

Dy 改性 SnO_2/Sb 电催化电极的制备及表征

冯玉杰* 崔玉虹 王建军

(哈尔滨工业大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150090)

摘要: 为改进钛基 SnO_2/Sb 电极的电催化性能, 采用高温热氧化法制备了稀土 Dy 改性钛基 SnO_2/Sb 电极。以苯酚为目标有机物, 考察了所制备电极的电催化活性, 并采用 SEM、EDS、XRD 等分析方法表征了电极的形貌、组成及结构。对制备温度和 Dy 添加量进行了详细的实验研究, 确定了适宜的制备条件为热处理温度 650 $^{\circ}\text{C}$ 、Dy 添加量 1% 左右。研究表明, 结晶良好的掺杂 SnO_2 晶粒有助于苯酚的快速彻底分解。Dy 掺杂后, 半径较大的 Dy^{3+} 可能取代半径较小的 Sn^{4+} , 导致 SnO_2 晶胞膨胀。引入 Dy 可提高 SnO_2 晶粒的形核与长大速率之比, 使 SnO_2 的平均粒径变小, 有利于电极催化性能的改善。但同时 Dy 掺杂使杂质原子 Sb、Dy 在电极表层富集, 高含量的 Dy 会降低电极的性能。

关键词: 二氧化锡; Dy; 电催化; 苯酚

中图分类号: X510; O614.342; O614.43²; O614.53¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0836-06

Preparation and Characterization of Dy doped Ti-base SnO_2/Sb Electro-catalytic Electrodes

FENG Yu-Jie* CUI Yu-Hong WANG Jian-Jun

(Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: Dysprosium was selected as a promoter for Ti-base SnO_2/Sb electrode to improve the electro-catalytic ability in wastewater treatment. Dy doped SnO_2/Sb electrodes with different compositions were prepared by pyrolysis and were characterized by SEM, EDS and XRD. The degradation ability of prepared electrodes was also investigated using phenol as a model pollutant. The preparation parameters, including temperature and Dy doping content, were studied in detail. The optimal pyrolysis temperature, Dy doping content were 650 $^{\circ}\text{C}$, about 1%, respectively. Doped SnO_2 material with well crystallinity favors completely decomposition of phenol. Compared with SnO_2/Sb electrode, the unit cell of SnO_2 expands slightly due to the possible replacement of larger Dy^{3+} for Sn^{4+} at these sites. The average size of SnO_2 nano-grains on electrode surface was smaller for Dy doped SnO_2/Sb electrode, which implies a potential improvement in catalytic performance. Dy and Sb atoms were found to be enriched on the electrode surface layer when Dy was introduced and high content of Dy was not in favor of electrode performance.

Key words: SnO_2 ; Dysprosium; electro-catalysis; phenol

作为一种清洁的水处理工艺, 电化学废水处理技术以其设备体积小, 无二次污染, 易与其它处理方法相结合等特性而受到关注, 呈现出良好的应用前景^[1-3]。由于电极/溶液界面的特殊性质, 使得很多在

其它条件下不能进行或者能进行但所需条件十分苛刻的反应得以在常温常压下就能顺利进行, 但是不同材料的电极对有机物的降解效果却大不相同, 例如 Ti/SnO_2 、 Ti/PbO_2 电极可在较短时间内将苯酚彻

收稿日期: 2004-11-15。收修改稿日期: 2005-01-25。

国家自然科学基金资助项目(No.50278022)。

*通讯联系人。E-mail: yfeng@public.hr.hl.cn

第一作者: 冯玉杰, 女, 39 岁, 教授; 研究方向: 环境电化学及环境生物技术。

底降解,而 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{Ti}/\text{RuO}_2$ 电极却只能将苯酚转化为有机酸类物质^[4-6]。深入研究电极材料的结构与电催化氧化的关系对高效电催化电极的制备与应用及有毒污染物的降解转化有着重要的理论意义和应用前景。

