

# 钛基锡锑氧化物电极掺杂改性及应用研究进展

梁吉艳, 耿 聪, 李 丹, 袁飞宇, 崔 丽, 王 新

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

**摘 要:** 电催化氧化水处理技术是近年来发展起来的一种有效处理难降解有机废水的方法, 钛基锡锑氧化物涂层阳极 (Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb) 因其对有机污染物具有较高的电化学氧化活性而受到关注。综述了稀土金属、非稀土金属、碳纳米管 (CNTs) 等物质掺杂改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的研究进展。简述了掺杂剂影响 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极电催化活性、电流效率和电极寿命的作用机理; 介绍了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 及其改性电极降解有机污染物的应用研究情况; 展望了今后 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层掺杂改性及应用研究值得关注的方向。

**关键词:** Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极; 电催化氧化; 掺杂; 有机废水

**中图分类号:** TG174.44; O646.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)03-0810-05

电催化氧化技术通过电催化电极表面产生的羟基自由基 (·OH) 等氧化活性物质将有机废水中有毒有害的有机物转化为低毒无害的物质, 甚至可将有机物直接矿化为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>, 提高有机废水的可生化性。同时, 电催化氧化技术还具有反应条件温和、无二次污染、易于与其他技术结合等优点, 是一种高效的有机废水处理技术<sup>[1-6]</sup>。电催化电极是电催化氧化技术最重要的组成部分, 如何进一步提高电极性能成为国内外学者在该领域的研究热点。Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极以其较强的有机物氧化能力、较高的析氧电位和较为低廉的制备成本而成为电催化电极的最佳选择之一<sup>[7]</sup>。然而, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的电催化活性、电流效率以及电极使用寿命等性能仍不能满足工业化应用的要求, 为此研究者在电极制备技术、电极涂层修饰改性、电解工艺优化等方面进行了大量的有益工作<sup>[8-10]</sup>。本工作就近年来 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极掺杂改性及应用研究情况, 介绍了不同金属元素和碳纳米管掺杂改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的研究进展, 以期为该领域的研究工作提供参考依据。

## 1 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极及其应用研究

纯 SnO<sub>2</sub> 是一种宽禁带半导体固体, 由于导电性很差而不适于直接作为电极涂层。在 SnO<sub>2</sub> 中掺杂 Sb 可有效改善其导电性能, 因而可作为电极的涂层材料。经过 Sb 的掺杂, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极显示出较高的析氧电位和较强的 OH 生成能力, 因此在处理难降解有机废

水过程中表现出良好的电催化氧化活性。

掺杂剂的含量强烈影响着 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极性能。适量的 Sb 能够减小 SnO<sub>2</sub> 晶粒尺寸, 提高电极涂层的比表面积并增加电极表面的活性位点从而提高电极的电催化活性。同时适量掺杂剂可使电极涂层更加均匀致密, 涂层覆盖性好, 减少 Ti 基体暴露的可能而增强电极的稳定性。相反地, 过量 Sb 元素的掺杂会使 SnO<sub>2</sub> 晶格发生畸变增大晶粒间隙, 甚至破坏 SnO<sub>2</sub> 晶格减少 OH 生成位点, 降低 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极降解有机物的能力<sup>[11]</sup>。P. D. Yao<sup>[12]</sup>研究了 Sb 掺杂量对 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极性能的影响, 研究表明, SnO<sub>2</sub> 晶粒尺寸随 Sb 掺杂量的增加而增加, 电极涂层的微观结构、电阻率、电化学反应和电催化氧化有机污染物的活性高度依赖于 Sb 的掺杂水平。Sb 掺杂量约为 3% 时 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极可将初始浓度为 1175 mg/L 的苯酚降解至 60 mg/L, 电催化氧化苯酚过程中的电流效率达 53%。陈野等<sup>[13]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极, 发现电极表面 Sb 相对含量高于溶胶中的含量, Sb 元素有向电极表面富集的趋势。溶胶中锡锑比为 9:1 的电极具有更低的苯酚氧化电位和液界电阻, 使电极电催化氧化苯酚反应更容易发生并提高了降解苯酚的效率。

Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极较强的 OH 生成能力使其对各种生物难降解的有机污染物具有很好的处理效果。J. F. Niu 的研究小组<sup>[14,15]</sup>考察了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极电化学降解 2,4-二氯苯酚和五氯苯酚影响因素。研究发现, 降

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (2013020140); 辽宁省“百千万人才工程”资助项目 (2013921050); 辽宁省高校优秀人才计划项目 (LJQ2011010)

作者简介: 梁吉艳, 女, 1976 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学理学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25497158, E-mail: liangjiyan2005@126.com

解目标物的初始浓度、pH 值、电流密度等条件均对降解效果产生明显影响。在最佳条件下, 100 mg/L 2, 4-二氯苯酚的去除率和 TOC (总有机碳) 去除率分别为 99.9% 和 92.8%, 100 mg/L 五氯苯酚的去除率超过 99.8%, 而矿化率则达到了 83.0%, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极表现出对氯酚类化合物较高的有机氧化活性。Z. M. Gu 等<sup>[16]</sup>在研究中发现 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极具有高的析氧电位和高效降解壳聚糖的能力, 分析表明 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 降解壳聚糖过程符合零级反应动力学模型。L. Ciriaco 等<sup>[17]</sup>进行了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极电化学氧化苯酚、布洛芬、酸性橙 7、二氯芬酸钠等物质的研究。结果表明 4 种物质在电化学氧化过程中 TOC 的去除率均随电流密度的增加而增加, 除二氯芬酸钠外, 其他 3 种物质的 COD (化学需氧量) 去除率均与电流密度正相关。在以浓度为 0.035 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解质、电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下, 24 h 后各种物质的 TOC 去除率分别为 94% (苯酚)、83% (布洛芬)、88% (酸性橙 7) 和 73% (二氯芬酸钠)。

## 2 稀土金属掺杂

金属元素掺杂使 SnO<sub>2</sub> 晶格内产生缺陷, 引入施主能级或受主能级, 影响载流子浓度, 进而影响 SnO<sub>2</sub> 半导体性能<sup>[11,18]</sup>。同时, 不同种类元素的掺杂亦会导致 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层中氧空位浓度的不同。当氧空位浓度较高时有利于电极表面吸附的 OH 进入到电极涂层中生成高价的金属氧化物, 消耗了部分 OH, 降低了电极电催化氧化有机物的能力; 反之, 低浓度的氧空位有利于电极表面保留更多的 OH 以氧化有机物, 增强电极的氧化活性<sup>[19]</sup>。稀土元素由于存在特殊的 4f 电子层结构, 因而具有独特的物理和化学性质, 在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层中掺杂稀土元素的研究受到了广泛关注。为了增强电极的稳定性、电化学活性和电流效率等电极性能, Ce<sup>[20,21]</sup>、Sm<sup>[22]</sup>、Er<sup>[23]</sup>、Nd<sup>[24]</sup>、Eu<sup>[25]</sup>、Dy<sup>[26]</sup>、Gd<sup>[27]</sup>等稀土金属被引入到 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层中并应用于有机污染物降解。稀土元素能够在不改变电极表面涂层的四方金红石相 SnO<sub>2</sub> 结构的前提下, 改善电极电催化性能, 提高 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的析氧电位, 细化 SnO<sub>2</sub> 晶粒使电极表面更加致密平整, 在电催化反应中 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极能更好地避免电解质通过裂隙和小孔渗透到电极基体而形成 TiO<sub>2</sub> 钝化层, 提高了电极使用寿命。

杨耀辉等<sup>[28]</sup>采用电沉积-热分解法制备出的稀土 Ce 掺杂 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层氧化物分布均匀, 结构致密裂纹少, 涂层将基体完全覆盖, 有效阻止电解反应中析出的氧和电解液向基体渗透, 提高了电极寿命。

