

酸性氧化电位水涂层钛阳极的制备与性能

曾新平¹, 赵宇晟¹, 唐文伟², 郑春燕²

(1. 同济大学 生命科学与技术学院, 上海 200092; 2. 同济大学 化学系, 上海 200092)

摘要: 以 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ 为金属氧化物涂层, 通过电极性能表征对涂层配方进行研究, 分析 Ru 对酸性氧化电位水涂层钛阳极性能的影响, 探索烧结温度和热处理时间对涂层晶粒大小及表面形貌的影响. 试验结果表明, Ru 是阳极具备电催化活性的主要组分, 对涂层表面几何结构的形成、析氯反应催化活性的增强及电极寿命的提高, 均起着主要作用. Ru 的摩尔分数小于 30% 时, 未出现单质金属钉和锐钛矿相 TiO_2 , 涂层晶型呈理想的金红石晶型; Ru 的摩尔分数为 25% 时, 电极涂层的强化寿命最长. 综合考虑涂层阳极的性能与成本, Ru 的最佳摩尔分数为 25%. 烧结温度对涂层晶粒大小及表面形貌影响显著, 温度过低, 涂层晶粒发育不完全; 温度过高, 涂层开裂且晶粒明显长大.

关键词: 酸性氧化电位水; 涂层钛阳极; $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$; 电化学性能

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

Preparation Process of Coating Ti Anode for Generating Electrolyzed Oxidizing Water and Its Effects

ZENG Xinping¹, ZHAO Yusheng¹, TANG Wenwei², ZHENG Chunyan²

(1. College of Life Sciences and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To reduce the preparation costs of coating Ti anode for generating electrolyzed oxidizing water (EOW), and improve its electrolysis efficiency and service life, $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ were used as metal oxide coating to analyze the effect of Ru on the performance of coating Ti anode. The effects of sintering temperature, heat treatment time on the properties of coating Ti anode were investigated. Results indicate that Ru processes electrocatalytic activity, and plays a vital part in the geometrical coating configuration,

reinforcement of catalytic activity in chlorine dissociation reaction and the anode longevity. When Ru scales below 30%, there is no sign of element ruthenium or anatase titanium dioxide, and the geometrical coating configuration is a perfect retile structure; When it is 25%, duration of anode is the longest. If taking the performance and cost of coating Ti anode into consideration, the most suitable mol percentage of Ru was 25%. Suitable sintering temperature was the key process means. The crystal grain grewed incompletely in too low temperature, while the coating crack increased and the crystal grain grewed too big in too high temperature.

Key words: electrolyzed oxidizing water; coating Ti anode; $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$; electrochemical properties

由于全球化、环境污染加剧以及抗生素滥用, 破坏了微生物平衡, 产生了大量耐药菌和传染病, 使得各种传染病的扩散范围和速度日益增大, SARS、禽流感和甲型 H1N1 流感爆发就是典型的例子, 严重地危害了人类健康. 因此, 选用合适的杀菌方法已成为消毒学领域的研究热点. 在众多消毒剂中, 酸性氧化电位水以其高效、广谱、环保等优点而备受瞩目. EOW (electrolyzed oxidizing water, 酸性氧化电位水) 最早的应用可追溯到 20 世纪 80 年代的日本, 当时因发现它对 MRSA (耐甲氧西林金黄色葡萄球菌) 有显著杀菌效果而用于医药领域. 随后, 各国迅速推广使用, 其对诸如大肠杆菌和沙门氏杆菌或其他病原菌的杀菌效果显著^[1-2]. 中国在 1995 年引进了 EOW 技术, 目前已由卫生部制定了相关标准, 被北京奥运会场馆采用^[3-4].

