

新型 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ 电极制备及 响应曲面法优化电催化降解废水工艺研究

朱连燕¹, 周幸福^{2*}

(1. 南京科技职业学院基础科学部, 江苏 南京 210048; 2. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 利用平面喷涂方式制备 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ 电极, 均匀的前驱体溶液层厚使得电极的表面质量优于通过浸渍制备的电极。制备的电极表面呈现颗粒凸起“小岛”分布的状态, 掺杂的 Ce 元素形成的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 穿梭电子对有利于电极表面的电催化氧化反应, 从而大幅度提高性能。当 Zr:Ce 比例为 10:3 时, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ 电极降解 50 mg/L 甲基橙废水的能量消耗为 0.143 kWh/g, 小于其他比例锆铈电极的能量消耗。采用基于中心复合设计的响应面分析法 (RSM) 优化模拟电催化降解过程, 结果表明, 电流密度与电解质浓度对降解效果影响比较显著, 搅拌速度对降解效果影响很小。

关键词: 印染废水; $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$; 电催化; 响应曲面优化

中图分类号: O242; X781

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0103-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.019

Preparation of a novel $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ electrode and optimization of electrocatalytic degradation process by response surface methodology

ZHU Lian-yan¹, ZHOU Xing-fu^{2*}

(1. Department of Basic Science, Nanjing Polytechnic Institute, Nanjing 210048, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ electrode was prepared by the planar spraying method. The uniform precursor solution layer thickness ensured that the surface quality of the electrode was superior to that of the electrode prepared by impregnation. The surface of the prepared electrode presented a state of particle protrusions “islands”, and the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ shuttle electron pairs formed by the doped Ce element were beneficial to the electrocatalytic oxidation reaction on the electrode surface, thereby significantly improving the performance. When the Zr:Ce ratio was 10:3, the energy consumption for the degradation of 50 mg/L methyl orange wastewater by the $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ electrode was 0.143 kWh/g, which was less than the energy consumption of other zirconium-cerium electrode ratios. Response surface methodology (RSM) based on a central composite design was employed to optimize the simulation of the electrocatalytic degradation process. The results showed that the current density and electrolyte concentration had a significant effect on the degradation efficiency, while the stirring speed had a very limited effect.

Key words: dyeing wastewater; $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$; electrocatalysis; response surface optimization

染料废水因其成分复杂、毒性高且难以降解, 而传统处理方法效率低, 处理成本高且易产生二次污染, 因此成为工业废水处理中的一大难题^[1-2]。尺寸稳定性阳极 (DSA 电极) 因其耐久性能和电催化性能的优异表现, 在工业废水处理中展现出巨大优势^[3]。目前, DSA 电极已形成以金属氧化物涂层如氧化铅、氧化钨、氧化锡等涂层来提高其析氧过电位, 继而产生大量羟基自由基。由于锡铈电极有较高析氧电位与电极稳定能力, 成为广泛研究的电极之一^[4-5]。研究表明稀土元素的掺杂有利于电极的表面稳定性与电催化氧化能力的提升^[6-12]。铈元素的价态为正三价, 在电能的作用下与水作用, 铈变为正四价具备氧化能力, 进而氧化与之接触的有机物,

实现了对污水有机物的处置^[13-14]。另一方面, DSA 电极的耐受性在催化过程中也相当重要, 为此, 在电极内添加锆元素, 锆元素的添加有效提高涂层间的结合力, 所形成致密无明显裂痕的电极表面形貌, 很大程度防止水侵蚀电极, 致密的电极表面将能拥有更久的使用寿命^[15-20]。

响应曲面法 (RSM) 能够显著减少实验次数并降低成本, 高效优化多因素交互影响的复杂工艺条件^[21-23]。为了提高所制备的电极在废水处理中的效率, 采用中心复合设计的响应曲面法优化电解过程中的工艺参数, 根据所构建的二次多项式模型, 分析出电流密度与硫酸钠浓度对降解效果影响比较显著, 但搅拌速度却对降解效果影响很小。

收稿日期: 2025-12-08; 修回日期: 2026-07-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21676146, 51272104)

作者简介: 朱连燕 (1976-), 女, 博士, 教授, 研究方向为概率统计与质量工程, zlynjust@163.com; 周幸福 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为光电催化与化学工程, 通讯联系人, zhoxuf@njtech.edu.cn。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

