

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2017.05.020



负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三维粒子电极的制备 及其对氯霉素的降解

孙永军^{1a,b,c}, 沈浩^{1a}, 马彪^{1a}, 孙文全^{1a,b,c}, 朱宏博^{1a}, 肖雪峰^{1a},
徐炎华^{1b}, 马江雅², 张鹏³, 朱国成³, 马根朝^{1a}

(1. 南京工业大学 a. 城市建设学院; b. 环境科学与工程学院; c. 江苏省工业节水减排重点实验室, 南京 211800; 2. 安徽工业大学 建筑工程学院; 生物膜法水质净化与利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243002; 3. 湖南科技大学 土木工程学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 将 Ti 和 Sn 两种元素进行负载制备负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线荧光光谱(XRF)、红外光谱(IR)对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极进行表征。研究了电解时间对三维粒子电极法电催化氧化氯霉素的影响。采用初始浓度 100 mg/L 的 CAP 模拟废水, 持续电解 3 h 后, 制备的粒子电极通过三维电解对 CAP 去除率为 72.8%, 对 TOC 去除率低于 3.7%, 说明负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极对氯霉素矿化作用较小。三维粒子电极对氯霉素的降解过程近似符合一级动力学方程, CAP 初始浓度对去除率影响较小。粒子电极电催化氧化 CAP 的关键因素之一为 $\cdot\text{OH}$, 外加叔丁醇对 $\cdot\text{OH}$ 进行清洗, 相同条件下, 氯霉素去除率降低至 30% 左右, 表明氯霉素的降解是由阳极氧化和 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化两种途径协同作用的。

关键词: 粒子电极; 氯霉素; 电催化; 动力学; 间接氧化

中图分类号: TQ316.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2017)05-0140-07

Degradation of chloramphenicol by supported $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle electrodes

Sun Yongjun^{1a,b,c}, Shen Hao^{1a}, Ma Biao^{1a}, Sun Wenquan^{1a,b,c}, Zhu Hongbo^{1a}, Xiao Xuefeng^{1a},
Xu Yanhua^{1b}, Ma Jiangya², Zhang Peng³, Zhu Guocheng³, Ma Genchao^{1a}

(1a. College of Urban Construction; 1b. College of Environmental Science and Engineering; 1c. Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, P. R. China;
2. School of Civil Engineering and Architecture; Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, P. R. China;
3. College of Civil Engineering, Hunan University of Science & Technology, Xiangtan 411201, Hunan, P. R. China)

Abstract: In this paper, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used as the carrier to screen the active ingredients. As the result, Ti and Sn were used to prepared the supported $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particle. IR, XRD, SEM, and XRD were used to

收稿日期: 2016-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51508268); 江苏省自然科学基金(BK20150951); 中国博士后科学基金(2016M591835)

作者简介: 孙永军(1987-), 男, 博士, 主要从事电催化氧化及应用研究, (E-mail)sunyongjun008@163.com.

Received: 2016-10-19

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51508268); Natural Science Foundation of the Jiangsu Province in China (No. BK20150951); China Postdoctoral Science Foundation (No. 2016M591835)

Author brief: Sun Yongjun (1987-), PhD, main interests: application of electrocatalytic oxidation, (E-mail)sunyongjun008@163.com.

characterize the particle electrode. The effect of electrolysis time on the three-dimensional particle electrode electro-catalytic oxidation of chloramphenicol was studied. The chloramphenicol removal rate and TOC removal rate were 72.8% and 4.2% obtained at 100 mg/L chloramphenicol and 180 min, respectively. The degradation process of chloramphenicol was approximate first-order kinetics equation, and the initial concentration had less effect on the removal. $\cdot\text{OH}$ played a key role in particle electrodes electro-catalytic oxidation process of chloramphenicol. Adding t-butanol to clean $\cdot\text{OH}$, the removal of chloramphenicol was reduced to about 30% under the same conditions. This indicated that the degradation of the chloramphenicol was coordinated effect of directed oxidation of anode and indirect oxidation of $\cdot\text{OH}$.