Sb 掺杂钛基 SnO_2 涂层电极,以其在处理难降解有机废水方面的良好表现而引起研究者的广泛关注^[2,5,6]。而本实验室的前期研究工作表明^[7],在 Sb 掺杂 SnO_2 涂层电极中掺杂一些特殊的金属或非金属元素,不仅可以改变电极的导电性及稳定性,而且也会影响电极的电催化活性。稀土元素具有多方面的催化和助催化能力,在催化剂制备方面已经得到了广泛的应用。有研究指出,稀土的掺杂会对涂层电极性能产生多方面的影响^[8-11],如导电性、涂层热分解的温度、析氧(氯)电位、抗腐蚀能力等,并且稀土氧化物的能带结构与电催化活性直接相关。然而,有关稀土在电化学水处理领域的应用尚少见报道。本论文对实验室制备的稀土 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极进行了形貌、组成及结构的分析表征,并以苯酚为目标有机物,考察了不同制备条件下稀土 Dy 的引入对 SnO_2/Sb 电极氧化去除有机污染物性能的影响。

1 实验部分

1.1 电极制备

1.1.1 钛基体预处理

将厚 1.5 mm、面积为 $3 \times 2 \text{ cm}^2$ 的金属钛板用 320 目砂纸打磨,水洗后,浸泡于 40% NaOH 溶液,水浴 80°C 加热 2 h;水洗后,浸泡于 10%~15% 的草酸溶液,水浴 98°C 加热 2 h。处理后的钛板表面失去光泽。

1.1.2 中间层制备

采用电沉积-热氧化方法制备电极中间层。将预处理过的钛板作阴极,以不溶性电极为阳极,电沉积溶液为含 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SnCl}_4$ 、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SbCl}_3$ 及 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钛酸四丁酯的乙醇溶液。控制电流为 0.12 A,电沉积 25 min 后取出钛板,在烘箱中烘干,于高温反应炉中 400°C 处理 2 h。

1.1.3 活性层制备

配制含有 $0.085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SbCl}_3$ 、以及不同 Dy 添加量的正丁醇溶液,均匀涂覆在已制备好中间层的电极表面,在红外干燥箱中烘干,此过程反复多次,最后于高温反应炉中热处理 3 h。

1.2 电极涂层结构表征

1.2.1 SEM 及 EDS 分析

采用美国 Amarray XYKY-1000B EDS 扫描电镜 (SEM),系统电压 20 keV,分析电极的形貌、表面元素组成及各元素的原子比。

1.2.2 XRD 分析

利用日本理学公司 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪测定电极涂层的晶体结构,并根据 Scherrer 公式计算电极表面 SnO_2 的晶粒尺寸。测试条件:Cu 阳极,石墨单色器; $\lambda=0.15405 \text{ nm}$;电压:45 kV;电流:50 mA;狭缝:DS 1° ,SS 1° ,RS 0.15 mm 。

1.3 电催化氧化降解苯酚性能研究

以 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚为目标降解有机物,溶液体积 80 mL,以 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 作支持电解质,用所制备电极作阳极,以不锈钢为阴极,控制电流为 0.12 A,根据 GB7490-87 采用标准 4-氨基安替比林直接光度法,以 752 型紫外光栅分光光度计测定苯酚浓度,同时记录电解过程中反应器槽电压的变化情况。

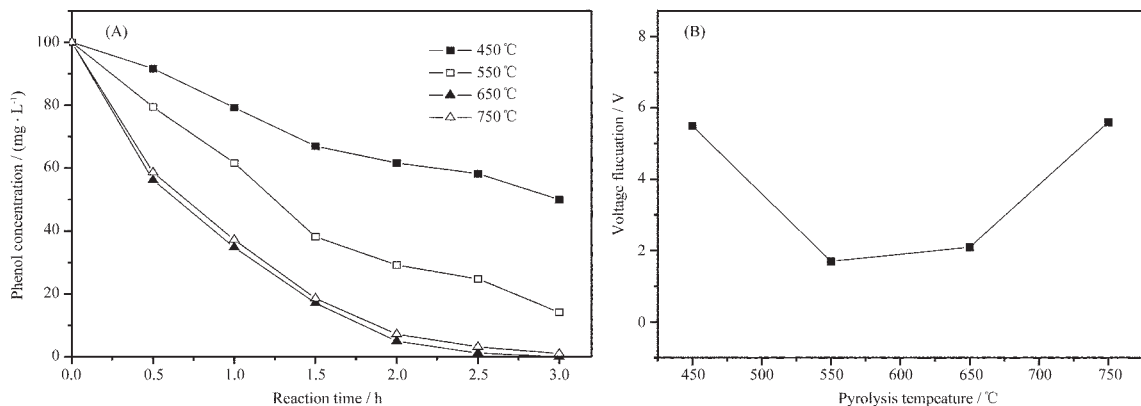
2 结果与讨论

2.1 制备条件对电极降解苯酚性能的影响

热处理条件是涂层电极制备过程中的重要因素,将直接影响涂层晶粒形核、长大的速率及晶格的相结构,进而影响涂层的活性、比表面积及稳定性。而对本研究的掺杂 SnO_2 半导体电极而言,Dy 的掺杂量也是影响电极性能的重要因素,过量的杂质可能会破坏 SnO_2 晶格的完整性和有序性。因此对上述两个因素进行考察,分析 Dy 的引入对 SnO_2/Sb 电极电催化性能的影响。

