

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018062201

段平洲, 黄鸽黎, 胡翔. SnO₂-Sb/碳纳米管复合电极的制备及催化降解低浓度头孢他啶[J]. 环境化学, 2019, 38(5): 991-998.

DUAN Pingzhou, HUANG Geli, HU Xiang. Fabrication of SnO₂-Sb/MWCNTs composite electrode and the anodic degradation of low concentration ceftazidime[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 991-998.

SnO₂-Sb/碳纳米管复合电极的制备及 催化降解低浓度头孢他啶*

段平洲 黄鸽黎 胡翔**

(北京化工大学化学工程学院, 北京, 100029)

摘要 利用溶胶凝胶法制备了 SnO₂-Sb 掺杂碳纳米管复合材料, 采用热压法将其固定在不锈钢网上制成平面二维电极, 借助 SEM、XRD 对其形貌、微观结构及元素结构进行分析, 通过循环伏安曲线(CV)、极化曲线(Tafel), 线性伏安(LVS)对其电化学性质进行了表征. 结果显示, 锡锑金属均匀地负载到了碳纳米管上且具有良好的电催化活性和稳定性, 金属的掺杂使得碳纳米管电极具有更高的析氧电位和更小的阻抗. 使用荧光光谱法测试了羟基自由基的产生能力, 通过循环5次降解实验验证了电极的稳定性. 降解实验表明, SnO₂-Sb/碳纳米管电极对低浓度头孢他啶具有很高的降解效率, 在 2 mA·cm⁻² 的电流强度下, 60 min 内可以达到 90% 的去除率. 最后, 针对不同的电解质和电流强度对电催化降解效率的影响, 也通过实验数据进行了分析.

关键词 碳纳米管, 锡锑掺杂, 头孢他啶, 电催化, 降解.

Fabrication of SnO₂-Sb/MWCNTs composite electrode and the anodic degradation of low concentration ceftazidime

DUAN Pingzhou HUANG Geli HU Xiang**

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract: SnO₂-Sb/MWCNTs composites were prepared through sol-gel method, and were hot-pressed onto stainless steel mesh to form a 2-D electrode. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical measurements were used to investigate the morphology, phase composition and electrochemical performance. It was demonstrated that SnSbO_x was successfully doped onto MWCNTs. Oxygen evolution potential, electrocatalytic activity and stability were substantially improved. Enhanced hydroxyl radical production capability was tested by fluorescence spectrometry method. Service life test was conducted with five cycles of electrochemical degradation of ceftazidime. The results demonstrated that SnO₂-Sb/MWCNTs electrode could reach a 90% removal rate after 60 min under a current density of 2 mA·cm⁻².

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, SnO₂-Sb dopant, ceftazidime, electrochemical, degradation.

抗生素(antibiotics)是 PPCPs 中的一类典型有机污染物, 主要是用于治疗敏感微生物(多为真菌和

2018年6月22日收稿(Received: June 22, 2018).

* 国家自然科学基金(51278022)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51278022).

** 通讯联系人, Tel: 010-64427356, E-mail: huxiang@mail.buct.edu.cn

Corresponding author, Tel: 010-64427356, E-mail: huxiang@mail.buct.edu.cn

细菌)所致的感染.在我国,抗生素在人类细菌性和感染性治疗领域的用量是十分巨大的,同时也作为饲料添加剂应用于动物养殖业.随着我国经济增长和生活水平的提高,中国已成为世界上最大的活性药物成分生产国,在 2011 年产量达到了 200 万吨,并消耗了 180000 吨抗生素药品^[1].这些抗生素很大一部分通过医药废水、固体废物、人体排泄等方式进入自然水体,世界卫生组织(WHO)在 2011 年提出水体中痕量的抗生素,如布洛芬、萘普生、双氯芬酸和头孢他啶,会对水生生物和人体造成严重威胁^[2-3].

