

## 热处理对 Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物涂层组织结构的影响

陈永毅<sup>1,2</sup>, 王欣<sup>2</sup>, 邵艳群<sup>2</sup>, 唐电<sup>2</sup>

(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:**采用热分解法制备 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物钛阳极涂层。通过 XRD、SEM、EDX 和 HRTEM 等测试手段分析不同温度下钛阳极涂层的物相组织结构、晶粒大小、组元分布和微观形貌。结果表明:在 500 获得的涂层物相主要由等轴状的 Ti 基(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> 和 Ir 基(Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> 金红石固溶体构成,晶粒尺寸分别约为 15 nm 和 8 nm,涂层形貌呈典型“泥裂状”,涂层表面出现一次裂纹和二次裂纹;在 700 获得的涂层组成相以 Ir 基(Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> 和 Ti 基(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> 金红石固溶体为主,平均晶粒尺寸分别约为 18 nm 和 12 nm,含有少量的平均晶粒尺寸约为 29 nm 的 Ru 基(Ru, Ti, Ir)O<sub>2</sub> 金红石固溶体。3 种固溶体的晶粒形貌均以等轴状为主,涂层表面形貌具有“泥裂状”特征,涂层表面出现一次裂纹、二次裂纹以及三次裂纹,Ir 和 Ru 以固溶相的形式在二次裂纹边缘处析出。

**关键词:** Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物涂层;钛阳极;纳米材料;热处理

中图分类号: TG166; TG174; TQ153

文献标志码: A

## Effect of heat treatment on microstructures of Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide coating

CHEN Yong-yi<sup>1,2</sup>, WANG Xin<sup>2</sup>, SHAO Yan-qun<sup>2</sup>, TANG Dian<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** The Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide titanium anode coatings were prepared by thermal decomposition. The phase structures, crystal sizes, element distributions, microstructures and morphologies of titanium anode coatings were analyzed by means of XRD, SEM, EDX and HRTEM. The results show that when heat-treated at 500, the main phases in the coating are rutile-type TiO<sub>2</sub>-based solid solution (Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>-based solid solution (Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> in a form of quadrangular prism, and their grain sizes are about 15 nm and 8 nm, respectively. The titanium anode coating has distinctly dry cracked-mud in morphology. The coating contains primary cracks and secondary cracks. Comparatively, when heat-treated at 700, the main phases in the coating are similarly to those at 500, their grain sizes are about 18 nm and 12 nm, respectively. However, there exists a few RuO<sub>2</sub>-based solid solution (Ru, Ti, Ir)O<sub>2</sub> particles whose sizes are 29 nm. All of the grains take a form of quadrangular prism. The titanium anode coating has the dry cracked-mud in morphology, and contains primary cracks, secondary cracks and third cracks. At the edge of the secondary cracks, Ir- and RuO<sub>2</sub>-based solid solutions (Ir, Ti, Ru) and (Ru, Ti, Ir)O<sub>2</sub> are deposited.

**Key words:** Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide coating; titanium anode; nanometer materials; heat treatment

1965 年,荷兰人 BEER<sup>[1]</sup>取得 RuO<sub>2</sub> 钛阳极的专利后,钛阳极被迅速被推广应用。钛阳极为推进电化学工业的发展起了巨大的作用。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。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<sup>[2]</sup>。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。研究者对 Ru 系和 Ir 系涂层进行了大量的研究,认为可以明显提高钛阳极性能的辅助元素有 Ti、Sn、Co、Ta、Ce 等,成功应用的涂层有 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、IrO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 等二元、三元以及四元金属氧化物<sup>[1-8]</sup>。随着钛阳极应用领域的扩大,其使用环境愈加复杂。因此,研究和开发新型的涂层,仍然是材料工作者的研究重点。

