

# 多元电极制备及其催化氧化氨氮废水性能

张寿通<sup>1\*</sup>, 李 阳<sup>2</sup>, 王文虎<sup>3</sup>, 阎光緒<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)克拉玛依校区工学院, 新疆 克拉玛依 834000;

2. 中石化江汉石油工程设计有限公司, 湖北 武汉 430223;

3. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249)

**摘要:**针对电化学氧化法处理氨氮废水过程中钌铱基电极制备成本高、稳定性不足的问题,采用浸渍提拉法制备了 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 四元改性电极。研究发现,当 Ru-Ir-Sn 摩尔比为 5.5:1:3.9 时,Sn 掺入导致 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 固溶体晶格发生畸变,晶体平均尺寸由 34.1 nm 减小至 28.4 nm,析氯电位窗口拓宽 20.8%,电极制备成本大大降低;掺杂质量分数 4% Ce 时,涂层晶粒尺寸细化至 22.5 nm,析氯催化活性显著提升,电极服役寿命较三元电极延长 60.2%。在优化工艺条件(电流密度 0.05 A/cm<sup>2</sup>、初始 Cl<sup>-</sup> 质量浓度 5 000 mg/L、pH 9.0)下,氨氮和总氮去除率分别达到 100% 和 98.5%,氨氮去除过程符合零级动力学模型。

**关键词:**电化学;掺杂改性;废水;动力学;活性;稳定性

中图分类号:X703;TQ035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0138-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.025

## Preparation of multi-component electrode and its performance in catalytic oxidation of ammoniacal nitrogen-containing wastewater

ZHANG Shou-tong<sup>1\*</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, WANG Wen-hu<sup>3</sup>, YAN Guang-xu<sup>1</sup>

(1. Faculty of Engineering, Karamay Campus, China University of Petroleum-Beijing, Karamay 834000, China;

2. Sinopec Jiangnan Petroleum Engineering & Design Co., Ltd., Wuhan 430223, China;

3. College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

**Abstract:** In view of the problems of high preparation cost and insufficient stability of ruthenium-iridium-based electrodes in the treatment of ammoniacal nitrogen-containing wastewater by electrochemical oxidation method, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> quaternary modified electrode is prepared via the dip-coating method. Research findings show that as the molar ratio of Ru-Ir-Sn is 5.5:1:3.9, the incorporation of Sn causes the lattice distortion in RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> solid solution, the average crystal size declines from 34.1 nm to 28.4 nm, the chlorine evolution potential window widens by 20.8%, and the preparation cost of the electrode is greatly reduced. As 4% (w/w) Ce is doped, the grain size of the coating is refined to 22.5 nm, the chlorine evolution catalytic activity of the electrode is significantly improved, and the service life of the electrode is extended by 60.2% compared with the ternary electrode. Under the optimized process conditions (a current density of 0.05 A/cm<sup>2</sup>, an initial Cl<sup>-</sup> concentration of 5 000 mg/L, and a pH of 9.0), the removal rates of NH<sub>3</sub>-N and TN reach 100% and 98.5%, respectively, and the ammoniacal nitrogen removal process conforms to the zero-order kinetic model.

**Key words:** electrochemical; doping modification; wastewater; kinetics; activity; stability

水体中的氨氮由于其来源广泛、排放量巨大以及污染影响严重,构成了一项重大的环境挑战<sup>[1-2]</sup>。目前,氨氮废水的处理方法主要分为物化法和生物法<sup>[3-6]</sup>。物化法中的电化学氧化法是在电极的催化作用下,氨氮直接在阳极失去电子被氧化去除,或者间接被阳极生成的强氧化性自由基氧化去除的过程<sup>[7]</sup>。该技术无需添加氧化还原剂、操作条件温和可控、处理效率高、环境友好,且能够适应高盐等恶劣条件,是极具潜力的氨氮废水处理技术之

一<sup>[3,8-9]</sup>。阳极材料作为电化学氧化法的核心,直接影响处理效率和成本<sup>[10]</sup>。钌铱二元涂层电极已被证明是高效电催化氧化阳极<sup>[11-15]</sup>。然而,高昂的成本长期以来是其应用的主要问题。因此,低成本高效率的钌铱基阳极材料开发成为当前该领域的研究重点<sup>[16-18]</sup>。

在材料开发中适量掺杂过渡金属、贵金属、非金属元素可以细化涂层颗粒,使涂层更加致密,提高电极稳定性和电催化活性。因此二元、三元和多元

收稿日期:2025-07-22;修回日期:2025-09-08

基金项目:中国石油大学(北京)克拉玛依校区科研启动基金(XQZX20240030)

作者简介:张寿通(1976-),男,博士,副教授,研究方向为能源化工污染控制与资源化,通讯联系人,zst@cupk.edu.cn。

化物涂层电极及稀土复合电极成为研究热点。例如,Chellammal 等<sup>[19]</sup>通过制备四元电极 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 提高电极催化活性;Audichon 等<sup>[20]</sup>通过向钌铱电极掺杂稀土元素 Ce,达到改善电极稳定性、延长使用寿命的目的。

尽管已有诸多研究,但兼具高性能、低成本、长寿命特点的电化学氧化阳极仍是该领域面临的关键瓶颈难题<sup>[21-23]</sup>,关于元素掺杂对钌铱基电极微结构-电催化性能耦合机制的研究仍不充分<sup>[24-25]</sup>。基于此,本研究通过浸渍提拉-热解法,经工艺调控制备了相较于传统 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极更具成本优势的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极。在对其进行表征和测试基础上,考察和验证了该电极的处理性能。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 电极制备

采用浸渍提拉-热解法制备电极。将工业纯钛片(TA2, 20 mm×20 mm×1 mm)依次用 400 目和 800 目砂纸打磨,去除表面氧化层。碱洗后放入 90℃ 左右、质量分数为 10% 的草酸溶液中刻蚀 2 h 并清洗。按一定比例混合乙醇、钌母液、铱母液配制涂液,设置涂液中聚乙二醇的质量分数为 20%,Ru/Ir 摩尔比 5.5:1,在金属总质量不变的条件下以一定比例的 Sn、Ce 进行掺杂。利用浸渍提拉机(上海三研,SYDC-100)进行涂覆,控制下降速度为 3 000 μm/s,上升速度为 2 000 μm/s,并采用 40 kHz 超声辅助涂覆。将涂刷后的钛片放入 100℃ 的烘箱中烘 10 min,转入马弗炉中在 500℃ 下煅烧 10 min,结束后取出空冷至室温。重复涂刷-烘干-煅烧过程 10 次,最后一次在相同设定温度下退火 1 h,完成电极制备。

### 1.2 电极表征

#### 1.2.1 物理表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss, SUPRA 55/55VP)观察电极表面的微观结构和形貌,分析涂层的致密性和平整度。通过能量色散 X 射线光谱(EDS)对涂层表面放大 100 倍进行面扫,分析涂层钌、铱、钛等元素的分布、含量等信息。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS D8 Focus)进行 XRD 分析,使用 Cu 靶(K<sub>α</sub>)辐射,加速电压 40 kV,电流 40 mA,2θ 角扫描范围为 10°~90°,扫描速度 5(°)/min。通过与 PDF 标准卡对比判断涂层中金属氧化物的晶型,并根据 Scherrer 公式<sup>[26]</sup>计算

晶体平均尺寸,同时计算获取晶体晶胞尺寸和结晶度等信息。

通过 X 射线光电子能谱(XPS, 赛默飞世尔, ESCALAB 250Xi)测试分析涂层表面元素价态及结合状态。X 射线源为 Al K<sub>α</sub>, hν = 1 486.6 eV,真空度低于 5×10<sup>-7</sup> Pa,结合能光谱参照污染碳的 C 1s 284.6 eV 进行修正。

