

Ta 掺杂 IrO₂ 活性氧化物电子结构的 DFT 分析

敬熠平¹, 念保峰¹, 王 欣¹, 刘雪华², 邱 宇³, 周扬杰³, 林 玮², 唐 电^{1,2*}

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108; 2. 福州大学 材料研究所, 福州 350002;

3. 福建省冶金工业研究所, 福州 350011)

摘 要: Ta 掺杂的 Ir-Ta-O 是电化学工业中具有代表意义的电极材料。采用基于密度泛函理论(DFT)的投影缀加平面波中的广义梯度近似方法, 对金红石型 Ir₈O₁₆ 和 Ta 掺杂的 Ir₇Ta₁O₁₆ 复合氧化物的晶体和电子结构进行计算。结果表明, IrO₂ 的结构数据与文献报导相吻合。掺 Ta 的 Ir₇Ta₁O₁₆ 存在 2 种不同结构, 二者晶体结构参数、系统总能和电子结构很接近。Ta 掺杂可使 Ir₈O₁₆ 晶胞体积增大, 使体系相对稳定。掺 Ta 的 (Ir,Ta)O₂ 与 IrO₂ 类似, 也体现金属的导电特性。Ta 原子比 Ir 原子失电子能力强, 掺杂后 Ta 原子周围的电子向 O 原子转移, 为体系提供了更多的离子键。

关键词: 金属材料; 密度泛函理论; (Ir,Ta)O₂; 晶体结构; Bader 布居; 电荷密度

中图分类号: TG174.4, TG146.3⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0015-06

DFT Analysis of Electronic Structure in the Active Oxide of Ta-doped Rutile IrO₂

JING Yiping¹, NIAN Baofeng¹, WANG Xin¹, LIU Xuehua², QIU Yu³, ZHOU Yangjie³, LIN Wei², Tang Dian^{1,2*}

(1. The Materials Science and Engineering College, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. The Materials Research Institute, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 3. Fujian Institute of Metallurgical Engineering, Fuzhou 350011, China)

Abstract: Ta-doped Ir-Ta-O has been used as a benchmark anode material in the electrochemical processes. The lattice structure and the electronic structure of the composite oxide, rutile Ir₈O₁₆ and Ta-doped Ir₇Ta₁O₁₆ were investigated by using the projector augmented wave method (PAW) and generalized gradient approximation (GGA) based on the density functional theory (DFT). The results suggest that the calculated equilibrium parameters of IrO₂ are in good agreement with data in the available literatures. There exist two different structures of Ta doped Ir₇Ta₁O₁₆, and they have the similar crystal structure, total energy of system and electronic structure. By doping Ta into rutile IrO₂, the cell volume increases and the system becomes more stable, and the electrical conductivity of mixed Ir₇Ta₁O₁₆ is similar to that of IrO₂. Ta has greater tendency to lose the electron than Ir and the electrons around Ta transfer to O atoms, forming stronger ionic bonds.

Key words: metal materials; density functional theory; (Ir,Ta)O₂; crystal structure; Bader population; charge density

早在 1960 年代, 作为活性材料, RuO₂ 就备受电化学工业的推崇^[1]。由于 RuO₂ 和 IrO₂ 等活性氧化物可被用于超级电容器、水电解和燃料电池等新

能源领域^[2-3], 近 10 年来, 人们对更加关注。大量研究^[4-7]发现, 在 RuO₂ 和 IrO₂ 中添加其它元素, 形成复合活性氧化物, 不仅可以降低成本, 而且有可

