

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.005

## Ce-PbO<sub>2</sub>电极的制备及对苯磺酰胺的电催化降解

于乃川<sup>1</sup>, 孙会杰<sup>1</sup>, 许志龙<sup>1</sup>, 袁昊<sup>1</sup>, 王奕芳<sup>1</sup>, 沈卫平<sup>1</sup>, 白俊学<sup>2\*</sup>

(1. 北京科技大学天津学院, 天津 301830; 2. 天津市职业大学生物与环境工程学院, 天津 300410)

**摘要:** 采用共沉积法制备了铈改性二氧化铅电极, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)对电极表面微观结构和形貌进行了表征, 同时测试了电极的电化学性能和电催化性能。结果表明: Ce-PbO<sub>2</sub>电极表面结构致密, 平均晶粒尺寸为17.83 nm, 析氧过电位1.62 V(vs. SCE), 强化寿命可达74 h。在苯磺酰胺初始浓度50 mg·L<sup>-1</sup>, 电流密度40 mA·cm<sup>-2</sup>, pH为6的条件下降解120 min后苯磺酰胺模拟废水的去除率为97.68%, 化学需氧量(COD)去除率为62.45%。在40 mA·cm<sup>-2</sup>的条件下对实际磺胺类废水处理4 h, COD去除率可达75.36%。

**关键词:** PbO<sub>2</sub>电极; 苯磺酰胺; 电催化; 稀土; 降解

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

## Preparation of Ce-PbO<sub>2</sub> electrode and its electrocatalytic degradation of benzsulfamide

Yu Naichuan<sup>1</sup>, Sun Huijie<sup>1</sup>, Xu Zhilong<sup>1</sup>, Yuan Hao<sup>1</sup>, Wang Yifang<sup>1</sup>,  
Shen Weiping<sup>1</sup>, Bai Junxue<sup>2\*</sup>

(1. Tianjin College, University of Science and Technology Beijing, Tianjin 301830, China;

2. School of Biological and Environmental Engineering, Tianjin Vocational Institute,  
Tianjin 300410, China)

**Abstract:** The cerium modified lead dioxide electrode was prepared by co-electrodeposition process, the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer (EDS) tests were used to characterize the surface morphology and structure, the electrochemical properties and electrocatalytic performance were also tested. The results showed that the Ce-PbO<sub>2</sub> electrode had a compact structure, the average grain size was 17.83 nm, the oxygen evolution overpotential was 1.62 V(vs. SCE), the accelerated service life time was 74 h. Under the conditions of initial benzsulfamide concentration of 50 mg·L<sup>-1</sup>, current density of 40 mA·cm<sup>-2</sup>, pH of 6 and degradation time of 120 min, the removal efficiency of benzsulfamide simulated wastewater was 97.68 % and the removal efficiency of chemical oxygen demand (COD) was 62.45 %. After 4 h treatment of the real sulfonamides wastewater at 40 mA·cm<sup>-2</sup>, the COD removal efficiency can reach 75.36 %.

**Keywords:** PbO<sub>2</sub> electrode; benzsulfamide; electrocatalysis; rare earth; degradation

苯磺酰胺是重要的化工原料, 主要应用于合成磺胺类药物<sup>[1-3]</sup>和偶氮类染料<sup>[4-5]</sup>。随着近年来医药

收稿日期: 2023-02-13

修回日期: 2023-03-30

作者简介: 于乃川(1992—), 男, 博士, 助教, 研究方向为高级氧化技术, email: yunaichuan1119@163.com

\*通信作者: 白俊学(1991—), 男, 本科, 工程师, email: 13820207557@163.com

基金项目: 天津市教委科研计划项目(No.2022KJ031)

行业和纺织印染行业的迅速发展,相关行业产生的工业废水也在逐年增加。上述工业废水中均含有大量的有机难降解物质,长期存在于水体中难以去除,最终会对人类的健康造成极大的威胁<sup>[6-8]</sup>。

电催化氧化技术相较于吸附法<sup>[9]</sup>、生化法<sup>[10]</sup>等传统工业废水处理工艺,其具有操作简单、催化性能强、无需额外添加其他试剂,可处理高化学需氧量(COD)的有机废水,环保无二次污染等优点,是非常具有发展前景的一项催化技术。在电催化氧化技术中,阳极材料是整个体系的核心部分,阳极材料的综合性能会影响到整个体系的使用寿命以及抵抗污染物的腐蚀能力,还会对处理废水的成本起主导作用。