#### 1.2.2 电化学表征

在电化学工作站(上海辰华 Chi660e)上完成电极电化学表征,采用三电极体系,自制阳极为工作电极,同等大小的 Pt 电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)或硫酸亚汞电极(MSE)为参比电极。

线性扫描伏安法(LSV)测试:在饱和 NaCl 溶液中,以饱和甘汞电极为参比电极,扫描速率 10 mV/s,扫描范围 0~1.3 V,以电流密度为 0.005 A/cm<sup>2</sup> 所对应电位为析氯电位;在 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,同样以饱和甘汞电极为参比电极,扫描速率 10 mV/s,扫描范围 0~1.5 V,以 0.005 A/cm<sup>2</sup> 所对应的电位为析氧电位。

循环伏安法(CV)测试:在饱和 NaCl 溶液中,以饱和甘汞电极为参比电极,扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为 0~1 V,通过 CV 曲线计算伏安电量。

电化学阻抗谱(EIS)测试:在 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中,以硫酸亚汞电极为参比电极,扫描速率 10 mV/s,测试范围为 1 MHz~1 Hz,偏置电压为 0.8 V,采用 Zview 软件对阻抗谱数据进行拟合,得到电极的阻抗性能。一般钛基金属氧化物涂层电极的阻抗可使用等效电路 R<sub>s</sub>(R<sub>ct</sub> CPE<sub>dl</sub>)(R<sub>f</sub> CPE<sub>f</sub>)进行拟合<sup>[27]</sup>。由于浸渍提拉法所制备的电极涂层较薄,电极自身电阻极小,因此用等效电路 R<sub>s</sub>(R<sub>ct</sub> CPE<sub>dl</sub>)进行拟合。

加速寿命:以蓝电电池测试系统(武汉蓝电电子,CT3001B)为电源,制备电极为测试电极,同等大小的钛板为阴极,1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液,恒温 40℃,设置电流密度为 2 A/cm<sup>2</sup>,至电压上升 5 V 为终点。按照电极使用寿命与电流密度的平方成反比的规律<sup>[28]</sup>,用公式换算特定电流密度下的使用寿命。

$$t_0 = (i_t/i_0)^2 \times [t/(365 \times 24)]$$

式中:t<sub>0</sub>为特定电流密度下的电极使用寿命,a;t为加速寿命实验中测试电流密度下的电极使用寿命,h;i<sub>0</sub>为特定电流密度,mA/cm<sup>2</sup>;i<sub>t</sub>为快速寿命实验中的电流密度,mA/cm<sup>2</sup>。

#### 1.2.3 阳极除氨氮性能测试

分别以制备的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极、Ti/RuO<sub>2</sub>-

$\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$  电极、 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2$  电极为工作电极,以同等大小的 Pt 板为阴极,以饱和甘汞电极为参比电极,分别在 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液、1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液、0.5 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液和 1 mol/L 的  $\text{NaCl}$  溶液(后三者皆以 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为促进电解质)中进行 LSV 测试,扫描速率 10 mV/s,扫描范围为 0~1.5 V,分析和比较不同阳极去除氨氮性能参数。

### 1.3 去除氨氮及动力学研究

采用双电极体系,以  $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-CeO}_2$  电极为阳极,以同等大小的 Cu 板为阴极,极板间距 2 cm,电解装置如图 1 所示。配制模拟炼厂高盐氨氮废水,初始氨氮质量浓度为 100 mg/L,初始  $\text{Cl}^-$  质量浓度为 5 000 mg/L,取 200 mL 配制水于圆柱形电解槽。电解过程中恒温 25℃,并以 300 r/min 匀速搅拌,电解 50 min 后取样检测,考察电极对氨氮废水的处理效果。

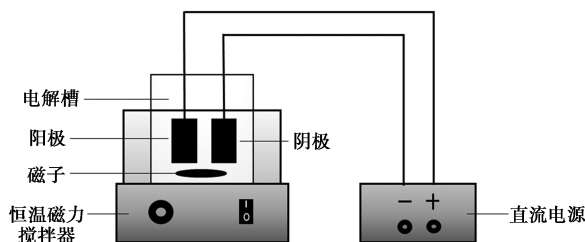


图 1 电解装置图

实验结合工业操作参数及前人研究成果,选取废液初始 pH、电流密度、初始  $\text{Cl}^-$  质量浓度为曲面响应法(RSM)变量因素,以总氮、氨氮去除率为 RSM 响应值,从而筛选出氨氮去除最优工艺条件。

在氨氮去除最优工艺条件下电解 50 min,每 5 min 为间隔取样检测,通过对样品氨氮、总氮、总氯、余氯、硝态氮、亚硝态氮、pH 的检测,进而分析得到氨氮去除反应动力学模型。

### 1.4 水质检测

溶液 pH 由 pH 计检测,氨氮由复合氨气敏电极(奥豪斯,501 Ammonia E)测得,总氮由过硫酸盐氧化法测定,余氯、总氯采用 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法(DPD 法)测得,硝态氮由镉还原法测定,亚硝态氮由重氮化法测得。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 电极基本参数

采用前述方法制备的  $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$  电极基本物相和性能参数见表 1。

表 1  $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$  电极的基本参数

参数	值
晶体尺寸/nm	34.1
析氧电位/(V vs.SCE)	0.8684
析氯电位/(V vs.SCE)	1.0796
电位差/(V vs.SCE)	0.2038
伏安电量 $Q/\times 10^2(\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.25
$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	0.3679
加速寿命 $t/\text{h}$	39.86
实际使用寿命 $t_0/\text{a}$	45.5

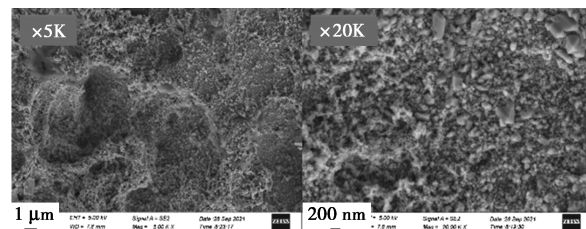
### 2.2 元素掺杂改性 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 制备及性能表征

#### 2.2.1 掺杂元素 Sn

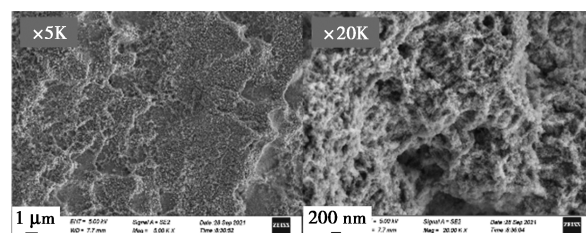
在电解过程中,掺杂 Sn 能提高电极的析氧电位从而有效抑制析氧副反应的发生<sup>[29-30]</sup>。此外,Sn 能与 Ru、Ir 形成氧化物固溶体,提高涂层的稳定性。而且 Sn 价格低廉,掺杂适量 Sn 置换部分钌铱可以减少电极成本。本研究制备掺杂元素 Sn 的电极(Ru、Ir、Sn 摩尔比分别为 5.5:1:1.3、5.5:1:2.6、5.5:1:3.9、5.5:1:5.2、5.5:1:6.5,记为 Sn-1~Sn-5)并进行表征,了解涂层变化规律,确定优化配比。

