

花状形貌 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极的 脉冲电沉积法制备及电催化性能研究

段体岗, 马力, 侯健, 辛永磊, 蔺存国, 孙明先

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: **目的** 通过引入 TiO_2 纳米管中间层, 增加表面活性层与基体的接触和活性物质的负载量, 提高电极的稳定性。通过表观形貌构建, 增加电极的活性比表面积, 提高 Sb-SnO_2 电极的电催化性能。**方法** 采用 TiO_2 纳米管阵列 ($\text{TiO}_2\text{-NTs}$) 作中间层, 通过两阶段脉冲电沉积法, 构建了新型多层次花状形貌的 Sb-SnO_2 电极。通过调整脉冲信号, 实现对电极形貌的控制。**结果** 通过阳极氧化法, 在 Ti 基体表面得到了均一的 TiO_2 纳米管阵列结构。在电极制备过程中, 采用反向脉冲电沉积 (8 ms , 833 mA/cm^2 ; 2 ms , -833 mA/cm^2 ; 0.99 s , 0 A), 得到了均匀的管套管结构, 继而得到了 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 的致密层。通过施加脉冲信号 (5 ms , 200 mA/cm^2 ; 195 ms , 0 mA/cm^2), 获得了花状形貌。电化学测试显示, 电极的析氧电位达到 2 V (vs. SCE) , 苯酚氧化峰出现在 1.7 V 左右, 电极的电荷传递阻抗为 $50.4\text{ }\Omega$, 加速寿命结果可达到 39 h 。电化学苯酚降解测试显示, 4 h 电化学降解后, $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极对苯酚的去除率达到 97% , 苯酚降解的一级动力学速率常数为 $14.9\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 。**结论** 脉冲电沉积制备的电极具有良好的稳定性和良好的苯酚电催化去除性能。

关键词: 脉冲电沉积; Sb-SnO_2 电极; 管套管结构; 花状形貌; TiO_2 纳米管; 苯酚去除

中图分类号: TQ153; O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0036-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.007

Pulse Electrodeposition Fabrication and Electro-catalytic Property of Flower-like Sb-SnO_2 on TiO_2 Nanotubes

DUAN Ti-gang, MA Li, HOU Jian, XIN Yong-lei, LIN Cun-guo, SUN Ming-xian

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: The work aims to improve contact between surface active layer and substrate, capacity of active substance as well as stability of electrode by introducing active substance nanotube interlayer, and enhance active specific surface area of electrode and electrocatalytic activity of Sb-SnO_2 electrode by constructing apparent morphology. With TiO_2 nanotube arrays as the interlayer, novel hierarchical flower-like Sb-SnO_2 electrode was fabricated in the method of two-stage pulse electrodeposition. Highly ordered TiO_2 nanotube array was obtained on the surface of Ti substrate in the method of anodic oxidation. During the preparation process, reverse pulse electrodeposition (8 ms , 833 mA/cm^2 ; 2 ms , -833 mA/cm^2 ; 0.99 s , 0 A) was completed to construct distinct tube-in-tube structure and further compact Sb-SnO_2 -coated $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ layer. Pulse signal (5 ms , 200 mA/cm^2 ; 195 ms , 0 mA/cm^2) was applied to obtain flower-like morphology. Electrochemical test showed that oxygen evolution potential of the electrode was 2.0 V (vs. SCE) and phenol oxidation peak appeared at nearly 1.7 V , charge transfer resistance was $50.4\text{ }\Omega$

收稿日期: 2017-08-22; 修订日期: 2017-10-25

Received: 2017-08-22; Revised: 2017-10-25

作者简介: 段体岗 (1987—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀防护。

Biography: DUAN Ti-gang (1987—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: corrosion and protection.

and accelerated life result could be up to 39 h. Electrochemical phenol degradation test showed that the TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ could remove 97% of phenol after 4 h electrochemical degradation, and first-order kinetic rate constant of phenol degradation was $14.9\times10^{-3}\text{ min}^{-1}$. An electrode prepared in the method of pulse electrodeposition exhibits good stability and electrocatalytic removal capacity of phenol.

