

Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层钛阳极的组织形貌

陈永毅^{1,2}, 王欣², 邵艳群², 唐电²

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108;

2. 福州大学 材料研究所, 福州 350108)

摘要: 采用热分解法在 500 °C 制得 Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层的钛阳极, 通过 XRD 和 SEM 测试手段分析阳极涂层的显微形貌和相组织。结果表明: Ti/Ir-Ta/Ru-Ti 的涂层物相为 IrO₂ 和金红石结构的(Ti,Ru)O₂、(Ru, Ti)O₂; Ti/Ru-Ti/Ir-Ta 的涂层除有上述物相之外, 还有锐钛矿相; Ti/Ru-Ti-Ir-Ta 的涂层物相为金红石结构的(Ti,Ru,Ir)O₂ 和(Ir,Ti,Ru)O₂; 钽元素以非晶态形式存在; 不同尺寸离子的协调分布有助于减小晶格畸变; 涂层的显微形貌具有组织外延性生长特点, Ti/Ir-Ta/Ru-Ti 阳极的形貌主要表现为蜂窝状, Ti/Ru-Ti/Ir-Ta 和 Ti/Ru-Ti/Ir-Ta 阳极的形貌主要表现为泥裂状。

关键词: Ru-Ti; Ir-Ta; 钛阳极; 组织形貌

中图分类号: TG 113, TG 174 文献标识码: A

Structure and morphology of titanium anode coating with different combinations from Ru-Ti and Ir-Ta

CHEN Yong-yi^{1,2}, WANG Xin², SHAO Yan-qun², TANG Dian²

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Institute for Materials Research, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Titanium anodes with different combinations from Ru-Ti and Ir-Ta were prepared by thermal decomposition at 500 °C. The morphologies and phase structures of the titanium anode coating were analyzed by XRD and SEM techniques. The results show that the phases of Ti/Ir-Ta/Ru-Ti anode coating are IrO₂, rutile-type solid solution (Ti,Ru)O₂ and (Ru, Ti)O₂. The Ti/Ru-Ti/Ir-Ta anode coating contains anatase TiO₂ besides phases hereinbefore. The phases of Ti/Ru-Ti-Ir-Ta anode coating are rutile-type solid solution (Ti,Ru,Ir)O₂ and (Ir,Ti,Ru)O₂. Tantalum exists in the coatings with the form of non-crystalline. The crystal lattice distortion decreases with the harmonious distribution of the different size ions. The formations of coatings possess characteristics of the structural epitaxial growth. The morphology of Ti/Ir-Ta/Ru-Ti anode is beehive-like structure. The morphologies of Ti/Ru-Ti/Ir-Ta and Ti/Ru-Ti/Ir-Ta anode are dry cracked-mud like.

Key words: Ru-Ti; Ir-Ta; titanium anode; structure and morphology

BEER^[1]取得 RuO₂ 钛阳极的专利后, 钛阳极被迅速推广应用。钛阳极为推进电化学工业的发展起到了巨大的作用, 此后, 钛阳极被公认为是 20 世纪电化学领域中最重要发明之一^[2-3]。按贵金属种类来分, 工业用的钛阳极涂层主要有 Ru 系和 Ir 系涂层。人们在

制备氧化物涂层时, 除了贵金属元素外, 还添加了其他的合金元素。大量的研究表明, 采用在 Ru 系和 Ir 系涂层中添加辅助元素, 组成二元、三元以及四元金属氧化物, 可以明显提高钛阳极性能^[4-5]。采用通过制备双层次甚至多层次结构的涂层也有助于提高钛阳

