

掺杂元素对锰混合氧化物阳极析氧抑氯性能的影响

付花荣¹⁾ 孟惠民^{1,2)} 史艳华¹⁾ 孙冬柏²⁾ 俞宏英^{1,2)} 王旭东²⁾

1) 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083 2) 北京腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083

摘 要 对具有析氧抑氯选择电催化性能的海水电解制氢用绿色环保阳极材料进行了研究. 采用阳极电沉积法在 Ti/IrO₂ 基体上获得 γ -MnO₂ 氧化物涂层钛电极, 在镀液中掺杂其他元素进行阳极电沉积, 获得了 MnV、MnCr、MnMoFe 和 MnFeV 混合氧化物涂层钛电极. 模拟海水电解实验表明, 掺杂元素显著提高锰氧化物涂层钛电极析氧抑氯选择电催化性能, MnFeV 电极的析氧效率达到 100%, 可以满足析氧抑氯选择性电催化性的要求. 结构分析结果表明, 掺杂后的锰氧化物电极形成了具有掺杂 V、Fe 的 γ -MnO₂ 相结构的混合氧化物 Mn(Fe,V)O₂, Mn(Fe,V)O₂ 中金属以 Mn⁴⁺、V⁵⁺ 和 Fe³⁺ 形式存在, 与氧形成了非定比化合物 (Mn,Fe,V)O_x. Fe 和 V 等掺杂元素起到细化晶粒和提高晶格畸变能的作用, 有效地提高了电极的析氧抑氯电催化性能.

关键词 电解制氢; 海水; 阳极电沉积; 氧化物阳极; 掺杂元素

分类号 TQ 116.2⁺1; O 643.36

Influence of doped elements on the property of manganese mixed oxide anode for oxygen production by electrolyzing seawater

FU Huarong¹⁾, MENG Huimin^{1,2)}, SHI Yanhua¹⁾, SUN Dongbai²⁾, YU Hongying^{1,2)}, WANG Xudong²⁾

1) Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083, China

ABSTRACT Anode materials for hydrogen production by electrolyzing seawater were investigated. The electrodes with γ -MnO₂ type oxide coatings were prepared by anodic electrodeposition on the base of Ti/IrO₂. MnV, MnCr, MnMoFe and MnFeV electrodes were obtained by doping other elements in electrodeposition solution. The results of testing in simulated seawater indicated that the doped elements obviously enhanced the selective performance of electrodes for evolving oxygen and restraining chlorine. The oxygen evolution efficiency of MnFeV was as high as 100%, which can meet the requirement of selectivity in electrolyzing seawater. The results of structure analysis show that a mix-oxide Mn(Fe,V)O₂ with γ -MnO₂ structure was formed after adding Cr, Fe and V to the manganese oxide electrodes. These elements existed in Mn(Fe,V)O₂ in the form of Mn⁴⁺, V⁵⁺, and Fe³⁺. The doped Fe and V can refine grains and increase the deformation energy, thus the electrocatalytic properties for evolving oxygen of electrodes were improved effectively.

KEY WORDS hydrogen production by electrolysis; seawater; anodic electrodeposition; oxide anode; doped elements

在世界能源消费以石油为主导的今天, 能源危机和环境污染是人类生存面临的最严峻挑战. 发展清洁、可再生的新能源是解决这一危机的主要途径, 也成为世界各国可持续发展战略的重要组成部分. 与太阳能、风能等间歇性、不易存储及运输的可再生能源相比, 氢能以其清洁无污染、高效、安全、可存储

及运输等优点, 被视为最理想的能源载体^[1]. 目前全球 90% 以上制氢依靠石油天然气化石燃料; 电解淡水制氢是目前比较成熟的氢气制造技术, 但全球淡水资源日益匮乏且污染严重; 光催化分解水制氢虽然前景广阔, 但目前制氢效率极低, 尚不能达到工业化催化分解水制氢. 地球海水资源极为丰富, 因

