

文章编号: 1004-0609(2005)05-0782-05

CeO₂+ SnO₂/Ti 二元氧化物 被覆钛涂层的微观结构表征^①

王小康¹, 唐 电¹, 张 腾², 邵艳群¹

(1. 福州大学 材料研究所, 福州 350002;

2. 美国密苏里罗拉大学 材料研究中心, 罗拉 65409)

摘 要: 用溶胶凝胶法制备了 CeO₂+ SnO₂/Ti 二元氧化物被覆钛涂层。经不同温度退火处理后, 通过 X 射线衍射和透射电子显微(TEM)对钛阳极涂层的显微结构进行了表征。结果表明: 通过控制制备条件可获得具有纳米结构的钛阳极涂层; 当 Sn 的摩尔分数为 83% 时, 涂层主要为金红石相的 (Sn, Ce) O₂ 固溶体; 当 Sn 的摩尔分数为 44% 时, 涂层中金红石相 (Sn, Ce) O₂ 固溶体和萤石结构的 (Ce, Sn) O₂ 固溶体共存; 当 Sn 的摩尔分数为 17% 时, 涂层由萤石结构的 (Ce, Sn) O₂ 固溶体组成; 高于 450 °C 退火时, 含 83% Sn 的涂层中出现 CeO₂ 相, 而在含 83% Ce 的涂层中没有出现 SnO₂ 相, 表明在相同的溶质浓度下, 萤石结构的 (Ce, Sn) O₂ 固溶体比锡基金红石相 (Sn, Ce) O₂ 固溶体具有更好的热稳定性; 而涂层中的 SnO₂ 具有明显改善涂层分散性的作用。

关键词: CeO₂; 钛阳极; 纳米材料; 骨架

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

Microstructure characterization of binary CeO₂+ SnO₂ oxide coated titanium coatings

WANG Xiao-kang¹, TANG Dian¹, ZHANG Teng², SHAO Yan-qun¹

(1. Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. Materials Research Center, University of Missouri-Rolla, Rolla, MO 65409, USA)

Abstract: CeO₂+ SnO₂ binary oxide coated titanium anodes were prepared by the sol-gel method. Annealed at various temperatures, the microstructures of the anodes were investigated by XRD and TEM. The results indicate that nanoscale coatings can be obtained by controlling the preparation condition. When the molar fraction of SnO₂ is 83%, the main component of the coating is (Sn, Ce) O₂ solid solution with rutile structure. When the molar fraction of SnO₂ is 44%, the main components of coating are the (Sn, Ce) O₂ solid solution with rutile structure and (Ce, Sn) O₂ solid solution with fluorite structure. When the molar fraction of SnO₂ is 17%, the main component of the coating is (Ce, Sn) O₂ solid solution with fluorite structure. Annealed at higher temperature than 450 °C, CeO₂ is found in the coating containing 83% Sn, and there is not SnO₂ in the coating containing 83% Ce, which suggests that fluorite (Ce, Sn) O₂ has higher thermal stability than rutile (Sn, Ce) O₂. When the molar fraction of SnO₂ increases, the dispensability of the coatings is improved greatly.

Key words: CeO₂; titanium anode; nanomaterial; carrier

尺寸稳定性钛阳极(简称 DSA)是氯碱工业应用最广泛的阳极材料之一^[1]。但在长期的应用过程中,人们逐渐发现其缺点: 1) 高活性配方的涂层在

其活性提高的同时,也降低了其寿命; 2) 涂层的骨架材料和活性元素价格较高,使得电极成本过大。因此,自 DSA 发明以来,电化学工作者不断地对

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472002)

收稿日期: 2004-10-21; 修订日期: 2005-03-14

作者简介: 王小康(1979-),男,硕士研究生。

通讯作者: 唐 电,教授; 电话: 0591-87893540; E-mail: diantang@yahoo.com

涂层配方进行改进^[2~5]以克服以上缺点, 但他们的研究主要集中在具有电催化功能的贵金属元素的添加上, 对低成本的骨架材料的研究却很少。通过分析发现: 铈是一种廉价的稀土元素, 具有独特的 4f 电子层, 其氧化物即二氧化铈具有稳定结构, 因此二氧化铈具有良好的电学性能和光学性能被广泛的应用于电极、光催化剂、防腐涂层、气体传感器、燃料电池和离子薄膜等方面^[6~10]。锡是一种良好的半活性元素, 二氧化锡具有四方金红石结构。而钛阳极的性能与其微观结构密切相关, 含锡氧化物是最常见的钛阳极涂层成分之一^[11~14]。由于二氧化铈和二氧化锡具有以上结构方面的优点, 所以 $\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 二元涂层钛阳极有可能具有良好的性能。因此, 本文作者对 $\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 二元涂层钛阳极进行了初步探索性实验, 采用溶胶凝胶法制备了 $\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 二元氧化物被覆钛涂层, 并了解涂层内部的相结构及转变, 同时对其微观形貌进行了表征。