极性能^[6-8]。随着钛阳极应用领域的扩大,其使用环境愈加复杂。因此,如何通过不同的组织和层次结构来开发新型钛阳极仍然是材料工作者的研究重点。

一般说来, Ru-Ti 二元氧化物涂层属于析氯条件下最具代表的电极, Ir-Ta 二元氧化物涂层钛阳极则是析氧条件下最具代表的电极。因此,如果有效地利用这两种涂层配方,可以组合成新的钛阳极涂层配方。初步的研究表明,不同组合结构的钛阳极,可以获得不同析氯、析氧活性和不同选择性的阳极涂层^[9]。钛阳极涂层的组织结构极大地影响着电极性能。研究表明,通过添加元素和改变层次结构对钛阳极涂层的物相组成、晶体尺度、固溶程度和表面形貌有重要影响^[8, 10]。若通过组合方式设计钛阳极涂层,其内部组织和表面形貌则会发生更大变化,这是十分值得研究的。为此,本文作者采用热分解法制备3种不同组合结构的 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物钛阳极,分别记为 Ti/Ir-Ta/Ru-Ti(样品 1)、Ti/Ru-Ti/Ir-Ta(样品 2)和 Ti/Ru-Ti-Ir-Ta(样品 3),并采用扫描电镜和 X 射线衍射法研究、分析和比较这 3 种不同组合结构阳极涂层的物相组织和显微形貌。

1 实验

1.1 源物质及涂液的配制

实验所用原料为 RuCl₃ (Ru37%, 质量分数)、(C₄H₉O)₄Ti(1 g/mL)、H₂IrCl₆·6H₂O (Ir34.9%, 质量分数)、TaCl₅ (200 g/L)、无水乙醇、正丁醇。根据具有代表性涂层的金属元素比, Ru/Ti 摩尔比为 3:7, Ir-Ta 摩尔比为 7:3, 每块钛板上的 Ru 和 Ir 的涂覆量各取 3 g/m²。RuCl₃ 和 (C₄H₉O)₄Ti 以无水乙醇为溶剂, H₂IrCl₆·6H₂O 和 TaCl₅ 以正丁醇为溶剂。称取适量的 RuCl₃ 和 (C₄H₉O)₄Ti 溶于无水乙醇, 获得 Ru-Ti 二元涂液, 称取适量的 H₂IrCl₆·6H₂O 和 TaCl₅ 溶于正丁醇, 获得 Ir-Ta 二元涂液。

1.2 钛阳极涂层设计方案及钛阳极的制备

工业纯钛 TA2 经去脂、刻蚀、水洗、烘干, 备用。表 1 所列为 3 种钛阳极涂层的结构设计方案。

制备双层涂层结构的钛阳极 1 的具体方法是, 取预先配制好的 Ir-Ta 涂液和 Ru-Ti 涂液各一份, 先在钛板上涂覆 Ir-Ta 涂液, 完后再涂覆 Ru-Ti 涂液。每次移取适量涂液到钛板上, 用小毛刷轻涂使涂液均匀, 放在远红外线灯下烘烤, 待干燥后移入 500 °C 电阻炉中烧结, 10 min 后取出空冷至室温, 如此反复, 直到所有涂液涂覆完毕, 最后在 500 °C 下退火 1 h, 随炉冷

表 1 钛阳极的涂层设计

Table 1 Design of titanium anodes

Sample No.	Coating structure of anode
1	Ti
	Ir-Ta coating
	Ru-Ti coating
2	Ti
	Ru-Ti coating
	Ir-Ta coating
3	Ti
	Ru-Ti-Ir-Ta coating

却至室温。双层涂层结构的钛阳极 2 则是先涂覆 Ru-Ti 涂液, Ru-Ti 涂液全部涂完后, 再在其上涂覆 Ir-Ta 涂液。涂液用量、涂覆方法及热处理工艺与样品 1 相同。

单层涂层结构 Ru-Ti-Ir-Ta 钛阳极 3 实际上就是常规的四元涂层钛阳极。取预先配制的 Ru-Ti 二元涂液和 Ir-Ta 二元涂液各一份, 将 2 种涂液混合, 获得 Ru-Ti-Ir-Ta 四元涂液。将四元涂液涂覆于钛板上, 涂覆方法和热处理工艺与样品 1、2 相同。

1.3 检测方法

X 射线衍射分析是在日本岛津 XB-5A 型 X 射线衍射仪上进行。具体测试条件: Cu 靶(K_α), Fe 滤波, 加速电压为 35 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 4 (°)/min, 步长为 0.01。

