

钌镧氧化物涂层析氯反应动力学比较研究

龙萍^{1,2}, 许立坤², 崔秀芳¹, 金国¹

(1. 哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 中国船舶重工集团公司 第七二五研究所, 海洋腐蚀与防护重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 通过热分解法制备了 Ti/RuO₂ 和 Ti/Ru-La-O 氧化物涂层, 利用微分电容和极化曲线等实验方法对涂层 Cl⁻ 特性吸附、La 对 RuO₂ 涂层析氯反应过程的影响及反应机理进行了研究。结果表明, 在 NaCl 溶液中, 涂层表面存在 Cl⁻ 的特性吸附, 这种特性吸附对析氯反应的动力学产生了影响, 导致 Tafel 斜率上升, 反应级数下降, 加入 La 使氧化钌涂层的过电位下降, 交换电流密度增大, 有利于析氯反应的进行。本文对涂层存在的两种可能反应机理进行了比较分析, 认为在中性 NaCl 溶液中析氯反应是由 $2 \equiv \text{S} \cdot \text{OCl}^* \xrightarrow{\text{rds}} 2 \equiv \text{S} \cdot \text{O} + \text{Cl}_2$ 过程控制的。

关键词: 特性吸附; 钌镧氧化物; 析氯反应; Volmer-Tafel 机理; RuO₂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Comparative Study on Kinetics of Chlorine Evolution Reaction for Ru-La-O Oxide Coatings

LONG Ping^{1,2}, XU Li-Kun², CUI Xiu-Fang¹, JIN Guo¹

(1. Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: The Ti/RuO₂ and Ti/Ru-La-O oxide coatings were prepared by thermal decomposition of the metal chlorides in the precursor solution. The specific adsorption of Cl⁻ on coatings, the effect of La on the chlorine evolution reactions (CLER) and the kinetic mechanism were investigated by using differential capacity (DC) and polarization curves (PC). Results show that the coating surface exhibits significantly specific adsorption of Cl⁻ in NaCl neutral solution, which has an influence on the kinetics of the chlorine evolution process, resulting in an increase of the Tafel slope and a decrease of the reaction order. The addition of lanthanum reduces the overpotential of Ti/RuO₂ coating and enhances the exchange current density, which improves the chlorine evolution reaction of the coatings. Both kinetic mechanisms of recombination and electrochemical desorption of adsorbed intermediate species for the coatings are comparatively studied. It is confirmed that the Chlorine evolution reaction on Ru-La-O oxide coatings in NaCl neutral solution is controlled by the process of $2 \equiv \text{S} \cdot \text{OCl}^* \xrightarrow{\text{rds}} 2 \equiv \text{S} \cdot \text{O} + \text{Cl}_2$.

Key words: specific adsorption; Ru-La-O oxides; chlorine evolution reaction; Volmer-Tafel mechanism; RuO₂

收稿日期: 2014-08-18; 收到修改稿日期: 2014-11-06

基金项目: 国家自然科学基金(51275105, 51375106); 国家重点基础研究发展计划(973)(2011CB013404); 中央高校基本科研业务费(HEUCF20151013)

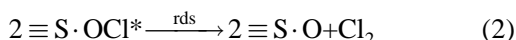
National Natural Science Foundation of China(51275105, 51375106); 973 Program(2011CB013404); Fundamental Research Funds for the Central Universities(HEUCF20151013)

作者简介: 龙萍(1963-), 女, 博士. E-mail: longping@hrbeu.edu.cn

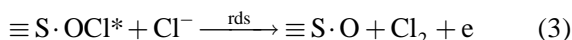
通讯作者: 金国, 教授. E-mail: jinguo@hrbeu.edu.cn

钌基氧化物涂层具有很高的电化学活性, 多年来在氯碱工业、硫酸盐工业以及水电解、超电容、燃料电池等领域都受到极大关注。尽管人们对 RuO_2 涂层的析氯反应机理做了大量工作^[1-2], 但所得到的数据却存在较大的分歧, 例如 Tafel 斜率就有 $120^{[3]}$ 、 $108^{[4]}$ 、 $40\sim 50^{[5]}$ 、 $40^{[6-7]}$ 、 $31\sim 32^{[8]}$ 、 $38^{[8]}$ 和 $30\text{ mV}^{[9]}$ 等多种结果, 这种差异可能与阳极的制备工艺、表面吸附及氧化物表面状态等因素有关^[10-11]。由于反应机理的确证主要以动力学参数 Tafel 斜率和氯离子反应级数为依据, 因此到目前为止, 对钌基氧化物涂层析氯反应机理还没有获得一致认识。