本实验药品均为分析纯:无水乙醇、三氯化铈、盐酸、四水合氯化锰、五水合四氯化锡、无水硫酸钠、氯化钠、异丙醇、二水合草酸、去离子水,其中去离子水是学校提供的自制的。

1.2 电极制备

钛片截成面积为 $5\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的待处理钛基底,使用碱洗除去金属表面的油污^[21]。将除油后的钛基底置于 90°C 水浴的 10% (质量分数) 草酸溶液中,保持 30 min 且可观察到草酸溶液由澄清变为亮棕色,去离子水冲洗干净烘干待用。将摩尔比为 100:10:1 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 溶于乙醇中,且每 100 mL 乙醇中含有 0.1 mL 的浓盐酸,将钛片浸入前驱液,提拉取出后并在红外干燥, 450°C 的马弗炉中煅烧 10 min。以上步骤重复 10 遍,得到中间涂层电极。

100 g 的乙二醇中缓慢加入 2.322 g 柠檬酸,升温 60°C ,金属元素的摩尔比为 $\text{Sn}:\text{Sb}:\text{Zr}:\text{Ce}=100:10:10:1$ 依次加入 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 与 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,充分搅拌 1 h 以上。为了考察铈元素对电极的性能的影响,改变了铈元素与锆、锑元素的摩尔比例,即 10:1、10:3、10:5,喷涂前驱液红外干燥后 550°C 的马弗炉中煅烧 10 min,以上步骤重复 10 次,最后一次电极在 550°C 的马弗炉中煅烧 60 min。

1.3 分析与表征

相关的电化学测试是采用传统的三电极系统,所采用的工作电极是所制备的 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ 电极,电极面积为 1 cm^2 ;参比电极甘汞电极;对电极为铂丝。线性扫描曲线扫描速度为 50 mV/s ,支撑电解液为 0.3 mol/L 的硫酸钠水溶液。循环伏安曲线使用的支撑电解液是含有 $0.5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 与 0.1 mol/L Na_2SO_4 的水溶液。

加速使用寿命测试采用电解液为 1 mol/L 的硫酸水溶液,电流密度达到 0.3 A/cm^2 来测试电极极端条件下的使用寿命。加速使用寿命测试的终点是保持所需恒定电流所需的电压比初始状态所施加电压高出 5 V,见式(1)。

$$\tau_2 = \tau_1(i_1/i_2)^2 \quad (1)$$

其中, τ_1 为极端条件下的寿命, h ; τ_2 为正常条件下的寿命, h ; i_1 为极端条件下的电流密度, A/cm^2 ; i_2

为正常条件下的电流密度, A/cm^2 。

1.4 实验设计

本实验采用三因子的中心复合设计方案,利用响应曲面法模拟并探讨最佳因子水平组合,把电流密度(X_1)、甲基橙浓度(X_2)、搅拌速度(X_3)作为 3 个影响因子变量,甲基橙废水电催化降解率作为响应变量。3 个影响因子变量的水平编码结果如表 1 所示。

表 1 实验因素水平与编码

影响因子	符号	单位	范围和水平				
			$-\alpha$ (-1.68)	-1	0	+1	α (1.68)
电流密度	X_1	mA/cm^2	3.2	10	20	30	36.8
Na_2SO_4 浓度	X_2	mg/L	0.032	0.1	0.2	0.3	0.368
搅拌速度	X_3	r/min	99	150	225	300	351

由表 1 所示的水平编码进行 20 组实验,因子变量与响应变量之间的关系式如式(2)所示。

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^p \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \quad (2)$$

其中, y 为甲基橙的脱色效率的预测值; β_0 为常数项; β_i 、 β_{ii} 和 β_{ij} 分别为线性系数,二次方系数和相互作用系数; x_i 、 x_j 为实验因素编码; ε 为随机误差。

2 实验结果与讨论

2.1 制备电极的表现形貌分析

图 1(a) 是刻蚀后的钛片显微镜影像,图 1(b) 是 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-SbZrCe}$ 电极的扫描电子显微