由于 $\text{PbO}_2$ 电极具有电阻率低、耐蚀性好、成本低廉、制备方法简单、析氧电位高等诸多优点<sup>[11]</sup>,因此经常作为不溶性阳极材料用于水处理领域研究。但是纯 $\text{PbO}_2$ 电极电催化效率和使用寿命均不理想,因此需要对其进行修饰改性。采用金属元素修饰电极进而提升电极性能是最常见的方法之一<sup>[12]</sup>。杨收等<sup>[13]</sup>制备了 $\text{Co-PbO}_2$ 电极,并将其应用于降解磺胺甲恶唑中,电极表现出了良好的电催化性能。张君泽等<sup>[14]</sup>制备了 $\text{Ag}$ 掺杂 $\text{PbO}_2$ 电极,使用该电极降解 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚废水,完全降解时间相较于常规 $\text{PbO}_2$ 电极缩短了33.3%,能耗下降了34%。伏吉帅等<sup>[15]</sup>制备了新型 $\text{Fe-PbO}_2$ 电极并对焦化废水进行了降解处理,电极性能优异,在 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,初始 $\text{pH}=9$ 及氯离子浓度为0.07 wt.%的条件下,反应30 min后,氨氮与COD去除率均达到100%,实现了废水零排放。铈元素属于常见的稀土元素之一,相较于其他钴、银、铁等常见副族元素,其具有良好的耐酸碱腐蚀性能、热稳定性高、热扩散系统大、导电性能强的特点;此外铈元素可以在+3价和+4价间进行氧化还原过程,更容易形成不稳定的晶格氧空位,对阳极反应也具有一定的催化作用<sup>[16]</sup>。因此本研究拟在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 基础镀液中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,采用共沉积法制备 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极,以提升纯 $\text{PbO}_2$ 电极的性能,通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪等表征电极微观形貌,处理苯磺酰胺模拟废水,考察不同初始浓度、电流密度和 $\text{pH}$ 对降解率的影响,探究电极实际电催化性能,并对实际磺胺类废水进行降解处理。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的制备与表征

$\text{PbO}_2$ 电极的制备如下:首先对TA2级别的钛板( $2\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ )进行机械抛光后浸泡在乙醇溶液中超声20 min,取出风干后使用300目砂纸打磨,去除表面氧化膜,最后再使用超纯水超声10 min。使用热分解法在预处理好的钛板表面涂覆 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 中间层,涂覆液成分为100 mL异丙醇、15 mL浓盐酸、20 g氯化亚锡和2 g三氯化锑的混合溶液,使用该涂覆液浸泡钛板5 min后,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干15 min,重复以上操作4次后,再将涂覆好的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 中间层放入 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中加热2 h。最终使用制备好的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极作为阳极,铅板作为阴极,在电镀液中电流密度设置 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下电沉积1 h制得 $\text{PbO}_2$ 电极,其中电镀液成分为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铅和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸混合溶液。在其他条件不变的条件下,向电镀液中加入 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,进而制得 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极。溶液均由去离子水配制,相关药品均为分析纯,未经进一步提纯操作。

电极的微观形貌由Thermo Fisher公司的Inspect S50型号扫描电子显微镜测试,元素含量由扫描电子显微镜同时配备的X射线能谱仪测得,晶粒尺寸由Bruker公司的D8 Focus型号X射线衍射仪测试。

### 1.2 电极的电化学性能

使用辰华CHI660D型电化学工作站,并采用标准三电极体系,以 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极为研究电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测量电极的稳态极化曲线。使用迈盛MS-605D型直流电源,在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中,以 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极为阳极,铜片为阴极,水浴温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,电流密度为 $4.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下测试电极的强化使用寿命,以槽电压超过10.0 V为判断电极失效依据。

### 1.3 苯磺酰胺降解实验

使用 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极( $2\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ )作为阳极,铜片( $2\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ )为阴极,探究苯磺酰胺初始浓度、电流密度和 $\text{pH}$ 对降解率的影响,优化工艺条件。用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NaOH}$ 调节溶液 $\text{pH}$ ,为增强苯磺酰胺溶液的导电性,各条件下均加入 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 。采用美普达UV1150型紫外分光光度计测定苯磺酰胺

