

新型 Ce 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及其性能研究

王燕¹, 赵瑞阳¹, 朱怀工², 张旭斌¹, 蔡旺锋^{1*}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市天大北洋化工设备有限公司, 天津 300072)

摘要:采用超声涂覆-热分解法制备稀土金属 Ce 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极, 利用 SEM 对电极表面形态进行表征, 并考察了 Ce 掺杂量和电流密度对修饰电极电催化性能和稳定性的影响。结果表明, 掺杂后电极涂层中引入了新物质 CeO₂, 优化了电极的表面结构和形态; 制备得到的电极对苯酚和对甲酚都有较好的降解效果, 当 Ce 掺杂量为 1% 时降解苯酚性能最优, Ce 掺杂量为 2% 时降解对甲酚性能最优; 在最优掺杂量下, 当电流密度为 10 mA/cm² 时降解苯酚性能最佳, 电流密度为 20 mA/cm² 时降解对甲酚性能最佳。

关键词:电催化; 铈; Ti/SnO₂-Sb; 苯酚; 对甲酚

中图分类号: TQ150.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0090-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.11.021

Preparation of a novel Ce-doped Ti/SnO₂-Sb electrode and its electro-catalytic performance

WANG Yan¹, ZHAO Rui-yang¹, ZHU Huai-gong², ZHANG Xu-bin¹, CAI Wang-feng¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Tianda Beiyang Chemical Equipment Co., Ltd., Tianjin 300072, China)

Abstract: Ce-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes are prepared using ultrasonic coating-thermal decomposition method, which are then characterized by SEM and XRD. The effects of Ce doping amount and current density on the characteristics and stability of electrodes are studied. The results show that when CeO₂ is introduced to Ce-doped electrode coating, the surface structure and morphology of the electrode are optimized. The obtained Ce-doped electrode also exhibits good degradation effect on phenol and *p*-cresol. The best degradation performance for phenol and *p*-cresol can be achieved when Ce doping amount is 1% and 2%, respectively. With the optimal Ce-doping amount, the best degradation performance for phenol and *p*-cresol can also be obtained when the current density is 10 mA/cm² and 20 mA/cm², respectively.

Key words: electrocatalysis; cerium; Ti/SnO₂-Sb; phenol; *p*-cresol

随着工业的迅猛发展, 各种工业废水的排放也日渐增多, 酚类废水由于降解难、污染重, 已成为一个亟待解决的问题。近年来, 研究者们利用多种方法进行含酚废水的处理^[1-12], 其中电化学氧化技术因工艺洁净、适用性强、能效高等优点, 具有传统废水处理技术不可比拟的优越性, 已成为工业废水处理的研究热点。目前, 钛基体表面涂覆金属氧化物涂层的电极由于克服了传统电极的缺陷, 在电催化降解领域的应用非常广泛^[13-16]。在工业废水处理方面研究和应用较多的 DSA 电极 (dimensionally stable anode, 即在钛基体上涂覆以 RuO₂、IrO₂ 等半导体为主的涂层电极) 主要是 Ti/PbO₂ 和 Ti/SnO₂-Sb 电极, 其中, Ti/SnO₂-Sb 电极因为不含重金属而成为电化学氧化技术处理有机废水的最佳选择之一。而传统 Ti/SnO₂-Sb 电极的制备方法和理论研究都

还不够完善, 在工业化应用上仍然存在着一些不足。研究者们通过各种不同的方式进行了大量的 Ti/SnO₂-Sb 改性研究, 如采用掺杂不同金属元素的方法等^[17-20], 以优化 Ti/SnO₂-Sb 电极的结构和性能, 使其利于工业化应用^[21-22]。

笔者以超声涂覆-热分解法制备稀土金属 Ce 掺杂的 Ti/SnO₂-Sb 电极, 考察 Ce 掺杂量对修饰电极的电催化性能和稳定性的影响, 并以苯酚和对甲酚模拟废水作为处理对象, 考察所制备电极电催化性能的适用性。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器及试剂

1.1.1 主要实验仪器

电化学工作站 CHI660D, 上海辰华仪器厂生产;

收稿日期: 2016-05-17

作者简介: 王燕 (1972-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为反应工程、传质与分离、催化材料的制备, joywy@126.com; 蔡旺锋 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为传质过程强化、催化材料的制备, 通讯联系人, wfcai@tju.edu.cn。