在报道的各类钛阳极涂层中,RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 二元氧化物涂层属于氯碱工业中最具代表性的电极,IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二元氧化物涂层钛阳极则是析氧条件下最具代表性的电极,因此,可以认为有效地利用这两种涂层配方,可以组合而成为一种新的涂层配方。也就是说,Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物是值得研究的一种新的钛阳极涂层。已有研究表明,采用这种方法确实可以获得兼具优良析氯和析氧活性的阳极涂层<sup>[9-11]</sup>。当然,钛阳极的性能与涂层的内部组织结构密切相关,热处理必然影响钛阳极涂层的组织结构及电化学性能,因此,本文作者采用热分解法分别在 500 和 700 条件下制备 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物钛阳极,并通过 XRD、SEM、EDX 和 HRTEM 等分析方法了解不同温度下涂层内部的物相组织和组元在涂层中的分布,并对不同热处理温度下涂层的微观形貌进行表征。

## 1 实验

### 1.1 钛阳极样品的制备

以工业纯钛 TA2 为阳极基材,试验所用原材料为 RuCl<sub>3</sub>、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti、H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (*w*(Ir)=34.9%)、TaCl<sub>5</sub>、无水乙醇、正丁醇。根据具有代表性的涂层的金属元素计量比, $n(\text{Ru}):n(\text{Ti})=3:7$ , $n(\text{Ir}):n(\text{Ta})=7:3$ ,每块钛板上的 Ru 和 Ir 的涂覆量各取 3 g/m<sup>2</sup>。RuCl<sub>3</sub> 和 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti 以无水乙醇为溶剂,H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 TaCl<sub>5</sub> 以正丁醇为溶剂,再将 2 种涂液混合,获得 Ru-Ti-Ir-Ta 四元涂液。四元涂液涂覆在钛基材表面的具体过程见文献<sup>[12]</sup>将钛阳极分别于 500 和 700 烧结,并分别退火 1 h 后随炉冷却至室温,以此获得钛阳极样品。

### 1.2 检测方法

涂层的物相分析测试在日本岛津 XB-5A 型 X-ray 衍射仪上进行。测试条件为:Cu 靶  $K_{\alpha}(\lambda=1.5406 \text{ \AA})$ ,

Fe 滤波,加速电压 35 kV,管电流 20 mA,扫描速度 4(°)/min,步长 0.01°。利用 Scherrer 公式估算涂层(101)晶面的晶粒尺寸。

涂层表面显微形貌采用日本 JSM6700F 型扫描电子显微镜。在工作电压 10 kV 下观察;采用随机所带的 JSM6700F 型 X-ray 能谱分析仪,在工作电压 20 kV 下对微区成分进行表征。

对于涂层的晶粒形态和尺寸的分析在日 Tecnai G2 F20 高分辨透射电子显微镜在加速电压 200 kV 下进行。使用机械法锉刮样品表面涂层,收集剥离粉末,在无水乙醇中分散,制成涂层粉末悬浊液。超声波震荡 30 min,使涂层粉末均匀分散。取溶液滴于特制的微栅上吹干,制得 HRTEM 样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对涂层物相组织的影响

图 1 所示为经不同温度退火处理的钛阳极的 XRD 谱。从图 1(a)可明显看到,不同温度下处理的钛阳极涂层的 XRD 三强峰位置基本相同,其晶面间距与 TiO<sub>2</sub> 金红石标准卡片相应的 *d* 值 3.247、2.487、1.687 4 Å 比较接近。又因为 Ti<sup>4+</sup>(0.075 nm)、Ru<sup>4+</sup>(0.076 nm)、Ir<sup>4+</sup>(0.077 nm)的离子半径十分接近,并且三者的氧化物均为金红石型晶体结构<sup>[13]</sup>,彼此之间比较容易形成固溶体,因此可以初步判断,在 500 和 700 下退火的钛阳极涂层中的主要组成相均为金红石固溶体。