#### (1) SEM 表征

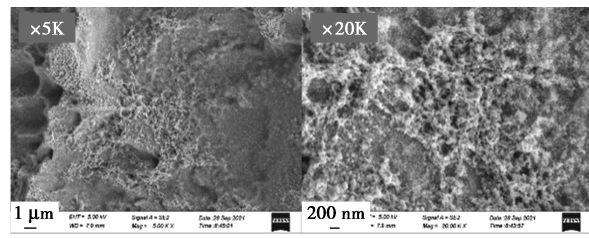
Sn-1~Sn-5 电极形貌如图 2 所示。由于 Sn 具有更大的原子半径,低 Sn 掺杂制备的涂层表面较为均匀。随着 Sn 掺杂比例的上升,电极表面形貌由 Sn-1~Sn-3 的絮状纳米晶体覆盖的“蜂窝状”转变为 Sn-4、Sn-5 的“丘陵状”,有明显的“峰”和“谷”,峰部有较多纳米晶体析出。当 Ru、Ir、Sn 摩尔比 5.5:1:6.5(Sn-5 电极)时,涂层表面有裂纹出现。由此



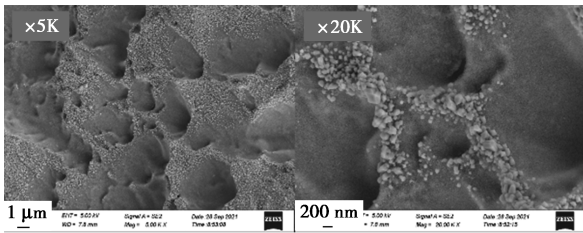
(a) Sn-1



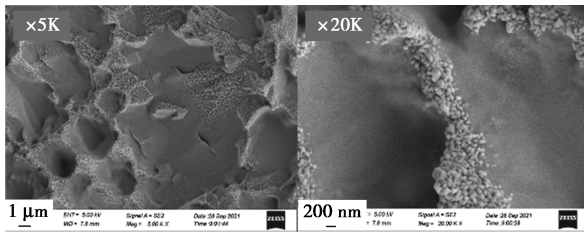
(b) Sn-2



(c) Sn-3



(d) Sn-4



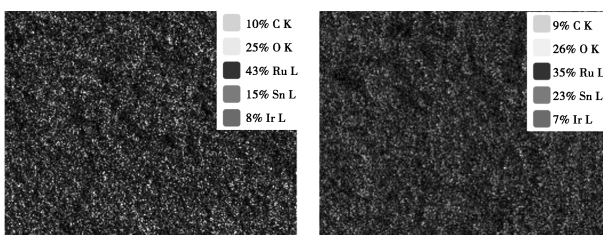
(e) Sn-5

图 2 不同 Sn 掺杂阳极 SEM 表面形貌

可见,Sn 的掺杂量对钌铱电极形貌有较大影响,Sn 掺杂量过多或过少均不利于  $\text{RuO}_2-\text{IrO}_2-\text{SnO}_2$  固溶体的生成,而且由于各金属氧化物线性膨胀系数不同,涂层结构及形貌会受到不利影响,从而降低涂层电催化活性和稳定性。

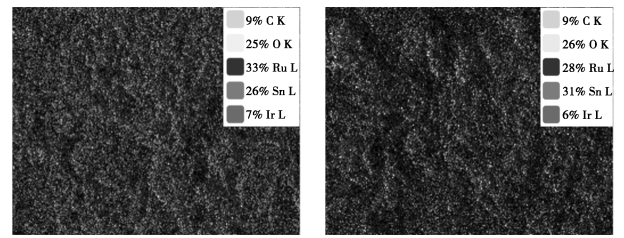
(2)EDS 表征

从图 3 可以看出,电极 Sn-1~Sn-5 中 RuIrSn、Ti 占比变化范围均较小,RuIrSn 占比随 Sn 掺杂量的增加先缓慢上升后缓慢下降,Ti 占比规律恰好相反,Sn-3 电极 RuIrSn 占比最高,达 24%,这说明 Ru、Ir、Sn 摩尔比 5.5:1:3.9 时涂层固溶效果较好。而 Ti 占比低说明涂层更加均匀致密,减少了基材 Ti 的暴露。对 Sn-3 和 Sn-5 电极涂层表面峰和谷位置的 XRD 分析(图 4)表明,峰区域中的 Ru 质量占比明显更高,在 Sn-3 电极中峰区域 Ru 含量超过谷



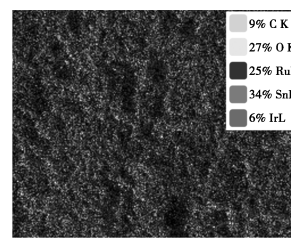
(a) Sn-1

(b) Sn-2

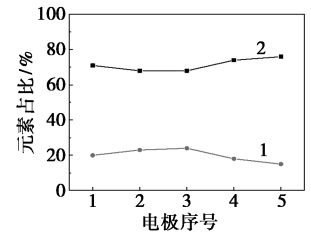


(c) Sn-3

(d) Sn-4



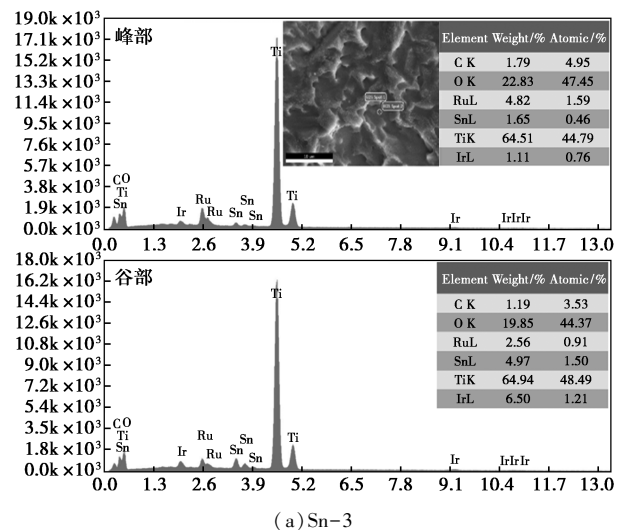
(e) Sn-5



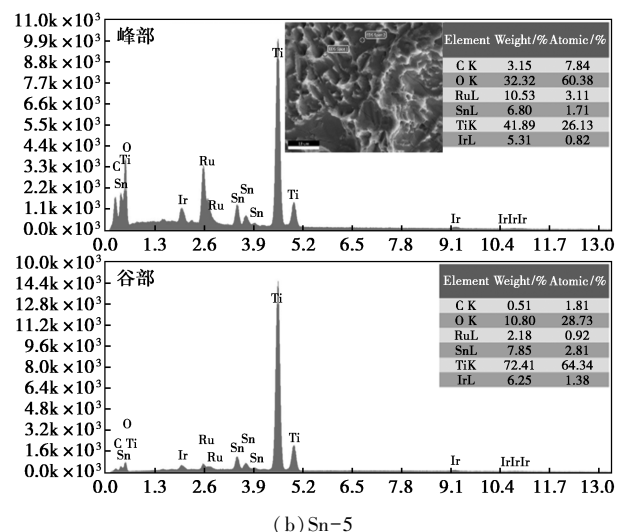
1—RuIrSn; 2—Ti

(f)元素占比

图 3 不同 Sn 掺杂阳极元素含量变化



(a) Sn-3



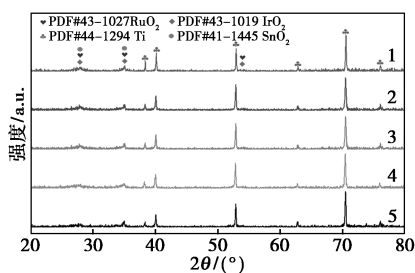
(b) Sn-5

图 4 电极 Sn-3、Sn-5 涂层峰谷区域成分比较

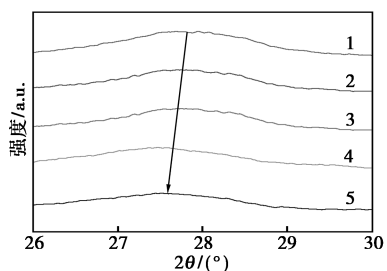
区域 88.3%，而 Sn-5 更增至 5 倍多，推测峰区域析出的纳米颗粒以 RuO<sub>2</sub> 晶体颗粒为主，而 Sn 掺杂会加重 RuO<sub>2</sub> 晶体颗粒在峰部析出的趋势。