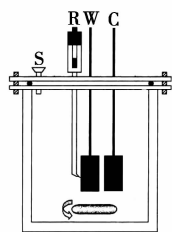
恒流稳压 RXN-305D, 深圳兆信电子设备有限公司生产; 超声清洗器 KQ218/100W, 昆山舒美超声仪器有限公司生产; 紫外吸收光谱仪 UV-2550, 岛津公司生产; 饱和甘汞电极, 天津艾达恒盛科技有限公司生产; 鼓风干燥箱 DH-101, 天津市中环实验电炉有限公司生产。

1.1.2 主要试剂

钛片, 质量分数为 99.5%, 宝泰集团有限公司生产; NaOH, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; Na₂SO₄, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 正丙醇, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 丙酮, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 乙二醇, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 苯酚, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 对甲酚, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; SbCl₃, 分析纯, 天津光复试剂公司生产; 草酸, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 乙醇, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司生产; 浓盐酸, 分析纯, 天津江天化工技术有限公司生产; SnCl₄·5H₂O, 分析纯, 阿拉丁试剂公司生产; CeCl₃·7H₂O, 分析纯, 天津市元立化工有限公司生产。

1.1.3 实验装置

实验研究采用无隔膜的电化学池, 其结构如图 1 所示, 降解体系为苯酚模拟废水和对甲酚模拟废水。阳极电极采用制备得到的改性电极, 阴极采用与阳极大小相同的预处理钛片, 参比电极采用饱和甘汞电极, 阳极和阴极的间距固定为 10 mm。电解质溶液为 50 mL, 包括 0.25 mol/L 的 Na₂SO₄ 作为支持电解质, 以及质量浓度为 100 mg/L 的苯酚。电解过程中保持恒温, 并以磁力搅拌加强传质。



W—阳极电极; C—阴极电极; R—参比电极

图 1 电催化降解有机废水的电解池

1.2 电极制备

1.2.1 钛基体预处理

钛基体的预处理过程: 将尺寸为 20 mm × 20 mm 的钛片先分别用 100 目粗砂纸和 600 目细砂纸打磨, 蒸馏水洗净, 浸没于质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中超声震荡 10 min, 用蒸馏水洗净后, 浸没于质

量分数为 15% 的草酸溶液中水浴恒温 90℃ 保持 2 h, 然后用蒸馏水洗净, 保存于质量分数为 5% 的草酸溶液中, 备用。处理后的钛基体表面呈灰色、麻面, 失去了金属光泽。

1.2.2 金属氧化物涂层制备

对 Ti/SnO₂-Sb 电极进行 Ce 掺杂的方法: 将 4.94 g SnCl₄·5H₂O(s) 和 0.16 g SbCl₃(s) 以及一定比例的 CeCl₃·7H₂O(s) [n(Sn):n(Ce) = 100:0 ~ 100:4] 均匀溶解于 2 mL 质量分数为 37% 浓盐酸和 30 mL 正丙醇混合液中; 将处理好的钛片置于其中, 超声涂覆 1 min 后, 水平放置在红外灯下均匀烘干, 然后在马弗炉中 450℃ 下焙烧 5 min。室温冷却后重复上述过程 6 次, 最后将涂覆后的电极放置在马弗炉中进行高温热处理。温控程序如下: 以 4℃/min 的升温速率由 30℃ 升至 550℃, 保持 2 h, 后以 8℃/min 的速率降至 30℃。焙烧之后, 将制得的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极存放备用。

1.3 电极材料表征

利用日本 JEOLS-4800 型电子扫描仪对所制备得到的修饰电极的表面形貌和形态进行表征, 设定加速电压为 10 kV。利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪对所制备样品的晶体结构进行测定, 辐射源为 Cu-Kα(λ = 0.15405 nm), 电压为 40 kV, 测试电流为 150 mA, 扫描范围为 20 ~ 80°, 扫描速度设置 0.02(°)/s, 扫描频率为 0.02°。

2 结果与讨论

2.1 Ce 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的 SEM 分析

对制备得到的 Ce 掺杂量为 0% ~ 4% 的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极进行 SEM 扫描, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, Ce 的引入改变了电极的表面形态, 使得电极表面更加均匀、致密, 有利于增加电极的比表面积和提高电极性能。电极更加均匀的表面可以有效增加电极钛基体与金属氧化物涂层之间的结合力, 有利于提高电极的稳定性和电极寿命。当 Ce 的掺杂量过大时, 电极表面开始出现不规则裂缝, 并随着 Ce 掺杂量的增大而变大。电极表面出现的皴裂会使金属氧化物涂层与钛基体之间的结合力大幅降低, 容易脱落, 电极的不稳定性加剧, 电极寿命急剧缩短。