根据离子尺寸相对差值的 15%规则,以 Ti、Ru 和 Ir 为基的氧化物两两都可以形成无限固溶体,但在本研究中发现不同温度下处理的阳极涂层的 XRD 的衍射特征峰都不太规则。为进一步了解其组成相,对第二强峰即(101)晶面的衍射峰进行进一步分解,其结果如图 1(b)所示。在 500 退火条件下,组成物为双相,通过对其 *d*<sub>101</sub> 值的分析<sup>[12]</sup>可知,该双相分别是 Ir 基(Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> 和 Ti 基(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> 金红石固溶体。采用线形轮廓分析,可以看出,(Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> 金红石固溶体约占 36%,且晶粒尺寸较大,(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> 金红石固溶体约占 64%,且晶粒尺寸较小。通过 Scherrer 公式计算两相晶粒的尺寸分别为 15 nm 和 8 nm。在图谱中没有发现 RuO<sub>2</sub> 的特征峰,这是因为 Ru<sup>4+</sup>的半径介于 Ir<sup>4+</sup>的和 Ti<sup>4+</sup>的之间,当退火温度为 500 时,Ru<sup>4+</sup>作为置换离子溶于 Ti 基和 Ir 基固溶体中。当退火温度升高至 700 时,涂层组成相为三相,*d*<sub>101</sub> 值依次为 2.575、2.543、2.521 Å,分别接近 IrO<sub>2</sub> 金红石、RuO<sub>2</sub> 金红石、TiO<sub>2</sub> 金红石标准卡片相应的

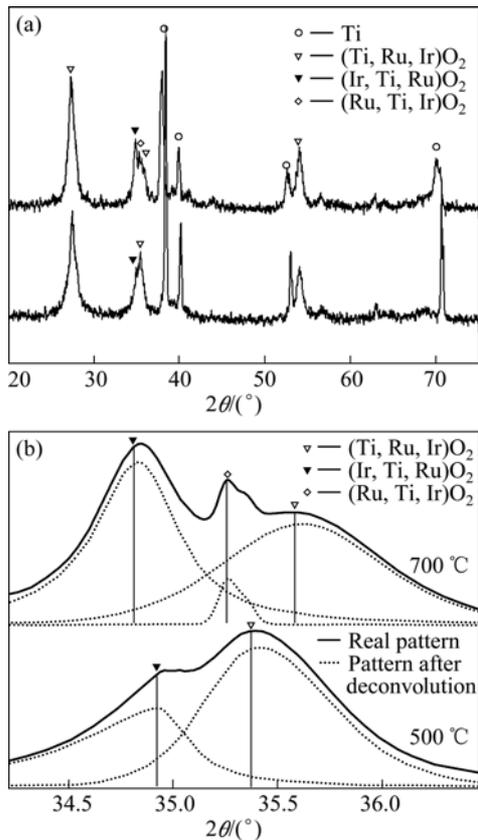


图1 Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物钛阳极经 500 和 700 退火后的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide titanium anodes after being annealed at 500 and 700

