

钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理活性与失活

戴红, 徐杉, 黄焱, 何松林
(昆明学院, 昆明 650214)

摘要: 电催化氧化是一种环境友好型水处理技术。钛基钌系氧化物涂层阳极在电催化水处理中的活性与失活对其使用效率和寿命至关重要。钛基钌系氧化物涂层阳极电催化活性主要来源于氧化物原子桥位产生的活性位及表面电子态, 活性机理可归为价态转变、晶格氧输运及原位吸附活性位的产生。阳极失活主要是涂层溶蚀、TiO₂钝化膜生成和涂层“毒化”等原因造成。通过增加中间层、掺杂、构建梯度型涂层及消除p-n结等途径可抑制阳极失活, 提高使用寿命。

关键词: 物理化学; 钛基钌系氧化物涂层阳极; 电催化; 活性与失活

中图分类号: O643.3; O646.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)03-0070-06

Activation and Deactivation of Titanium-based Ruthenium Oxide Coating Anode in Electrocatalysis Water Treatment

DAI Hong, XU Shan, HUANG Yan, HE Songlin
(Kunming University, Kunming 650214, China)

Abstract: Electrochemical oxidation (ECO) is an environment-friendly technology in water treatment. The activation and deactivation of titanium-based ruthenium oxide coating anode in electrocatalytic water treatment are very critical to their efficiency and life. Activity of anode mainly derives from active sites generated by bridge sites and surface electron state. Mechanisms of electrocatalytic activity can be classified into chemical states transition, lattice oxygen transport and generation of in situ adsorption activity sites. Deactivation of anode is mainly attributed to coating corrosion, TiO₂ passivation membrane formation and coating "poisoning". The anode deactivation and service life can be improved by adding intermediate layer, doping, constructing a gradient coating and eliminating p-n junction.

Key words: physical chemistry; Ti-based ruthenium oxide coating anode; electrocatalysis; activation and deactivation

不溶性阳极或尺寸稳定性阳极(dimensionally stable anodes, DSA), 是指以耐蚀性强的金属(如钛、铂、金、不锈钢等)作基体, 在其表面形成过渡金属氧化物涂层而形成的电极^[1]。钛具有较高的耐蚀性、稳定性、无二次污染及较低的成本(较贵金属而言), RuO₂较其他过渡金属氧化物具有更高的电催化活性、析氧/析氯特性和稳定性, 因此钛基钌系氧化物涂层阳极成为了析氧/析氯反应中最具有代表性的

一类 DSA, 在氯碱工业、电冶金工业、水电解、有机物合成、电镀、阴极保护等电化学工业中得到广泛应用, 在污水处理、环境保护等方面也得到应用和推广^[2-3]。

电催化技术具有氧化还原能力强、过程选择性强和反应彻底等优点, 成为一种清洁水处理技术。钛基钌系氧化物涂层阳极在对含难降解有机物废水、工业废水、垃圾渗滤液及生活污水中酚类、苯

类、COD(化学需氧量)及氮等污染物的电催化去除处理方面发挥着重要作用^[1, 4-8]。电催化反应中, 阳极材料的活性决定于金属氧化物涂层, 对其活性来源及失活机理分析和研究对阳极设计、制备和应用有着重要的意义。

本文对钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理活性机理和失活原因进行综述, 分析提高阳极耐久性的方法, 为提高阳极使用寿命提供有效的途径。

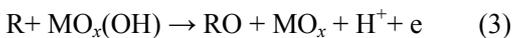
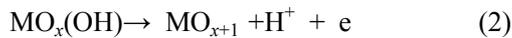
1 电催化水处理活性机理

1.1 DSA 电催化水处理活性机理

DSA 是在金属基体上涂覆、沉积或电镀从几微米到几十微米的金属氧化物涂层, 电催化活性就来源于金属氧化物。金属氧化物最外层有裸露的 M(金属)-O(氧)和 M-M 等桥位, 这些桥位都是 DSA 的表面活性位, 在电催化水处理(本文泛指污水处理)中, 活性位既可以吸附 H₂O 分子进行去质子化产生催化物种, 又可以对污染物进行吸附以及氧化还原转变^[2, 9]。此外, 涂层表面结构与层内结构相比, 原子结构、电子能量和密度发生了变化, 晶格周期性被破坏, 致使阳极具有高表面能和电负性, 这也是 DSA 电催化活性的来源。DSA 在水处理中电催化活性机理大致可分为直接氧化、间接氧化、吸附和氧化还原机理。