收稿日期: 2007-11-16 修回日期: 2007-12-20

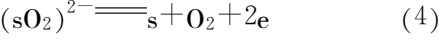
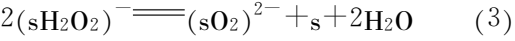
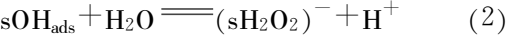
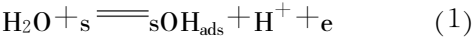
基金项目: 国家高科技研究发展计划资助项目 (No. 2007AA05Z103)

作者简介: 付花荣 (1981—), 男, 硕士研究生; 孟惠民 (1963—), 男, 教授, E-mail: ecm@mater.ustb.edu.cn

此电解海水可能成为最有发展前景的制氢技术. 但海水中存在大量氯离子, 采用传统的电解淡水用阳极材料电解海水将不可避免地产生大量氯气. 为避免剧毒氯气污染环境和腐蚀设备, 应研究开发新型的具有析氧抑氯功能的电极材料.

目前针对电解海水析氧抑氯选择性电极的研究, 国内尚未见报道. 日本 Hashimoto 等所在课题组在该领域进行过一些研究, 分别制备了 $\text{MnMo}^{[2]}$ 、 $\text{MnMoW}^{[3]}$ 和 $\text{MnMoFe}^{[4]}$ 等电极. 早期有研究^[5-6]发现, 采用阳极电沉积法制备的 MnO_2 电极在电解海水时以氧气析出为主, 仅产生少量的氯气. 而且 MnO_2 是电化学活性较好的电极材料之一^[7-8], 是介于 $\text{MnO}_{1.7} \sim \text{MnO}_2$ 之间的非定比化合物. 由于锰特殊的 d 电子结构, 锰的氧化物多为非平衡相, 拥有较多的晶体缺陷和晶格畸变, 而无论是面缺陷还是点缺陷, 缺陷处原子处于高能量状态, 均给晶体带来了高的化学活性. 因此, 掺杂后电极电催化活性将更高.

电沉积得到的 MnO_2 常用作电池和电容器材料, 对 MnO_2 的氧还原性研究较多, 而用作电解水阳极研究较少. 文献^[9]对 $\text{PbO}_2\text{-Ti/MnO}_2$ 电极上析氧反应动力学及电催化进行了研究, 结论表明 $\text{PbO}_2\text{-Ti/MnO}_2$ 电极上析氧反应的历程为:



其中 s 为表面催化活性点.

MnO_2 系列电极在海水介质中虽然具备较高的析氧效率, 但电极的寿命即稳定性不足, 有待深入研究. 为了进一步提高二氧化锰电极的稳定性, 并深入研究电极结构与性能间关系, 本研究从掺杂元素着手, 对比研究不同成分电极的析氧抑氯选择性、加速寿命等使用性能, 并比较分析微观结构, 以期获得具有更好使用性能、可以避免剧毒氯气析出污染环境的电解海水制氢用阳极.

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验中使用的药剂有: H_2SO_4 , H_2IrCl_6 , 正丁醇等, 均为分析纯; 去离子水; NaOH , NaCl , $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

实验中使用的仪器有: LPS202A 双路数字直流

稳压稳流电源; T8-1 型加热磁力搅拌器; Cambridge S360 型扫描电镜; D/max2000PC X 射线衍射仪; CHI660B 电化学工作站.

1.2 电极制备

基体的前处理: 采用喷砂处理后的纯钛板 (TA1) 作为基体, 加工成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 小试样, 碱洗除油后在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下含 $15\% \sim 20\%$ 草酸溶液中浸蚀 10 min , 使试样表面呈现原有的亮白色, 最后用去离子水冲洗, 烘干备用.

IrO_2 中间层: 用毛刷将 $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯铱酸正丁醇溶液均匀地涂刷在钛基体表面上, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 10 min , $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 10 min , 重复上述过程三次, 最后一次在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 60 min , 制备成均匀的 IrO_2 中间层.

