

杭州 2026.3.22



南京理工大学
NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY



用于电化学高级氧化工艺的功能性阳极材料开发与应用研究

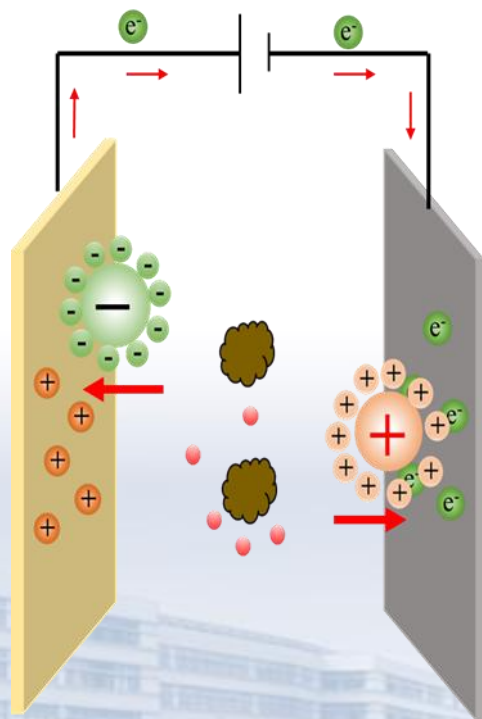


殷许 博士后
南京理工大学环境与生物工程学院

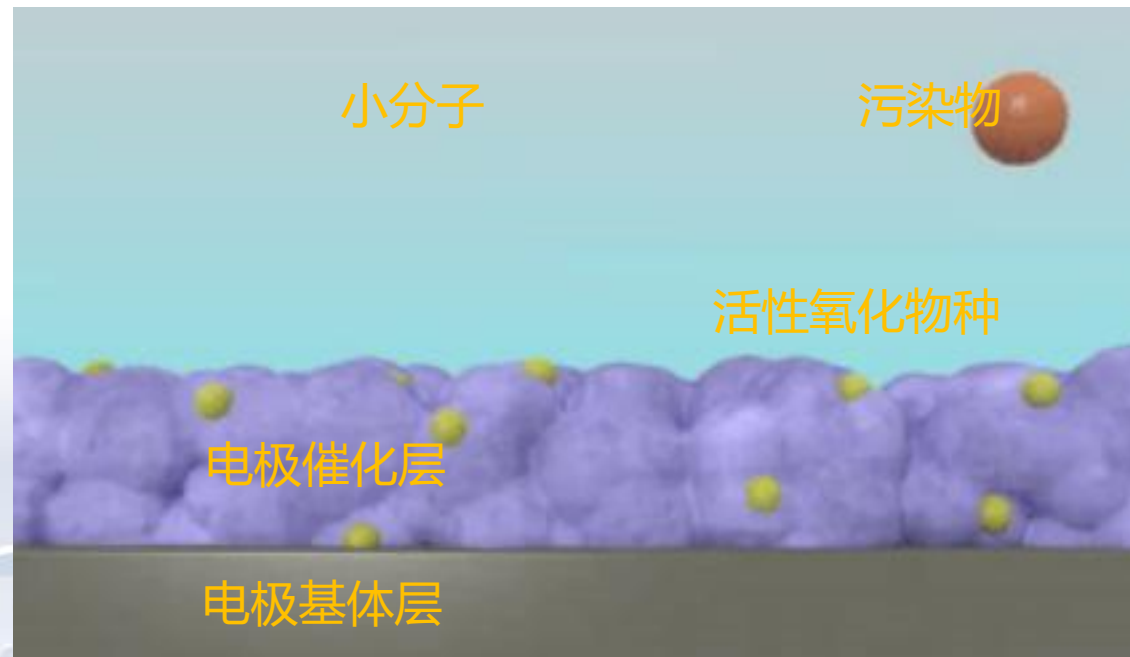


- 1 基本原理
- 2 阳极材料的类型
- 3 传统阳极材料的优化与改性
- 4 新型阳极材料的开发
- 5 应用研究

1.阳极氧化基本原理



直接氧化

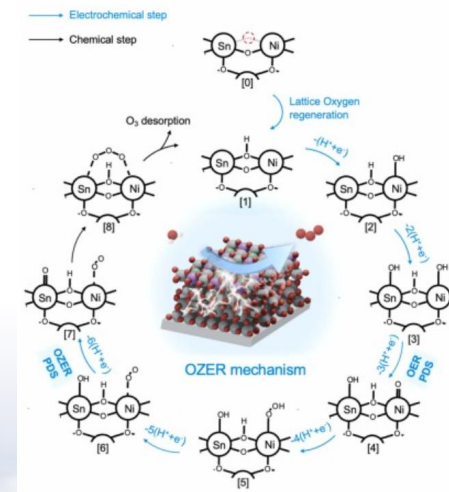
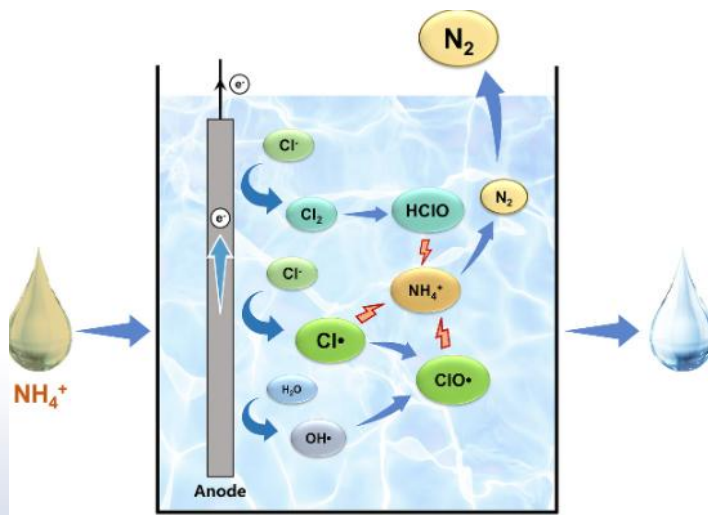
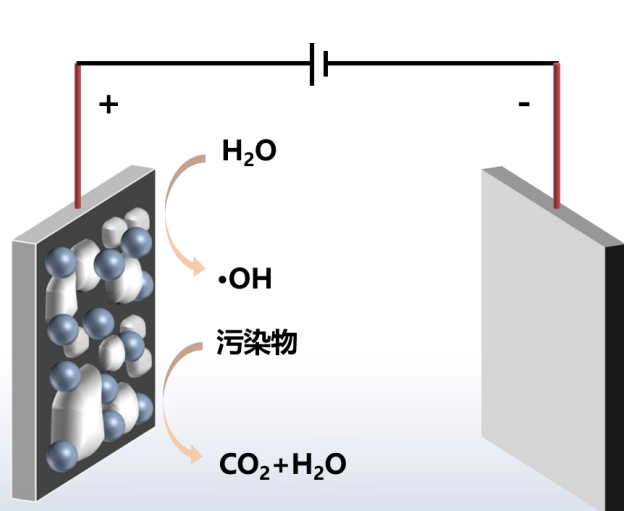


间接氧化

直接氧化：污染物直接在电极界面发生电子转移

间接氧化：羟基自由基($\cdot\text{OH}$)在内的多级活性物种介导的氧化反应

1.阳极氧化基本原理



含氧自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$)

氧化电位较高，与大多数有机污染物都可以发生快速的链式反应，无选择性地把有害物质氧化成 CO_2 、 H_2O 或矿物盐，无二次污染。也生成次级氧化物 H_2O_2 、 O 、 O_3 等

氯及次氯酸根 (Cl_2 、 ClO^-)

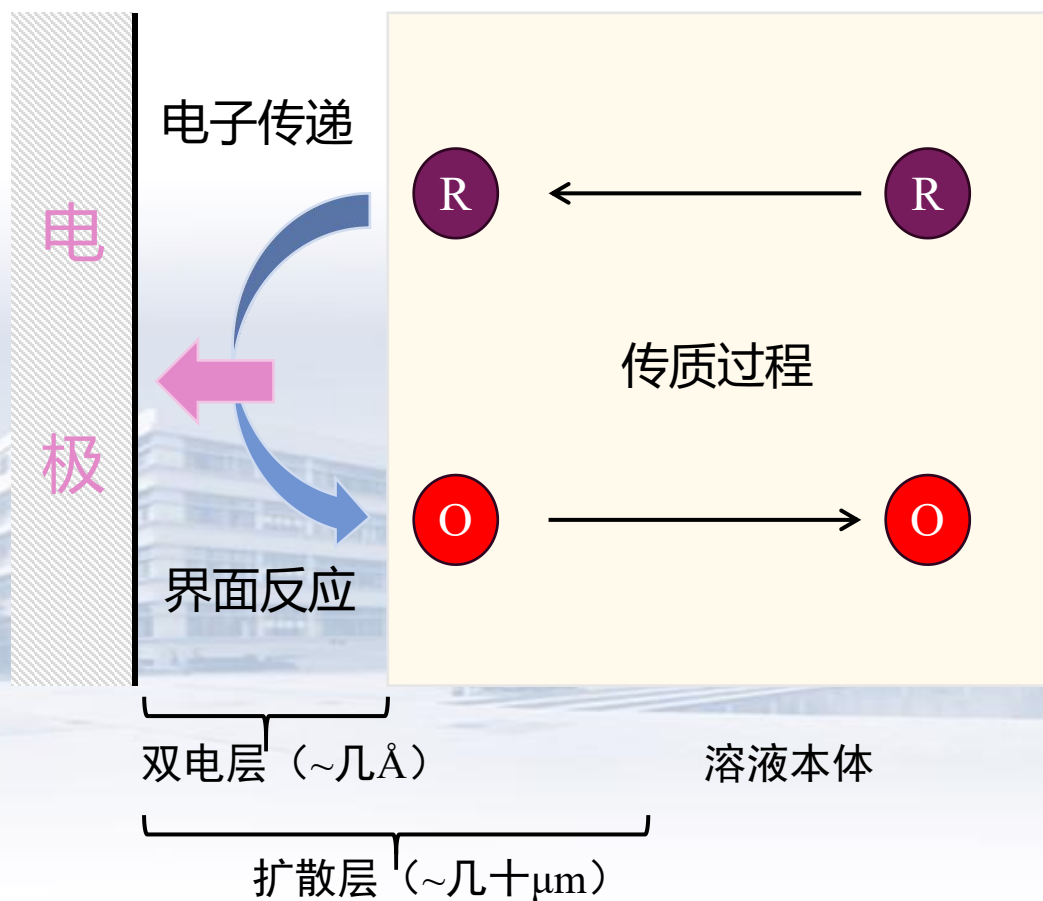
进水中含有氯离子时，经电化学氧化生成次氯酸盐及氯气。次氯酸根在酸性、中性和碱性溶液中都有强氧化性。

臭氧 (O_3)

水在阳极被氧化 (6电子转移, $E^\circ = 1.51 \text{ V RHE}$) 直接生成臭氧，以 $\text{Ni-Sb-SnO}_2/\text{Ti}$ 阳极效果最为显著。