(3) 物相组成表征

图 5 为 Sn-1~Sn-5 电极 XRD 图。Sn-1~Sn-5 电极在约 28°、35° 处出现的位移和重叠峰表明，在煅烧过程中形成了 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 的固溶体<sup>[18]</sup>，而 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 固溶体、Ru 和 Ir 的一元氧化物以及 SnO<sub>2</sub> 特征衍射峰不明显或不存在。



(a) XRD



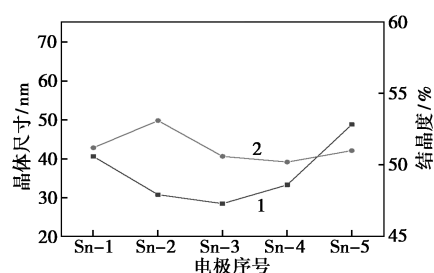
(b) 局部放大图

1—Sn-1; 2—Sn-2; 3—Sn-3; 4—Sn-4; 5—Sn-5

图 5 不同 Sn 掺杂阳极 XRD 图

将图 5 中 26°~30° 范围衍射图放大可见，当 Sn 的掺杂量较多时，衍射峰明显向低角度方向位移。对比 SnO<sub>2</sub> 金红石晶胞尺寸  $a=b=4.738\ 2\ \text{Å}$  ( $1\ \text{Å}=0.1\ \text{nm}$ )、 $c=3.187\ 1\ \text{Å}$ ，金红石 RuO<sub>2</sub> 晶胞尺寸  $a=b=4.499\ 4\ \text{Å}$ 、 $c=3.107\ 1\ \text{Å}$ ，金红石 IrO<sub>2</sub> 晶胞尺寸  $a=b=4.498\ 3\ \text{Å}$ 、 $c=3.154\ 4\ \text{Å}$ ，Sn 掺杂电极晶胞尺寸  $a, b$  均在  $4.499\ 4\sim 4.738\ 2\ \text{Å}$  范围内，其中 Sn-3 电极  $a=b=4.591\ 0\ \text{Å}$ 、 $c=3.112\ 7\ \text{Å}$ ，证明了 Sn 的掺杂使金红石钌铱氧化物发生了晶格畸变<sup>[31]</sup>，形成了 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 的固溶体。

随着 Sn 掺杂量的不断增加，各涂层晶体尺寸先减小后增大(图 6)。当 Ru、Ir、Sn 摩尔比 5.5:1:3.9 时(电极 Sn-3)晶体平均尺寸最小，为 28.4 nm，晶体尺寸较 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 减小 16.7%，这与此条件下生成较为均质的固溶体有关。各电极涂层结晶度在 50%~55% 之间，变化幅度较小。



1—晶体尺寸; 2—结晶度

图 6 不同 Sn 掺杂阳极晶体尺寸及结晶度变化

(4) 电化学分析测试

表 2 为 Sn-1~Sn-5 电极电化学表征及计算结果。归因于 Ru 比例减少且 Sn 系电极析氯、析氧电位较高，各涂层析氯、析氧电位均基本随着 Sn 掺杂量的增加而上升。但 Sn 的掺杂使电极电位差(电势窗口)增大，有利于实现较高的电流效率。Sn 的掺杂使电极自身电阻增大，故由  $R_s(R_{ct}, CPE_{dl})(R_f, CPE_f)$  进行拟合发现，Sn-2 电极  $R_{ct}$ 、 $R_f$  均最小，说明其导电性最好且催化活性最高。Sn-2、Sn-3 电极加速寿命分别为 20.10、21.38 h，处于较高水平，这与其生成较为稳定的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 固溶体有关。综合考虑，本实验中 Ru、Ir、Sn 摩尔比 5.5:1:3.9 为最优配比。相较于 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极，Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极电势窗口加宽 20.8%，同时 Sn 的掺杂使 Ru、Ir 使用量减少了近 50%，极大降低了电极成本。

表 2 不同 Sn 掺杂阳极电化学表征及计算结果

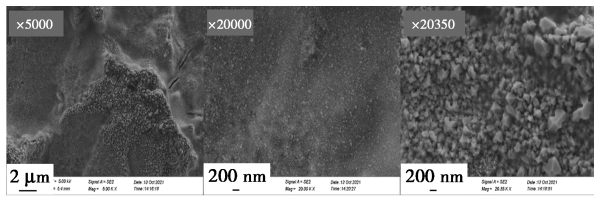
电极 序号	析氧 电位/ (V vs. SCE)	析氯 电位/ (V vs. SCE)	伏安 电位差/ (V vs. SCE)	电量 $Q/\times 10^2$ (mC· cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}/$ $\times 10^2$ (Ω· cm <sup>-2</sup> )	$R_f/$ (Ω· cm <sup>-2</sup> )	$t/h$	$t_0/a$
Sn-1	1.3154	1.1037	0.2117	1.18	1.2858	3.2930	7.55	8.61
Sn-2	1.3218	1.1052	0.2166	1.06	0.8011	2.4890	20.10	22.94
Sn-3	1.3458	1.0997	0.2461	0.88	1.5993	5.6960	21.38	24.41
Sn-4	1.3686	1.1125	0.2561	0.87	1.0381	5.7490	3.01	3.44
Sn-5	1.4510	1.1054	0.3456	0.64	0.8417	7.9020	1.38	1.57

2.2.2 掺杂元素 Ce

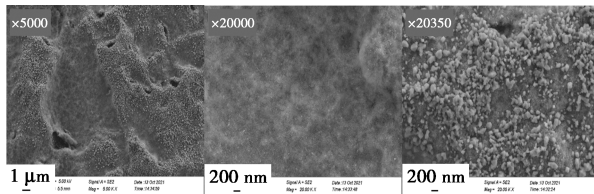
掺杂稀土元素 Ce 能有效细化涂层晶粒<sup>[32-34]</sup>，增加电极活性位点，同时使涂层更加致密稳定。保持 Ru-Ir-Sn 总量和摩尔比 5.5:1:3.9 不变，制备不同 Ce 掺杂量的电极(Ce 质量分数 1%、2%、3%、4%、5%，记为 Ce-1~Ce-5)并进行表征测试，了解涂层变化规律，确定优化配比。

(1) 表面结构表征

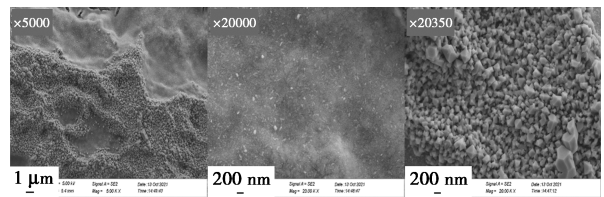
Ce-1~Ce-5 电极 SEM 形貌十分相似,均包含致密区和松散区(图 7),表明 Ce 的掺杂对涂层均质化不利。致密区面积较大,基本看不到晶体颗粒,涂层十分均匀;松散区有较多纳米晶体颗粒析出,且晶体颗粒堆积松散。通过 XRD 分析(图 8)可以看出,致密区元素含量与原料配比较为一致,但各电极松散区 Ru 含量普遍畸高,表明晶体颗粒可能以 RuO<sub>2</sub> 为主。