在 $\lambda_{\max}=275\text{ nm}$ 下的吸光度,进而计算苯磺酰胺在各个时间下的降解率。降解率计算公式为:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_0$ 为苯磺酰胺初始吸光度; $A_t$ 为各反应时间对应的吸光度。

采用GB11914—1989标准方法测定磺胺类废水的COD数值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的微观形貌和元素组成

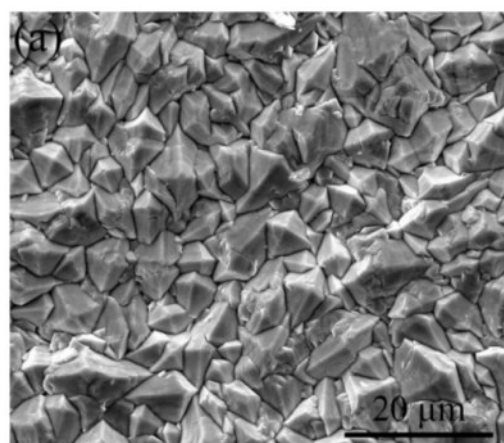
图1(a)和图1(b)分别为 $\text{PbO}_2$ 电极和 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的扫描电镜照片。通过对比两个电极的微观形貌图可以看出,二者均为典型的金字塔结构,说明掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 未改变电极的微观结构,镀层仍然为 $\beta\text{-PbO}_2$ <sup>[17]</sup>。此外 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极具有更致密的微观结构,这对延长电极寿命、提升电极性能有重要作用。图2的EDS图可以看出,Ce元素成功地附着在了电极表面。表1显示了各元素所占的质量百分数和原子百分数,其中Ce元素质量分数占3.48%,其余元素是Pb和O。

### 2.2 电极的物相

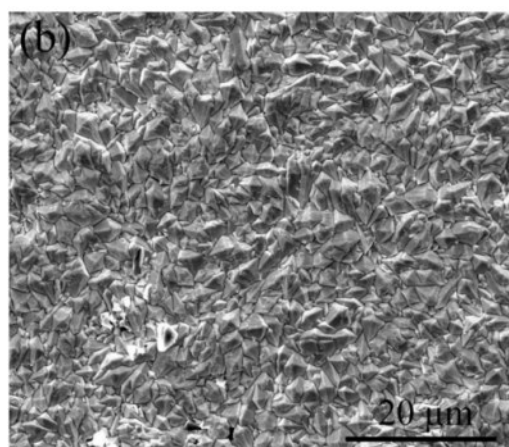
由图3的XRD谱图中可以看出,制备的 $\text{PbO}_2$ 电极和 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的晶型均以 $\beta\text{-PbO}_2$ 为主,这与2.1节中SEM图片显示的金字塔结构一致。掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 的 $\text{PbO}_2$ 电极晶粒生长方向发生了改变, $\beta(101)$ 、 $\beta(200)$ 和 $\beta(301)$ 晶面强度变大,是 $\beta\text{-PbO}_2$ 晶核的主要生长方向。 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的整体峰强度低于 $\text{PbO}_2$ 电极,说明掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 起到了减少晶粒尺寸的作用。根据德拜-谢乐公式计算 $\text{PbO}_2$ 电极的平均晶粒尺寸为25.52 nm,而 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的平均晶粒尺寸为17.83 nm,较小的晶粒尺寸有助于增加电极的反应活性面积。

### 2.3 电极的电化学性能

在10 mV/s的扫描速度下 $\text{PbO}_2$ 电极和 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的极化曲线如图4(a)所示,可以看出 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的析氧过电位为1.62 V(vs. SCE),高于 $\text{PbO}_2$ 电极下的1.41 V。较高的析氧过电位使得电催化过程中的析氧副反应被抑制,这让电极表面产生的羟基自由基可以有效与污染物发生反应,有利于电极电催化效率的提升。



(a)  $\text{PbO}_2$ 电极



(b)  $\text{Ce-PbO}_2$ 电极

图1  $\text{PbO}_2$ 电极和 $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的SEM照片