2.2 Ce 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的 XRD 分析

利用 X 射线衍射表征手段对制备得到的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极进行晶体结构分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 电极的金属氧化物涂层中出现

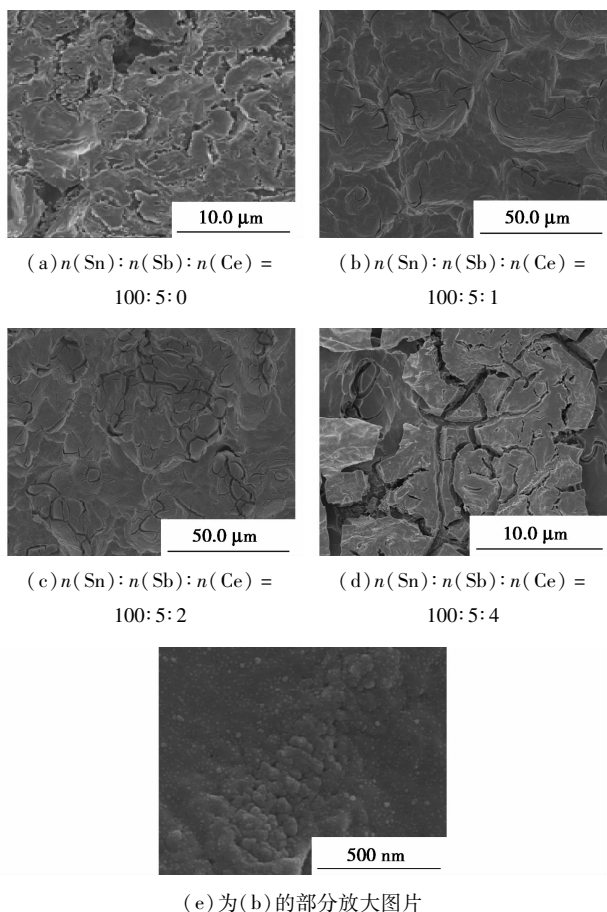


图 2 不同 Ce 掺杂量的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极的 SEM 照片

了新物质 CeO₂。该变价金属氧化物的引入,可增加活性层的利用率,并通过元素 Ce 的变价反应,有利于有机物的氧化降解。

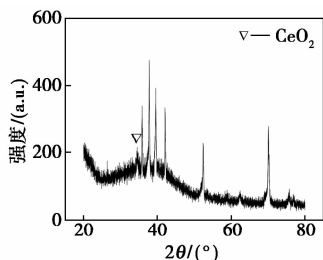


图 3 Ce 掺杂 Ti/SnO₂-Sb 电极的 XRD 图谱

2.3 掺杂量对电极性能的影响

利用制备得到的不同 Ce 掺杂量的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极分别降解苯酚和对甲酚,并测定苯酚和对甲酚的浓度随反应时间的变化规律,结果如图 4 所示。

Ce 的引入可明显提高 Ti/SnO₂-Sb 电极的电催化活性,但 Ce 掺杂量不同的电极的电催化活性表现出了较大的差异。由图 4(a)可以看出, $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:1$ 的电极催化活性最好, $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:2$ 的电极性能次之。当 Ce 掺杂量进一步增加时,对电极性能改善不明显。由图 4(b)可以看出,无 Ce 掺杂的 Ti/SnO₂-Sb 电极对对甲酚的降解效果十分微弱,而引入稀土元素 Ce 后,修饰的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极的电催化活性得到了显著的提高。与降解苯酚结果不同的是,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:2$ 时,电极性能最佳,在 16 h 后对甲酚降解率可达 89%; $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:1$ 的电极性能次之,较 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:3$ 的电极的性能略好。同样,当 Ce 的掺杂量进一步增加时,电极对于对甲酚的降解效果继续降低,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:4$ 时,改性电极的降解效果与空白电极结果相差无几。