收稿日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(11104031、11374053)。

第一作者: 敬熠平, 男, 硕士研究生, 研究方向: 材料表面工程。E-mail: 337802071@qq.com

*通讯作者: 唐 电, 男, 教授, 研究方向: 电极材料和贵金属材料。E-mail: tangdian@fzu.edu.cn

能获得更高的活性。尽管 RuO_2 和 IrO_2 已被成功应用,但是仍然存在许多基础问题未予解决^[8]。更多有待解决的理论问题也存在于复合的活性氧化物之中,如普遍存在的复合活性氧化物的相分离问题。对于具有代表意义的 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ 体系来说, RuO_2 和 SnO_2 同为金红石结构, Ru 与 Sn 离子价态相同,离子尺寸的差值比小于 9.2%,即属于完全满足的 Hume-Rothery 定律体系,可以形成无限固溶体。但研究发现,该系统中的相分离是普遍的现象^[9]。最近,本团队^[10]采用基于密度泛函理论(DFT)分析了该体系的相分离的性质和机理,然而该体系产生相分离的真正原因尚未阐明。为深入分析该复合氧化物中 Ru 与 Sn 的不同特点,本团队^[11]对比了该体系 RuO_2 和 SnO_2 的电子结构,发现在该体系中 Ru 呈现共价性,而 Sn 却呈现离子性。这种氧化还原的显著不同的特性,势必对它们的结构带来明显的影响。相比之下,对 Ir 系电极材料的理论研究却鲜有报导。2009 年 Ono 等^[12]通过计算方法证实了 IrO_2 在高压下的金红石 $\rightarrow$ 立方的相变。Hamad^[13]采用第一性原理计算了几种常见的金红石的结构特征,并指出, Ir 5d 电子是 IrO_2 具有导电性的主要来源。Hansen 等人^[14]研究了 $\text{IrO}_2(110)$ 面的析氯性能。Wang 等^[15-16]研究了 IrO_2 的(110)面上的化学吸附特性。最近,本团队^[17]讨论了计算方法对 IrO_2 的晶体结构、键长和体弹模量等的影响,研究了 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 复合氧化物的相分离的性质和机理^[18]。

$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 也是具有代表意义的复合活性氧化物^[19]。近 10 年来,国内外对 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 氧化物被覆钛阳极材料进行了大量的实验研究,研究的内容主要包括掺杂浓度、被覆工艺、烧结温度、催化活性和应用新领域的开发,以及掺杂第三组元等^[20-22]。研究普遍认为,适合作为电极材料的是 Ta 掺杂金红石 IrO_2 的复合氧化物,其名义的 Ta 掺杂摩尔浓度(x_{Ta})约为 20%^[23-24]。研究^[21]也发现 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 体系存在相分离的现象。鉴于 Ta 掺杂 Ir-Ta-O 是已被证明的成功的活性材料,对该材料进行理论分析无疑是非常必要的,然而,迄今尚未查到有关材料计算的文献。为了能深入了解 Ta 掺杂 IrO_2 的固溶体(记为 $(\text{Ir,Ta})\text{O}_2$,下同)的电子结构特点和导电机理,本文引入基于 DFT 的第一性原理,对金红石超胞 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 的晶体结构和电子结构进行计算分析,重点与未加掺杂的金红石超胞 Ir_8O_{16} 进行对比,通过掺杂后的体系能量、晶体结构、电子结构、Bader

布居和电荷密度等的变化等,以此揭示在 Ta 掺杂的 $(\text{Ir,Ta})\text{O}_2$ 活性氧化物中 Ir 与 Ta 不同的物理特性及其二者间的交互作用。

1 方法与过程

作为电极材料, IrO_2 常见为金红石结构,空间群为 $\text{P4}_2/\text{mm}$ 。本文采用 VASP 程序软件包完成基于 DFT 的第一性原理计算技术,参考本团队相关文献^[25]。通过构建 IrO_2 的 $2\times 2\times 1$ 超胞,获得 Ir_8O_{16} 骨架结构。考虑用一个 Ta 原子取代 Ir 原子得到 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 超胞。经测试(从大于 300 eV 每隔 30 eV 取一个值,当相邻 2 个值之差小于 0.001 eV,则取较小的值做为截断能 ENCUT,采用的广义梯度近似方法),本文的平面波基函数的截断能参数取 520 eV,选用 $6\times 6\times 6$ Monkhoort-Pack 特殊点对布里渊区进行积分。本文计算都在倒易空间内进行,并采用布洛赫修正的线性四面体方法,获得更高精度的系统总能。体系能量收敛精度为各原子总能变化 $< 2\times 10^{-5}$ eV,且每个原子的作用力 $< 10^{-3}$ eV/原子。为了得到稳定的结果,通过静态计算,得到几何结构的优化,进而对体系的能量和体积曲线进行拟合,以获得平衡状态下数据。在几何优化的基础上,进一步计算金红石 Ir_8O_{16} 和 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 体系的电子态密度,其中选择的价电子为 $\text{O}: 2s^2 2p^4$ 、 $\text{Ir}: 6s^2 5d^7$ 和 $\text{Ta}: 6s^2 5d^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构和能量