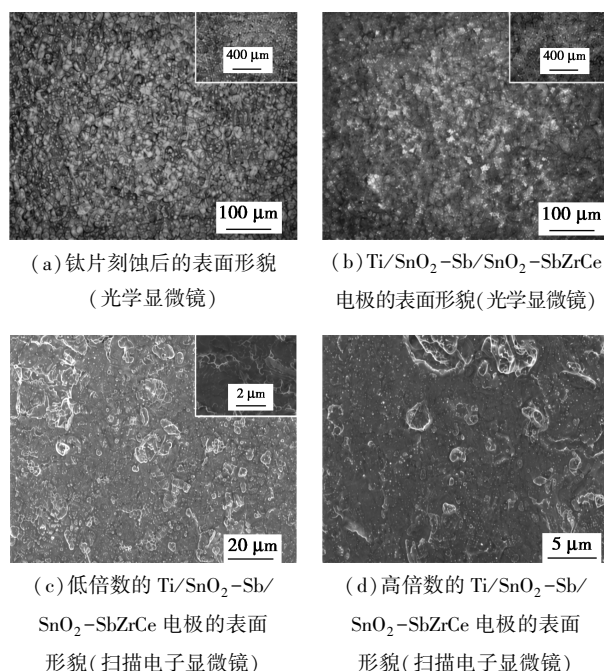


图 1 电极的光学显微镜图及其 SEM 图

镜(SEM)显微镜影像。可以看出钛片的表面由于后续 SnO₂ 等物质的烧结负载,其表面的凹凸感明显变弱。图 1(c)、(d) 是不同尺度下 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极的扫描电镜图,可以发现喷涂制备的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极表面呈现出颗粒零星“小岛”分布的状态,其他区域相对平整。这样的颗粒凸起的“小岛”结构可以更好地对降解溶液进行扰动,使其与电极进行充分接触^[24],有利于提高电催化性能。

2.2 制备电极的 XRD 分析

图 2 通过 MDI Jade 软件分析得到 JCPDS:44—1294,这是钛单质^[25],其中 38.4、40.2、53.0、70.7、76.2°,对应于钛单质的(100)、(002)、(101)、(103)、(112)晶面。可以看出在引入中间层、活性层后在 26.6、33.9、51.8°出现了 3 个衍射峰,分析发现为氧化锡的特征峰,分别对应于(110)、(101)、(211)晶面,且衍射峰的强度逐渐增强^[4]。同时我们也发现加入中间层、活性层后,钛金属的特征衍射峰有所减弱,证实了中间层、活性层对基底的有效覆盖。

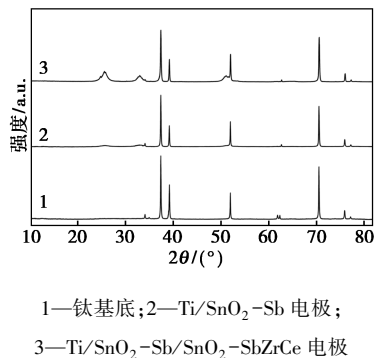


图 2 钛基底、Ti/SnO₂-Sb 电极和 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极的 XRD 谱图

为了对平面喷涂制备而成的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极的表面元素进行分析,进一步判断前驱体溶液是否成功负载于 Ti/SnO₂-Sb 电极的表面,采用能量色散光谱仪(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)对电极表面进行元素分析,结果如图 3 所示。图 3(a)是扫描电镜指示待测试的电极区域,图 3(c)~(f)指示电极有锡、锑、锆、铈元素的存在,图 3(b)显示的是各个元素的被监测强度,说明经过数次喷涂及最后烧结,电催化氧化电极所需活性金属元素被有效负载于电极最外活性层,通过图 3(b)、(c)、(e)与图 3(d)、(f)比较,我们可以观察到更高比例的锡、锑金属元素,被检测出的强度也更强,而锆、铈