KEY WORDS: pulse electrodeposition; Sb-SnO₂ electrode; tube-in-tube structure; flower-like; TiO₂ nanotube; phenol removal

电化学氧化技术是一种绿色高效的水处理技术，能使污染物分解更彻底，不易产生有毒有害中间产物，且与其他技术兼容、协同效果良好，在处理生物难降解有机废水方面发挥着良好的作用^[1-4]。在电化学氧化技术的应用中，Sb-SnO₂ 电极在电化学去除生物难降解污水中的有毒有害物质方面具有良好的效果，其高析氧电位能有效地抑制析氧副反应的发生，更高效地生成·OH 自由基，彻底降解反应物，提高了电极的电流效率^[5-7]。

研究表明，采用 TiO₂ 纳米管阵列（TiO₂-NTs）作中间层能够有效地提高电极的稳定性，同时也能够增加电极的比表面积，提高电极的催化性能^[8]。TiO₂ 材料的导电性和电催化活性较低，并不适合做电催化电极。但 TiO₂ 纳米管阵列是理想的微观管状模板，对 SnO₂ 在钛基体上的负载起到很好的模板作用^[9-10]。通过阳极氧化法，可以在钛基体上刻蚀出高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列。一方面，整齐的 TiO₂ 纳米管阵列可以充作管状模板，提高 Sb-SnO₂ 层的负载量，增加催化层与基体的接触，从而有效改善电极的稳定性；另一方面，TiO₂ 纳米管阵列具有高的比表面积，负载 Sb-SnO₂ 活性物质后，有利于增加催化层的比表面积，从而提高电极催化性能^[11]。Chen 等^[12]以 TiO₂ 纳米管为中间层，通过 Sb、Sn 分别电沉积的方式，获得了高析氧电位和高电化学孔隙率的 SnO₂-Sb 电极。Wu 等^[8]采用电沉积法，以 TiO₂ 纳米管阵列做中间层，制备了高析氧电位和高性能的 SnO₂ 电极。Wu 等^[13]同样采用电沉积法制备了高效的 PTFE 复合 TiO₂-NTs/SnO₂-Sb 电极。

本文采用多步脉冲电沉积法，成功制备出花状形貌的 r-TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ 电极。一方面，TiO₂ 纳米管阵列作中间层，有利于提高活性氧化物层的负载量，增强与基体的结合；另一方面，电极表面的花状形貌有利于增加电极的活性比表面积，提高电极催化效率。

1 实验部分

1.1 电极制备

Ti 片（TA0 型，0.5 mm 厚）经过机械抛光打磨后，进行在 85 ℃ 的 10%（质量分数）NaOH 溶液中碱洗除油 1 h，在 85 ℃ 的 10%（质量分数）草酸溶液

中酸洗刻蚀 2 h 等一系列预处理，随后将预处理后的 Ti 片保存在 3%（质量分数）草酸溶液中待用。

在含有 0.5%（质量分数）NH₄F 和 3%（体积分数）H₂O 的乙二醇混合溶液中，60 V 恒压条件下，采用两步阳极氧化法，制备 TiO₂ 纳米管阵列，详细制备过程参照文献[14]。随后，在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液、电流密度为 5 mA/cm² 的条件下，对 TiO₂ 纳米管阵列进行电化学还原，提高基体的化学活性。

采用脉冲电源进行单电解质的两步脉冲电沉积过程。其中，带有 TiO₂-NTs 的 Ti 片作负极，浸入电沉积溶液面积为 1 cm×4 cm，石墨棒作正极。电沉积溶液组成为：0.1 mol/L SnCl₄·5H₂O，0.011 mol/L SbCl₃，0.01 mol/L EDTA-2Na。采用如表 1 所示的两阶段脉冲信号，在 25 ℃ 的恒定水浴温度下，电沉积 30 min。整个沉积过程保持平均电流密度为 5 mA/cm²。将带有沉积层的 Ti 片在 100 ℃ 下干燥，然后在 600 ℃ 下煅烧 2 h，最终得到不同形貌的 TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ 电极。电极制备过程如图 1 所示。