Fig.1 SEM images of  $\text{PbO}_2$  electrode and  $\text{Ce-PbO}_2$  electrode

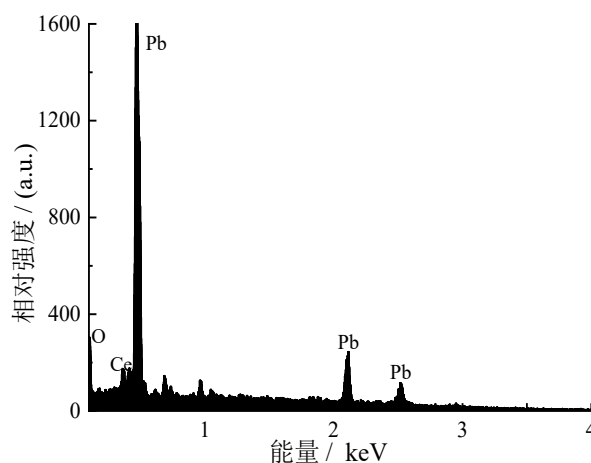


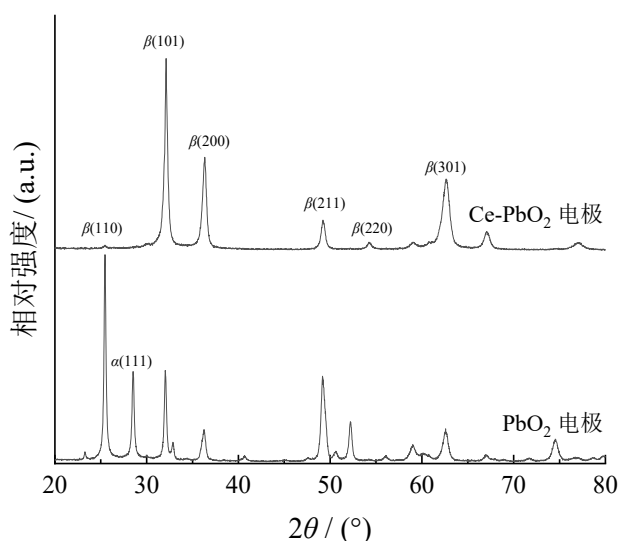
图2  $\text{Ce-PbO}_2$ 电极的EDS能谱图

Fig.2 EDS spectra of  $\text{Ce-PbO}_2$  electrode



表 1 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极中各元素占比Tab.1 Percentage of each element in Ce-PbO<sub>2</sub> electrode

元素	质量分数/%	原子分数/%
O	17.87	73.40
Ce	3.48	1.63
Pb	78.65	24.97

图 3 PbO<sub>2</sub> 电极和 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极的 X 射线衍射图Fig.3 XRD spectra of PbO<sub>2</sub> electrode and Ce-PbO<sub>2</sub> electrode

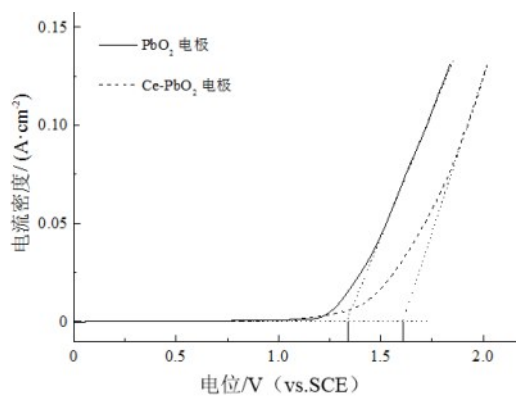
两电极对应的强化寿命实验,结果如图 4(b)所示,Ce-PbO<sub>2</sub> 电极的强化寿命约为 74 h,而 PbO<sub>2</sub> 电极的强化寿命仅有 35 h。这是因为 Ce<sup>3+</sup> 的加入可以使电极的结晶晶粒尺寸更小,表面更加致密,镀层不易脱落。致密的结构也可以有效防止被降解的溶液透过表面活性层进入到基体层中,减少内部析氧副反应的发生,防止内部出现高应力等问题<sup>[18]</sup>。

## 2.4 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极的电催化性能

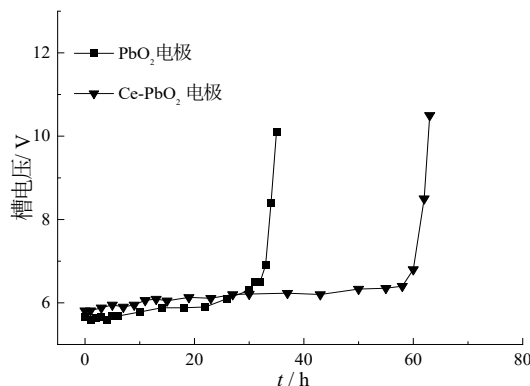
使用 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极作为阳极,采用单因素变量实验,分别探究了电流密度、苯磺酰胺初始浓度和 pH 对苯磺酰胺降解率的影响,分别如图 5(a)、5(b)、5(c)所示。