元素的分布相对而言比较分散。就分散程度而言,喷涂前驱体溶液使得单位面积上的留存液相对均一,这也促使了活性元素达成较佳的分散状态。

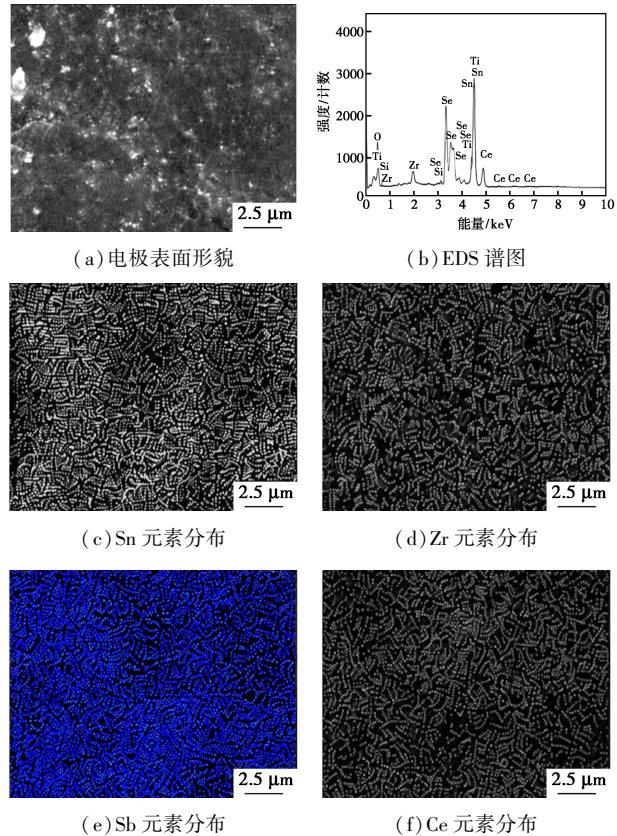


图 3 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极的 EDS 图

Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极 EDS 测试也带来了所含元素的相关定量分析,可以发现氧元素被大量的检出,说明经过 550℃ 的高温煅烧,前驱体溶液中所含金属元素在煅烧过程中与氧气充分结合,形成相应的氧化物。从表 2 可以看出 Zr:Ce 的原子比为 3.7 左右,这与前驱体溶液的 3.3 的倍率有所差异。同时,我们也看到 Sn 与 Sb 之间的原子比更加悬殊,因为在喷涂前驱体溶液中的锡锑比例为 10,这一结果的直接原因应是在制备 Ti/SnO₂-Sb 电

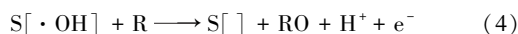
表 2 前驱体溶液的 EDS 元素组合分析

元素 线系	质量 百分比/ %	原子 百分比/ %	化合物 化学式	化合物 百分比/ %	归一化 化合物 百分比/%
O K	29.59	64.87	O	29.59	29.59
Ti K	32.31	23.66	Ti	32.31	32.31
Zr L	3.30	1.27	Zr	3.30	3.30
Sn L	31.39	9.28	Sn	31.39	31.39
Sb L	2.05	0.59	Sb	2.05	2.05
Ce L	1.36	0.34	Ce	1.36	1.36
Total	100.00	100.00		100.00	100.00

极的过程中引入了大量锡,随后的喷涂过程带来的前驱体溶液的量相对浸渍过程来说是十分微小的,故造成这样悬殊的锡铈原子比例^[26]。

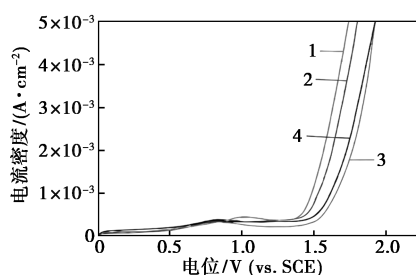
2.3 电极的电化学表征

如图4(a)所示,我们对 Ti/SnO₂-Sb 电极与 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (Zr:Ce = 10:1、Zr:Ce = 10:3、Zr:Ce = 10:5) 电极进行了线性扫描伏安法 (LSV) 测试,得到它们的电极析氧电位依次为 1.48、1.51、1.59、1.60 V,可以看出铈元素的加入明显提升了电极的析氧电位,但随着铈元素添加量的继续增加,并没有换来析氧电位的进一步增加。较高的析氧电位可以在电极表面生成大量的羟基自由基 (OH·),式(3)、(4)是羟基自由基生成并降解有机污染物的可能方式。



其中, S[·] 是指电极的具有氧化能力的位点,在与 H₂O 结合后,生成电极上的羟基自由基 S[·OH] 的位点,再进一步与有机污染物 R 进行结合,借助羟基自由基的氧化能力使得有机物化学键被破坏,进而实现降解有机物的目的。

如图4(b)所示,我们对 Ti/SnO₂-Sb 电极与 Ti/

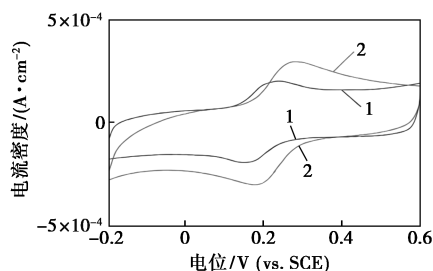


1—Ti/SnO₂-Sb; 2—Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (10:1);

3—Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (10:3);

4—Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (10:5)

(a) 不同电极线性扫描伏安曲线 (LSV)



1—Ti/SnO₂-Sb; 2—Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (10:3)

(b) 不同电极循环伏安曲线 (CV)

图4 不同电极线性扫描伏安曲线 (LSV) 与 Zr:Ce = 10:1 的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极循环伏安曲线 (CV)

SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe (Zr:Ce = 10:3) 电极进行了循环伏安法 (CV) 测试,我们看到 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极发生反应的电位要高于 Ti/SnO₂-Sb 电极,这一点证明在实际的降解反应中, Ti/SnO₂-Sb 电极更容易发生析氧反应,将宝贵的电能用于电解水生成氧气,使得能量利用效率大打折扣。同时我们也观察到,在加入铈元素后,电极的氧化电流显著提高,说明电极在更高的电位处具有更多的氧化位点发生氧化反应,这是有利于降解有机污染物的,它的原因归结于 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极较高的氧化电位及与之相协调的电极导电性。

2.4 甲基橙的降解效果

如图5所示,对不同铈含量的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极进行了甲基橙降解实验,其中甲基橙水溶液含有浓度为 0.3 mol/L 的导电介质硫酸钠与 50 mg/L 的待处理污染物甲基橙,其中我们将电流密度固定为 30 mA/cm²,处理的废水体积为 100 mL,以磁力搅拌的方式对甲基橙溶液进行搅拌,搅拌速度维持在 150 r/min,溶液的 pH 为 7。从图5(a)中,我们能够观察到随着铈元素的添加量的增加,甲基橙的除色率并不因铈元素添加量的增加而变得更高,其中 Zr:Ce = 10:1、Zr:Ce = 10:5 的电极的除色率为 43%、41.5%,而 Zr:Ce = 10:3 的电极除色率达到 53.2%。当然除色率只是表征电极好坏的一个方面,为了进一步探索电极性能优劣,我们也对电极的能耗表现进行了分析,能量消耗的高低与处理污染物时的电流电压有着直接关系。

处理甲基橙溶液的能量消耗如式(5)所示。

$$EC = UIt / [1000V(C_0 - C_t)] \quad (5)$$

其中,能量消耗 (EC, Energy Consumption) 为处理相应甲基橙溶液的能量消耗, kWh/g; C₀ 为初始的甲基橙溶液浓度; C_t 为处理过后的甲基橙溶液浓度; U 为降解过程中的平均槽压, V; I 为降解过程中的电流, A; V 为待降解甲基橙溶液的体积,以立方米计。

如图5(b)所示, Zr:Ce = 10:1、Zr:Ce = 10:5 的电极的能量消耗量 0.205、0.206 kWh/g, 而 Zr:Ce = 10:3 的电极的能量消耗为 0.143 kWh/g, 可以看出继续添加较多铈元素的电极能量消耗并没有减少,反而变得更多。氧化铈是半导体,它的导电性和氧化锡这样的良导体相比很差。掺入的铈与锆共同起到使电极的中间层和活性层有着更好的成膜性(氧化铈使得搪瓷效果更好)与附着力(氧化锆作为其他氧化物之间的物理连接剂)。

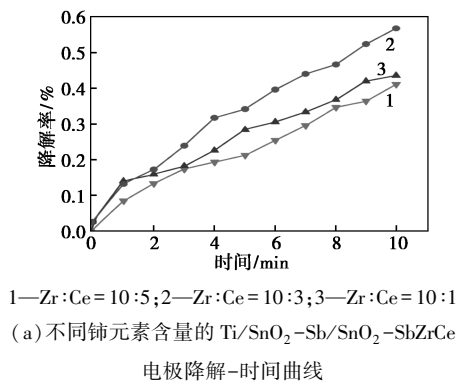


图 5 (a) 不同铈元素含量的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极降解-时间曲线

图 5 (b) Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极 10 min 的降解率与能耗

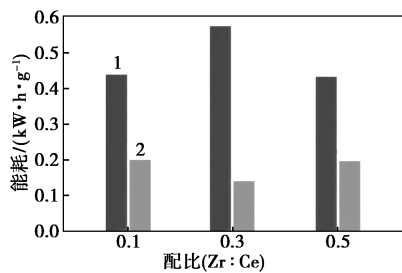


图 5 不同铈元素含量的 Ti/SnO₂-Sb/SnO₂-SbZrCe 电极性能比较

2.5 基于中心复合设计的甲基橙降解效果曲面优化分析

采用 Design Expert 软件对甲基橙降解实验进行中心复合设计实验来进行降解效果的寻优,得出的结果也直接反映出各个因子及因子间相互作用对实验结果的影响大小。本优化实验给出的实验次数为 20 次,设计方案及结果如表 3 所示。