EOW 的制备装置中, 最常用的是钛镀铂电极和钌钛电极, 电极是其成本控制最重要的方面^[5]. 目前, 我国对其专用电极的研制尚处于探索起步阶段,

收稿日期: 2010-05-17

基金项目: 上海市科委自然科学基金(10ZR1432500)

第一作者: 曾新平(1969—), 女, 高级工程师, 工学博士, 主要研究方向为环境生物技术与水功能科学. E-mail: zengxp@tongji.edu.cn

通讯作者: 唐文伟(1968—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为水体污染控制、环境化学应用. E-mail: tangww@tongji.edu.cn

该电极存在效率低、寿命短等问题^[6]. 开发新型电极,使其具有电解效率高、抗氧化侵蚀、使用寿命长、成本低等优点,是未来的发展方向^[7]. 最早实现工业化的钛阳极是析氯型金属阳极. 1986年, $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 涂层阳极在意大利的 Denona 公司的氯碱厂首先实现了工业化, 商业名称为尺寸稳定阳极 (dimensionally stable anode, DSA). 这些阳极涂层中, RuO_2 活性氧化物起电催化作用, 非活性的 TiO_2 的加入能够提高氧化物涂层与钛基体以及涂层内部的结合力^[8]. 但 RuTi 涂层表面的裂纹较多, 与钛基体结合力不好, 容易脱落, 造成了 RuTi 涂层强化氧化寿命较短^[9].

本课题组在 EOW 的制备及其杀菌效果及灭菌机理等方面研究较多^[10-11]. 在前期工作中发现, Sn 元素的添加, 有利于细化晶粒、降低析氯电位等, 并确定 Sn 的最佳摩尔分数为 7%. 采用以钛酸正丁酯为源物质的 sol-gel 法和以 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为源物质的改性 Pechini 溶胶-凝胶法, 制备纳米级 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ 涂层阳极. 通过固定 Ru 的绝对含量及 Sn 摩尔分数(7%), 改变 Ru 的加入量, 考察了 Ru 对酸性氧化电位水涂层钛阳极性能的影响, 并探索了烧结温度和热处理时间对涂层晶粒大小及表面形貌的影响. 希望通过兼顾电极的性能与成本, 确定 Ru 在涂层中的最佳摩尔分数及制备工艺.

1 材料与方法

1.1 涂层钛阳极的制备

(1) 钛基板的预处理 喷砂、除油、酸蚀除锈及有机溶液浸泡.

(2) 钛板的涂覆 将涂液均匀涂刷在经预处理的钛基板上, 置于红外光照固化 15 min 后, 送入 450℃ 马弗炉中氧化烧结 10 min, 出炉, 冷却至室温后, 再二次涂刷. 如此反复, 直至全部涂液都均匀涂刷在钛基板上. 最后于 450℃ 氧化烧结 1 h, 即得一系列不同成分氧化物涂层电极试样.

1.2 DSA 钛阳极性能测试

1.2.1 涂层组织形貌与成分分析

(1) X 射线衍射(XRD)分析

涂层相结构分析在 D8 Advance 型多晶 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 Cu 靶、 K_α 射线、Ni 滤波, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

根据 X 射线衍射谱图特征峰的展宽程度, 由著

名的谢乐公式, 对涂层氧化物晶粒尺寸定量估算.

(2) 扫描电镜(SEM)观察

利用 PHILIPS XL30 ESEM 环境扫描电镜以及 TESCAN 5136 MM 扫描电镜, 对氧化物涂层进行表面组织形貌观察, 工作电压 20 kV, 并配合由 EDAX 公司出产的 PHOENIX 型能谱(EDX)仪进行表面元素成分分析.

1.2.2 电化学性能测试

测试仪器为 AUTOLAB model PGSTAT30.

析氯、析氧极化曲线的测试采用快速线性扫描法, 电位区间 0~1.5V, 扫描速率为 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

强化寿命实验在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中进行, 纯钛板作阴极, 所制备电极为阳极, 极板间距为 1.5 cm. 直流电源使用 WYK-505 型直流稳压稳流电源, 电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^2$.

2 实验结果与讨论

固定 Ru 的密度 $\rho(\text{Ru}) = 10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 及 Sn 的摩尔分数 $w(\text{Sn}) = 7\%$, 加入不同量的 Ti, 使 Ru 的摩尔分数 $w(\text{Ru})$ 依次为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 在烧结温度 450℃、热处理时间 1 h 的条件下制备钛阳极试样, 探索 Ru 含量对电极性能的影响, 确定其最佳值. 同时, 在 $w(\text{Ru})$ 为 30% 和 $w(\text{Sn})$ 为 70% 的条件下, 取 $\rho(\text{Ru})$ 的为满足贵金属总密度 $10\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的 1 倍、1.5 倍和 2 倍, 考察 $\rho(\text{Ru})$ 对阳极性能的影响.