1.阳极氧化基本原理

电化学动力学：电化学反应速度与电极、施加电位、反应物浓度等相关。



电极反应过程示意图

电化学反应过程主要包括：

- ①电极基体-催化层之间的**电子转移**
- ②电极与溶液**界面层**的**催化反应**
- ③反应器内溶液与电极反应界面的**扩散传质**。



从电化学反应动力学的角度出发，包括**电子传递动力学**、**界面反应动力学**和**扩散传质动力学**理论。

2.阳极材料类型

材料类型	优点	缺点
贵金属涂层阳极 (DSA)	优异的物理化学稳定性和电催化性能；析氯电位低，能高效生成活性氯物种	贵金属储量稀缺，成本高昂
钛氧化物阳极 (Ti_4O_7)	化学稳定性高，环境友好； Ti_4O_7 导电性高、电化学窗口宽、稳定性强	Ti_4O_7 制备工艺繁琐低效
二氧化铅 (PbO_2) 阳极	高析氧电位，优异的耐腐蚀性；催化活性源于羟基自由基生成	Pb^{2+} 溶出存在二次污染风险
二氧化锡掺锑 (SnO_2 -Sb) 阳极	制造成本相对较低；通过掺杂可提升性能和稳定性	耐久性落后于其他DSA；Sb溶出有二次污染风险
掺硼金刚石 (BDD) 阳极	优异的机械性能、耐腐蚀性、高氧化电位和宽电化学窗口；能实现完全矿化	制造成本高昂；电极表面积有限；薄膜与基底附着力不足
过渡金属阳极	成本相对较低，资源丰富、通过缺陷工程等可提升性能	性能提升空间大；部分材料稳定性有待验证；机理研究和应用经验较少

2.阳极材料类型

电化学氧化技术：

- 电极经历石墨电极（消耗性电极）、钛基氧化物涂层电极（最有可能工业化应用）和BDD电极（价格昂贵）时代
- 存在问题：金属钛和陶瓷催化层的成相差异，化工废水恶劣环境下尤为突出

钛基阳极最具大规模应用前景



钛电极的催化性能和使用寿命存在矛盾

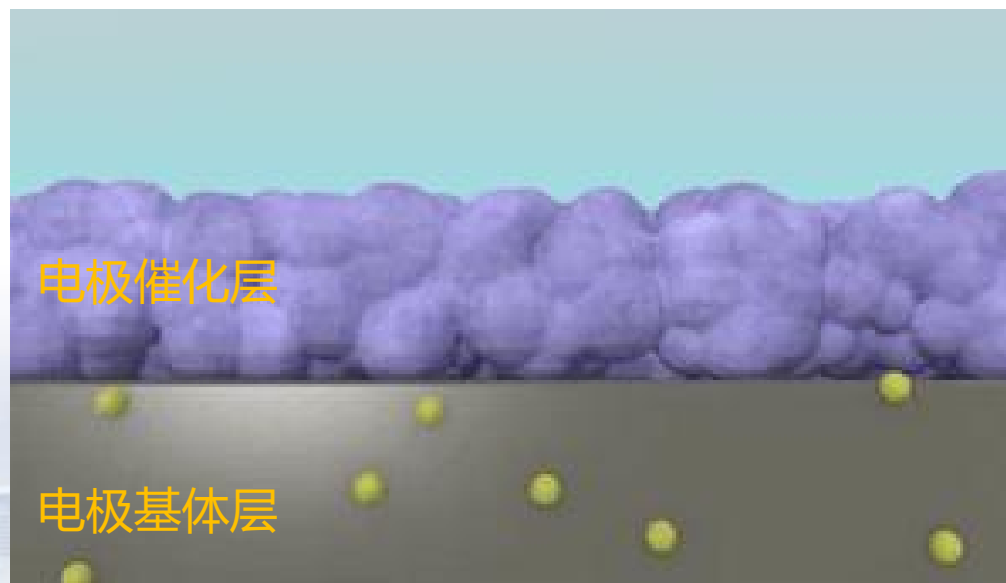
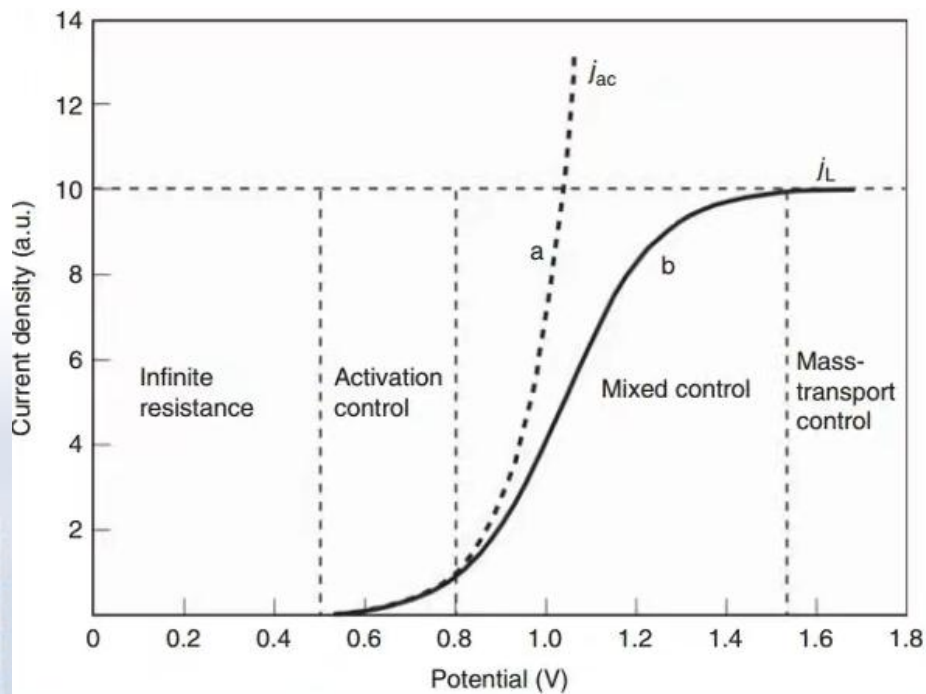


化工废水等极端介质条件下，高盐分、强腐蚀性、高工作电流、长时间高负荷运行导致钛基体-催化层出现界面应力 and 化学畸变，造成催化层脱落，影响使用寿命，严重制约电化学氧化技术在化工废水处理领域中的发展和应用。

3. 传统阳极材料的优化与改性



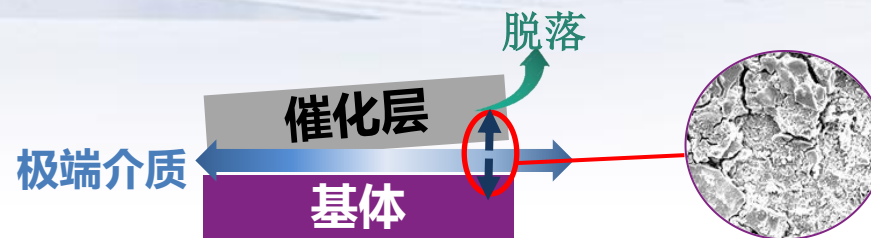
□ 不同电位下的电极电流密度受控因素不同



电极基体与催化层间电子转移示意图

电极应满足的条件:

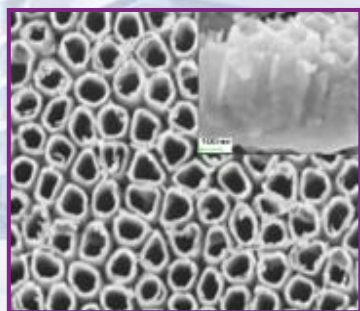
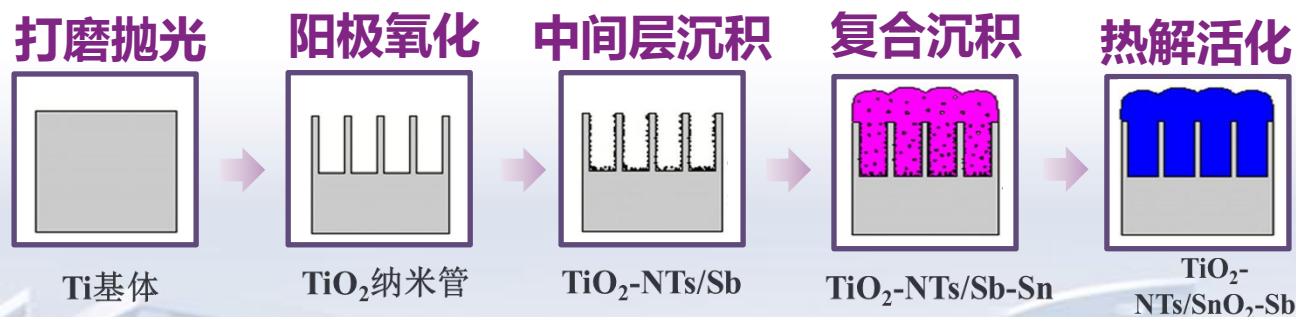
- 1、电子传输更快、良好的导电性;
- 2、更多的电子转移位点和活性位点;
- 3、最优的中间体吸附和电子转移。



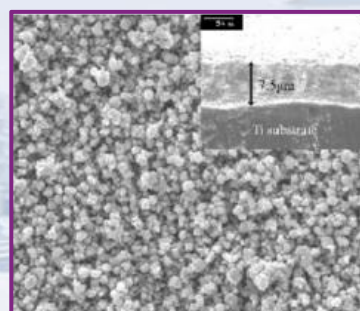
3. 传统阳极材料的优化与改性

纳米嵌入型功能电极——二氧化钛纳米管掺锑二氧化锡 ($\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$) 电极

开展高寿命电极初步探索制备，采用阳极氧化-电沉积-热解活化，制备了纳米嵌入复合中间层结构和活性层负载催化电极



阳极氧化制备的
 $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ 纳米孔



电极表面
催化层增厚



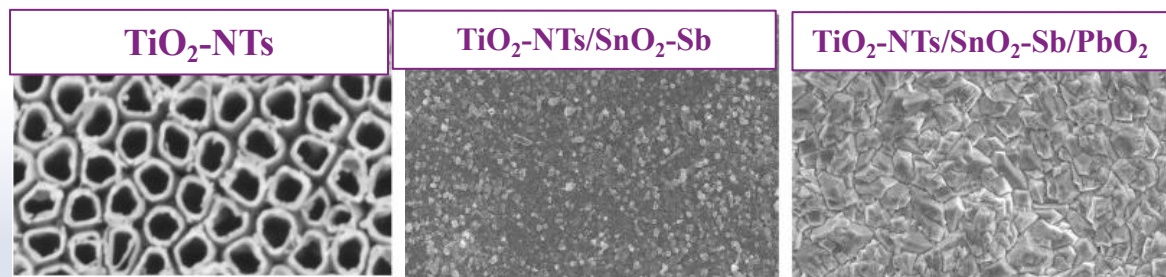
电极使用寿命是传统 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 电极的17倍，工业应用可达到1.5年