表 1 电极制备的详细脉冲参数
Tab.1 Detailed pulse parameters for electrode preparation

脉冲阶段	脉冲参数	沉积时间/min	形貌
第一阶段	8 ms, 833 mA/cm ² ; 2 ms, -833 mA/cm ² ; 0.99 s, 0 mA/cm ²	10	管套 管结构
第二阶段	5 ms, 200 mA/cm ² ; 195 ms, 0 mA/cm ²	20	花状 形貌

1.2 电极表征

采用日本岛津公司的 D/Max2500 型 X-射线衍射仪对样品进行测试，表征样品的结构及物相，选用 Cu 靶 K 线，管电流为 150 mA，管电压为 40 kV，扫描角度范围为 20°~80°。采用美国 FEI 公司的 Inspect S50 型扫描电子显微镜（SEM）观察样品的表面形貌，所配备的能量弥散 X 射线探测器（EDS）可以对样品进行定量与定性分析。

1.3 电极的电化学测试

电化学测试采用三电极体系，在 CHI760C 电化

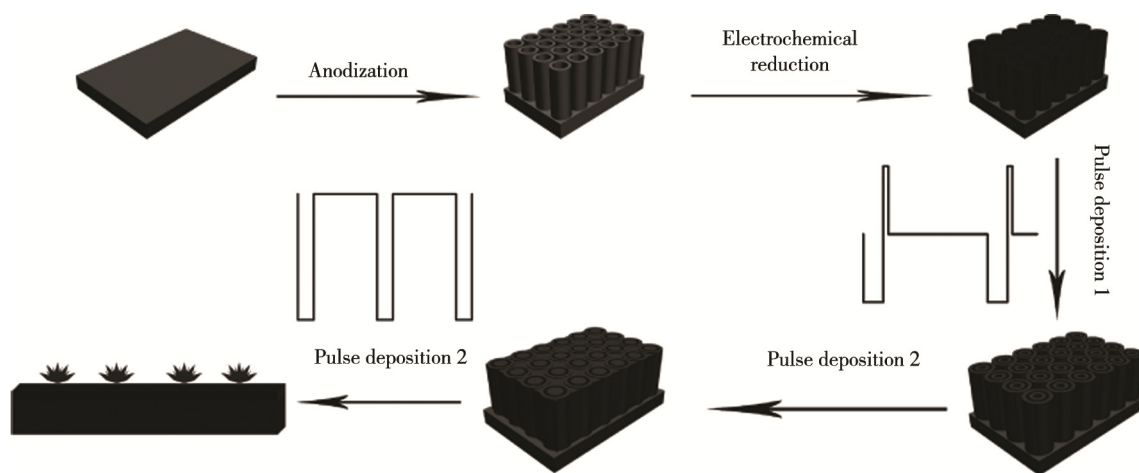


图1 电极制备过程

Fig.1 Preparation process of electrode

学工作站上进行。其中,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的铂片电极,制备的待测 SnO_2 电极为工作电极。工作电极测试面积为 1 cm^2 ,支持电解质为 $0.25\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。电化学阻抗的测试电势为 1.7 V ,交流信号振幅为 5 mV ,频率范围为 $10\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$,所得阻抗数据采用Zsimpwin软件进行等效电路拟合。线性伏安扫描测试范围为 $0\sim 2.5\text{ V}$,扫速为 5 mV/s 。循环伏安测试(CV)在 5 mmol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中且在不同扫速下进行,扫描范围为 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$ 。电极的加速寿命测试采用计时电势法进行,其中强化电流密度为 0.1 A/cm^2 ,当电极电势从起始值上升 5 V 时,显示电极失活,这段时间为电极的加速寿命^[16]。

苯酚去除实验中,以 $100\text{ mL } 100\text{ mg/L}$ 苯酚为目标污染物,每隔 30 min 取样,电解时间为 3 h 。采用标准4-氨基安替比林直接光度法,以Agilent8453型紫外分光光度计在 510 nm 波长处测定溶液中的苯酚吸光度。