已提出的析氯反应机理, 有 Volmer-Tafel(再结合)机理^[12]、Volmer-Heyrovsky(放电解析)机理^[5]、Kristalik 机理^[13]以及阳极催化活性物参加反应的机理^[14-15]等等, 其中 Volmer-Tafel 机理及 Volmer-Heyrovsky 机理被许多研究者证实并用于解释各自的实验现象。Volmer-Tafel 机理认为, 在电极表面发生了如下反应:



其中 $\equiv \text{S}$ 为表面活性点, Cl^* 为吸附氯, 第二步是两个吸附 Cl^* 再结合释放的过程, 为速度控制步骤(rds)。而对于 Volmer-Heyrovsky 机理, 第二步发生如下反应



该步骤是析氯反应的速度控制步骤。这两个机理与表面 Cl^* 覆盖度有很大的关系。当表面 Cl^* 覆盖度较高时, 一般发生再结合过程; 而当覆盖度较低时, 一般可能发生放电解析过程^[16]。

在 RuO_2 氧化物电极中添加其他元素, 可以提高其催化活性, 降低成本^[17-19]。有研究表明, 稀土元素能够有效提高钌基氧化物涂层的催化活性^[20-21], 其中 La 对电化学活性的影响最为明显^[22]。但到目前为止, 关于钕对钌基氧化物涂层析氯过程的动力学影响还未见报道。在前期对钌钕氧化物涂层成分、表面结构、双电层界面及电化学活性等研究的基础上^[23-25], 本工作利用极化曲线、微分电容等实验技术对该体系涂层的析氯反应机理作了进一步研究, 为钌钕基系列氧化物涂层的研究提供实验和理论依据。

1 实验方法

1.1 电极制备

将前驱物氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 上海贺利氏工业技术材料有限公司, 分析纯)和氯化镧($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)分别溶解于异丙醇($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 分析

纯)和乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯)溶液中, 然后用搅拌器将二者按一定比例(Ru: La=7: 3)混合均匀, 配置成涂液。

将 TA2 钛基材($100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$), 经轧制、喷砂和碱洗后, 放入 10% 沸腾的草酸溶液中刻蚀 2 h, 然后将其放入装有 80°C 去离子水的超声波清洗仪中清洗 15 min, 烘干。将配制好的涂液均匀涂刷在刻蚀后钛板的两面, 放入烘干箱中 120°C 烘干 10 min, 然后送入箱式电阻炉中 450°C 烧结 10 min, 再进行涂刷、烘干和烧结处理, 反复数遍, 直至总氧化物载量达到约 10 g/m^2 , 停止涂刷, 最后在箱式电阻炉中 450°C 烧结 1 h, 退火。

采用日本 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)自带能谱仪(EDS)对涂层进行了成分分析, 分析结果表明, Ru-La-O 氧化物涂层中 Ru 含量为 63.93at%, La 含量为 36.07at%, 与设计成分接近, 如图 1 所示。

1.2 电化学测试

利用德国 IM6 电化学工作站进行极化曲线和微分电容测试。采用经典三电极体系, EG&G 标准电解池, 工作电极即上述氧化物阳极, 其暴露工作面积为 1 cm^2 , 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 以饱和 KCl 鲁金毛细管作盐桥, 极化曲线扫描速度为 1 mV/s , 电解质溶液取浓度分别为 2、3、4 和 5 mol/L 的 NaCl 溶液。在电位范围为 $-1.6\sim 0.8\text{ V}$, 测试频率为 50 mHz, 步宽为 5 mV, 间隔 20 s 下测试微分电容, 电解质溶液取浓度分别为 0.001、0.01 及 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 反应动力学常数

在 Volmer-Tafel 机理中(反应式(1、2)), 第一步为 Cl^- 在电极表面放电反应, 形成化学吸附氯, 在这个过程中 $\equiv \text{S}(\text{Ru}^{n+} \rightarrow \text{Ru}^{n+1})$ 被氧化或部分被氧化。第

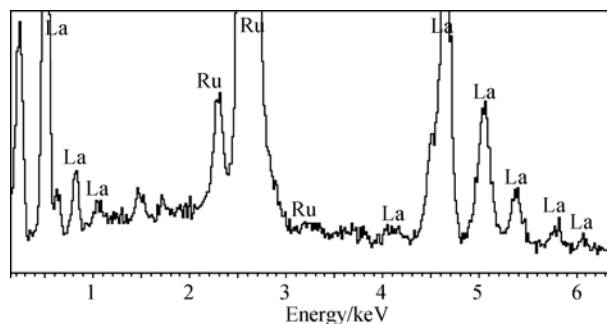


图1 Ru-La-O 氧化物涂层能谱

Fig. 1 EDS spectra of the Ru-La-O oxide coating

二步为两个吸附氯再结合,脱离表面释放 Cl_2 , 在 Frumkin 吸附条件下, 其动力学方程为^[16]:

$$i_2 = 2Fk_2\theta_{\text{Cl}^*}^2 \quad (4)$$

其中 k_2 为反应(2)速度常数, θ_{Cl^*} 为吸附 Cl^* 的覆盖度, 当反应(1)为准平衡时, 则有:

$$\theta_{\text{Cl}^*} = \frac{FK_1c_{\text{Cl}^-}\exp(\eta F/RT)}{1 + K_1c_{\text{Cl}^-}\exp(\eta F/RT)} \quad (5)$$