1.1.1 直接氧化

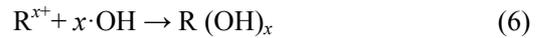
污染物在金属氧化物涂层表面经电化学反应被直接氧化过程称为直接氧化, 其机理可表述为^[10]:



式中, MO_x 表示金属氧化物、MO_{x+1} 表示较高价态金属氧化物、R 表示反应物(污染物)、RO 表示 R 的含氧化合物(毒性小的物质)、H⁺ 表示氢离子、e 表示电子。反应过程中, MO_x 可生成高价态的 MO_{x+1}, R 氧化生成 RO。

1.1.2 间接氧化

利用电化学反应产生强氧化还原物种(如活性 OH、H₂O₂、HClO⁻ 和 O₃ 等)作为反应剂或催化剂, 使污染物发生间接氧化还原反应而向低毒化或无害化转变称为间接氧化。如阳极表面水解产生具有强氧化性的羟基自由基(·OH), 污染物在电极-电解质界面发生氧化反应^[11], 其机理可表述为^[10, 12]:



式中: R^{x+} 为反应物离子, R(OH)_x 为 R 的氢氧化物。电催化水处理中通常是直接氧化与间接氧化协同作用, 一般来说有机物浓度较高时发生直接氧化, 浓度较低时以间接氧化反应为主导^[13]。

1.1.3 吸附机理

初始反应物(污染物)或中间产物吸附于电极表面活性点上, 然后进行氧化反应, 称为吸附机理。可表示为^[10]:



式中, R_{ad} 和 RO_{ad} 分别表示吸附态 R 和 RO。

1.1.4 氧化还原机理

多价金属氧化物经氧化还原转变为过程催化剂, 然后对污染物进行氧化, 称为氧化还原机理, 可表示为^[10]:



式中, MO_xⁿ⁺ 表示金属 M 的酸根(过程催化剂), 即电极表面 MO_x 通过电化学反应转化为高价的酸根, 使吸附在电极活性点上的反应物 R 与酸根发生氧化反应生成 RO, 同时酸根还原为 MO_x^[12]。

1.2 钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理活性机理

钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理活性机理应归属于氧化还原+间接氧化+直接氧化(少量)机理。RuO₂ 为过渡金属氧化物, 具有金属导电性, 属四方金红石型结构。研究发现, RuO₂ 除了具有 M-O 和 M-M 桥位外, 在(110)晶面上还存在钌的协同不饱和位(the coordinatively unsaturated site, CUS)^[2]; RuO₂-OH 键强, 易产生强氧化还原物种, 析氧催化性能高^[14]; 此外, 由于 RuO₂ 具有半导体性质, 涂层表面会形成半导体表面态, 使得钛基钌系氧化物涂层阳极表现出特有的催化活性位和表面活性, 使析氧反应(OER)具有更高催化活性。因此, 钛基钌系氧化物涂层阳极成为 DSA 重要的基准金属氧化物电极^[2, 15]。主要有 RuO₂/Ti、RuO₂-TiO₂/Ti、RuO₂-SnO₂-TiO₂/Ti 和 RuO₂-Ta₂O₅/Ti 等系列^[1, 3], 通常以导电相 RuO₂ 和 IrO₂ 为电催化活性组分, 以 SnO₂、TiO₂、Ta₂O₅ 等为惰性组分^[16]。钛基 RuO₂