2 结果与分析

2.1 电极表征分析

图2为电极制备过程中不同阶段的SEM图。首先,通过阳极氧化法在钛基体上刻蚀出均一的 TiO_2

纳米管阵列,图2a显示出了均匀的管状结构,管内径尺寸平均约为 130 nm ,纳米管数目大约为 5×10^9 个/ cm^2 。由于 TiO_2 纳米管阵列的电化学活性较低,因此通过电化学还原进行活化,改善 TiO_2 纳米管阵列的活性,降低钛基体电阻。在电极制备的第一阶段,采用反向脉冲(8 ms , 833 mA/cm^2 ; 2 ms , -833 mA/cm^2 ; 0.99 s , 0 mA/cm^2)制备独特的 SnSb 颗粒包覆 TiO_2 纳米管阵列的致密结构。图2b为脉冲电沉积 10 s 的电极SEM图,可以看出,在特定的脉冲信号作用下,还原的 SnSb 颗粒紧密地包覆住 TiO_2 纳米管,形成均匀的管套管结构。随着沉积的进行, SnSb 颗粒逐渐填充到纳米管内,并进一步生长到管口。随着沉积的进一步进行,逐渐得到 $\text{TiO}_2\text{-NTs@SnSb}$ 致密层。这种独特的致密层很大程度上提高了沉积层与基体的结合,增强了沉积层对基体的保护。随后,在电极制备的第二阶段,采用脉冲(5 ms , 100 mA/cm^2 ; 195 ms , 0 mA/cm^2)并通过高温热处理,获得电极的花状表面形貌,如图2c所示。一方面,中间致密层结构增加电极基体与催化层之间的结合力,能够有效抑制Ti基体被氧化,提高电极的稳定性;另一方面,电极表面的枝状层有较大的比表面积,有利于增加电极的催化活性点数目。对电极进行EDS分析,结果见表2,可以看出,电极表面的主要成分是 Sn 、 Sb

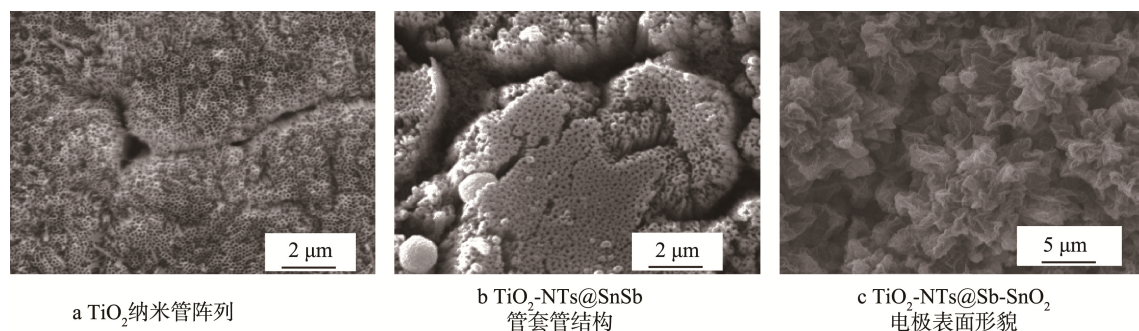


图2 电极制备过程中不同阶段 SEM 图

Fig.2 SEM images in different stages of preparation process of electrode: (a) TiO_2 nanotube array; (b) $\text{TiO}_2\text{-NTs@SnSb}$ tube-in-tube structure; (c) surface morphology of $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ electrode

表 2 电极 EDS 结果
Tab.2 EDS results of electrode

Element	wt%	at%
O K	20.90	66.36
Sn L	66.64	28.45
Sb L	12.46	05.19
Matrix	Correction	ZAF

和 O, 原子数分数分别为 28.45%、5.19%和 66.36%。
图 3 是制备的 TiO₂ 纳米管和 TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ 电极的 XRD 图谱。TiO₂ 纳米管的晶型良好, 与 TiO₂ 锐钛矿相的 PDF 标准卡片 (21-1272) 数据相一致, 在 25.281°、48.049°和 55.060°的位置分别出现了 (101)、(200)和(211)的特征衍射峰。SnO₂ 电极衍射峰的 2θ 位置分别出现在 26.6°、33.9°、37.9°、51.8°、54.8°、57.8°、61.9°、64.7°、65.9°和 71.3°处, 这些衍射峰分别对应于四方晶系金红石相 SnO₂ (PDF#41-1445) 的(110)、(101)、(200)、(211)、(200)、(002)、(310)、(112)、(301)和(202)晶面, 而且最强衍射峰为 (110)晶面, 显示了电极催化层沿(110)晶面方向的择优取向。电极样品的晶粒尺寸通过 Scherrer 方程对金红石相 SnO₂ 的主要衍射峰计算得到, 计算得出电极样品的 SnO₂ 晶粒尺寸为 55.0 nm。