其中 $K_1 = k_1/k_{-1}$ 为反应(1)的平衡常数, 将其代入(4)式中, 则有

$$i_2 = 2Fk_2 \left[\frac{K_1c_{\text{Cl}^-}\exp(\eta F/RT)}{1 + K_1c_{\text{Cl}^-}\exp(\eta F/RT)} \right]^2 \quad (6)$$

变换方程(6)的形式, 则可得到

$$\frac{\exp(\eta F/RT)}{i_2^{1/2}} = \frac{1}{(2Fk_2)^{1/2}K_1c_{\text{Cl}^-}} + \frac{\exp(\eta F/RT)}{(2Fk_2)^{1/2}} \quad (7)$$

利用方程(7)绘制 $\exp(\eta F/RT)/i_2^{1/2} \sim \exp(\eta F/RT)$ 关系曲线应该是一条直线。图 2 是将 Ti/RuO_2 和 Ti/Ru-La-O 实验数据代入(7)得到的关系曲线, 从图中可以看到 $\exp(\eta F/RT)/i_2^{1/2}$ 与 $\exp(\eta F/RT)$ 均成很好的线性关系, 这表明两种涂层都可能是通过再结合控制步骤实现析氯反应过程的。通过该曲线可

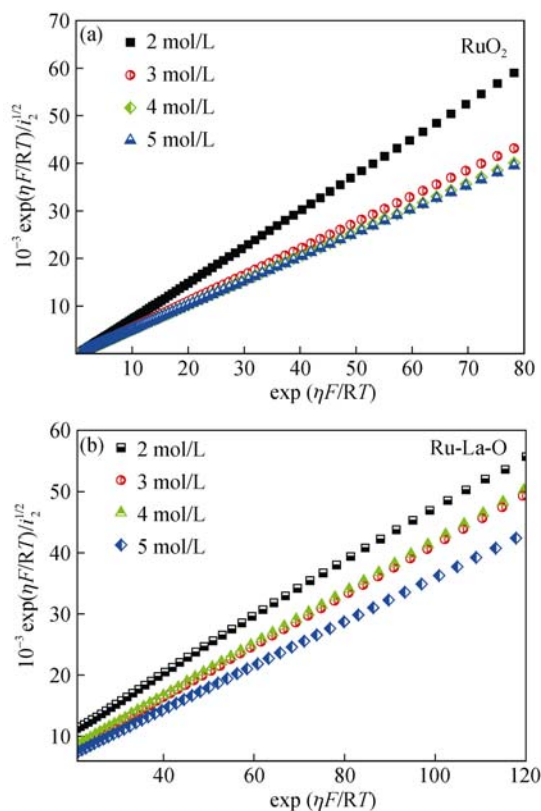


图 2 根据 Volmer-Tafel 机理的公式(7)测试不同浓度下的关系曲线

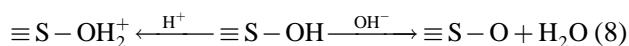
Fig. 2 Test of Volmer-Tafel mechanism according to Eq.(7) for various NaCl solution from 2 to 5 mol/L

以得到反应的动力学常数 k_2 和 K_1 。

图 3 为 k_2 和 K_1 随溶液 Cl^- 浓度变化的曲线, 从图中可以看到, 随着溶液浓度增大, 反应 k_2 明显增大, 这与表面吸附 Cl^* 增加有关。而 Ti/Ru-La-O 的 k_2 明显大于 RuO_2 , 表明前者 Cl^* 的覆盖度高于后者。

2.2 Cl^- 的特性吸附

氧化物涂层的微分电容是在不发生析氯反应的电位区间测量的数据, 曲线对应最小电位值为 pzc 。由于氧化物涂层表面粗糙多孔, 因此其 pzc 对应的电容值要比光滑的金属表面电容高很多^[26]。从图 4 可以看到, 随着溶液浓度的增加, pzc 向负偏移, 这表明氯离子显著影响了双电层的结构, 这是因为在单一电解质溶液中阴离子比阳离子更容易靠近电极表面, 因此导致 pzc 随着氯离子浓度增加而向负方向偏移。巴德等认为, 此电位偏移标志着特性吸附^[27-29]。此外, 我们还注意到随着电位不同, 在最小值两端吸附/解析的电位也不同, 这是由于在电解质表面存在 Cl^- 和 OH^- 的竞争性吸附所致^[30]。根据文献[28]表面 OH^- 可能经历如下反应:



随着电位增加, 电容增大并逐渐达到最大值, 这是

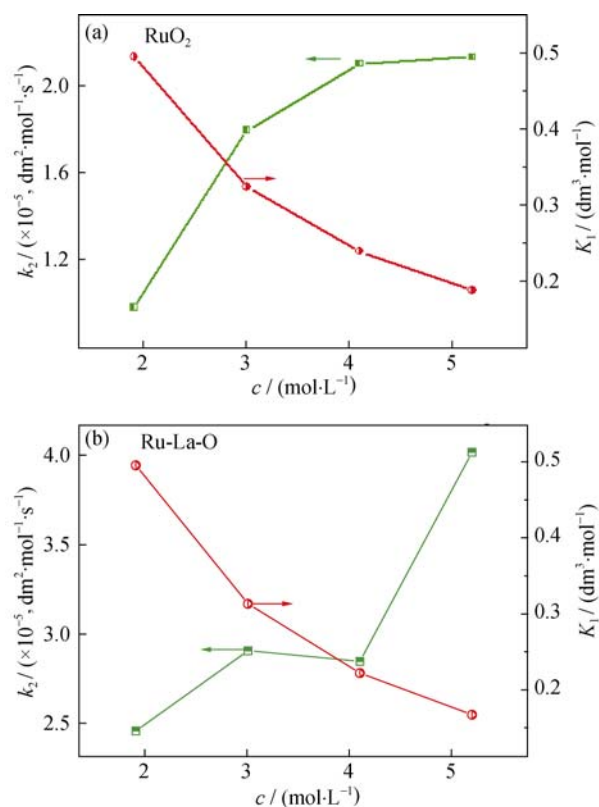


图 3 Volmer-Tafel 机理动力学常数 K_1 和 k_2 与溶液中氯离子浓度关系图

Fig. 3 Values of the kinetic constants K_1 and k_2 for the Volmer-Tafel mechanism as a function of chloride concentration in solution

由于随着表面碱性点的增多,更有利于 Cl^- 的吸附,即发生如下吸附过程:



根据实验结果,随着 Cl^- 浓度增加, pzc 负移且电容明显增大,表明特性吸附的存在以及特性吸附对表面氧化层电荷的影响^[29]。与纯 RuO_2 比较(见图 5), Ti/Ru-La-O 的 pzc 及最大吸附峰显示出更明显的负偏移(见图 4(a)),显然加入 La 明显增强了 Cl^- 的特性吸附作用。Takasu 等^[31]研究发现,在 Ru 基电极中加入 La ,能够在 RuO_2 表面产生多孔结构,这必然造成表面活性点数目的增多,也因此提高了表面碱性点的数目,从而对表面 Cl^- 有更大吸附作用,这应该是加入 La 能有效提高 Cl^- 特性吸附的主要原因。

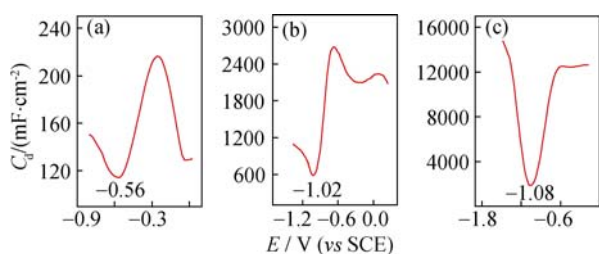


图 4 Ru-La-O 氧化物涂层在(a) 0.001 (b) 0.01 和(c) 0.1 mol/L NaCl 溶液中的微分电容曲线

Fig. 4 Differential capacity curves of Ti/Ru-La-O oxide coatings in (a) 0.001, (b) 0.01, and (c) 0.1 mol/L NaCl solution

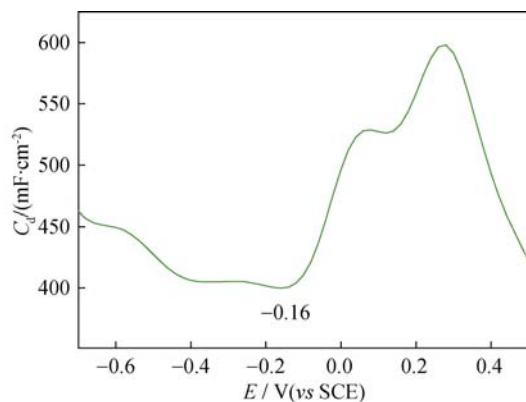


图 5 Ti/RuO_2 涂层在 0.001 mol/L NaCl 溶液中微分电容曲线
Fig. 5 Differential capacity curve of Ti/RuO_2 oxide coatings in 0.001 mol/L NaCl solution