扫描电子显微分析是在日本 JSM6700F 型扫描电子显微镜上进行, 电压为 10 kV。

2 结果与分析

2.1 涂层 X 射线衍射物相分析

图 1(a)所示为 3 种钛阳极经 500 °C 退火处理 1 h 的 X 射线衍射谱。由于 3 种钛阳极的涂层组合结构不同, 因此, 涂层的 XRD 谱仍存在一些差别。经过标定可见, 图 1(a)中钛阳极样品 1 的主要物相由金红石相和金属 Ti 相组成。在 XRD 谱上对金红石相标定时发现, 钛阳极 1 的特征衍射峰形略显不规则, 经低速扫描发现其(101)_{Rutile} 衍射峰为不对称的峰形(图 1(b)), 通过 Jade 软件可以定出一个相为 IrO₂ 金红石相, 它对应的是处于内层的 Ir-Ta 二元氧化物涂层(表 2)。由于该(101)_{Rutile} 衍射峰的不对称性, 我们认为, 在钛阳极涂层中还存在一个以 TiO₂ 为基的金红石相固溶体, 它的峰位应该在图中虚线所指的位置附近, 其对应的是

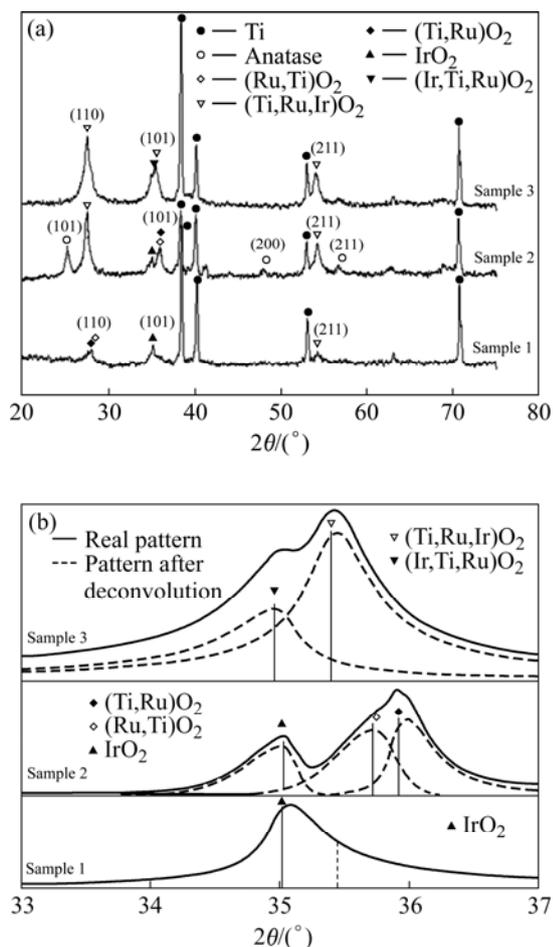


图 1 500 °C 条件下钛阳极的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of titanium anode at 500 °C: (a) Sample; (b) Rutile (101)

表 2 不同涂层的特征晶面间距、相组织和相应标准卡片的数据

Table 2 Characteristic spacing and phases in anode coatings and data from standard cards

Coating	d_{110}/nm	d_{101}/nm	Phase
Anode 1	0.323 1	0.255 9	IrO ₂
	0.318 2	0.251 2	(Ti,Ru)O ₂
Anode 2	0.324 0	0.256 0	IrO ₂
		0.251 3	(Ti,Ru)O ₂
		0.250 0	(Ru,Ti)O ₂
Anode 3	0.324 4	0.256 6	(Ir,Ti,Ru)O ₂
		0.253 5	(Ti,Ru,Ir)O ₂
Card(88-0288)	0.318 6	0.258 6	IrO ₂
Card(88-0323)	0.315 4	0.254 7	RuO ₂
Card(89-0555)	0.324 6	0.248 6	TiO ₂