纳米嵌入复合中间层结构有效地克服了金属与陶瓷成相稳定性缺陷，消除了热膨胀系数差异，创新实现了废水极端介质中电极寿命提高

3. 传统阳极材料的优化与改性

纳米嵌入型功能电极——钛基复合纳米中间层的二氧化铅电极 ($\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$)

采用阳极氧化-中间层电沉积-热解活化-活性层复合电沉积，制备了纳米嵌入复合中间层结构活性层 PbO_2 电极



$\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ 电极的使用寿命是传统铅电极的**2.1倍**，工业应用可达到**3.7年**，并具备更高的析氧电位 (2V) 和催化性能。



【评价】

意大利都灵理工大学Hernández教授在《*Appl. Catal. B*》中高度评价：“ TiO_2 纳米管构造可显著增大Ti基底比表面积，增强催化层与基底附着力，是实用有效的电极制备技术。”西班牙学者Marilia经比较后认为电极的**电催化活性与商业BDD相当**。

(本技术相关研究论文他引300余次)

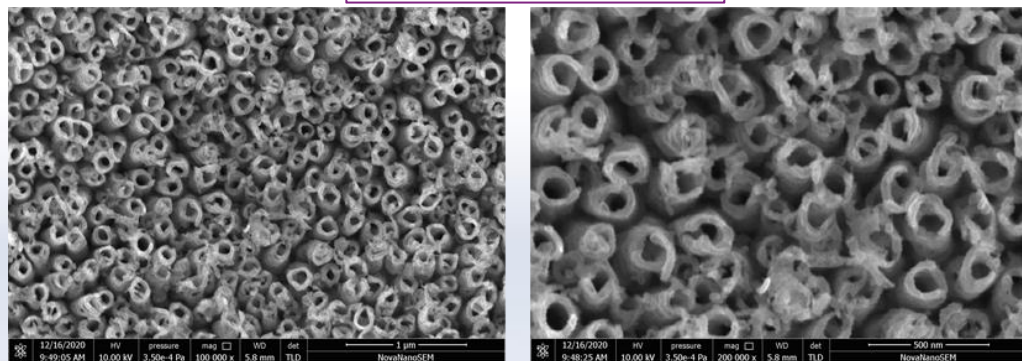
克服 **SnO_2 材料稳定性差**，纳米嵌入复合中间层结构有效地克服了金属与陶瓷成相稳定性缺陷，解决了 **SnO_2 材料稳定性差**的问题，为废水极端介质下**电极工业化**运用奠定了扎实的基础

3. 传统阳极材料的优化与改性

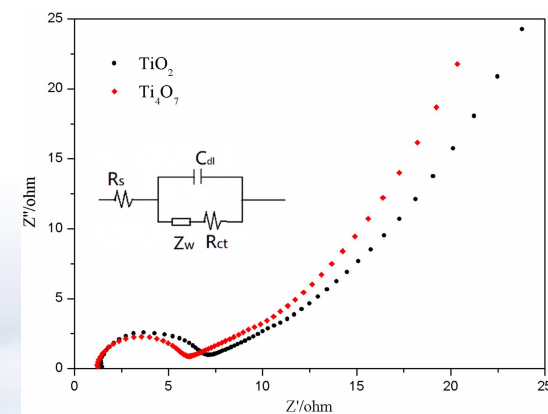
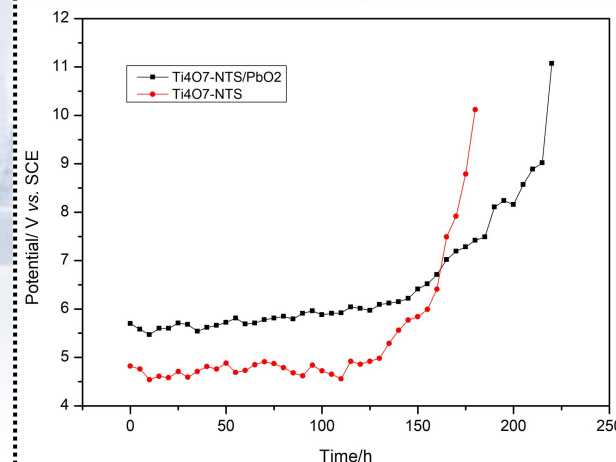
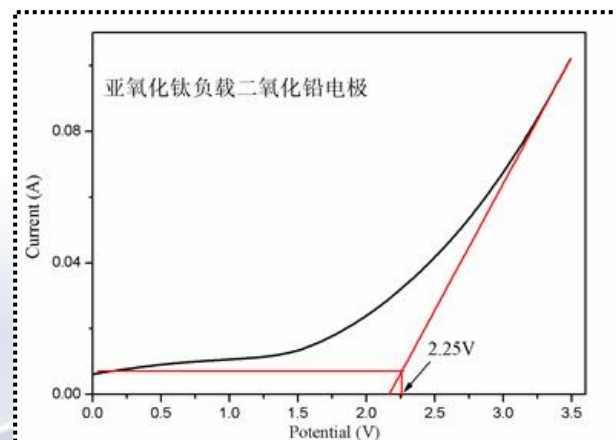
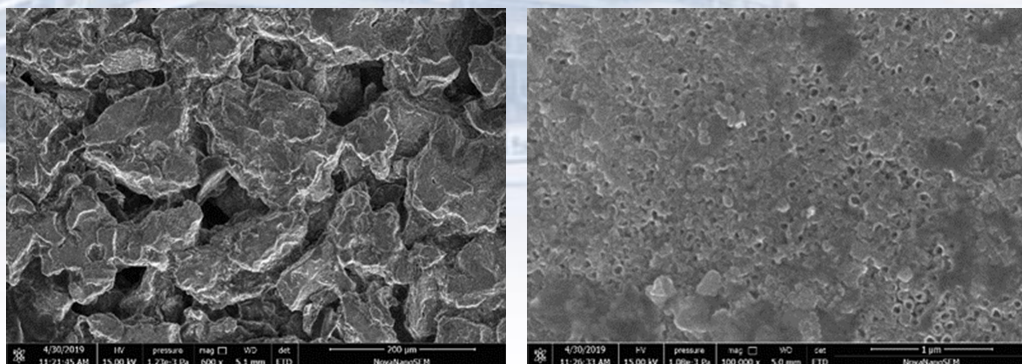
纳米嵌入型功能电极——钛基复合纳米中间层的二氧化铅电极 ($\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-NTs/PbO}_2$)

采用阳极氧化-还原-电沉积，制备了纳米嵌入复合中间层结构和活性层负载催化电极

$\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-NTs}$



$\text{Ti}_4\text{O}_7\text{-NTs/PbO}_2$

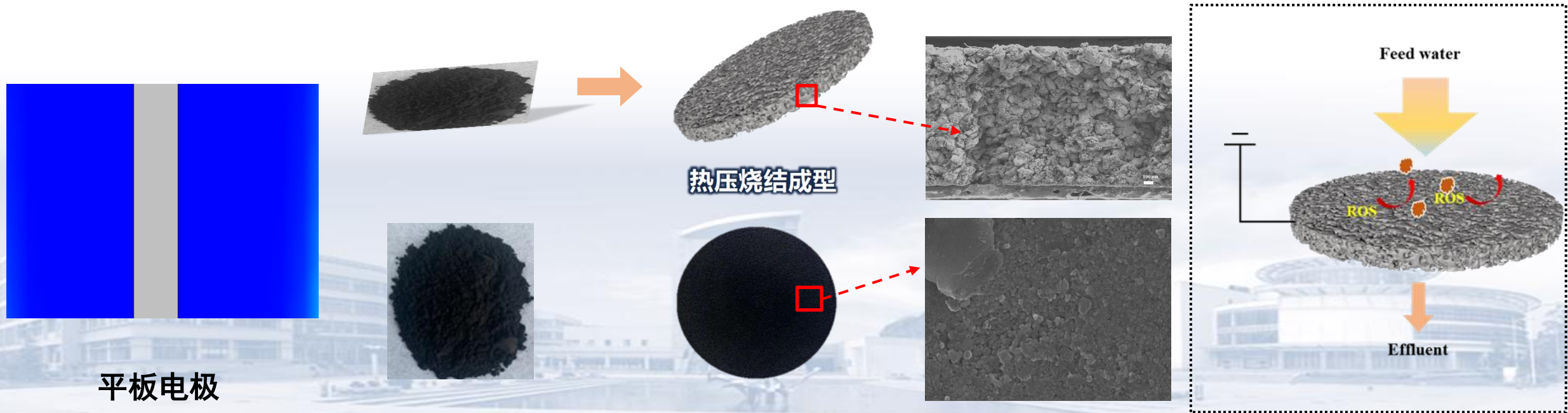


电极使用寿命较
 Ti_4O_7 电极提升30%，
析氧电位达到2.25V

3. 传统阳极材料的优化与改性



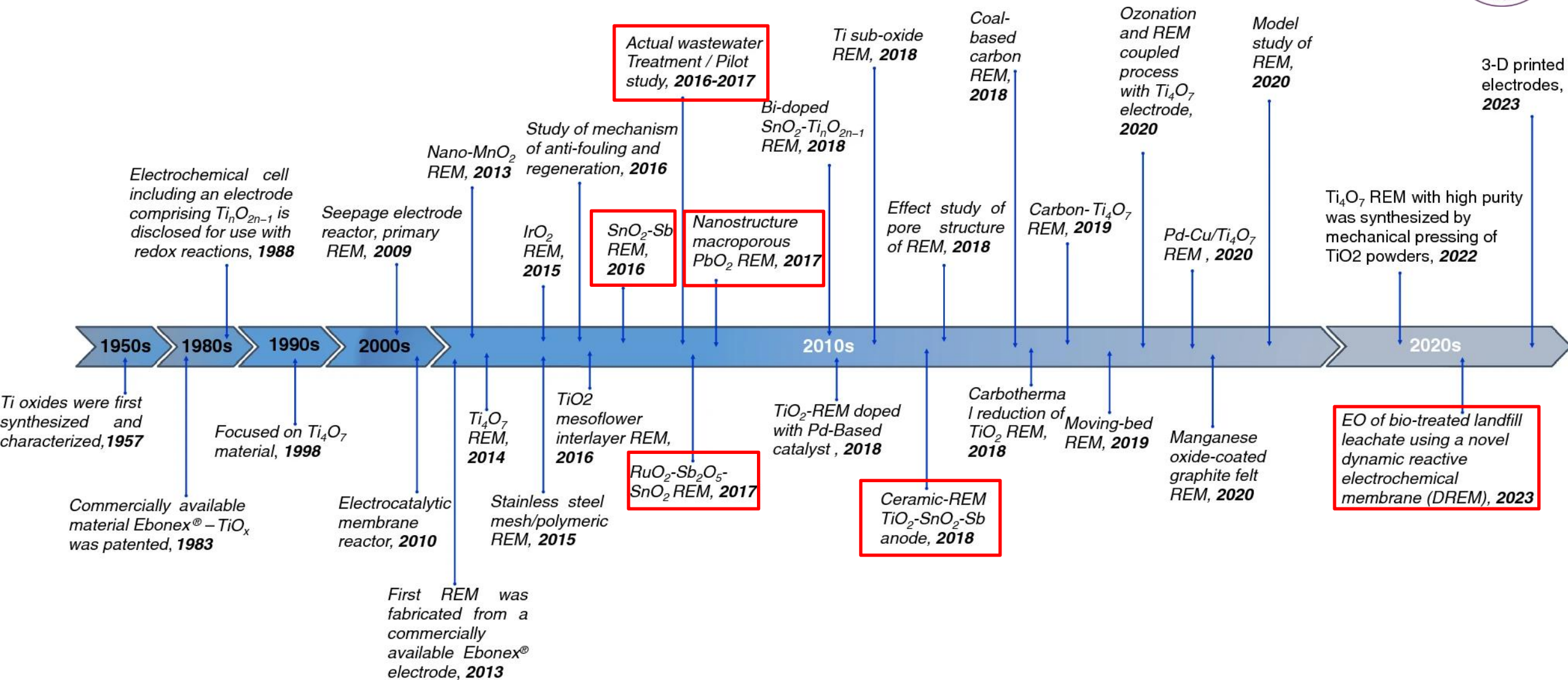
□ 电流流动方向与电解质流动方向垂直，电极表面存在一层薄薄的**停滞边界层**，反应效率受到很强的传质限制