2.1 涂层的物相分析

2.1.1 Ru 含量的影响

对不同 $w(\text{Ru})$ 阳极涂层的 XRD 分析(图 1)表明, 阳极涂层主要由 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体的金红石相构成. 在制备过程中, 由于金属态钌比氧化态钌稳定, 往往无法避免因副反应而出现的金属钌^[12]. 但在实验中, 当 $w(\text{Ru}) < 30\%$ 时, 没有发现单质金属钌, 晶型结构都为金红石结构. 这是制备电极材料中最想获得的晶型. 同时, 整个过程中并未找到锐钛矿相 TiO_2 的特征峰. 说明制备方法得当.

$w(\text{Ru})$ 较低时, 金红石相的衍射峰强度较低, 只有几个馒头峰, 钛的特征峰也不明显. 这是由于此时 Ti 的相对量较多, 使涂层和基体结合较好, 可部分阻挡 X 射线. 随着 $w(\text{Ru})$ 的增加, $w(\text{Ti})$ 的相对减少, 涂层变薄, 钛基体的衍射峰变得醒目突出. 同时, 可以清楚观察到, 金红石开始发育完全, 如 36° 处的金红石衍射峰在 $w(\text{Ru}) = 15\%$ 时为不对称、分裂的低

峰,到 25%处已经变为较对称、尖锐的强峰了.超过 30%后,开始出现 RuO_2 的特征峰,并与钛的特征峰部分重叠,使 40° 处的衍射峰强度先微降后上升,而金红石相衍射峰强度变化不大.另外,在 35%后开始出现金属 Ru,系由 RuO_2 还原而来.这是不想得到的晶型变化.

在 $w(\text{Ru}) = 30\%$ 时,取 $\rho(\text{Ru})$ 为满足贵金属总密度 $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 1 倍、1.5 倍、2 倍,制得不同 Ru 含量的涂层阳极试样.其 XRD 图谱如图 2 所示.随着 $\rho(\text{Ru})$ 的增加,金红石相衍射峰强度相差不大,涂层的厚度变大,对基体掩盖作用好;在 2 倍时,钛的特征峰消失了,而 RuO_2 特征峰明显.

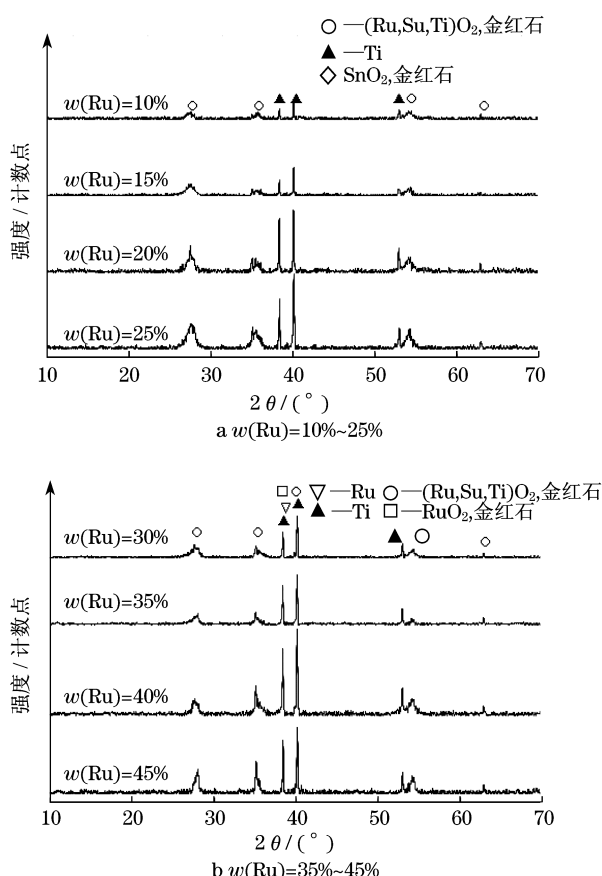


图 1 不同 $w(\text{Ru})$ 的 DSA 阳极试样 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of DSA anode of different Ru contents

