

# Ti 基系列阳极的制备及电解 染料废水实验研究

胡锋平<sup>1</sup>, 刘占孟<sup>1,2</sup>, 王晓森<sup>1</sup>

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 南昌 330013; 2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 采用热氧化法制备了 Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 5 种钛基系列阳极, 进行电催化氧化处理模拟染料废水酸性品红溶液的实验研究, 比较了不同电极的处理效率、反应速率, 同时分析了酸性品红降解过程。结果表明: 相对于 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 阳极, 金属掺杂改性电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 对酸性品红有着更好的去除效率和降解速率, 而 Cu 掺杂电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu 改性效果不明显。5 种电极的电催化氧化过程均符合一级动力学模型。酸性品红在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 阳极上电催化氧化降解过程的紫外-可见光谱图表明在电流密度 75 mA/cm<sup>2</sup>、电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 12 g/L 的条件下, 处理 100 mg/L 的酸性品红模拟废水, 60 min 内其特征吸收峰消失, 酸性品红基本去除, 但同时生成了部分小分子中间产物。

**关键词:** 钛基系列电极; 电催化氧化; 废水; 酸性品红

**中图分类号:** X703.5    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1674-4764(2010)05-0097-05

## Preparation of Series of Ti-based Electrode and Electro-catalytic Oxidation of Dye Wastewater

HU Feng-ping<sup>1</sup>, LIU Zhan-meng<sup>1, 2</sup>, WANG Xiao-miao<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, P. R. China;

2. Civil & Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

**Abstract:** Series of Ti-based electrodes of Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe were prepared by thermal decomposition method. And with these electrodes as anodes and the acid fuchsin as simulated dye wastewater, the electro-catalytic oxidations of the simulated dye wastewater were performed. With the comparison of effects and reaction rate of different electrodes and the analysis of acid fuchsin oxidation process, it is shown that the electro-catalytic abilities of the Fe- modified electrode Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe and Ni- modified electrode Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni have higher removal efficiency and removal ratio while the Cu modified electrode Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu did not present a obvious modified effect compared with those by Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>. Based on the test data, first order kinetic models of these five electrodes were established. From the UV-VIS spectra of the Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe electrode generated under the condition of 100 mg/L of initial concentration of acid fuchsin, 75 mA/cm<sup>2</sup> of the density and 12 g/L of the electrolyte concentration (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), it is found that the characteristic absorption peak of acid fuchsin at λ<sub>max</sub> = 545 nm nearly disappeared in 60 min and the acid fuchsin was removed. However, some small molecular

收稿日期: 2009-12-21

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(2008GZC0053); 江西省教育厅科技资助项目(GJJ08248)

作者简介: 胡锋平(1968-), 男, 教授, 博士, 主要从事水污染控制研究, (E-mail) hffpp@tom.com。

intermediate products were generated in the electro-catalytic oxidation.

**Key words:** Ti-based electrode; electric catalysis oxidation; wastewater; acid fuchsin

电催化氧化处理难生物降解有机废水技术因其能产生氧化能力极强的羟基自由基,有效分解有毒、难生物降解有机污染物,具有氧化性强、操作条件易控制的优点,因而引起各国的重视<sup>[1-2]</sup>。电极材料是电催化氧化技术的“核心”,优良的阳极要求具有导电性高、催化活性好、寿命长、表面积大、价格低等优点<sup>[3-5]</sup>。作为 20 世纪电化学工业最重大的发明之一,DSA 阳极的出现大大地丰富了电化学研究的内容,为电化学知识的发展和工业应用奠定了重要基础。

目前,采用 DSA 电极处理难降解有机废水的主要缺陷在于处理效率低及电极稳定性差,两者皆与电极材料的组成、结构和制备方法极为相关。近年来研究发现,PbO<sub>2</sub>/Ti 阳极对有机物降解及废水处理均有良好的电催化作用<sup>[6-10]</sup>,引起了研究者极大关注,然而 PbO<sub>2</sub>/Ti 阳极电化学稳定性较差,金属离子溶出率高。据报道,含少量 SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或以掺杂为主的 SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 钛基涂层 DSA 电极具有较高的电催化活性<sup>[11-14]</sup>。此外,在中国,印染废水量大、污染成分复杂,属于难降解有机废水,开发新型高效的催化电极材料用于电催化氧化技术中,以提高处理效果、节省投资、节约能源、降低运行费用,成为应对印染废水乃至整个难降解工业废水污染的一条新思路。鉴于此,采用热氧化法<sup>[15-16]</sup>制备了 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>,其系列改性掺杂电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu、-Ni 和 -Fe,以染料模拟废水酸性品红溶液为处理对象,对比各种电极的电催化活性。