外层的 Ru-Ti 二元氧化物涂层。可能由于其晶面间距与 TiO₂ 金红石标准卡片相应的 d_{101} 值太接近, 导致软

件无法识别和定位。

图 1(a) 中的钛阳极样品 2 的主要物相为金红石相、锐钛矿相和金属 Ti 相。对 (101)_{Rutile} 衍射峰分解后出现 3 个峰值 (见图 2(b)), 相应的 d_{101} 值 (见表 2) 与 IrO₂、RuO₂ 和 TiO₂ 标准卡片对比均有不同程度的偏离, 可以认为它们分别对应的为 IrO₂、富 Ru 的 (Ru,Ti)O₂ 固溶体和富 Ti 的 (Ti,Ru)O₂ 固溶体。(101)_{Rutile} 衍射峰的 d_{110} 值 (见表 2) 与 TiO₂ 金红石标准卡片相应的 d_{110} 值接近, 该衍射峰对应的是处于内层的 Ti 基 (Ti,Ru)O₂ 金红石固溶相。涂层物相中除主要的金红石固溶相之外, 还含有约 10% 的锐钛矿相。在制备 Ru-Ti 二元氧化物涂层时有可能出现不利的锐钛矿相, 这是歧化反应的结果^[11]。本实验中出现较高比例的锐钛矿相, 这可能是由于该钛阳极涂层中 Ru-Ti 处于内层, Ir-Ta 处于外层, 锐钛矿的产生温度低于金红石的产生温度^[12], 可能由于外层的 Ir-Ta 的存在, 导致氧化不够充分, 阻碍了锐钛矿向金红石的转变。

图 1(a) 中的钛阳极样品 3 的主要物相由金红石相和金属钛相所组成。其 (101)_{Rutile} 衍射物相为双相, 对应的富 Ir 的 (Ir,Ti,Ru)O₂ 金红石固溶相和富 Ru、富 Ti 的 (Ti,Ru,Ir)O₂ 金红石固溶相。在谱中没有发现 RuO₂ 的特征峰。这可能是由于 Ru⁴⁺ 设计浓度较低, 另一方面是由于 Ti⁴⁺ (0.075 nm)、Ru⁴⁺ (0.076 nm) 和 Ir⁴⁺ (0.077 nm) 的离子半径十分接近^[13], Ru⁴⁺ 半径恰好处于中间状态, 它在两个固溶体中都具备相当大的溶解能力, 且 Ru⁴⁺ 可以作为置换离子溶于 Ti 基和 Ir 基固溶体中, 后者应是主要原因。值得注意的是, 在制备 Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物涂层时没有出现不利的锐钛矿相, 这说明添加了 Ir 和 Ta 有助于抑制锐钛矿相。

3 种钛阳极的 XRD 谱中都没有发现 Ta₂O₅ 的特征峰, 这主要是由于烧结温度较低, 大部分 Ta 元素主要以非晶态形式存在涂层中。研究表明^[14], 一般要使烧结温度高于 600 °C, 才能观察到 Ta₂O₅ 的特征峰。另外, 在 3 种钛阳极的 XRD 谱中所看到的金属 Ti 相是 Ti 基的衍射峰, 这是由于涂层厚度较薄, 不足以阻挡 X 射线的穿透。

从以上分析可知, 不同组合结构涂层使金红石的固溶状态发生了很大变化^[6]。尽管它们的投入量比一样, 但数值变化很明显, 这可能与制备方式有关。从表 2 可以明显看出, 本实验中的涂层中 1 和 2 的 IrO₂ 的 d_{101} 值与 IrO₂ 标准卡片值差别较大, 说明在 IrO₂ 中可能含有一定量尺寸较大的 Ta 离子, 而涂层中 3 的 (Ir,Ti,Ru)O₂ 固溶相的晶面间距值与 IrO₂ 标准卡片值差别较小, 这可能是由于含有尺寸较小的 Ti⁴⁺ 和 Ru⁴⁺

