

用于水体中有机污染物电催化降解的非贵金属氧化物阳极的研究进展

Research progress of non-precious metal oxide coated anodes for electrocatalytic degradation of organic pollutants in water

唐长斌, 卢宇轩, 王 飞, 黄 平, 于丽花, 薛娟琴
(西安建筑科技大学 化学与化工学院, 西安 710055)

TANG Chang-bin, LU Yu-xuan, WANG Fei,
HUANG Ping, YU Li-hua, XUE Juan-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University
of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

摘要: 电催化氧化降解有机污染物是一种行之有效的水处理方法, 高性能阳极材料是实现其功效的关键。利用在钛基体上涂覆铅系、锡系、锰系等非贵金属氧化物可方便制备出涂层阳极, 同时可借助多样化的表面涂覆与改性技术来开发稳定性与催化活性均优异的阳极, 极具发展前景。从基材加工、中间层结构优化及表面改性角度综述了非贵金属氧化物阳极稳定性优化技术手段; 并从表面增效、作用区域扩大角度对其催化活性提升方法进行归纳, 述评了涂层阳极改性机制; 最后指出了非贵金属氧化物涂层阳极发展中进一步努力的方向, 以期推动电催化氧化阳极发展及其在水处理中的应用。

关键词: 非贵金属氧化物涂层阳极; 电催化氧化降解; 有机废水; 稳定性; 催化活性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000422

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0062-11

Abstract: Electrocatalytic oxidation is an effective water treatment method for degradation of organic pollutants, and the key to the technical advantages lies in anode materials with excellent performance. Ti-based anode can be conveniently prepared by coating a titanium substrate with a non-noble metal oxide such as lead, tin or manganese. At the same time, the anode materials with outstanding stability and catalytic activity can be obtained by various preparation and modification methods, which make it have great development prospects. Research progress on the stability optimization of non-precious metal oxide coating anode was reviewed from the perspective of substrate processing, intermediate layer optimization and surface modification. Catalytic activity enhancement was summarized from the aspect of surface synergism and the expansion of the action area, and the modification mechanism of coating anodes was commented. Finally, in order to promote the development of the electrocatalytic oxidation anode materials and its application in water treatment, development direction of non-precious metal oxide coated anodes was pointed out.

Key words: non-precious metal oxide coated anode; electrocatalytic oxidation degradation; organic wastewater; stability; catalytic activity

医药、化工、印染等行业生产过程中产生的大量有机污染物废水具有高毒性且难生物降解, 在水体中半衰期长、迁移分散广, 使人类的生存环境严重恶化, 并极大地危害人体健康^[1-2]。电化学催化阳极氧化通过借助外加电场形成电化学体系、遵循电化学原理, 利用具有电催化性能的阳极材料, 在较高电位或水氧化产

生的 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化性媒介作用下, 通过直接或间接氧化实现对有机污染物催化降解; 反应条件温和、无需添加氧化剂、不会引发二次污染, 符合绿色化学处理原则的优点, 已被广泛认为是解决工业有机废水防治难题的有效技术途径^[3-5]。反应器阳极表面作为电催化氧化有机物过程的反应场所, 起着极为重要的支配作

用^[6],高性能的阳极材料成为这一技术的关键。

1965 年荷兰科学家 Beer 成功研制钌钛涂层阳极并随即实现工业化生产,使电化学工程电极材料进入了钛阳极时代^[7],极大地拓展阳极极选用范围。以铅系、锡系、锰系等为代表的钛基非贵金属氧化物涂层阳极(non-precious metal oxide coated anodes, NMOCAs)因成本低、耐腐蚀、机械加工性能良好等优点而迅速成为当下电极材料研究的重点^[8]。然而,目前制约 NMOCAs 可持续发展的瓶颈仍是如何最大限度地保障和提升电化学催化氧化过程中阳极稳定性与催化活性这两个关键性能。而且,由于阳极处于恶劣工况环境下,更使得阳极稳定性成为突出问题,良好的稳定性是其发挥催化活性的前提。因此,本文首先对 NMOCAs 稳定性增强研究进行归纳总结,同时还对催化活性提高的各方面研究进行综述,并最终指出 NMOCAs 进一步研究中需努力的方向,以期缩小阳极

研发与工程需求间的差距,进一步推动 NMOCAs 在电化学氧化处理有机废水中的应用与发展。

1 适宜水体电催化氧化的 NMOCAs 材料

电催化氧化水处理作为电化学技术在环境工程中发展和应用,其阳极材料的选用必然沿袭电化学工程中曾选用和开发出的各类电极材料。历经石墨、贵金属铂、铅及合金等阳极尝试后,目前以钛基金属氧化物涂层阳极为代表的尺寸稳定性阳极(dimension stable anode, DSA)被认为是最具应用前景的阳极,它在氯碱、电解冶金、电镀、阴极保护与传感器等多领域得到一定的应用和持续发展^[9-11],并在水处理应用领域受到了高度重视。目前,被开发用于水处理的 MOCAs 有钌系涂层^[12]、铱系涂层^[13]、铅系涂层^[14]、锰系涂层^[15]和锡系涂层^[16]等(图 1)。

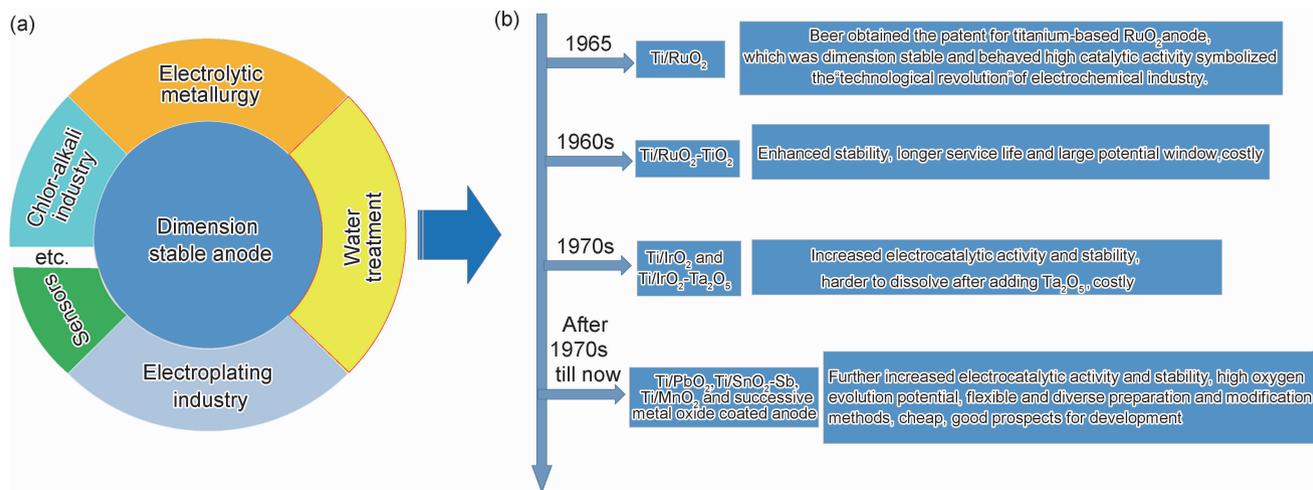


图 1 DSA 的电化学工程应用(a)和水处理用 DSA 发展历程及特点(b)

Fig. 1 Electrochemical engineering application of DSA(a) and development history and characteristics of DSA for water treatment(b)