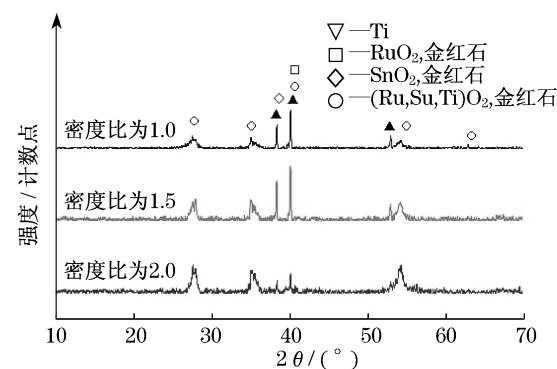


图 2 各 Ru 密度比的 DSA 阳极试样 XRD 图谱 ($w(\text{Ru}) = 30\%$)

Fig.2 XRD patterns of DSA anode of different Ru absolute contents ($w(\text{Ru}) = 30\%$)

在所研究的三元氧化物涂层中, RuO_2 和 SnO_2 均是提高阳极性能的重要组分,但都必须通过“粘合剂”、“支架” TiO_2 的作用才能附着于基体上.虽然 RuO_2 是真正使阳极具备电催化活性的重要组分,却不能由此推断涂层中 $\rho(\text{Ru})$ 愈高、阳极的性能愈优越.提高涂层中 RuO_2 组分的含量,一方面会直接造成阳极造价昂贵,安装 DSA 阳极电解槽的成本高,更重要的是当涂层中 RuO_2 的相对密度超过某一临界值时,阳极性能的提高便趋于饱和^[13].因此,涂层中 RuO_2 的合适含量应有一个最佳值.一般情况下, $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 属有限固溶体,当组元添加量超过固溶门槛值后,便发生第二相的析出.从图中可以看出,当涂层中的 $w(\text{Ru}) > 30\%$ 或 $\rho(\text{Ru})$ 增大时,均脱溶分解出二相产物 RuO_2 . 因此可以认为,控制 $w(\text{Ru})$ 在 30% 以内较为理想.这与文献^[13]所述的 DSA 阳极涂层中 RuO_2 的摩尔分数不应超过 30% 的结论相符.

选择 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体 (110) 晶面的衍射峰为代表,根据谢乐公式计算阳极样品涂层的晶粒大小 l (粒径),结果见表 1.

所制阳极试样涂层粒径都很小,均未超过 50 nm,并在 $w(\text{Ru}) = 25\%$ 处有一最低值.随着 RuO_2 含量由低变高,粒径有所波动,说明 RuO_2 并非愈多愈好,而是存在着某一最佳值.究其原因便是适

表 1 不同 $w(\text{Ru})$ 的 DSA 阳极涂层晶粒尺寸

Tab.1 Coating grain sizes of DSA anode of different Ru contents

参数	$w(\text{Ru})/\%$									
	10	15	20	25	30	35	40	45	30	30
$\rho(\text{Ru})/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	10	10	10	10	10	10	10	10	15	20
l/nm	15.3 ± 0.98	11.1 ± 0.82	17.4 ± 0.90	10.6 ± 0.82	12.4 ± 0.98	22.1 ± 1.72	13.3 ± 0.98	20.0 ± 1.27	21.4 ± 1.27	7.7 ± 0.49

量的 SnO_2 和 TiO_2 可抑制晶粒的长大,当 RuO_2 含量较高时,涂层中 SnO_2 和 TiO_2 所占比例下降,不能阻碍涂层晶粒长大. 另外, Ru^{3+} 和 Sn^{4+} 与柠檬酸形成的络合物可抑制水解,增加空间位阻,有利于形成较小晶体;氧化烧结后形成的固溶氧化物结构也不利于粒子长大. 从实验数据看, $w(\text{Ru})$ 为 25% 较合适.