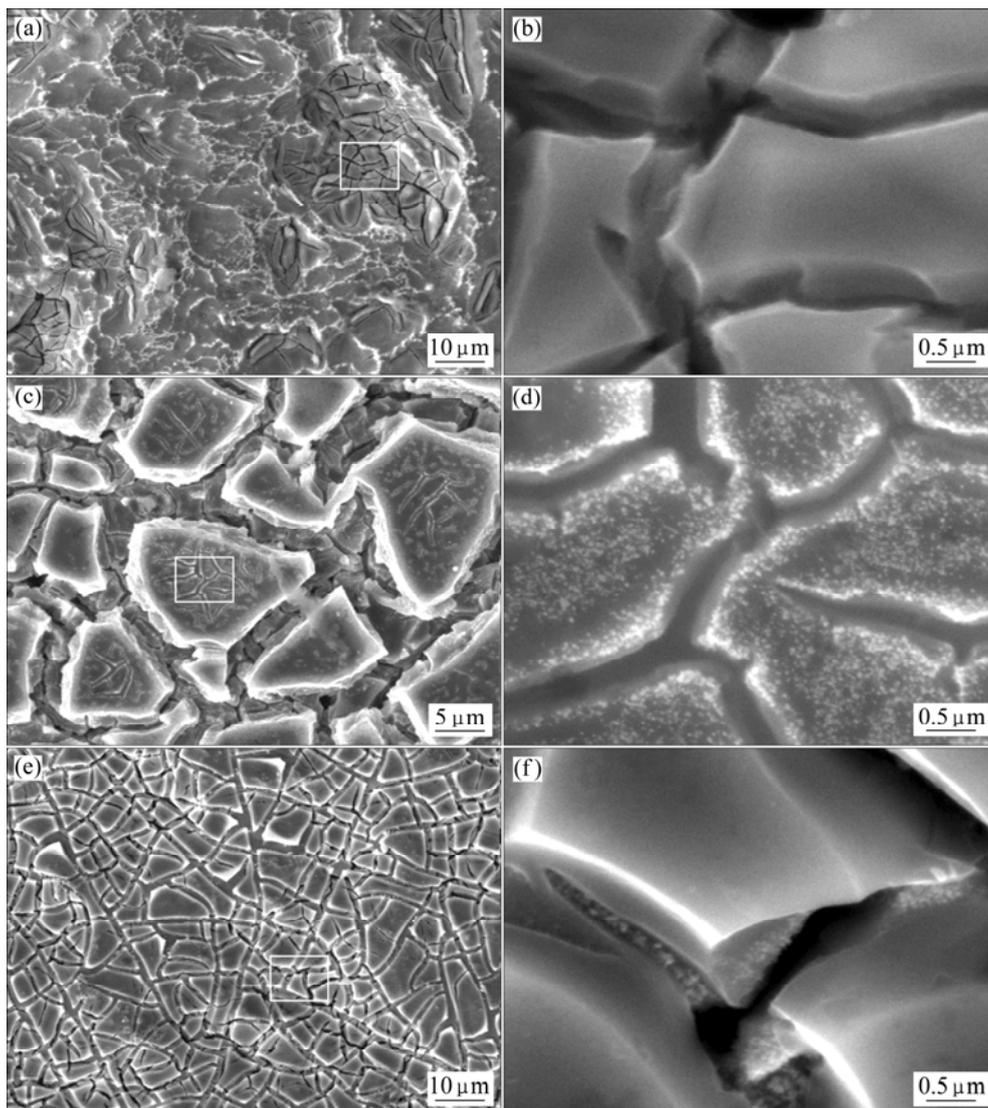


图2 500 °C下钛阳极的显微形貌

Fig.2 Micrographs of titanium anode at 500 °C

离子和大尺寸的 Ta^{5+} 离子协调分布的结果。将涂层 2 的 $(Ti,Ru)_2O_3$ 和涂层 3 的 $(Ti,Ru,Ir)O_3$ 的 d_{101} 值相比较 (见图 1(b)), 同样是 TiO_2 基固溶体, 但其固溶状态相差很大, 与 TiO_2 的标准值比较, 后者更为接近。这也是由于 Ti^{4+} 、 Ru^{4+} 、 Ir^{4+} 多种代位离子协调分布形成置换固溶时, 氧化物晶格产生的应变相对较小的结果。从 XRD 谱中还可看到, 各固溶相的衍射强度有所区别。钛阳极涂层 1 的衍射强度较低, 钛阳极低涂层 2 和 3 的衍射强度较高。采用谢乐公式粗略计算(101)晶面 IrO_2 金红石固溶体的晶粒尺寸, 得到钛阳极 1、2、3 的晶粒尺寸分别约为 13、17、19 nm。这也是涂层组合方式不同导致的结果。