Keywords: particle electrodes; chloramphenicol; electrochemical catalysis; dynamics; indirect oxidation

随着社会的发展,对于水污染问题的研究重心正在由传统的多环芳烃、农药等物质向新兴污染物转变^[1-2]。其中,药品和个人护理产品(PPCPS)逐渐成为一种新兴污染源,而抗生素污染是 PPCPs 污染中最亟待解决的一类^[3]。抗生素被广泛用于人类和动物,因其难以被自然降解,所以,会在环境中富集存在。环境中残存的抗生素不仅会危害人类健康^[4],还会导致抗药性微生物的生长、进化,严重危害生态环境的稳定性。目前,因抗生素存在巨大潜在危害,故其治理问题越来越受到关注^[5]。

人体的骨髓造血系统对氯霉素(chloramphenicol, chloromycetin, CAP)有严重不良反应,可引起再生障碍性贫血,还存在致癌和遗传风险,此外,还会影响人体内正常的菌群功能,使人体更易感染疾病^[6]。由于制药和养殖等行业污水的排放,水体环境中已经富集了大量氯霉素,如果不能将富集的氯霉素高效降解,仍会对生态系统造成极大的损害^[7]。

电化学法常被称为清洁处理法或“环境友好”技术。近年来,电化学氧化还原技术在工业废水处理领域展现出了良好的应用前景,研究表明,三维电极电解技术对抗生素废水具有较好的降解效果^[8]。与传统二维电极技术相比,三维电极技术的核心是粒子电极性能^[9]。三维电极技术从电流效率、污染物去除率和能耗各方面均优于二维电极技术,其原因是粒子电极为整个三维电极体系提供了更大的反应面积和无数的微型电解槽,使电化学反应不仅存在于主电极表面,同时,拓展到电解槽中每个粒子电极表面。因此,研发新型三维粒子电极具有重要的现实意义和应用价值。Qin 等^[10]制备 AuPd/Fe₃O₄ 粒子电极处理 1-丁基-3-甲基六氟磷酸盐咪唑鎓,90 min 内可达 100% 去除。Xiao 等^[11]制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Fe₂O₃ 粒子电极处理非那西汀,最高去除率

达 70%。

综上,本文基于电化学氧化还原技术,主要针对氯霉素废水,着力制备一种高效的粒子电极催化剂,并研究其对氯霉素的降解性能和作用机理。

1 材料与方法

1.1 材料

实验主要的药品为:钛酸丁酯(分析纯)、四氯化锡(分析纯)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,均购自南京生健泉化玻仪器有限公司, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒参数见表 1。

表 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子特性参数

Table 1 The characteristic parameters of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle

项目	形状	粒径/mm	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	比孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	球形	5~8	>230	>0.40	>7.5

1.2 负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极的制备

采用溶胶凝胶法制备负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极^[12-13]。在制备过程中,使用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸丁酯分别作为 Sn、Ti 氧化物的前驱物,乙酸作为稳定剂^[14],具体方法如下:配制一定浓度的 SnCl_4 无水乙醇溶液,加入少量乙酸作稳定剂,后加入一定量钛酸丁酯,在快速搅拌下缓慢滴加蒸馏水,摇匀后形成透明稳定的混合溶胶溶液;将经过预处理的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入混合溶胶溶液,置于摇床中震荡 4 h,使其充分接触,滤去浸渍液后在 80 °C 干燥 6 h;将烘干后的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 放入马弗炉中,在一定温度下恒温煅烧 4 h,即可得到经过一次处理的粒子电极;重复处理 1~4 次,即可得到负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极。

1.3 负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极的表征

负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极分别通过扫描电镜(Quanta200)、X 射线衍射(Smartlab TM 9 kW)、红外光谱(IR IS10)、X 射线荧光光谱仪对其进行表

征。通过负载前后表征图谱变化对其进行表征研究。

1.4 电催化氧化试验

电极板插入反应器,将电极板连接电源线路;在电解槽内加入适量粒子电极,量取 300 mL 一定条件的氯霉素模拟废水倒入反应器内;打开空气泵开始曝气并搅拌,接通直流电源,调节试验所需电流强度,开始电解试验;设定固定间隔时间进行取样,分析 CAP 浓度和 TOC 含量,得到相应的试验数据。在紫外分光光度计波长为 278 nm 处进行检测,得到氯霉素浓度的标准曲线(0 ~ 25 mg/L): $y = 0.0284x + 0.0008, R^2 = 0.9995$ 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 1(a)为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面形貌,具有一定的空间孔道结构;图 1(b)为负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温焙烧制得的粒子电极。可以明显观察到,其表面有棒状和球状晶体形成,其中,棒状晶体和球状晶体分别为 TiO_2 和 SnO_2 ^[15],晶体均匀分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 孔道骨架上,分散性好,并出现一定的包覆现象,但仍具有一定的空间架构。 TiO_2 和 SnO_2 晶体均匀有序的分散在孔道内,孔道表面粗糙且有效面积大,晶体的活性位点较多,故其催化性能和稳定性能均较佳。