1 实验

1.1 涂层溶胶的制备

用电子天平称取 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸, 分别将它们溶于乙醇, 并按一定的摩尔比混合成 SnCl_4 柠檬酸乙醇溶液和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 柠檬酸乙醇溶液, 并在磁力搅拌器上强力搅拌 3 h。将上述制得的含 SnCl_4 和含 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ 溶液按物质摩尔比为 83:17(1 号试样), 56:44(2 号试样), 17:83(3 号试样) 混合, 添加少量添加剂, 在磁力搅拌器上搅拌均匀, 制得不同 Sn, Ce 摩尔分数的溶胶。

1.2 钛阳极的制备

所用钛基材为 2 mm 厚的工业纯钛 TA2, 经轧制、喷沙、去脂后, 在 5% 的沸腾草酸溶液中刻蚀 2~3 h, 然后水洗, 烘干。用排笔沾取上述制取的涂液, 在刻蚀钛板上均匀涂刷, 采用红外光照固化, 送入 450 °C 箱式炉中氧化烧结 10 min, 出炉空冷, 再于 450 °C 烧结氧化, 然后进行涂刷, 如此反复十余次。将 1 号样、2 号样和 3 号样分别在 450、500、550、600、650、700 °C 下退火处理 1 h。

1.3 检测方法

在日本理学电机 RigakuD/max3C 型 X 射线衍射仪上进行样品的 X 射线衍射分析, 实验条件为

$\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ 靶, Ni 滤波, 加速电压为 40 kV, 管电流为 15 mA, 扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$; 阳极样品在日立 HU12H 型透射电子显微镜下观察、拍照, 加速电压为 120 kV。

2 结果分析与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为 1 号样在不同温度退火处理 1 h 后的 X 射线衍射谱。曲线(a)为 300 °C 时的谱线, 谱线上没有任何衍射峰, 表明此温度下, 涂层还没有晶化, 处于非晶态。曲线(b)为 450 °C 时的谱线, 衍射线的三强峰(110)、(101)、(211)出现在 27° 、 34° 和 52° 附近, 这正是金红石相的三强衍射峰出现的位置, 因此, 可以认为涂层结构主要为金红石相。经过标定, 初步确定为 SnO_2 金红石相, 但其晶面间距与纯 SnO_2 的晶面间距有一定的偏差, 这是由于 CeO_2 溶于 SnO_2 形成 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体, 使其晶格发生畸变, 因此可以推断该涂层由 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体组成, 结构为锡基金红石相。曲线(c)为 500 °C 时的谱线, 与曲线(b)对比可以发现, 图中 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体的衍射峰强度增强, 峰变得尖锐, 还出现了固溶体(200)、(220)、(310)、(112)、(301)等衍射峰, 这是由于热处理温度升高, 固溶体晶粒度增大所致。同时, 在 $28^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 还有一个很宽的较强衍射峰, 说明在此温度下, 涂层中有新相生成。经过标定, 发现它不是锡基金红石相的衍射峰, 而可能是 CeO_2 或铈基 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体的衍射峰。至于出现的新相究竟是 CeO_2 还是铈基 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体, 按照目前的理论, 它应该是锡基 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体在高温处理下发生脱溶分解而析出的铈基 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体, 但本文作者认为它应该是 CeO_2 相, 这是由于根据晶界溶质偏析与相分离理论^[15]: 在晶界附近, 溶质的偏析现象非常普遍, 当偏析增多时, 可聚集形成新相, 形成相分离, 缓冷试样偏析增强所致。在本研究中, 样品热处理后在空气中冷却, 在缓冷过程中, 溶质 CeO_2 从固溶体的晶界附近析出, 且随着热处理温度的升高, 冷却时间的延长, 偏析量逐渐增多, 当偏析量足够多时, 便形成 CeO_2 新相。这从图 1 中能够得到印证。在 450 °C 时, 谱线中没有 CeO_2 相的衍射峰出现, 这是由于热处理温度较低, 缓冷时间不够长, CeO_2 的偏析量不足以形成 CeO_2 相所致。随着热处理温度的升高, 在 500 °C 时, 曲线(c)中开始出现了一个 CeO_2 相的衍射峰, 这表明在此温度下开