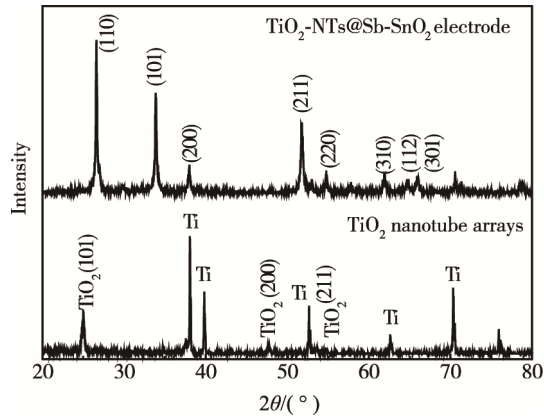


图 3 TiO₂ 纳米管阵列和 TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ 电极的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of TiO₂ nanotube array and TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ electrode

2.2 电化学性能分析

图 4 是分别在硫酸钠溶液以及其与苯酚硫酸钠的混合溶液中, Sn/Sb 电极的线性伏安曲线。从图 4 可以看出, 电极的析氧电位高达 2 V, 且在 1.2~2 V 之间出现了一个明显宽化的苯酚氧化峰, 这可能是电极表面发生了苯酚的多步骤催化氧化引起的。电极降解苯酚的氧化电位越低, 表示反应越容易发生; 氧化峰的峰值电流越大, 表示电极的电催化效果越好。图中苯酚氧化峰的起始电位为 1.1 V, 苯酚的最大氧化峰峰值电流密度为 1.7 mA/cm², 对应

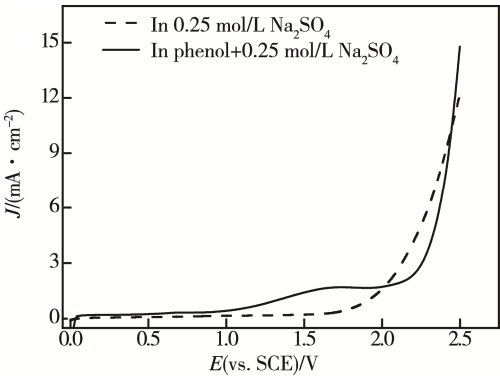


图 4 电极在空白硫酸钠溶液和含有苯酚的硫酸钠溶液中的线性扫描伏安曲线
Fig.4 Linear sweep voltammetric curves of electrode in 0.25 mol/L Na₂SO₄ solution and in 100 mg/L phenol + 0.25 mol/L Na₂SO₄ mixed solution

的峰电势在 1.7 V 附近。
图 5 为不同扫速下电极的循环伏安图, 其显示了对称的氧化还原峰。在扫速 20 mV/s 下, 电极的阳极峰电流密度达到 0.8 mA/cm²。图 6 显示峰电流与扫速平方根呈很好的线性关系, 并符合以下方程^[15]:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

式中: I_p 为峰电流 (A); α 为传递系数, 取 0.5; ν 为扫描速率 (V/s); A 为电极表观面积 (cm²), 取 2 cm²; C_0^* 为溶液本体浓度 (mol/mL), 取 5×10^{-6} mol/mL; D_0 为扩散系数 (cm²/s)。将上述值带入后计算可得电极对 K₃[Fe(CN)₆] 的扩散系数, 计算所得电极的扩散系数为 2.0×10^{-5} cm²/s。