镀液配方见表 1. 阳极电沉积的工艺条件: 使用 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试剂配成不同镀液, 用 H_2SO_4 调节镀液的 pH 值为 0.5 , 电流密度为 $600\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 1 h , 加电磁搅拌进行阳极电沉积.

表 1 不同氧化物体系镀液配方
Table 1 Plating solution formula of different oxide systems

氧化物体系	镀液配方(浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$)
Mn	0.2 Mn
MnV	$0.2\text{ Mn} + 0.01\text{ V}$
MnCr	$0.2\text{ Mn} + 0.05\text{ Cr}$
MnMoFe	$0.2\text{ Mn} + 0.003\text{ Mo} + 0.1\text{ Fe}$
MnFeV	$0.2\text{ Mn} + 0.01\text{ Fe} + 0.01\text{ V}$

1.3 实验方法

1.3.1 析氧效率检测

析氧效率用来表征电极析氧抑氯的选择性, 其值等于析氧电量与通过阳极的总电量之比.

电极析氧效率=
$$\frac{\text{析氧电量}}{\text{总电量}} = \frac{\text{总电量} - \text{析氯电量}}{\text{总电量}} \times 100\% \tag{5}$$

检测方法为: 以研究电极为阳极, 直径 0.5 mm 铂丝为辅助阴极, 以 $0.1\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电解 300 mL 浓度为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH 值为 12 的 NaCl 溶液, 通过电极的总电量为 300 C . 采用碘氧化滴定法测定溶液中生成的 NaClO 的量, 推算出氯气的生成量, 最终获得用来析氧的电量, 其与总电量的比值即为析氧效率.

在碱性体系中析氧的平衡电位为 0.401 V (SCE), 而在中性体系中析氧的平衡电位为 1.229 V

(SCE),因此在碱性体系中更易发生析氧反应降低槽电压,节省能源,降低成本. 在实际电解海水制氢工业中,阳极室和阴极室是分离的,阳极室溶液为碱性. 因此析氧抑氯实验和寿命测试均采用 pH 值为 12 的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液.

1.3.2 电极形貌与物相分析

采用 Cambridge S360 型扫描电镜分析涂层形貌;D/max2000PC X 射线衍射仪分析镀层相结构;GG314-JPS9200 X 射线光电子能谱仪分析镀层元素化学状态.

1.3.3 电化学性能检测

电极的电化学性能用 CHI660B 电化学工作站测试. 采用传统的三电极体系在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中作极化曲线,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,测试温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.4 电极寿命测试

研究电极为阳极,纯钛板为辅助阴极,以 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度电解 pH 值为 12 的 NaCl 溶液,测试电极的析氧效率及槽压随电解时间的变化.

2 实验结果与讨论

2.1 掺杂对电极析氧抑氯选择性的影响

在相同电镀工艺条件下制备不同体系的电极,电解模拟海水测得的析氧效率如表 2 所示. 由表 2 可见:制备的纯 MnO_2 电极在模拟海水介质中的析氧效率并不高,仅为 98.21%;当对其镀液进行少量掺杂后,电极析氧效率得到不同程度提高. 文献[4]显示在海水介质中具有最高析氧效率的电极为 MnMoFe 系列电极,本研究中制备的 MnMoFe 电极的析氧效率只达到 99.76%,而 MnFeV 电极的析氧效率达到 100%,具有更优异的析氧抑氯选择性. 可见,以 V 元素取代 Mo 元素可以获得具有更好析氧抑氯选择性的电极材料.