有机污染物电催化氧化过程需满足可靠、高效、经济的工程实际需求,这就要求:(1)阳极材料稳定性好,能抵御废水介质中阳极电解和电/化学溶解的腐蚀作用,避免频繁更换以满足连续生产的要求;(2)催化活性高,能胜任高毒性、大浓度或结构稳定的有机废水的降解处理;(3)导电性良好,能为电子传输提供稳定的通道,同时不产生额外的电阻耗能;(4)电势窗口宽;(5)机械工艺性好;(6)成本低廉等要求。对照以上要求, NMOCAs 因自身的催化性能良好、结构稳定并能极大地降低工业应用成本,而成为电催化领域备受关注的电极,因此需要优先发展 NMOCAs 以促进其工业化应用。

2 NMOCAs 稳定性增强研究

从工程实际应用考量,电极的耐久稳定性在水处理阳极材料所必备的多种性能中至关重要。它是发挥电极催化活性及其他各项性能的先决条件,是电极有效发挥作用的基础,也是目前制约 NMOCAs 难以得到可靠实用的关键。为开发长寿命 NMOCAs,选择过早失活(失效)的 NMOCAs 开展失效分析,根据失效原因有针对性设计、可控构筑 NMOCAs 是行之有效的策略。现已逐步认识到包括 NMOCAs 在内的钛基金属氧化物阳极失效的原因有:(1)金属氧化物在钛基体上生长过程中的应力较大,导致活性氧化物层脱落;

(2)电催化氧化过程中产生的活性氧透过表层缝隙到达基体,使得钛基被氧化生成稳定的金红石型 TiO_2 绝缘层,形成 n-p 结,造成电极电阻急剧增大并引发涂层脱落;(3)电解液流或 O_2 析出副反应对电极表面造成物理冲刷或化学溶解腐蚀而导致涂层损失等^[17-18]。根据以上阳极失效原因,研究人员从提高涂层体系匹配性、改善结合力、增强涂层阻挡和防御作用等入手有针对性地开展技术探索,已在基材加工、中间层及表面优化改性方面取得了不少有价值的研究成果。

2.1 基材选择及预处理

涂层与基体之间的结合情况与基材及其预处理工艺等直接相关。其中,基材的几何结构、表面粗糙度等表面状态会影响到金属氧化物涂层的形貌、负载量,进而影响电极的稳定性。最初 Beer 所发明的 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 涂层阳极是以钛为基材的^[18]。纯钛板材凭借其具有优异的耐酸碱环境腐蚀、高的比强度、较小的密度和可实现单向导电(作阳极时具有高阻抗可起到涂层失效的指示预警功能)等优点成为广泛使用的基材。虽然钽^[19]、铌^[20]、不锈钢^[21]等其他材料作基材也有报道,但从工程可靠性与成本等方面综合考虑,钛材仍为目前最适宜的基底选择。在 NMOCAs 制作过程中,由于受热膨胀系数及原子半径差异的影响,常会使钛板与涂层结合较差。针对此不足,可从改进钛基体结构入手。若将钛板改为拉伸钛网基底,不仅可使电极减重 1/7~1/10,同时电极工作过程中表面生成的小气泡也便于迅速上浮,从而削弱气泡对电极活性表面的阻挡或向基底内渗透,并降低电极间溶液的欧姆压降,有助于减小电极电流波动,增强电极体系的稳定性。

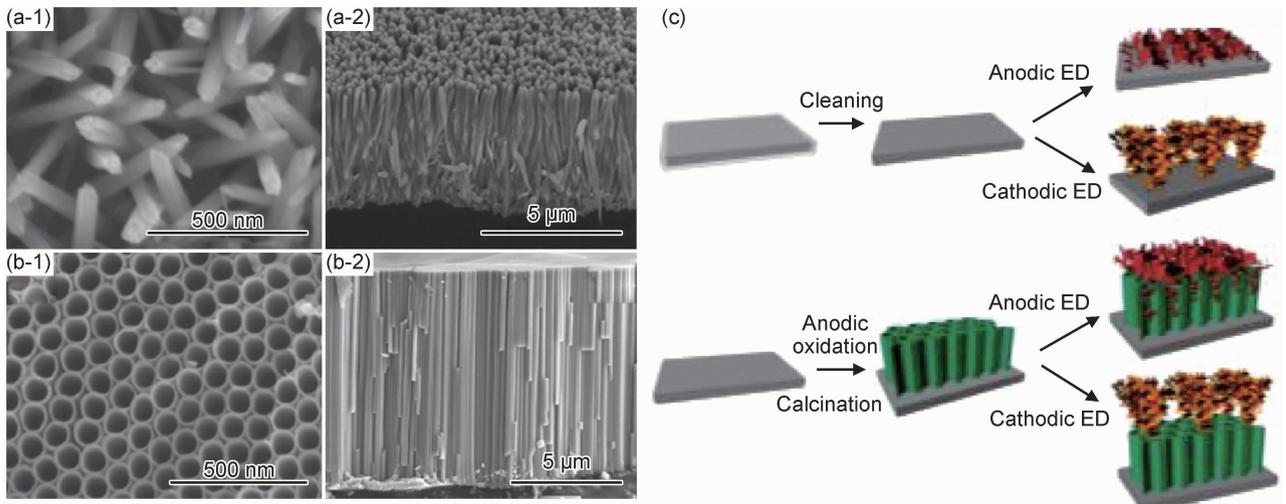
由于金属氧化物与基体的结合力基本由两者之间的机械附着力与分子力所决定,其中机械附着力常起着较大作用。借助网状结构多孔(泡沫)钛作基底,涂层易镶嵌于基体孔穴中有利于实现高锁合强度附着,同时其比表面积远大于传统钛板材方便负载更多的催化涂层,从而有助于增强电极活性与使役稳定性^[22],因而,多孔钛作为基底近年来也引起了研究者关注。Li 等^[23]分别在钛板与泡沫钛上热分解制备了 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极,发现相比于钛板上普遍得到的“泥裂”涂层,多孔钛上经多次热分解所得涂层完整、无裂缝、表面光滑致密,呈现优异的稳定性。范亚卓等^[24]研究了多孔钛材厚度对涂层稳定性的影响,发现在一定范围内,随多孔钛厚度的增加,涂层电极稳定性线性增加。这是由于多孔钛的体积特性使其受到外力冲击时有一个较长的应力平台,能起到释放外来应力及缓冲减振作用,但当基体达到一定厚度后,此效应不再发挥作用,强化

寿命就稳定为一定值。Xue 等^[25]分别以平面钛、多孔钛、钛网和钛铜合金为基体制备了 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-La}$ 电极,实验发现不同基体结构对钛基 SnO_2 电极稳定性有显著影响。相比平板钛电极上涂覆的皴裂状 SnO_2 涂层,多孔钛、钛网和钛铜合金基体上涂层因基底比表面积增大、导电性改善而均呈现出更为细化和致密的形貌,有效地防止电解质渗透到基体,减弱了钛基的钝化行为;同时多孔钛本身较强的机械镶嵌能力,有效防止了表层活性脱落,表现出最长的使役寿命,这与 Li 等^[23]的研究结果相一致,但采用多孔钛基材会使相应的材料成本明显增加。