停滞边界层厚度造成传质受限

突破了电化学扩散控制瓶颈，极大地提升了污染物的**传质效率**，实现针对**低浓度废水**的高效处理，特别适宜于低浓度有机物的深度脱除

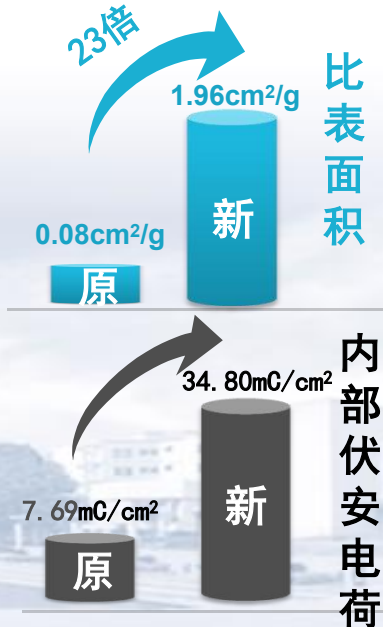
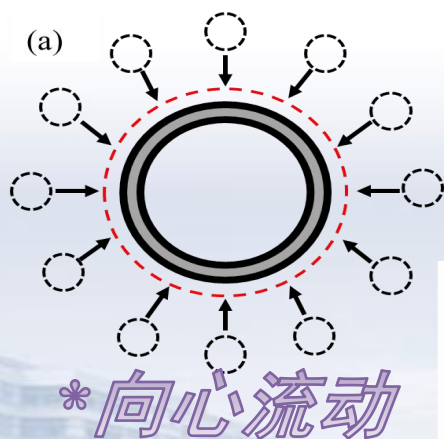
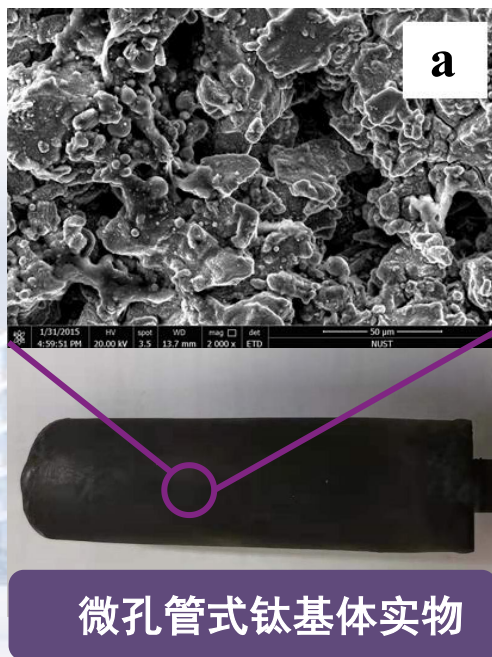
3. 传统阳极材料的优化与改性



3. 传统阳极材料的优化与改性

穿流式陶瓷催化膜电极——微孔钛基二氧化钌管式膜 (Ti/RuO₂-TP) 电极

基于传质费克定律，采用了等压成型-溶胶凝胶-热解活化，
开发了高比表面积、高载电荷量、高传质的微孔钛基管式膜电极



管式膜电极比表面积提高23倍，内部伏安电荷提高4.52倍，寿命提高4倍，浓度越低管式微孔电极的优势越明显

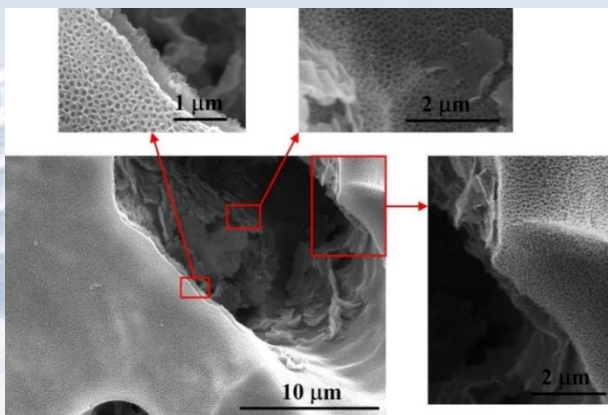
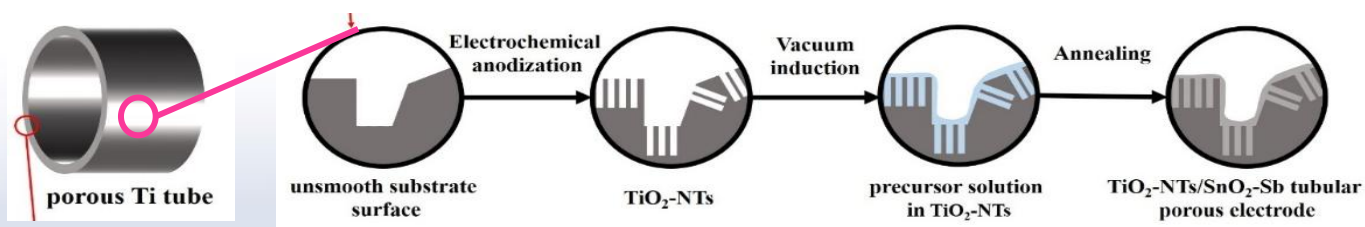
突破了电化学扩散控制瓶颈，极大地提升了污染物的传质效率，适合于超低浓度高效催化氧化

3. 传统阳极材料的优化与改性

穿流式陶瓷催化膜电极——微孔钛基二氧化钛纳米管掺铈二氧化锡管式膜电极($\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$)

基于限域催化理论，进行 TiO_2 纳米孔改性和碳掺杂，

开发了微孔钛基二氧化钛纳米管掺铈二氧化锡管式膜电极



是 $\text{TiO}_2\text{-NTs/Sb-SnO}_2$ 板式电极的寿命的10.2倍，是 Ti/Sb-SnO_2 多孔管式电极的寿命1.7倍。比 $\text{TiO}_2\text{-NTs/Sb-SnO}_2$ 板式电极析氧电位提升了2V

【评价】

伊利诺伊大学Chaplin教授、法国蒙彼利埃大学Trellu教授在《*J. Member. Sci.*》等期刊中积极评价了穿流型电极在传质、催化、抗污染性能上的优秀表现。

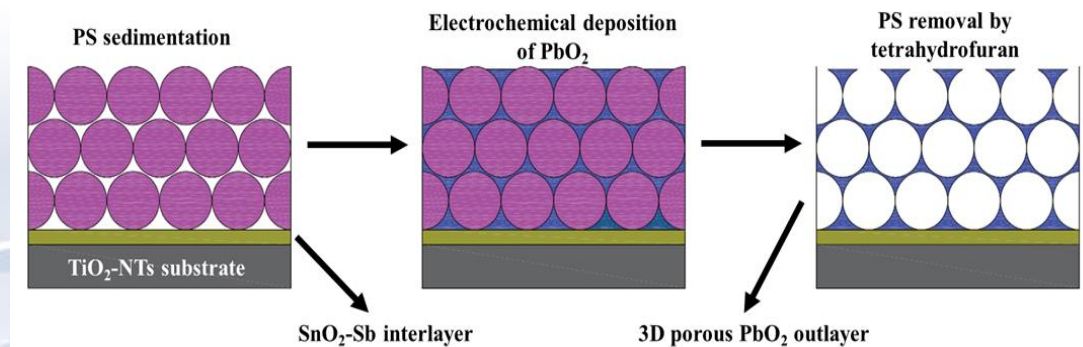
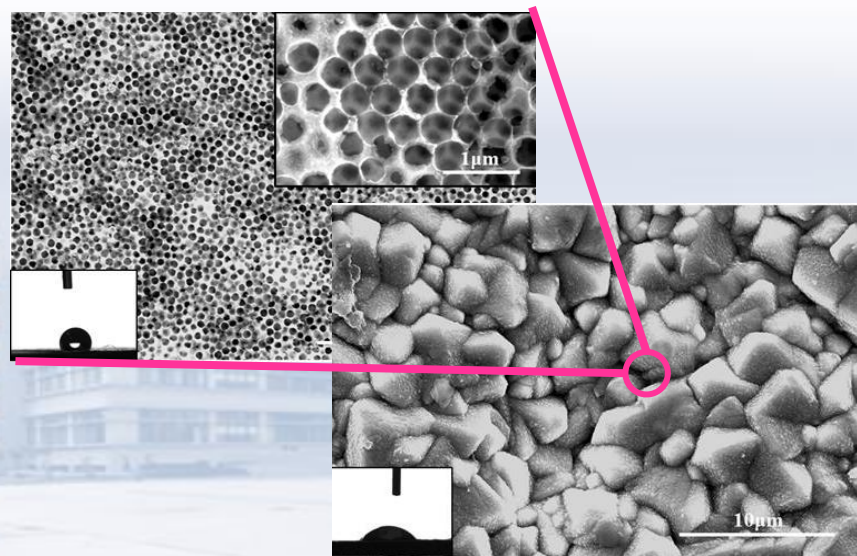
突破了电化学扩散控制瓶颈，大幅提高电极的活性面积，实现碳吸附协同条件下的传质提升，适合于超低浓度高效催化氧化