## 1 实验研究

### 1.1 电极制备

#### 1) 基体材料的预处理

将钛板切割成所需形状;用洗涤剂除去钛板上的油污;用氢氟酸、浓硝酸组成的混合溶液清洗 6 min 左右,去除表面的氧化膜;冲洗后,再将其投入到 10% 的草酸溶液中,在微沸的条件下处理 3 h,使之成为有均匀麻面的钛基体;用二次去离子水冲洗干净,置于蒸馏水中备用。

#### 2) 电极中间层的制备

中间层涂液:SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 与 SbCl<sub>3</sub>,溶解于正丁醇中,加入一定量 37% 的盐酸,混合搅拌备用;

涂刷涂液:按 10 mg/cm<sup>2</sup> 涂层量,涂刷在处理

好的钛基上,在 90℃ 下保温 10 min;在 450℃ 下退火 20 min;涂刷过程重复 5 次;最后在 450℃ 下保温退火 1 h。

#### 3) 电极外层的制备

Ti/PbO<sub>2</sub> 外层涂液(无中间涂层):Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液,加入正丁醇,混合搅拌备用;

Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 外层涂液:Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液,加入正丁醇,混合搅拌备用;

Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 外层涂液:Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液,加入正丁醇,混合搅拌备用;

Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu 外层涂液:Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液(物质的量比 10:1),加入一定量的正丁醇,混合搅拌备用;

Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 外层涂液:Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液,加入正丁醇,混合搅拌备用;

涂刷涂液:按 10 mg/cm<sup>2</sup> 涂层量,涂刷在经过中间层制备的电极板上,在 120℃ 下保温 15 min;在 500℃ 下退火 15 min;涂刷过程重复 5;最后在 500℃ 下保温退火 1 h。

### 1.2 实验过程与分析

以酸性品红为目标有机物,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作支持电解质,阳极采用 Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 系列电极,阴极采用钛电极,在自制反应器中进行电催化氧化降解酸性品红的实验研究,实验设备如图 1 所示。

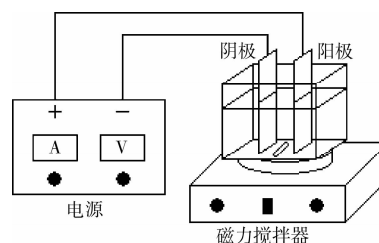


图 1 实验设备示意图

拟定反应条件:初始浓度为 100 mg/L 的酸性品红溶液 250 mL,电极板间距离为 2.5 cm,调节电压和电解质浓度 2 个实验参数。反应控制时间为 60 min,每 15 min 采用管式取样器取一次水样,以酸性品红的浓度为指标,用 722N 可见分光光度计测定,酸性品红去除率按式(1)计算。

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$c = x / 0.038 1 \quad (2)$$

式中: $\eta$  为酸性品红去除率,%; $c$  为酸性品红的浓度,mg/L; $x$  为吸光度读数。

### 1.3 实验方案

基于前期实验,确定影响电催化的 2 个主要因素为电流密度和电解质浓度,并拟定以下 9 种实验

条件(见表 1)对 Ti 基系列阳极材料性能进行比较。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极性能比较

采用 Ti/PbO<sub>2</sub>、Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极处理的实验结果见图 2。

表 1 阳极电催化活性比较方案

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
电流密度/(mA·cm <sup>-2</sup> )	50	50	50	75	75	75	100	100	100
电解质浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	4	12	20	4	12	20	4	12	20