2.1.1 热处理温度对电极性能的影响

图 1 是不同温度、相同 Dy 含量(活性层浸渍液中 Dy:Sn 的原子百分比为 3.3%,表示为 Dy/3.3%)的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极对 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚的电催化氧化降解曲线,以及电解过程中相应的反应器槽电压变化情况。从苯酚降解效果来看(图 1A),其电催化活性顺序为: $650^\circ\text{C} \approx 750^\circ\text{C} > 550^\circ\text{C} > 450^\circ\text{C}$ 。其中 450°C 和 550°C 制备的电极在降解苯酚过程中,溶液由无色变为了浅黄褐色,而 450°C 制备的电极更为明显,说明有中间产物的积累。从电解槽电压波动情况来看(图 1B),其顺序为: $550^\circ\text{C} \approx 650^\circ\text{C} < 750^\circ\text{C} \approx 450^\circ\text{C}$,电压波动越小,表明电解过程中体系越稳定,电极使用寿命越长。图 1 表明,制备温度过高

图 1 热处理温度对 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极性能的影响Fig.1 Effect of preparation temperature on the electrode performance of Dy doped SnO_2/Sb

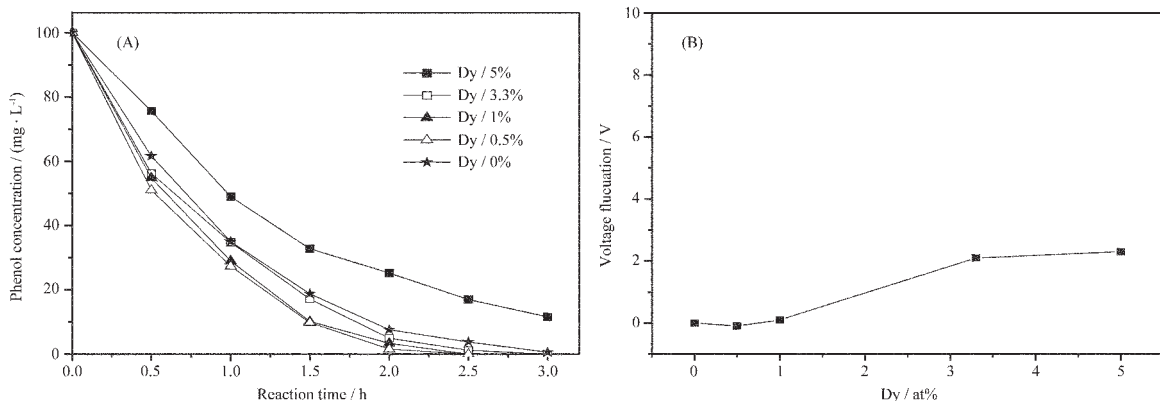
(A) Phenol degradation curves, (B) cell voltage fluctuation

和过低都会降低 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极的性能,较为适宜的热处理温度是 650 °C。

2.1.2 Dy 掺杂量对电极性能的影响

图 2 是相同热处理温度(650 °C)、不同 Dy 含量的 SnO_2/Sb 电极对 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯酚的电催化氧化降解曲线,以及电解过程中相应的反应器槽电压变化情况。从苯酚降解效果来看(图 2A),Dy 含量对 SnO_2/Sb 电极性能的影响不如热处理温度那么显著,其催化活性表现为: $0.5\% \approx 1\% > 3.3\% \approx 0\% > 5\%$ 。降解过程中反应器槽电压的波动情况示于图