本文所建的 Ir_8O_{16} 和 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 超胞的结构模型如图 1 所示。

图 1 中的 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 是采用在 8 原子的亚点阵的超胞中由一个 Ta 原子取代一个 Ir 原子,从而得到 Ta 摩尔分数(x_{Ta})为 12.5%的固溶体 $(\text{Ir,Ta})\text{O}_2$ 。本文选择该浓度是由于 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 涂层制备过程中会析出 IrO_2 ,加上 Ir 系复合氧化物的不稳定性,使得 Ta 掺杂固溶体的浓度明显低于名义浓度。 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 超胞应考虑 2 种不同的 Ta 取代位置,因此存在 2 种不同的超胞结构。图 1(b)和(c)分别表示了 2 种不同的超胞结构,即 Ta 原子取代 IrO_2 的体心(Ir-I)位置和顶角(Ir-II)位置。采用广义梯度近似(GGA)进行计算获得的 IrO_2 数据列于表 1。

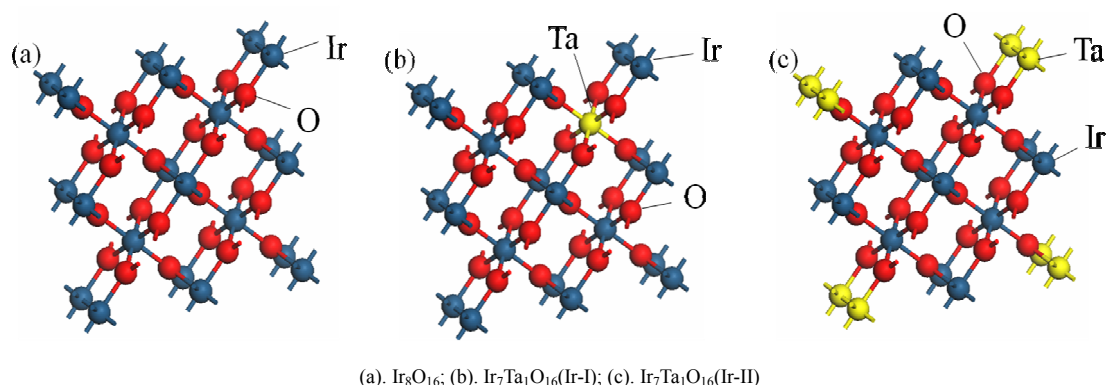


图 1 Ir-Ta-O 超胞结构模型图

Fig.1 The crystal structure models of Ir-Ta-O

表 1 经几何优化后的 Ir_8O_{16} 和 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 的结构参数和体系总能Tab.1 The crystal constants and total energy of Ir_8O_{16} and $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ after geometry optimization

材料	a/nm	c/nm	V_0/nm^3	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	文献
Ir_8O_{16}	0.9081	0.3188	0.26290	-168.90	本文
	0.9010	0.3159	0.26388	-168.82	[17]
	0.8984	0.3108	0.25085	—	[13]
	0.8996	0.3154	0.25525	—	JCPDS 43-1019
$\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ (Ir-I 位置)	0.9151	0.3184	0.26659	-177.76	本文
$\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ (Ir-II 位置)	0.9151	0.3185	0.26674	-177.77	本文

与文献^[13, 17]报导值相比较, 表 1 计算结果略有偏差, 但是可以接受的。如计算的 Ir_8O_{16} 超胞体积 $262.90 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ 与标准卡片 JCPDS43-1019 的数值相比较, 仅相差 3.02%。表 1 提供的掺 Ta 固溶体 ($x_{\text{Ta}}=12.5\%$) 的数据, 暂时无法在实验或文献中得以验证。由于 IrO_2 - Ta_2O_5 涂层制备中 IrO_2 的析出和