电催化氧化技术是近年来发展并得到广泛研究的新型、绿色、高效的水处理技术,在处理难降解有机物方面表现出很高的效率^[4-5].其原理是通过阳极电解水产生强氧化性的($E^0 = 2.80 \text{ eV}$)羟基自由基($\cdot\text{OH}$)攻击有机物,达到明显的降解效果^[6].形稳阳极(DSA)在电催化的应用中尤其广泛,朱连亮等制备了 $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{SbO}_2\text{-SnO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-CeO}_2$ 电极对于酸性黑 10B 起到了很好的降解效果^[7];邱凌峰等制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$ 电极用于处理含酚废水^[8].然而 DSA 电极制备工艺复杂,比表面积低,限制了其大规模应用.碳材料以其成本低廉,易加工,电导率高得到广泛应用^[9-10].其中碳纳米管的高导电性、大比表面积和高强度等优良性能使其具有良好的电化学性能,在电容器,探针和废水处理等领域有着重要的应用.但碳材料普遍存在的缺点就是析氧电势低,稳定性差,其原因是在碳材料表面发生电化学燃烧造成形貌和结构的改变^[11-12].近年来,研究人员通过将稀土金属和非金属等掺杂到碳材料上以提高电极的析氧电势,稳定性和催化活性^[13-15].Hu 等将 CeO_2 掺杂到碳纳米管上,大幅度提高了催化活性和稳定性^[16];吴根英等将碳纳米管修饰到二氧化铅电极上,制备出 $\text{FR-CNTs-PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb/Ti}$ 复合电极,不仅提高了其催化活性,还提高了憎水性和稳定性^[17];温福雪等使用壳聚糖和金属铁修饰 MWCNT,可以高效稳定地电 Fenton 氧化 4-硝基酚^[18].因此,电催化氧化已经被证实为处理抗生素废水的有效手段,难生物降解的有机物可以通过在电极上的电化学燃烧或者与电极上产生的羟基自由基发生反应,从而被分解为小分子物质甚至完全矿化.

本文主要介绍通过溶胶凝胶法制备较高电催化活性的 $\text{SnO}_2\text{-Sb/MWCNT}$ 电极,探讨了电极的结构,电化学性能和稳定性.

1 材料与方 法 (Materials and methods)

1.1 电极的制备

取 3—4 g 多壁碳纳米管与 150 mL 50% 的浓硝酸混合,放入 200 mL 圆底烧瓶中,加入沸石,加热至 105 °C,冷凝回流保持 8 h,冲洗至 pH 为中性后烘至恒重,磨成粉末.

将 2.25 g $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 0.228 g SbCl_3 加入到 100 mL 乙醇中,在 80 °C 下搅拌 2 h 后陈化 24 h,得到锡锑溶胶前驱体.将碳纳米管与溶胶混合超声 40 min,在 60 °C 下烘干.置于管式炉中,氮气氛围下 500 °C 煅烧 2 h,得到 $\text{SnO}_2\text{-Sb/MWCNTs}$ 复合材料^[19].

采用热压法制备电极,称取金属修饰的 CNT 粉末 0.5 g 加入一定量的乙醇和 0.1 mL 的 PTFE 溶液,超声处理 30 min 使 CNT 和 PTFE 充分混合,在烘箱内蒸出乙醇成胶状物.在 CNT 温度较高的时候与事先准备好的钛网结合,在 20 MPa 的压力下反复碾压成稳定的片状电极.使用蒸馏水清洗,在 80 °C 烘箱中烘干 2 h,取出待用.

1.2 实验装置

使用 QUANTA200 型号扫描电镜(SEM)对复合材料表面形貌进行观察,使用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 全自动 X 射线衍射仪(XRD)分析材料组成,以 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 辐射,管电压为 40 kV.电极的电化学性能在 RST3000 型电化学工作站上测试,使用标准甘汞电极为对电极,铂丝电极为参比电极.

电化学氧化降解头孢类抗生素的实验装置如图 1 所示.该装置主要由稳压恒流直流电源(北京大华无线电厂)、集热式恒温磁力搅拌器和 150 mL 烧杯作为反应器.其中阳极材料为修饰 CNT 电极,阴极为 Pt 丝.配置 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的头孢他啶溶液并加入 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 作为电解质.设置合适电流强度,进行电催化氧化实验.取样时间点设置在 0、5、15、30、45、60 min,取样体积量为 1 mL.