2.3 Tafel 斜率和反应级数

在 NaCl 溶液中分别对 RuO_2 和 Ru-La-O 氧化物涂层做极化曲线,根据该曲线得到析氯反应动力学参数列于表 1。从表 1 可以看到,加 La 的氧化物涂层 a 减小, i_0 增大,过电位 η 下降,表明该电极比纯 RuO_2 具有更好的电化学性能,这与我们前期的实验结果相符。 Ti/RuO_2 和 Ti/Ru-La-O 的 Tafel 斜率分别为 129 和 168 mV。

图 6 为在不同浓度 NaCl 溶液中测得的 $E-\lg i$ 关系曲线,图中曲线存在近似平行关系,表明 Tafel 斜率不随溶液中氯离子浓度发生变化。图 7 是一定电位下的 $\lg i-\lg c$ 关系图,根据反应级数的定义:

$$p = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_{\text{Cl}^-}} \right)_{\eta, T} \quad (10)$$

因此,利用图 7 即可求出 RuO_2 和 Ru-La-O 氧化物涂层的反应级数分别为 0.53 和 0.43。

Conway 等^[16]认为应该考虑在浓度较高的溶液中吸附物间的相互作用,对于 Volmer-Heyrovsky 机理,若考虑吸附物相互作用的影响,则其动力学方程应为:

$$i = 2Fk_3c_{\text{Cl}^-}\theta_{\text{Cl}} \exp[+\beta\eta F/RT] \cdot \exp[\beta g\theta_{\text{Cl}}] \quad (11)$$

其中 k_3 为反应(3)速度常数, β 为对称因子, g 为横向相互作用参数,其 Tafel 斜率为:

$$b = \frac{RT}{F} \left[\frac{1 + g\theta(1-\theta)}{\beta + (1-\theta)(1+g\theta)} \right] \quad (12)$$

根据该机理得到的反应级数 p 为:

$$p = 1 + \frac{[1 - \theta(1 + \delta)](1 - \beta g\theta)}{1 + g\theta(1 - \theta)} \quad (13)$$

根据(式 12)和(式 13)式绘制 Tafel 斜率,反应级数 p 与吸附物覆盖度 θ 的关系曲线如图 8 所示,这里取 $\beta=0.5$ 。从图 8 可以看到,当覆盖度 $\theta \rightarrow 0$ 时, $b=2RT/3F=40$ mV, $p=2$; 当 $\theta \rightarrow 1$ 时, $b=2RT/F=118$ mV, $p=2-\theta$ 。这表明在所有覆盖度范围内 Tafel 斜率不会超过 118 mV,反应级数也不会小于 1。显然,根据 Volmer-Heyrovsky 机理不能解释本实验结果。

如果将吸附 Cl 在表面氧化膜上再结合作为速度控制步骤,则在考虑吸附离子相互作用影响的条

表 1 钌氧化物涂层析氯反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of Ti/RuO_2 and Ti/Ru-La-O oxide coatings for chlorine evolution reaction

Sample	a /V	b /mV	p	i_0 /(mA · cm ⁻²)	η /V	
					$i=1$ mA/cm ²	$i=10$ mA/cm ²
RuO_2	1.098	129	0.53	2.825×10^{-2}	1.216	1.388
Ru-La-O	0.947	168	0.43	4.378×10^{-2}	1.045	1.281

a : Tafel line intercept; b : Tafel slope; p : Reaction order with respect to Cl^- ; i_0 : Exchange current density; η : Overpotentials