涂层阳极(RuO₂/Ti)电催化水处理活性机理可归纳为以下几种。

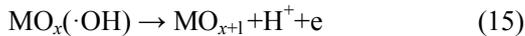
1.2.1 强氧化性离子产生及金属氧化态转变

RuO₂/Ti 电催化水处理核心: 1) 产生吸附态·OH 自由基(强氧化性离子); 2) 金属离子具有变价性质(即氧化态转变)。钌为过渡金属元素, 属密排六方结构, 电子构型为 4d⁷5s¹, 有未填满 d 轨道和 s 轨道。从电子构型看, 钌具有变价特性, 常见价态有+3、+4 和+8 价, 对应的氧化物有 Ru₂O₃、RuO₂(稳态氧化物)和 RuO₄(非稳态氧化物, 一般原位生成)^[15, 17]。RuO₂ 氧化性较强, Ru₂O₃ 可对反应物中特定基团进行氧化^[15]。电催化反应过程中还存在非化学计量的钌氧化物(活性中间物)参与催化反应^[17]。电催化过程分为三步^[18]:

第一步: H₂O 或 OH⁻ 通过阳极放电产生物理吸附态羟基自由基(·OH):



第二步: ·OH 与阳极上的氧发生反应, ·OH 中的氧转移给金属氧化物晶格而形成高价态氧化物 MO_{x+1}:



第三步: 当溶液中存在可氧化的污染物 R 时, 遵循直接氧化反应方程式(4)或间接氧化反应式方程式(6), 阳极表面发生氧化还原反应, 高价态金属氧化物回复到初始状态, 完成一个电催化氧化循环:



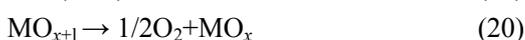
具体的反应为^[2]:



式中, *代表表面活性位, RuO₂+2O*代表含 O 桥位表面, RuO₂+4O*代表被 O*覆盖的表面。R 可在 O* 和 HO*上发生氧化还原反应。

1.2.2 晶格氧运输

DSA 阳极表面存在着两种活性氧: 一种是物理吸附活性氧(·OH), 另一种是化学吸附活性氧(进入金属氧化物晶格氧原子)。当溶液中不存在可氧化的污染物时, 两种状态活性氧按方程式(19)和(20)进行析氧反应^[18]。



对于 RuO₂/Ti 来说, 电催化反应过程是 RuO₂-Ru₂O₃ 晶格氧相互传递过程, 即 Ru³⁺-Ru⁴⁺ 价态相互转化, 以实现氧的储存和释放, 这是 RuO₂/Ti 获得电催化氧化活性的决定因素之一。

1.2.3 析氧催化活性位原位产生

RuO₂ 在电催化反应过程中原位产生的催化活性位和强氧化性物种是 RuO₂/Ti 获得高催化效能的关键因素之一。Reshma 等^[9]用密度泛函理论(DFT)、表面 X 射线散射和晶体截断杆(crystal truncation rod, CTR)方法研究了单晶 RuO₂(110)表面吸附物的能量和原子结构, 鉴别出 RuO₂(110)晶面上存在钌的 CUS 是析氧催化原位活性位。此外, 钌和氧存在桥位和协同不饱和位。催化过程中钌的 CUS 位可吸附 H₂O 分子, 进而发生 4 次去质子化过程^[19], 产生活性-OH、-O、-OOH 和 O₂ 等过程催化氧化物种, 最终 RuO₂ 回复为初始结构和表面状态, 完成一个电催化循环^[9, 19]。由此可以肯定, 原位形成的协同不饱和位使得 RuO₂ 具有高的电催化活性。

2 电催化水处理失活与耐久性

2.1 钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理失活

电极材料是电催化反应速率和选择性的控制性因素。电催化水处理过程中, 催化活性来自阳极涂层中金属氧化物。但电性能变化、活性金属氧化物消耗过量、涂层脱落或表面活性位被遮蔽等因素会导致阳极失活, 使用寿命降低。钛基钌系氧化物涂层阳极电催化水处理失活原因主要有以下几类。

2.1.1 阳极钝化导致阳极失活

基体钝化是阳极失活最主要原因, 当钛基体氧化生成 TiO₂ 时, 由于 TiO₂ 是一种禁带较宽的 n 型半导体材料(E_g=3.2 eV), 在基体表面形成钝化膜, 使基体与涂层间的结构发生破坏, 而且 TiO₂ 与涂层中 RuO₄ 形成 p-n 结, 使电极电阻增大(电阻高达 10⁸ Ω), 导电性下降, 电性能改变导致阳极失活^[20]。