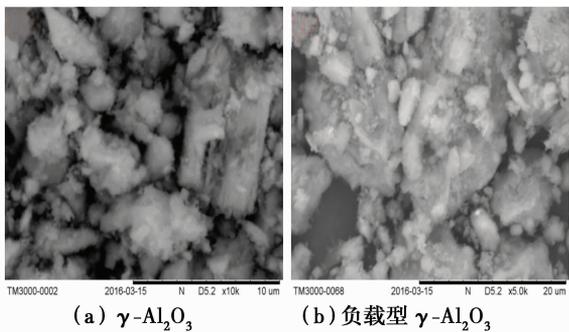


图 1 SEM 图片
Fig. 1 SEM images

2.2 XRD 表征

如图 2 所示,实验制得的负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极在 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 53.9^\circ$ 和 55.6° 出现显著的衍射峰,分别对应锐钛矿 TiO_2 (101)、(103)、(105) 和 (211) 的晶面^[16-17],在 $2\theta = 27.5^\circ$ 处的衍射峰对应金红石型二氧化钛^[18],在 $2\theta = 33.9^\circ$ 处的衍射峰对应 SnO_2 (101) 的晶面。其中, TiO_2 峰强增大,表明晶粒数量增多, TiO_2 和 SnO_2 的衍射峰宽度均较大,

说明氧化物晶粒尺寸较小,有利于提高粒子电极的表面催化活性。

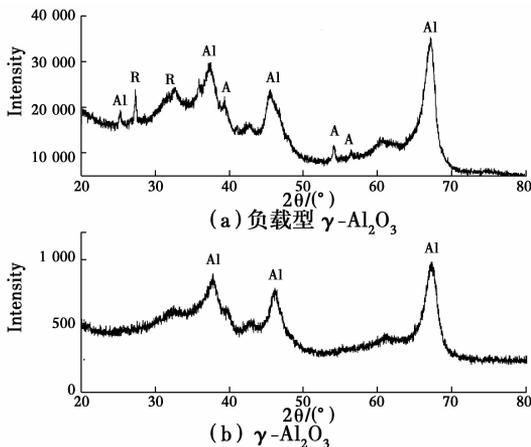


图 2 XRD
Fig. 2 XRD

2.3 IR 表征

图 3 是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Sn-Ti 活性组分前后的红外光谱图。从图中可以发现,改性前有 1629 cm^{-1} 和 3443 cm^{-1} 两个特征峰,分别是 Al—O 和 O—H 键伸缩振动,负载活性组分后 O—Sn—O 的吸收峰出现在 610 cm^{-1} 处, Ti—O—Ti 键的吸收峰出现在 734 cm^{-1} 处,同时, O—Sn—O 的变形振动和 Ti—O—Ti 伸缩振动导致在 $400\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 范围出现吸收峰^[19],这说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体上已经存在 TiO_2 和 SnO_2 。

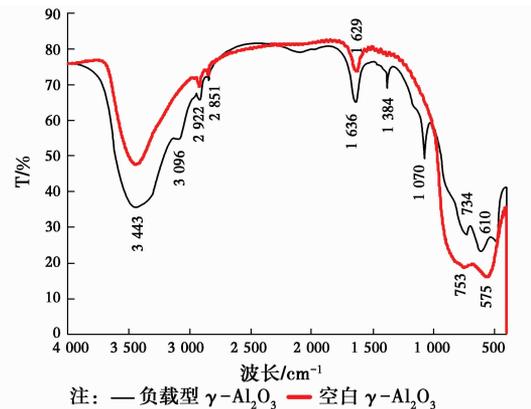


图 3 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR patterns

2.4 XRF 表征

由表 2 可以看出,在半定量分析条件下显示负载后 TiO_2 和 SnO_2 重量分别占粒子电极催化层重量的 4.09% 和 0.44%,表明研究采用的负载方法对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体有非常可观的活性组分负载量,粒