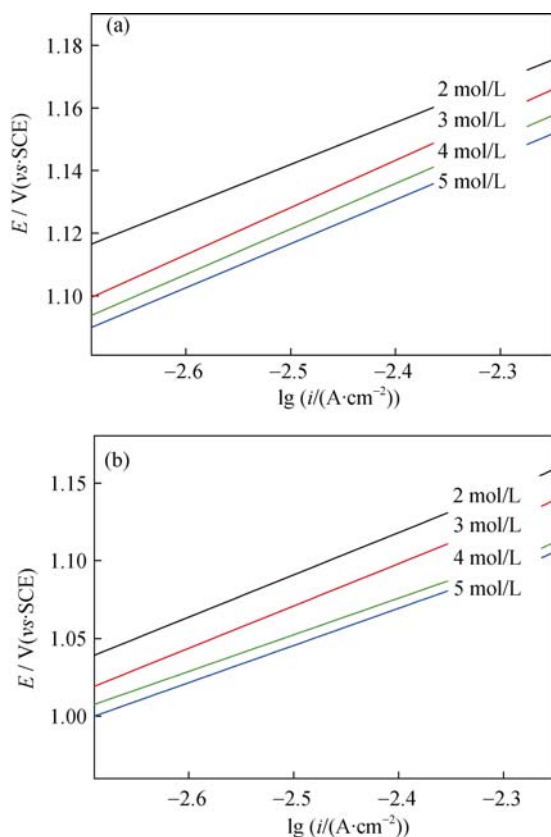


图6 不同浓度下 Ti/RuO₂ (a) 和 Ti/Ru-La-O (b) 氧化物涂层的 E - $\lg i$ 关系图

Fig. 6 Potential-current curves of Ti/RuO₂ (a) and Ti/Ru-La-O (b) oxide coatings for chlorine evolution in various NaCl solutions from 2 to 5 mol/L

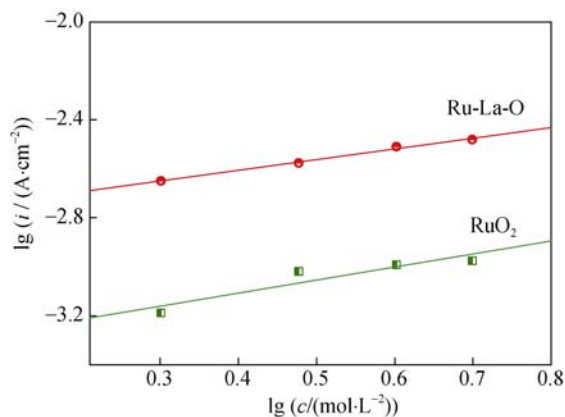


图7 氧化物涂层 Ti/RuO₂ (a) 和 Ti/Ru-La-O (b) 的 $\lg i$ - $\lg c$ 关系图
Fig. 7 Dependence of the reaction rate for Ti/RuO₂ (a) and Ti/Ru-La-O (b) oxide coatings on the Cl⁻ concentration

件下, 其动力学方程改为:

$$i = 2Fk_2\theta_{Cl^*}^2 \exp[2g\theta_{Cl^*}] \quad (14)$$

根据该公式得到的 Tafel 斜率和反应级数分别是:

$$b = \frac{RT}{F} \left[\frac{1 + g\theta(1-\theta)}{2(1+g\theta)(1-\theta)} \right] \quad (15)$$

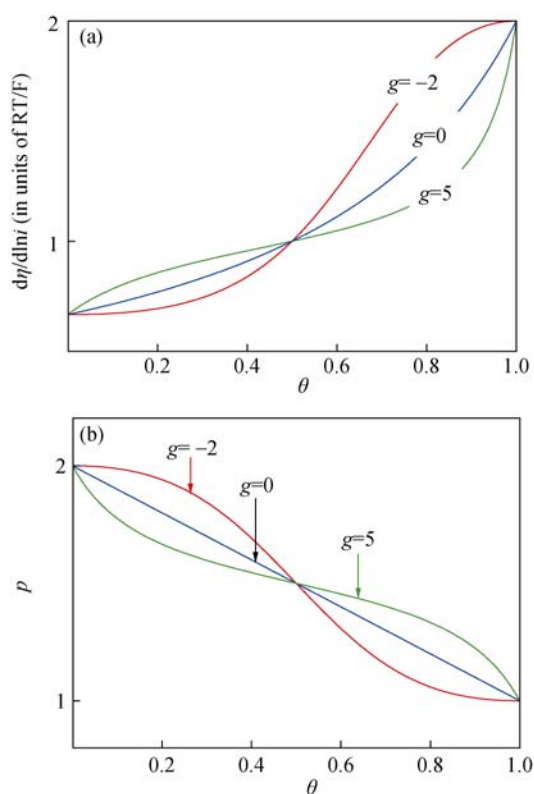


图8 根据 Volmer-Heyrovsky 机理的 Tafel 斜率与覆盖率 θ (a) 及反应级数 p 与覆盖率 θ (b) 在 $g = -2, 0, 5$ 时关系曲线

Fig. 8 Relation between Tafel slope and coverage θ (a), and reaction order p and θ (b) for Volmer-Heyrovsky mechanism at $g = -2, 0, 5$

$$p = \frac{2(1+g\theta)(1-\theta)}{1+g\theta(1-\theta)} \quad (16)$$

图9给出 Volmer-Tafel 下 Tafel 斜率和反应级数 p 与吸附物覆盖率 θ 的关系曲线。从图中可以看到, 当 $\theta \rightarrow 0$ 时, $b = RT/2F = 30\text{mV}$, $p = 2$; 当 $\theta \rightarrow 1$ 时, $b \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ 。根据我们微分电容实验结果, 由于特性吸附现象的存在导致表面 Cl^* 覆盖率很高, 在高电流密度时 Tafel 斜率上升到较高的值, 因此测出的结果大于 118mV , 而反应级数也远低于 1 , 这一结果与高覆盖度下的 Volmer-Tafel 机理结论相符, 说明析氯反应是吸附 Cl^* 在表面再结合生成 Cl_2 作为反应过程的控制步骤, 且由于 La 的加入使表面氯的特性吸附增强, 导致 Tafel 斜率增大和反应级数的下降。此外, 从图9可以看到, 随着 Cl^* 表面覆盖度的增加, 吸附物间的相互作用也增大, 引起 Tafel 斜率迅速增加, 这也是钌钽氧化物涂层比纯 RuO_2 涂层具有更高 Tafel 斜率的原因。