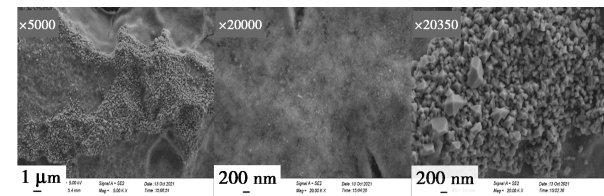
(a) Ce-1



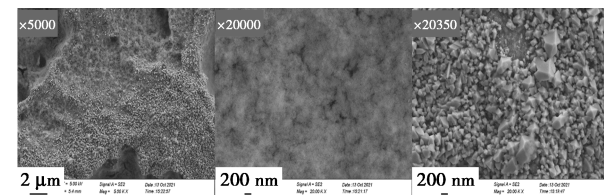
(b) Ce-2



(c) Ce-3

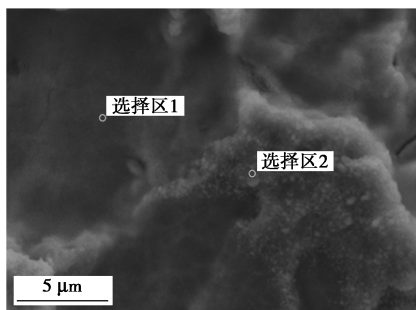


(d) Ce-4

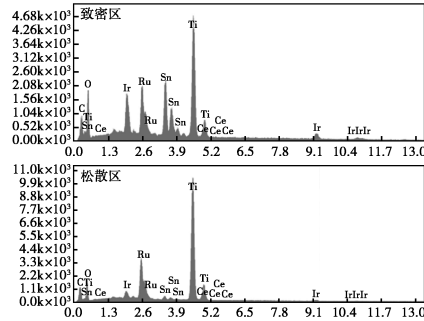


(e) Ce-5

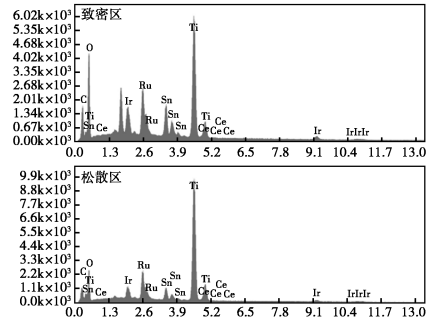
图 7 不同 Ce 掺杂阳极 SEM 表面形貌 (左:整体;中:致密区;右:松散区)



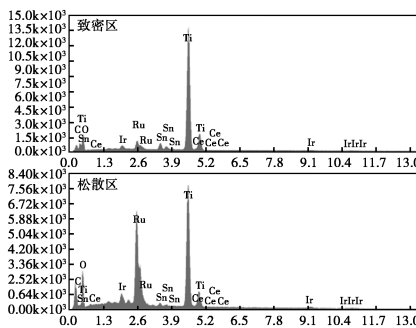
(a) 选择区域(Ce-1 为例)



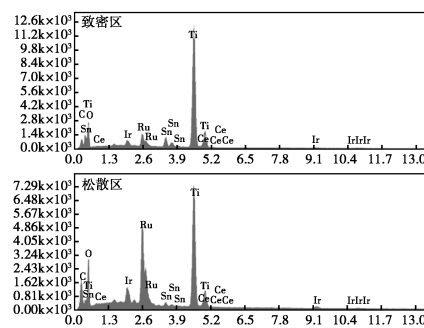
(b) Ce-1



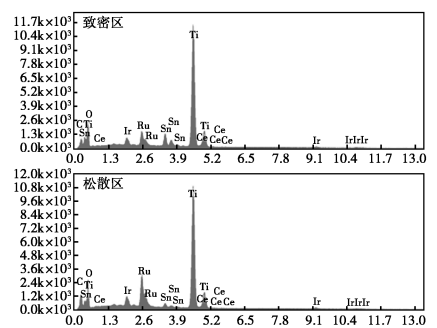
(c) Ce-2



(d) Ce-3



(e) Ce-4



(f) Ce-5

图 8 掺杂 Ce 电极不同涂层区域成分比较(选择区 1-致密区;选择区 2-松散区)

(2) EDS 表征

由图 9 可以看出,Ce-1~Ce-5 电极 RuIrSn 占 比随 Ce 掺杂量的增加先缓慢上升后急速下降,Ti

占比规律恰好相反。Ce-4 电极 RuIrSn 占比最高, Ti 占比最低,表明 Ce 掺杂量为 4% 时涂层能更好地 保护基体,进一步增加 Ce 含量反而对涂层结构不利。

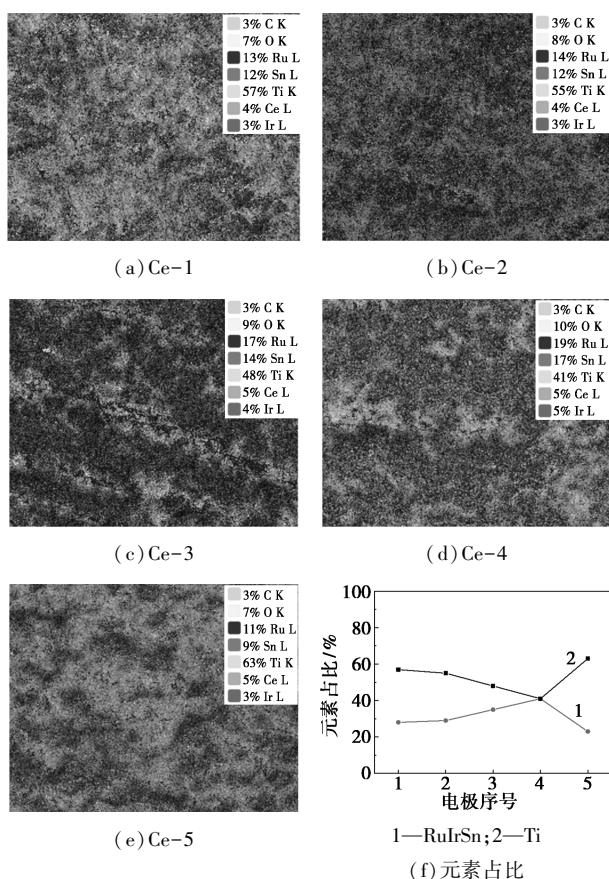
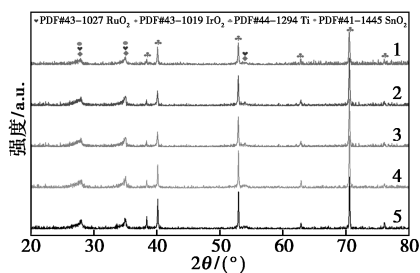


图 9 不同 Ce 掺杂阳极 EDS 面扫结果及元素含量变化

(3) 物相组成表征

图 10 为电极 Ce-1~Ce-5 的 XRD 图。Ce-1~Ce-5 电极在约 28°、35° 处出现的位移和重叠峰表明,在煅烧过程中可能形成了 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 的固溶体。约 54° 处还可以看到衍射峰,这可能是由于 Ce 的掺杂使固溶结构更加复杂且晶粒细化出现多种固溶体。XRD 图中并未检测到 CeO<sub>2</sub>,而 EDS 测试显示有 Ce 元素的存在,因此 Ce 可能是以置换或填隙形式进入晶格,或是以小团簇的形式均匀地分散在涂层中,使得衍射峰发生微小变化,使晶体产生晶格畸变,增大内能,从而增大涂层反应活性<sup>[35]</sup>。



