. When the electrode potential was 1.6 V, the chlorine evolution reaction current of the magnetron sputtering Pt was 0.085 A/cm^2 in the unit electrochemical area, which was 3.27 and 49.0 times that of the electro-deposition Pt and thermal decomposition Pt, respectively. It showed that the magnetron sputtering Pt had a high activity of chlorine evolution in the unite active site. It may be related to the special morphology of its surface (111) crystal surface. On the basis of the

收稿日期: 2015-10-12; 收到修改稿日期: 2016-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(31101370); 武汉轻工大学科研项目(2015d8)

National Natural Science Foundation of China (31101370); Research and Innovation Initiatives of WHPU(2015d8)

作者简介: 朱玉婵(1980-), 女, 博士, 副教授. E-mail: zhuyuchan@163.com

通讯作者: 任占冬, 副教授. E-mail: renzhandong@163.com

above, the Tafel slope of the magnetron sputtering Pt was 44.3 mV/dec. The mechanism of chlorine evolution reaction was in accordance with the mechanism of Volmer-Heyrovsky, and the rate controlling step was the electrochemical desorption step.

Key words: chlorine evolution; Pt/Ti; magnetron sputtering; morphology; mechanism

氯气是一种重要的化工原料,经常用于生产聚合物、杀菌剂和药物中间体等。目前,全世界氯产量约6000万吨/年,我国占40%左右,主要是通过电解氯化钠溶液得到,而电极材料析氯性能的优劣决定着电解效率。目前,电极材料主要采用钛基氧化物尺寸稳定阳极(DSA)和Pt电极。 RuO_2 的析氯活性最好,在氯碱工业中被广泛使用。但在NaCl浓度较低,如海水电解(2wt%~5wt%)和氧化电解水杀菌剂(0.05wt%~0.5wt%)的制备过程中, RuO_2 电极稳定性差,使用寿命短,电解效率低。这是因为 RuO_2 除了具有较高的析氯活性外,还具有较高的析氧活性^[1-4],所以在稀NaCl溶液电解时会产生大量析氧副反应,从而破坏电极表面的缺氧固溶体结构。 IrO_2 电极析氯活性略低于 RuO_2 电极,但其稳定性却高很多,不过仍然不能满足商品化使用要求。制备多组分复合氧化物电极成为解决方案,如 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ^[5]、 Ir-PtO_2 ^[6]、 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ ^[7-11]、 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ ^[12]等。但复合氧化物电极制备步骤复杂,电极组成和形貌的可控性差,大规模生产仍存在很大问题。所以,目前在稀NaCl溶液电解时,商用化电极仍采用Pt电极,其析氯活性高、析氧活性低、稳定性好、使用寿命长。制备Pt/Ti常规方法主要是采用电沉积法和热分解法,为了达到均匀覆盖的目的,一般Pt含量在1~10 mg/cm²范围,这样会使电极制造成本偏高。

磁控溅射是一种制备薄膜材料的手段,可以实现低用量下的均匀覆盖,且可以通过控制磁控溅射工艺条件获得特殊表面形貌。如Zhang等^[13]在碳纸表面制备了垂直于碳纤维表面生长的Pt/VACNFs,其甲醇氧化活性是商品化Pt/C(JM)的5.3倍。Dameron等^[14]在碳粉上制备了不同组成和晶型结构的PtRu合金,其载量为30wt%时与商品化PtRu催化剂活性相当。Suzuki等^[15]溅射不同粒径大小的Pt纳米粒子,其对氧还原反应活性有较大影响。Tammeveski等^[16-19]将Pt、Pd、Ag溅射到多壁碳纳米管上,提高了其氧还原反应活性。本课题组^[20]利用磁控溅射法制备了 Pt_2Si 金属间化合物,相对于纯Pt,乙醇氧化起始电势负移150 mV,活性提高了近一个数量级。本工作则通过磁控溅射法制备低载量Pt/Ti电极,获得沿[111]方向特异性生长的电极表面,并研究其析