始有 CeO_2 相生成, 但是含量较少, 以至于在谱线上观察不到其他的衍射峰。随着热处理温度的升高, 在曲线 (d) (550°C)、(e) (600°C)、(f) (650°C)、(g) (700°C) 中可以观察到 CeO_2 相的其它衍射峰, 且衍射峰的强度逐渐增强, 表明样品中 CeO_2 相含量不断增加。当然这种晶界偏析并不是无限制的进行下去的, 当偏析使固溶体中 CeO_2 的含量等于其在 SnO_2 中的固溶度时, 晶界偏析便不再发生。从以上分析可以看出, 在 450°C 进行热处理时, 样品由 (Sn, Ce) O_2 固溶体组成, 结构为锡基金红石相; 在高于 450°C 热处理温度时, 样品由锡基金红石相的 (Sn, Ce) O_2 相固溶体和萤石结构的 CeO_2 相组成。

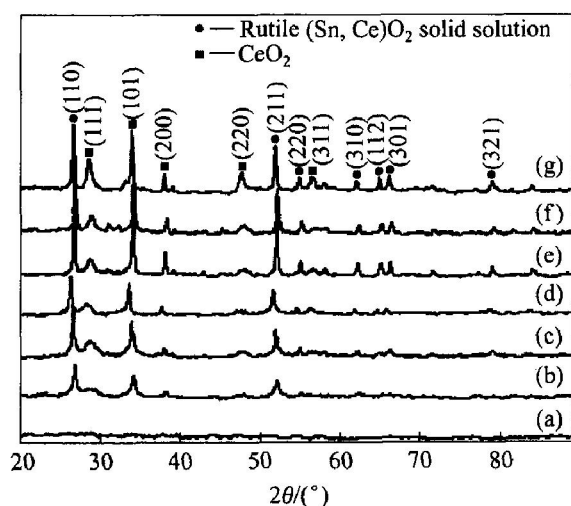


图 1 1 号样在不同退火温度下的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of sample 1 at different annealed temperatures

(a) 300°C ; (b) 450°C ; (c) 500°C ; (d) 550°C ; (e) 600°C ; (f) 650°C ; (g) 700°C

图 2 所示为 2 号样在不同温度热处理 1 h 后的 X 射线衍射谱。曲线 (a) 为 450°C 时的谱线, SnO_2 衍射线的三强峰 (110)、(101)、(211) 出现在 26.6° 、 34.0° 和 51.9° 的位置, 经过标定, 发现其晶面间距与纯 SnO_2 的晶面间距有一定的偏差, 由此可以推断该涂层含有 (Sn, Ce) O_2 固溶体, 结构为锡基金红石相。同时, 在 28° 、 48° 、 56° 附近出现了 3 个被严重宽化的衍射峰, 经过标定, 初步确定为 CeO_2 相, 但其晶面间距与纯 CeO_2 的晶面间距有一定的偏差, 这是由于 SnO_2 溶于 CeO_2 形成 (Sn, Ce) O_2 固溶体所致, 从而可以推断该样品中还含有另外一种 (Sn, Ce) O_2 固溶体相, 其结构为萤石结构。在 450°C 时, 萤石结构的 (Sn, Ce) O_2 固溶体衍射峰强度很小, 这说明涂层中该相的含量较少, 同时衍射

峰的非晶漫峰的特征非常明显, 这表明涂层中除了晶化相之外, 还存在着大量的 CeO_2 非晶态结构。随着热处理的温度的升高, CeO_2 非晶态结构不断晶化, 样品中萤石结构的 (Sn, Ce) O_2 固溶体含量不断增加。在曲线 (d) (600°C 时) 谱线中, 萤石结构的 (Sn, Ce) O_2 固溶体衍射峰强度首次超过锡基金红石相的衍射峰强度, 表明此时样品中萤石结构 (Sn, Ce) O_2 固溶体的含量超过了金红石 (Sn, Ce) O_2 固溶体的含量。根据晶界溶质偏析与相分离理论, 可以推断在高温处理的样品中, 还应含有纯 CeO_2 相和纯 SnO_2 相, 只不过其衍射峰被固溶体的衍射峰覆盖了, 无法从 X 射线衍射谱上表征出来。