1—Sn-1; 2—Sn-2; 3—Sn-3; 4—Sn-4; 5—Sn-5

图 10 不同 Ce 掺杂阳极 XRD

Ce 掺杂量与各涂层晶体尺寸、结晶度变化并无明显规律(图 11),晶体尺寸在 21.3~24.5 nm 之间,结晶度在 54%~59% 之间。掺杂质量分数 4% Ce 制得的 Ce-4 电极  $a=b=4.5627 \text{ \AA}$ 、 $c=3.1173 \text{ \AA}$ ,涂层晶粒尺寸较 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 进一步降低 20.8%,可见稀土元素 Ce 的掺杂对晶粒细化有明显作用。

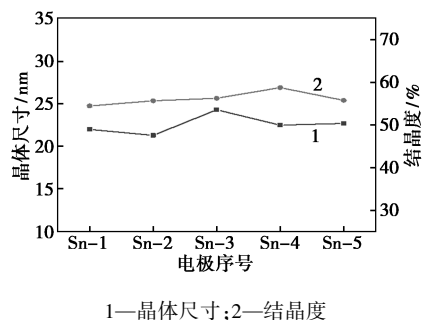


图 11 不同 Ce 掺杂阳极晶体尺寸及结晶度变化

(4) 电化学分析测试

由表 3 可知,各涂层析氯、析氧电位均随着 Ce 掺杂量的增加先下降后上升。当 Ce 掺杂量为 4% 时,其析氧、析氯电位均达到最低值,分别为 1.3007、1.0973 V,这可能是由于 Ce 的掺杂使晶体细化,增大了活性面积,从而使电极析氯、析氧催化活性升高。电极伏安电量则先上升后下降,当 Ce 掺杂量为 4% 时伏安电量最大,电极  $R_{ct}$  最小,同样说明此条件下电极析氯催化活性最好。另外,Ce-4 电极加速寿命长达 34.25 h,较 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极延长 60.2%,这同样归因于该条件下形成了稳定的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 固溶体。实验结果证明掺杂 Ce 既提高了涂层的电催化活性又维持了电极使用寿命。

表 3 不同 Ce 掺杂阳极电化学表征及计算结果

电极序号	析氧电位/(V vs. SCE)	析氯电位/(V vs. SCE)	电位差/(V vs. SCE)	伏安电量 $Q/\times 10^2$ (mC·cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$t/h$	$t_0/a$
Ce-1	1.3176	1.1086	0.2090	1.42	3.7880	21.93	25.03
Ce-2	1.3117	1.1037	0.2080	1.49	3.7390	28.28	32.28
Ce-3	1.3091	1.1012	0.2079	1.68	3.3760	29.56	33.75
Ce-4	1.3007	1.0973	0.2034	1.75	3.3670	34.25	39.09
Ce-5	1.3029	1.1031	0.1998	1.71	3.6580	19.15	21.86

2.3 商业钌铱电极与自制电极对比分析

将自制的钌铱改性电极与工业普遍应用的某商业化钌铱电极进行了涂层结构、成分和电化学性能

比较。

### 2.3.1 商业电极表面结构表征

#### (1) SEM 表征

商业电极 SY 表面(图 12)有明显的“泥裂状”,均匀性较差,涂层质量不及自制电极。

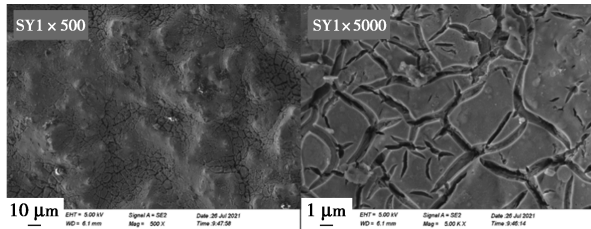


图 12 商业阳极 SEM 表面形貌

#### (2) EDS 表征

对商业电极 SY 涂层表面进行 EDS 面扫(图 13)发现,该商业电极 Ru、Ir、Sn 质量分数分别为 16%、3%、3%。涂层中还包含 Fe(2%)、Cu(2%) 以及 Si(4%)。上述成分配比虽然降低了电极成本,但是也会对电极性能产生不利影响。

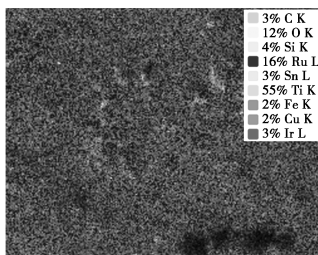


图 13 商业阳极 EDS 面扫

### 2.3.2 电化学性能对比

从表 4 中可以看出,相较于商业电极 SY,自制电极析氯电位较低,活性氯氧化效率更高;得益于更好的涂层质量,自制电极加速寿命显著延长。以上特征证明了自制电极的优势。

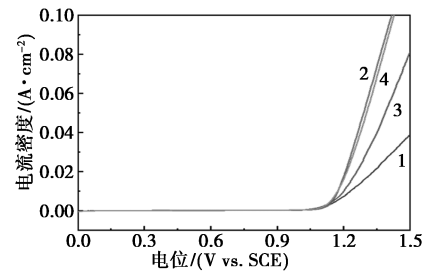
表 4 不同阳极电化学表征及对比结果

电极种类	析氧 电位/ (V vs. SCE)	析氯 电位/ (V vs. SCE)	电位差/ (V vs. SCE)	t/h
自制 Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	1.3458	1.0997	0.2461	21.38
自制 Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	1.3007	1.0973	0.2034	34.25
商业 Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub>	1.3784	1.1221	0.2563	18.35

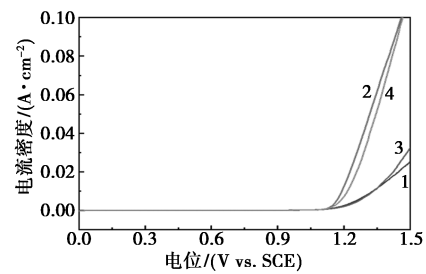
## 2.4 改性电极处理高氯盐氨氮废水性能测试

测试和比较了 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极、优化改性后的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极和 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-

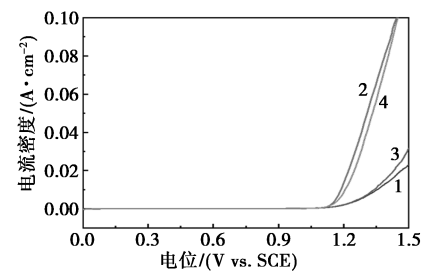
CeO<sub>2</sub> 电极的除氨氮性能。



(a) Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>



(b) Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>



(c) Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

1—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2—NaCl; 3—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4—NH<sub>4</sub>Cl

图 14 不同阳极除氨氮性能 LSV 测试

从图 14(a)中可以看出,在 LSV 曲线极化段,相同电位下,Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极在 NaCl 溶液中始终保持最高电流密度,在 NH<sub>4</sub>Cl 溶液中次之,但二者相差极小,而在(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液较低,因此 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极在处理含氯氨氮废水以间接氧化为主。在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电流密度最低,可见其析氧活性较低,析氧电位相对较高,氨氮废水处理有效过程则发生在 NaCl 溶液和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 LSV 极化曲线之间。

从图 14(b)中可以看出,Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极与 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极 LSV 曲线变化规律相似,因此 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极在处理高氯盐氨氮废水时同样以间接氧化为主。但在约 1.4 V 时 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极在 NaCl 溶液和 NH<sub>4</sub>Cl 溶液中的 LSV 极化曲线相交,意味着电势较高时,电极表面 Cl<sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 同时发生电子转移,说明氨氮处理过程中直接氧化、间接氧化反应同时发生。相比 Ti/

RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极, 相同电位下 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极在 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中电流密度更低, 这是因为 Sn 的掺杂使得 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极析氧电位升高, 电势窗口增大, 更加有利于电催化活性的提升。同样的规律发生在 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极[图 14(c)]。