2.1.2 涂层消耗及脱落导致阳极失活

在污水处理中, 强氧化性活性物种是在阳极表面 RuO₂ 晶体上产生的, 同时 RuO₂ 还担负着晶格氧运输的功能, RuO₂ 既是活性的来源, 也是催化活性的载体, 一旦涂层消耗过量及脱落, 将直接导致阳极失活。具体的失活原因有^[20-21]: 1) 基体氧化导致涂层脱落, 如阳极产生的活性氧扩散到钛基体, 生成具有绝缘性质的 TiO₂ 膜, 使钛基体与表面活性层结合力降低, 表面活性层开裂、碎化和脱落; 2) 涂层消耗导致阳极失效, 即金属氧化物参与了直接氧化过程, 如电催化反应过程中易原位发生 RuO₂ 氧化生成 RuO₄(RuO₂+H₂O→RuO₄+4H⁺+4e⁻)或生成非

化学计量氧化物而消耗,或在强酸性介质中涂层中活性组分溶解而导致涂层消耗。

2.1.3 阳极表面活性位遮蔽导致阳极失活

文献[9]研究得出 $\text{RuO}_2(110)$ 晶面上钌的协同不饱和位是析氧催化原位活性位,当这类活性位以及 M-O、O-O 等桥位被遮蔽,就失去了 H_2O 分子去质子化的载体,催化氧化物就不能生成,电催化反应停止;此外,阳极表面活性位遮蔽也不能与污染物发生直接氧化反应,从而使阳极失活。如一些有机化合物中的基团(如羟基、氨基等)与过渡金属离子之间存在较强的络合作用,反应产物会在涂层表面发生化学吸附,形成阻挡层,遮蔽表面活性位,导致电极电催化活性显著降低甚至完全消失,即涂层发生“毒化”导致阳极失活^[20]。

2.1.4 其他原因导致阳极失活

1) 涂层物理脱落导致阳极失活,如污水处理中气体的物理冲刷作用导致涂层自身脱落或剥离;2) 机械损坏和工况参数不合理导致阳极失活,如涂层表面机械磨损、电极制备过程涂层表面严重“龟裂”以及电流密度设置不当等不合理的工况条件导致阳极失活^[20]。

阳极失活将直接导致阳极失效和使用寿命终结。稳定金属氧化物的活性,减少或消除阳极失活原因是提高阳极耐久性的有效途径。

2.2 钛基钌系氧化物涂层阳极耐久性研究

为防止钛基钌系氧化物涂层阳极失活和提高耐久性,通常采用增加中间层、掺杂新组元、形成梯度型涂层以及消除半导体 p-n 结等途径来实现。

2.2.1 增加中间层

在基体与活性层之间增加中间层,使中间层与活性层形成固溶体或化合物,阻止氧分子或氧原子向基体表面扩散,防止或减缓基体表面形成 TiO_2 ^[20-21]。增加中间层的方法主要有两类。方法一:先对钛基体表面进行活化或惰性化处理,形成中间保护层,降低钛基体的化学活性,再进行 RuO_2 层涂敷。如采用 HF 对钛基体进行表面改性,形成具有防护作用和导电性的 TiH_2 活化膜;又如在钛基体上进行钽改性,形成 Ta_2O_5 惰性膜,当膜厚达到 $6\ \mu\text{m}$ 时,阳极寿命可提高 6 倍以上^[14]。方法二:涂敷导电型金属过氧化物作为中间层来强化涂层的活性。如涂敷 IrO_2 中间层,形成 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极体系,不仅保护基体不被氧化,还具有提高催化活性的功能,其机理为:1) 铱氧化物既存在过氧化型结构 (IrO_{2+x}),也存在非化学计量化合物^[22],晶格氧可以

在 IrO_2 和 Ir_2O_3 之间转化^[17],阻止钛与氧的结合;2) IrO_2 与 RuO_2 有相同的构型,均属四方金红石晶体,与 RuO_2 原子半径比 $<15\%$,两者共溶性好,可生成连续固溶体^[23],保证电极结构完整性;3) 铱(或 IrO_2)对氧的吸附具有可逆性^[20,24],涂层结构不会因为氧渗入或溶蚀而遭到破坏^[20,22];4) 铱析氧过电位比钌高^[25],从催化活性比较来看优于钌;5) IrO_2 产生电化学溶解可能性较小,一般不会出现类似 RuO_2 的溶解反应,从而使 IrO_2 比 RuO_2 具有高的稳定性和耐久性^[8,22,26]。