$d_{101}$  值 2.582、2.550、2.530 Å，由此可以认为图谱中出现的是 Ir 基( $\text{Ir, Ti, Ru}$ ) $\text{O}_2$ 、Ru 基( $\text{Ru, Ti, Ir}$ ) $\text{O}_2$ 、Ti 基( $\text{Ti, Ru, Ir}$ ) $\text{O}_2$  金红石固溶体。由于  $\text{Ir}^{4+}$  半径最大，固溶半径较小的  $\text{Ru}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的能力在 700 时并没有被削弱，Ir 基( $\text{Ir, Ti, Ru}$ ) $\text{O}_2$  金红石固溶体继续增多，衍射峰增强。离子半径较大的  $\text{Ru}^{4+}$  则从 Ti 基( $\text{Ti, Ru, Ir}$ ) $\text{O}_2$  固溶体中析出， $\text{Ir}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  反过来固溶其中。观察 Ru 基固溶相的线形轮廓可知， $\text{Ti}^{4+}$  在其中的固溶度要高于  $\text{Ir}^{4+}$  在其中的固溶度。由于涂层物质用量不变，基于上述原因，Ti 基固溶体含量减少，衍射峰降低，3 种金红石固溶相中 Ru 基固溶相含量较少，仅约 4%，Ir 基和 Ti 基固溶相分别为 52% 和 44%。通过 Scherrer 公式计算出 Ir 基、Ru 基和 Ti 基金红石固溶相的晶粒尺寸依次为 18、29 和 12 nm。比较 3 种固溶相的晶粒尺寸发现，尽管 Ru 基( $\text{Ru, Ti, Ir}$ ) $\text{O}_2$  固溶体出现较晚，但晶粒生长速度极快，晶粒尺寸甚至超过 Ir 基和 Ti 基固溶体的晶粒尺寸。据文献[14]介绍，当烧结温度高于 600 时， $\text{RuO}_2$  金红石生长速度较快。比较不

同退火温度下(101)晶面的衍射峰面积发现，当退火温度为 700 时，衍射峰所包围的面积较 500 时的大，说明涂层中金红石固溶相的总含量增加。

在图谱中并未发现  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的特征峰，说明大部分 Ta 元素是以非晶态形式存在涂层中的。研究[15]表明，要观察到  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的特征峰，烧结温度要高于 600。本研究采用的 700 的烧结温度虽然高于这一温度，但也没有出现  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ，这可能是受涂层中其他金属元素的影响的结果。另外，在图谱中都有看到 Ti 基的衍射峰，这是因为涂层厚度较薄，不足以阻挡 X-ray 的穿透。仔细观察还可以发现，在 700 退火条件下的 Ti 基衍射峰的强度要低于在 500 退火条件下的，这可能是由于较高的退火温度导致 Ti 基表面部分被氧化的缘故。

## 2.2 温度对涂层表面显微形貌的影响

经退火处理的阳极涂层表面形貌如图 2 所示。当退火温度为 500 时，涂层表面平整，呈典型的“泥裂状”(见图 2(a))，涂层呈双层结构(见图 2(b))，出现一次裂纹和二次裂纹[16]。一次裂纹是在干燥过程中就已存在的，二次裂纹是在热处理过程中生成的，所有龟裂块表面光滑、平整，在个别龟裂块中有尺寸细小的颗粒集聚，但集聚的颗粒数目较少，并没有明显的析出。高倍放大观察一次裂纹裂痕深处，可以看到有大小不同的颗粒析出，颗粒尺寸小于 80 nm(见图 2(c))[12]。结合 XRD 物相分析，推断这些细小的晶粒是( $\text{Ir, Ti, Ru}$ ) $\text{O}_2$  金红石固溶体，这对提高钛阳极的电催化活性和电化学稳定性非常有利。

当退火温度为 700 时，整个阳极表面形貌仍呈“泥裂状”，涂层表面呈多层结构，出现一次裂纹、二次裂纹和三次裂纹。一次裂纹受形成原因的影响，裂纹的宽度及形状与 500 条件下形成的基本相似。二次裂纹及三次裂纹是在热处理过程中形成的，随着热处理温度的升高，二次裂纹更深、更宽，裂纹块的面积相对较大。三次裂纹位于二次裂纹的表面，裂纹块的中心部分仍较光滑，而裂纹边缘则有微翘感(见图 2(d))。在二次裂纹裂痕处，出现大小较均匀的龟裂块分布其中，同时，在二次裂纹边缘处有更多、更大的 Ru 基( $\text{Ru, Ti, Ir}$ ) $\text{O}_2$  和 Ir 基( $\text{Ir, Ti, Ru}$ ) $\text{O}_2$  金红石固溶体呈颗粒状析出(见图 2(e))。经高倍放大观察，这些析出物大小不等，但形状相似，析出的颗粒状物质尺寸较大(见图 2(f))。活性组元的析出，一方面可以提高钛阳极的电催化活性，但也因为颗粒状析出明显，耐气体冲刷性减弱而容易从涂层表面脱落，导致强化寿命的降低。