2.1.2 烧结温度的影响

根据上述结果,固定组分摩尔比为最佳配方 Ru25 Sn7 Ti 68, 烧结温度 t 依次为 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C , 600°C , 在热处理 1 h 的条件下制备钛阳极试样. 其 XRD 如图 3 所示. 选择 $(\text{Ru}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ 固溶体(110)晶面的衍射峰为代表,以谢乐公式计算阳极涂层的粒径 l , 结果见图 4.

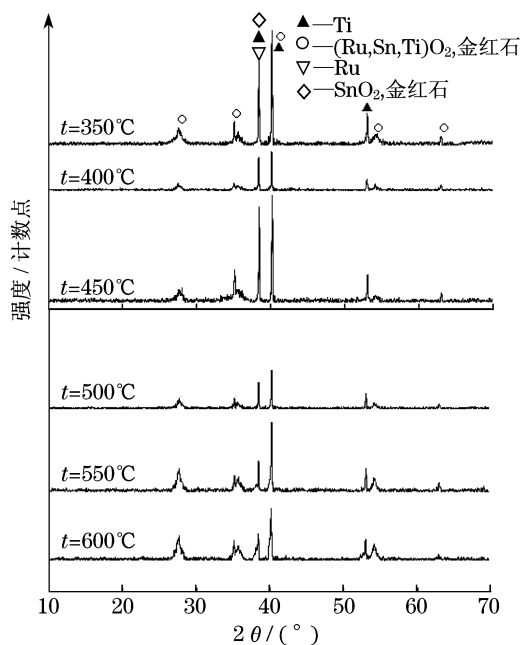


图3 不同烧结温度 DSA 阳极试样的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of DSA anode at different sintering temperatures

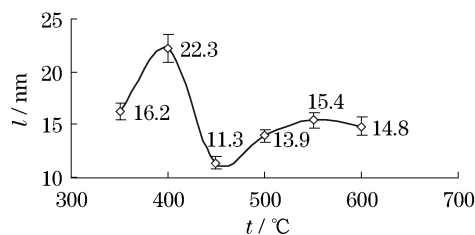


图4 不同烧结温度 DSA 阳极的晶粒尺寸
Fig.4 Grain sizes of DSA anode at different sintering temperatures

从图 3 可知,在不同温度烧结下,样品只见到金红石相,并未出现锐钛矿 TiO_2 . 温度对涂层氧化物组织结构的影响主要体现在金红石晶体的发育程度

上. 350°C 时,金红石相强度不大,涂层晶化程度不高,钛基体特征峰很明显, 36° 处的衍射峰分裂,固溶程度不好. 随后,晶体长大,在 450°C 时,金红石的衍射峰已很明显,在 36° 处的衍射峰比较尖锐,说明金红石发育,但晶粒仍然很小,有最低值 11.3 nm. 超过 500°C 后,晶粒长大,随温度变化不大,且又析出贵金属单质 Ru. 同时,钛基体的特征峰又重新尖锐突出,原因可能是高温作用下结合力下降,涂层裂缝变大,在高分 X 射线作用下,钛基体特征峰即变得相对明显、突出了. 从半高宽的扩展程度可见,低温烧结,金红石晶体尺度较小,温度升高,晶粒尺寸增加.

图 5 是烧结温度为 450°C 和 600°C 时阳极涂层的 3 000 倍的 SEM 照片. 由图可见,阳极涂层也呈现典型的龟裂“岛状”形貌,并析出少量簇状细小晶粒. 450°C 时,涂层的裂纹较少,晶粒析出很少;到了 600°C 后,钛基体氧化加剧,涂层龟裂纹更加明显,裂缝变得更多更深,析出的晶粒增加.