氯反应活性。

1 实验方法

1.1 电极的制备

Ti板处理: 首先将钛板(TA1)置于10wt%碳酸钠溶液超声清洗10 min,然后用去离子水洗涤2~3次,用10wt%草酸在96℃下活化1 h,再用去离子水冲洗2~3次后晾干,密封保存在无水乙醇中待用。

磁控Pt/Ti的制备: 将处理好Ti板放在真空室样品台上,采用纯度为99.99%的Pt靶。溅射前先将真空室抽真空至 6.6×10^{-4} Pa,然后反复通高纯氩气清洗真空室,并用反溅清洗技术对样品进行原子级别的清洗。为了准确控制溅射膜层的形貌,样品溅射前,需要调整合适溅射角度、气体流量、靶材和样品的距离。溅射时,将真空室压力调整到0.1~1.0 Pa。溅射功率为40 W,溅射时间5 min,并使样品台旋转以便得到均匀膜层。

电沉积Pt/Ti的制备: 以二亚硝基二氨铂为主盐,以氨基磺酸、柠檬酸钠和氨基磺酸铵为添加剂,用氨水调节pH。阳极采用铂电极,阴极采用预处理过的钛板,有效面积1 cm²。在电流为10 mA,温度为85℃下电镀30 min,然后将其取出。

热分解Pt/Ti的制备: 将预处理好的钛板浸入预先制备好的0.2 mol/L H_2PtCl_6 乙醇/异丙醇混合溶液中,浸渍20 s,然后以1 mm/s速度将钛板平稳地从涂液中提拉出来,在粘度和重力作用下基板表面形成一层均匀的液膜,并在130℃烘干10 min至表面溶剂全部挥发,然后放入马弗炉在450℃条件下热氧化10 min,冷却至室温后再次涂膜,此过程重复10次,最后一次热氧化时间为1 h,在马弗炉中退火至室温。

1.2 催化剂表征及电化学测试

采用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和X射线衍射(XRD)技术分析涂层表面形貌、组成和结构,其中扫描电镜型号为S-3000N,日本HITACHI公司;原子力显微镜型号为Bruker Multi-Mode8,采用ScanAsystTM mode模式进行测试;X射线衍射型号为Shimadzu XRD-7000, Cu K α 射线

源, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。另外, 采用英国 Kratos 的 XSAM-800 型(Mg K α 射线源)X 射线光电子能谱仪, 对样品电子结构进行分析, 并用 XPSPEAK41 软件进行拟合。在 CHI700D 电化学工作站上测定电化学性能, 电解池采用三电极体系, 辅助电极为碳纸电极, 参比电极为可逆氢参比电极, 工作电极为 Pt/Ti (表观面积为 1.0 cm^2)。在 25°C , $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中测定电极的循环伏安曲线, 在 4 mol/L NaCl ($\text{pH}=1$) 溶液中测定电极的析氯极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 电极形貌表征

图 1 是磁控 Pt、电沉积 Pt 和热分解 Pt 的 SEM 照片和 AFM 图。从 SEM 照片中可以看出不同制备方法得到 Pt 的形貌上有很大的差异。电沉积 Pt/Ti 电极的表面较光滑, 堆积紧密, 由较大的晶体颗粒团聚而成; 热分解 Pt/Ti 电极的表面呈蜂窝状, 并伴有较小晶体颗粒存在, 这种形貌使其具有较大比表面积, 暴露出更多的活性位点; 磁控 Pt/Ti 电极的表面平整, 分布均匀, 颗粒粒度很小, 只有 10 nm 左右, 远远小于热分解和电沉积 Pt/Ti 电极, 这将大大有利于提高 Pt 的利用率。为了进一步表征磁控 Pt/Ti 表面平整度, 对样品表面做了 AFM 表征, 如图 1(d)所示, 在 $1 \mu\text{m}^2$ 范围内, Pt 的均方根粗糙度(R_q)为 0.46 nm, 算术平均粗糙度(R_a)最大为 0.37 nm, 接近于原子级平滑水平($0.1\sim 0.2 \text{ nm}$), 说明磁控溅射法可以制备出光滑平整的 Pt/Ti 电极。