与未掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极相比, Ce 掺杂提高了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的析氧电位和降解苯酚活性。S. P. Li 等<sup>[29]</sup>在 Nd/Sn 摩尔比为 1%, 退火温度为 550 °C 的条件下制备了 Nd 掺杂 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极, 改性后电极的比表面积、活性中心数量和晶格氧的比例均有所增加, 同时 Nd 改性的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极具有较高的析氧电位和较长的使用寿命。L. Xu 等<sup>[30]</sup>制备了稀土 Y 掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极并用于降解 AR73 染料废水。结果表明, Sb 和 Y 的掺杂量对电极的电化学活性影响较大, 当 Sn:Sb 为 7:1, Y/Sn 摩尔比为 0.5% 时, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Y 电极对 AR73 染料废水具有最佳的脱色率和 COD 去除率。刘超等<sup>[31]</sup>研究发现, Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 及 AC<sup>-</sup> 等不同阴离子 Eu 盐掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极对不同物质具有不同的电催化活性。其中, Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、EuCl<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 掺杂的电极分别对甲基橙、亚甲基蓝和乙醇具有最好的电催化活性。研究表明, 不同阴离子前驱体使 SnO<sub>2</sub>-Sb-Eu 晶粒在退火过程中发生变化, 进而导致了电催化效果的不同。

Q. L. Zhang 等<sup>[32]</sup>采用涂刷法制备的 Ce 掺杂量为 1% 的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极降解己内酰胺废水, 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下 5 h 后 COD 去除率为 50%, BOD<sub>5</sub> 由初始的 32 mg/L 升高到 353 mg/L, 己内酰胺废水的可生化性大大提高。W. Cheng 等<sup>[33]</sup>采用 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ce 电极电化学降解抗生素甲硝唑溶液, 考察了不同甲硝唑初始浓度、pH 值、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度和电流密度条件对电极降解效果的影响。结果表明, 在甲硝唑初始浓度为 30 mg/L、电流密度为 1.6 mA/cm<sup>2</sup>、pH 为 5.6、以 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质的条件下, 降解 2 h 后甲硝唑去除率达 88%。毕强等<sup>[34]</sup>研究发现稀土 La 改性后的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极对处理硝基苯酚(p-NP)废水的优越性相当明显, 在相同的处理条件下, 未改性电极对废水中的 p-NP 去除率仅为 72%, 掺杂 La 改性后的电极对 p-NP 去除率达 92.8%。

## 3 非稀土金属掺杂

不限于稀土金属, Ni<sup>[35]</sup>、Ru<sup>[36]</sup>、Pt<sup>[37]</sup>、Ir<sup>[38]</sup>等非稀土金属掺杂改性电极涂层材料同样改善了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的电催化性能, 显示出非稀土金属掺杂改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的研究前景。

J. Basiriparsa 等<sup>[39]</sup>发现 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni 电极具有较强的 O<sub>3</sub> 生成能力。研究表明, 在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni 电极涂层中, Sb<sup>5+</sup> 在给出电子后可以看做是路易斯酸位点可将 H<sub>2</sub>O 迅速氧化为 OH 并部分转化为 O<sub>2</sub>, 然后 O<sub>2</sub> 与 OH 在邻近的 Ni 位点上反应生成 HO<sub>3</sub>, 最后通过

去质子化作用快速氧化生成  $O_3$ , Sb-Ni 复合掺杂使 Ti/SnO<sub>2</sub> 电极生成  $O_3$  的能力增强。陈野等<sup>[40]</sup>通过在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极涂层中掺杂 Ni<sup>2+</sup>使 SnO<sub>2</sub> 晶粒细化, 增大了电极的比表面积, 改善了电极表面的龟裂程度, 提高了电极的导电性能。同时, Ni<sup>2+</sup> 掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极将苯酚完全降解的时间缩短为原来的 40%, 将电极的使用寿命提高为原来的 4.8 倍。刘淼等<sup>[41]</sup>制备了 Cu、Ni、Zn、Bi 等金属和 La、Ce、Nd 等稀土分别掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极。结果表明, n 型半导体金属 Zn 和 Bi 以及 La、Ce 和 Nd 等稀土的掺杂均提高了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的电催化性能, 但不及 Cu 和 Ni 掺杂的电极。Cu 和 Ni 这类空穴浓度较高的 p 型半导体金属进入 SnO<sub>2</sub> 晶格内, 不但提供了部分自由电子提高了电极的导电性, 而且由掺杂而增加的空穴使电极表面的活性位点增多, 使电极电催化活性得到增强, 表明具有 p 型半导体性质的金属元素掺杂可显著提高 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的电催化活性。