1.3 分析方法

降解过程中,使用高效液相色谱测定不同时间内的降解程度,乙腈(色谱纯)和 $\text{pH} = 3.4$ 的 KH_2PO_4

溶液作为流动相,流量分别为 0.125 mL·min⁻¹和 0.875 mL·min⁻¹,头孢他啶的出峰时间为 6.4 min.

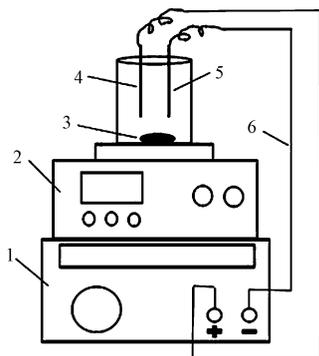


图 1 电催化降解实验反应装置示意图

(1.直流稳压稳流电源,2.磁力搅拌器,3.磁子,4.阳极,5.阴极,6.铜导线)

Fig.1 Schematic of experimental setup for electrochemical degradation experimental installations

(1.DC regulated power supply; 2.magnetic stirrer; 3.magneton; 4.anode; 5.cathode; 6.copper wire)

羟基自由基测试方法采用 0.0005 mol·L⁻¹对苯二甲酸作为捕捉剂,加入 1 g·L⁻¹ Na₂SO₄,在 0.1 A 电流下电解 20 min,使用日本岛津生产的 RF-5301PC 型荧光光谱分光光度计测定,狭缝宽度 5 nm,激发波长 315 nm,测试范围 350—550 nm^[20].

电极寿命测试是使用制备的新型电极连续工作 5 h,检测其降解效果.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 SnO₂-Sb/MWCNTs 电极的形貌分析和 XRD 分析

分别对修饰前后碳纳米管的在电镜下放大 30000 倍进行观察,得到图 2 所示.对比修饰前后碳纳米管的电镜图片,可以发现碳纳米管经过金属掺杂并在氮气氛围下高温煅烧后,碳纳米管的结构性质没有受到影响,而修饰后的碳纳米管可以看到颗粒物附着在其上,表面金属成功掺杂在碳纳米管上,锡铈金属颗粒与碳纳米管直接以分子间作用力相结合,分布均匀,也可观察到一定的团聚现象,锡铈的掺杂在提升电极性能的同时,保持碳纳米管的优良导电性、高稳定性、强吸附性的性能完好.

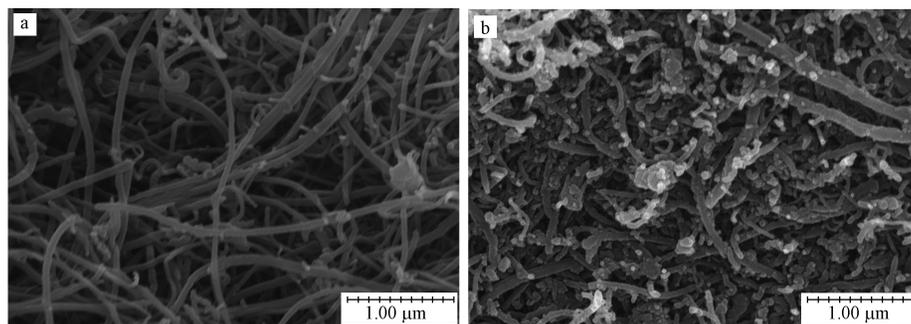


图 2 CNT 和 SnO₂-Sb/CNT 复合材料的扫描电镜(SEM)图

a.CNT;b.SnO₂-Sb/CNT

Fig.2 SEM of CNT and SnO₂-Sb/CNT composite material

利用 X 射线衍射(XRD)方法对修饰前后的电极进行晶体结构分析,通过对材料进行 X 射线衍射,分析其衍射图谱如图 3 所示,可获得材料的内部原子或分子的结构或形态等相关信息.在 26°左右,CNT 呈现出明显的石墨型碳(002)的特征峰,同时与 SnO₂(110)的衍射峰重叠,由于 SnO₂晶粒的干扰,使得修饰后材料的特征峰下降.SnO₂晶体的其它特征峰分别出现在 34.1°、38.2°、52.1°、55.1°、65.0°、66.2°,根据 34.1°的 101 特征峰,其半峰宽约为 1.4°,根据 Scherrer 公式可以得到晶粒直径约为 5.4 nm,因此采

用 CNT 负载金属粒子可以得到分散性很好的符合材料,不仅可以提高比表面积提高催化活性,还可以减少金属元素的使用量^[21-22].