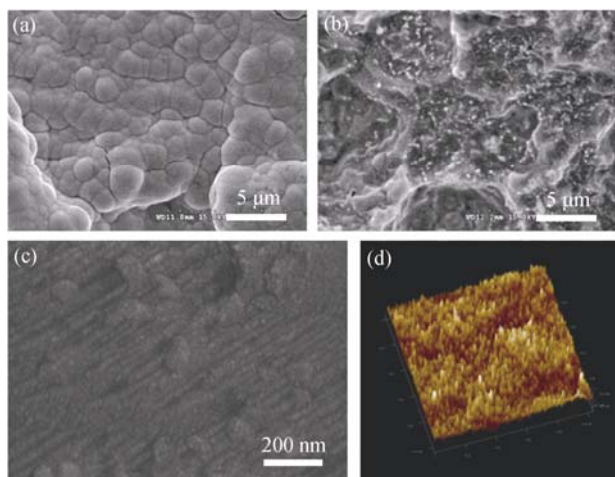


图 1 Pt/Ti 电极的 SEM 照片和 AFM 图片

Fig. 1 SEM images and AFM image of Pt/Ti electrocatalyst (a) Electro-deposition; (b) Thermal decomposition; (c and d) Magnetron sputtering

2.2 电极结构表征

从图 2 可以看出, 采用电沉积和热分解 Pt/Ti 的衍射峰与 Pt 相似, 在 $2\theta=39.9^\circ$ 、 46.4° 和 67.7° 分别与 Pt(JCPDS#04-0802)(111)、(200)和(220)晶面一致。而磁控 Pt 的 XRD 图谱中, 虽然可以观察到三个特征衍射峰, 但是峰强度比例与标准卡相差很大。在标准卡的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 为 1.87:1, 而磁控 Pt/Ti 的 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 为 16.4:1。另外, 从图 2 还可以看出, 由于磁控溅射所制备的薄膜样品厚度较薄, 可以明显看到基体钛板的衍射峰, 其中 Ti(101)晶面衍射峰位置与 Pt(111)晶面相接近, 所以两个峰发生重叠。为了更为准确地表征这种磁控溅射 Pt 的结构, 将基体 Ti 换成单晶硅片, 减少了基体 Ti 板的干扰。从图 3 可以清楚看到, 溅射 Pt 沿着[111]方向择优生长, 这是因为 Pt 是面心立方结构, 其晶粒的表面自由能在(111)晶面上达到最小值, 合理地控制溅射工艺参数, 就会得到(111)晶面择优取向的金属薄膜。另外, 通过 Scherrer 公式计算其粒径, 磁控溅射 Pt 粒径为 9.90nm, 这与前面 SEM 表征结果一致。

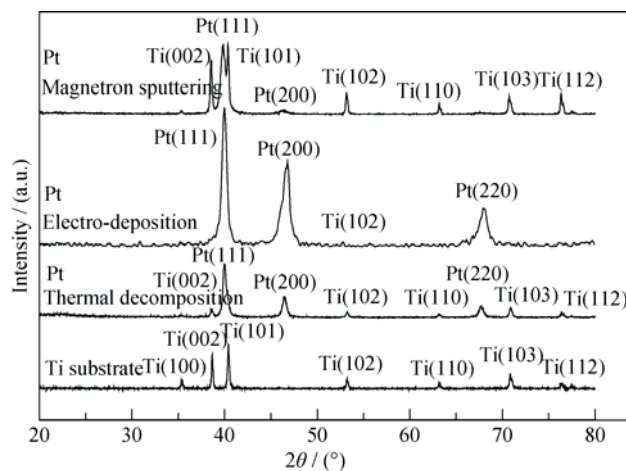


图 2 Pt/Ti 电极的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Pt/Ti electrocatalyst