2B,它反映了不同 Dy 含量的 SnO_2/Sb 电极的稳定性顺序为: $0\% \approx 0.5\% \approx 1\% > 3.3\% \approx 5\%$,可见 Dy 含量提高时电极的稳定性逐渐下降。另外,实验中发现,当 Dy 含量高于 5% 时, SnO_2/Sb 电极的稳定性和催化活性均剧烈下降,稳定性下降在一定程度上会影响电极的电催化性能。从时间上来看,本实验条件下, Dy/0.5% 和 Dy/1% 电极使苯酚完全降解所需时间较 Dy/0% 的电极提前了 0.5~1 h,相当于少消耗 16.7%~33% 的电量。

图 2 Dy 添加量对 SnO_2/Sb 电极性能的影响Fig.2 Effect of doping amount on the electrode performance of Dy doped SnO_2/Sb

(A) Phenol degradation curves, (B) cell voltage fluctuation

2.2 电极涂层形貌、组成及结构分析

2.2.1 电极形貌及元素组成分析

图 3 为 650 °C 制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极的表面形貌照片,可见电极表面均为高密度的碎片结构,这可能是由于在干燥和培烧过程中不同层与基体之间的热膨胀系数不同所导致的。在相同的放大

倍数下 Dy/1% 电极样品看起来碎片更小,且均匀一致,对其表面各元素的分布情况进行面扫描分析(X-ray dot mapping),结果表明 Sb、Dy 均匀分布于电极表面,有很好的分散性。均匀一致的高密度小碎片结构可能具有较大的表面粗糙度和比表面积,对催化反应是有利的。而 Dy/5% 样品表面碎片尺寸较 Dy/

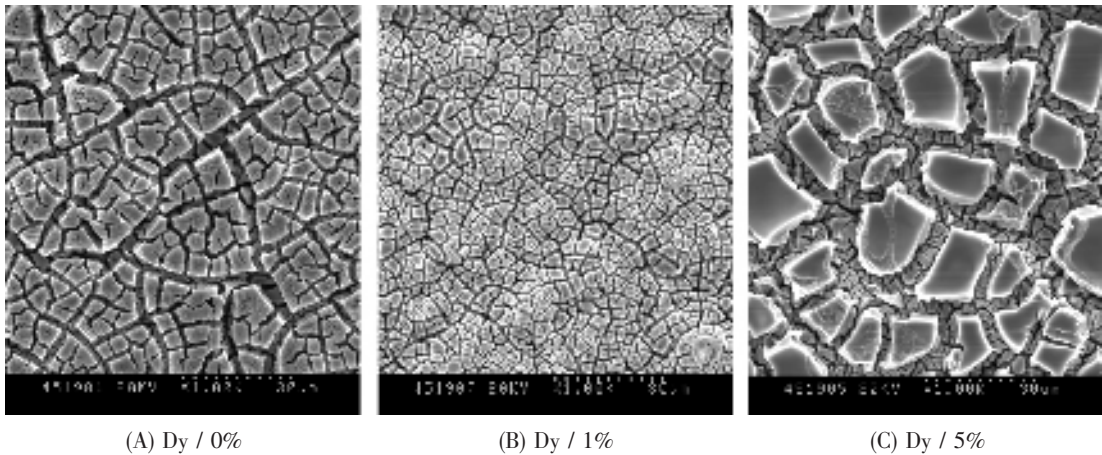


图 3 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极表面形貌($\times 1000$)

Fig.3 SEM photographs of Dy doped SnO_2/Sb electrodes

0%更大。因此只有适量的 Dy 才有利于电极形貌的改善,与降解实验结果一致。

表 1 中数据是以 Sn 为相对标准得出的电极表层元素组成,即将 Sn 原子的总量定为 100,其它原子与之相比较而得出,其中理论值为浸渍液中的 Sb 或稀土 Dy 的含量,实际测量值为电极的 EDS 结果。可见,未添加稀土 Dy 时,Sb 的实测含量低于浸渍液中的 Sb 含量,而添加 Dy 后,Sb 的实测含量高于浸渍液中的 Sb 含量。同时,Dy 的实测含量也高于浸渍液中的含量,且 Dy 含量越高这种差别越显著。通常 EDS 的检测深度为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$,远小于本实验所用电极的厚度,表 1 的结果说明 Dy 的引入使得杂质原子(Dy 和 Sb)富集于电极表层。

表 1 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极表层的元素组成

Table 1 Coating composition of Dy doped SnO_2/Sb electrodes

Element electrode	Sn	Sb / at%		Dy / at%	
		Theoretical	Observed	Theoretical	Observed
Dy/0%	100		2.79	0	0
Dy/1%	100	6.4	13.69	1.00	2.52
Dy/5%	100		9.00	5.00	29.75