2.2 涂层的表面形貌

一般认为, $Ir-Ta$ 氧化物涂层的典型显微形貌为表

面致密的蜂窝状^[15], 含 $Ru-Ti$ 氧化物涂层的典型显微形貌则为泥裂状。采用扫描电子显微镜观察 3 种钛阳极的涂层表面形貌。从电镜照片可以看出, 不同涂层结构钛阳极的显微形貌存在很大的不同(图 2)。钛阳极 1 的显微形貌主要表现为致密的蜂窝状(图 2(a))。在蜂窝的边缘, 有少量细小的晶粒析出, 这是由于 IrO_2 容易产生偏析^[16]。从上述的物相分析可以判断, 析出的细小晶粒为 IrO_2 。从表面形貌特征观察, 这实际上更接近典型的 $Ir-Ta$ 氧化物涂层。但样品 1 的内层涂层为厚度约 2 μm 的 $Ir-Ta$ 氧化物, 外层涂层为同一数量级厚度的 $Ru-Ti$ 氧化物涂层。将这种厚度的 $Ru-Ti$ 氧化物涂层直接施镀于钛板上, 显示的也是典型的泥裂状形貌。也就是说, 由于存在 $Ir-Ta$ 氧化物涂层, 使得 $Ru-Ti$ 氧化物涂层特征并未在表层完全体现出

来。出现这一现象的原因可能是由于涂层的组织生长受制于底层的 Ir-Ta 氧化物性状, 这实际上是由于组织的外延性生长造成的。另外, 由于氧化物涂层属于多孔涂层, 如果在这样的涂层上施镀, 涂料首先将填入空洞, 因此, 底层的形态在一定程度上会保留下来。当然, 通过仔细观察, 在表面可以找到 Ru-Ti 氧化物涂层的影子。如在大尺寸蜂窝的底部呈现出含 Ru 的泥裂状形貌, 但裂纹出现弯曲, 且较为短窄, 裂纹边缘及裂纹底部没有任何析出物(图 2(b))。小尺寸蜂窝底部致密平整, 也没有任何析出物, 据此可以推断蜂窝底部为贫 Ir 区。

钛阳极 2 的内层为 Ru-Ti 氧化物, 表层涂层为 Ir-Ta 氧化物, 但表面显微形貌却不表现为致密的蜂窝状(图 2(b))。钛阳极 2 的总体显微形貌应属于泥裂状, 但泥裂的裂纹粗大, 涂层呈双层结构(图 2(c)), 有一次裂纹、二次裂纹和三次裂纹^[15]。底部涂层出现一次裂纹, 裂纹块大小不等, 裂纹窄短, 裂痕没有明显平直走向, 同时有少量尺寸较大的颗粒物在底部涂层上析出。阳极的表面涂层出现二次裂纹, 裂纹边缘粗糙, 裂纹较宽, 平均宽度大于 3 μm 。裂纹块的大小不等。小尺寸裂纹块平台表面平整, 且没有析出物, 大尺寸裂纹块的尺寸与蜂窝巢尺寸相当。这种底层表现为泥裂状, 上层出现蜂窝状的原因也是由于组织的外延性生长所致, 即涂层的组织生长受制于底层的 Ru-Ti 氧化物性状。在大尺寸裂纹平台表面出现三次裂纹(图 2(d))。由图 2(d)可见, 该裂纹光滑但不平整, 在裂纹深处没有看到析出物, 但在其裂纹块表面可看到大量细小的富 Ir 晶粒析出。由此可以推断, 三次裂纹的出现可能是由于钛阳极的涂层外层为 Ir-Ta 氧化物, IrO_2 析出时导致涂层应力不均所致。