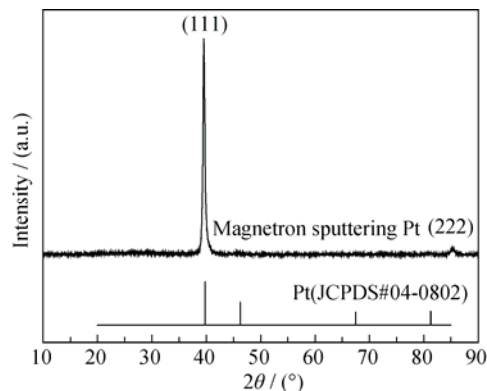


图 3 磁控 Pt/Si(111)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of magnetron sputtering Pt/Si(111) electrocatalyst

2.3 电极表面电子结构表征

磁控 Pt/Ti 电极的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4(a)可以看出, XPS 图中没有检测到 Ti 元素的衍射峰, 说明磁控溅射 Pt 均匀覆盖在 Ti 基体表面, 这与前面的研究结果一致。进一步对 Pt 元素进行精细扫描, 并进行拟合, 从图 4(b)中可以看出, Pt 的电子结合能分别为 71.30 eV($4f_{7/2}$)和 74.54 eV($4f_{5/2}$), 表明 Pt/Ti 中的 Pt 元素均以零价态原子存在, 其 Pt($4f$)的分裂能均为 3.24 eV, 与文献值一致^[21-23]。

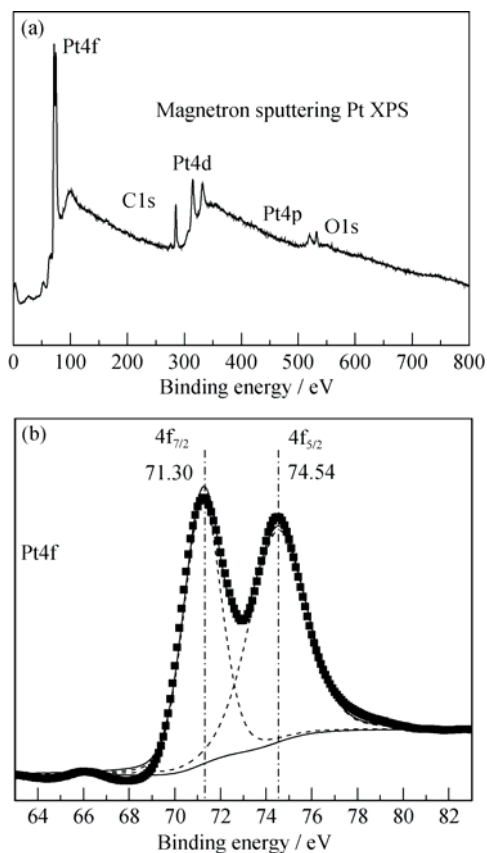


图 4 磁控 Pt/Ti 电极的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum of Pt/Ti electrocatalyst

(a) Full spectrum; (b) Fine spectrum

2.4 电化学表征

下面是三种制备方法得到的 Pt/Ti 的循环伏安曲线(CV)。从图 5 中可以看出, 三种方法制备的电极都具有典型 Pt 表面电化学特征, 如在低电势区(氢区, 0.03~0.4 V), 可以看到明显氢在 Pt 表面欠电势沉积峰(UPD 峰, 如图 a_1 和 a_2), 以及它们对应的氧化峰; 在高电势区(氧区, 0.6~1.3 V)明显看到 Pt 表面的氧化与还原(如图 a_3 和 a_4)。对氧区进行仔细分析, 磁控 Pt 表面起始氧化电势为 0.915 V, 对应还原峰电势为 0.855 V; 电沉积 Pt 表面起始氧化电势为 0.835 V, 对应还原峰电势为 0.824 V; 热分解 Pt 表面起始氧化电势为 0.727 V, 对应还原峰电势为 0.786 V。由此可见, 在磁控 Pt 表面不容易发生氧化反应, 说明其析氧活性较差, 而在电解稀 NaCl 溶液时, 析氯反应和析氧反应是一对竞争反应, 所以析氧活性低有利于提高析氯选择性。对三种电极材料氢区和氧区电量进行积分, 其中热分解 Pt 的氧区电量和氢区电量分别为 23.80 mC 和 12.24 mC, 比例为 1.94:1; 电沉积 Pt 的氧区电量和氢区电量分别为 4.2 mC 和 2.44 mC, 比例为 1.72:1; 而磁控 Pt 的氧区电量和氢区电量分别为 0.1885 mC 和 0.2268 mC, 比例为 0.83:1。从以上数据可以看出, 电沉积 Pt 和热分解 Pt 的氧区电量和氢区电量的比例均接近于 2, 这是因为氢在 Pt 表面吸附时, 电荷转移数为 1e; 而氧在 Pt 表面吸附时, 电荷转移数为 2e。但是磁控 Pt 的氧区电量与氢区电量仅为 0.83, 说明氧在 Pt 表面吸附量远远小于氢, 说明氧在磁控 Pt 表面吸附很难, 进一步证明其析氧活性较差。另外, 由于磁控溅射法在 Ti 基体沉积量很少、平整度高; 而热分解 Pt 具有多孔结构、比表面积大, 所以从图 5 可以看出, 磁控溅射 Pt 电化学面积最小, 仅为 1.08 cm², 接近电极表观面积; 而热分解法 Pt 电化学面积最大, 达到 58.29 cm²; 电沉积法 Pt 电化学面积为 11.62 cm²。