2.2.2 电极涂层晶相结构分析

图 4 和图 5 为不同条件制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极的 XRD 图,为对比分析,将不含 Dy 的 SnO_2/Sb 电极也作了 XRD 分析(Dy/0%,即空白电极)。由图定性分析得出电极表面主要为四方金红石相 SnO_2 ,其主要衍射峰所对应的晶面指标在图中加以标注;同时金属 Ti 基体也有衍射峰出现;此外部分样品的衍射图中还检测到金红石相 TiO_2 。从 XRD 图上并没有发现与 Dy 和 Sb 相对应的氧化物物相,而

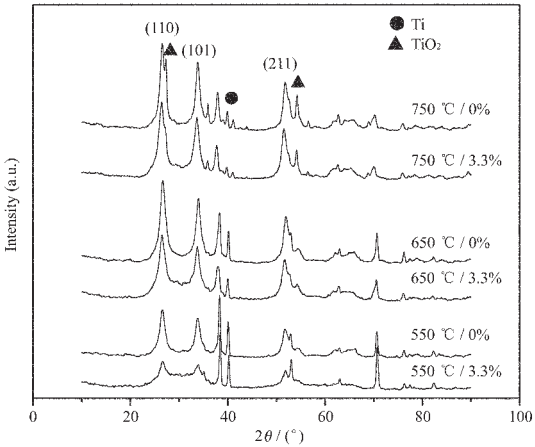


图 4 不同热处理温度的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极与空白电极 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Dy doped SnO_2/Sb electrodes calcined at different temperatures

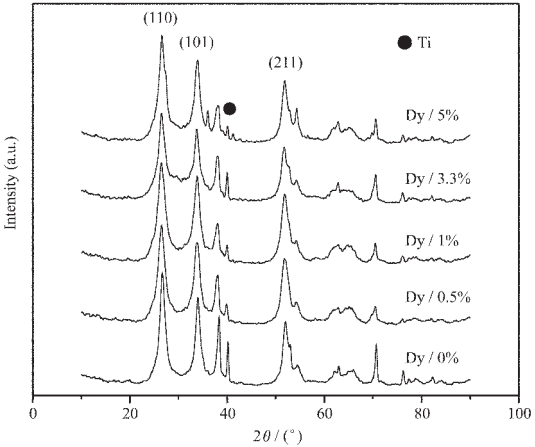


图 5 不同 Dy 添加量的 SnO_2/Sb 电极 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of SnO_2/Sb electrodes with different Dy dopings

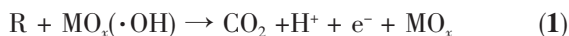
EDS数据却显示有相当的掺杂元素存在,这说明 Dy 或 Sb 可能以置换或添隙的方式进入 SnO_2 晶格,或者是以小团簇形式均匀弥散在 SnO_2 粒子中。

图 4 为相同 Dy 含量(Dy/3.3%)、不同温度制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极与空白电极(Dy/0%)的对比 XRD 图,随着温度的升高, SnO_2 晶粒所对应衍射峰逐渐出现并增强;当温度上升至 750 $^{\circ}\text{C}$ 时,图中出现了 TiO_2 的衍射峰。相同热处理温度下,与 Dy/0% 电极相比,稀土 Dy 的添加使得 SnO_2 晶相对应衍射峰强度变弱且峰形略宽化,温度较低时(550 $^{\circ}\text{C}$)表现的尤为明显。图 5 是相同热处理温度(650 $^{\circ}\text{C}$)不同稀土 Dy 含量的 SnO_2/Sb 电极 XRD 图,稀土添加后 SnO_2 对应衍射峰强度变化不显著,而峰形略为宽化。

2.3 电极结构与性能关系的讨论

有机污染物的电化学降解机理随电化学体系的不同而差别较大,主要存在两种观点,一种观点认为有机物直接吸附在阳极表面失去电子而被破坏^[12];另一种观点认为有机物的降解是利用电化学过程中产生的氧化还原介质而发生转变的,这类物质可以是催化剂(如可发生高、低价态转变的金属氧化物)^[13,14],也可以是利用电解过程产生的活性中间物(如自由基)^[12,13,15-17]。