表 3 中心复合设计的实验预测值与实验实际值

实验序号	电流密度/ (mA·cm ⁻²) (X ₁)	Na ₂ SO ₄ 浓度/ (mol·L ⁻¹) (X ₂)	搅拌速度/ (r·min ⁻¹) (X ₃)	实验值/ %	预测值/ %
1	20.0	0.20	99	48.9	49.13
2	20.0	0.20	225	52.3	49.45
3	10.0	0.30	150	46.7	46.48
4	3.2	0.20	225	45.2	45.16
5	10.0	0.10	150	41.9	41.96
6	20.0	0.20	225	51.1	49.45
7	30.0	0.30	150	54.1	53.69
8	30.0	0.10	300	48.5	48.72
9	20.0	0.20	225	48.8	49.45
10	20.0	0.20	352	53.4	53.17
11	20.0	0.20	225	47.1	49.45
12	36.8	0.20	225	56.5	56.54

13	20.0	0.20	225	48.7	49.45
14	20.0	0.20	225	48.5	49.45
15	30.0	0.30	300	58.1	58.04
16	10.0	0.10	300	42.0	42.41
17	20.0	0.03	225	37.3	36.78
18	10.0	0.30	300	48.3	48.12
19	30.0	0.10	150	45.4	45.58
20	20.0	0.37	225	47.9	48.42

根据表 3 的实验数据,形成了三因子电流密度(X₁)、Na₂SO₄ 浓度(X₂)、搅拌速度(X₃)的二次多项式回归方程式,如式(6)所示。

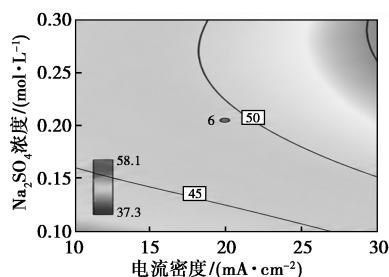
$$Y = 49.45 - 3.38X_1 + 3.46X_1^2 + 1.19X_2 + 0.9X_2^2 + 0.675X_3 + 0.3X_3^2 + 0.49X_1X_2 - 2.42X_2X_3 + 0.6X_1X_3 \quad (6)$$

由式(6)可以得到用于分析各个因子及它们组合在该三元二次多项式模型模拟下对甲基橙降解效果的影响大小^[11]。

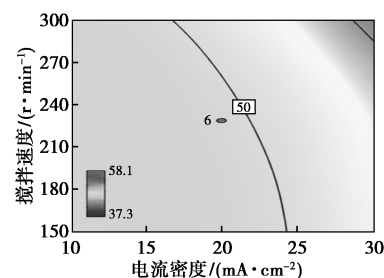
拟合后该三元二次多项式回归模型的相关系数 R² 达到了较高的 0.959 5,这表明在所给定实验结果下是符合所采用的模型,拟合的效果相对较好。为了直观反映各因素对响应变量的影响程度,揭示各因素之间的交互作用,给出以两两自变量为坐标的等高线图,如图 6 所示。图 6(a)所展示的是电流密度与 Na₂SO₄ 浓度对降解效果的影响,可以看出电流密度与 Na₂SO₄ 浓度二者均较低时,降解效果是比较差的,当 Na₂SO₄ 浓度增加后,降解效果有所提高;而从图的左侧可以看出电流密度的增加,对降解率的影响明显比 Na₂SO₄ 浓度的影响大;但从整个等高线图的分布看,随着 Na₂SO₄ 浓度与电流密度的共同增加,降解效果提高不少,反映出 Na₂SO₄ 含量高直接提高了待降解废水的电导率,有利于更多的能量用于电催化氧化,而不是用于待降解溶液电阻过大引起的发热。

图 6(b)所展示的是电流密度与搅拌速度对降解效果的影响,可以看出在电流密度一定的情况下,随着搅拌速度的增加,降解率并没有明显的提高,在电流密度达到较高的情况下,才能发现搅拌对降解率的提高;而当搅拌速度固定时,我们可以看出降解率随电流密度的变化比较和缓,推断造成这种现象的可能原因:电流密度较低时,在电极的活性位点上并没有产生足够多的羟基自由基,搅拌速度的增加将未降解的甲基橙送至电极表面,然而电极上并没有足够的羟基自由基与之反应,所以搅拌速度未显著地影响降解效果。