R. Chaiyont 等<sup>[42]</sup>采用 Pechini 法制备了 Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电极并用于电催化氧化偶氮染料甲基橙, 研究表明, 电极表面生成了 OH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 等氧化活性物种使染料溶液脱色。在电极电位为 1.5 或 1.75 V、pH 为 3、浓度为 0.05 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为支持电解质的条件下, 浓度为 0.25 mmol/L 的甲基橙电化学降解 50 min 后脱色率达到 98% 以上。赵晓梅等<sup>[43]</sup>以 Ti/SnO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极为阳极处理 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 RDX (黑索金) 废水时, 以质量浓度为 5.0 g/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解质、废水 pH 为 7、电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup>、电解时间为 300 min 的条件下, RDX 和 COD 去除率分别达到了 82.55% 和 55.41%。Q. F. Zhuo 等<sup>[44]</sup>进行了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi 电极电化学降解模拟废水中全氟辛酸 (PFOA) 的研究, 结果表明, 电解 25 mL、浓度为 50 mg/L 的 PFOA 模拟废水 2 h, PFOA 去除率高达 99% 以上。

#### 4 碳纳米管 (CNTs) 掺杂

最近的一些研究表明, 碳纳米管具有特殊的机械和电子特性, 如较大的比表面积、良好的电子性能以及较高的化学稳定性, 因而受到了研究者的关注<sup>[45]</sup>。

L. Zhang 等<sup>[46]</sup>采用 CNTs 掺杂改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极, 研究表明, CNTs 的引入增大了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的表面积, 进而增加了电极表面的活性位点, 使电极的电催化活性增强。与未改性的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极相比, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-CNT 电极的寿命是原来的 4.8 倍, AR73 的去除率提高了约 22%, 电极的析氧电位、瞬时电流效率、矿化电流效率等性能均不同程度地提高。与纳

滤技术联合处理 AR73 模拟废水, 纳滤膜的渗透通量是与未改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极联合使用的 1.15 倍。同时研究者发现 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-CNT 电极涂层中没有 C 元素的存在, 表明 CNTs 在电极高温处理过程中被氧化, 其在电极改性过程中起到模板和晶体生长中心的作用。F. P. Hu 等<sup>[47,48]</sup>通过脉冲电沉积技术制备出碳化铬 (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 和碳纳米管改性的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极, 电极的寿命和电催化活性等性能得到较大的提升。掺杂后电极寿命分别是未掺杂电极的 8.8 倍 (CNTs)、7.4 倍 (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) 和 5.6 倍 (CNTs-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>); Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CNT-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极综合性能最佳, 涂层中 SnO<sub>2</sub> 晶粒尺寸仅为 8 nm; 苯酚模拟废水降解 1.5 h 后 COD 去除率为 78%, 3 h 后 COD 去除率达到了 100%; 电流效率在最初和最终阶段分别为 81% 和 32%, 均好于未掺杂和 CNTs、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 单独掺杂的 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极。CNTs 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 共掺杂改性大大地提高了 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极的性能, 表明 CNTs 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 等特殊物质对电极涂层的掺杂改性具有积极作用。

#### 5 结 语

电极涂层材料是电催化电极性能的关键, 在电极涂层中掺杂金属元素和 CNTs 等物质可有效改善 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的性能。尽管如此, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层材料的掺杂改性及应用还有待进一步深入研究:

1) Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极优良的电催化性能显示出其较好的应用前景, 但电流效率、电极寿命等性能仍需进一步提高以满足工业化应用的要求, 如何从电极涂层材料改性的角度来解决以上问题依然是 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极研究的重点。