3 结论

本研究以钌钽氧化物涂层为研究对象, 以 Ti/RuO₂

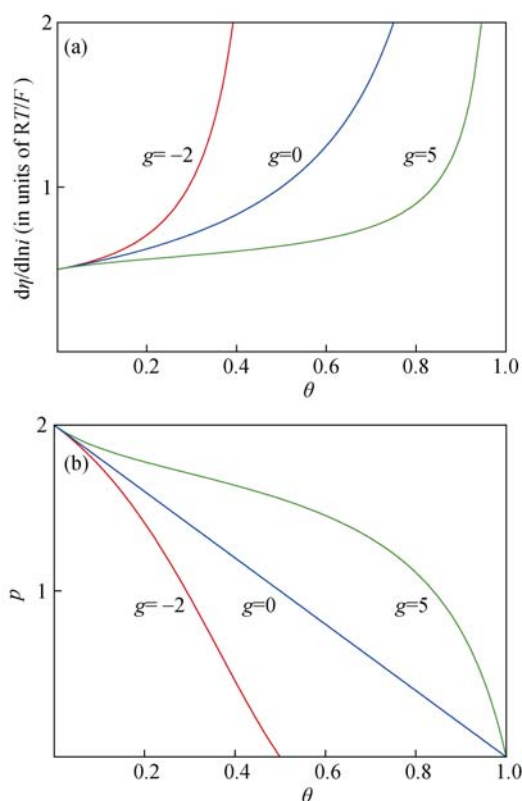


图9 根据 Volmer-Tafel 机理的 Tafel 斜率与覆盖度 θ (a)及反应级数 p 与覆盖度 θ (b)在 $g = -2, 0, 5$ 时关系曲线

Fig. 9 Relationship between Tafel slope and coverage θ (a), and reaction order p and θ (b) for Volmer-Tafel mechanism at $g = -2, 0, 5$

涂层作为对比,通过微分电容和极化曲线等实验技术研究了电极涂层表面的特性吸附、La 对析氯反应的影响及析氯反应的机理,认为在 NaCl 的中性溶液中,电极表面存在 Cl^- 的特性吸附,这种特性吸附对析氯反应的动力学产生了影响,导致 Tafel 斜率上升,反应级数下降。加入 La 使电极的过电位下降,交换电流密度增大,这有利于析氯反应的进行。根据实验数据对 Volmer-Heyrovsky 和 Volmer-Tafel 机理的比较分析,可以认为,发生该氧化物涂层的析氯反应符合 Volmer-Tafel 机理过程。

参考文献:

- [1] PETKOV L. Electrooxidation of chloride systems. A review. *Oxid. Commun.*, 2009, **32**(3): 654–677.
- [2] EXNER K S, ANTON J, JACOB T, *et al.* Chlorine evolution reaction on $\text{RuO}_2(110)$: *ab initio* atomistic thermodynamics study-pourbaix diagrams. *Electrochim Acta*, 2014, **120**: 460–466.
- [3] JANSSEN L J J. The mechanism of the chlorine evolution on different types of graphite anodes during the electrolysis of an acidic NaCl solution. *Electrochim Acta*, 1974, **19**(6): 257–265.
- [4] KUHN A T, MORTIMER C J. The kinetics of chlorine evolution and reduction on titanium-supported metal oxides especially RuO_2 and IrO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120**(2): 231–236.
- [5] JANSSEN L J J, STARMANS L M C, VISSER J G, *et al.* Mechanism of the chlorine evolution on a ruthenium oxide titanium oxide electrode and on a ruthenium electrode. *Electrochim Acta*, 1977, **22**(10): 1093–1100.
- [6] DENTON D A, HARRISON J A, KNOWLES R I. Chlorine evolution and reduction on $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ electrodes. *Electrochim Acta*, 1979, **24**(5): 521–527.
- [7] CONSONNI V, TRASATTI S, POLLAK F, *et al.* Mechanism of chlorine evolution on oxide anodes study of pH effects. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, **228**(1/2): 393–406.
- [8] ARDIZZONE S, CARUGATI A, LODI G, *et al.* Surface structure of ruthenium dioxide electrodes and kinetics of chlorine evolution. *J. Electrochem Soc.*, 1982, **129**(8): 1689–1693.
- [9] JANSSEN L J J, VISSER G J, BARENDRECHT E. Effect of molecular chlorine diffusion on theoretical potential-current density relations for chlorine evolving electrode. *Electrochim Acta*, 1983, **28**(2): 155–163.
- [10] ZHANG S J, DU A L, XU L K, *et al.* Study on deactivation behavior of metal oxide anode at different seawater electrolysis temperature. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2013, **42**(12): 2613–2618.
- [11] BURKE L D, O'NEILL J F. Some aspects of the chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide anodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **101**(3): 341–349.
- [12] FAITA G, FIORI G. Anodic discharge of chloride ions on oxide electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 1972, **2**(1): 31–35.
- [13] ERENBURG R G. Mechanism of the chlorine reaction of ruthenium-titanium oxide anodes. *Soviet Electrochemistry*, 1984, **20**(12): 1481–1486.
- [14] KRISHTALIK L I. Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes. *Electrochim Acta*, 1981, **26**(3): 329–337.
- [15] AUGUSTYNSKI J, BALSENC L, HINDEN J. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of RuO_2 -based film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**(7): 1093–1097.
- [16] CONWAY B E, NOVAK D M. Chloride ion adsorption effects in the recombination-controlled kinetics of anodic chlorine evolution at Pt electrodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1979, **75**: 2454–2472.
- [17] KUSMIEREK E, CHRZECIANSKA E. Use of the CeO_2 -modified $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ electrodes in oxidation of acid orange 7. *Przem. Chem.*, 2012, **91**(10): 2038–2043.
- [18] GAN W P, LIU J Y, LIU H, *et al.* Characterization and electrochemical properties of RuO_2 film electrode on the inner-wall of tantalum shell for capacitor. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(8): 1481–1486.

- 882–886.
- [19] SUN J M, WANG X, WEI Z P, *et al.* Effects of sintering temperature on Ti/RuO₂-CeO₂ electrodes applied in super-capacitors. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2011, **29(6)**: 718–723.
- [20] NOWAKOWSKI P, VILLAIN S, AGUIR K, *et al.* Microstructure and electrical properties of RuO₂-CeO₂ composite thin films. *Thin Solid Films*, 2010, **518(10)**: 2801–2807.
- [21] FAN N J, ZHU P X, ZHOU S G, *et al.* Optimization for preparation technique of Ru-La oxide coating titanium anode by orthogonal design. *Hot Working Technology*, 2014, **43(12)**: 160–162.
- [22] MURAKAMI Y, KONDO T, SHIMODA Y, *et al.* Effects of rare earth chlorides on the preparation of porous ruthenium oxide electrodes. *J. Alloys Compd.*, 1996, **239(2)**: 111–113.
- [23] LONG P, XU L K, LI Q F, *et al.* Effect of microstructure on electrochemical activity of Ru-La oxide coatings on Ti substrate. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2013, **42(6)**: 1185–1189.
- [24] LONG P, LI Q F, XU L K, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of Ru-La oxide coatings in NaCl solution. *Acta Chim. Sinica*, 2012, **70(10)**: 1166–1172.
- [25] LONG P, XU L K, XUE L L, *et al.* Voltammetry behavior of Ru-La oxide coatings on Ti substrate in NaCl solution. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2014, **43(5)**: 1133–1137.
- [26] BURROWS I R, DENTON D A, HARRISON J A. Chlorine and oxygen evolution on various compositions of RuO₂/TiO₂ electrodes. *Electrochim Acta*, 1978, **23(6)**: 493–500.
- [27] VALETTE G, PARSONS R. Adsorption on well-defined solid surfaces chloride adsorption on a (110) face of silver. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, **204(1/2)**: 291–297.
- [28] DAGHETTI A, LODI G, TRASATTI S. Interfacial properties of oxides used as anodes in the electrochemical technology. *Mater. Chem. Phys.*, 1983, **8(1)**: 1–90.
- [29] 阿伦·j·巴德 美, 拉里·r·福克纳. 电化学方法: 原理和应用. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 571.
- [30] NOVAK D M, CONWAY B E. Competitive adsorption and state of charge of halide ions in monolayer oxide film growth processes at Pt anodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1981, **77**: 2341–2359.
- [31] TAKASU Y, ARIKAWA T, YANASE K, *et al.* Preparation of a novel Pt-RuO₂/Ti electrocatalyst by use of highly porous ruthenium oxide support prepared from RuO₂-La₂O₃/electrode. *J. Alloys Compd.*, 1997, **261(1/2)**: 172–175.