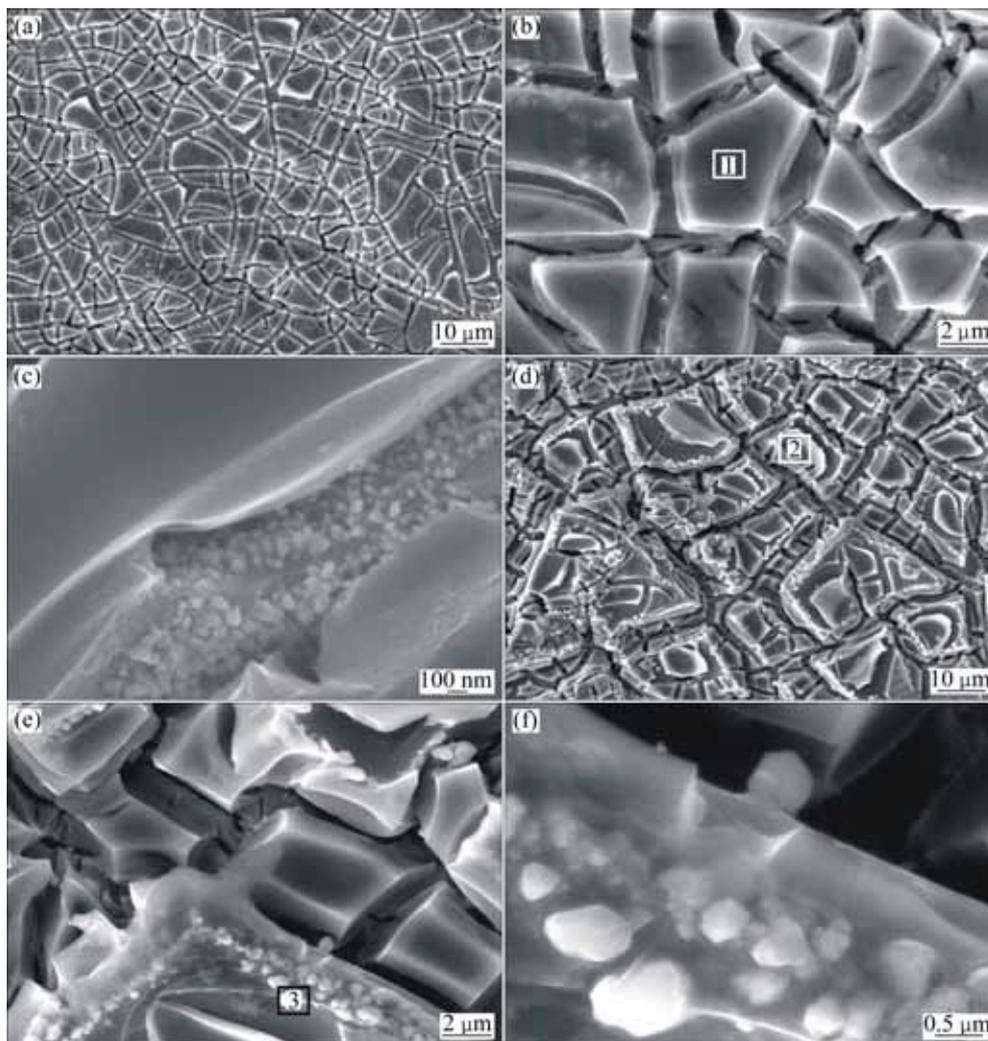


图 2 Ru-Ti-Ir-Ta 四元氧化物钛阳极在 500 和 700 退火后的 SEM 像

**Fig.2** SEM images of Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide titanium anodes annealed at different temperatures: (a), (b), (c) 500 ; (d), (e), (f) 700