另外,除常用的草酸刻蚀预处理外,考虑到钛基易生成 TiO_2 绝缘膜而造成结合不牢和导电不良, Sun 等^[26]和 Dayanne 等^[27]都采用在基材上原位制备有序的三维二氧化钛纳米阵列结构(目前主要包含密集的 TiO_2 纳米管阵列和适当间隙的 TiO_2 纳米棒阵列,如图 2(a-1)~(b-2)所示^[26]),以提供竖直定向电子传输途径,同时利用材料减小到纳米尺度后产生的机械、导热等尺寸效应来改善基体微观形貌及理化性质,提高钛基体比表面积和导电性,以阻碍高阻型 TiO_2 膜层的生成。Dayanne 等^[27]通过阳极沉积制备出 $\text{Ti/TiO}_2\text{-NTs/PbO}_2$ 电极(图 2(c)),排列高度有序的 TiO_2 纳米管阵列比表面积增大, PbO_2 阳极沉积时首先沉积在 TiO_2 纳米管间及管内,相比于在钛板上的沉积过程,涂层与基底间结合力显著增强。Li 等^[28]测得在 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 基底上制得 SnO_2 的负载量为 21.4 g/m^2 ,相比 Ti 衬底上的负载量增加了 2 倍,同时 SnO_2 的晶格参数变小、 TiO_2 的晶格参数变大, $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 与 SnO_2 的结合变得更加紧密,电极加速寿命达到 45 h。由于在 Ti 基体上通过阳极氧化法制备 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 方便易得,同时可通过控制工艺参数实现其形貌和结构的可控构筑^[29],这比多孔钛成本低廉、制备方法简便,因此近几年在电催化领域得到广泛应用。但考虑 TiO_2 是一种宽禁带半导体(金红石型为 3.0 eV、锐钛矿型为 3.2 eV),电导率较低,可通过改性掺杂等来提高其导电性,以便其更好地发挥纳米基材的应用潜力。此外,通过喷砂^[30]、喷丸^[31]等工艺也可达到粗化钛基体表面、提高表面粗糙度、增大电极比表面积,改善涂层/基体界面性质从而使涂层与基体牢固结合,提高电极使用寿命的作用,不过目前工业上特定的喷砂、喷丸等预处理工艺参数的选择对涂层性能影响的研究仍不成熟,因此尚需研究人员进一步探索。

2.2 中间层结构优化

钛基涂层电极失效原因多反映出氧化物涂层的耐久性与涂层体系结合强度、介质对钛基的渗透腐蚀密

图 2 TiO₂ 纳米阵列结构及其涂覆过程^[26-27]

(a) TiO₂ 纳米棒阵列; (b) TiO₂ 纳米管阵列; (1) 俯视图; (2) 横截面图; (c) 金属氧化物在钛板与 TiO₂ 纳米管阵列上沉积过程示意图

Fig. 2 TiO₂ nano array structure and its coating process^[26-27]

(a) TiO₂ nanorod array; (b) TiO₂ nanotubes array; (1) top view; (2) cross-sectional view; (c) schematic diagram of deposition process of metal oxides on titanium plate and titanium nanotube array substrates

切相关。大量研究表明,通过在电极体系引入过渡中间层优化结构可实现电极使役寿命成倍增加,显著提升电极稳定性。图 3 为引入中间层的阳极体系示意图,

其中阳极表层为功能电催化剂层,钛基材充当支撑结构和集流体,不同的中间层(一层或多层)则起着降低界面电阻、连接活性层与基体的作用。

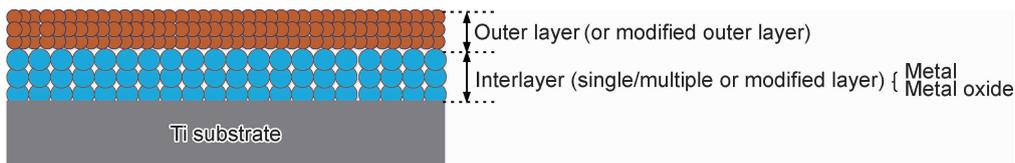


图 3 引入中间层的阳极结构组成示意图

Fig. 3 Schematic of composition and structures of anodes introducing different interlayers

目前,在钛基和金属氧化物涂层电极体系间引入的过渡中间层大致可分为两大类。一是引入单质金属形成钛基体/金属中间层/氧化物活性层电极结构。如 Pt, Au, Ag 等贵金属曾首先作为中间层引入。Andrade 等^[32]在钛基体上镀 Pt 后沉积 PbO₂, 实验测试表明电解 50 h 后电极仅损失其质量的 0.58%, 化学稳定性较好。不过较高成本使贵金属难以工程推广, 因此,有必要尝试通过添加 Ni 等具有一定催化性质的非贵金属来替代传统的贵金属中间层。本课题组^[33]利用阴极电镀在钛基表面制备出镍中间层,再阳极沉积 β-PbO₂ 制得 Ti/Ni/PbO₂ 电极。研究发现,沉积过程中 Ni 层相比 Ti 基底可获得较大的 PbO₂ 沉积交换电流密度和较低的沉积过电位,对 PbO₂ 活性层电结晶成核过程具有促进作用,进而得到致密细腻的 PbO₂ 表层,加之 Ni 层的缓冲与阻挡作用使得阳极加速寿命较 Ti/PbO₂ 电极延长了 54%,起到较好的稳定性优化

效果。二是引入金属氧化物,形成钛基体/金属氧化物中间层/活性金属氧化物表层结构电极。Zhang 等^[34]比较了 Ti/β-PbO₂ 与 Ti/α-PbO₂/β-PbO₂ 电极在 1.0 mol/L H₂SO₄、温度 60 ℃、电流密度为 4 A/cm² 条件下的加速寿命,分别为 10 h 和 15 h,说明 Ti/α-PbO₂/β-PbO₂ 电极稳定性得以增强。但受限于 α-PbO₂ 本身无催化活性,仅起到机械屏障作用,延寿效果有限。刘峻峰等^[35]对比了 Ti/SnO₂ 和 Ti/MnO_x/SnO₂ 阳极的稳定性,发现 MnO_x 中间层上得到致密的 SnO₂ 层,有较多的晶格氧,能有效抑制阳极的腐蚀, Ti/MnO_x/SnO₂ 电极的加速寿命可达到 Ti/SnO₂ 电极的 4.8 倍。Wang 等^[36]通过聚合前驱体法引入 SnO₂-Sb₂O₃ 中间层,制备出 Ti/PbO₂ 与 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/MnO_x 阳极。实验发现,相比传统乙醇作为前驱体溶剂的制备,此研究所制得的 SnO₂-Sb₂O₃ 中间层更为致密且泥裂较少,能有效阻碍活性氧向基底扩

散生成高阻型 TiO_2 氧化膜,抑制基体被电解液渗透腐蚀,提升了电极稳定性,在与 Zhang 等^[34] 相同实验条件下的加速寿命测试结果分别是 29.5 h 和 39.2 h。电极稳定性提高的原因在于具备催化活性的金属氧化物中间层,一方面除了作为基体与活性层之间的氧屏障,起到对电解质与活性氧的物理阻挡、阻滞和延迟腐蚀性介质向钛基材的侵蚀作用以外,还可借助自身良好的析氧电催化特性,将涂层表面及缝隙中渗透进的活性氧催化为氧气析出,从而阻断活性氧向基体表面迁移,起到“反应氧障”作用,进一步有效阻隔基底氧化;另一方面,当表面层部分失效溶解脱落后,暴露在表面的中间层有机会作为电氧化阳极新的催化表面,继续发挥催化氧化作用对有机污染物进行降解,起到更佳的延寿效果。因而 SnO_2 -Sb 等锡系氧化物涂层作为表面活性层虽然存在自身寿命短的明显缺陷,作为钛基 PbO_2 电极中间层却具有良好的应用前景^[37-39]。与之类似, MnO_2 涂层虽电催化能力不如传统贵金属电极,也有望作为中间层来延长电极使用寿命,提高其在电化学催化氧化处理有机废水工程中的竞争力,这将为电极材料中间层的设计开发提供新途径。