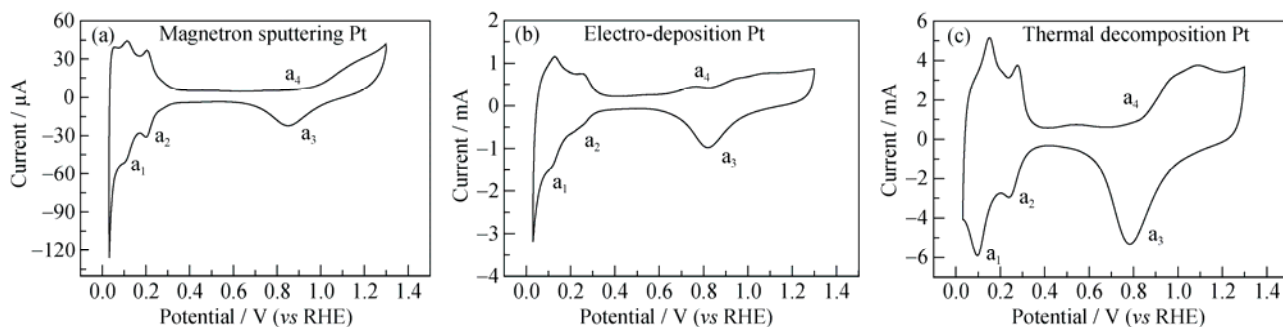


图 5 Pt/Ti 电极的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of Pt/Ti electrocatalyst in 0.5 mol/L H₂SO₄

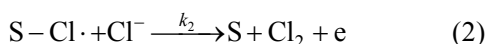
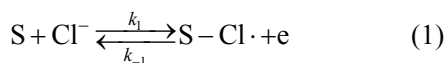
(a) Magnetron sputtering; (b) Electro-deposition; (c) Thermal decomposition

2.5 析氯电催化反应活性

从图 6 中可以看出, 三种电极起始析氯电势基本一致, 都在 1.35 V 附近, 其热力学电势一致, 但是在动力学上却有很大区别。为了准确判断三种电极材料对析氯反应活性的影响, 对其表观电流按电化学面积进行归一化。从图 6 可以看出, 在单位电化学面积上, 析氯反应活性顺序为磁控 Pt>电沉积 Pt>热分解 Pt。当电极电势为 1.6 V 时, 磁控 Pt 的析氯电流密度达到 0.085 A/cm², 分别是电沉积 Pt 和热分解 Pt 的 3.27 和 49.0 倍, 说明磁控 Pt 单位电化学面积上具有很高的析氯反应活性, 这与其表面(111)晶面的特殊形貌有关。因为析氯电化学反应速率较快, 电极表面氯气脱附速率以及扩散传质速率会成为速控步骤^[24], 而磁控 Pt 特殊形貌有利于电子传输和氯气扩散, 从而提高了析氯活性。另外, 磁控 Pt 在基体表面分散十分均匀, 活性位点得到充分利用, 因此析氯反应活性优异。而电沉积法和热分解法很难实现 Pt 在基底上的高度均匀分布。