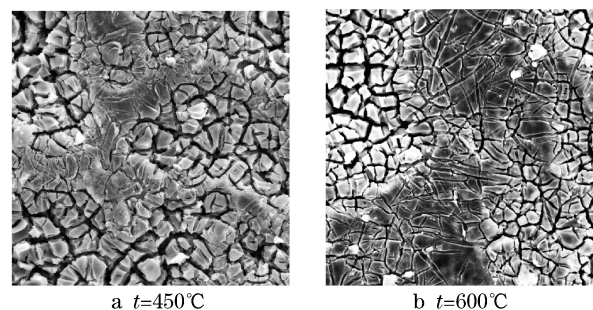


图5 不同烧结温度 DSA 阳极涂层的表面形貌
Fig.5 SEM patterns of DSA anode at different sintering temperatures

涂层经高温烧结时,金红石结构发育更彻底、更完全,但固溶体却发生了固溶分解、Ru 单质析出的不利现象,涂层的裂纹也增多. 因此,在 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 之间氧化烧结,是提高阳极性能的关键.

2.2 电极的电化学性能

2.2.1 析氯、析氧性能

图 6,图 7 显示出了不同 $w(\text{Ru})$ 的三元氧化物涂层阳极的析氯、析氧电位 E .

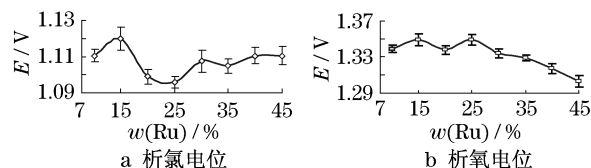


图6 不同 $w(\text{Ru})$ 的 DSA 阳极的析氯、析氧电位
Fig.6 Chlorine evolution potentials oxygen evolution potentials of DSA anodes of different Ru contents

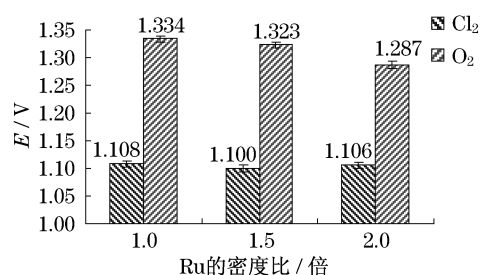


图 7 不同 Ru 的密度比的 DSA 阳极析氯、析氧电位
Fig.7 Chlorine evolution potentials/oxygen evolution potentials of DSA anodes of different Ru absolute contents

各 Ru 密度比的涂层阳极析氯电位均低于 1.13 V, 符合工业技术要求. 随着 $w(\text{Ru})$ 增加, 析氯电位随之下降, 在 $w(\text{Ru}) = 25\%$ 时有最低值. 这是由于 Ru 为活性组元, 当密度增加时, 表面分散的活

性中心增多, 导电性增加, 提高了电催化活性, 在宏观上就表现为析氯电位降低. 当超过 25% 后, 析氯电位略有提高, 但变化不大, 在 $w(\text{Ru})$ 不超过 25% 时, 受密度影响不大, 大于 25% 后, 随密度的增加而下降. 这说明, RuO_2 对析氧反应也有较好的催化活性. 但此时, 析氯电位变化很小, 氯氧差趋于减小, 反应选择性差. 从经济角度考虑, 过高的 Ru 含量并不可取. 因此, 选择 $w(\text{Ru}) = 25\%$ 能得到较好的析氯析氧活性.

从图 7 可以看出, 涂层阳极析氯析氧电位 E 随 $\rho(\text{Ru})$ 变化的规律与随 $w(\text{Ru})$ 变化的规律相似.

2.2.2 循环伏安

在不同扫描速率 u 下, 各 $w(\text{Ru})$ 涂层阳极试样在饱和 NaCl 溶液与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中的伏安电荷 q^* 见图 8.