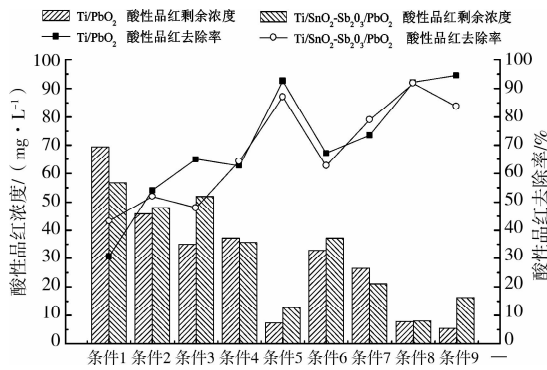


图 2 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 处理酸性品红的实验结果

在实验条件 1 情况下,2 种电极的电催化效率均较低,Ti/PbO<sub>2</sub> 电极和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极对酸性品红的去除率分别为 30.7% 和 43.3%。在实验条件 3 和 9 的情况下,相对于 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极,Ti/PbO<sub>2</sub> 电极对酸性品红有着更高的去除率。2 种电极在其他实验条件下去除率相差不大,处理后酸性品红浓度差别不大。9 组实验中,Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 处理酸性品红,所能达到的平均去除率分别为 70.27% 和 68.01%。阳极电催化活性方案不同,其去除率变化较大,去除率变化范围为 30%~90% 图表中的数据表明,Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极处理酸性品红模拟废水的效率较低,其电催化氧化性能较差。

### 2.2 金属掺杂 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极催化性能

比较 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu、-Fe 和 -Ni 3 种改性电极电催化氧化酸性品红实验结果如图 3 所示。

与 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极相比,采用掺杂了 Cu、Fe 和 Ni 的改性电极处理酸性品红模拟废水,其去除率明显提高,平均去除率分别为 72.13%、82.05% 和 78.49%,而 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 2 种电极处理酸性品红其平

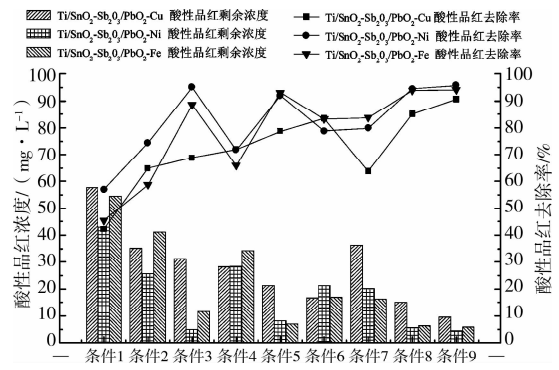


图 3 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu、-Fe 和 -Ni 电极处理酸性品红的实验结果

均去除率仅为 70.27% 和 68.01%。在掺杂 Cu、Fe、Ni 3 种改性电极中,改性电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 的电催化氧化性能提高得较为显著,9 组实验条件下,2 种电极对酸性品红的去除率分别为 57.0%~95.7% 和 45.4%~94.1%,而 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 对酸性品红的去除率范围则只有 43.3%~91.9%;改性电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu 的电催化氧化性能较差;此外从图 3 中可以看出 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni 的酸性品红去除率曲线的变化趋势基本相同,即说明它们的电催化氧化性能基本相似,Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 电极相对而言具有更好的电催化性能。

### 2.3 电极降解酸性品红的动力学

酸性品红电催化氧化动力学方程可由以下方程进行表述:

$$dc/dt = -k c^n$$

式中: $c$  代表酸性品红浓度值, $n$  为反应级数, $k$  为反应速率常数, $t$  为反应时间。

在动力学模拟过程中,以不同实验序列下的  $-\ln(c/c_0)$  对  $t$  作图均呈现了较好的线性关系,电极降解酸性品红符合准一级动力学过程,则  $dc/dt = -k c^n$  中反应级数  $n$  为 1,积分并考虑初始浓度  $c_0$ ,则

动力学公式可写为：

$$c = 100 e^{-kt}$$

根据 PbO<sub>2</sub>/Ti 系列阳极材料在不同实验序列下不同降解时间时的残留浓度,拟合一级动力学方程,求解不同电极在不同实验条件下的反应速率常数,结果见图 4。

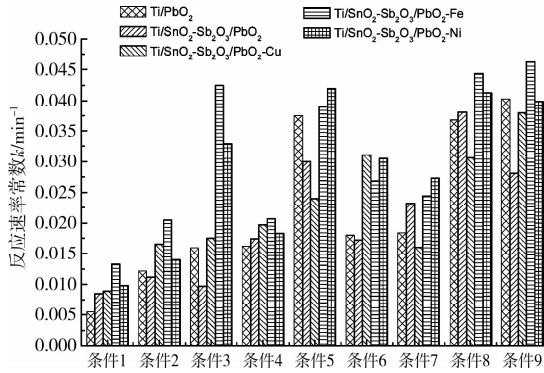


图 4 钛基系列电极在不同实验条件下的反应速率比较

各种条件下, Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 的反应速率常数几乎均小于掺杂 Cu、Fe 和 Ni 的改性电极,说明 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极的电催化氧化性能较差,而掺杂金属元素改性后,其电催化氧化性能得到一定程度提高,酸性品红降