表 2 不同氧化物电极析氧效率

Table 2 Oxygen evolution efficiency of different oxide electrodes			
氧化物电极	初始析氧效率/%	氧化物电极	初始析氧效率/%
Mn	98.21	MnMoFe	99.76
MnV	99.76	MnFeV	100.00
MnCr	99.52		

图 1 为实验制备的不同成分掺杂电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中的极化曲线. 由图 1 可见:纯 MnO_2 、MnFeV、MnV 和 MnCr 四种电极的析氧电位非常接近,均为 1.1 V 左右. 上升到析氧电位后电极开始剧烈析氧,其中 MnV、MnCr 与纯

MnO_2 电极的极化曲线相差不大,在相同电位下电流密度非常接近,如图所示,电压为 1.7 V 时,三种电极的电流密度分别为 $27.3, 29.2, 29.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 相比而言, MnFeV 电极在析氧电位以上的电流密度均大于前三者,电压为 1.7 V 时析氧电流密度为 $42.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;而且, MnFeV 电极极化曲线在电压为 1.6~1.8 V 区间的斜率最大,为 $0.1\text{ A}\cdot\text{V}^{-1}$,表明电极随电压变化电流密度上升速度更快. 可见掺杂了 Fe、V 元素后的电极材料具有更好的析氧电催化活性.

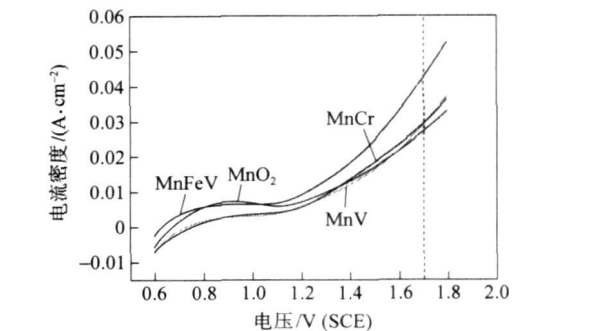


图 1 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中极化曲线
Fig.1 Polarization curves measured in $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 掺杂对电极加速寿命的影响

在 pH 值为 12 的 NaCl 溶液中,电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下进行电极的加速电解寿命实验,对比电解过程中电极的析氧效率随电解时间的变化,结果如图 2 所示. 电解刚开始进行时, MnCr、MnV、MnMoFe 和 MnFeV 四种电极的析氧效率都较高,均大于 99%,但随着电解时间的延长, MnCr、MnV 和 MnMoFe 电极的析氧效率明显下降,在加速电解 120 h 后析氧效率分别降到了 96.32%, 73.45% 和 95.18%; MnFeV 电极的析氧效率变化最小,在加速电解 120 h 后仍保持在 99.51%.

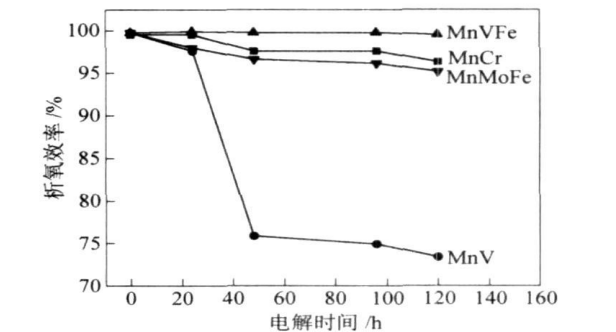


图 2 加速实验析氧效率随时间变化曲线
Fig.2 Oxygen evolution efficiency versus time during accelerated electrolysis

电极电解前后的表面形貌如图 3 和图 4 所示。可以看出：电解前，MnCr 氧化物涂层电极表面较为平坦，裂纹数量少且平直宽大；电解 120 h 后，涂层表面既有全面溶解形成的麻斑特征，也有沿微裂纹溶解并向周围蚕蚀的局部特征^[10]，微裂纹的边界已发生模糊。与 MnCr 电极相比，电解前 MnV 氧化物涂层电极的微裂纹数量较多，裂纹曲度增大，涂层表面出现凹凸起伏；电解过程中可观察到有微小粉状

物从电极表面溶解，电解后的 MnV 电极比电解之前更为平整，电极表面出现由于均匀溶解而形成的大面积的麻斑特征。可见单纯掺杂 V 元素虽然提高了电极的析氧抑氯的选择电催化活性，但电极的稳定性较差。MnFeV 电极形貌与 MnV 氧化物涂层电极相似，只是微裂纹更细小，数量更多，涂层表面更致密平整，该电极在 120 h 加速电解后表面形貌与电解前相比无明显变化，电极具有较好的耐蚀性。