另外,Duan 等^[40] 通过电泳沉积制备了含有石墨烯纳米片夹层(中间层)的新型 GNS- PbO_2 电极(图 4),该 GNS- PbO_2 电极的加速寿命(107.9 h)是未改性 PbO_2 (55.9 h)的 1.93 倍,表现出高的稳定性,这是因为石墨烯纳米片夹层兼具良好的催化活性与导电性,促进了表层 PbO_2 沉积过程从而得到结构紧凑且结晶细小的 PbO_2 表层,且石墨烯纳米片夹层所联结的 β - PbO_2 外层和 β - PbO_2 内层为电极提供了保护,该研究也提供了一个崭新的构筑非贵金属氧化物涂层阳极制备的方向。

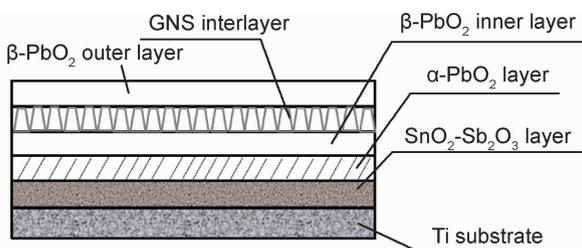


图 4 GNS- PbO_2 电极结构示意图^[40]

Fig. 4 Structure schematic of GNS- PbO_2 electrode^[40]

在引入不同中间层构建高稳定性涂层电极体系研究中,如何选择适用于非贵金属氧化物表层的中间层以实现涂层体系的性能优化,应着重考虑中间层与钛基体和表层的相互作用。梁镇海^[41] 利用固溶体理论,通过 Hume-Rothery 经验规则对中间层的选用进行了

阐述:当两种氧化物金属半径比满足 $(R_1 - R_2)/R_2 < 30\%$ 时氧化物能良好互溶,当 $(R_1 - R_2)/R_2 < 15\%$ 时氧化物互溶进一步加强,更易生成连续固溶体,起到固溶强化和稳定晶格的作用,同时结构相似、离子类型与电子价态相同的氧化物易形成固溶体。宋秀丽等^[42] 在 Ti 与 MnO_2 活性层间引入了多元过渡金属氧化物中间层 $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2$,对比添加各中间层对钛基 MnO_2 活性层的使用寿命的影响,发现 Ti/ $\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{MnO}_2$ / MnO_2 的使用寿命是 Ti/ SnO_2 / MnO_2 的 6 倍,是 Ti/ MnO_2 的 116 倍。这是因为 RuO_2 、 SnO_2 、 MnO_2 形成固溶体使涂层力学性能与结合性能增强,电极寿命得以延长。不过,并非所有能作为活性层支撑层的膜层都可作为中间层使用,本课题组实验发现当直接引入 Cu 作为钛基 PbO_2 涂层电极中间层时不但起不到有益的延寿效果,反而会缩短 PbO_2 涂层电极的使役时间^[43],这可能与 Cu 与基底或表层活性层结合性和耐蚀性较差有关,因此自身良好的稳定性能和与活性层及基底的结合性能是中间层设计的基础。

以上实验事实表明,中间层的加入从改善催化活性表层物理化学特性、抑制钝化和溶解作用、提高结合强度等方面有效减缓涂层阳极的损伤而实现延寿,其中具有良好化学稳定性、电催化活性以及能与活性层氧化物形成固溶体的氧化物中间层的引入对钛基阳极延寿贡献显著。但是,中间层的引入也不应是越多越好,过多的中间层引入不仅会使电极成本上升,而且会使得制作过程更加繁琐并增大缺陷产生的概率,反而可能使电极稳定性有所下降。

2.3 表面层优化

电催化反应发生在电极/溶液界面,电极表面特性作为电极失效过程的支配性因素之一,故表面活性层优化改性对提高电极的稳定性将起到有益作用。表面层优化可分为活性与惰性物质表面改性两种方式。

活性物质改性通常起到增加表面致密性、提升电极对电解质及活性氧的阻挡作用,因而是非常有效的提高电极稳定性的途径。Li 等^[44] 考察了高分子材料-聚偏氟乙稀(PVDF)掺杂量对 PbO_2 电极稳定性影响,发现掺入 PVDF 的 PbO_2 电极相比普通 PbO_2 电极稳定性有了显著提高,这应得益于 PbO_2 -PVDF 电极表面紧凑、完整,使电解质难以渗透,且表面析氧反应产生的 O_2 向涂层内部迁徙受到阻碍;同时,阳极疏水性得到改善,更多吸附在涂层表面的 $\cdot\text{OH}$ 自由基扩散至水溶液中,从而抑制了 $\cdot\text{OH}$ 对基体的侵蚀;此外,PVDF 中所含的 F^- 削弱了析氧副反应的发生,提高了基质和 PbO_2 涂层间的结合力。Subbarao 等^[45] 利用

WO_3 对 SnO_2 表层改性,得益于纳米尺寸 WO_3 起到限制 SnO_2 颗粒生长、降低 SnO_2 沉积过程晶格应力作用,使电极结晶更为细密,电极加速寿命相比 SnO_2 提升 1.7 倍。另外,于丽花等^[46]发现添加少量离子液体(1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐)对钛基 PbO_2 电极稳定性与活性能均有所改善;与 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ 电极对比,离子液体修饰的 Ti/PbO_2 电极在(110)晶面上有明显差别,晶粒更加均匀致密,边缘和顶点更加凸显,加速寿命为 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\beta\text{-PbO}_2$ 电极的 3 倍,表现出较高的电极稳定性,这缘于离子液体具有类似表面活性物质的作用,改变了溶液/界面的双电层结构,进而影响了 PbO_2 的成核结晶过程,提高了表层 PbO_2 的致密性。

贵金属 IrO_2 , RuO_2 阳极虽自身耐蚀性不佳,却能通过在涂层中添加一定配比的惰性物质(如 Ta_2O_5 , TiO_2)使稳定性得以明显提升(Ti/IrO_2 (70% (摩尔分数,下同))- Ta_2O_5 (30%)电极的寿命估计可达 5~10 年^[47],能满足其在恶劣工况条件下应用的需求),也可以通过加入一定量惰性物质对非贵金属氧化物阳极表面进行稳定性强化。Yao 等^[48]加入稀土铈与高化学稳定性的 ZrO_2 共同制备了 $\text{Ce-PbO}_2/\text{ZrO}_2$ 复合电极,在 60 °C、电流密度 4 A/cm², 2 mol/L H_2SO_4 水溶液中加速寿命达 318 h,分别是 $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$, Ce-PbO_2 和纯 PbO_2 电极的 2.3 倍、4.2 倍和 9.1 倍,这应得益于:一方面由于 Ce^{4+} 的半径(0.087 nm)与 Pb^{4+} (0.0775 nm)接近而在电沉积过程中与 PbO_2 形成固溶体,电极结构更加紧凑;另一方面, ZrO_2 纳米颗粒可抑制 Pb^{2+} 的连续沉积,降低了 PbO_2 的晶粒尺寸,减少了 PbO_2 晶体缺陷;并且 PbO_2 基质中均匀分布的 ZrO_2 纳米颗粒作为惰性物理阻挡层对腐蚀的发生和发展起到抑制作用,进一步延长了电极使用寿命。同时,Ce 作为活性物质将有助于增加电极的催化活性,避免加入惰性 ZrO_2 可能导致涂层催化活性牺牲,从而兼顾稳定性与催化性能。