有研究认为^[13],电极极化的过程中,溶液中的 H_2O 或 OH^- 会首先在氧化物阳极 MO_x 上放电并形成吸附态的羟基自由基 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$,吸附的 $\cdot\text{OH}$ 可能与氧化物阳极反应,并使自由基中的氧转移到氧化物晶格内而形成高价氧化物 MO_{x+1} 。当溶液中存在有机物时, $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 和 MO_{x+1} 与有机物发生如下的反应——“电化学燃烧(1)”和“电化学转化(2)”。式中,R 代表有机物,RO 代表有机中间产物。



电极材料内氧空位的存在有利于 $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ 中物理吸附态自由基中的活性氧向晶格内转移,形成化学吸附态的氧 MO_{x+1} 。因此,若发生(1)的电化学燃烧反应将有机物彻底分解,电极表面必须有高浓度的吸附 $\cdot\text{OH}$,而氧化物晶格中氧空位的浓度要低。反之,若氧化物晶格中氧空位浓度足够大,则发生的主要反应是(2)所示的电化学转化过程,有机污染物难以彻底分解,表现为有机中间产物的积累。

图 1 的苯酚降解实验结果表明,较高温度(≥ 650 $^{\circ}\text{C}$)制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极,其电催化

活性较好;而较低温度制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极在苯酚降解过程中发生了产物积累现象。与之相对应的图 4 中,高温制备的电极其 SnO_2 衍射峰较强,说明结晶度高,此时 SnO_2 晶格中原子点阵有序度较高,晶体中的氧空位缺陷较少,因此更有利于发生反应(1),能将苯酚在短时间内彻底氧化分解;而较低温度制备的电极其 SnO_2 结晶度低,晶格中氧空位多,更容易发生表面吸附氧向晶格氧的转移过程,因而对苯酚降解较慢且有产物积累发生。但是,温度过高时,晶粒生长加速,容易造成二次结晶而使涂层晶粒分布不均,难以致密,同时还可能使钛基体被氧化而生成不导电的 TiO_2 ,这些都是导致电极不稳定的因素,因此热处理温度过高(750 $^{\circ}\text{C}$)时制备的电极,其在通电降解过程中槽电压波动较大。

根据 XRD 数据计算得出的 SnO_2 晶胞参数以及平均粒径示于表 2 及表 3 中,其中 550 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极,其表面 SnO_2 晶相衍射峰宽且弱,说明结晶度较差,故未列入表中。可见所制备电极涂层由纳米级的微晶 SnO_2 构成,且 Dy 掺杂后 SnO_2 晶胞较空白电极相比,均有不同程度的膨胀,这可能是半径较大的 Dy^{3+} 进入 SnO_2 晶格所致。将晶胞参数与苯酚降解实验相对照,并未发现晶胞膨胀与电极性能之间的对应关系。少量的 Dy 对 SnO_2/Sb 电极稳定性没有明显影响,而此时电极的催化活性较不含 Dy 的 SnO_2/Sb 电极有所提高;随着 Dy 含量的升高,电极的不稳定性上升,催化活性也逐渐下降;Dy 含量超过 5% 时,电极稳定性和催化活性均剧烈下降。由 EDS 结果可知,Dy 引入后,使得杂质原子(包括 Dy、Sb)富集于电极表层,因此,过高的 Dy 添加量可能导致电极表层 SnO_2 晶格遭到破坏而无序度上升,还可能发生杂质的淀析,引起电极性能下

表 2 不同热处理温度的 Dy 改性 SnO_2/Sb 电极与空白电极 XRD 数据分析

Table 2 Refinements to the XRD patterns of SnO_2 on Dy doped SnO_2/Sb electrodes calcined at different temperatures

Electrode sample		Lattice parameters / nm		Average grain size D / nm
		a	c	
550 $^{\circ}\text{C}$	3.3%	—	—	—
	0%	0.471 77	0.319 92	8.8
650 $^{\circ}\text{C}$	3.3%	0.475 61	0.319 04	9.2
	0%	0.472 81	0.317 20	9.7
750 $^{\circ}\text{C}$	3.3%	0.477 38	0.320 96	9
	0%	0.474 55	0.318 88	10

表 3 不同 Dy 添加量的 SnO_2/Sb 电极 XRD 数据分析

Table 3 Refinements to the XRD patterns of SnO_2 on SnO_2/Sb electrodes calcined at 650 °C with different Dy contents