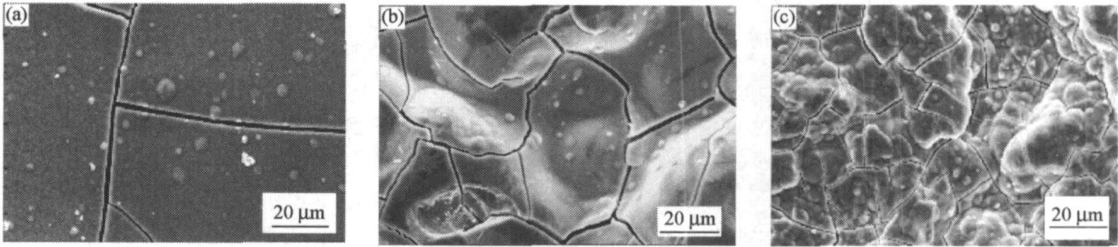


图 3 MnCr (a)、MnV (b) 和 MnFeV (c) 氧化物电极加速电解前表面形貌
Fig-3 Scanning electron micrographs of oxide electrodes before electrolysis: (a) MnCr; (b) MnV; (c) MnFeV

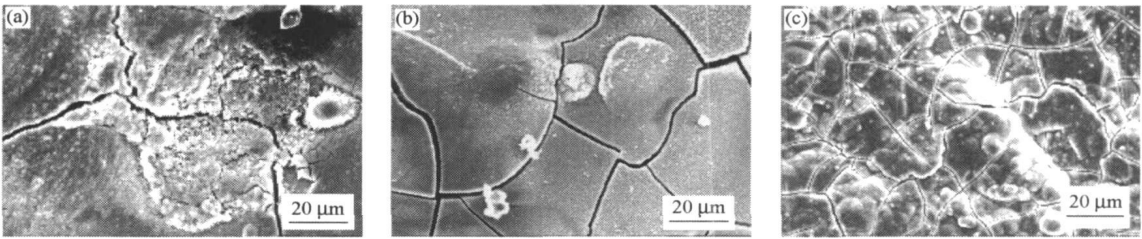


图 4 MnCr (a)、MnV (b) 和 MnFeV (c) 氧化物电极加速电解后表面形貌
Fig-4 Scanning electron micrographs of oxide electrode after electrolysis: (a) MnCr; (b) MnV; (c) MnFeV

从析氧效率和图片可以看出：单纯掺杂 Cr 元素对氧化物的结合强度和耐蚀性提高较小，MnCr 氧化物涂层在加速电解过程中既发生了阳极溶解也发生了脱落；单纯掺杂 V 元素显著增加了氧化物的结合强度，但对耐蚀性改善较小，因此在电解过程中没有发生脱落而发生了显著的溶解。由此可见，单纯的一元掺杂无法满足氧化物结合强度和耐蚀性的同时提高。

在 MnV 氧化物基础上掺杂 Fe 元素，获得了高稳定性的 MnFeV 氧化物涂层电极，加速电解 120 h 后没有发生类似 MnV 电极的阳极溶解，也没有出现氧化物的脱落现象，大大提高了氧化物的耐蚀性和镀层与基体的结合强度。

2.3 结构分析

由实验结果可以看出：对纯的 MnO₂ 电极进行不同成分的掺杂改性，电极的析氧电催化活性得到不同程度的提高，特别是掺杂后的 MnFeV 氧化物电极不仅具有高的析氧电催化活性，而且在海水介