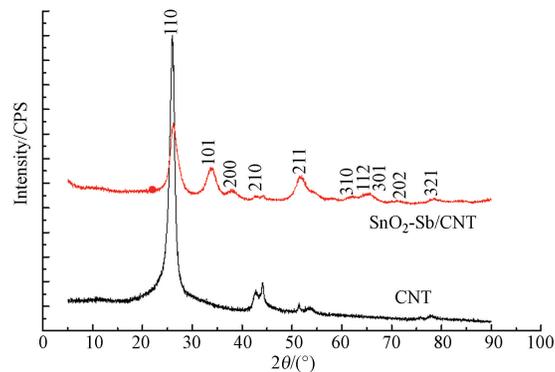


图 3 碳纳米管和锡锑修饰碳纳米管的 XRD 图

Fig.3 XRD of pristine CNT and SnO₂-Sb/CNT electrode

2.2 电极的电化学性能

(1) CV 测试

电化学分析测试采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660e 型电化学工作站进行, SnO₂-Sb/CNT 作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极, Pt 丝电极为辅助电极,选定扫描范围为 -500—1500 mV,扫描速度为 50 mV·s⁻¹,电解液为铁氰化钾溶液,电解质浓度为 5 g·L⁻¹的硫酸钠,得到连续扫描 20 圈的循环伏安曲线。

由图 4 所示,在 SnO₂-Sb 负载的 CNT 电极上约 0.7 V 处可观察到氧化峰,表明 SnO₂-Sb/CNT 在电催化氧化反应中的直接氧化能力增强.同时,在 CNT 电极 CV 曲线上没有发现氧化峰或还原峰.这表明 SnO₂和 Sb₂O₅是主要的活性催化金属材料,碳材料本身的电化学催化活性并不明显.经过 20 次的连续循环伏安扫描的曲线的重合程度高,电极电催化反应的重复性程度较高,表明电极的稳定性和重现性良好.电极在多次循环伏安扫描中,每次扫描的峰电流和峰电位表现一致。

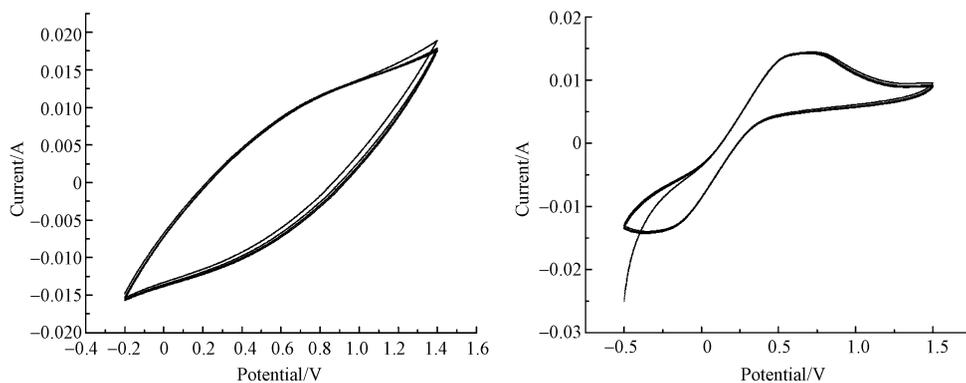


图 4 未掺杂和掺杂锡锑的 CNT 电极循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of unmodified and SnO₂-Sb doped CNT electrodes

(2) LSV 测试

由图 5 所示, SnO₂-Sb/CNT 电极的析氧电势约为 1.1 V,高于纯碳纳米管电极的 0.9 V,锡锑修饰后可以提高电极产生羟基自由基的能力.其原理是由于锡锑的掺杂,使得电极具有更高的界面电阻,而更不容易析氧,从而具有更好的电催化氧化能力和降解头孢他啶的能力。

(3) Tafel 曲线

如图 6 所示, SnO₂和 Sb₂O₅修饰后的 CNT 电极具有更高的耐腐蚀性能,这是由于金属粒子图层具有良好的分散性和界面粘附性,提高了碳纳米管的耐腐蚀性能. Tafel 试验的扫描范围为 -200 mV 至 400 mV,扫

扫描速率为 20 mV·s⁻¹.与未改性 CNT 电极相比,改性电极的腐蚀电位向正电位移动,表明改性电极的腐蚀电位增加,改性电极的耐腐蚀性增强.SnO₂-Sb/CNT 电极的腐蚀电位为 25 mV,腐蚀电流密度为 1.5 mA·cm⁻²,且经过 15 次扫描后腐蚀电位保持不变,说明其在头孢他啶溶液中电极结构稳定.