2) 目前 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极的掺杂改性研究多集中于稀土元素和其他少数金属元素, 涉及非金属及除 CNTs 外具有特殊性能物质的掺杂改性研究还欠缺。

3) 掺杂改性后电极涂层结构与电极生成 OH 能力及电极析氧电位等电极性能之间的关系还不十分明确, 两者之间的联系需进一步研究, 并将为 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极涂层设计提供有力的理论依据。

4) 认清有机污染物在 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 及其改性电极上的降解路径, 确定不同反应条件对降解路径的影响, 找出有机物的最佳降解工艺是一个值得关注的研究方向。

#### 参考文献 References

- [1] Ganzenko O, Huguénot D, Hullebusch E D *et al.* *Environmental Science and Pollution Research* [J], 2014, 21(14): 8493
- [2] Wei Jinzhi(魏金枝), Liu Junfeng(刘峻峰), Yan Wanru(颜婉)

- 茹) *et al. Chinese Journal of Environment Engineering*(环境工程学报)[J], 2014, 8(2): 587
- [3] Ganzenko O, Huguenot D, van Hullebusch E D *et al. Environmental Science And Pollution Research*[J], 2014, 21(14): 8493
- [4] Niu J, Lin H, Xu J *et al. Environmental Science & Technology* [J], 2012, 46(18): 10 191
- [5] Ye Kuanwei(叶宽伟), Wan Xiankai(万先凯), Jiang Jianxiang(蒋健翔) *et al. Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2011, 37(2): 65
- [6] Fan Ronggui(范荣桂), Li Chune(李春娥), Bai Yongxin(白永新) *et al. Industrial Water Treatment*(工业水处理)[J], 2011, 31(7): 48
- [7] Adams B, Tian M, Chen A. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(5): 1491
- [8] Xu L, Zhang L C, Du L S *et al. Journal of Membrane Science* [J], 2014, 452: 1
- [9] Zhou Tao(周涛), Yao Yingwu(姚颖悟), Wang Feng(王枫) *et al. Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2013, 35(1): 31
- [10] Santos I D, Gabriel S B, Afonso J C *et al. Materials Research*[J], 2011, 14(3): 408
- [11] Liang Zhenhai(梁镇海), Ding Yongbo(丁永波), Sun Yanfa(孙颜发) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1265
- [12] Yao P D. *Desalination*[J], 2011, 267(2-3): 170
- [13] Chen Ye(陈野), Xu Weichao(许维超), Wen Qing(温青) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(5): 14
- [14] Niu J F, Maharana D, Xu J L *et al. Journal of Environmental Sciences-China*[J], 2013, 25(7): 1424
- [15] Niu J F, Bao Y P, Li Y *et al. Chemosphere*[J], 2013, 92(11): 1571
- [16] Gu Z M, Cai Q Y, Liu Y *et al. Journal of Polymers and the Environment*[J], 2013, 21(2): 479
- [17] Ciriaco L, Santos D, Pacheco M J *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2011, 41(5): 577
- [18] Wei Meiling(魏美玲), Ren Wenjuan(任文娟), Sui Xueye(隋学叶) *et al. 6th China National Conference on Functional Materials and Applications*(第六届中国功能材料及其应用技术学术会议)[C]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007
- [19] Subba Rao A N, Venkatarangaiah V T. *Environmental Science and Pollution Research International*[J], 2014, 21(5): 3197
- [20] Fang Zhanqiang(方战强), Yang Mei(杨梅), Nan Junmin(南俊民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1638
- [21] Xu H Q, Li A P, Cheng X C. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2011, 6(11): 5114
- [22] Zhu Fuliang(朱福良), Qin Ruihuan(秦瑞焕), Zhu Yuqing(朱玉庆) *et al. Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2012, 38(1): 16
- [23] Li S P, Zeng X Y, Jiang Y Y. *Advanced Materials Research* [J], 2013, 699: 724
- [24] Li S P, Wang H B, Lian J F *et al. Advanced Materials Research*[J], 2012, 455-456: 1356
- [25] Zhu F, Meng Y, Huang X. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*[J], 2014, 6(1): 80
- [26] Li S, Wang W, Zeng X *et al. Desalination and Water Treatment*[J], 2015, 54(7): 1925
- [27] Morales F L, Castillo P, Garc á M Á *et al. ECS Transactions* [J], 2013, 47(1): 35
- [28] Yang Yaohui(杨耀辉), Peng Qiao(彭乔). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2055
- [29] Li S P, Lian J F, Wang H B *et al. Asian Journal of Chemistry* [J], 2011, 23(6): 2491
- [30] Xu L, Guo Z, Du L. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*[J], 2013, 7(3): 338
- [31] Liu Chao(刘超), Li Huaixiang(李怀祥), Shen Zhongyin(申重阴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2362
- [32] Zhang Q L, Liu Y C, Zeng D M *et al. Water Science and Technology*[J], 2011, 64(10): 2023
- [33] Cheng W, Yang M, Xie Y *et al. Environmental Technology* [J], 2013, 34(21): 2977
- [34] Bi Qiang(毕强), Xue Juanqin(薛娟琴), Yu Lihua(于丽花) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2013, 31(4): 465
- [35] Wang Y H, Kuang J Y. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*[J], 2013, 16(2): 280
- [36] Ma Lei(马磊), He Songbo(何松波), Li Jingmei(李敬美) *et al. Journal of Safety and Environment*(安全与环境学报)[J], 2012, 12(1): 20
- [37] Del Rio A I, Benimeli M J, Molina J *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2012, 7(12): 13074
- [38] Qin X S, Gao F R, Chen G H. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2010, 40(10): 1797
- [39] Basiriparsa J, Abbasi M. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2012, 16(3): 1011
- [40] Chen Ye(陈野), Xu Weichao(许维超), Duan Tigang(段体岗) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学