钛阳极 3 的涂层表面形貌(图 2(e))是比较典型的泥裂状形貌, 涂层表面主要有一次裂纹和二次裂纹。与钛阳极涂层 2 的表面泥裂状形貌比较, 存在着明显的不同。钛阳极涂层 3 中的二次裂纹更直更窄, 裂纹的平均宽度小于 1.5 μm 。在该阳极的涂层表面没有看到三次裂纹。在裂纹表面没有看到晶状析出物, 但可看到有不少的细晶状物分布在一次裂纹的底部(图 2(f))。这在上述的 X 射线衍射图谱(图 2(b))分析中可知是 $(\text{Ir}, \text{Ti}, \text{Ru})\text{O}_2$ 的析出。由于钛阳极涂层 3 为单层的 Ir-Ta-Ru-Ti 氧化物, Ru 的存在使涂层形貌呈典型泥裂状, Ti^{4+} 、 Ru^{4+} 和 Ir^{4+} 在涂层中的相互协调有助于避免晶格产生严重畸变, 因此涂层表面更平整, 裂痕的宽度和龟裂块的大小也更为均匀。

由此可看出, 不同的制备方式所得的阳极涂层的显微形貌有明显的不同。受涂层中析出氧化物的大小

和数量以及涂层中裂纹的分布、裂纹的尺寸的影响, 不同涂层钛阳极的电化学活性点数目和电化学活性面积将有不同程度的差别, 电化学性能也将表现不同。

3 结论

1) 采用热分解法在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下制备 3 种 Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层的钛阳极。Ti/Ir-Ta/Ru-Ti 钛阳极涂层的主要物相为金红石结构的 IrO_2 、 $(\text{Ti}, \text{Ru})\text{O}_2$ 和 $(\text{Ru}, \text{Ti})\text{O}_2$ 。Ru-Ti 内层 Ir-Ta 外层的 Ti/Ru-Ti/Ir-Ta 钛阳极氧化物涂层的主要物相除有上述金红石物相之外, 还有锐钛矿相。Ru-Ti-Ir-Ta 均匀混合的钛阳极涂层 3 的主要物相为金红石结构的 $(\text{Ti}, \text{Ru}, \text{Ir})\text{O}_2$ 和 $(\text{Ir}, \text{Ti}, \text{Ru})\text{O}_2$ 。钌元素以非晶态形式存在阳极涂层中。在 Ir-Ta 内层上制备 Ru-Ti 外层没有出现不利的锐钛矿相。Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物涂层也没有锐钛矿相, 这说明添加 Ir 和 Ta 有助于抑制锐钛矿相。

2) 涂层中的 $(\text{Ti}, \text{Ru}, \text{Ir})\text{O}_2$ 和 $(\text{Ti}, \text{Ru}, \text{Ir})\text{O}_2$ 都是 TiO_2 基固溶体, 但其固溶状态相差很大, 固溶了更多种离子, 其晶面间距反而更接近于纯 TiO_2 的晶面间距, 说明不同尺寸的离子协调分布有助于减小晶格畸变。这一现象在涂层中的 IrO_2 基固溶体中则没有体现。

3) 对于双层结构涂层, 其表面形态具有组织外延性生长特点, 即涂层的表面形貌主要受制于内层涂层。Ti/Ir-Ta/Ru-Ti 钛阳极涂层的显微形貌主要表现为致密的蜂窝状, 边缘析出 $(\text{Ir}, \text{Ru})\text{O}_2$ 。Ti/Ru-Ti/Ir-Ta 钛阳极的总体显微形貌为类泥裂状, 其裂纹块表面可看到大量的 $(\text{Ir}, \text{Ru})\text{O}_2$ 析出。Ti/Ru-Ti-Ir-Ta 钛阳极的涂层显示的是比较典型的泥裂状形貌, 在一次裂纹底部析出少量的 $(\text{Ir}, \text{Ti}, \text{Ru})\text{O}_2$ 。

REFERENCES

- [1] BEER H B. The invention and industrial development of metal anodes[J]. J Electrochem Soc, 1980, 127(8): 303c-308c.
- [2] ARDIZZONE S, FALCIODA M, TRASATTI S. Effect of the nature of the precursor on the electrocatalytic properties of thermally prepared ruthenium oxide[J]. J Electrochem Soc, 1991, 136: 225-231.
- [3] 唐 电. 电化学工业用电极材料[J]. 材料科学与工程, 1989, 7(1): 42-44.
TANG Dian. Electrodes in electrochemistry industries[J]. Materials Science and Engineering, 1989, 7(1): 42-44.
- [4] 王小康, 唐 电, 张 腾, 邵艳群. $\text{CeO}_2+\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 二元氧化物被覆钛涂层的微观结构表征[J]. 中国有色金属学报, 2005,