质中具有高的稳定性。电极使用性能与元素掺杂后的微观结构密切相关，为此对 MnFeV 氧化物电极氧化物的相结构、晶粒尺寸和价态等进行分析。

图 5 为 MnO₂、MnCr、MnV 和 MnFeV 四种电极的 XRD 图谱。由图可见：氧化物的四强峰位于

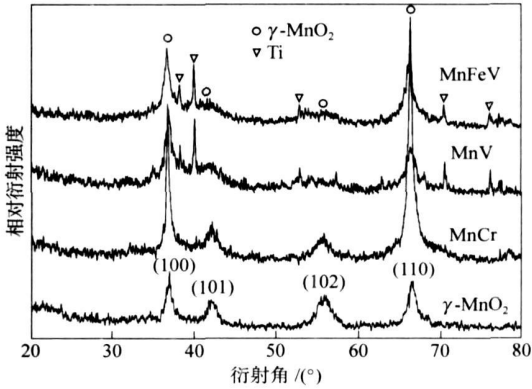


图 5 实验电极的 X 射线衍射图
Fig-5 X-ray diffraction patterns of experimental electrodes

37° , 42° , 56° 和 67° 位置, 分别对应 (100), (101), (102) 和 (110) 晶面, 为典型的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 结构, 图谱中没有发现单独的掺杂元素 Cr、Fe 和 V 的氧化物的特征峰, 即 Cr 或 Fe、V 等元素的离子进入了 Mn^{4+} 的晶格中, 与锰的氧化物形成稳定的固溶体。

利用 Scherrer 公式 $D_{hkl} = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$ 计算 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的晶粒尺寸, Cu 靶 X 射线波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, B 为半高宽(用软件计算求得), θ 为衍射角, 得出 MnO_2 的平均晶粒尺寸为 19 nm , MnCr 为 17 nm , MnV 为 12 nm , MnFeV 为 13 nm . 可见本研究制备的电极具有纳米结构氧化物涂层, 掺杂后的氧化物得到进一步细化, 其中以掺杂 Fe、V 的细化效果最明显, 具有纳米结构的氧化物电极可显著提高电极的电催化活性。

进一步分析图 5 发现, 纯 MnO_2 电极的衍射峰与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的标准谱线对应良好, 而添加 Cr、V 和 Fe 掺杂元素后, 在特征峰位置几乎不变的情况下, 衍射峰的强度发生了较大改变. XRD 特征峰位置不变说明掺杂后氧化物的晶体结构没有改变, 即掺杂后的氧化物仍然保持 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的晶体结构. 从理论上讲: 过渡族元素 Mn^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Fe^{3+} 、 V^{5+} 和 Cr^{3+} 等的离子半径较为接近, 分别为 0.54 , 0.65 , 0.65 , 0.59 和 0.52 pm , 在晶格结构中相互取代时可形成良好固溶. 掺杂元素 Cr、V 和 Fe 以取代八面体

MnO_2 中心处 Mn^{4+} 的形式进入 $\gamma\text{-MnO}_2$ 晶格, 形成了掺杂 V、Fe 的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合氧化物, 所以电极涂层可以用 $\gamma\text{-Mn(Fe, V)O}_2$ 来表示其相结构。

特征峰位置几乎不变、衍射峰的强度发生了较大改变这一结果表明, 掺杂后 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的晶粒尺寸及晶化程度发生了变化. 经计算, MnO_2 、 MnCr 、 MnV 和 MnFeV 四种电极衍射角 $2\theta = 37^\circ$ 位置的晶格常数分别为 2.4275 , 2.4442 , 2.4391 和 2.4511 , 可见掺杂 Fe、V 后引起最大的晶格畸变, 因此其具有较高的畸变能, 反应激活能较低, 使 MnFeV 电极具有较高的析氧电催化活性。