2.2.2 掺杂新组元

通过涂层组分掺杂来提高阳极耐久性。具体途径有:1) 掺杂惰性组元来增强涂层活性的稳定性,如掺杂 SnO_2 、 TiO_2 和 Ta_2O_5 等辅助氧化物,形成 $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 和 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 等系列^[20,27];2) 掺杂稀土元素提高催化活性利用率,如适量掺杂稀土元素铈、镧和钕,细化晶粒,增加涂层比表面积,使 RuO_2 相富集在电极表面,增加催化活性中心,以提高电极活性利用率^[28];3) 掺杂涂层致密组元以提高涂层稳定性,如通过在涂层母液中加入锆,使得涂层致密,表面无龟裂纹,有效地减缓了电催化时产生氯或氧对基体的腐蚀^[7];4) 掺杂抗“毒化”组元提高阳极寿命,如阳极涂层中添加 SnO_2 ,可以减缓有机物存在下活性涂层高速损耗问题^[29]。

2.2.3 形成梯度型涂层

提高钛基钌系氧化物涂层阳极耐久性还可以通过构建梯度型涂层来实现。即在基体上形成组分梯度涂层,缓解涂层与基体间的热应力,提高电极的稳定性;或形成导电层、稳定层与活性层的梯度复合涂层,防止基体氧化、涂层溶蚀及“毒化”,稳定电极活性,提高电极机械性能和使用寿命。如可选择与活性氧化物涂层构型相同、结合力强且相容性好的氧化物,通过多层涂覆工艺,形成辅助氧化物与活性氧化物由基体至表面呈梯度变化的结构,除了保护基体不被氧化外,还减缓涂层与基体界面间的热应力,使涂层与基体能形成有机整体,增加电极抗蚀性和稳定性。又如在钛基体上多次涂覆不同浓度比的 Sn/Ru 涂层,钌与锡的浓度呈梯度变化(钌浓度逐渐增加,锡浓度逐渐减少),制成以锡元素为过渡层的梯度型钛基金属氧化物涂层阳极,电极寿命可提高 40 倍以上^[30]。梯度型涂层的构建中,界面结合力及各组分间晶型和结构的相容性是关键技术问题。

2.2.4 消除半导体 p-n 结

当 RuO_2/Ti 基体氧化生成 TiO_2 时, 由于 TiO_2 是一种禁带较宽的 n 型半导体, RuO_2 活性涂层为 p 型半导体^[20], 因此基体与涂层之间会形成了半导体 p-n 结, 界面状态改变直接导致了电极钝化和失效。在 RuO_2 与基体间涂覆 IrO_2 等辅助金属氧化物, 隔绝 RuO_2 与钛之间的载流子的交换^[31], 可防止形成 p-n 结; 此外, IrO_2 与 RuO_2 接触面会形成电子耗散层, 使 RuO_2 的空位浓度增大, 活性层 p 型半导体增强。电催化水处理时, 污染物(如氮、磷)通常为 n 型半导体, 与呈 p 型半导体的金属氧化物涂层可进行载流子交换, 使污染物在电极表面进行更有效地吸附和氧化还原反应^[3], 从而达到去除的目的。在涂层掺杂新组元时应考虑添加具有增强 p 型半导体功能的组元, 在防止基体钝化的同时, 还可增强电极活性。

近年来, 电催化技术不断进步, 为污水处理提供了有效的解决途径。目前钛基钌系氧化物阳极材料已发展为多元氧化物涂层电极, 构建了“导电性氧化物-非导电性氧化物”、“晶体相-非晶相”^[24]和“连续导电相网络-分散介质相”结合状态^[14], 辅助金属氧化物有: IrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 MnO_2 、 PbO_2 、 Co_3O_4 、 CeO_2 和 Sb_2O_3 等^[21, 28], 除了解决电极抗钝化和提高寿命外, 还增强了电极耐蚀性、选择性、稳定性、结合力和导电性等性能。