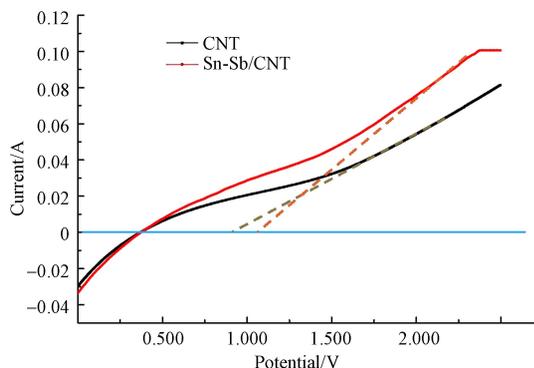


图 5 未掺杂和掺杂锡锑的 CNT 电极线性伏安曲线
Fig.5 Linear sweep voltammogram of unmodified and SnO₂-Sb doped CNT electrodes

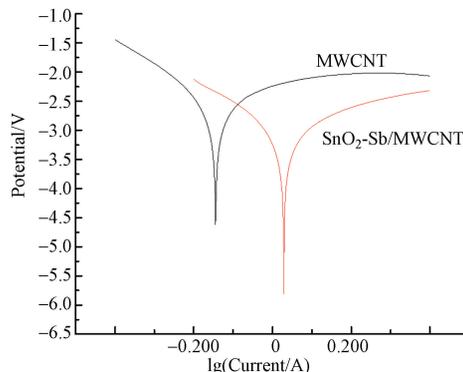


图 6 掺杂锡锑金属电极和纯 CNT 电极的塔菲尔曲线
Fig.6 Tafel plots of SnO₂-Sb modified and pristine CNT electrodes

2.3 羟基自由基测试

本实验采用荧光光谱法测定了修饰前后电极表面在电化学过程中羟基自由基的生成能力.采用 CNT 电极与 SnO₂-Sb/CNT 电极在 0.1 A 下电解对苯二甲酸溶液,20 min 后取样进行荧光测试,如图 7 所示,荧光光谱峰值出现在 425 nm 处,且 SnO₂-Sb/CNT 电极产生的荧光强度要高于 CNT 电极,证明前者具有更强的电催化活性.

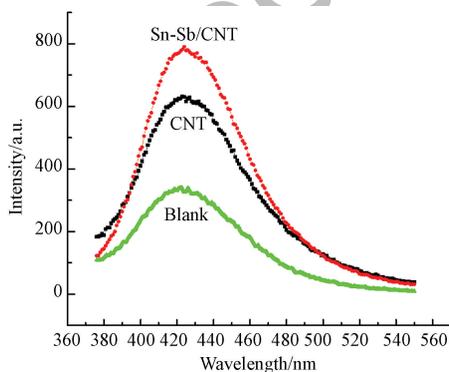


图 7 CNT 电极和 SnO₂-Sb/CNT 电极电催化过程中的荧光光谱测试
Fig.7 Fluorescence spectra of electro-oxidation process on CNT and SnO₂-Sb/CNT electrodes

2.4 电催化性能

(1) 电流强度影响

探究电极修饰前后不同电流密度对头孢他啶的降解影响,头孢他啶溶液浓度为 1 mg·L⁻¹并混合 1 g·L⁻¹的 Na₂SO₄作为电解质,混合溶液体积为 150 mL,电极间距为 2 cm,电流密度取值 1.0、2.0、3.0 mA·cm⁻²,取样时间点为 5、15、30、45、60 min.未修饰电极和修饰电极对头孢他啶的降解率在不同电流密度下随时间的变化趋势如图 8(a) 所示.锡锑修饰 CNT 电极相较于纯 CNT 电极,在催化降解头孢他啶性能上得到了极大提升,并随着电流强度的增加而显著提升,这主要是依靠电极直接传递电子对修饰电极表面吸附的头孢他啶进行电化学燃烧,以及修饰电极表面产生的羟基自由基等强氧化性物质将头孢他啶进行矿化分解成小分子物质.较大的电流强度可以提高电子传递速率和羟基自由基的产生量,但电流效率也会随之下降.