3. 传统阳极材料的优化与改性

穿流式陶瓷催化膜电极——三维多孔二氧化铅（3D-PbO₂）膜电极

技术难点：高毒性难降解污染物的浓度低，常规平板电极活性面积低，限制了传质效率，电化学氧化过程高耗低效

采用模板自组装与电沉积法创新地构建了具有反蛋白石结构的三维有序多孔结构，开发了微孔钛基三维多孔二氧化铅膜电极



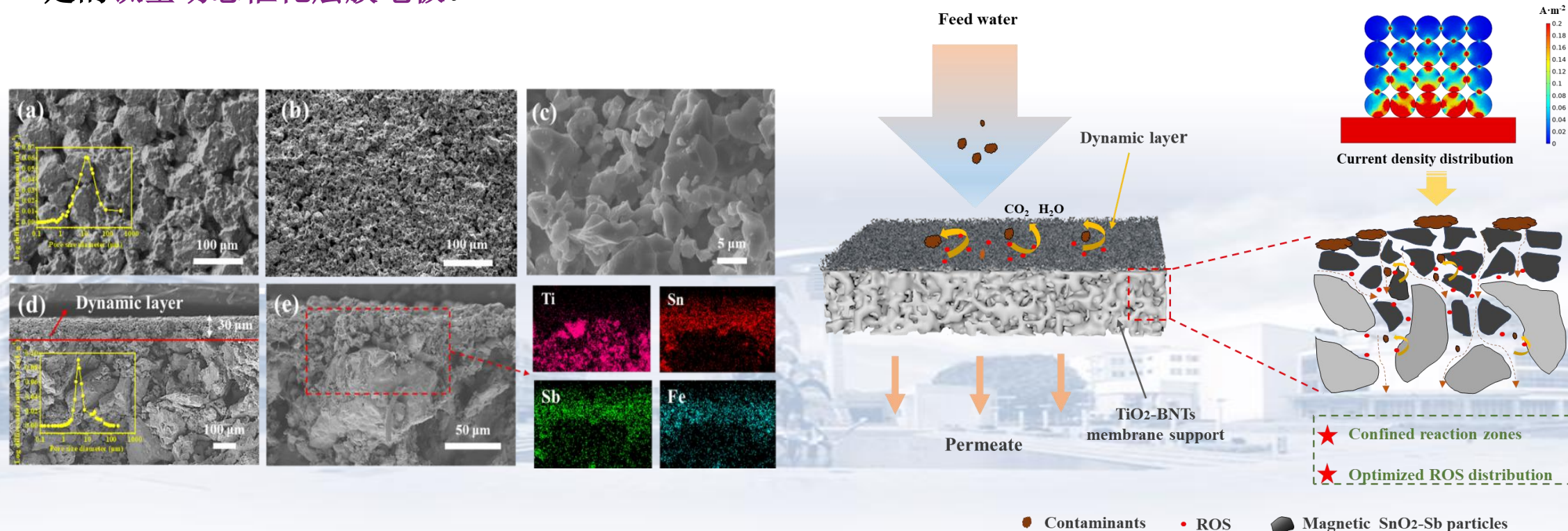
3D-PbO₂电极的伏安电荷量(q^*)是传统2D-PbO₂电极的**1.65倍**;极限电流密度为**4.12 mA·cm⁻²**，是传统2D-PbO₂电极的**2.1倍**;对粉唑醇的去除率高达**73.8%**，是传统2D-PbO₂电极系统的**3.11倍**

复合中间层的引入模板自组装成型制备的微孔钛基三维多孔二氧化铅膜电极保障了在恶劣水质环境下稳定运行的同时有效地提高了**电极的催化活性**，极大促进电极对残留污染物的**催化降解**

3. 传统阳极材料的优化与改性

穿流式陶瓷催化膜电极2.0版——动态三维SnO₂-Sb催化膜电极

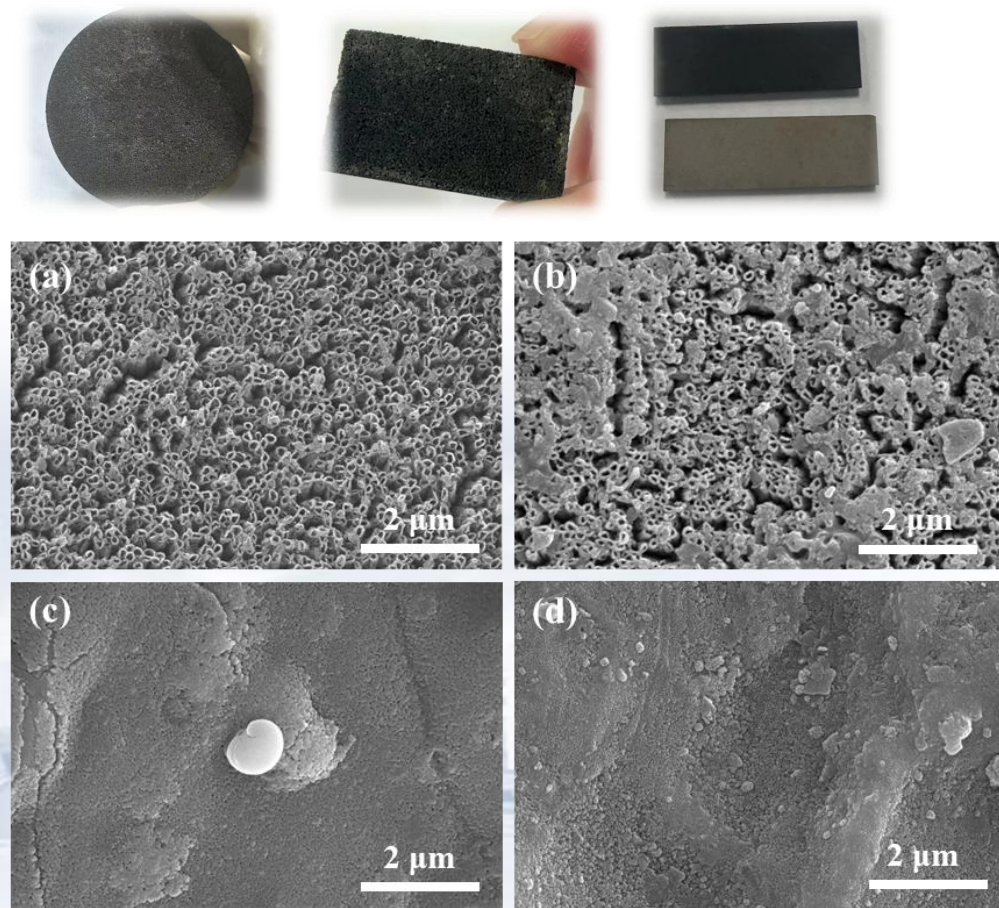
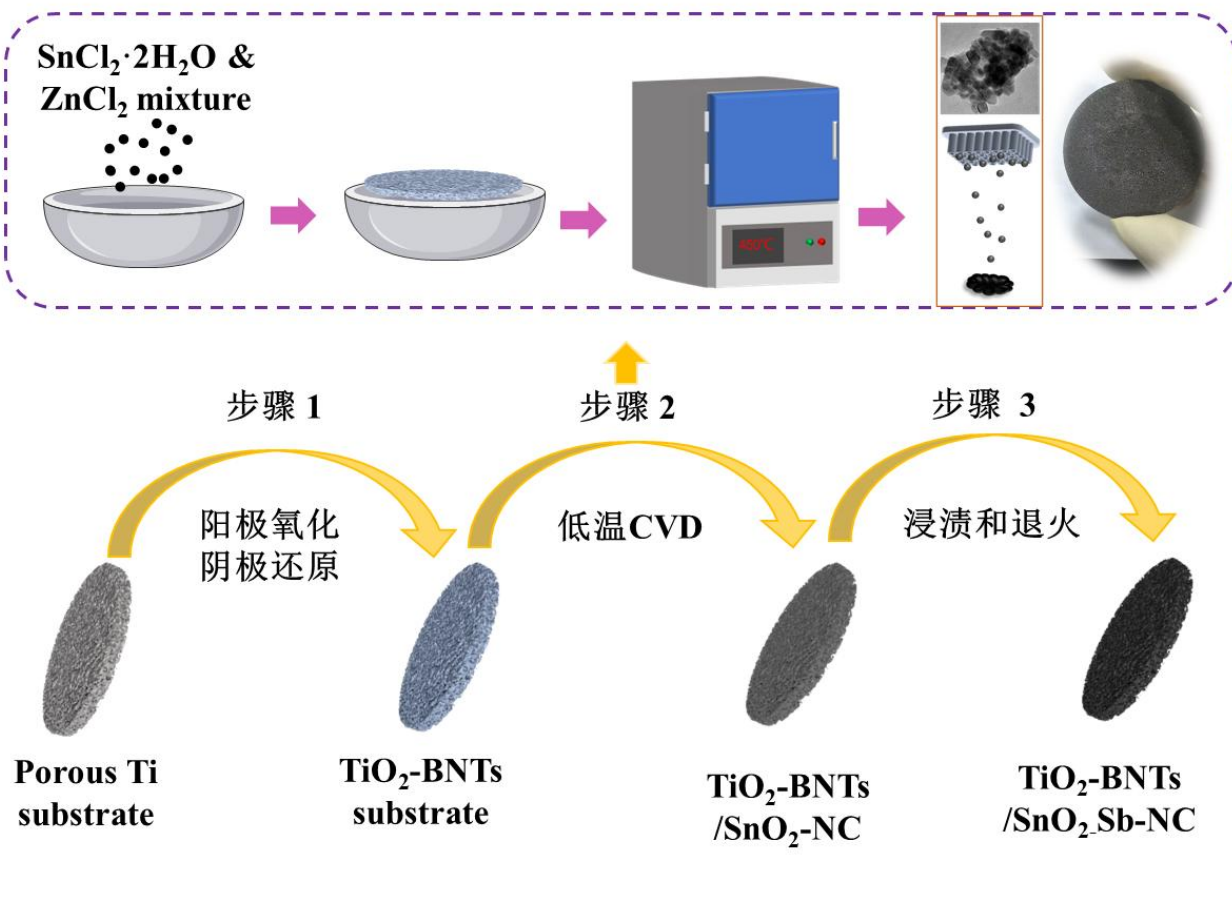
基于电化学催化理论，电极表面活性层是电化学催化的主要反应界面，进行基体和催化层分别制备，基体采用微孔钛基，并进行氧化钨改性，催化层制备为掺锑氧化锡颗粒，利用水流定向流动，形成稳定的钛基动态催化层膜电极。



基体和催化层分别制备可以实现基体在化工废水恶劣条件下的长期使用，活性层由原来的脱落失活更新为不断投加补充，创新的发明了一种新的穿透式催化膜电极的制备方法和运行方式。