在苯磺酰胺初始浓度 50 mg·L<sup>-1</sup>、初始 pH 为 6 的条件下降解 120 min,分别测试 20、30、40、50、60 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的苯磺酰胺降解率,结果如图 5(a)所示。随着电流密度的增加,苯磺酰胺的去除率上升明显,当电流密度从 20 mA·cm<sup>-2</sup> 增加至 40 mA·cm<sup>-2</sup> 时,降解率由 76.50 % 提升至 97.68 %,电流再增加至 60 mA·cm<sup>-2</sup> 时,降解率为 98.67 %。这是因为电流密度增加时,产生羟基自由基的数量也会

随之增加<sup>[19]</sup>,降解率随之提高,但电流密度进一步增大和时间延长时,形成的羟基自由基同时在氧化其他中间产物,但在催化过程中中间产物可能更难以完全矿化<sup>[20]</sup>。此外电流密度增加,析氧副反应越发强烈,降解过程相应的能耗也会增加。综合考虑能耗和效率,选用的电流密度值为 40 mA·cm<sup>-2</sup>。



(a) 极化曲线



(b) 强化寿命

图 4 PbO<sub>2</sub> 电极和 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极的极化曲线和强化寿命Fig.4 Polarization curves and accelerated life of PbO<sub>2</sub> electrode and Ce-PbO<sub>2</sub> electrode

在电流密度 40 mA·cm<sup>-2</sup>、初始 pH 为 6 的条件下降解 120 min,分别测试苯磺酰胺初始浓度为 10、30、50、70、90 mg·L<sup>-1</sup> 时的降解率,结果如图 5(b)可知。同一浓度下苯磺酰胺的去除率会随着反应时间增加而增加,当苯磺酰胺初始浓度从 10 mg·L<sup>-1</sup> 提升至 90 mg·L<sup>-1</sup> 时,120 min 后的苯磺酰胺降解率由 99.84 % 降低至 82.71 %。这说明电极表面产生的羟基自由基在电催化过程中受到扩散步骤控制<sup>[21]</sup>。即在较低的浓度下,磺胺噻唑在电极表面的分解速率

高于其从本体溶液中的传质速率,因此降解率较高。在较高的初始浓度下,更多的污染物被传输到电极表面附近,进而在电极表面大量累积,导致电极表面产生的羟基自由基减少<sup>[22]</sup>;此外苯磺酰胺浓度越高,降解过程产生的中间体也会消耗更多的羟基自由基,从而导致降解率降低。考虑到后续对实际磺胺类废水的处理效率问题,该电极在实验室条件下对  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯磺酰胺处理效果较好,因此后续选用  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯磺酰胺继续探究其他条件对降

解率的影响。

在电流密度  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、苯磺酰胺初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下降解 120 min, 分别测试初始 pH 为 2、4、6、8、10 时的苯磺酰胺降解率, 结果如图 5(c) 所示。当 pH 为 2 时, 降解率仅为 58.79%, 当 pH 增加至 4、6、8、10 时, 苯磺酰胺的降解率提升至 97% 以上, 且差距不大。但是在碱性条件下不利于抑制电极表面的析氧副反应。因此, 该体系降解苯磺酰胺的最佳 pH 选 6。