Electrode sample	Lattice parameters / nm		Average grain size D / nm
	a	c	
Dy/0%	0.472 81	0.317 20	9.7
Dy /0.5%	0.474 90	0.319 75	7
Dy/1%	0.476 32	0.318 62	7
Dy/3.3%	0.475 61	0.319 04	9.2
Dy/5%	0.473 86	0.317 42	8

降。另外,从电荷平衡的角度来看, Dy^{3+} 富集会使得 SnO_2 晶格中的氧空位增多,一方面不利于有机物发生电化学燃烧过程,另一方面也可能影响电极的稳定性。

从粒径上看,Dy 掺杂后, SnO_2 晶粒的平均尺寸较空白电极相比略为减小,这一点在 Dy 含量少的电极上表现得更为明显,说明 Dy 的引入使 SnO_2 晶粒细化。通常,晶体的大小由晶核生成速度和成长速度的相对大小决定,当生成速度大于其成长速度时,才可能得到细小的晶粒。从 XRD 结果来看,稀土 Dy 的引入,改变了 SnO_2 晶粒生成速度与成长速度之比,使得 SnO_2 粒径减小。尤其是稀土 Dy 掺杂量低(1%左右)的电极, SnO_2 纳米微晶更为细小,比表面积增大,对固相催化剂而言,这意味着活性点数量的增加,有利于提高电催化活性。

3 结 论

(1) 制备温度和稀土 Dy 添加量对 SnO_2/Sb 电极的电催化活性及电极稳定性均有较大影响,实验结果表明较为适宜的制备条件是温度 650 °C、Dy 含量 1%左右。此时结晶良好的掺杂 SnO_2 涂层电极有助于发生电化学燃烧反应,将苯酚在短时间内彻底氧化分解。

(2) 引入 Dy 提高了 SnO_2 晶粒的生成速度与成长速度之比,使 SnO_2 的平均粒径变小,因此合适的掺杂将有利于电极催化性能的改善。

(3) 引入 Dy 使杂质原子(包括 Dy、Sb)向电极表

层富集,过高的 Dy 添加量可能导致电极涂层 SnO_2 晶格中缺陷增多,无序度上升,还可能发生杂质的淀析,使电极性能下降。

参考文献:

- [1] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, et al. *Electrochimica Acta*, **2001**,**46**(23):3573~3578
- [2] Stucki S, Kötzt R, Carcer B, Suter W. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**,**21**:99~104
- [3] FENG Yu-Jie (冯玉杰), CUI Yu-Hong (崔玉虹), SUN Li-Xin (孙丽欣), et al. *Harbin Gongye Daxue Xuebao(Journal of Harbin Institute of Technology)*, **2004**,**36**(4):450~455
- [4] Comninellis Ch, Pulgarin C. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**,**21**: 703~708
- [5] Comninellis Ch, Pulgarin C. *J. Appl. Electrochem.*, **1993**,**23**: 108~112
- [6] Comninellis Ch, Vercesi G P. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**,**21** (4):335~340
- [7] YOU Hong(尤 宏), CUI Yu-Hong(崔玉虹), FENG Yu-Jie (冯玉杰), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongyi(Materials Science & Technology)*, **2004**,**12**(3):230~233
- [8] WANG Yun-Ge(王运革), LIN Ji-Yun (林纪筠), CHEN Kang-Ning(陈康宁). *Huadong Shifan Daxue Xuebao(Journal of East China Normal University (Natural Science))*, **1995**,(4): 60~64
- [9] ZOU Zhong(邹 忠), LI Jie(李 劼), DING Feng-Qi(丁凤其). *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(The Chinese Journal of Nonferrous Metals)*, **2001**,**11**(1):91~94
- [10] XIE Zhong(谢 中), LIU Ye-Xiang (刘业翔). *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of Rare Earths)*, **2000**,**18**(1):31~34
- [11] Feng Y J, Li X Y. *Wat. Res.*, **2003**,**37**:2399~2407
- [12] Li C C, Juu E C, Ten C W. *Wat. Res.*, **1995**,**29**:671~678
- [13] Comninellis Ch. *Electrochimica Acta*, **1994**,**39**(11~12):1857~1862
- [14] Beck F, Schulz H. *J. Appl. Electrochem.*, **1987**,**17**: 914~924
- [15] Brillas E, Calpe J C, Casado J. *Wat. Res.*, **2000**,**34**:2253~2262
- [16] Do J S, Yeh W C. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**,(28):703~710
- [17] Oturan M A. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**,**30**:475~482