采用 XPS 分析了 Mn、Fe 和 V 在 $\gamma\text{-Mn(Fe, V)O}_2$ 镀层中的化学存在形式, 结果如图 6 所示. $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 、 $\text{V } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 的结合能分别为 642.2 , 517.1 和 710.9 eV , 与标准图谱对照得出各元素价态分别为 Mn^{4+} 、 V^{5+} 和 Fe^{3+} . 由此可见: 镀液中掺杂的复合元素并未发生价态改变, 未生成独立的 V、Fe 的氧化物, 而是掺杂入二氧化锰的晶格形成了混合氧化物, 这种氧化物是非定比化合物. 即将 $\gamma\text{-Mn(Fe, V)O}_2$ 结构写成化学式, 可表示为 $(\text{Mn, Fe, V})\text{O}_x$ 的非定比化合物形式. 与定比化合物相比, 非定比化合物不稳定, 电化学活性好, 使得电极的催化活性更高。

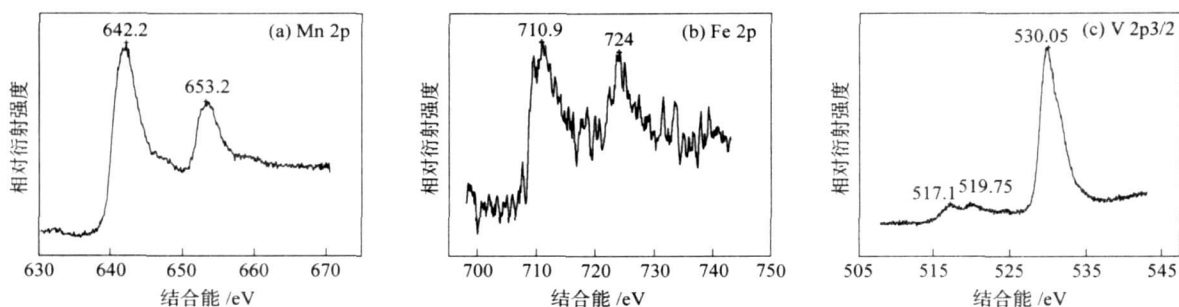


图6 MnFeV 电极的 X 射线光电子能谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy of MnFeV electrode

总之, 由于 Fe、V 元素的掺入, 晶粒得到明显细化, 晶格畸变能增加, 形成了具有 $\gamma\text{-Mn(Fe, V)O}_2$ 固溶体结构的非定比混合氧化物 $(\text{Mn, Fe, V})\text{O}_x$, 电极的电催化活性得到显著提高。

3 结论

(1) 通过掺杂的方式能不同程度地提高锰氧化物电极的析氧抑氯电催化活性和电极寿命, 其中 MnFeV 电极的析氧效率可达到 100% , 满足电解海水析氧抑氯选择性要求。

(2) 结构分析结果表明, 锰氧化物电极掺杂后 V、Fe 进入 $\gamma\text{-MnO}_2$ 晶格但仍保持 $\gamma\text{-MnO}_2$ 相结构而形成混合氧化物 Mn(Fe, V)O_2 , 混合氧化物中金属以 Mn^{4+} 、 V^{5+} 和 Fe^{3+} 形式存在, 是非定比化合物 $(\text{Mn, Fe, V})\text{O}_x$ 。

(3) 掺杂元素 Fe、V 还起到细化晶粒和增加晶格畸变能的作用, 可以有效提高电极的电催化活性。

参考文献

[1] Ni M, Leung M K H, Sumathy K. Progress of hydrogen produc-

tion through water electrolysis. *Energy Environ Prot.*, 2004, 18 (5); 5

(倪萌, Leung M K H, Sumathy K. 电解水制氢技术进展. 能源环境保护, 2004, 18(5); 5)

[2] Fujimura K, Matsui T, Izumiya K, et al. Oxygen evolution on manganese-molybdenum oxide anodes in seawater electrolysis. *Mater Sci Eng*, 1999, A267; 254

[3] Habazaki H, Mstui T, Kawashima A, et al. Nanocrystalline manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis. *Scripta Mater*, 2001, 44; 1659

[4] Abdel Ghany N A, Kumagai N, Meguro S, et al. Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn-Mo-Fe oxides for seawater electrolysis. *Electrochim Acta*, 2002, 48(1); 21

[5] Morita M, Iwakura C, Tamura H. The anodic characteristics of modified Mn oxide electrode: Ti/RuO_x/MnO_x. *Electrochim Acta*, 1978, 23(4); 331