- 学报)[J], 2013, 29(2): 243
- [41] Liu Miao(刘 淼), Leng Li(冷 粟), Chen Songyue(陈嵩岳) *et al.* *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报)[J], 2013, 34(8): 1899
- [42] Chaiyont R, Badoe C, de Leon C P *et al.* *Chemical Engineering & Technology*[J], 2013, 36(1): 123
- [43] Zhao Xiaomei(赵晓梅), Xie Zhengwei(谢正伟), Wang Yuhao(王昱豪) *et al.* *Environment Protection of Chemical Industry*(化工环保)[J], 2013, 33(5): 447
- [44] Zhuo Q F, Deng S B, Yang B *et al.* *Environmental Science & Technology*[J], 2011, 45(7): 2973
- [45] Boccaccini A R, Cho J, Roether J A *et al.* *Carbon*[J], 2006, 44(15): 3149
- [46] Zhang L, Xu L, He J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 117: 192
- [47] Hu F P, Cui X W, Chen W X. *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2010, 13(9): F20
- [48] Hu F P, Dong Z Q, Cui X W *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(3): 1576

## Research Progress on the Modification and Application of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes

Liang Jiyan, Geng Cong, Li Dan, Yuan Feiyu, Cui Li, Wang Xin  
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** Electrocatalytic oxidation technology is an effective method for recalcitrant organic wastewater treatment developed in recent years. Antimony-doped tin oxide coating on Ti substrate as anodes (Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb) attract more attention because of its higher electrochemical oxidation activity for organic contaminants. In this review, the progress of modified Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb by doping with rare earth metals, non-rare earth metal and carbon nanotubes (CNTs) are summarized. The effect mechanism of the dopants on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrode electrocatalytic activity, current efficiency and electrode life is outlined, the research situations of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb and the modified Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrode applied for removing organic pollutants is introduced, and the noteworthy direction of doping and application of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrode is prospected.

**Key words:** Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrode; electrocatalytic oxidation; doping; organic wastewater

---

Corresponding author: Liang Jiyan, Ph. D., Professor, School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25497158, E-mail: liangjiyan2005@126.com