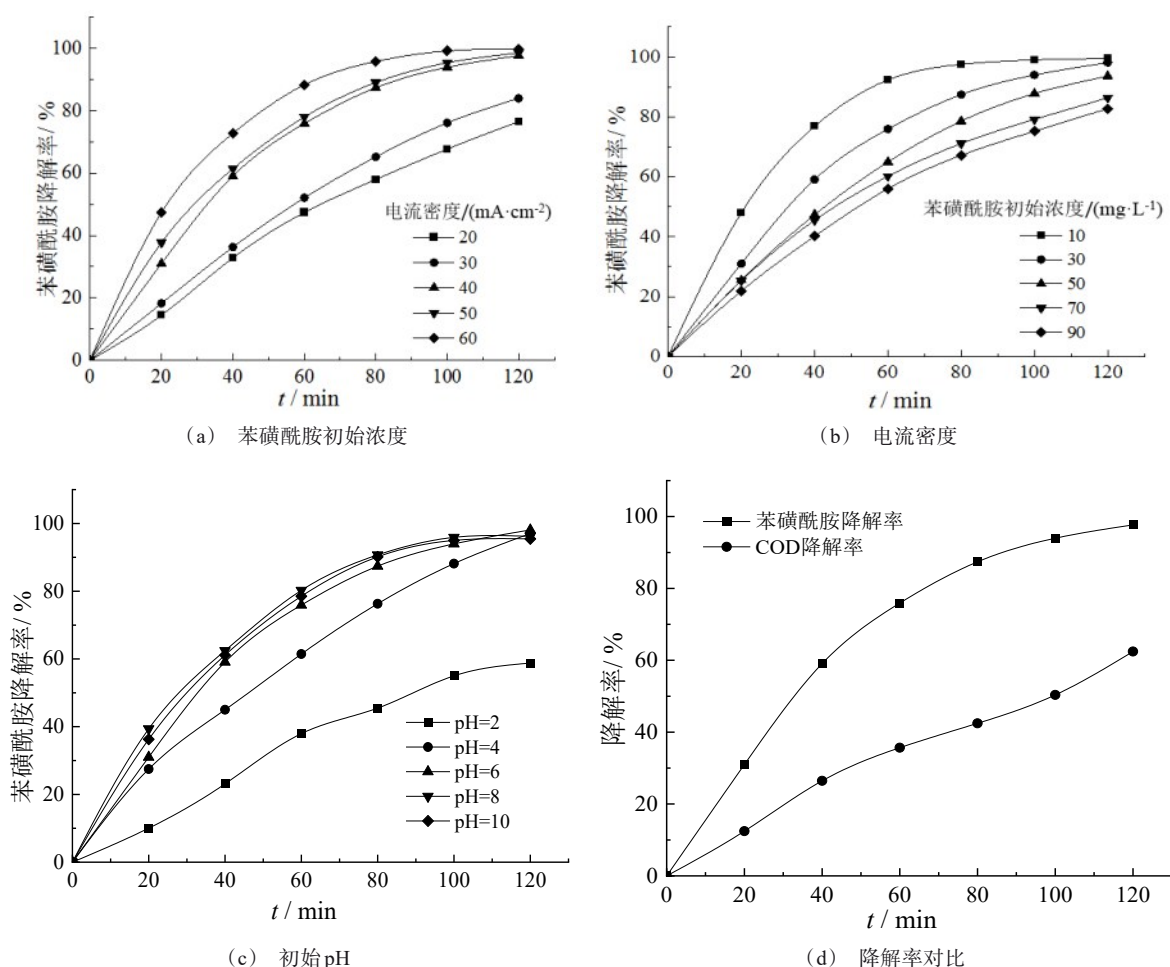


图 5 各工艺参数对苯磺酰胺降解率的影响

Fig.5 Effect of various process parameters on degradation rate of benzsulfamide

在电流密度  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、苯磺酰胺初始浓度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 6 的最佳条件下, 降解 120 min 后苯磺酰胺和 COD 去除率如图 5(d) 所示, 120 min 后的 COD 去除率为 62.45%, 图中可以看出 COD 去除率低于苯磺酰胺去除率, 这是因为在羟基

自由基氧化过程中, 苯磺酰胺的基本结构被破坏, 但并没有被完全矿化分解, 仅分解成了其他中间产物, 而中间产物完全分解为水和二氧化碳又较为困难, 从而导致 COD 去除率低于苯磺酰胺去除率。为了进一步验证 Ce-PbO<sub>2</sub> 电极对实际废水的处理能力,

选取某制药厂废水口产生的磺胺类废水(初始COD值 $5625.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH为4), 在电流密度 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下对其降解4 h, 降解后的废水COD值为 $1386.57\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 降解率可达75.36%。

### 3 结论

采用恒电流法共沉积制备了Ce-PbO<sub>2</sub>电极, 结果表明电极表面形貌致密, 掺杂Ce<sup>3+</sup>的PbO<sub>2</sub>晶粒尺寸为17.83 nm, 析氧过电位1.62 V(vs. SCE), 强化寿命为74 h。电极的电催化性能良好, 在苯磺酰胺初始浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、pH为6的条件下, 降解120 min后苯磺酰胺模拟废水的去除率为97.68%, COD去除率为62.45%。在 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下对实际磺胺类废水处理4 h, COD去除率可达75.36%。