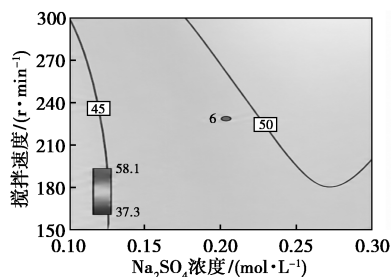
图 6(c) 所展示的是 Na_2SO_4 浓度与搅拌速度对降解效果的影响, 可以看出在 Na_2SO_4 浓度一定时, 搅拌速度对降解效果与电流密度一定时相似, 在搅拌速度固定, 电流密度对降解效果的影响显著程度明显大于 Na_2SO_4 浓度对降解效果的影响。上述分析与三元二次多项式回归方程的回归系数能相互印证。说明结果是在所考察的变量范围内, 电流密度与搅拌速度越大越好, 而硫酸钠的浓度则出现了最优值, 即硫酸钠浓度并不是越大越好。



(a) 电流密度与 Na_2SO_4 浓度对降解率影响的等高线图



(b) 电流密度与搅拌速度对降解率影响的等高线图



(c) Na_2SO_4 浓度与搅拌速度对降解率影响的等高线图

图 6 电流密度、 Na_2SO_4 浓度与搅拌速度交互作用对降解率影响的等高线图

3 结论

通过降解甲基橙溶液来展示所制备 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}/\text{SnO}_2-\text{SbZrCe}$ 电极电催化氧化能力的强弱, 分别考察了电流密度、甲基橙浓度、搅拌速度对甲基橙降解效果的直接影响, 并在后续对实验结果做了响应曲面优化, 借此来寻找降解效果最优的实验条件。

(1) 在制备 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}/\text{SnO}_2-\text{SbZrCe}$ 电极的过程中, 我们发现通过平面喷涂方式在 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}$

电极上负载活性层的方式具有优势, 喷涂过程将相对少的前驱体溶液喷覆于电极表面, 大大减弱了在烧结过程中的结碳现象, 电极表面“小岛”结构提高电极性能。

(2) 根据 Design Expert 软件所给出的实验方案, 我们开展了甲基橙降解的相关实验, 并根据结果进行了基于中心复合设计的曲面响应优化, 电流密度与硫酸钠浓度对降解效果影响较大, 搅拌速度对降解效果影响很小。

参考文献

- [1] Zhong D, Hu Z, Xu Y. Preparation and properties of $\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{RuO}_2/\text{Ti}$ electrode [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(8): 2294-2299.
- [2] Xu L, Wang Y, Zhang W. Preparation of a SnO_2-Sb electrode on a novel TiO_2 network structure with long service lifetime for degradation of dye wastewater [J]. RSC Advances, 2019, 9(67): 39242-39251.
- [3] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [4] 王文然. 稀土掺杂 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}$ 电极的制备及其降解主要氯苯酚化合物废水的研究 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [5] 黎良浩. Pd 掺杂 $\text{Ti}/\text{SnO}_2-\text{Sb}$ 电极的制备及其对 Ni-EDTA 的去除研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [6] 纪楠. 超声强化内电解处理含铬重金属废水试验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [7] 侯韦竹. 电化学-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [8] 常沙. 基于 Fe^{3+} 的类芬顿污泥预处理技术研究 [D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019.
- [9] 许志至. 过硫酸盐高级氧化-BAF 深度处理难降解有机废水的试验研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [10] 谢全模, 万金泉, 马邕文, 等. 金属有机骨架材料活化过硫酸盐高级氧化体系深度处理造纸废水 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(28): 406-410.
- [11] 王春峰. 新型水处理装备及其响应曲面法优化 [J]. 工业安全与环保, 2019, 45(1): 15-18.
- [12] 于晓丹. 玉米秸秆模板 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及其催化氧化四环素研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [13] Aquino J M, Rochafilho R C, Bocchi N, et al. Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a $\beta\text{-PbO}_2$ anode assessed by the response surface methodology [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(10): 1751-1757.
- [14] Liu B, Guo W Q, Ren N Q. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A review [J]. Advanced Materials Research, 2013, 788: 405-408.
- [15] Gupta N, Singh H P, Sharma R K. Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: An electron relay effect [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2011, 335(1/2): 248-252.