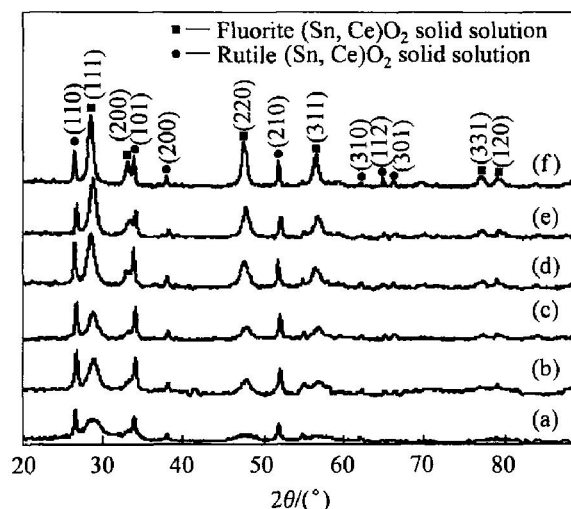


图 2 2 号样在不同退火温度下的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of sample 2 at different annealed temperatures

(a) 450°C ; (b) 500°C ; (c) 550°C ; (d) 600°C ; (e) 650°C ; (f) 700°C

图 3 所示为 3 号样涂层在不同温度热处理 1 h 后的 X 射线衍射谱, 曲线 (a) 为 450°C 时的谱线, 图中只出现了 CeO_2 的三强峰 (111)、(220)、(311), 经过标定, 表明该相为萤石结构 (Sn, Ce) O_2 固溶体。衍射峰被严重宽化, 且强度很小, 说明固溶体晶粒度很小, 含量少, 同时衍射峰的非晶漫峰的特征非常明显, 这表明涂层中除了晶化相之外, 还存在着大量的 CeO_2 非晶态结构。随着热处理温度的升高, CeO_2 非晶态结构不断晶化, 样品中萤石结构的 (Sn, Ce) O_2 固溶体含量也不断增加, 其它的衍射峰也开始出现, 且其强度也不断增强。从图中还可看出, 直到 700°C 时, 还没有其他相 (纯 SnO_2 相) 的衍射峰出现, 这是由于该样品中 SnO_2 的含量少, 且在固溶体晶界附近, 溶质的偏析量少而不足以形成新相所致。由于 1 号样中 CeO_2 的含

量与本样品中 SnO_2 的含量相等, 都为 13%, 因此 1 号样在 500 °C 时就出现了纯 CeO_2 相, 而 3 号样在 700 °C 时还没有出现纯 SnO_2 相, 所以可以认为在相同的溶质浓度下, 萤石结构 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体比锡基金红石相 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体具有更好的热稳定性。

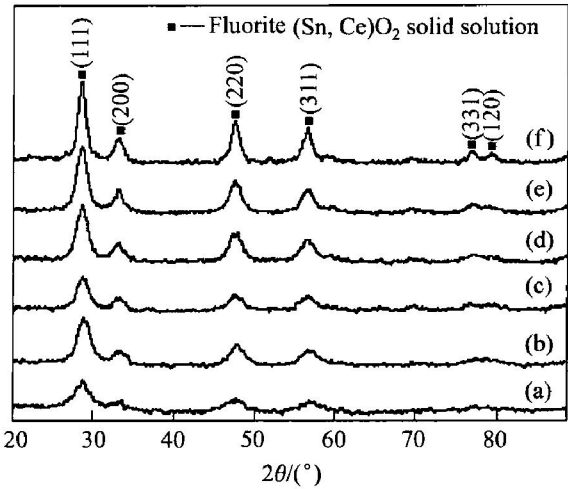


图 3 3 号样在不同退火温度下的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of sample 3 at different annealed temperatures
(a) —450 °C; (b) —500 °C; (c) —550 °C;
(d) —600 °C; (e) —650 °C; (f) —700 °C

2.2 透射电镜分析

图 4 所示为试样的显微照片。图 4(a) 所示为 1 号样(含 83% Sn)在 450 °C 时的透射照片, 由图可以看出, 涂层由细小的球状颗粒组成, 分散性很好, 颗粒尺寸均匀, 平均晶粒尺寸为 5 nm。