(2) 电解质种类的影响

城镇污水中含有大量的氯离子,硫酸根离子和硝酸根离子,不同的电解质种类会对电催化降解效率产生不同的影响,甚至改变降解途径和产物.当有氯离子存在时,在电场作用下可以产生具有强氧化性的活性氯,包括 Cl_2 (E^0 vs. SHE = 1.36 eV), HClO (E^0 vs. SHE = 1.49 eV), ClO^- (E^0 vs. SHE = 0.89 eV), 其产生过程如公式(1)、(2)、(3)所示,由于它们协同羟基自由基攻击有机物分子,可以显著加快降解速率^[24].



硫酸根离子存在时,具有强氧化性的硫酸根自由基和过硫酸盐可以在阳极上生成^[25],其形成机理如式(4)、(5)、(6)所示:



本研究采用 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的头孢他啶溶液混合 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解质强度,混合溶液体积为 150 mL ,电流强度采取 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,结果如图 8(b)所示,在 NaCl 电解质中可以获得最大的降解速率,其次为 Na_2SO_4 ,只能产生羟基自由基的 NaNO_3 溶液降解速率最慢.这与之前很多电催化降解抗生素的研究结果一致,然而一些研究表明,在氯离子存在的情况下,不仅容易产生有毒的中间产物,还会使电极“中毒”,从而影响使用使命^[26].

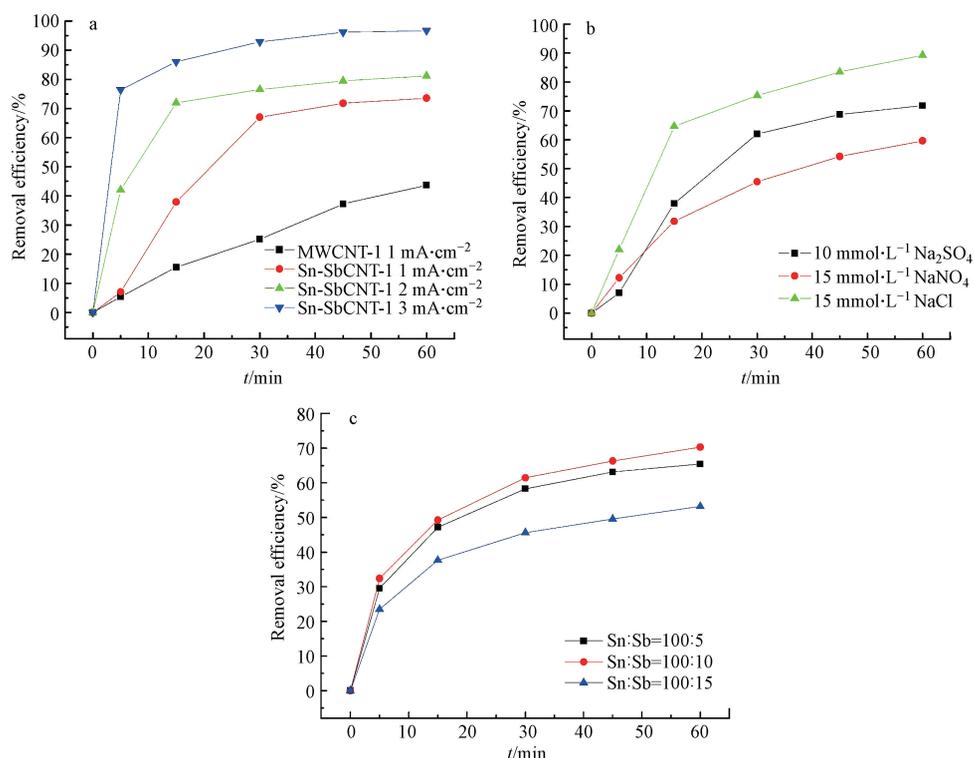


图 8 (a) 电流强度对头孢他啶去除率的影响; (b) 电解质种类对头孢他啶去除率的影响; (c) Sn/Sb 物质的量之比对头孢他啶去除率的影响

Fig.8 (a) Effect of current density on removal efficiency of ceftazidime; (b) Effect of electrolyte category on removal efficiency of ceftazidime; (c) Effect of molar ratio of Sn/Sb on the removal efficiency of ceftazidime