由于苯酚的最大氧化峰电势在 1.7 V 左右, 因此在 1.7 V 下测试电极的电化学阻抗, 分析电极的电化学活性。为了详细描述电极表面发生的电化学过程, 采用等效电路模型来拟合和模拟电极的电化学行为, 拟合结果列入表 3 中。图 7 为电极的 Nyquist 图, 出现了两个半圆, 即高频处的电容-阻抗半圆和低频处

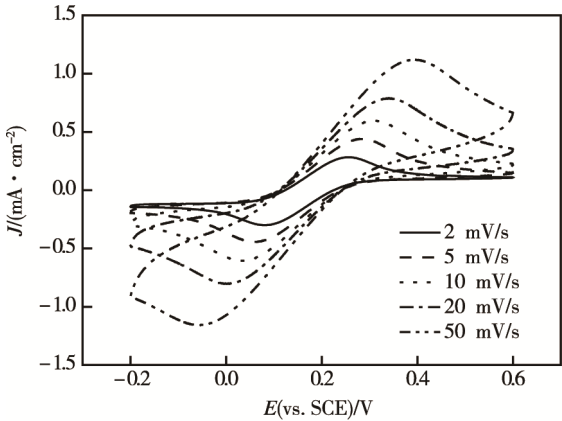


图 5 TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ 电极在铁氰化钾溶液中不同扫速下的循环伏安图
Fig.5 CVs of TiO₂-NTs@Sb-SnO₂ electrode in K₃[Fe(CN)₆] solution

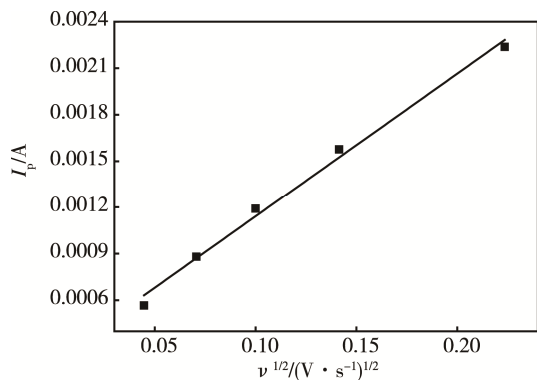
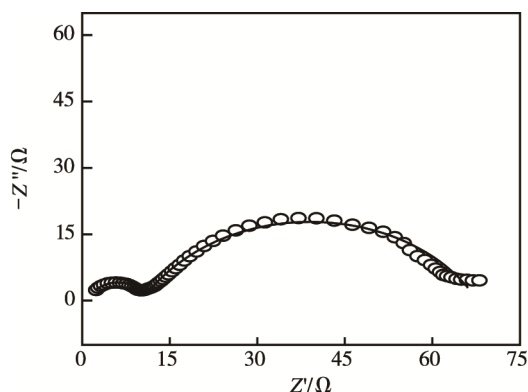


图6 峰电流对扫速平方根的关系图

Fig.6 Diagram of peak current vs. square root of voltammetric scan rate ($v^{1/2}$)表3 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极的 EIS 拟合结果Tab.3 EIS fitting results of $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ electrode

Parameters	Value
R_s/Ω	0.01
$R_{\text{hydration}}/\Omega$	15.5
$C_{\text{hydration}}/\text{F}$	4.02×10^{-6}
R_{ct}/Ω	50.4
$\text{CPE}_{\text{ct}}/\text{F}$	4.14×10^{-3}
N	0.74

图7 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极的 EIS 图Fig.7 EIS image of $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ electrode

的压缩电容-阻抗半圆。高频区的电容-阻抗特性半圆代表一个电化学过程 ($R_{\text{hydration}}$ 和 $C_{\text{hydration}}$)，与氧化物/溶液界面阻抗性水化层的形成有关；低频区压缩的电容-阻抗特性半圆代表第二个电化学过程 (R_{ct} 和 CPE_{ct})，为电化学放电过程。在测试过程中，高频区的电容和阻抗值恒定，不会随电压变化。该电化学行为与 O_2 中间产物的生成及其在电极表面发生吸脱附过程有关，而 O_2 中间产物的吸脱附，导致在电极-溶液界面生成电阻性水化层，从而引起法拉第电流，产生独特的电化学行为。 SnO_2 电极表面在电解过程中可高效产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基，因此可以假定在 SnO_2 电极表面，电阻性水化层的产生与 $\cdot\text{OH}$ 自由基的吸脱附过程有关。