3 NMOCA 催化活性增效研究

NMOCA 的稳定性决定着阳极使役时间,而 NMOCA 的催化性能则决定着有机污染物被氧化降解的速率,即反应时间。这两个时间共同决定了电化学氧化的效能。NMOCA 的催化性能不仅与涂层的形貌、尺寸、组成等因素密切相关,而且不可避免地要受所产生的寿命极短的 $\cdot\text{OH}$ 作用区域所限,因此提高电极电催化活性需要从活性阳极表面优化增效和催化作用区域扩大两方面进行探索。

3.1 阳极表面优化增效

表面活性物质具有改善体系的界面状态、降低表面能、湿润表面、分散溶液的性质,研究表明在电沉积时加入少量表面活性物质可起到调控涂层氧化物晶粒大小和结晶度,改善电极微结构与性能的作用。付芳等^[49]利用非离子表面活性剂聚乙二醇(PEG)改性 PbO_2 电极,发现加入 PEG 改善了镀层表面微观电流分布,同时表面活性剂通过静电吸附与范德华力吸附在电极表面而抑制了晶粒生长,使得电极表面形貌致密平整、催化活性提升。当利用阳离子表面活性剂溴化十六烷基吡啶(CPB)与 PEG 复配改性 PbO_2 电极后得到协同增效作用,晶粒更加细密均匀,催化活性进一步提升^[50]。

目前已经认识到 PbO_2 电极是一种亲水电极,在氧化降解时能产生较多活性 $\cdot\text{OH}$,其中部分 $\cdot\text{OH}$ 会吸附在电极表面,并相互复合发生 O_2 析出的副反应,这会导致有机污染物的催化降解效率严重降低,所以,表面疏水性调控是 PbO_2 电极改性的一个重要方向。Duan 等^[51]通过阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)改性 PbO_2 电极,与纯 PbO_2 电极(接触角 82°)相比,随着 SDBS 添加量增加,改性 PbO_2 接触角从 86°增加到 111°,证明 SDBS 添加能明显改善电极表面的疏水性。由于表面亲疏水特性会影响电极材料与电氧化体系内不同粒子的接触(吸附)行为:憎水性提高,电极接触角增大,可减弱电极对水分子的吸附作用,对提高电极的析氧电位有一定帮助;有机物与电极表面过强的吸附则会引发有机物使得电极“钝化”;很弱的吸附则不利于在电极表面被 $\cdot\text{OH}$ 氧化。所以,有机污染物及中间产物与电极适宜的“亲和性”值得关注和有必要探索如何有效调控。

采用金属离子掺杂手段改性已被证实有效。Yao 等^[52]制得 Bi^{3+} 掺杂的 Bi-PbO_2 电极,SEM 与 XRD 结果显示 Bi^{3+} 掺杂改性 PbO_2 电极表现出更细小紧凑的晶粒结构,这是由于在电沉积过程 Bi^{3+} 形成了 Bi_2O_3 ,为 PbO_2 提供了新的成核中心,减缓了晶体的生长速度,这与文献已报道的 Bi^{3+} 掺杂以 Bi(V) 存在会影响 PbO_2 晶体的成核和生长过程一致。Figueredo-Sobrinho 等^[53]还发现 Bi^{3+} 加入后 PbO_2 晶格参数值略微增加,并在(200)晶面方向上显示出明确的择优取向。掺杂后 PbO_2 电极总有机碳(total organic carbon, TOC)去除率达到 68%,相比 PbO_2 电极(56%)催化氧化能力明显增强。同时,以卤素 F^- 为代表的非金属离子掺杂也被证明改性效果良好。Souza 等^[54]制备了 F^- 掺杂的 PbO_2 电极,观察到改性 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶相明显细化,这可能归因于 F^- 和 O^{2-} 半径相近,溶液中低浓度的 F^- 取

代了 β - PbO_2 晶格缺陷位置的活性氧位点,导致形成更小的微晶。此外, F^- 掺杂导致 β - PbO_2 相中出现更多的缺陷,有利于提高 β - PbO_2 电极的催化活性,Cao 等^[55]也发现类似结果。然而,目前除 F^- 以外的其他卤素离子的掺杂改性效果还鲜有报道,对于涂层内部外界离子的存在形式、所处位置等改性机理还不明确,尚需澄清。

具有独特 4f 电子轨道的稀土元素常表现出多方面的催化与助催化能力,特别有望作为有效的电极改性添加剂。Xu 等^[56]利用 Ce 制备了改性 PbO_2 电极,XPS 结果证实 Ce 以 CeO_2 形式掺杂到 PbO_2 镀层中,电极析氧电位与导电性得以提高,电荷转移电阻由未改性的 $362 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降为 $20.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Feng 等^[57]研究了 Gd 掺杂的 Ti/SnO_2 -Sb 电极,发现相比未改性电极,此涂层表面更紧凑、光滑,XRD 数据显示掺杂后 SnO_2 晶格略微膨胀,这可能是 Gd^{3+} 阳离子(0.094 nm)远大于 Sn^{4+} 阳离子(0.071 nm), Gd^{3+} 进入 SnO_2 晶胞取代了较小的 Sn^{4+} 所导致,改性电极对苯酚及其中间产物(如苯醌等)都能快速分解。同时,实验发现掺杂稀土 Gd 后改变了 SnO_2 晶格中氧空位的浓度,从而影响氧原子从吸附 $\cdot \text{OH}$ 基到晶格氧的转变过程,进而改善污染物降解效果。稀土铈^[58]、镧^[59]、镱^[1]、钆^[60]改性 PbO_2 电极也取得良好效果。电极活性增强归因于稀土金属氧化物特殊的能带结构与催化活性紧密关联。一方面,稀土元素掺杂到涂层氧化物晶格后可以将额外的能带引入涂层金属氧化物结构中,有助于在半导体内部形成电子传输通道进而改善涂层电极的导电性;另一方面,外来稀土元素掺入使氧化物晶格形成更多空位或空穴等缺陷,其中氧空位是半导体金属氧化物的主要缺陷,其浓度决定电极电催化性能。

向电极中添加适宜的颗粒物亦被证实可起到有益作用。Xu 等^[61]制得羟基多壁碳纳米管掺杂 PbO_2 阳极,其析氧电位和有效面积分别为 2.48 V ($vs \text{ SCE}$)和 110 cm^2 ,是传统 PbO_2 电极的 1.5 倍和 3.7 倍,测得吡啶降解率达 93.8%,总有机碳去除率达 84.6%。本课题组通过双脉冲电流阳极电沉积制备了聚苯胺(PAIN)掺杂的 Ti/PbO_2 -PAIN 阳极,发现 PAIN 加入使电极表面颗粒尺寸明显减小,呈现(211)晶面择优取向,电极析氧电位提高 0.7 V ,催化性能增强^[62]。颗粒优化的研究结果证明,添加固体颗粒通过充当“外加屏障”占据电极沉积表面活性位点,可抑制晶体颗粒的生长或作为引入的新组分能改变电极表面形态,从而通过提高涂层表面致密度、减小晶粒尺寸、增加表面粗糙度及孔道结构等方式增大了电极真实表面积。催化电极表面的活性位点数量增多,与有机污水反应的表

面积扩大,将有利于提升电极电催化反应活性。在筛选添加颗粒时应着重考虑其导电性、催化性、吸附性和稳定性。如实验证明具有较好吸附性的壳聚糖^[58]、导电性与催化活性优良的碳化钨^[63]等均能实现电极催化性能增效。