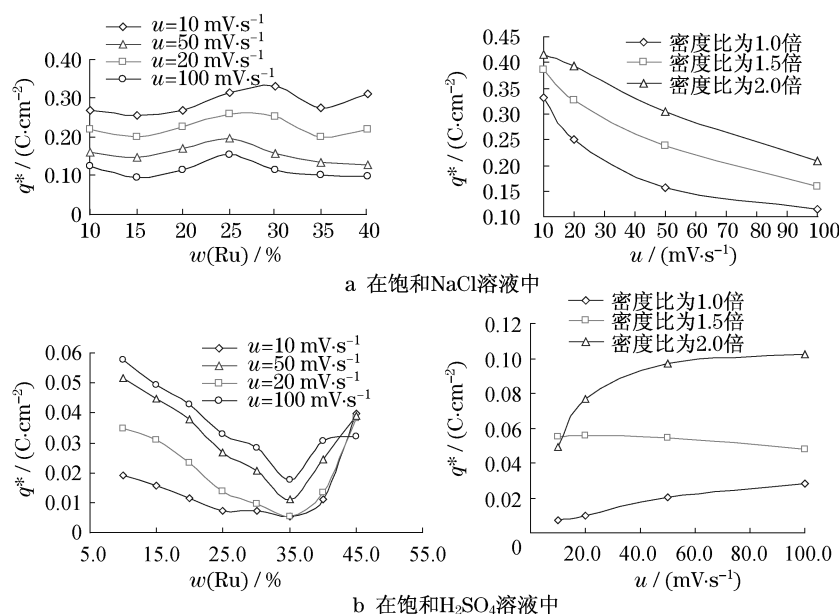


图 8 不同 $\rho(\text{Ru})$ 的 DSA 阳极在饱和 NaCl 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的伏安电荷
Fig.8 Values of DSA anodes of different Ru contents in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

在 NaCl 介质中, 随着 Ru 含量的增加, 阳极试样的 q^* 缓慢增加, 并在 $w(\text{Ru}) = 25\% \sim 30\%$ 有峰值. 此时, 固溶体晶化程度较好, 涂层结构规整, 阳极表面活性增大. 随后, Ti 含量相对减少过多, 涂层本身变薄, 真实表面积减少, q^* 值微降. 在 H_2SO_4 介质中, q^* 随 Ru 含量的增加而先降后升, 在 $w(\text{Ru}) = 35\%$ 处有最低值, 表面活性最小. 在两种介质中, q^* 均随着 Ru 含量的增加而升高. 因此, q^* 的变化依赖于电极表面的几何粗糙度、活性物质的分布和活性物质的含量等多种因素.

2.2.3 电极强化寿命

不同 $\rho(\text{Ru})$ 涂层阳极试样的强化寿命 T 如图 9 所示.

由图可知, 随着 Ru 含量的增大, 强化寿命升高. 当 $w(\text{Ru}) = 25\%$ 时, 涂层显现出最长的寿命 (105 min), 大于 25% 的涂层寿命有所下降, 且在一定的范围内波动. 同时, 阳极的寿命随 $\rho(\text{Ru})$ 的增加而显著提高. $\rho(\text{Ru})$ 的增加, 意味着在相同的元素摩尔比条件下, 涂层厚度增加, 真实表面积与活性物质均增多, 因此寿命延长了. 从相对含量看, 添加 Ru 的摩尔分数 $w(\text{Ru})$ 以 25% 为宜.

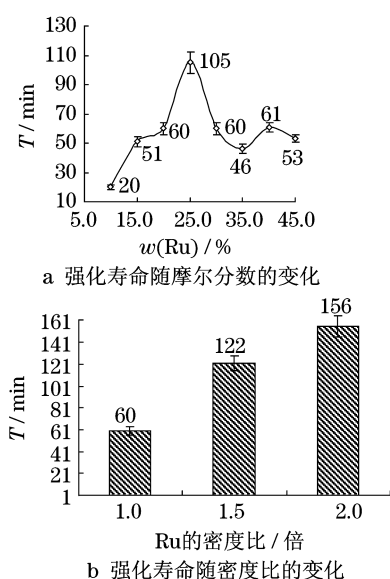


图9 不同 $w(\text{Ru})$ 的 DSA 阳极的强化寿命
Fig.9 Strengthening life of DSA anodes of different Ru contents

3 结论

(1) Ru 的摩尔分数 $w(\text{Ru}) < 30\%$ 时, 没有发现单质金属钌, 整个过程中都没有出现锐钛矿相 TiO_2 , 是电极制备中的理想晶型。