(Ir,Ta) O_2 分离这两个因素的干扰, 想要获得二元体系结构与成分的关系曲线有难度。当然, 有限 Ta 掺杂(Ir,Ta) O_2 固溶体的存在, 与 XRD 数据所做的推论^[8-9, 16]相符合。表 1 中还列出超胞的总能数据, 掺 Ta 使体系能量值更负(-8.8 eV), 预示了取代反应容易发生, 即 Ta 容易在 IrO_2 晶格中形成置换固溶体。对上述的 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 超胞的 2 种不同结构, 表 1 的计算值表明, 它们的体系总能差异非常有限, 因此, 这两种结构都是有可能实际存在的。

对比掺杂 Ta 前后的晶格常数, 可以看出, 无论是 Ta 取代了 Ir-I 还是 Ir-II 位置, 掺入了 Ta 原子后都使体系的晶胞参数发生了变化, 导致其晶胞体积增大, 这是由于 Ta^{5+} 离子半径(0.0640 nm)略大于 Ir^{4+} 离子的半径(0.0625 nm)所导致的。相比 2 种取代位置, 二者间的差异几乎可以忽略不计。

2.2 电子态密度(DOS)

Ir_8O_{16} 、 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ (Ir-I 位置)和 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ (Ir-II 位置)的电子总态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)的计算结果如图 2 所示。