(3) Sn/Sb 的影响

SnO_2 - Sb/CNT 电极的电催化能力也受到 SnO_2 与 Sb_2O_3 物质的量之比的影响, Sb 元素的掺杂可以减

小 SnO₂ 分子间的能隙,提高析氧电位,增强导电性,然而过多的 Sb 元素掺杂会减少活性位点,降低电催化的效率.因此,寻找最合适的锡锑比例,对电极的制备和催化活性评估至关重要.如图 8(c) 所示,不同物质的量之比掺杂的 SnO₂-Sb/CNT 电极在 2 mA·cm⁻² 的电流效率下,对 1 mg·L⁻¹ 的头孢他啶进行电催化降解,发现在 60 min 后,Sn/Sb=100:10 为最佳的电极制备工艺,表现出了最高的降解效率约 70%.

2.5 稳定性测试

电极稳定性是电极的一项重要性能,因此对电极进行多次重复性实验,以证明其在电催化降解过程中的持久性.测试在 2 mA·cm⁻² 的强度下,1 g·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液中,降解 1 mg·L⁻¹ 的头孢他啶,

如图 9 所示,电极在经过 5 次催化实验后,其降解效率从 80.4% 逐步降低到 70.8%,说明电极表面发生了损耗或者污染.但是其降解效率依然保持在很高水平,表现出了较好的稳定性^[27].

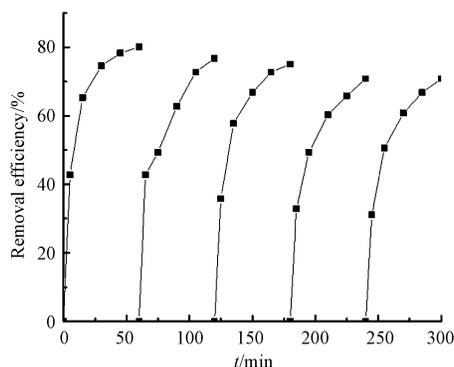


图 9 SnO₂-Sb/CNT 电极连续使用 5 次的稳定性测试

Fig.9 Stability test of SnO₂-Sb/CNT electrode under 5 consecutive cycles

3 结论 (Conclusion)

本实验采用溶胶凝胶法制备了 SnO₂-Sb/CNT 复合电极,用于电催化降解水体中低浓度的头孢他啶.研究表明,锡锑的掺杂可以显著提高直接氧化能力和间接电催化能力,析氧电势和羟基自由基的产生能力都有明显提升,在 3 mA·cm⁻² 的电流强度下,1 h 后可以达到接近 90% 的降解效率,同时电极的稳定性也得到了大幅度的提高.

参考文献 (References)

- [1] ZHENG Q, ZHANG R, WANG Y, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. Marine Environmental Research, 2012, 78(8):26-33.
- [2] SEBASTINE I M, WAKEMAN R J. Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2003, 81(4):229-235.
- [3] FENG L, HULLEBUSCH E D V, RODRIGO M A, et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228(1):944-964.
- [4] WANG J, WANG S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 182:620-640.
- [5] MARTINEZHUITLE C A, RODRIGO M A, SIRE S 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.
- [6] SARKKA H, BHATNAGAR A, SILLANPAA M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment—A review. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 754(2):46-56.
- [7] 朱连亮, 王玉民, 邵长林, 等. 长寿命 Ti/TiO₂/SbO₂-SnO₂/SnO₂-Sb-CeO₂ 制备及电催化废水性能[J]. 环境化学, 2014, 33(6):992-998.
ZHU L L, WANG Y M, SHAO C L, et al. Fabrication of long-life Ti/TiO₂/SbO₂-SnO₂/SnO₂-Sb-CeO₂ electrodes and application in electrochemical wastewater treatment [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(6):992-998(in Chinese).
- [8] 邱凌峰, 倪尔灵. 电催化氧化阳极制备及其降解特性[J]. 环境化学, 2010, 29(6):1019-1026.
QIU L F, NI E L. Preparation of dimensionless stable anode in the electro-catalytic oxidation and its phenoldegrading characteristics [J].