3. 传统阳极材料的优化与改性

穿流式陶瓷催化膜电极——简易低温气相沉积 SnO_2 -Sb催化膜电极



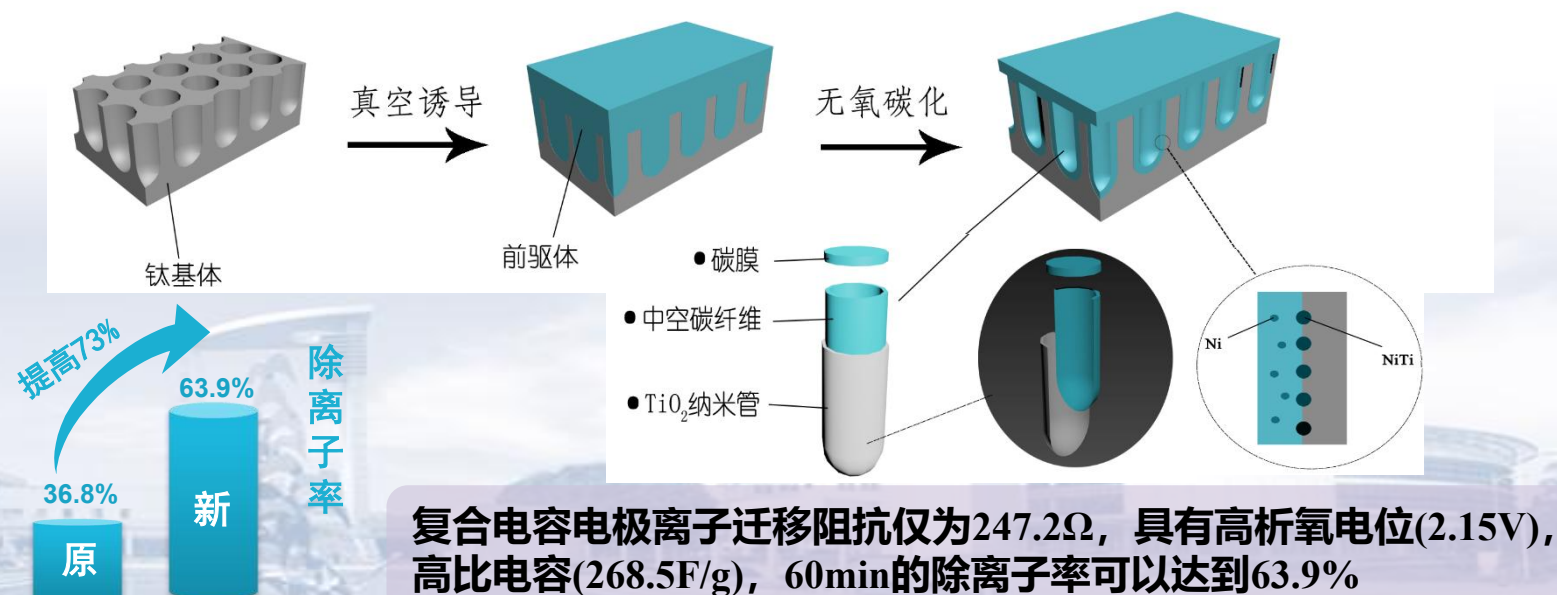
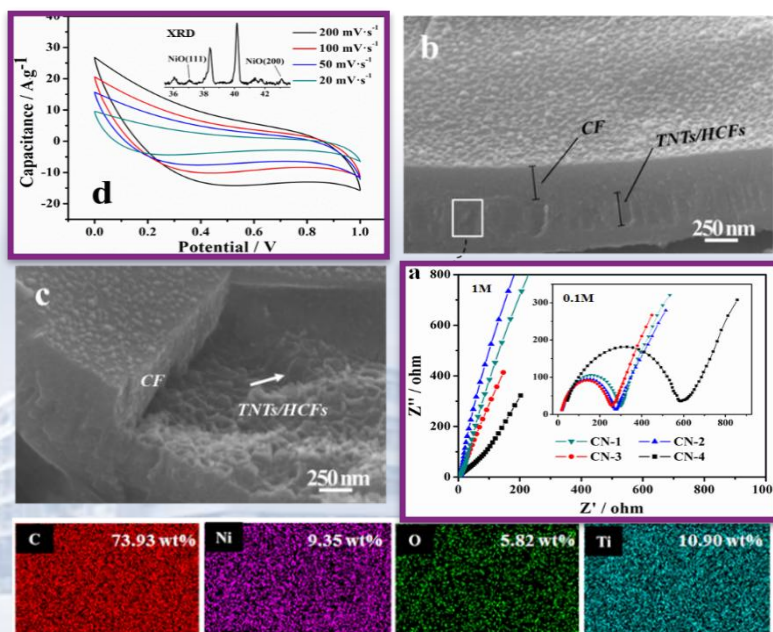
高结晶度的催化剂在反应条件下更不易发生相变或晶粒团聚，有利于延长使用寿命，同时，可优先暴露高活性晶面从而提高催化反应的选择性和效率。

4. 新型阳极材料的开发



纳米嵌入型功能电极——钛基纳米管集流体中空碳纤维复合电容(TiO_2 -NTs/HCFs-CF)电极

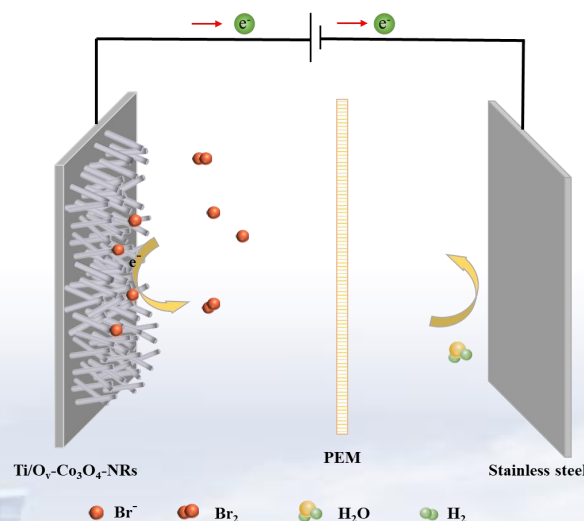
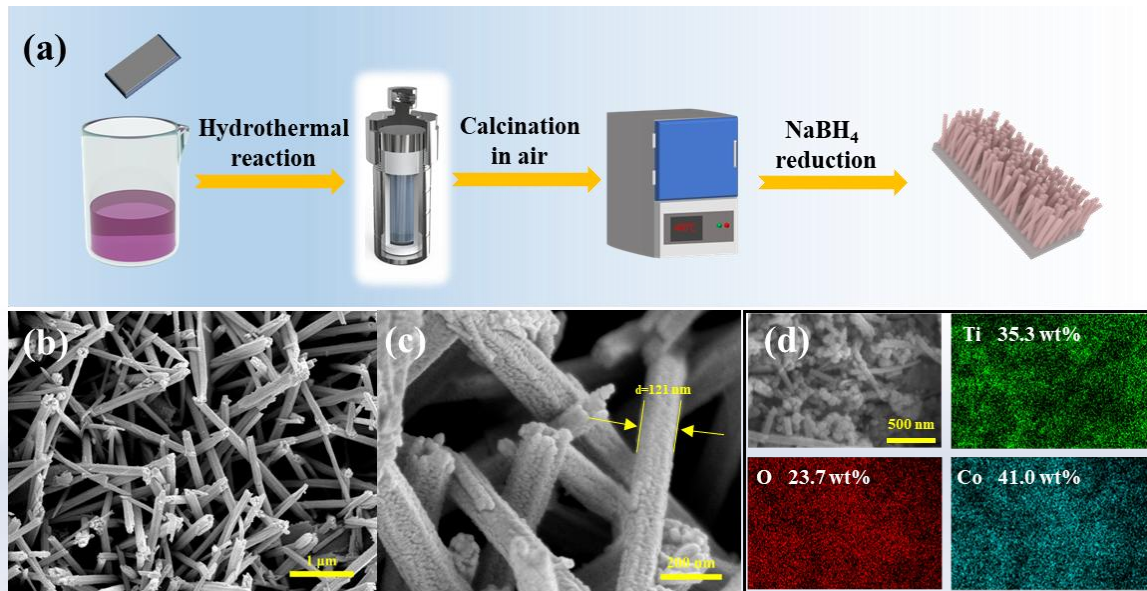
基于双电层和赝电容理论，采用**阳极氧化-真空诱导-热解活化**的方法，
开发了**钛基纳米管集流体中空碳纤维复合电容**



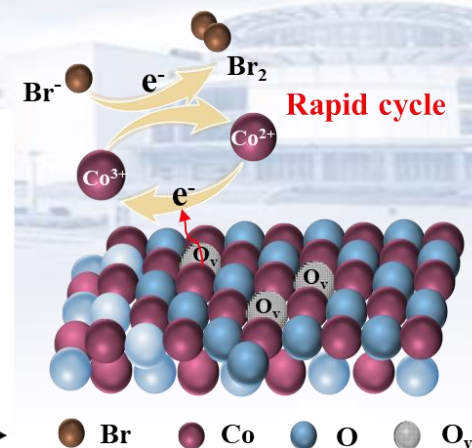
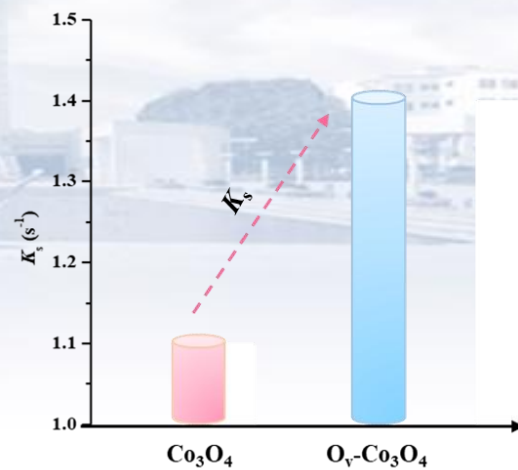
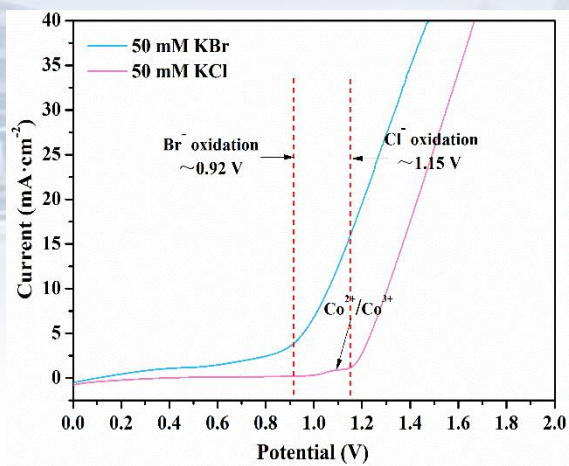
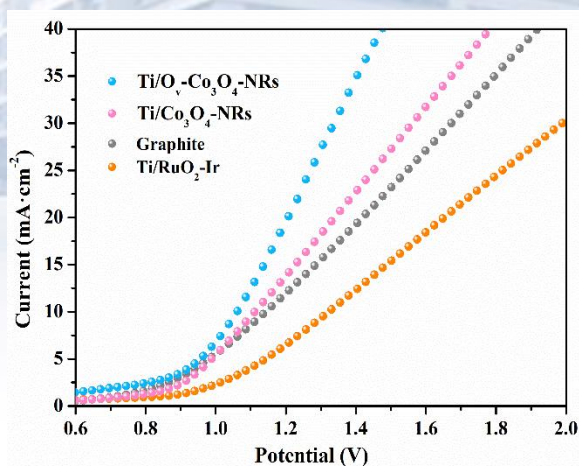
克服了碳基电容层与基体的**成相差异**，创新地构建了**中空纳米结构**，大幅提高电极电容，实现了化工尾水/化工冷却水中残留**盐分的有效去除和阻垢杀菌**

4. 新型阳极材料的开发

过渡金属功能电极——钛基富氧空位四氧化三钴($\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-NRs}$)电极