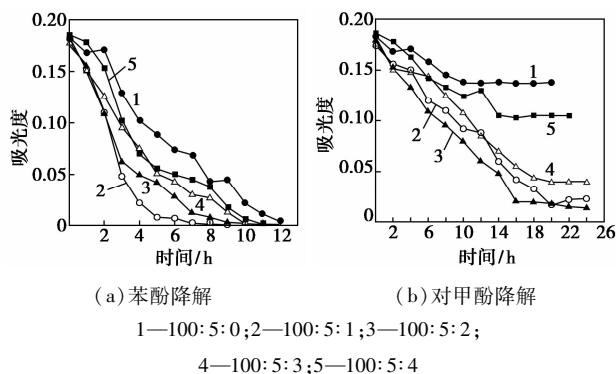


图 4 Ce 掺杂量对电极性能的影响

$n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:1$ 的电极催化活性最好, $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:2$ 的电极性能次之。当 Ce 掺杂量进一步增加时,对电极性能改善不明显。由图 4(b)可以看出,无 Ce 掺杂的 Ti/SnO₂-Sb 电极对对甲酚的降解效果十分微弱,而引入稀土元素 Ce 后,修饰的 Ti/SnO₂-Sb-Ce 电极的电催化活性得到了显著的提高。与降解苯酚结果不同的是,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:2$ 时,电极性能最佳,在 16 h 后对甲酚降解率可达 89%; $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:1$ 的电极性能次之,较 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:3$ 的电极的性能略好。同样,当 Ce 的掺杂量进一步增加时,电极对于对甲酚的降解效果继续降低,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:4$ 时,改性电极的降解效果与空白电极结果相差无几。

2.4 掺杂量对电极稳定性的影响

考察了电催化降解苯酚和对甲酚的过程的电极寿命,结果如图 5 所示。

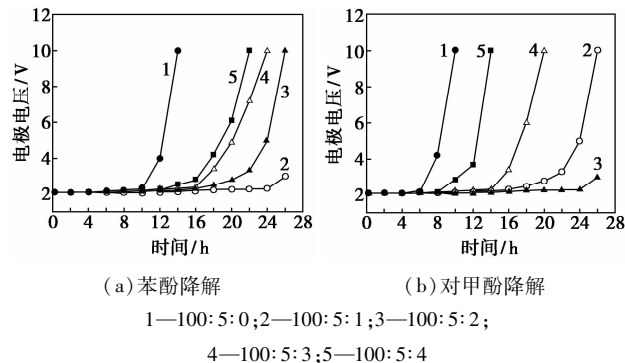


图 5 Ce 掺杂量对电极稳定性的影响

Ce 的引入可以显著提高 Ti/SnO₂-Sb 电极的稳定性,Ce 掺杂量不同的电极稳定性也不同。由图 5(a)可以看出,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:1$ 时,电极的稳定性最好, $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce}) = 100:5:2$ 的电极稳定性次之;随着 Ce 掺杂量的继续

增加,电极的稳定性逐渐变差。由图5(b)可以看出,降解对甲酚时,改性电极稳定性与苯酚降解时的规律有所不同。当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce})=100:5:2$ 时,Ti/SnO₂-Sb-Ce电极稳定性最好; $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce})=100:5:1$ 的电极稳定性次之;当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ce})=100:5:4$ 时,电极的稳定性迅速变差,即便如此,仍优于空白电极。

综合图4和图5可知,利用制备得到的Ti/SnO₂-Sb-Ce电极电催化降解苯酚时,电极性能和稳定性最优的Ce掺杂量为1%,而降解对甲酚时Ce的最佳掺杂量则为2%。

2.5 不同电流密度下的电极活性

不同电流密度下改性电极的活性如图6所示。由图6(a)可以看出,随着电流密度的增加降解苯酚时速度逐渐加快,当电流密度为10 mA/cm²时,8 h后苯酚就基本完全降解;随着电流密度继续增大,苯酚降解速度反而变慢,在电流密度为20 mA/cm²时,电极很快失活。由图6(b)可以看出,电流密度较低时,对甲酚的降解速度随电流密度的增加而加快,当电流密度为20 mA/cm²时达到最大;电流密度为25 mA/cm²时电极较快失活。这是由于电流密度的增加促进了电子的转移,从而加速了羟基自由基的生成,进而加快了有机物的氧化,随着电流密度的增加,苯酚和对甲酚的去除效率均增加。然而,当电流密度过高时会使析氧和析氢等副反应加剧,电极钝化明显,反而使得降解效率降低。