子电极上的活性组分含量直接决定了粒子电极电催化性能。

表 2 XRF 分析主要成分列表

Table 2 Specific surface area of particle-electrodes calcined at different load times

氧化物	负载前含量/%	负载后含量/%
Al_2O_3	99.19	95.83
TiO_2	0	2.79
SnO_2	0	0.14
SiO_2	0.049	0.047
CaO	0.051	0.027

由图 4(a)、(b)对比可以看出,粒子电极负载活性组分后在 12° 和 14° 出现了 Sn 元素的特征峰,在 77° 和 86° 出现 Ti 元素的特征峰,表明经过负载后,Sn 和 Ti 元素已经成功负载于粒子电极表面。

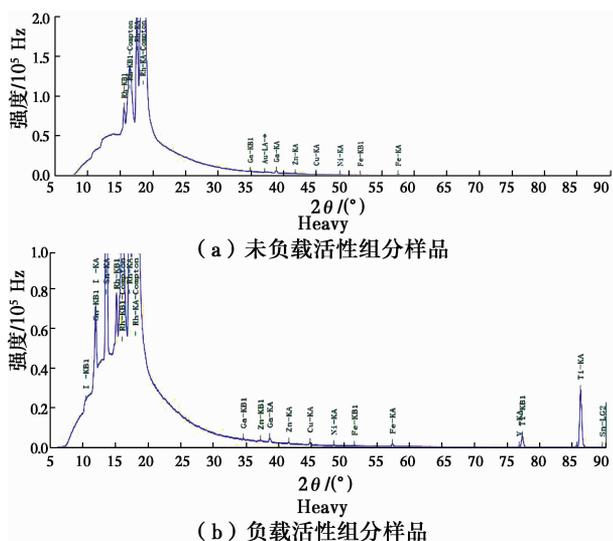


图 4 负载前后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ XRF 分析图谱

Fig. 4 XRF measurement of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on load and unload

2.5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对氯霉素的吸附与降解

将预处理过的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入电解槽,加入 100 mg/L 氯霉素模拟废水 300 mL,进行曝气并搅拌,但不进行电解,设定 30 min 为间隔时间,分析 CAP 浓度,其结果如图 5 所示。

由图 5 可知,前 30 min 氯霉素的残余浓度呈明显下降趋势,此后,残余浓度下降逐渐趋于平缓,吸附 180 min 后氯霉素浓度降低为 95.8 mg/L,氯霉素去除率仅为 4.2%。由此可知,180 min 后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对氯霉素吸附趋于饱和,且 180 min 内 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对氯霉素的吸附作用并不显著。同时,分别对 Sn:Ti=1:1、Sn:Ti=1:9、Sn:Ti=1:18 进行吸

附对比试验,试验表明,不同 Sn:Ti 的粒子电极在吸附 180 min 后氯霉素浓度降低不到 5%。因此,在本研究范围内,认为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因吸附作用导致氯霉素浓度的降低可以忽略不计。

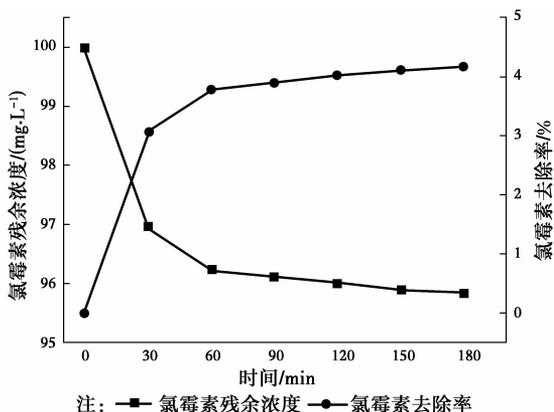


图 5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对氯霉素吸附效果

Fig. 5 The chloramphenicol removal efficiency of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

由图 6 可知,分别对 Sn:Ti=1:1、Sn:Ti=1:9、Sn:Ti=1:18 进行电解试验,结果表明,随着电解的时间增加,CAP 去除率逐渐增加;当 Sn:Ti 为 1:9,电解时间为 180 min 时,CAP 的最大去除率为 72.8%。