3 结语

1) 钛基钌系氧化物涂层阳极在电催化水处理中的活性主要来源于金属氧化物价态转变及晶格氧储存/释放过程中原位形成吸附活性位, RuO_2 - Ru_2O_3 晶格氧的传递是催化活性的控制性因素。

2) RuO_2 晶体中钌协同不饱和位是析氧催化活性位, H_2O 分子在活性位上发生去质子过程产生的强氧化物种是污染物的氧化剂。

3) 保持钛基钌系氧化物涂层阳极的活性和耐久性可通过基体与涂层间增加如 IrO_2 的导电型中间层、掺杂导电相或介质相以及形成梯度型涂层等途径来实现, 电极应避免形成半导体 p-n 结。

参考文献

[1] 孔德生, 吕文华, 冯媛媛, 等. DSA 电极电催化性能研究及尚待深入探究的几个问题[J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1107-1117.
KONG D S, LÜ W H, FENG Y Y, et al. Advances and

some problems in electrocatalysis of DSA electrodes[J]. Progress in chemistry, 2009, 21(6): 1107-1117.

- [2] ROSSMEISL J, QU Z W, ZHU H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces[J]. J electroanal chem, 2007, 607(1): 83-89.
- [3] PRIVA S P, NIKITA B, ANKITA S, et al. Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical waste water treatment[J]. Procedia engineering, 2013, 51: 430-435.
- [4] 卢强, 安立超, 钟秦, 等. Ru-Pd/Sn-Sb/Ti 电极性能表征及其在废水处理中的应用[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2010, 34(5): 698-701.
LU Q, AN L C, ZHONG Q, et al. Properties of Ru-Pd/Sn-Sb/Ti electrode and its application in wastewater treatment[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural science), 2010, 34(5): 698-701.
- [5] 刘咏, 刘丹, 赵仕林, 等. 苯酚在含氯体系中的电化学氧化[J]. 电化学, 2007, 13(1): 30-34.
LIU Y, LIU D, ZHAO S L, et al. Electrochemical oxidation of the phenol in the chloride system[J]. Electrochemistry, 2007, 13(1): 30-34.
- [6] 陈青, 刘咏, 胡佩, 等. Ru-Ta/Ti 阳极电解深度处理垃圾渗滤液[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(2): 147-151.
CHEN Q, LIU Y, HU P, et al. Electrolytic advanced treatment of landfill leachate by anode of Ru-Ta/Ti[J]. Environmental science & technology, 2011, 34(2): 147-151.
- [7] 蔡天晓, 陈航, 鞠鹤, 等. 钢筋混凝土阴极保护用高性能涂层钛阳极[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(10): 522-525.
CAI T X, CHEN H, JU H, et al. Titanium anode with active coatings for cathodic protection of reinforced concrete structures[J]. Corrosion & protection, 2006, 27(10): 522-525.
- [8] 李彩然, 刘峰, 马力, 等. Ti/IrO₂-RuO₂ 处理船舶生活污水研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(3): 71-74.
LI C R, LIU F, MA L, et al. Research on treatment of sewage from ships by Ti/IrO₂-RuO₂ electrode[J]. Technology of water treatment, 2014, 40(3): 71-74.
- [9] RESHMA R R, MANUEL J K, NIELS B H, et al. Towards identifying the active sites on RuO₂(110) in catalyzing oxygen evolution[J]. Energy environ sci, 2017, 10: 2626-2637.
- [10] 冯玉杰, 李晓岩, 尤红. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 135-136.