### 2.3 温度对涂层组元分布的影响

为进一步分析阳极表面各元素的分布情况,对 2 种阳极涂层进行 EDX 分析。在 500 处理时,涂层不同区域中的 Ru、Ti、Ir、Ta 四种金属元素的摩尔分数没有明显变化<sup>[12]</sup>;在 700 处理时,不同区域中的金属元素摩尔分数则有明显不同。

表 1 所列为图 2 所标示的涂层表面各微区中金属元素的摩尔分数的具体数据。从表 1 看出,在 500 烧结时,元素 Ti 的摩尔分数明显高于元素 Ru 和 Ir 的,即涂层氧化物主要是 Ti 基(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub> 金红石固溶体, Ta 元素在阳极涂层表面均匀分布。在 700 烧结时, Ti 元素在 2 区的摩尔分数高出 3 区的约 38%;与此相反, Ru 和 Ir 元素在 2 区的摩尔分数低于 3 区的,分别低 24%和 23%。据此可判断, Ti 基(Ti, Ru, Ir)O<sub>2</sub>

金红石固溶体主要分布在裂纹表面即 2 区,而 Ru 基 (Ru, Ti, Ir)O<sub>2</sub> 和 Ir 基(Ir, Ti, Ru)O<sub>2</sub> 金红石固溶体则以偏聚的形式在裂纹边缘处,即在 3 区析出。研究<sup>[14-15]</sup>表明,在含 Ir 和 Ru 涂层中, IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 较容易产生偏析,这可能是由于在 3 种都能形成金红石相的金属离子中, Ir<sup>4+</sup>和 Ru<sup>4+</sup>的半径较大, Ti<sup>4+</sup>的半径最小的缘故。当 Ir<sup>4+</sup>和 Ru<sup>4+</sup>溶入 TiO<sub>2</sub> 晶格结构中时,必然由于晶格膨胀造成较大的点阵畸变,这势必对物相的热稳定性带来负面影响。Ta 元素在两个区域中的分布也明显不同,2 区的含 Ta 量是 3 区的 2 倍。由于 Ta<sup>4+</sup>尺寸较大,在偏聚析出的 Ru 基和 Ir 基固溶体中, Ta 元素不易溶入。由此可以认为,大部分 Ta 元素是以非晶态的形式分布在阳极涂层的表面。

表 1 图 2 所标示涂层微区中各金属元素的 EDX 分析结果  
Table 1 EDX results of metal elements in coating in Fig.2(mole fraction, %)

Zone	Ti	Ru	Ta	Ir
1	60	18	13	9
2	61	15	15	9
3	23	39	7	31

1-500 ; 2-700 ; 3-700

#### 2.4 涂层的高分辨透射电子显微镜观测结果

利用透射电子显微镜研究不同温度处理的 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物钛阳极涂层的微观结构特征如图 3 所示, 视野中, 不同温度下涂层中的金红石固溶相晶粒均以等轴状为主。由图 3 可看出, 经 500 处理的涂层(见图 3(a))晶粒尺寸为 3~10 nm, 没有看到文献[12]所描述的具有多型性特征的柱状晶, 这是因为呈这种特征的 Ir 基(Ir, Ti, Ru) $O_2$  金红石固溶体在涂层中的含量所占比例极少的缘故; 经 700 处理的