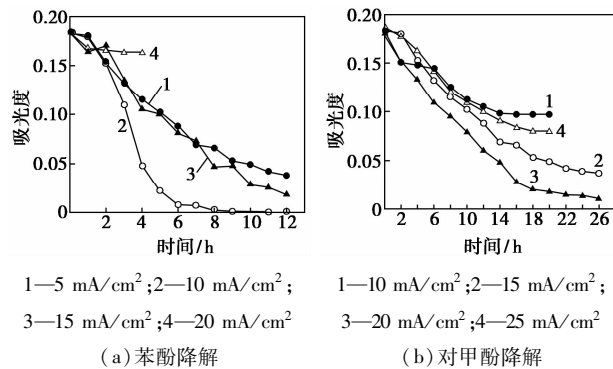


图6 不同电流密度下的电极活性

2.6 不同电流密度下的电极寿命

考察了实验过程中电极寿命如图7所示。

由图7可知,降解苯酚时,当电流密度为10 mA/cm²时电极寿命可达24 h;电流密度为15 mA/cm²时电极寿命次之,当电流密度为20 mA/cm²时电极很快失活。降解对甲酚时,当电流密度为10、15 mA/cm²和20 mA/cm²时,电极寿

命相当;电流密度为25 mA/cm²时电极较快失活。

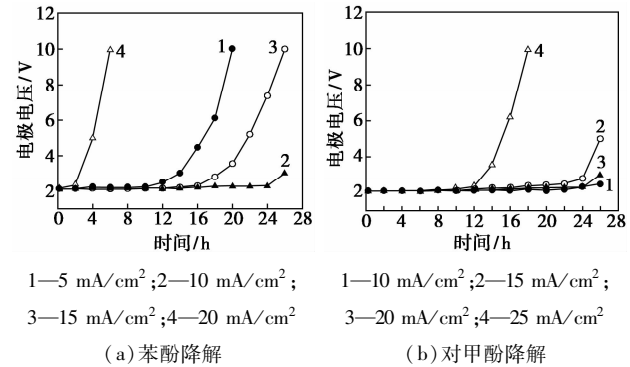


图7 不同电流密度下的电极寿命

3 结论

采用超声涂覆-热分解法制备得到Ce掺杂Ti/SnO₂-Sb电极,在电极的金属氧化物涂层中引入了新物质CeO₂,优化了表面形态,电极在电催化降解苯酚和对甲酚的过程中都表现出了卓越的性能和稳定性。降解苯酚时,最佳Ce掺杂量为1%,最佳电流密度为10 mA/cm²,8 h后苯酚即可完全降解,电极寿命可达24 h。降解对甲酚的最佳Ce掺杂量为2%,最佳电流密度为20 mA/cm²,16 h后对甲酚降解率可达89%,电极寿命可达到25 h。

参考文献

- [1] 程丽华,黄君礼,高会旺. Fenton试剂对水中酚类物质的去除效果研究[J]. 环境科学与技术,2004,27(4):3-5.
- [2] 陈敏,许韵华,晋丽叶,等. 非均相类Fenton试剂处理焦化废水的研究[J]. 现代化工,2006,26(S2):288-290.
- [3] 赵朝成,张英,赵东风. 超声/臭氧氧化处理含酚废水实验研究[J]. 油气田环境保护,2001,11(3):26-29.
- [4] Guo Z F, Ma R X, Li G J. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1):55-59.
- [5] Colon G, Sanchez-Espanna J M, Hidalgo M C. Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 179(1/2):20-27.
- [6] 丁军委,陈丰秋,吴素芳. 超临界水氧化方法处理含酚废水[J]. 环境污染与防治,2000,22(1):1-4.
- [7] Marta S, Frank S, Agusti F. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol[J]. Carbon, 2005, 43(10):2134-2145.
- [8] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, B113(1/2/3):123-129.
- [9] Yao P. Effects of Sb doping level on the properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis[J]. Desalination, 2011, 267(2/3):170-174.