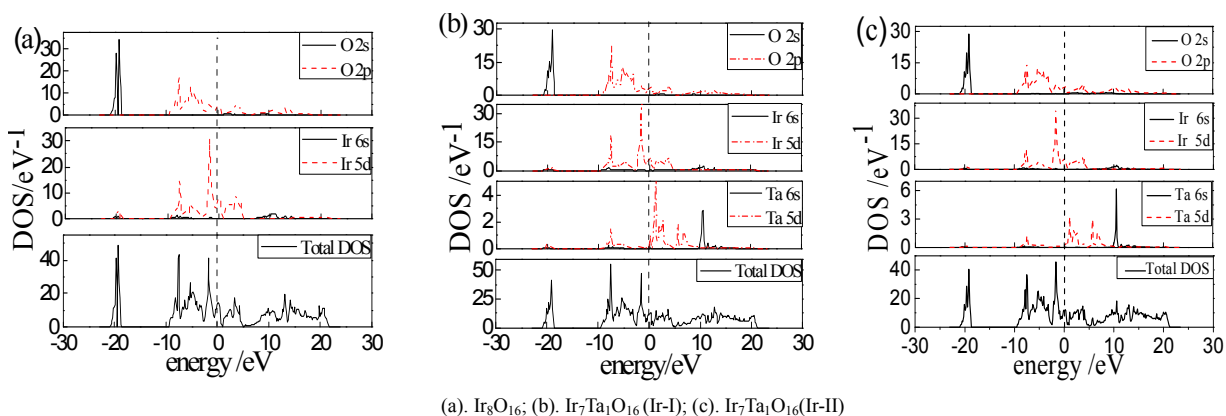


图 2 Ir-Ta-O 的电子态密度

Fig.2 DOS and PDOS of Ir-Ta-O

由图 2 可以看出, 对于 IrO_2 , 在 -21~ -18 eV 的

下价带部分, 基本上都是 O 2s 轨道的贡献, 还夹杂

有少许 Ir 6s 轨道的贡献。这个峰远离费米能级,对于费米能级附近电子影响很小。然而在-10~0 eV 的上价带,对应 O 2p 和 Ir 5d 电子形成 p-d 杂化轨道,形成共价键。在高于 5 eV 处,则是 Ir 5d-O 2p 轨道杂化的反键态。而对于 TDOS, Ir 和 O 的贡献都很明显,PDOS 可以看到, Ir 和 O 的离域性较强。Ir 与 O 的结合形成了具有离子性的共价键晶体。由于没有带隙,导带与价带相连,费米能级穿过价带,体现出 IrO₂ 的金属性导电特性,这与 Vercesi^[19]的分析一致。对于 Ir₇Ta₁O₁₆ 的 2 种结构,计算得到的总态密度和分波态密度汇集在图 2(b)、2(c)中。在远离费米能级的下价带-21~-18 eV 和上价带-10~0 eV 处,两者的态密度几乎一样,而且也与 IrO₂ 非常相近。说明 Ta 掺杂后, O 2s 轨道和 Ir 6s 轨道几乎不受影响。0~5 eV 处 O 2p、Ir 5d 和 Ta 5d 电子形成 p-d 杂化轨道,总态密度略有降低,但其中却增加了来自 Ta 5d 轨道的贡献。大于 5 eV 处, Ta 6s 参与了 Ir 5d-O 2p 的轨道杂化,形成反键态。对比两种结构,从 PDOS 可以看出, Ir₇Ta₁O₁₆ (Ir-I 位置)中 5d 轨道在 0~5 eV 处的态密度略大,而在 10 eV 附近, Ir₇Ta₁O₁₆ (Ir-II 位置)的 6s 轨道较强,但是总体看,两者的 TDOS 并无实质性的差异。这是因为体系中 Ta 原子数量远远小于其他 2 种元素,掺杂的 Ta 原子的 PDOS 峰值较 O 和 Ir 小很多。值得重视的是,与 IrO₂ 比较,掺 Ta 的 (Ir,Ta)O₂, 仍然不存在带隙,体现出了金属导电特性,有赖于 Ir 5d 和 Ta 5d 电子的共同作用。

2.3 Bader 电荷

Bader 电荷布居是根据电荷零通量面分割的,通常认为该方法较其它基于波函数的方法具有一定的优越性^[26]。Bader 电荷认为晶体中的电子为晶体中的原子所共有,而晶体中的间隙区域和原子之间的键布居均为零。为研究 Ta 掺杂对 IrO₂ 中的电荷转移的影响,本文计算了各材料中的原子 Bader 电荷布居数,结果见表 2。

从表 2 数据可知, IrO₂ 中的 O 得到电子,表现出氧化性,电荷数为-0.817, Ir 失去电子,呈还原性,电荷数为 1.634。结合图 2 的 PDOS 可以看出,在费米能级附近, O 2s 轨道和 Ir 5d 轨道形成杂化轨道,导致 Ir 原子周围的电子转移到 O 原子周围, Ir-O 之间形成带有离子性的共价键晶体,这和之前态密度分析一致。掺杂 Ta 后, Ir₇Ta₁O₁₆ (Ir I 位置)中的 Ir 的电荷数为 1.615,即 Ir 失去的电子数有所减少。与此同时, O 得到的电子数却有所增加(-0.870)。O

原子周围增加的电子无疑是由 Ta 原子所贡献的。Ta 原子失去电子数为 2.569,所以 Ta 原子明显比 Ir 原子具有更强的失去电子的能力, Ta 替换 Ir 原子后,电子由 Ta 转向 O 原子, Ta 的掺杂,为体系提供了更多的离子键。另外,不难看出, Ir₇Ta₁O₁₆ 两种不同掺杂位置的 Ir 和 Ta 原子所失去电子数相同,即不同位置对于 TDOS 并没有明显的影响。这也印证了上文的分析结论。

表 2 Ir₈O₁₆ 和 Ir₇Ta₁O₁₆ 的 Bader 电荷布居

Tab.2 The Bader charge population of Ir₈O₁₆ and Ir₇Ta₁O₁₆

材料	元素	总 Bader 电荷	转移电荷 /e
Ir ₈ O ₁₆	Ir	7.366	1.634
	O	6.817	-0.817
Ir ₇ Ta ₁ O ₁₆ (Ir-I 位置)	Ir	7.385	1.615
	O	6.870	-0.870
	Ta	2.431	2.569
Ir ₇ Ta ₁ O ₁₆ (Ir-II 位置)	Ir	7.385	1.615
	O	6.867	-0.867
	Ta	2.431	2.569