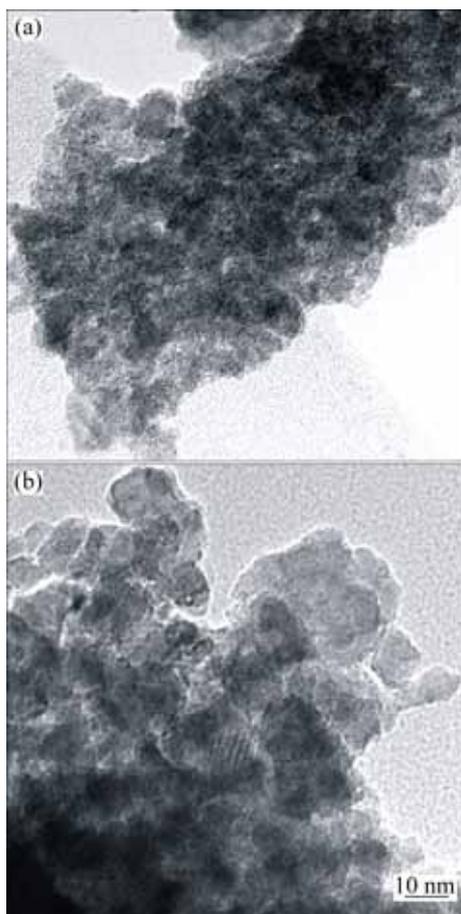


图 3 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物涂层热处理后的 HRTEM 像

Fig.3 HRTEM images of Ru-Ti-Ir-Ta quaternary oxide coating after being annealed at 500 (a) and 700 (b)

涂层(见图 3(b))的晶粒尺寸为 8~18 nm, 个别晶粒尺寸大于 25 nm, 很明显, 这与 Ru 基(Ru, Ti, Ir) $O_2$  金红石固溶体含量较少有关。由此可知, 不同退火条件下的金红石固溶相晶粒形貌多以等轴状为主, 但 700 下的晶粒明显粗化。

### 3 结论

1) 采用不同温度处理的 Ru-Ti-Ir-Ta 四元金属氧化物钛阳极涂层中, 500 的涂层相组成主要为 Ti 基(Ti, Ru, Ir) $O_2$  和 Ir 基(Ir, Ti, Ru, ) $O_2$  金红石固溶体; Ru 元素主要是以置换形式存在于上述两种固溶体中, Ta 元素则以非晶态形式存在涂层中。Ti 基(Ti, Ru, Ir) $O_2$  和 Ir 基(Ir, Ti, Ru) $O_2$  金红石固溶体晶粒主要呈等轴形貌, 它们的晶粒尺寸分别约为 15 nm 和 8 nm。涂层表面形貌呈典型的“泥裂状”特征, 在涂层表面出现一次裂纹和二次裂纹, 裂纹块表面光滑、平整, 在一次裂纹底部分布着少量的 Ir 基(Ir, Ti, Ru) $O_2$  金红石固溶体团聚体。

2) 700 的涂层组成相以 Ir 基(Ir, Ti, Ru) $O_2$ 、Ti 基(Ti, Ru, Ir) $O_2$  和 Ru 基(Ru, Ti, Ir) $O_2$  金红石固溶体为主, 它们的晶粒尺寸分别约为 18、29 和 12 nm, 3 种固溶相的晶粒均呈等轴形貌。涂层表面具有“泥裂状”特征, 呈多层次结构, 二次裂纹更深、更宽, 龟裂块较大, 在裂痕处, 有尺寸均匀的龟裂块分布其中, 裂纹块表面则出现三次裂纹。微区成分分析表明, Ru 基(Ru, Ti, Ir) $O_2$  和 Ir 基(Ir, Ti, Ru) $O_2$  金红石固溶体在裂纹边缘处以偏聚形式析出, 说明在较高温度处理时, 出现明显的析出现象。