(下转第 114 页)

- structure on nickel foam with tuned composition for enhancing water-splitting performance[J]. *Small*, 2018, 14: 1803666–1083675.
- [18] Guan J B, Chen W B, Fang Y N, *et al.* Electrospinning derivative fabrication of sandwich structured CNF/Co₃S₄/MoS₂ as self-supported electrodes to accelerate electron transport in HER[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47: 14930–14941.
- [19] Liu Q Q, Liu K H, Huang J F, *et al.* A review of modulation strategies for improving the catalytic performance of transition metal sulfide self-supported electrodes for the hydrogen evolution reaction[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53: 3959–3969.
- [20] Parvin S, Maji M, Majee R, *et al.* Atomic insights into catalyst-substrate interfaces of self-supported electrodes for energy conversion and fuel synthesis[J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15: 11818–11851.
- [21] Ye Y, Shan Y, Zhu H L, *et al.* Controllable formation of amorphous structure to improve the oxygen evolution reaction performance of a CoNi LDH[J]. *RSC Advances*, 2023, 13: 2467–2475.
- [22] 薛世翔, 吴攀, 赵亮, 等. NiO@CoFe LDH/NF 纳米片阵列用于高效析氧反应[J]. *材料导报*, 2025, 39: 2404131–2404137.
- [23] Zhang Z F, Meng Y Y, Su H L, *et al.* Controllable design of 3D hierarchical Co/Ni-POM nanoflower compounds supported on Ni foam for the hydrogen evolution reaction[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 11536–11548.
- [24] Hu H T, Zheng Y H, Zhu Y, *et al.* Cactus-like (Ni, Co) Se₂ nanosheets with 3D structure decorated on the conductive substrate for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 679: 132572–132579.
- [25] Yang M H, Liu Q X, Zhang M G, *et al.* Preparation of CoNi-LDH-modified polypropylene-based carbon fiber membranes for flexible supercapacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142: 56716–56726.
- [26] Wei D, Chen L X, Tian L D, *et al.* Hierarchically structured CoNiP/CoNi nanoparticle/graphene/carbon foams as effective bifunctional electrocatalysts for HER and OER[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62: 4987–4994.
- [27] Zhang Y Y, Chen M X, Guo P, *et al.* Magnetic field-enhanced water splitting enabled by bifunctional molybdenum-doped nickel sulfide on nickel foam[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5: 351–364.
- [28] Zhang X H, Wu A P, Wang D X, *et al.* Fine-tune the electronic structure in Co-Mo based catalysts to give easily coupled HER and OER catalysts for effective water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122474–122488. ■
-
- (上接第108页)
- [16] 李覃, 李斌, 李帅臻, 等. 碳系填充型导电聚氨酯弹性体性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, (5): 68–72.
- [17] 刘亚群, 许佩新, 章连众, 等. 炭系填充型导电复合材料电性能的研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2004, (2): 126–129.
- [18] 刘远瑞. 填充型导电复合材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [19] Amjadi M, Kyung K, Park I, *et al.* Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: A review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1678–1698.
- [20] Jeong S, Cho H, Han S, *et al.* High efficiency, transparent, reusable, and active PM_{2.5} filters by hierarchical ag nanowire percolation network[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(7): 4339–4346.
- [21] Bonyadinejad G, Sarafriz M, Khosravi M, *et al.* Electrochemical degradation of the Acid Orange 10 dye on a Ti/PbO₂ anode assessed by response surface methodology[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(1): 189–196.
- [22] Jarda K, Dirany A, Drogui P, *et al.* Statistical optimization of electrochemical oxidation of ethylene glycol using response surface methodology[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2017, 105: 12–20.
- [23] Qi I, Liu G, Zhang Z, *et al.* Optimization of green extraction process of cinnamomum camphora fruit dye and its performance by response surface methodology[J]. *BioResources*, 2023, 18(3): 4916–4934.
- [24] 蒋玉思, 曹洪杨, 高远, 等. 钛基金属氧化物电极失效机制与耐久性改进进展[J]. *稀有金属*, 2025, (2): 247–258.
- [25] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. JCPDS Powder Diffraction File Card No. 44-1294[CP/OL]. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, 1996.
- [26] Houk L. Effects of Sb doping level on the properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2011, 34(1/3): 312–317. ■

蓝星安迪苏获巴西可持续发展奖项

近日,蓝星安迪苏凭借创新性 SustainWay 服务,荣获巴西库鲁卡可持续发展奖,彰显公司在推动动物营养健康、引领行业可持续变革方面的坚定承诺与卓越实力。

SustainWay 服务是蓝星安迪苏赋能畜牧业绿色转型

的核心解决方案,以科学专长、精准数据和深度协作为支柱,通过优化饲料配方、降低氮磷排放,帮助客户将可持续发展目标转化为可量化、可落地行动,在保障生产效率和市场竞争力的同时提升环境绩效。(蓝星安迪苏)