近年来,多种添加剂的共掺杂或复合以协同发挥更优的增效作用颇受研究者青睐。Wang 等^[58]利用铈(Er)-壳聚糖(Chitosan)-氟(F)改性的 PbO_2 电极来催化降解 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP),反应 6 h 后 Er-Chitosan-F- PbO_2 电极得到最佳的 TOC 去除率(53%),远高于 F- PbO_2 和 Er-F- PbO_2 电极,这是由于 F 和 Er^{3+} 的共掺杂提升了电极的催化能力,同时加入的壳聚糖颗粒可以嵌入电极涂层中,防止 PbO_2 的连续沉积减少薄膜内应力,同时发挥其对有机物的强吸附能力,从而取得了很好的实验结果。多种添加剂复合改性充分利用添加单元的优势性能,对电极改性将更为有效,寻找合适的添加剂以期达到优势互补的效果,进一步提升电极活性,值得研究者深入探索。

总体来说,电催化剂表面的设计和构筑中,比表面积、活性位点数量、导电性能、氧空位等缺陷浓度、高能晶面(200)的暴露比例、表面 $\cdot \text{OH}$ 含量及表面亲疏水性的调控对 NMOCAs 电化学催化性质提升具有重要作用。值得注意的是,对添加剂的作用机制是属于化学键键合的“复合”还是晶格中以填隙或置换形式的“掺杂”,目前并未从材料学角度进行严格区分,且各类复合/掺杂的作用机理还不明确,这有待进一步探索和科学区分。

3.2 电催化作用区域扩大

针对二维平面电极因产生的 $\cdot \text{OH}$ 寿命短,扩散区域有限而带来的电流效率、面体比及单位槽体处理量较小等固有不足,Backhurst 等^[64]1969 年就提出了三维电极的设想,使得电化学反应器及电极结构获得突破性革新。三维电极又称为粒子电极或床电极,它是通过在传统的二维电解槽电极间装填粒状或其他碎屑状电极材料(如活性炭、活性氧化铝、沸石等)并使之成为新的一极(第三极),所加入的粒子电极形成了无数微小电池,遍布反应器内参与电催化氧化反应,从而极大地提高反应面体比、传质效率和单位时空产率,几种典型结构如图 5 所示^[65]。Liu 等^[66]研究了 Ti/β - PbO_2 电极体系中加入颗粒质量比为 1:4 的 Cu-Mn/活性炭粒子组成的三维多功能电极处理焦化废水,实验将反应区域由电极几何表面扩展至整个床层的三维空间,电极比表面积和电流效率显著提高,处理废水的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)值由 2674 mg/L 降为 95.8 mg/L ,去除率达 96%。Ramírez

等^[67]采用一定孔隙率网状玻璃碳 (reticulated vitreous carbon, RVC) 填充的 PbO_2 三维电极降解含 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 甲基橙的稀溶液, 得益于三维电极极大的比表面积与传质效率, 反应发生 2.5 min 内脱色率即达到 60%, 45 min 达到 98%, 240 min 时 TOC 降低了 55%, 实现了低浓度有机废水的有效处理。三维电极

作为一种易于工业化的技术, 相比于超声波辅助等强化扩散传质增加反应区域的方法, 能有效降低处理费用, 更具发展前景与竞争力, 国内目前对此报道仍较少。今后可从改进填料种类、增强传质过程、优化操作工艺参数、构建反应过程理论模型等多角度对三维电极及其反应过程进行系统研究。

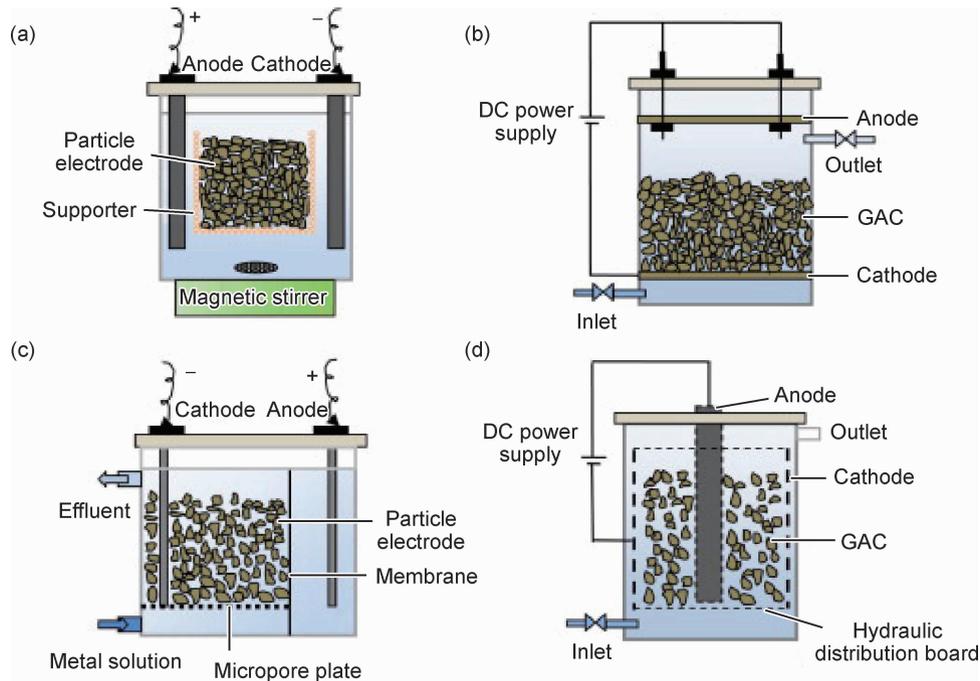


图 5 三维电极反应器的几种典型结构^[65] (a)~(b)固定床反应器; (c)~(d)流化床反应器

Fig. 5 Some typical structures of 3D electrode reactors^[65] (a)-(b)fixed bed reactor; (c)-(d)fluidized bed reactor

4 结束语

以 PbO_2 , SnO_2 , MnO_2 为代表的非贵金属氧化物, 通过不同的表面涂覆技术 (热分解或电沉积等) 涂覆到优化结构的钛基支撑体表面, 在掺杂、复合、缺陷调控等多种改性及修饰手段的精准控制下有望实现设计性构筑, 所研发出的高效能电催化阳极是保障电化学氧化水处理得以实用的基础, 可为绿色处理毒性大、高浓度、难降解有机污水提供强有力的技术新途径, 也为传统水处理技术注入了新的生机与活力。因此, 开发出长寿命、高效能的 NMOCAs 是材料研究者和环境工程技术人员共同面临的一项紧迫的现实任务。在对水体污染物电催化氧化机理及电催化材料设计和制备规律认识有限的现实状况下, 根据目前对于 NMOCAs 的稳定性和催化性能影响研究全面分析, 提出在后续的研究中特别需要在以下 4 方面给以足够重视。

(1) 在长时间使役过程中, 阳极处于强腐蚀、高电位的工况条件下, 极易发生劣化, 因此稳定性比起电催

化活性来说应更为重要和有意义。提高阳极稳定性是保障其工程可靠应用的首要命题, 值得电极材料开发研究者重视。

(2) 尽管研究者意识到中间层引入及其制备技术会对电极稳定性产生重要影响, 但文献中相应的中间层选用与设计准则却鲜有报道, 探寻适宜的中间层、制备技术及确立中间层构筑准则都是值得深入研究的重要命题。此外, 中间层作为涂层阳极表层的基底, 起着负载、空间约束、(电)化学结晶影响以及相互交互等作用, 将对阳极整体的稳定性及催化活性均会产生不同的影响, 需要全面考察。