### REFERENCES

- [1] BEER H B. The invention and industrial development of metal anodes[J]. *Electrochem Soc*, 1980, 127(8): 303c-308c.
- [2] 唐 电, 文仕学, 陈仕仁. Ru $O_2$ 60%-Ti $O_2$ 40% 纳米材料的制备与表征[J]. *金属热处理学报*, 2000, 21(3): 12-16.  
TANG Dian, WEN Shi-xue, CHEN Shi-ren. Preparation and characterization for a Ru $O_2$  60%-Ti $O_2$ 40% nano-material[J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 2000, 21(3): 12-16.
- [3] WANG Xin, TANG Dian, ZHOU Jing-en. Microstructure, morphology and electrochemical property of Ru $O_2$ 70Sn $O_2$  30mol% and Ru $O_2$ 30Sn $O_2$ 70mol% coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430: 60-66.
- [4] ZHANG Teng, TANG Dian, SHAO Yan-qun, KE Xue-biao, YOU Shao-xin. Synthesis and characterization of nanoscale

- Ce(x)Ru(1-x)O<sub>2</sub> coatings with electrochemical activity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(3): 989-992.
- [5] 柯学标, 唐电. 铱钴涂层钛阳极的组织结构与析氧性能[J]. *福建工程学院学报*, 2007, 5(3): 211-249.  
KE Xue-biao, TANG Dian. On the structural and electrochemical oxide coated titanium features of iridium-cobalt anodes[J]. *Journal of Fujian University of Technology*, 2007, 5(3): 211-249.
- [6] 王欣, 唐电, 周敬恩. 添加 SnO<sub>2</sub> 的 RuO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>/Ti 钛阳极的组织形貌[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(1): 31-34.  
WANG Xin, TANG Dian, ZHOU Jing-en. Effects of SnO<sub>2</sub> on the microstructure and morphology of RuO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>/Ti anodes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(1): 31-34.
- [7] ALVES V A, DA SILVA L A, BOODTS J F C. Surface characterization of IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> oxide electrodes and faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 44: 1525-1534.
- [8] 王玲利, 彭乔. 钛基氧化物 Ru-Ir-Ti 电极电化学性能的研究[J]. *电化学*, 2007, 13(2): 198-202.  
WANG Lin-li, PENG Qiao. Study on the electricity capability of Ru-Ir-Ti/Ti electrode[J]. *Electrochemistry*, 2007, 13(2): 198-202.
- [9] 陈永毅, 唐电. 析氯析氧组合涂层钛阳极的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(7): 1214-1218.  
CHEN Yong-yi, TANG Dian. Studying on the titanium anodes coating for chlorine evolution and oxygen evolution syncretism[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(7): 1214-1218.
- [10] 陈永毅, 唐电, 邵艳群, 王欣. 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, WANG Xin. Preparation techniques and failure features of quaternary titanium anodes coatings[J]. *Journal of Fujian University of Technology*, 2008, 6(6): 663-666.
- [11] 陈永毅, 王欣, 邵艳群, 唐电. Ru-Ti 和 Ir-Ta 不同组合涂层钛阳极的组织形貌[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(4): 689-695.  
CHEN Yong-yi, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Structure and morphology of titanium anode coating with different combinations of Ru-Ti and Ir-Ta[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(4): 689-695.
- [12] CHEN Yong-yi, ZHANG Teng, WANG Xin, SHAO Yan-qun, TANG Dian. Phase structure and microstructure of a nanoscale TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode coating on titanium[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(12): 4154-4157.
- [13] TAKASU Y, ONOUE S, KAMEYAMA K, MURAKAMI Y, YAHIKOZAWA K. Preparation of ultrafine RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> oxide particles by sol-gel process[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(13): 1993-1997.
- [14] 邵艳群. 电催化活性组元与载体材料的相互作用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005: 43-48.  
SHAO Yan-qun. Interaction between electrocatalytic active elements and their carriers[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005: 43-48.
- [15] MRAZ R, KRYSA J. Long service life of IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for electroflotation[J]. *J Appl Electrochem*, 1994, 24(12): 1262-1266.
- [16] TANG Dian, CHEN Shi-ren, LIN Xuan, CUI Xiong, YAN Qi. Failure analysis of peeling process for titanium anodes coatings[J]. *Trans Nonferrous Metals Soc China*, 1995, 5(4): 104-107.

(编辑 杨华)