### 参考文献

- [1] 鲍峰玉, 祁成龙, 张婉, 等. 硒粉催化合成N-乙烯基双苯磺酰胺类化合物[J]. 化学试剂, 2022, 44(10): 1537-1541.
- [2] Elangovan N, Thomas R, Sowrirajan S, et al. Synthesis, spectral characterization, electronic structure and biological activity screening of the schiff base 4-((4-hydroxy-3-methoxy-5-nitrobenzylidene)amino) -n- (pyrimidin-2-yl) benzene sulfonamide from 5-nitrovaniline and sulphadiazene[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2022, 42(10): 6818-6835.
- [3] Du J, Liu P, Zhu Y, et al. Novel tryptanthrin derivatives with benzenesulfonamide substituents: Design, synthesis, and anti-inflammatory evaluation[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2023, 246: 114956.
- [4] Patel S, 陈怡. 以磺酰胺为组分的偶氮染料[J]. 国外纺织技术, 2000(10): 18-19.
- [5] 夏伟康, 刘闯, 叶盛, 等. 含磺酰胺基团苯并噻二唑荧光染料的合成及其肿瘤细胞长效示踪应用研究[J]. 有机化学, 2022, 42(8): 2535-2541.
- [6] 余柳, 黄远星, 金允景, 等. 硫化亚铁/臭氧体系去除水中对氨基苯磺酰胺的试验[J]. 净水技术, 2022, 41(8): 62-67.
- [7] Acosta R, Sánchez P, Rozalen R, et al. Comparative study of the oxidative degradation of different 4-amino-benzene sulfonamides in aqueous solution by sulfite activation in the presence of Fe(0), Fe(II), Fe(III) or Fe(VI) [J]. Water, 2019, 11(11): 2332.
- [8] Sun J, Wang Q, Zhang J, et al. Degradation of sulfadiazine in drinking water by a cathodic electrochemical membrane filtration process[J]. Electrochimica Acta, 2018, 277: 77-87.
- [9] 张艳杰, 董伟羊, 王欢, 等. 玉米芯对磺胺甲恶唑和甲氧苄啶吸附效果及机制[J]. 环境工程技术学报, 2022, 11: 1-15.
- [10] 李泽兵, 韩飞, 曾圣男, 等. 人工湿地去除养殖废水中磺胺类抗生素的影响因素研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 49-58.
- [11] 李明, 杨岩, 张黎君. 掺杂铁的二氧化铅电极的制备及性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(11): 66-70.
- [12] 杨洋, 崔磊磊, 姚颖悟. 电沉积法制备二氧化铅电极的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(9): 29-34.
- [13] 杨收, 韩东晖, 万金泉, 等. Co-PbO<sub>2</sub>电极电催化氧化SMX的降解研究[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(2): 37-46.
- [14] 张君泽, 王红宁, 陈若愚. Ag掺杂Ti/PbO<sub>2</sub>电极的制备及其在苯酚降解中的应用[J]. 化工进展, 2020, 39(4): 1414-1421.
- [15] 伏吉帅, 段东洋, 樊惠玲, 等. 改性二氧化铅电极电催化降解焦化废水[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(5): 881-887.
- [16] Yao Y, Cui L, Zhao C, et al. Influences of cerium on the electrodeposition process and physicochemical properties of lead dioxide electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(10): D528-D533.
- [17] Kong J, Shi S, Kong L, et al. Preparation and characterization of PbO<sub>2</sub> electrodes doped with different rare earth oxides[J]. Electrochimica Acta. 2007, 53(4): 2048-2054.
- [18] 周涛, 姚颖悟, 顿朋. 二氧化铅电极电催化降解对氯苯酚的研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(10): 32-34.
- [19] 陈子扬, 张新妙, 奚振宇. 电化学技术在废水处理中的应用[J]. 化工环保, 2023, 43(1): 30-35.
- [20] 崔丽华, 赵春梅, 赵曼曼, 等. 脉冲阳极电沉积制备电极材料的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(2): 9-12.
- [21] Song S, Fan J, He Z, et al. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(11): 3606-3613.
- [22] 孙齐, 韩严和, 付晓璐. 改性钛基PbO<sub>2</sub>电极的制备及其对COD的快速检测[J]. 电化学, 2021, 27(5): 558-569.