2.6 析氯电催化反应活性

从前述可知, 磁控 Pt 具有较好的析氯反应活性, 下面进一步分析其析氯反应机理。首先, 从图 7(a)中可以看出, 磁控 Pt 析氯反应的 Tafel 斜率为 44.3 mV/dec, 析氯反应符合 Volmer-Heyrovsky 机理^[25-28], 其反应过程分两步, 其中第二步是其反应的速控步骤, S 代表活性位点。



所以, 其析氯反应电流可以写成

$$i_2 = Fk_2C_{Cl^-}\theta_{Cl\cdot}\exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad (3)$$

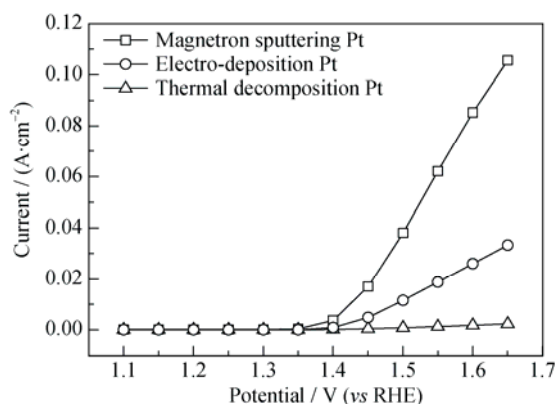


图 6 Pt/Ti 析氯反应的线性伏安曲线

Fig. 6 LSV of Pt/Ti electrocatalyst for chlorine evolution at 5 mV/s in 4 mol/L NaCl (pH=2)

其中 F 为法拉第常数; C_{Cl^-} 为溶液中氯离子浓度; $\theta_{Cl\cdot}$ 为电极表面氯自由基覆盖程度, 可以用 Langmuir 电化学吸附等温式表示:

$$\theta_{Cl\cdot} = \frac{k_2C_{Cl^-}\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)}{1 + k_2C_{Cl^-}\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)} \quad (4)$$

将公式(4)带入公式(3)中, 可以得到公式(5), 再经简单数学变换得到公式(6)

$$i_2 = Fk_2C_{Cl^-} \frac{k_1C_{Cl^-}\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)}{1 + k_1C_{Cl^-}\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)} \exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\frac{\exp\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right)}{i_2} = \frac{1}{Fk_1k_2C_{Cl^-}^2\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)} + \frac{1}{Fk_2C_{Cl^-}} \quad (6)$$

将公式(6)中 $\exp(\beta F\eta/RT)/i_2$ 对 $\exp(-F\eta/RT)$ 作图, 假定传递系数 $\beta=0.5$, 结果如图 7(b)。从图 7 可以看到两者之间成较好的线性关系, 说明在磁控 Pt/Ti 上析氯反应较好地符合 Volmer-Heyrovsky 机理。另外, 通过截距 $1/Fk_2C_{Cl^-}$, 可以计算出 $k_2=1.8\times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}$ 。