2.4 电荷密度

金红石 IrO₂ 的 {110} 是最重要的晶面^[22-23]。本文通过结构优化后获得了 Ir-Ta-O 的电荷密度,如图 3 所示。图中红色(O、Ir 字符处)表示获得电子,蓝色(Ta 字符处)表示失去电子。

Ir₈O₁₆ 的 (-110) 晶面的电荷密度如图 3(a) 所示。可以看出,部分电荷由 Ir 原子向 O 原子转移, O 原子和 Ir 原子中心电荷密度分别为 0.40 e/(0.1 nm)² 和 0.33 e/(0.1 nm)², 差距不大,显示出明显的共价特性。Ir 和 O 原子周围的电子云部分重叠,两者之间电子云密度约为 0.10 e/(0.1 nm)²。对比掺杂 Ta 后的 Ir₇Ta₁O₁₆ (Ir-I 位置) (-110) 晶面的电荷密度(图 3(b)), 可以看出, Ir、O 和 Ta 原子的中心的电荷密度分别为 0.33、0.40 和 0.05 e/(0.1 nm)², 比较可知, Ta 掺杂后在 Ta、O 原子间主要形成的是离子键。这与刘雪华等^[11]分析 Ru-Sn 氧化物体系得到的结果很相似,似乎在复合活性氧化物中有可能存在这一趋势,即活性组元与氧以共价形式结合,而非活性组元与氧以离子形式结合。Ir 和 O 原子的电子云仍然明显重叠,而 Ta 原子周围电荷密度由 O 到 Ta 有逐渐递减的趋势,清楚表明了 Ta 原子周围的电子向 O 原子发生转移的现象,从而形成了离子性高于 IrO₂ 的 (Ir,Ta)O₂ 晶体。尽管掺杂 Ir₇Ta₁O₁₆ (Ir-II 位置) (-110)

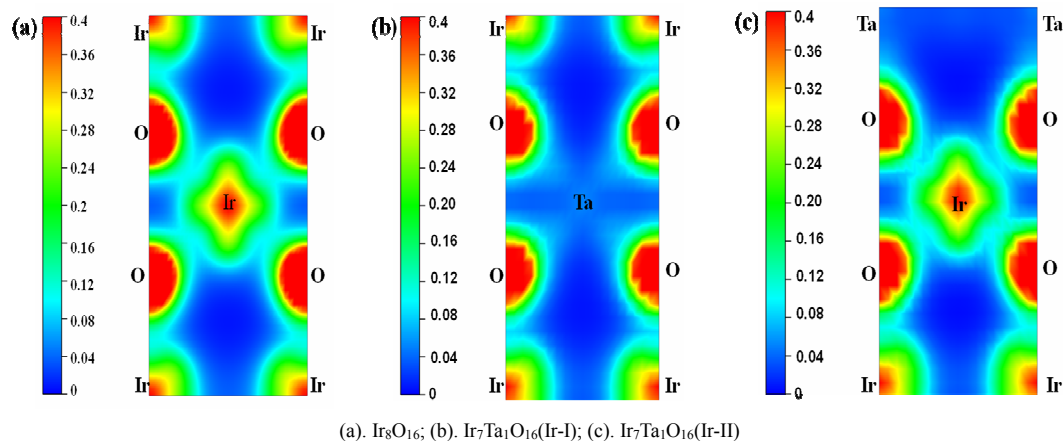


图 3 Ir-Ta-O (-110)晶面的电荷密度图

Fig.3 The charge density of Ir-Ta-O (-110) planes

晶面的原子布局(图 3(c))与 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ (Ir-I 位置)大不相同,但两图中 Ir、O 和 Ta 原子的中心和中间地带的电荷密度值基本一致。不同位置对原子周围的电荷转移并没有明显的影响。这进一步证实了以上的分析,即两种不同结构 $\text{Ir}_7\text{Ta}_1\text{O}_{16}$ 的电子结构和导电特性并无明显差别。由于这两个位置对结构、能量和电子结构并无实质影响,可以预期,在实际材料(包括掺杂更多的 Ta 的活性氧化物)中,这两个位置都将可能成为重要的取代位置。