- Environmental Chemistry, 2010, 29(6):1019-1026(in Chinese).
- [9] JAME S A, ZHOU Z. Electrochemical carbon nanotube filters for water and wastewater treatment [J]. Nanotechnology Reviews, 2016, 5(1):41-50.
- [10] LI F, JIANG X, ZHAO J, et al. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications [J]. Nano Energy, 2015, 16:488-515.
- [11] YI F, CHEN S, YUAN C. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1):79-87.
- [12] MOTO S, MANEA F, POP A, et al. Electrochemical degradation of pharmaceutical effluents on carbon-based electrodes [J]. Environmental Engineering & Management Journal, 2012, 11(11):627-634.
- [13] DUAN T, WEN Q, YE C, et al. Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280:304-314.
- [14] GUO X, WAN J, YU X, et al. Study on preparation of SnO₂-TiO₂/Nano-graphite composite anode and electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium [J]. Chemosphere, 2016, 164:421-429.
- [15] LI Y, LI Y, XIE B, et al. Efficient mineralization of ciprofloxacin using a 3D Ce_xZr_{1-x}O₂/RGO composite cathode [J]. Environmental Science Nano, 2016, 4(2): 425-436.
- [16] HU X, YU Y, SUN Z. Preparation and characterization of cerium-doped multiwalled carbon nanotubes electrode for the electrochemical degradation of low-concentration ceftazidime in aqueous solutions [J]. Electrochimica Acta, 2016, 199:80-91.
- [17] 吴根英, 许双姐, 王君翔, 等. FR-CNTs-PbO₂/SnO₂-Sb/Ti 电极性能及电催化降解罗丹明 B [J]. 环境化学, 2013, 32(3):358-365. WU G Y, XU S J, WANG J X, et al. Study on the properties of FR-CNTs-PbO₂/SnO₂-Sb/Ti electrode and its application in electro-catalytic degradation of Rhodamine B [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(3):358-365(in Chinese).
- [18] 温福雪, 王栋, 张兴文, 等. Fe/CHI-MWNTs 修饰石墨阴极电 Fenton 氧化 4-硝基酚 [J]. 水处理技术, 2014, 40(9):62-65. WEN F X, WANG D, ZHANG X W, et al. Electro-Fenton degradation of p-nitrophenol using fe/chi-mwnts modified graphite cathode [J]. Environmental Chemistry, 2014, 40(9):62-65(in Chinese).
- [19] LIU Z, ZHU M, ZHAO L, et al. Aqueous tetracycline degradation by coal-based carbon electrocatalytic filtration membrane: Effect of nano antimony-doped tin dioxide coating [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 314:59-68.
- [20] ISHIBASHI K I, FUJISHIMA A, WATANABE T, et al. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2000, 134(1-2):139-142.
- [21] YONG Y A, YANG S Y, CHOI C, et al. Electrocatalytic activities of Sb-SnO₂, and Bi-TiO₂, anodes for water treatment: Effects of electrocatalyst composition and electrolyte [J]. Catalysis Today, 2017, 282:57-64.
- [22] YANG K, LIU Y, QIAO J. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 189:459-466.
- [23] 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.
- [24] GARCIA-ESPINOZA J D, MIJAYLOVA-NACHEVA P, AVILES-FLORES M. Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity [J]. Chemosphere, 2018, 192:142-151.
- [25] LAN Y, COETSIER C, CAUSSERAND C, et al. On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode [J]. Electrochimica Acta, 2017, 231:309-318.
- [26] BURGOS-CASTILLO R C, SIRE S, SILLANPAA M, et al. Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions [J]. Chemosphere, 2018, 194:812-820.
- [27] DUAN X, MA F, YUAN Z, et al. Comparative studies on the electro-catalytic oxidation performance of surfactant-carbon nanotube-modified PbO₂ electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 677-680(4):90-100.