解的反应速率常数也随之提高比较不同金属掺杂的改性电极可以发现,在多数实验条件下,掺杂 Fe 的速率常数大于掺杂 Ni 的,掺杂 Fe、Ni 电极得到的速率常数在各种实验条件下均大于掺杂 Cu 的,这说明 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 电极降解酸性品红的反应速率最大,即其电催化氧化性能略优于 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni,而两者的电催化氧化性能都优于 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu。相同实验条件下, PbO<sub>2</sub>/Ti 系列阳极中,采用改性电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 时降解酸性品红的反应速率能够达到最高。在 9 组实验条件下,相对于 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 的速率常数提高 20% 到 50%,表明了该电极具有良好的去除污染物的能力,也从动力学角度验证了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 具有更好的电催化活性。

2.4 酸性品红降解动力学模型的检验

采用一级反应模型构造酸性品红降解动力学模型,一级模型中  $-\ln(c/c_0)$  与反应时间  $t$  应存在较高的线性关系,为了验证模型的准确性,采用一元线性回归分析对酸性品红降解动力学模型进行检验<sup>[17]</sup>。

采用显著性水平  $\alpha = 0.02$ ,那么则有  $R_{r2} = R_3 = 0.934 3$ ,构造统计量  $|R|$  及检验结果见表 2。

表 2 钛基系列电极不同实验条件下的动力学模型的构造统计量  $|R|$

实验条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti/PbO <sub>2</sub>	0.975 3	0.983 0	0.983 1	0.998 5	0.964 8	0.997 9	0.943 2	0.962 1	0.949 2
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO <sub>2</sub>	0.982 2	0.986 8	0.974 0	0.999 1	0.972 1	0.986 9	0.972 8	0.970 2	0.988 3
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO <sub>2</sub> -Cu	0.993 3	0.991 1	0.978 4	0.990 3	0.991 4	0.995 3	0.983 9	0.994 4	0.992 9
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO <sub>2</sub> -Fe	0.986 2	0.982 9	0.957 3	0.998 6	0.991 2	0.987 3	0.987 5	0.987 6	0.973 2
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PbO <sub>2</sub> -Ni	0.996 6	0.990 9	0.983 2	0.990 4	0.992 6	0.987 9	0.977 3	0.971 1	0.953 1

钛基系列电极在各条件下得到的  $|R|$  均大于  $R_3$ ,因此相关系数在水平  $\alpha = 0.02$  下显著,拒绝假设  $H_0$ ,所以接受回归直线,即  $-\ln(c/c_0)$  与  $t$  存在线性关系,钛基系列电极在各条件下得到的酸性品红降解一级反应动力学模型成立。

2.5 紫外-可见吸收光谱

在电流密度 75 mA/cm<sup>2</sup>,电解质 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度 12 g/L,原水初始浓度 100 mg/L 的条件下,酸性品红在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 阳极上电催化氧化降解过程中测定的紫外-可见光谱图如图 5 所示。

由图 5 可知,酸性品红原水在 545 nm、290 nm 和 210 nm 处分别存在 3 个吸收峰。其中 545 nm 处的吸收峰是其显色特征吸收峰,随着电解时间的延长,酸性品红  $\lambda_{max} = 545$  nm 处的特征吸收峰随着电催化氧化时间的延长显著降低,电催化氧化 60 min,该吸收峰基本消失,表明溶液中的酸性品红基本得

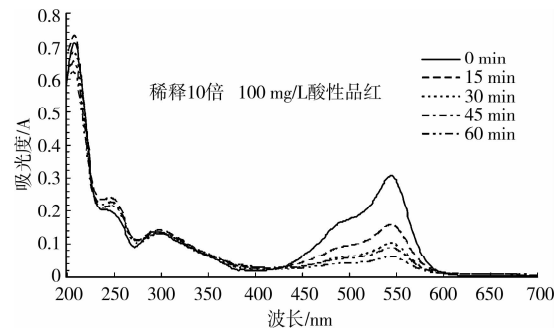


图 5 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 降解酸性品红的紫外-可见光谱图

以去除; $\lambda = 290$  nm 和 210 nm 处的吸收峰与苯环有关,其峰值随着反应时间的延长变化不明显;此外,在  $\lambda = 250$  nm 附近缓慢形成了一个新的吸收峰,表明酸性品红在电催化氧化过程中有部分小分子中间产物生成,未完全被矿化成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>。