3 结论

采用 GGA 方法,分析了 IrO_2 和掺杂 Ta 的 $(\text{Ir,Ta})\text{O}_2$ 的晶体结构和电子结构,主要结论如下:

1) 在 IrO_2 中掺 Ta,存在两种重要的取代位置,Ta 在这两种不同位置掺杂后的结构和电子特性均无实质差别。掺 Ta 使得晶胞体积有所增大,使体系总能下降,有助于 $(\text{Ir,Ta})\text{O}_2$ 固溶体的形成。

2) IrO_2 晶体的主要结合键为共价键,掺入 Ta,为体系提供了离子键。 IrO_2 体现出金属性的导电特性,主要依赖于 Ir 5d 电子。掺入 Ta 后,固溶体仍然体现出金属性的导电特性,有依赖于 Ir 5d 和 Ta 5d 电子的共同作用。

3) Ta 原子与 O 原子的结合键为离子键,Ta 替换 Ir 原子后,部分电子由 Ta 转向 O 原子。Ir 和 O 原子中心的电荷密度很高,而电荷密度由 O 到 Ta 有逐渐递减的趋势。

参考文献:

[1] 唐电,文仕学,陈士仁,等. 醇钌盐加氨水解制电极活化材料及组织形态[J]. 贵金属,1998,19(3): 1-4.
TANG D, WEN S X, CHEN S R, et al. Nanomaterials

prepared from ruthenium ethoxide by ammonia hydrolysis and their microstructure[J]. Precious metals, 1998, 19(3): 1-4.

[2] RASHA T, TIAN M, WEN J, et al. Electrochemical oxidation of lignin at IrO_2 -based oxide electrodes[J]. Journal of electro analytical chemistry, 2010, 649: 9-15.

[3] 马婷婷,尤杰,秦国义,等. 热分解法制备 RuO_2 - IrO_2/Ta 超级电容器薄膜电极材料研究[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 41-48.

MA T T, YOU J, QIN G Y, et al. Study of the RuO_2 - IrO_2/Ta electrode materials of supercapacitor prepared by thermal decomposition[J]. Precious metals, 2012, 33(1): 41-48.

[4] 李贝贝,邵艳群,朱君秋,等. IrO_2 - SnO_2 涂层电极材料的电容性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2041-2044.

LI B B, SHAO Y Q, ZHU J Q, et al. Research on capacitance properties of IrO_2 - SnO_2 coating electrode materials[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(11): 2041-2044.

[5] 翟东,董润青,胡劲,等. 烧结温度对 RuO_2 - IrO_2 - TiO_2/Ti 氧化物涂层阳极性能的影响[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 43-47.

QU D, DONG R Q, HU J, et al. The effect of sintering temperature on properties of RuO_2 - IrO_2 - TiO_2/Ti anode[J]. Precious metals, 2012, 33(4): 43-47.

[6] WANG X, TANG D, ZHOU J E, et al. Microstructure, morphology and electrochemical property of $\text{RuO}_2/70\text{SnO}_2/30\text{mol}\%$ and $\text{RuO}_2/30\text{SnO}_2/70\text{mol}\%$ coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2007, 430: 60-66.

[7] SHAO Y Q, YI Z Y, HE C, et al. Effects of annealing temperature on the structure and capacitive performance