低频区的电容-阻抗半圆表示电化学放电过程，代表电极的电化学性能。该过程表现为非理想的电化学容抗行为 (即 $n < 1$)，是由弥散效应引起的。引起非理想的电化学容抗行为的因素有：电化学析氧反应过程中产生的与 O_2 有关的中间产物的吸脱附行为、Sb 掺杂引起 SnO_2 晶体的晶格畸变和缺陷、电极粗糙的表面等。电荷传递阻抗 (对应于 R_{ct}) 越小，说明电极的电化学活性越高。 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极的 R_{ct} 值为 50.4Ω ，与采用脉冲电沉积法制备的密堆积颗粒形貌的 $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb-PTFE}$ 复合电极 (98.62Ω) 相比^[13]，具有较小的电荷传递阻抗。EIS 结果说明了电极具有较高的电化学活性。

图 8 为电极的加速寿命曲线。电极的稳定性是表现电极质量的重要因素之一，通过加速寿命测试分析 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极的稳定性。恒定电流密度为 100 mA/cm^2 ，支持电解液为 $0.25 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。当电极电势从起始值升高 5 V 时，表示电极失活。 Sb-SnO_2 电极的加速寿命为 39 h ，与采用溶胶-凝胶法获得的 $\text{TiO}_2\text{-NTs/Sb-SnO}_2$ 电极 (加速寿命 36 h) 相比^[10]，具有较高的稳定性。这说明 $\text{TiO}_2\text{-NTs@Sb-SnO}_2$ 电极独特的结构，有利于提高电极的稳定性。

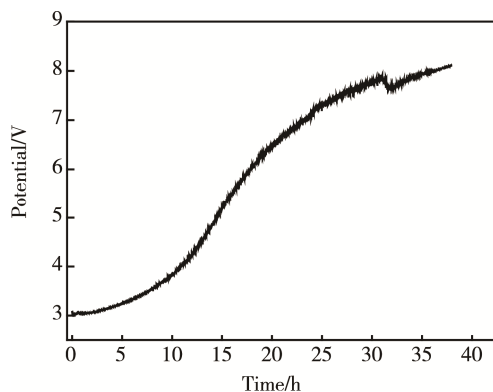


图8 电极的加速寿命曲线

Fig.8 Accelerated life curve of electrode

2.3 苯酚降解测试

电化学有机污染物降解实验是考察电极环境电催化性能的最直接方法。图 9 为电极电化学降解苯酚过程。苯酚的去除效率随电解的进行而增加，经过 4 h 的电解过程，电极的苯酚去除率达到 97% 。图 10 为苯酚浓度随电解时间变化的对数关系，曲线拟合度超过 0.99 ，苯酚降解过程符合一级动力学过程。苯酚降解过程的一级动力学速率常数通过计算直线 $\ln c-t$ 的斜率获得，为 $14.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ，与具有相似中间层结构的 $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$ 电极 ($9.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) 相比^[11]，具有较高的一级动力学常数，表明电极具有较高的苯酚降解性能。