### 3 结论

掺杂 Fe 和 Ni 改性电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Ni,其电催化氧化活性在一定程度上得到提高,优于传统 Ti/PbO<sub>2</sub> 和 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极,降解酸性品红有着更好的去除效率,而电极 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Cu 改性效果不明显。Ti/PbO<sub>2</sub> 等 5 种钛基系列电极电催化氧化降解酸性品红,其降解反应均符合一级动力学模型。Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 电极反应速率常数最大,这也从动力学角度证明了该电极的电催化活性。酸性品红在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub>-Fe 阳极上电催化氧化降解过程的紫外-可见光谱图说明,酸性品红被有效去除,特征吸收峰消失,但同时生成了部分小分子中间产物。

#### 参考文献:

- [1] POLCARO A M, MASCIA M, PALMAS S, et al. Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment; effect of mass transfer [J]. *Ann Chin.*, 2003, 93(12): 967-976.
- [2] ZHANG L, JIA J, YING D, et al. Electrochemical effect on denitrification in different microenvironment around anodes and cathodes [J]. *Research in Microbiology*, 2005, 156(1): 88-92.
- [3] 王晓森, 胡锋平, 罗健文, 等. 电催化氧化技术中高效催化电极的研究进展[J]. *中原工学院学报*, 2009, 20(1): 15-18.  
WANG XIAO-MIAO, HU FENG-PING, LUO JIAN-WEN, et al. The research progress of the efficient catalytic anodes in the electric catalysis oxidation process [J]. *Journal of Zhongyuan University of Technology*, 2009, 20(1): 15-18.
- [4] PIYA-AREETHAN P, SHENCHUNTHICHA K, HUNSOM M. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode [J]. *Water Research*, 2006, 40(15): 2857-2864.
- [5] LI XIAO-YAN, CUIB YU-HONG, FENG YU-JIE, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes [J]. *Water Research*, 2005, 39: 1972-1981
- [6] ANDRADE L S, RUOTOLO L A M, ROCHA F R C, et al. On the performance of Fe, F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2035-2043.
- [7] ZAGGOUT F R, ABU GHALWA N. Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 86(1): 291-296.
- [8] 梁镇海, 张福元, 樊彩梅, 等. 钛基二氧化锡电极的制备及性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 278-281.  
LIANG ZHENG-HAI, ZHANG FU-YUAN, FAN CAI-MEI, et al. The preparation and performance study of Ti/SnO<sub>2</sub> electrode [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 278-281.
- [9] SHEN Z M, WU D, YANG J, et al. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B131: 90-97.
- [10] ZHOU MING-HUA, HE JIAN-JIAN. Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO<sub>2</sub> electrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 53(4): 1902-1910.
- [11] WANG BO, KONG WU-PING, MA HONG-ZHU. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, (146): 295-301.
- [12] WANG Y H, CHAN K Y, LI X Y, et al. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(7): 1087-1093.
- [13] ANASTASIOS SAKALIS, KONSTANTIONS MPOULMPASAKOS, ULRICH NICKEL, et al. Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azodyes removal from textile wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 111: 63-70.
- [14] KONG JIANG-TAO, SHI SHAO-YUAN, ZHU XIU-PING, et al. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19: 1380-1386.
- [15] 刘文武, 涂学炎, 王伟, 等. 两种 DSA 电极的制备及其对有机废水降解的电催化性能[J]. *环境化学*, 2007, 26(2): 152-156.  
LIU WEN-WU, TU XUE-YAN, WANG WEI, et al. The preparation and performance degrading organic wastewater [J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(2): 152-156.
- [16] FENG Y, CUI Y, LOGAN B, et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO<sub>2</sub> anodes for electrochemical destruction of phenol [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9): 1629-1636.
- [17] 冉学臣, 王强玲, 刘菊英. 标准物质成线性检验的判定[J]. *四川兵工学报*, 2009, 30(3): 76-77.  
RAN XUE-CHEN, WANG QIANG-LING, LIU JU-YING. The determination of standard materials submits to linear test [J]. *Sichuan Ordnance Journal*, 2009, 30(3): 76-77.

(编辑 胡英奎)