- of nanoscale Ti/IrO₂-ZrO₂ electrodes[J]. *J am ceram soc*, 2015, 98(5): 1485-1492.
- [8] HERBERT O. Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research[J]. *Chem rev*, 2012, 112(10): 3356-3426.
- [9] NANNI L, POLIZZI S, BENEDETTI A, et al. Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films[J]. *Electrochem soc*, 1999, 146: 220-225.
- [10] WANG X, YIN Q, TANG Z, et al. The nature of phase separation in Ir-Sn-O ternary oxide electrocatalyst[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(15/16): 3045-3052.
- [11] 刘雪华, 邓芬勇, 翁卫祥, 等. Ru 掺杂 Sn 基氧化物电极的第一性原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(5): 1333-1338.
- LIU X H, DENG F Y, WENG W X, et al. First-principles calculation of Ru-doping Sn-based oxide electrode[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2014, 24(5): 1333-1338.
- [12] ONO S, BRODHOLT J P, PRICE G D. Structural phase transitions in IrO₂ at high pressures[J]. *Journal of physics condensed matter*, 2008, 20(4): 293-307.
- [13] HAMAD B A. First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile-phase dioxides (MO₂), M=Ti, V, Ru, Ir and Sn[J]. *The European physical journal B*, 2009, 70(2): 163-169.
- [14] HANSEN H A, MAN I C, STUDDT F, et al. Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces[J]. *Phys chem chem phys*, 2010, 12(1): 283-290.
- [15] WANG C C, SIAO S S, JIANG J C. Density functional theory study of NH_x (x=0-3) and N₂ adsorption on IrO₂(110) surfaces[J]. *J phys chem C*, 2010, 114(43): 18588-18593.
- [16] WANG C C, SIAO S S, JIANG J C. C-H bond activation of methane via σ-d interaction on the IrO₂(110) surface: density functional theory study[J]. *J phys chem C*, 2012, 116(10): 6367-6370.
- [17] 易忠华, 邵艳群, 王欣, 等. 活性氧化物 RuO₂ 和 IrO₂ 结构的密度泛函理论研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(4): 951-954.
- YI Z H, SHAO Y Q, WANG X, et al. Density functional theory research on the structure of active oxides of RuO₂ and IrO₂[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2014, 43(4): 951-954.
- [18] WANG X, YIN Q Q, TANG Z Z, et al. The nature of phase separation in Ir-Sn-O ternary oxide electrocatalyst [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(15/16): 3045-3052.
- [19] VERCESI G P, SALAMIN J Y, COMNINELLIS C. Morphological and microstructural study of the Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode: effect of the preparation temperature[J]. *Electrochimica acta*, 1991, 36(5/6): 991-998.
- [20] 朱君秋, 路恒达, 王欣, 等. 成分比对 RuO₂-Ta₂O₅ 二元氧化物电容性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(3): 555-559.
- ZHU J Q, LU H D, WANG X, et al. Effect of composition on the structure and capacitive performance of Ti/RuO₂-Ta₂O₅ electrodes[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2013, 42(3): 555-559.
- [21] 姜俊峰, 徐海波, 王廷勇, 等. TiN 基 IrO₂+Ta₂O₅ 涂层电催化性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 344-348.
- JIANG J F, XU H B, WANG T Y, et al. Study on electrocatalytic properties of TiN based IrO₂+Ta₂O₅ coating anodes[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2007, 36(2): 344-348.
- [22] 徐海清, 胡耀红, 陈力格, 等. SnO₂ 掺杂 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层阳极的电催化活性及稳定性[J]. *电镀与涂饰*, 2014(6): 267-270.
- XU H Q, HU Y H, CHEN L G, et al. Electrocatalytic activity and stability of SnO₂-doped IrO₂-Ta₂O₅ coated anode[J]. *Electroplating & finishing*, 2014(6): 267-270.
- [23] LEE J Y, KANG D K, LEE K H, et al. An investigation on the electrochemical characteristics of Ta₂O₅-IrO₂ anodes for the application of electrolysis process[J]. *Materials sciences and applications*, 2011, 2(4): 237-243.
- [24] FELIX C, MAIYALAGAN T, PASUPATHI S, et al. Synthesis, characterisation and evaluation of IrO₂ based binary metal oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Int j electrochem sci*, 2012, 7(12): 64-77.
- [25] LI Y M, WANG X, SHAO Y Q, et al. Stability and spinodal decomposition of the solid solution phase in the ruthenium-cerium-oxide electro-catalyst[J]. *Phys chem chem phys*, 2015, 17(2): 1156-1164.
- [26] RICHARD F W B. Atoms in molecules: a quantum theory[M]. New York: Oxford University Press, 1990.