[6] Morita M, Iwakura C, Tamura H. The anodic characteristics of massive manganese oxide electrode. *Electrochim Acta*, 1979, 24 (4); 357

[7] Klárpě B, Vondrák J, Velická J. MnO_x/C composites as electrode materials; II. Reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides. *Electrochim Acta*, 2002, 47 (15); 2365

[8] Mao L Q, Zhang D, Sotomura T, et al. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochim Acta*, 2003, 48(8); 1015

[9] Chen Z F, Jiang H Y, Shu Y D, et al. Kinetics of oxygen evolution reaction on PbO₂-Ti/MnO₂ electrode and the electrocatalysis. *Acta Metall Sin*, 1992, 28(2); 50

(陈振方, 蒋汉瀛, 舒余德, 等. PbO₂-Ti/MnO₂ 电极上析氧反应动力学及电催化. 金属学报, 1992, 2(28); 50)

[10] Zhang Q, Cai C R. Study on dissolution failure of coating on titanium anode. *J Chin Electron Microsc Soc*, 2003, 22(6); 624

(张琼, 蔡传荣. 钛阳极涂层溶蚀失效的研究. 电子显微学报, 2003, 22(6); 624)

(上接第 1289 页)

(崔玉民, 范少华, 张颖. 稀土掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的合成、表征及光催化活性. 北京科技大学学报, 2006, 28(10); 956)

[5] Chen J J, Tang J J, Zhao F H, et al. Preparation and characterization of nano-Yb₂O₃/TiO₂ particles. *Rare Met Mater Eng*, 2003, 32(7); 546

(陈建军, 唐建军, 赵方辉, 等. Yb₂O₃/TiO₂ 纳米颗粒的制备及表征. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7); 546)

[6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293 (13); 269

[7] Clemens B, Luo Y B, Chen X B, et al. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. *Nano Lett*, 2003, 3(8); 1049

[8] Yang S H, Gao L. Simple and effective preparation of N-doped TiO₂ nanocrystallites with visible light activity. *J Inorg Mater*, 2005, 20(4); 785

(杨松旺, 高廉. 简单有效掺氮氧化钛纳米晶的制备及其可见光催化性能. 无机材料学报, 2005, 20(4); 785)

[9] Sun C, Huang L H, Liu Y L. Preparation and characterization of N-doped TiO₂ nanotubes. *Funct Mater*, 2005, 36(9); 1412

(孙超, 黄浪欢, 刘应亮. 氮掺杂二氧化钛纳米管制备与光催化性能. 功能材料, 2005, 36(9); 1412)

[10] Tang Y C, Huang X H, Yu H Q, et al. Characterization and visible-light activity of nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst. *Chin J Inorg Chem*, 2005, 21(11); 1747

(唐王朝, 黄显怀, 俞汉青, 等. N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光活性研究. 无机化学学报, 2005, 21(11); 1747)

[11] Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen doped TiO₂. *J Phys Chem B*, 2004, 108; 19384

[12] Ihara T M, Miyoshi Y, Iriyama, et al. Visible-light active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl Catal B*, 2003, 42; 403

[13] Peng S Q, Jiang F Y, Li Y X. Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst and degradation of formaldehyde under visible light. *Funct Mater*, 2005, 36(8); 1207

(彭绍琴, 江风益, 李越湘. N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光降解甲醛. 功能材料, 2005, 36(8); 1207)

[14] Tang Y C, Li W, Hu C, et al. Studies on morphological structure and photoactivity of TiO₂ heterogeneous photocatalysts. *Prog Chem*, 2003, 15(5); 379

(唐王朝, 李薇, 胡春, 等. TiO₂ 形态结构与光催化活性关系的研究. 化学进展, 2003, 15(5); 379)

[15] Liu G M, Li X Z, Zhao J C, et al. Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination; an experimental and theoretical examination. *J Mol Catal A*, 2000, 153; 221