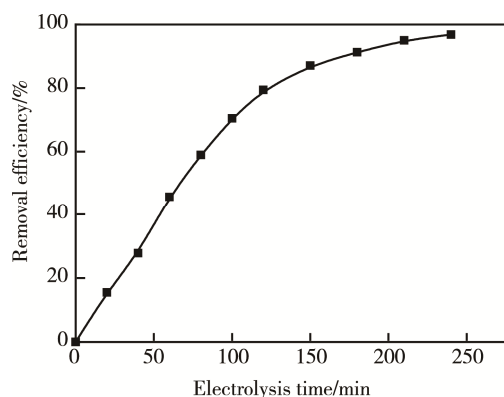


图 9 电极的降解苯酚过程

Fig.9 Phenol degradation process

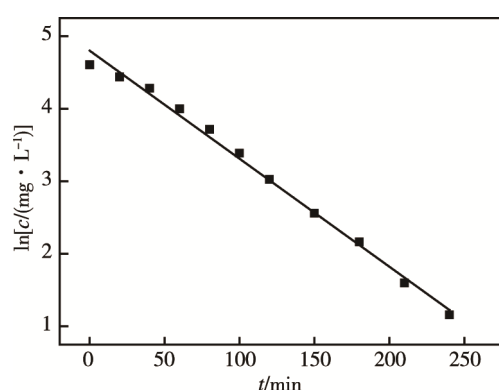


图 10 电极降解苯酚的一级动力学曲线

Fig.10 First-order kinetic curve of phenol degradation

3 结论

1) X 射线衍射分析表明, 活性层组分为金红石相的 SnO_2 晶体, 且晶粒平均尺寸达到了 55 nm。

2) 电化学测试显示, 制备的电极具有良好的电化学活性, 其在 1.7 V 下的电荷传递阻抗仅为 50.4 Ω 。

3) 电化学去除苯酚测试结果显示, 电极对苯酚的降解过程符合一级动力学过程, 其一级动力学速率常数为 $14.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。结果表明, 电极具有良好的催化活性和稳定性。

参考文献:

- [1] MARTÍNE-HUITLE C A, FERRO S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(12): 1324-1340.
- [2] PANIZZA M, CERISOLA G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [3] CHAPLIN B P. Critical Review of Electrochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment Applications[J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2014, 16(6): 1182-1203.
- [4] BRILLAS E, MARTÍNE-HUITLE C A. Decontamina-

tion of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: An Updated Review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 603-643.

- [5] CUI Y H, FENG Y J, LIU J, et al. Comparison of Various Organic Compounds Destruction on Rare Earths Doped Ti/Sb-SnO_2 Electrodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239-240: 225-232.
- [6] RAO A N S, VENKATARAMAIAH V T. Metal Oxide-Coated Anodes in Wastewater Treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(5): 3197-3217.
- [7] 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: General, 2014, 480: 58-78.
- [8] WU T, ZHAO G, LEI Y, et al. Distinctive Tin Dioxide Anode Fabricated by Pulse Electrodeposition: High Oxygen Evolution Potential and Efficient Electrochemical Degradation of Fluorobenzene[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(10): 3888-3898.
- [9] LI P, ZHAO G, CUI X, et al. Constructing Stake Structured $\text{TiO}_2\text{-NTs/Sb-doped SnO}_2$ Electrode Simultaneously with High Electrocatalytic and Photocatalytic Performance for Complete Mineralization of Refractory Aromatic Acid[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(6): 2375-2383.
- [10] ZHAO G, CUI X, LIU M, et al. Electrochemical Degradation of Refractory Pollutant Using a Novel Microstructured TiO_2 Nanotubes/Sb-doped SnO_2 Electrode[J]. Environmental & Science Technology, 2009, 43(5): 1480-1486.
- [11] WANG Q, JIN T, HU Z, et al. $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$ Anode for Efficient Electrocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Effect of $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ Architecture[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 102: 180-186.
- [12] CHEN Y, HONG L, XUE H, et al. Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$ Electrodes by Electrodeposition[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 648(2): 119-127.
- [13] WU W, HUANG Z H, LIM T T. Enhanced Electrochemical Oxidation of Phenol Using A Hydrophobic $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb-PTFE}$ Electrode Prepared by Pulse Electrodeposition[J]. RSC Advances, 2015, 5(41): 32245-32255.
- [14] GUO Y, DUAN T, CHEN Y, et al. Solvothermal Fabrication of Three-dimensionally Sphere-stacking Sb-SnO_2 Electrode Based on TiO_2 Nanotube Arrays[J]. Ceramics International, 2015, 41: 8723-8729.
- [15] CORREA-LOZANO B, COMINELLIS C, BATTISTI A D. Electrochemical Properties of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Electrodes Prepared by the Spray Pyrolysis Technique [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(7): 683-688.
- [16] CUI X, ZHAO G, LEI Y, et al. Novel Vertically Aligned TiO_2 Nanotubes Embedded with Sb-doped SnO_2 Electrode with High Oxygen Evolution Potential and Long Service Time[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 314-321.