(3) 尽管对于包括 NMOCAs 在内的多种水处理阳极材料, 研究者展开了多方面、不同层次的研究, 但水体污染物电催化氧化效能低下是共同的致命缺陷, 而这主要受制于阳极产生的 $\cdot\text{OH}$ 寿命短, 扩散持续作用区域有限, 故从反应器流场入手调整电极布置、流体动力学改变等方面入手, 开展相应的阳极材料开发也很有必要。改变平流式平面阳极为贯穿式渗透阳极是值得探讨的一条新思路。

(4) 钛基 NMOCA_s 材料开发及水处理应用研究中涉及多学科的理论和技术。其中 NMOCA_s 的设计和制备需以电化学工程、表面工程、材料设计及制备、现代材料分析、(电)催化剂制备及表征等多种理论为支撑,通过多角度分析来全面实质性探讨以期建立符合自身规律的理论和技术。

参考文献

- [1] YAO Y W, TENG G, YANG Y, et al. Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO₂ electrodes: electrode characterization, influencing factors and degradation pathways[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 456-466.
- [2] ZULOAGA O, NAVARRO P, BIZKARGUENAGA E, et al. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 736: 7-29.
- [3] MARTÍNEZ-HUITLE C A, RODRIGO M A, SIRÉS I, et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13362-13407.
- [4] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. Electrochemical Acta, 1994, 39(11/12):1857-1862.
- [5] PANIZZA M, CERISOLA G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [6] WU W, HUANG Z H, LIM T T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water[J]. Applied Catalysis: A, 2014, 480:58-78.
- [7] SUBBARAO A N, VENKATARANGAIAH V T. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(5):3197-3217.
- [8] SHESTAKOVA M, SILLANPAA M. Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2017, 16(2):223-238.
- [9] VARGAS R, BORRÁS C, MÉNDEZ D, et al. Electrochemical oxygen transfer reactions: electrode materials, surface processes, kinetic models, linear free energy correlations, and perspectives [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(4):875-893.
- [10] ZHANG W, GHALI E, HOULACHI G. Review of oxide coated catalytic titanium anodes performance for metal electrowinning[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169:456-467.
- [11] HAO J, MA J, LI C. Polyaniline-MnO₂ coaxial nanofiber with hierarchical structure for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(33):16939-16942.
- [12] LI J, YANG Z, XU H, et al. Electrochemical treatment of mature landfill leachate using Ti/RuO₂-IrO₂ and Al electrode: optimization and mechanism [J]. RSC Advances, 2016, 6(53): 47509-47519.
- [13] CAO H, CHEN M, WU L, et al. Electrochemical properties of IrO₂ active anode with TNTs interlayer for oxygen evolution[J]. Applied Surface Science, 2018, 428:861-869.
- [14] 范莹莹,陈阵,李佳莹,等. AEO 改性二氧化铅电极在降解甲基橙过程中的电化学行为[J]. 材料工程, 2014(7):10-15.
FAN Y Y, CHEN Z, LI J Y, et al. Electrochemical behavior of PbO₂ electrode modified by AEO for the degradation of methyl orange[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(7):10-15.
- [15] ALAOUI A, KACEMI K E, ASS K E, et al. Activity of Pt/MnO₂ electrode in the electrochemical degradation of methylene blue in aqueous solution[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 154:281-289.
- [16] YU H, ZHANG X, ZHAO M, et al. Norfloxacin degradation by a green carbon black-Ti/SnO₂-Sb electrochemical system in saline water[J]. Catalysis Today, 2019, 327: 308-314.
- [17] XU F, CHANG L M, DUAN X Y, et al. A novel layer-by-layer CNT/PbO₂ anode for high-efficiency removal of PCP-Na through combining adsorption/electrosorption and electrocatalysis [J]. Electrochimica Acta, 2019, 300: 53-66.
- [18] TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2377-2385.
- [19] BRAHIM M B, AMMAR H B, ABDELHÉDI R, et al. Electrochemical removal of the insecticide imidacloprid from water on a boron-doped diamond and Ta/PbO₂ anodes using anodic oxidation process[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(9):1-8.
- [20] SAMET Y, AGENGUI L, ABDELHÉDI R. Anodic oxidation of chlorpyrifos in aqueous solution at lead dioxide electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 650(1):152-158.
- [21] ELAÏSSAOUI I, AKROUT H, GRASSINI S, et al. Role of SiO_x interlayer in the electrochemical degradation of Amaranth dye using SS/PbO₂ anodes[J]. Materials & Design, 2016, 110: 633-643.
- [22] 范亚卓. 新型三维多孔钛阳极的微结构和性能[D]. 厦门:厦门大学, 2016.
FAN Y Z. Microstructure and performances of novel three-dimensional porous titanium anodes[D]. Xiamen: Xiamen University, 2016.
- [23] LI G Z, LI G, WANG H, et al. Preparation of Sb doped nano SnO₂/porous Ti electrode and its degradation of methylene orange[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(6): 1326-1330.
- [24] 范亚卓,王昆,张颖. 多孔钛基贱金属阳极的性能和失效机理的研究[J]. 新技术新工艺, 2013(11):115-117.
FAN Y Z, WANG K, ZHANG Y. The research of performance and failure mechanisms for porous titanium-based low-price metal anodes[J]. New Technology & New Process, 2013(11):115-117.
- [25] XUE J Q, MA S W, BI Q, et al. Comparative study on the effects of different structural Ti substrates on the properties of SnO₂ electrodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 773:1040-1047.
- [26] SUN J K, JIANG Y, ZHONG X, et al. Three-dimensional nanostructured electrodes for efficient quantum-dot-sensitized so-