- FENG Y J, LI X Y, YOU H. Application of electrochemical technology in environmental engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 63-74.
- [11] 吴兴五, 高廷耀. 电化学法水处理新技术[C]. 第一届环保模拟协会与污染控制学术研讨会论文集, 1999: 56-59.
- WU X W, GAO T Y. New technology of electrochemical water treatment[C]. Symposium of the first environmental protection simulator association and pollution control, 1999: 56-59.
- [12] 景长勇, 张新生, 霍保全, 等. 电催化氧化技术研究进展[J]. 工业安全与环境, 2008, 3(3): 1-3.
- JING C Y, ZHANG X S, HUO B Q, et al. Research progress of electrocatalytic oxidation technology[J]. Industrial safety and environment, 2008, 3(3): 1-3.
- [13] 王静, 冯玉杰. 电催化电极与电化学水处理技术的研究应用进展[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2004, 21(1): 126-131.
- WANG J, FENG Y J. Progress in electro-catalyzed electrodes and application of electrochemical technology in wastewater treatment[J]. Journal of natural science of Heilongjiang University, 2004, 21(1): 126-131.
- [14] 姚书典. 钛基贵金属氧化物涂层阳极的实效机制与表面改性[D]. 上海: 上海大学, 2006.
- YAO S D. Effective mechanism and surface modification of titanium-based precious metal oxide coated anode[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006.
- [15] 纪红兵, 王乐夫. 不同价态 Ru 的氧化性能及氧化机理[J]. 化学通报, 2003, 78(2): 107-111.
- JI H B, WANG L F. Oxidative properties and mechanisms of Ru with different valence[J]. Chemistry, 2003, 78(2): 107-111.
- [16] 蒋玉思, 张建华, 黄奇书, 等. 钛基贵金属氧化物涂层电极的应用进展[J]. 化学与生物工程, 2015, 32(9): 16-18.
- JIANG Y S, ZHANG J H, HUANG Q S, et al. Application progress of noble metal oxide coated titanium electrodes[J]. Chemistry & bioengineering, 2015, 32(9): 16-18.
- [17] 谭庆麟, 阙振寰. 铂族金属性质、冶金、材料、应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 66-68.
- TAN Q L, QUE Z H. Properties, metallurgy, materials and applications of platinum group metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 66-68.
- [18] 程勇, 孟庆函, 曹兵. 载 Ni 炭气凝胶粒子电极电催化氧化甲基橙废水的研究[M]. 北京: 环境科学出版社, 2010: 236-238.
- CHENG Y, MENG Q H, CAO B. Study of electrocatalytic oxidation of Ni loaded carbon aerogel particle electrode in methyl orange wastewater treatment[M]. Beijing: Environmental Science Press, 2010: 236-238.
- [19] NURIA L, GERARD N L. Rules for selectivity in oxidation processes on RuO₂ (110) [J]. Phys chem chem phys, 2010, 12: 12217-12222.
- [20] 王晶晶, 秦国彤, 魏微. 钛基金属氧化物阳极的耐用性研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33 (2): 144-148.
- WANG J J, QIN G T, WEI W. Progress of study on durabilities of Ti based metal oxide anodes[J]. Corrosion & protection, 2012, 33 (2): 144-148.
- [21] 宋秀丽, 杨慧敏, 梁镇海. 钛基氧化物阳极中间层的研究进展[J]. 电化学, 2013, 19(4): 313-321.
- SONG X L, YANG H M, LIANG Z H. Research progress of intermediate layers in Ti-based oxide anodes[J]. Journal of electrochemistry, 2013, 19(4): 313-321.
- [22] TANG D, LIN X, CUI X, et al. Design and development of a high performance anode for chlorine-evolution[J]. Trans of NFSOC, 1996, 6(1): 85-88.
- [23] ZENG R J. Inorganic materials chemistry[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2001: 187-189.
- [24] 黄永昌. 贵金属氧化物涂层钛阳极的进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(12): 1108-1113.
- HUAN Y C. Development of noble metal/oxide coated titanium anode[J]. Corrosion & protection, 2012, 33(12): 1108-1113.
- [25] 黄荣光. 贵金属催化剂的制造[J]. 贵金属, 1983, 4(1): 51-59.
- HUANG R G. Manufacture of precious metal catalysts[J]. Precious metal, 1983, 4(1): 51-59.
- [26] 汪定国, 王建飞, 李炳华. 电催化氧化法处理生活污水研究[J]. 环境工程, 2007, 25(3): 29-32.
- WANG D G, WANG J F, LI B H. Study of electrocatalytic oxidation on treatment domestic wastewater[J]. Environmental engineering, 2007, 25(3): 29-32.
- [27] 张招贤, 赵国鹏, 罗峰, 等. 钛电极学导论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 68-69.
- ZHANG Z X, ZHAO G P, LUO F, et al. Introduction to titanium electrodes[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 68-69.