图 4(b) 所示为 2 号样(含 56% Sn)在 450 °C 时

的透射照片, 由图可看出, 涂层中含有两种形态的颗粒: 一种是结晶性良好的块状颗粒, 平均晶粒尺寸为 25 nm, 颜色较浅; 另外一种为直径为 100 nm 左右的絮状团聚物颗粒, 由平均晶粒尺寸为 3 nm 的细小颗粒团聚而成, 颜色较深。这与 X 射线衍射分析结果相吻合。由 X 射线衍射分析结果可以推断, 块状颗粒为锡基金红石相 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体, 团聚物为萤石结构 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体和非晶态物质的混合物。涂层中出现了两种固溶体共存的现象的主要原因: 根据固溶体理论, 当固溶体中溶质和溶剂原子半径相对差值 $(|\Delta r/r_0|)$ 超过 14% ~ 15% 时, 固溶体为有限固溶体, 且其固溶度随 Δr 增大而减小。涂层中 Ce 的原子半径为 2.7 Å Sn 的原子半径为 1.72 Å 经计算其 $|\Delta r/r_0| = 36\%$ 或 57% (注: r_0 可以是 Sn 或 Ce 的半径), 所以 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体为有限固溶体, 且固溶度较小。当涂层中 Ce 和 Sn 的相对原子质量相差不大时, 就有可能形成两种固溶体, 而涂层中的 Sn 和 Ce 摩尔比为 56:44, 相差不大, 因此在涂层中的富 Ce 区域形成了萤石结构 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体, 富 Sn 区域形成了金红石 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体。

图 4(c) 所示为 3 号样(含 17% Sn)450 °C 时的透射照片, 涂层全部由直径为 100 nm 左右的絮状团聚物颗粒组成, 由 X 射线衍射分析结果可知, 该团聚物颗粒由非晶态物质和萤石结构 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体组成。

从图 4 可以看出, 随着涂层中 SnO_2 含量的增加, 涂层的分散性得到明显的改善: 当 Sn 含量为 17% 时, 涂层全部由团聚物颗粒组成; 当 Sn 含量为 56% 时, 涂层中含有部分团聚物; 当含 Sn 量为

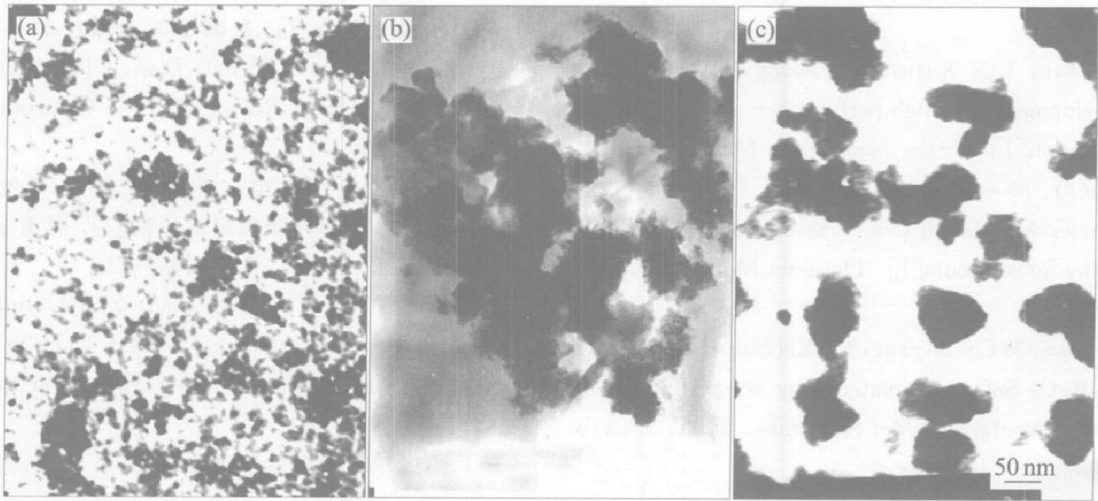


图 4 试样在 450 °C 时的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of sample at 450 °C
(a) —Sample 1; (b) —Sample 2; (c) —Sample 3

83% 时, 涂层中没有明显的团聚现象。

3 结论

1) 通过溶胶凝胶制备了纳米 $\text{CeO}_2 + \text{SnO}_2/\text{Ti}$ 二元氧化物被覆钛涂层, 通过 X 射线衍射、透射电镜对钛阳极涂层的显微结构进行表征。结果表明, 所获涂层的组成物主要为纳米级的 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 或 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体。

2) 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理下, 当 Sn 含量为 83% 时, 涂层主要组成物为金红石相的 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体; 当 Sn 含量为 56% 时, 涂层由金红石相 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体和萤石结构 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体共存; 当含 Sn 量为 17% 时, 涂层由萤石结构的 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体组成。且随着涂层中 CeO_2 含量的增加, 涂层结构由锡基金红石相转变成铈基萤石结构。