- 15(5): 782-786.
WANG Xiao-kang, TANG Dian, ZHANG Teng, SHAO Yan-qun. Microstructure characterization of binary $\text{CeO}_2+\text{SnO}_2$ oxide coated titanium coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 782-786.
- [5] WANG Xin, TANG Dian, ZHOU Jing-nen. Microstructure, morphology and electrochemical property of RuO_2 70- SnO_2 30mol% and RuO_2 30- SnO_2 70mol% coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430: 60-66.
- [6] 纪红, 周德瑞, 周育红. Ti基 RuO_2 - CeO_2 - SnO_2 涂层阳极的电催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1550-1554.
JI Hong, ZHOU De-rui, ZHOU Yu-hong. Electrocatalytic activity of titanium based RuO_2 - CeO_2 - SnO_2 coating anodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1550-1554.
- [7] 林萱, 唐电. 双层结构钛阳极含铱涂层研究[J]. 材料开发与应用, 1990, 8(4): 21-25.
LIN Xuan, TANG Dian. Study on double layer titanium anode coating contained Ir[J]. Material development and application, 1990, 8(4): 21-25.
- [8] 颜朝晖, 廖家轩, 夏立芳. 钛中间层对改性层结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 648-652.
YAN Zhao-hui, LIAO Jia-xuan, XIA Li-fang. Effects of titanium layer on structure and properties of modified layer produced by plasma based ion implantation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 648-652.
- [9] 陈永毅, 唐电, 邵艳群. 四元钛阳极涂层制备方法与失效特点[J]. 福建工程学院学报, 2008, 6(6): 663-666.
CHEN Yong-yi, TANG Dian, SHAO Yan-qun. Preparation techniques and failure features of quaternary titanium anode coating[J]. J Fujian Univ Tech, 2008, 6(6): 663-666.
- [10] ZHANG Teng, TANG Dian, SHAO Yan-qun, KE Xue-biao, YOU Shao-xin. Synthesis and characterization of nanoscale $\text{Ce}_x\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_2$ coatings with electrochemical activity[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(3): 989-992.
- [11] 邵艳群, 唐电, 陈仕仁. 锐钛矿 TiO_2 的溶胶-凝胶晶化过程[J]. 金属热处理, 2001(4): 46-47.
SHAO Yan-qun, TANG Dian, CHEN Shi-ren. Crystallization process of anatase TiO_2 prepared by a sol-gel method[J]. Metal Heat Treatment, 2001(4): 46-47.
- [12] 唐电, 李永胜, 王永康. 纳米级二氧化钛的初步研究[J]. 氯碱工业, 1995(11): 12-14.
TANG Dian, LI Yong-sheng, WANG Yong-kang. Preliminary study of nano scale titanium dioxide[J]. Chlorine and Soda Industries, 1995(11): 12-14.
- [13] TAKASU Y, ONOUE S, KAMEYAMA K. Preparation of ultrafine RuO_2 - IrO_2 - TiO_2 oxide particles by sol-gel process[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39(13): 1996-2001.
- [14] MRAZ R, KRYSA J. Long service life of $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrodes for electroflotation[J]. J Appl Electrochem, 1994, 24(12): 1262-1266.
- [15] 张萌萌, 林纪筠, 陈康宁. 铱钽氧化物阳极涂层的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 250-253.
ZHANG Meng-meng, LIN Ji-yun, CHEN Kang-ning. Iridium-tantalum oxide anode coatings[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(2): 250-253.
- [16] TANG Dian, CHEN Shi-ren, CUI Xiong. Failure Analysis of Titanium anodes[C]// CHEN C Q, CHATUZVEDI M C. Failure Analysis and Prevention 1995, Beijing: Intern Acad Pub, 1995: 588-592.

(编辑 李向群)