比较 3 种电极对同一溶液的作用效果(图 15), 在 LSV 曲线极化段, 相同电位下 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极在 NH<sub>4</sub>Cl 溶液、NaCl 溶液中均始终保持最高电流密度, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 电极次之, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极电流密度最小, 但三者差距较小。研究证明掺杂 Sn 降低电极成本的同时基本保持了 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极优越的电催化活性和效率, 增大了电势窗口, 而掺杂微量 Ce 能够有效细化晶体颗粒、增大活性面积, 从而提高电极电催化活性。

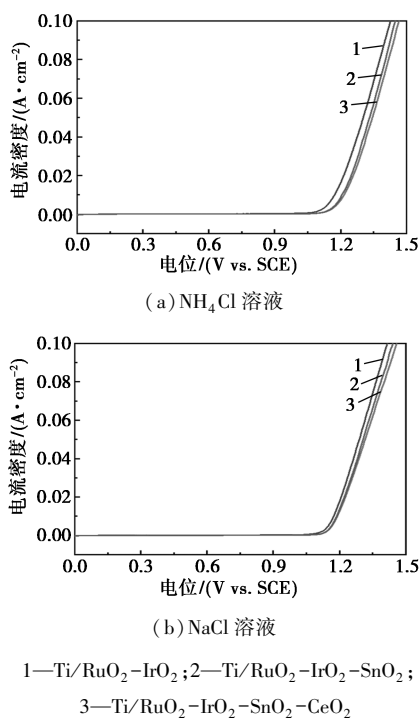


图 15 不同阳极 LSV 测试

综合以上结果, 掺杂 Sn、Ce 改性的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电极不仅具有较低的制造成本, 而且具有电势窗口大、电催化活性高、使用寿命较长的优点。

## 2.5 处理氨氮废水性能实验

### 2.5.1 工艺参数优化与去除实验

首先采用 Box-Behnken 中心组合法<sup>[36]</sup> 设计工艺优化实验方案, 通过实验结果采用响应曲面法确定主要影响因子, 以及对所得回归方程进行最优分析, 得到总氮、氨氮去除率均为 100% 时的工艺参数, 结果见表 5。在该工艺参数条件下, 理论上总

氮、氨氮去除率均可达到 100%。利用模拟炼化氨氮废水进行实验验证, 结果表明氨氮去除率 100%、总氮去除率 98.5%, 前者完全吻合, 后者预测值与实际值之间的相差仅为 1.5%。此结果也意味着, 虽然实际并未检出硝态氮组分, 但微量氨氮确有可能转化成了硝态氮形态。

表 5 总氮和氨氮去除率的工艺参数优化

响应值	初始 Cl <sup>-</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )	预测值/实际值/%	%
氨氮去除率/%	5000	9	0.050	100	100
总氮去除率/%	5000	9	0.050	100	98.5

### 2.5.2 氨氮去除动力学

将最优条件下氨氮去除过程进行动力学探究, 以时间  $t$  为自变量, 分别以  $C_t$ 、 $-\ln(C_t/C_0)$ 、 $1/C_t-1/C_0$  为因变量进行零级、一级和二级动力学模拟,  $C_t-t$  曲线如图 16 所示, 所得动力学方程及相关系数  $R^2$  见表 6。可以看到, 零级动力学方程相关系数  $R^2$  最高, 为 0.9859。

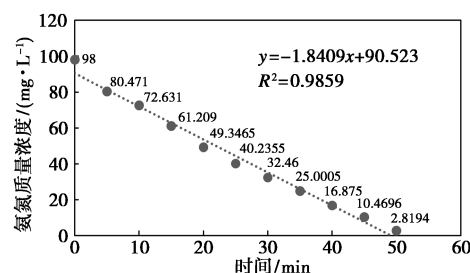


图 16 氨氮去除零级反应动力学拟合曲线

表 6 氨氮去除反应动力学方程拟合

动力学级数	动力学方程	相关系数 $R^2$
零级	$C_t = -1.6505t + 87.172$	0.9859
一级	$-\ln(C_t/C_0) = 0.0591t - 0.335$	0.8684
二级	$1/C_t - 1/C_0 = 0.0041t - 0.0508$	0.4556

所以本实验最优条件下, 高浓度氨氮使活性氯生成速率远大于氨氮氧化速率, 反应符合零级动力学模型。

## 3 结论

本研究在 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 基础上通过掺杂 Sn、Ce 分别制备了低成本三元和四元电极, 进行了涂层表征测试, 以及电化学催化氧化处理氨氮废水工艺和反应动力学研究, 结论如下。

(1) 当 Ru-Ir-Sn 摩尔比为 5.5:1:3.9 时, 钌铱氧化物发生晶格畸变, 晶体尺寸减小 16.7%, 电极析氯电势窗口拓宽 20.8%, 同时大大降低电极成本; Ce 元素以 4% 质量分数掺杂时, 涂层晶粒尺寸进一步降低 20.8%, 析氯催化活性提升, 电极服役寿命较 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 电极延长 60.2%, 展现出优异的涂层稳定性和稳定的催化活性。

(2) 通过响应曲面法优化确定电极对氨氮废水处理的最佳工艺条件为: 电流密度 0.05 A/cm<sup>2</sup>、初始 Cl<sup>-</sup> 质量浓度 5 000 mg/L、pH 9.0。在此条件下氨氮和总氮去除率分别达到 100% 和 98.5%。动力学分析表明, 氨氮去除过程符合零级动力学模型。

(3) 本研究提出的多元金属氧化物掺杂策略, 为高性能尺寸稳定阳极的设计提供了新思路, 相关成果对高盐氨氮废水处理的工业化应用具有重要指导意义。

### 参考文献

- [1] Liu S, Hu K, Xie Z, *et al.* Redistribution of dissolved inorganic nitrogen loading and transport in global rivers via surface water regulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2025, 963:178546.
- [2] Edwards T M, Puglis H J, Kent D B, *et al.* Ammonia and aquatic ecosystems—A review of global sources, biogeochemical cycling, and effects on fish[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907:167911.
- [3] Manasa R L, Mehta A. Current perspectives of anoxic ammonia removal and blending of partial nitrifying and denitrifying bacteria for ammonia reduction in wastewater treatment[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 41:102085.
- [4] Bao H, Wu M, Meng X, *et al.* Application of electrochemical oxidation technology in treating high-salinity organic ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5):110608.
- [5] Ma H, Chen G, Huang F, *et al.* Catalytic ozonation of ammonia nitrogen removal in wastewater: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52:103542.
- [6] Zhu Y, Chang H, Yan Z, *et al.* Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328:125094.
- [7] Garcia-Segura S, Ocon J D, Chong M N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—A review[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 113:48–67.
- [8] Gendel Y, Lahav O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63:209–219.
- [9] 李黎, 赵国萍, 黄光法, 等. 电化学氧化法处理低浓度氨氮废水[J]. *工业水处理*, 2025, (7):140–146.
- [10] 黄伟俊, 严樟, 旷文杰, 等. 阳极材料对电氧化及其耦合 UV 处理酸性氨氮废水的影响分析[J]. *环境化学*, 2023, 42(11):3645–3657.
- [11] Galoppo S, Fenti A, Falco G, *et al.* Efficient electrochemical removal of ammoniacal nitrogen from livestock wastewater: The role of the electrode material[J]. *Heliyon*, 2024, 10(17):e36803.
- [12] Le Luu T, Kim J, Yoon J. Physicochemical properties of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> electrodes affecting chlorine evolutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21:400–404.
- [13] Li J, Yang Z, Xu H, *et al.* Electrochemical treatment of mature landfill leachate using Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> and Al electrode: Optimization and mechanism[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(53):47599–47609.
- [14] Mattos-Costa F I, De Lima-Neto P, Machado S A S, *et al.* Characterization of surfaces modified by sol-gel derived Ru<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> coatings for oxygen evolution in acid medium[C]. Oxford, 1998.
- [15] Arunkumar G, Deviga G, Mariappan M, *et al.* Doping Ir/Ru and comparing electrocatalytic activity of cobalt metal organic framework (MOF) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Enhanced bifunctional and overall water splitting activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 147:150026.
- [16] Wang H, Chen Y, Wen T, *et al.* Stabilizing bulk lattice oxygen via the enhancement of Ir/Ru-O bonds for stable oxidation catalysts in acidic media[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 371:125219.
- [17] Affagh Z, Khataee A, Jamal S A, *et al.* Mixed metal oxide (Ru, Ir, Sn) electrodes in the anodic activation of peroxydisulfate for a sustainable degradation of rifampicin[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 138:575–585.
- [18] Yu N, Lu X, Song F, *et al.* Electrocatalytic degradation of sulfamethazine on IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> composite electrodes: Influencing factors, kinetics and modeling[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4):105301.
- [19] Chellammal S, Kalaiselvi P, Ganapathy P, *et al.* Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated on Ti anode[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9:1690–1699.
- [20] Audichon T, Morisset S, Napporn T W, *et al.* Effect of adding CeO<sub>2</sub> to RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed nanocatalysts: Activity towards the oxygen evolution reaction and stability in acidic media[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(8):1128–1137.
- [21] Wang J, Hu Y, Cao T, *et al.* Selection and applications of electrocatalysts for electrochemical anodizing oxidation of emerging contaminants in water: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505:159620.
- [22] Mehrkhah R, Hadavifar M, Mehrkhah M, *et al.* Recent advances in titanium-based boron-doped diamond electrodes for enhanced electrochemical oxidation in industrial wastewater treatment: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 358:130218.
- [23] Hu W, Yang D, Chang Y, *et al.* Electrocatalytic oxidation for organic wastewater: Recent progress in anode material, reactor, and process combination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496:154120.