(2) 涂层析氯电位都低于 1.13 V, 在 Ru 的摩尔分数为 25% 时, 有最低值 (1.096 V), 且此时的涂层寿命最长。

(3) Ru 元素是阳极具备电催化活性的主要组分, 它的添加对涂层表面几何结构的形成、析氯反应催化活性的提高及电极寿命的增强, 均起着主要作用; 兼顾电极的性能与成本, $w(\text{Ru})$ 以 25% 为宜。

(4) 烧结温度对涂层晶粒大小及表面形貌影响显著, 烧结温度低, 涂层晶粒发育不完全, 温度高, 会使涂层出现裂缝且晶粒明显长大。

参考文献:

[1] Abdulsudi I Z, Yoshinori K, Adili T, et al. In vitro inactivation of escherichia coli, staphylococcus aureus and salmonella spp. using slightly acidic electrolyzed water [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2010, 110(3): 308.
[2] Hung Y C, Tilly P, Kim C. Efficacy of electrolyzed oxidizing (EO) water and chlorinated water for inactivation of escherichia coli O157: H7 on strawberries and broccoli [J]. Journal of Food Quality, 2010, 33(5): 559.

[3] Liu C C, Duan J Y, Su Y C. Effects of electrolyzed oxidizing water on reducing Listeria monocytogenes contamination on seafood processing surfaces [J]. International Journal of Food Microbiology, 2006, 106(3): 248.
[4] 赵汉臣, 张雪梅. 酸性氧化电位水的应用 [J]. 中国药学杂志, 2004, 39(8): 632.
ZHAO Hancheng, ZHANG Xuemei. Application of electrolyzed oxidizing water [J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2004, 39(8): 632.
[5] 郭丰艳, 白金泉, 余远斌, 等. 酸性氧化电位水制备条件的优化研究 [J]. 化学世界, 2009, 50(11): 652.
GUO Fengyan, BAI Jinqian, SHE Yuanbin, et al. Study on optimization of production technology of electrolyzed oxidizing water [J]. Chemical World, 2009, 50(11): 625.
[6] 郭永明. 酸性电解水的基础、应用及发展动向 [J]. 中国护理管理, 2008, 8(4): 7.
GUO Yongming. The basis, applications and development of acidic electrolyzed water [J]. Chinese Nursing Management, 2008, 8(4): 7.
[7] 郭丰艳, 白金泉, 王奇昌, 等. 酸性氧化电位水的制备及性能研究进展 [J]. 广东化工, 2008, 35(11): 54.
GUO Fengyan, BAI Jinqian, WANG Qichang, et al. Research development on preparation and performance of electrolyzed oxidizing water [J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(11): 54.
[8] 陶自春, 罗启富, 潘建跃. 钛系涂层钛阳极的研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 138.
TAO Zichun, LUO Qifu, PAN Jianyue. General situation of study on the Ti anodes coating with IrO_2 [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 21(1): 138.
[9] 王玲利, 彭乔. 钌系涂层钛阳极的优化研究进展 [J]. 辽宁化工, 2006, 35(8): 485.
WANG Lingli, PENG Qiao. Advances in research on Ti anodes coating with RuO_2 [J]. Liaoning Chemical Industry, 2006, 35(8): 485.
[10] 曾新平, 唐文伟, 庄琳懿, 等. 酸性氧化电位水制备工艺的优化 [J]. 中国消毒学杂志, 2008, 25(2): 131.
ZENG Xinping, TANG Wenwei, ZHAUGN Linyi, et al. Optimization of technology for preparing electrolyzed oxidizing water [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2008, 25(2): 131.
[11] ZENG Xinping, TANG Wenwei, YE Guoqing, et al. Studies on disinfection mechanism of electrolyzed oxidizing water on E. coli and staphylococcus aureus [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(5): 253.
[12] 胡春和. 钌基纳米氧化物的热力学、动力学及电化学性能 [D]. 福州: 福州大学材料科学与工程学院, 2002.
HU Chunhe. The thermodynamics, kinetics and electrochemical properties of Ru-based nanoscale oxide [D]. Fuzhou: Fuzhou University, School of Material Science and Engineering, 2002.
[13] 陈康宁. 金属阳极 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989.
CHEN Kangning. Metal anode [M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989.