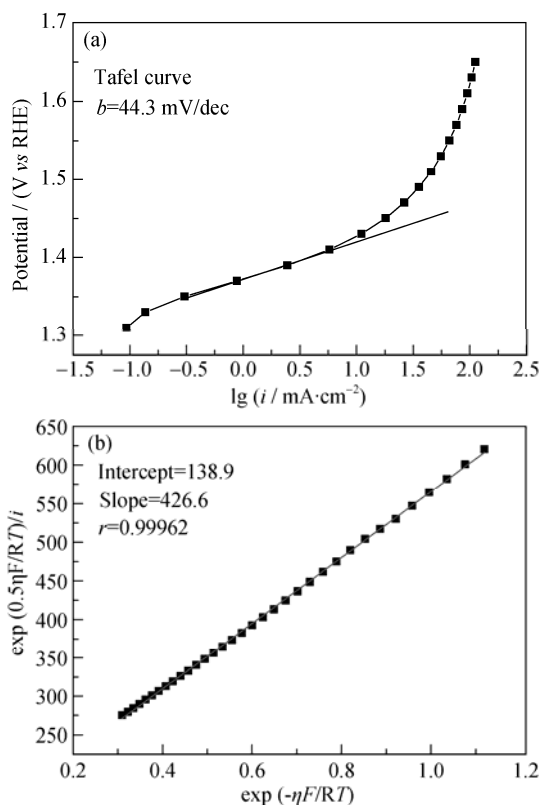


图 7 Pt/Ti 析氯反应的 Tafel 曲线(a)和 Volmer-Heyrovsky 机理的曲线拟合图(b)

Fig. 7 Tafel curve of Pt/Ti electrocatalyst for chlorine evolution (a) and fitting curves of Volmer-Heyrovsky mechanism (b)

在此基础上, 通过斜率 $1/FK_1k_2C_{Cl}^2$ 可以计算出 $K_1=830.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。同理也可以计算出热分解 Pt 的反应速率常数 k_2 为 $3.6 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$, 电沉积 Pt 的反应速率常数 k_2 为 $6.8 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, 明显小于磁控 Pt 的反应速率常数, 所以磁控 Pt 的析氯反应活性更好。

3 结论

通过磁控溅射法制备了具有沿[111]方向择优生长的 Pt/Ti 电极, 其表面平整、均匀分散、覆盖度高, 其粒度大小为 10 nm, 远远小于热分解法和电沉积法制备的 Pt/Ti 电极。磁控溅射法制备 Pt/Ti 的电化学面积小, 接近电极表观面积, 说明其表面平整。循环伏安曲线显示, 磁控 Pt 对氧吸附能力较差, 这将有利于提高析氯的选择性。在单位电化学面积上, 析氯活性顺序为磁控 Pt > 电沉积 Pt > 热分解 Pt。当电极电势为 1.6 V 时, 磁控 Pt 的析氯电流达到 0.085 A/cm^2 , 分别是电沉积 Pt 和热分解 Pt 的 3.27 和 49.0 倍, 说明磁控 Pt 单位活性位点上具有很高的析氯反应电流。进一步研究表明磁控 Pt 电极析氯反应机理符合 Volmer-Heyrovsky 机理, 速控步骤为电化学复合脱附步骤。

参考文献:

- [1] TRIEU V, SCHLEY B, NATTERA H, *et al.* RuO₂-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electroactivity. *Electrochimica Acta*, 2012, **78(9)**: 188–194.
- [2] CAO H Z, LU D H, LIN J P, *et al.* Novel Sb-doped ruthenium oxide electrode with ordered nanotube structure and its electrocatalytic activity toward chlorine evolution. *Electrochimica Acta*, 2013, **91(3)**: 234–239.
- [3] PETRYKIN V, MACOUNOVÁ K, OKUBEA M, *et al.* Local structure of Co doped RuO₂ nanocrystalline electrocatalytic materials for chlorine and oxygen evolution. *Catalysis Today*, 2013, **202(4)**: 63–69.
- [4] NEODOA S, ROSESTOLATO D, FERRO S, *et al.* On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta*, 2012, **80(10)**: 282–291.
- [5] REN Z D, QUAN S S, GAO J, *et al.* The electrocatalytic activity of IrO₂-Ta₂O₅ anode materials and electrolyzed oxidizing water preparation and sterilization effect. *RSC Advances*, 2015, **5(12)**: 8778–8786.
- [6] GAO J, ZHU Y C, REN Z D, *et al.* Electrocatalytic performance of Ir_{0.5}Pt_{0.5}O₂ anode and the preparation of electrolyzed oxidizing water. *CIESC Journal*, 2015, **66(3)**: 992–1000.
- [7] LI W Y, REN Z D, ZHU Y C, *et al.* Electrocatalytic performance of RuO₂-SnO₂ anode and the preparation of electrolyzed oxidizing water. *Journal of Functional Materials*, 2015, **46(19)**: 19118–19125.
- [8] GAUDET J, TAVARES A C, TRASATTI S, *et al.* Physicochemical characterization of mixed RuO₂-SnO₂ solid solutions. *Chemistry of Materials*, 2005, **17(6)**: 1570–1579.
- [9] VAZQUEZ-GOMEZ L, FERRO S, BATTISTI A D. Preparation and characterization of RuO₂-IrO₂-SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology. *Applied Catalysis B Environmental*, 2006, **67(1/2)**: 34–40.
- [10] XIONG K, DENG Z H, LI L, *et al.* Sn and Sb co-doped RuTi oxides supported on TiO₂ nanotubes anode for selectivity toward electrocatalytic chlorine evolution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43(8)**: 847–854.
- [11] CHEN S Y, ZHENG Y G, WANG S W, *et al.* Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172(1)**: 47–51.
- [12] 余浩. 酸性氧化电位水制备技术研究. 重庆: 重庆大学硕士学位论文论文, 2013: 18–20.
- [13] ZHANG C X, HU J, NAGATSU M, *et al.* Magnetron sputtering of platinum nanoparticles onto vertically aligned carbon nanofibers for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 2011, **56(17)**: 6033–6040.
- [14] DAMERON A A, OLSON T S, CHRISTENSEN S T, *et al.* Pt-Ru alloyed fuel cell catalysts sputtered from a single alloyed target. *ACS Catalysis*, 2011, **1(10)**: 1307–1315.
- [15] SUZUKI S, ONODERA T, KAWAJI J, *et al.* Effect of support materials on platinum lattice strain and its oxygen reduction activity. *Applied Catalysis A: General*, 2012, **s427–s428(9)**: 92–97.
- [16] JUKK K, KOZLOVA J, RITSLAID P, *et al.* Sputter-deposited Pt nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **708(10)**: 31–38.
- [17] JUKK K, ALEXEYEVA N, SARAPUU A, *et al.* Electroreduction of oxygen on sputter-deposited Pd nanolayers on multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(9)**: 3614–3620.
- [18] JUKK K, ALEXEYEVA N, RITSLAID P, *et al.* Electrochemical reduction of oxygen on heat-treated pd nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composites in Alkaline Solution. *Electrocatalysis*, 2013, **4(1)**: 42–48.
- [19] TAMMEVESKI L, ERIKSON H, SARAPUU A, *et al.* Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 2012, **20(1)**: 15–18.
- [20] REN Z D, XIAO L, WANG G W, *et al.* Intermetallic Pt₂Si: magnetron-sputtering preparation and electrocatalysis toward ethanol ox-

- idation. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, **23(3)**: 265–268.
- [21] YANCEY D F, CARINO E V, CROOKS R M. Electrochemical synthesis and electrocatalytic properties of Au@Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132(32)**: 10988–10989.
- [22] CHEN S G, WEI Z D, QI X Q, *et al.* Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(32)**: 13252–13255.
- [23] CARINO E V, KIM H Y, HENKELMAN G, *et al.* Site-selective Cu deposition on Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles: correlation of theory and experiment. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(9)**: 4153–4162.
- [24] MENZEL N, ORTEL E, METTE K, *et al.* Dimensionally stable Ru/Ir/TiO₂ anodes with tailored mesoporosity for efficient electrochemical chlorine evolution. *ACS Catalysis*, 2013, **3(6)**: 1324–1333.
- [25] SANTANA M H P, FARIA L A D. Oxygen and chlorine evolution on RuO₂+TiO₂+CeO₂+Nb₂O₅ mixed oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 2006, **51(17)**: 3578–3585.
- [26] HANSEN H A, MAN I C, FELIX S, *et al.* Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12(1)**: 283–290.
- [27] GUERRINI E, CONSONNI V, TRASATTI S. Surface and electrocatalytic properties of well-defined and vicinal RuO₂ single crystal faces. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2005, **9(5)**: 320–329.
- [28] FERRO S, BATTISTI A D. Electrocatalysis and chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide deposited on conductive diamond. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106(9)**: 2249–2254.