- lar cells[J]. *Nano Energy*, 2017, 32:130-156.
- [27] DAYANNE C M, MÓNICA C L, MARCO A Q, et al. Large disk electrodes of Ti/TiO₂-nanotubes/PbO₂ for environmental applications[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 31454-31459.
- [28] LI P, ZHAO G, CUI X, et al. Constructing stake structured TiO₂-NTs/Sb-doped SnO₂ electrode simultaneously with high electrocatalytic and photocatalytic performance for complete mineralization of refractory aromatic acid[J]. *The Journal of Physical Chemistry:C*, 2009, 113(6):2375-2383.
- [29] 李力成, 方东, 李广忠, 等. 阳极氧化法制备金属氧化物纳米管的机理及影响因素[J]. *化学进展*, 2016, 28(4):589-606.
- LI L C, FANG D, LI G Z, et al. Mechanism and influence factors of valve-metal oxide nanotube arrays prepared by anodization process[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(4):589-606.
- [30] 姜俊峰, 孟惠民, 孙冬柏. 喷砂工艺对钛阳极表面形貌、电催化活性和寿命的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010(6):1161-1169.
- JIANG J F, MENG H M, SUN D B. Effect of sand-blasting pretreatment on surface morphology, electrocatalytic activities and service life of Ti/IrO₂ · Ta₂O₅ anodes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010(6):1161-1169.
- [31] 罗志聪, 原辉, 齐民. 工业纯钛表面高能喷丸对溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石涂层的影响[J]. *功能材料*, 2008(9):1504-1506.
- LUO Z C, YUAN H, QI M. The effect of high-energy shot peening commercial pure titanium on hydroxyapatite coating by sol-gel[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008(9):1504-1506.
- [32] ANDRADE L S, LUÍS AUGUSTO R, ROCHA-FILHO R C, et al. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(11): 2035-2043.
- [33] 唐长斌, 郑超, 于丽花, 等. 电镀镍中间层对钛基二氧化铅阳极性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(1): 143-151.
- TANG C B, ZHENG C, YU L H, et al. Effect of electroplating nickel inter-layer on performance of Ti-based lead dioxide electrodes [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(1): 143-151.
- [34] ZHANG Q L, GUO X Y, CAO X D, et al. Facile preparation of a Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrode for the electrochemical degradation of 2-chlorophenol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(7):975-981.
- [35] 刘峻峰, 冯玉杰, 吕江维, 等. 含 Mn 中间层提高钛基 SnO₂ 电催化电极的稳定性[J]. *材料研究学报*, 2008, 22(6):593-598.
- LIU J F, FENG Y J, LV J W, et al. Enhancing service life of SnO₂ electrode by introducing an interlayer containing Mn element [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2008, 22(6): 593-598.
- [36] WANG Y Q, GU B, XU W L. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3):1159-1164.
- [37] HAO X, WEI Y, YANG H. Surface analysis of Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ electrode after long time electrolysis[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(11):2637-2641.
- [38] CHEN X, GUO H J, GUO S L, et al. Effect of SnO₂ intermediate layer on performance of Ti/SnO₂/MnO₂ electrode during electrolytic-manganese process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(6): 1417-1422.
- [39] LIN H, NIU J F, DING S Y, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes[J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2281-2289.
- [40] DUAN X Y, ZHAO C M, LIU W, et al. Fabrication of a novel PbO₂ electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240:424-436.
- [41] 梁镇海. 固溶体中间层钛基氧化物阳极研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
- LIANG Z H. Study on Ti/MO₂ anode with intermediate layers of oxide solid solution [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.
- [42] 宋秀丽, 梁镇海. 多元中间过渡层钛基氧化锰电极的寿命及电化学性能[J]. *功能材料*, 2012, 43(9):1143-1146.
- SONG X L, LIANG Z H. Lifetime and electrochemical properties of Ti/MnO₂ electrodes with multivariant intermediate layers [J]. *Functional Materials*, 2012, 43(9):1143-1146.
- [43] 郑超. 中间层引入及氧化钨稀土添加对钛基 PbO₂ 涂层电极性能的影响[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- ZHENG C. Effect of Introduction of intermediate layers and addition of neodymium oxide on properties of Ti-based PbO₂ coated electrodes [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [44] LI X, XU H, YAN W. Fabrication and characterization of PbO₂ electrode modified with polyvinylidene fluoride (PVDF)[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389:278-286.
- [45] SUBBARAO A N, VENKATARANGAIAH V T, NAGARAJAPPA G B, et al. Enhancement in the photo-electrocatalytic activity of SnO₂-Sb₂O₄ mixed metal oxide anode by nano-WO₃ modification; application to trypan blue dye degradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 4969-4979.
- [46] 于丽花, 薛娟琴, 蒋朦, 等. 离子液体对 PbO₂ 电极电化学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(8): 1932-1936.
- YU L H, XUE J Q, JIANG M, et al. Influence of the ionic liquid [Emim]BF₄ on electrochemical performance of lead dioxide electrode[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(8): 1932-1936.
- [47] COMNINELLIS C, VERCESI G P. Characterization of DSA - type oxygen evolving electrodes: choice of a coating[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(4): 335-345.
- [48] YAO Y W, REN B, YANG Y, et al. Preparation and electrochemical treatment application of Ce-PbO₂/ZrO₂ composite electrode in the degradation of acridine orange by electrochemical advanced oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 141-151.
- [49] 付芳, 杨卫华, 王鸿辉. 聚乙二醇改性钛基 PbO₂ 电极的制备及性质研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(6):653-658.
- FU F, YANG W H, WANG H H. Preparation and performance

- of Ti-based lead dioxide electrode modified with polyethylene glycol[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(6):653-658.
- [50] 杨武涛, 杨卫华, 付芳. PEG/CPB 复配改性二氧化铅电极的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2012, 26(1):8-12.
YANG W T, YANG W H, FU F. Preparation and characterization of PbO₂ electrode modified with a mixture of PEG and CPB [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012, 26(1):8-12.
- [51] DUAN X Y, XU F, WANG Y N, et al. Fabrication of a hydrophobic SDBS-PbO₂ anode for electrochemical degradation of nitrobenzene in aqueous solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282:662-671.
- [52] YAO Y W, LI M Y, YANG Y, et al. Electrochemical degradation of insecticide hexazinone with Bi-doped PbO₂ electrode: influencing factors, intermediates and degradation mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 216:812-822.
- [53] FIGUEREDO-SOBRINHO F D A D, LUCAS F W D S, FILL T P, et al. Insights into electrodegradation mechanism of tebuconazole pesticide on Bi-doped PbO₂ electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154:278-286.
- [54] SOUZA F L, AQUINO J M, IRIKURA K, et al. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/ β -PbO₂ anode[J]. *Chemosphere*, 2014, 109:187-194.
- [55] CAO J, ZHAO H, CAO F, et al. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO₂ anodes[J]. 2009, 54(9):2595-2602.
- [56] XU M, WANG Z, WANG F, et al. Fabrication of cerium doped Ti/nanoTiO₂/PbO₂ electrode with improved electrocatalytic activity and its application in organic degradation[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201:240-250.
- [57] FENG Y, CUI Y, LOGAN B, et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(9):1629-1636.
- [58] WANG Y, SHEN Z, LI Y, et al. Electrochemical properties of the erbium-chitosan-fluorine-modified PbO₂ electrode for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(10):987-996.
- [59] DAI Q, XIA Y, CHEN J. Mechanism of enhanced electrochemical degradation of highly concentrated aspirin wastewater using a rare earth La-Y co-doped PbO₂ electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188:871-881.
- [60] YING Z, PING H, LINGPU J, et al. Ti/PbO₂-Sm₂O₃ composite based electrode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin yellow R[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533:750-761.
- [61] XU Z, LIU H, NIU J, et al. Hydroxyl multi-walled carbon nanotube-modified nanocrystalline PbO₂ anode for removal of pyridine from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327:144-152.
- [62] 薛娟琴, 王磊, 于丽花, 等. 双脉冲电镀制备 PbO₂-PANI 复合电极的研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(7):129-132.
XUE J Q, WANG L, YU L H, et al. Study on preparation of PbO₂-polyaniline composite electrode by double pulse plating [J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(7):129-132.
- [63] YANG H T, CHEN B M, LIU H R, et al. Effects of manganese nitrate concentration on the performance of an aluminum substrate β -PbO₂-MnO₂-WC-ZrO₂ composite electrode material [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39:3087-3099.
- [64] BACKHURST J R, COULSON J M, GOODRIDGE F, et al. A preliminary investigation of fluidized bed electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(11):1600-1607.
- [65] ZHANG C, JIANG Y, LI Y, et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228:455-467.
- [66] LIU W, WANG X, TU X, et al. Treatment of pretreated coking wastewater by flocculation, alkali out, air stripping, and three-dimensional electrocatalytic oxidation with parallel plate electrodes[J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2014, 21(19):11457-11468.
- [67] RAMÍREZ G, RECIO F J, HERRASTI P, et al. Effect of RVC porosity on the performance of PbO₂ composite coatings with titanate nanotubes for the electrochemical oxidation of azo dyes [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 204:9-17.

基金项目:国家自然科学基金项目(51874227);陕西省自然科学基金项目(2018JM5131,2018JM5139)

收稿日期:2019-05-06;修订日期:2019-10-09

通讯作者:唐长斌(1973-),男,副教授,博士,研究方向为电极材料及应用,联系地址:陕西省西安市雁塔路13号西安建筑科技大学化学与化工学院(710055),E-mail:tcbotop@126.com

(本文责编:高磊)