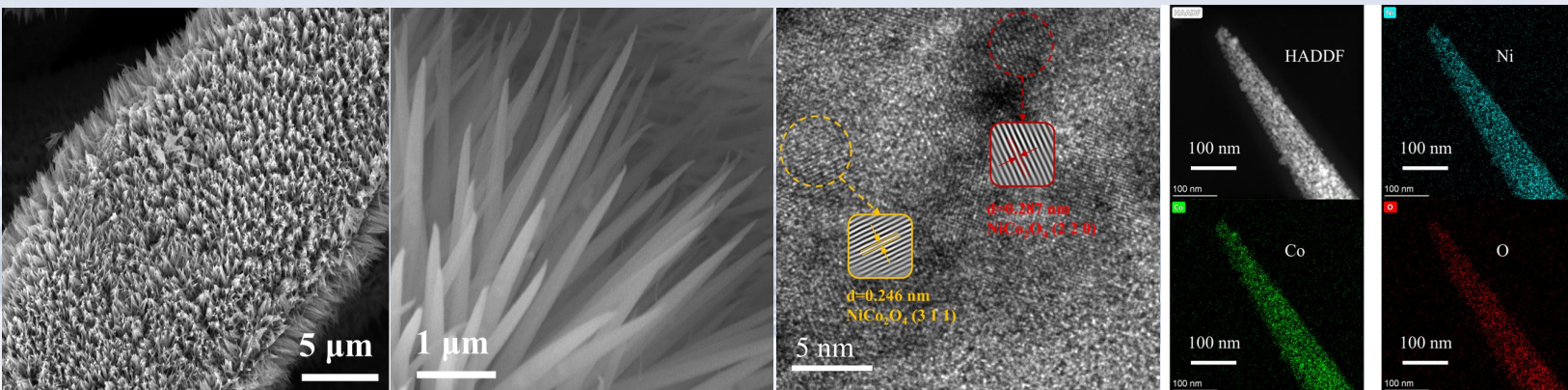
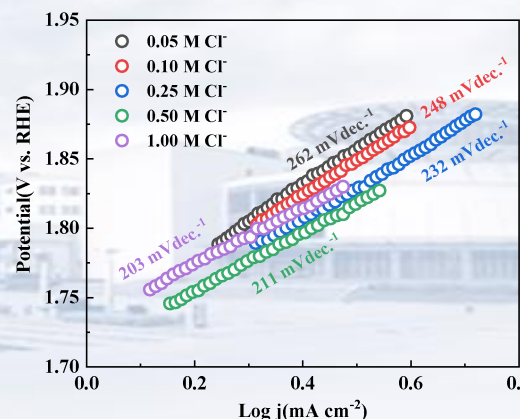
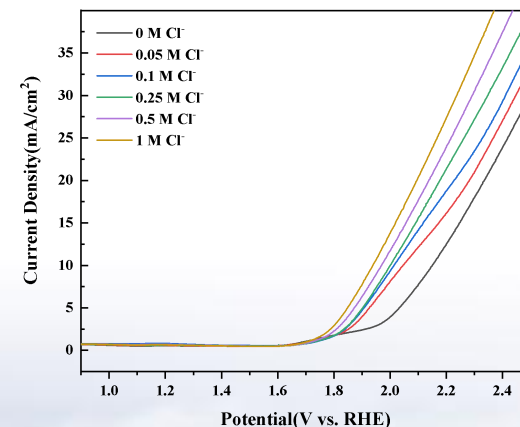
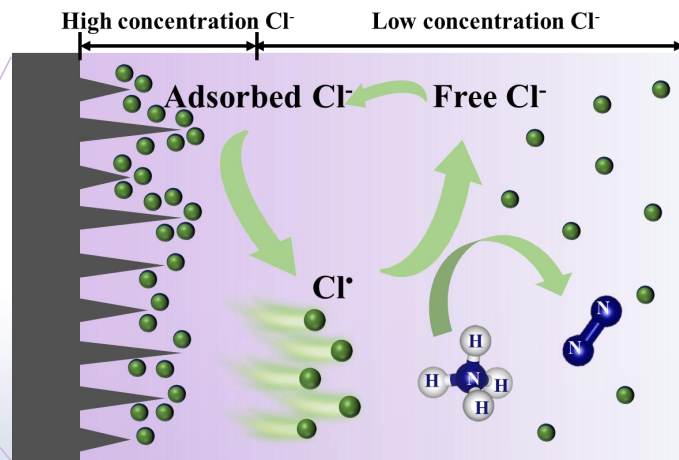
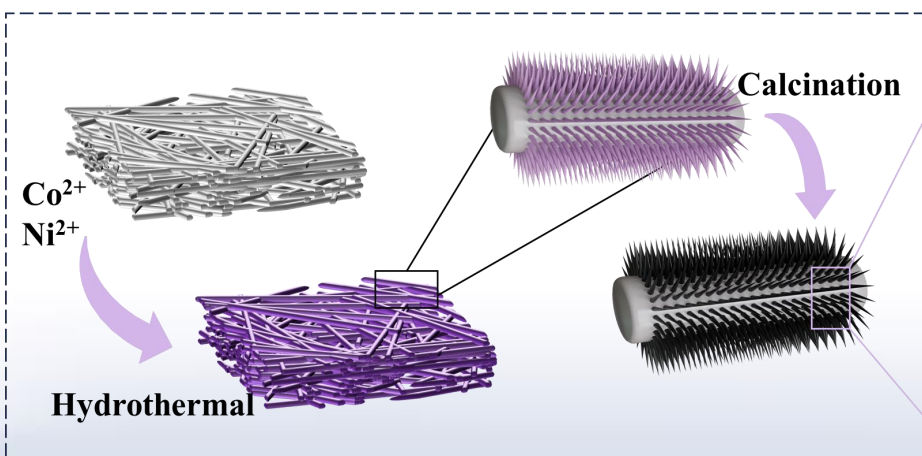


新型富氧空位 Co_3O_4 纳米棒电极，用于含溴废水中的溴单质提取，性能优于石墨、钛基钨钽氧化物等多种商用电极。



4. 新型阳极材料的开发

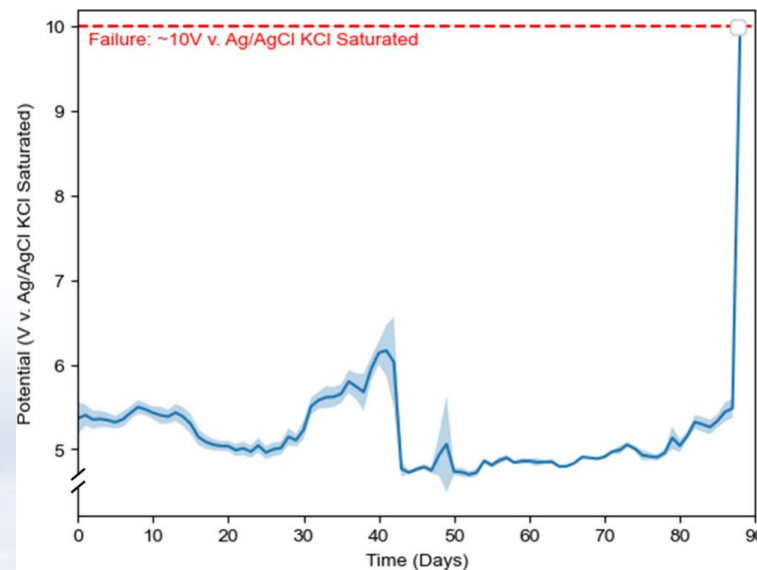
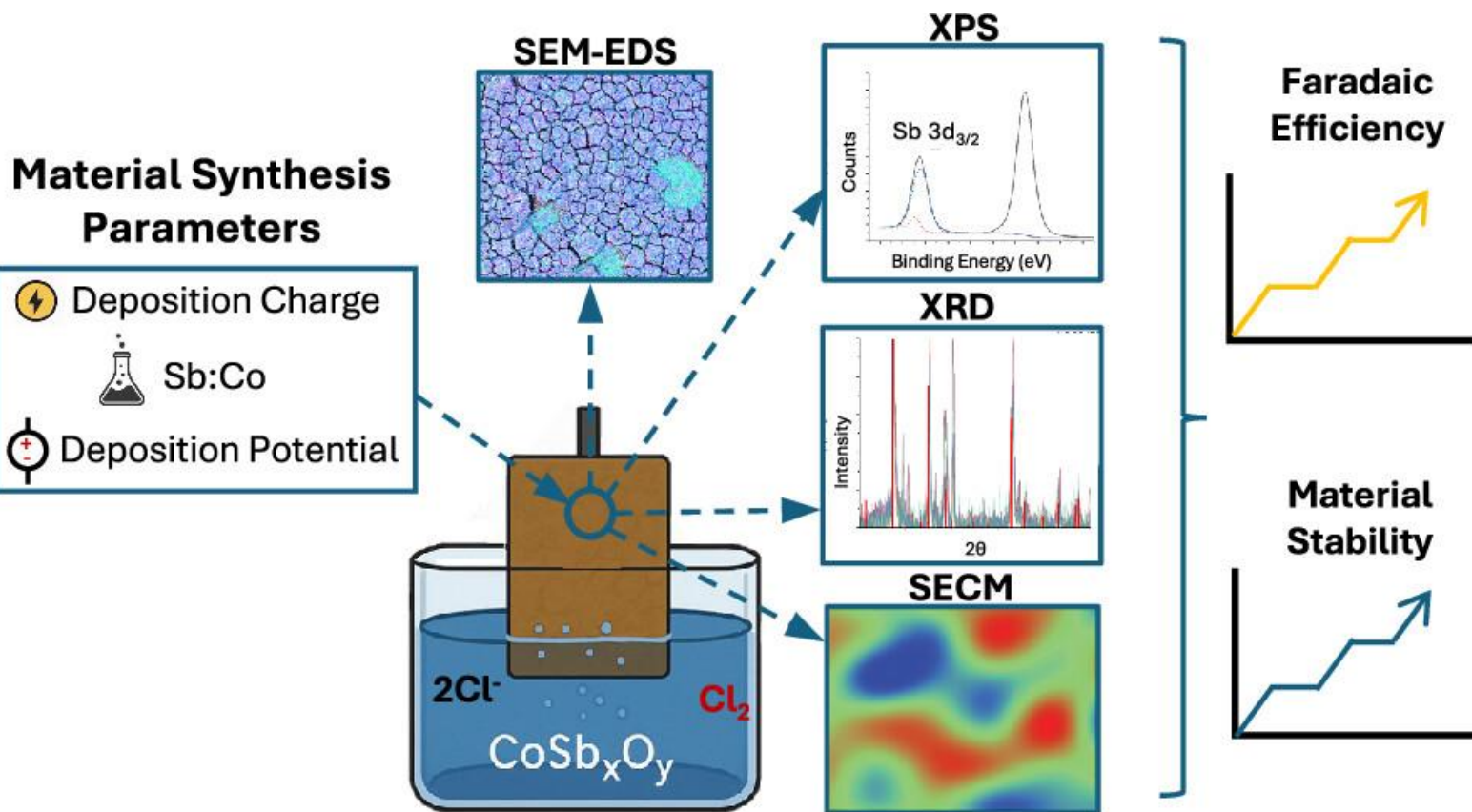
过渡金属功能电极——钛基 NiCo_2O_4 纳米针电极