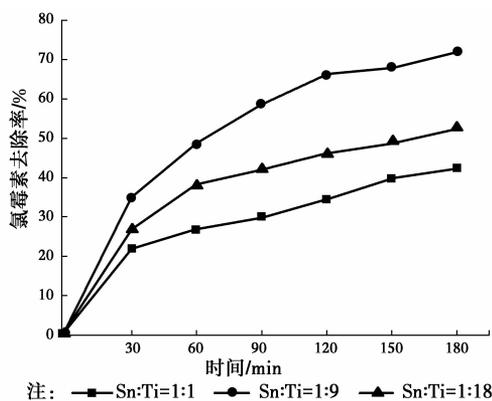


图 6 不同 Sn:Ti 比对氯霉素降解的影响

Fig. 6 Effect of Sn:Ti mole ratio on CAP degradation efficiency

2.6 CAP 降解及其动力学研究

在前述试验选择的最优条件下,模拟废水电导率为 6 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$,pH=6.0,电流强度 $I=0.1\text{ A}$,空气流量为 1 L/min,处理模拟氯霉素废水浓度为 100 mg/L。考察 CAP 浓度和 TOC 随时间变化的关系。

由图 7 可知,随着电解时间的增加,氯霉素一直在被降解,在电化学反应 180 min 时,氯霉素去除率达到 72.8%,而 TOC 在电解过程中的去除率较低,

电解 3 h 后的去除率低于 4.0%。由此可见,研究中的三维电极体系可以有效降解氯霉素,但不能有效降解氯霉素废水的 TOC,即只将氯霉素降解为小分子结构物质,而不是将其矿化为 CO_2 和 H_2O [20]。

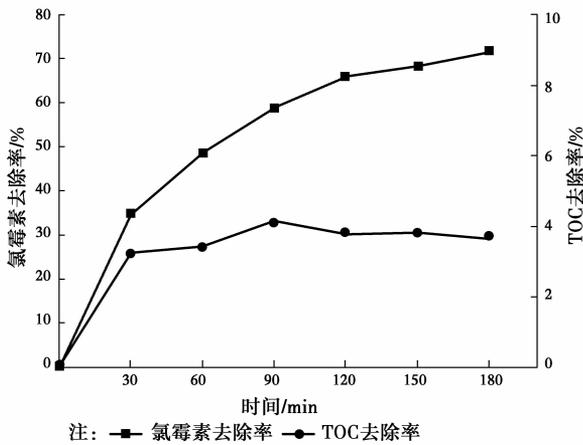


图 7 最优条件下氯霉素和 TOC 的去除率

Fig. 7 Removal rate of chloramphenicol and TOC under the optimized condition

氯霉素降解的动力学曲线如图 8 所示。线性拟合得到氯霉素降解动力学曲线,方程为 $y = -0.0055x - 0.3302$,其中 $R^2 = 0.9532$,粒子电极降解 CAP 过程近似满足一级反应动力学。

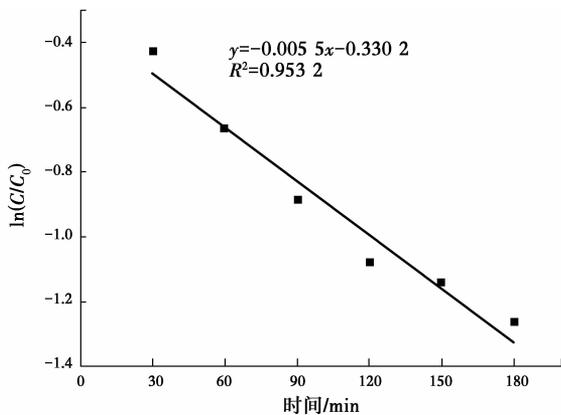


图 8 氯霉素降解的动力学曲线

Fig. 8 Kinetics curve of the degradation of chloramphenicol

2.7 CAP 降解机理研究

为了验证三维电极反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的作用,研究通过使用 $\cdot\text{OH}$ 清除剂研究反应过程中是否产生 $\cdot\text{OH}$ 及其对电化学反应过程的作用。叔丁醇是最高效的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂之一,如果 $\cdot\text{OH}$ 是降解氯霉素的主要氧化剂,则叔丁醇的加入会明显降低氯霉素的去除率 [21]。实验中将 30、150、300 mg 的叔丁醇分别加入 CAP 模拟废水中,处理模拟氯霉素废