分别是 CS 的 1.48 倍和 1.34 倍。最佳反应条件为: Arg-CS 投加量 0.9 mL, 体系温度 30℃, pH=6, Cu<sup>2+</sup> 初始浓度为 50 mg/L。在此条件下, 絮凝率和 Cu<sup>2+</sup> 去除率分别达到 98.98% 和 84.8%。

### 参考文献

- [1] 袁亚男, 姜廷良, 周兴, 等. 青蒿素的发现和发展[J]. 科学通报, 2017, 62(18): 1914-1927.
- [2] 李海波, 秦大鹏, 葛雯, 等. 青蒿化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2019, 50(14): 3461-3470.
- [3] 蒋沅岐, 董玉洁, 周福军, 等. 青蒿素及其衍生物的研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(2): 599-608.
- [4] 肖立皓, 李海波, 黄玉欣, 等. 青蒿的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(5): 1160-1167.
- [5] 姜燕, 尤婷婷, 柳佳齐, 等. 壳聚糖絮凝作用在中药和果酒澄清中的应用[J]. 食品工业, 2015, 36(2): 228-231.
- [6] Pawel K, Aleksej Z, Agnieszka V, *et al.* Investigations of metallic elements and phenolics in Chinese medicinal plants[J]. Open Chemistry, 2020, 18(1): 1381-1390.
- [7] 章国磊, 王静, 李铭铭, 等. 人参口服液澄清工艺的优化[J]. 中成药, 2021, 43(11): 3121-3124.
- [8] 肖婷, 邹文杰, 余可馨, 等. 壳聚糖基絮凝剂絮凝高岭土的动力学及絮体结构[J]. 工程科学报, 2025, 47(2): 224-233.
- [9] Rafsanjany N, Lechtenberg M, Petereit F, *et al.* Antiadhesion as a functional concept for protection against uropathogenic Escherichia coli: In vitro studies with traditionally used plants with antiadhesive activity against uropathogenic Escherichia coli[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 145(2): 591-597.
- [10] Feng Y, Xie Y, Li Q, *et al.* Preparation and flocculation effect of copper ion imprinted chitosan flocculant [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2023, 42(6): e14143.
- [11] Alidoust D, Kawahigashi M, Yoshizawa S, *et al.* Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150: 103-110.
- [12] 何义, 汤霞, 魏燕. 改性阳离子高分子絮凝剂 CS-g-ADM 的制备及性能研究[J]. 兰州交通大学学报, 2024, 43(3): 127-135.
- [13] Wu H, Shen W, Zhao Q, *et al.* Synthesis of chitosan-based flocculant by dielectric barrier discharge modification and its flocculation performance in wastewater treatment [J]. RSC Advances, 2024, 14(4): 2410-2421.
- [14] Dalhatu S N, Modu K A, Mahmoud A A, *et al.* L-Arginine grafted chitosan as corrosion inhibitor for mild steel protection [J]. Polymers, 2023, 15(2): 398.
- [15] 张建伟, 王新文, 冯颖, 等. 壳聚糖投加量对白芍水提液絮凝效果的影响研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2017, 44(6): 742-748.
- [16] Tanreh S, Rezvani M, Ganji M D. Molecular simulation investigations on interaction properties of the teriflunomide-chitosan complex in aqueous solution[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023, 174: 111171.
- [17] Xiang H R, Yang Z H, Min X B, *et al.* Enhanced recovery of germanium(IV) from zinc residue leachate by tartaric acid functionalized chitosan: Experiments and DFT calculation [J]. Hydrometallurgy, 2023, 221: 106121. ■
- (上接第 147 页)
- [24] Sun H, Wang C, Liu H, *et al.* Electrochemically regulating COD/TN ratio of aged landfill leachate via rapid chlorine-mediated ammonia oxidation with RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>/Ti anode [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(4): 113255.
- [25] Mardani S, Aghabalaee V, Baghdadi M, *et al.* Application of Cu@Cu foam and RuO<sub>2</sub>@Ti for removal of nitrogen compounds and organic matters from non-standard treated municipal wastewater by continuous electrochemical process: Optimization and mechanism [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 191: 523-539.
- [26] Kawsar M, Hossain M S, Bahadur N M, *et al.* Synthesis of nano-crystallite hydroxyapatites in different media and a comparative study for estimation of crystallite size using Scherrer method, Halder-Wagner method size-strain plot, and Williamson-Hall model [J]. Heliyon, 2024, 10(3): e25347.
- [27] Tao Z, Zhao Z, Wang C, *et al.* State of charge estimation of lithium batteries: Review for equivalent circuit model methods [J]. Measurement, 2024, 236: 115148.
- [28] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications 3rd ed [M]. Hoboken: Wiley, 2001.
- [29] 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]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(10): 3888-3898.
- [30] 梁吉艳, 耿聪, 李丹, 等. 钛基锡锡氧化物电极掺杂改性及应用研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 810-814.
- [31] 稽雷, 王均涛, 刘文彬, 等. 钎锡比对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. 电化学, 2008, (3): 263-268.
- [32] Liu H, Zhao K, Wang T, *et al.* Facile preparation of cerium (Ce) and antimony (Sb) codoped SnO<sub>2</sub> for hydrogen production in lactic acid solution [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 40: 670-675.
- [33] Yang K, Liu Y, Qiao J. Electrodeposition preparation of Ce-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes by using selected addition agents for efficient electrocatalytic oxidation of methylene blue in water [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 189: 459-466.
- [34] 张士民, 陈必清, 高利霞, 等. 稀土-复合电极的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1681-1684.
- [35] 周新新. 铈改性纳米 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的制备及催化性能 [J]. 中国稀土学报, 2015, 33(6): 682-688.
- [36] Box G E P, Behnken D W. Some new three level designs for the study of quantitative variables [J]. Technometrics, 1960, 4: 455-475. ■