通过微纳界面调控策略构筑**尖端结构**，使其产生局域场增强效应，使氯离子在电极/电解液界面大量富集，即使在溶液本体氯离子浓度较低的情况下也能形成有利于氯自由基生成的局域高浓度微环境

4. 新型阳极材料的开发

功能电极——钛基 CoSb_xO_y 电极



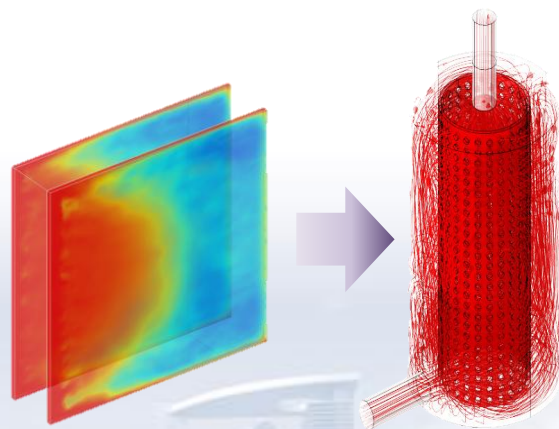
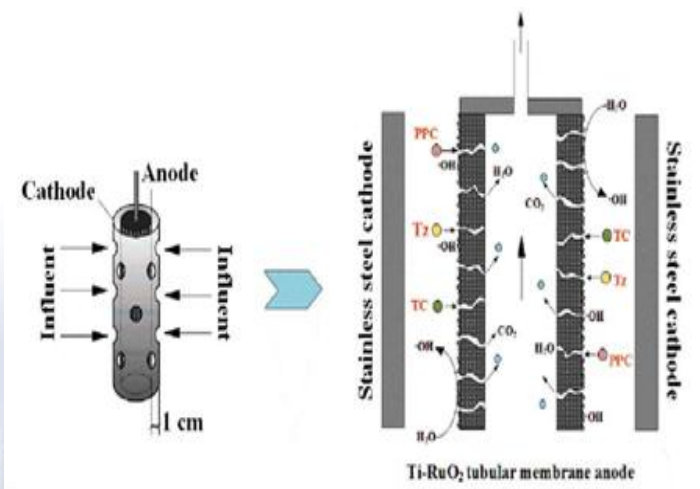
Environ. Sci. Technol. 2025, 59, 37, 20098–20108

根据美国相关研究报道，由非贵金属元素组成，成本仅为**商业钌铱电极的1/600**。有望成为氯碱系统和消毒等工业DSA的可行替代品

5. 应用研究

化工尾水深度处理与回用

基于化工尾水中污染物浓度较低的特性，通过阵列式管式电催化膜电极进行处理研究



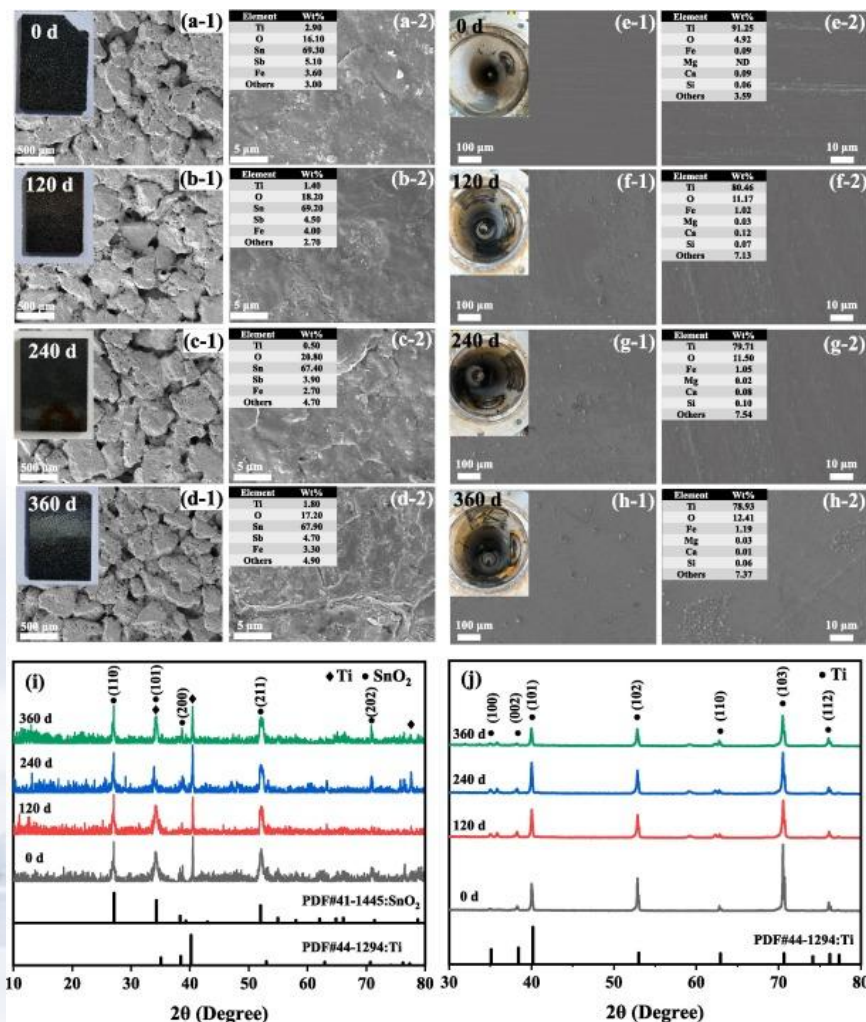
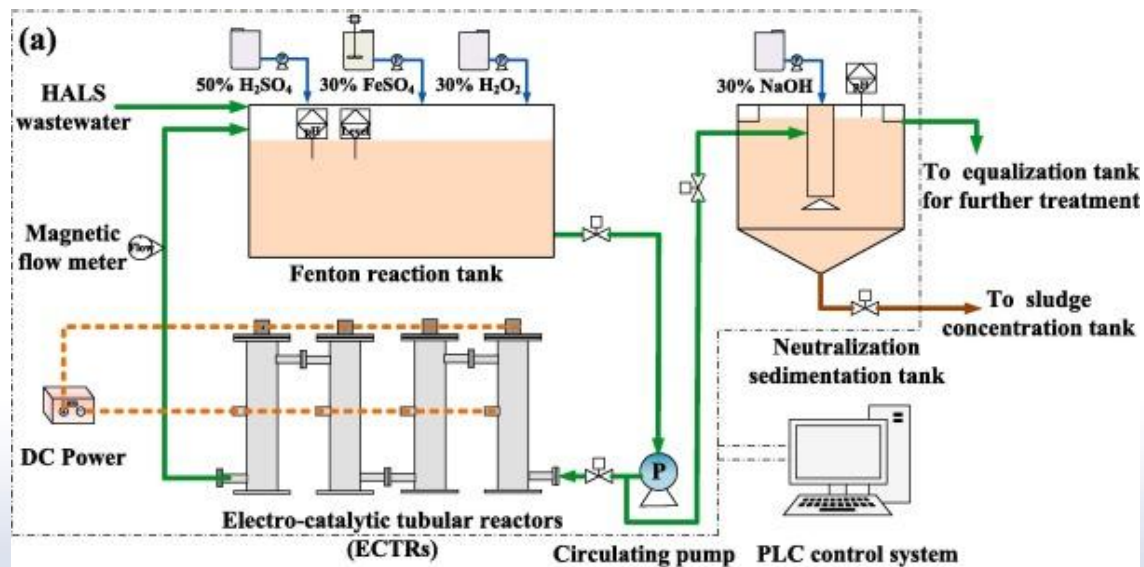
*流道限定（强制水的流动方向，提高
污染物与电极接触几率）

*传质增强（传质效率比平板
电极提高5.8倍）

*实物运行照片

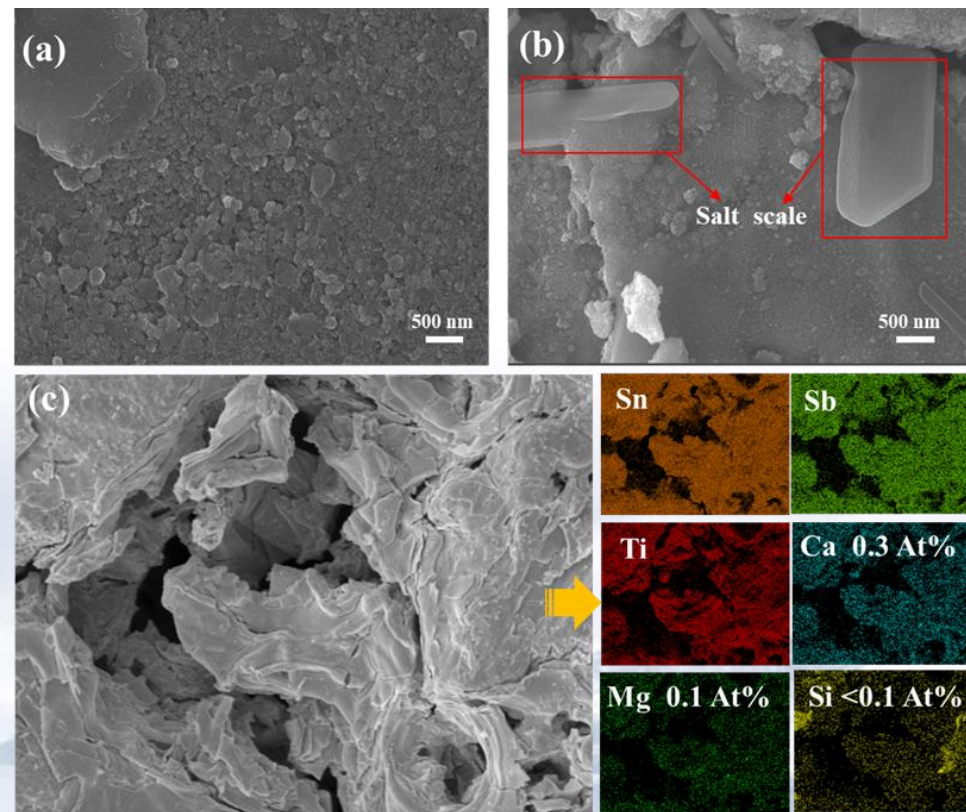
实现了模块化生产和组装，可以依据水质和水量及其处理效果灵活选配管式膜阳极种类和膜组件个数，为电化学技术深度处理化工尾水提供设计标准化、操作简易化

5. 应用研究



用于光稳定剂生成废水的处理，TiO₂-NT/SnO₂-Sb阳极的使用寿命约为5.14年，目前连续运行360天以上

5. 应用研究



用于垃圾渗滤液等高盐废水处理，在实际高盐体系下，全面分析了电极的失活机制



南京理工大学
NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

谢 谢!

恳请各位专家予以指正



南京理工大学环境与生物工程学院
ADD: 江苏省南京市玄武区孝陵卫200号