水浓度为 100 mg/L 条件下进行电解实验,以不加叔丁醇为对照组进行对比分析。

如图 9 所示,当加入 30 mg 叔丁醇后,氯霉素去除率只有 50.8%,去除率下降至对照组的 70%;增加叔丁醇量至 150 mg 时,CAP 去除率仅为 33.1%,为对照组去除率的 45%左右;继续增大叔丁醇投加量至 300 mg/L,氯霉素去除率为 31.2%,去除率没有进一步大幅下降,表明此时叔丁醇已过量投加。以上数据表明,自制粒子电极三维电极体系中,在氯霉素降解方面, $\cdot\text{OH}$ 确实起到重要作用;过量使用叔丁醇后,氯霉素仍有 31.2% 去除率,表明除 $\cdot\text{OH}$ 外,氯霉素还存在其他氧化途径。

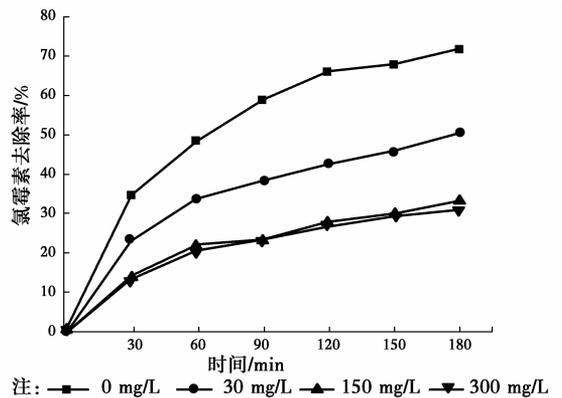


图 9 叔丁醇对氯霉素去除率影响

Fig. 9 Degradation of chloramphenicol in the presence of tert-butanol

通过试验结果和分析对自制粒子电极的三维电极体系电催化氧化降解氯霉素的降解机理进行猜测,氯霉素的电催化氧化是直接氧化和间接氧化的协同作用:1)直接氧化,氯霉素通过传质在主电极板和粒子电极表面,通过电子转移反应使氯霉素失去电子被氧化而发生降解;2)间接氧化,粒子电极催化层表面, TiO_2 和 SnO_2 的活性组分组合在外加电场的的作用下形成“空穴” [22],“空穴”与 O_2 和 H_2O 发生反应形成 $\cdot\text{OH}$,间接氧化降解氯霉素。

3 结论

研究了负载型三维粒子电极法对模拟氯霉素废水的电催化氧化降解。采用预处理、浸渍、活化焙烧的步骤制备了以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备了 Ti 和 Sn 两活性组分制备负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极。IR 检测初步得出 Sn 和 Ti 元素以氧化物形式负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上;XRF 结果证明,Sn 和 Ti 元素存在于粒子电极表面沉积层内,半定量分析负载量可观;

SEM 观察粒子电极表面形貌,发现表面有 TiO_2 和 SnO_2 晶粒生成,并出现一定程度的团聚和板结现象;XRD 分析粒子电极沉积层中活性组分晶体形态, TiO_2 为锐钛矿。采用初始浓度 100 mg/L 的 CAP 模拟废水,持续电解 3 h,制备的粒子电极对 CAP 去除率为 72.8%,对 TOC 去除率低于 3.7%,证明粒子电极使氯霉素降解为小分子有机物的作用大于矿化作用。在此体系下,氯霉素的降解近似满足一级动力学方程,因此,初始浓度对氯霉素降解效果影响不大。在三维电极体系降解氯霉素过程中, $\cdot\text{OH}$ 具有关键作用;氯霉素的降解是直接氧化和中间产物间接氧化两种途径协同作用的结果。

参考文献:

- [1] MINH N L, KHAN S J, DREWES J E, et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes [J]. *Water Research*, 2010, 44 (15): 4295-4323.
- [2] 葛林科,任红蕾,鲁建江,等.我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J].*环境化学*,2015(5): 875-883.
- GE L K, REN H L, LU J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015(5):875-883. (in Chinese)
- [3] 王佩华,赵大伟,聂春红,等.持久性有机污染物的污染现状与控制对策[J].*应用化工*,2010,39(11): 1761-1765.
- WANG P H, ZHAO D W, NIE C H, et al. Current state of pollutions and control countermeasure about persistent organic pollutants [J]. *Applied Chemical Industry*,2010,39(11):1761-1765. (in Chinese)
- [4] ANDAM C P, FOURNIER G P, GOGARTEN J P. Multilevel populations and the evolution of antibiotic resistance through horizontal gene transfer [J]. *FEMS Microbiology Reviews*,2011,35(5):756-767.
- [5] ZHANG T, LI B. Occurrence, Transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*,2011, 41(11):951-998.
- [6] WANG C, HUANG Y, ZHAO Q, et al. Treatment of secondary effluent using a three-dimensional electrode system: COD removal, biotoxicity assessment, and disinfection effects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,243:1-6.
- [7] 章强,辛琦,朱静敏,等.中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J].*环境化学*,2014,33(7):1075-1083.
- ZHANG Q, XIN Q, ZHU J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. *Environmental Chemistry*,2014,33(7):1075-1083. (in Chinese)
- [8] ZUORRO A, FIDALEO M, LAVECCHIA R. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/ H_2O_2 process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014,133:302-308.
- [9] SHOKRI M, JODAT A, MODIRSHAHLA N, et al. Photocatalytic degradation of chloramphenicol in an aqueous suspension of silver-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34 (9): 1161-1166.
- [10] QIN Y, SUN M, LIU H, et al. AuPd/ Fe_3O_4 -based three-dimensional electrochemical system for efficiently catalytic degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186:328-336.
- [11] XIAO M, ZHANG Y. Electro-catalytic oxidation of phenacetin with a three-dimensional reactor: Degradation pathway and removal mechanism [J]. *Chemosphere*,2016,152:17-22.
- [12] SHI J, ZHENG J, WU P, et al. Immobilization of TiO_2 films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (9):1846-1850.
- [13] GUARALDO T T, PULCINELLI S H, ZANONI M V B. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO_2 thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*,2011,217(1):259-266.
- [14] SONG S, FAN J, HE Z, et al. Electrochemical degradation of azo dye C. I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO_2 - Sb/PbO_2 electrodes [J]. *Electrochimica Acta*,2010,55(11):3606-3613.
- [15] YANG X, ZOU R, FENG H, et al. Preparation and characterization of Ti/SnO_2 - Sb_2O_3 - $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{PbO}_2$ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164 (1): 367-73.
- [16] 陈志鸿,方晓明,张正国.暴露高能晶面锐钛矿型 TiO_2

- 研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(6):1320-1330.
- CHEN Z H, FANG X M, ZHANG Z G. Research progress in high energy facets dominated anatase TiO_2 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6):1320-1330. (in Chinese)
- [17] NETI N R, MISRA R. Efficient degradation of reactive blue 4 in carbon bed electrochemical reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184:23-32.
- [18] CHEN Y, SHI W, XUE H M, et al. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn-Sb-Ag-modified ceramic particulates [J]. Electrochimica Acta, 2011, 58:383-388.
- [19] ZHAO X, LI A, MAO R, et al. Electrochemical removal of haloacetic acids in a three-dimensional electrochemical reactor with Pd-GAC particles as fixed filler and Pd-modified carbon paper as cathode [J]. Water Research, 2014, 51:134-143.
- [20] 徐武军, 张国臣, 郑明霞, 等. 臭氧氧化技术处理含抗生素废水[J]. 化学进展, 2010, 22(5):1002-1009.
- XU W J, ZHANG G C, ZHENG M X, et al. Treatment of antibiotic wastewater by Ozonation [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(5):1002-1009. (in Chinese)
- [21] 章丹, 徐斌, 朱培娟, 等. TiO_2 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J]. 华东师范大学学报, 2013(5):35-42.
- ZHANG D, XU B, ZHU P J, et al. Study on the mechanism of methylene blue degradation by TiO_2 photocatalyst [J]. Journal of East China Normal University, 2013(5):35-42. (in Chinese)
- [22] MOOK W T, CHAKRABARTI M H, AROUA M K, et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review [J]. Desalination, 2012, 285:1-13.

(编辑 王秀玲)