3) 采用高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火处理时, Sn 含量为 83% 的涂层中出现 CeO_2 相, 其原因是在退火缓冷过程中, 溶质 CeO_2 在固溶体晶界附近发生偏析, 当偏析足够多时, 便形成了 CeO_2 相; 而在 Ce 含量为 83% 的涂层中没有出现 SnO_2 相, 表明在相同的溶质浓度下, 萤石结构 $(\text{Ce}, \text{Sn})\text{O}_2$ 固溶体比锡基金红石相 $(\text{Sn}, \text{Ce})\text{O}_2$ 固溶体具有更好的热稳定性。

4) SnO_2 具有改善涂层分散性的作用。当 Sn 含量为 17% 时, 团聚现象严重, 涂层全部由团聚物组成; 当 Sn 的含量为 56% 时, 涂层中有部分团聚物; 当 Sn 的含量为 83% 时, 涂层非常均匀。

REFERENCES

- [1] Takahashi I. Study on exploitation of brinish high-qualified anodes[J]. Soda Salt, 1985(6): 231 - 236. (in Japanese)
- [2] TANG Dian, LIN Xuan, CUI Xiong, et al. Design and development of a high performance anode for chlorine evolution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(1): 85 - 88.
- [3] Baumgartner M, Rauub C J. The common electroplating baths for platinum[J]. Platinum Met Rev, 1988, 32: 188 - 189.
- [4] TANG Dian, WEN Shì-xue, CHEN Shì-ren. Preparation of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ nanomaterial by sol-gel technique[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 337 - 339.
- [5] Cornell A, Hakansson B, Lindbergh G. Ruthenium based DSA in chorate electrolysis-critical anode potential and reaction kinetics[J]. Electrochemicals Acta, 2003, 38: 473 - 481.
- [6] Elidriessia B, Addoua M, Regraguia M, et al. Structural and optical properties of CeO_2 thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 2000, 379: 23 - 27.
- [7] Bamwenda G R, Arakawa H. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O_2 in the presence of $\text{Ce}_{\text{aq}}^{4+}$ and $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ species[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2000, 161: 105 - 113.
- [8] Kosynkin V D, Arzgatkina A A, Ivanov E N, et al. The study of process production of polishing powder based on cerium dioxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 303: 421 - 425.
- [9] Trovarelli A, Leitenburg C de, Boaro M, et al. The utilization of ceria in industrial catalysis[J]. Catalysis Today, 1999, 50: 353 - 367.
- [10] 张 腾, 唐 电, 张 琼, 等. Pechini 法制备的 CeO_2 纳米晶的晶化动力学[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1053 - 1057.
ZHANG Teng, TANG Dian, ZHANG Qiong, et al. Kinetics for crystallization of nanoscale cerium dioxide prepared by sol-gel process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1053 - 1057.
- [11] 王 欣, 唐 电, 周敬恩. 添加 SnO_2 组元对 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 钛阳极组织形貌的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 920 - 924.
WANG Xin, TANG Dian, ZHOU Jing-en. Effects of SnO_2 on microstructure morphology of $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ anode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 920 - 924.
- [12] 唐 电, 林 萱. 钛阳极涂层的透射电子显微分析[J]. 福建冶金, 1990, (3): 30 - 34.
TANG Dian, LIN Xuan. TEM analysis of titanium anode coating[J]. Fujian Metallurgy, 1990, (3): 30 - 34.
- [13] 文仕学, 唐 电, 陈士仁. 纳米 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ 二元氧化物的制备[J]. 氯碱工业, 1999, 3(3): 7 - 9.
WEN Shì-xue, TANG Dian, CHEN Shì-ren. Preparation of nano $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ [J]. Chlor-alkali Industry, 1999, 3(3): 7 - 9.
- [14] 王 欣, 唐 电, 周敬恩. 添加 SnO_2 的 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ 钛阳极的组织形貌[J]. 稀有金属材料科学与工程, 2004, 33(1): 31 - 34.
WANG Xin, TANG Dian, ZHOU Jing-en. On microstructure of $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ anode containing SnO_2 [J]. Rear Met Mater and Eng, 2004, 33(1): 31 - 34.
- [15] 饶东生. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.
RAO Dong-sheng. Silicate Physical Chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980.

(编辑 李艳红)