(下转第95页)

50℃。Wang 等^[12]采用微波加热产生的特殊效应制备得到了具有{110}面的 Fe₃O₄ 纳米片,将 AP 的热分解温度降低了 51℃,并发现具有{110}面的 Fe₃O₄ 纳米片对 AP 热分解的催化性能要好于纳米微粒和具有{111}面的纳米棒。以上合成方法复杂且制得的纳米 Fe₃O₄ 尺寸较大,而使用简单方法制得小粒径纳米 Fe₃O₄ 催化 AP 热分解的研究还未见报道。

采用沉淀法可以合成纳米 Fe₃O₄,制备所得的 Fe₃O₄ 材料不含表面活性剂^[13,16],无需进一步净化。相较于微乳液法、水热合成法等方法,通过沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 具有原料易得,粒子纯度高,成本相对较低等优点,有大量文献报道采用沉淀法制备纳米 Fe₃O₄,但所得的纳米 Fe₃O₄ 粒径都在 50 nm 以上。笔者通过优化工艺条件,采用沉淀法合成了粒径在 10 nm 的纳米级球形 Fe₃O₄,将制备所得的纳米 Fe₃O₄ 应用于催化 AP 热分解。

1 实验部分

1.1 试剂

三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、氢氧化钠(粒状),均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司生产;氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O),分析纯,上海山海工学团实验二厂生产;高氯酸铵,湖北三江江河科技有限公司

生产;蒸馏水为实验室自制。

1.2 样品表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet AVATAR 360FT,美国)对样品进行分析,扫描范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹;晶体结构采用德国布鲁克公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行分析,放射源用 Cu 靶,Ka 射线(λ = 1.540 60Å),电压为 40 kV,电流为 40 mA,衍射角 2θ = 5 ~ 80°,扫描速率为 6°/min;透射电镜(TEM)使用日本的 JEM-100CXII 进行测试;X-射线能量色散谱(EDS)用荷兰 FEI 公司生产的 Quanta 200 数字化扫描电子显微镜进行测试;差热分析(TG-DTG)在 SETSYS-1750 热分析仪(AETARAM Instruments, AETARAM 公司,法国)上进行,测试时将约 5 mg 的样品加入到 Al₂O₃ 坩埚中,氮气氛围下以 10℃/min 程序升温,扫描的温度范围为 25 ~ 500℃。

1.3 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其催化 AP 热分解

将三氯化铁和氯化亚铁溶于一定浓度的盐酸溶液中,搅拌 30 min 后,将混合液逐滴加入到 NaOH 溶液中,搅拌反应 3 h 得到黑色沉淀,用除氧的蒸馏水和无水乙醇离心洗涤沉淀,最后进行真空干燥。将得到的产物和 AP 按照 2%、5% 和 10% 的比例研磨混匀,然后取适量进行热分析。实验过程如图 1 所示。

(上接第 93 页)

[10] Yang X P, Zou R Y, Huo F, *et al.* Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃-Nb₂O₅/PbO₂ thin film as electrode material for the degradation of phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 1(164): 367 - 373.

[11] Liang Z H, Sun Y F, Fan C M, *et al.* Kinetics for the oxygen evolution reaction and application of the Ti/SnO₂ + RuO₂ + MnO₂ electrode [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2009, 9(38): 1119 - 1127.

[12] 伍钦, 彭绍玲, 郑团. DSA-泡沫镍电极电解法处理印染废水 [J]. *现代化工*, 2004, 24(S1): 123 - 125.

[13] Firth B E, Miller L L. Oxidations on DSA and chirally modified DSA and tin dioxide electrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(25): 8272 - 8273.

[14] Malpass G R P, Miwa D W, Machado S A S, *et al.* Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 565 - 572.

[15] Costa C R, Botta C M R, Espindola E L G, *et al.* Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1): 616 - 627.

[16] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA® [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15): 2377 - 2385.

[17] Xu H Q, Li A P, *et al.* Destruction of cyanide in aqueous solution by electrochemical oxidation method [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, (7): 7516 - 7525.

[18] Makgae M E, Theron C C, Przybylowicz W J, *et al.* Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 2 - 3(92): 559 - 564.

[19] Lin H, Niu J F, Xu J L, *et al.* Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, (97): 167 - 174.

[20] Feng Y J, Cui Y H, Logan B, *et al.* Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol [J]. *Chemosphere*, 2008, 9(70): 1629 - 1636.

[21] Zhu F L, Meng Y S, Huang X Y. Effect of Eu³⁺ doping amount on performance of Ti/SnO₂-Sb electrode [J]. *Home/Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2014, 1(6): 80 - 86.

[22] Zeng D M, Lin J P, Liu W, *et al.* The effect of Ce doped in Ti/SnO₂-Sb₂O₃/SnO₂-Sb₂O₃-CeO₂ electrode and its electro-catalytic performance in caprolactam wastewater [J]. *Water Science & Technology*, 2011, 64(10): 2023 - 2028. ■