

一种新型石墨电极的制备及其对苯酚的去除

黄星发, 郑正*, 王曦曦, 方彩霞

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化利用国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 为了探索一种对有机废水处理有效、廉价、来源广泛、环境友好的电极, 以石墨、环氧树脂、固化剂和丙酮为原料, 研究制备了一种新型石墨电极 (NGE)。分别采用热水浸泡、乙醇溶液回流、丙酮回流、超声-丙酮回流以及电化学法对制备的石墨电极进行预处理, 前三者效果较差, 超声-丙酮回流可改善处理效果, 但不够理想, 电化学法可取得满意的效果。苯酚降解的 UV 光谱分析表明, 尽管商品石墨电极 (CGE) 比 NGE 具有更高的苯酚氧化效率, 但其电解液积累大量的苯醌, 而 NGE 电解液中苯醌积累量少, 并且电解过程中逐渐降低。NGE 比 CGE 具有更好的 TOC 去除效果, 两者 TOC 去除率分别为 40% 和 31%。SEM 分析结果表明, CGE 被严重腐蚀, NGE 无明显变化, 表现出良好的稳定性。

关键词: 石墨电极; 苯酚; 苯醌; 电化学降解; UV 光谱

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1408-06

Preparation of a Novel Graphite Electrode and Its Effect on Phenol Degradation

HUANG Xing-fa, ZHENG Zheng, WANG Xi-xi, FANG Cai-xia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In order to find an effective, stable, environmentally compatible electrode for the elimination of organic pollutants, preparation of a novel graphite electrode (NGE) was explored using graphite, epoxy resin, curing agent and acetone as materials. Water, ethanol aqueous solution, acetone, ultrasound-acetone and electrochemical method were used to pretreat the electrode. The first three methods obtained poor effect. Ultrasound-acetone could improve the pretreatment, but satisfied results were difficult to achieve. Electrochemical method could work effectively. Electrochemical oxidation of phenol was carried out on NGE and commercial graphite electrode (CGE), respectively. UV spectroscopy was used to study evolution of phenol oxidation. The results showed that CGE resulted in accumulation of benzoquinone in the electrolyte, though it was more effective than NGE on phenol oxidation. While much less benzoquinone was found in the electrolyte for NGE. TOC removal rate were 40% and 31% for NGE and CGE, respectively. SEM study showed that CGE was severely corroded after phenol degradation, while NGE was undamaged, showing good stability.

Key words: graphite electrode; phenol; benzoquinone; electrochemical oxidation; UV spectrum

随着现代工农业的高速发展, 有机废水污染成为一个日益突出的水环境问题。许多有机污染物由于毒性强、难于生物降解, 对其进行有效处理难度大。近年来, 电化学法成了这类污染物处理的一个新方向。采用电化学法处理有机污染物, 电极是具有决定作用的因素。理想的电极材料应具有高的电化学活性、良好的稳定性、好的导电性, 并且来源广泛、价格低廉、环保无二次污染。目前, 用于电化学处理有机污染物的电极主要有 $\text{Pt}^{[1]}$ 、 $\text{C}^{[2,3]}$ 、 $\text{PbO}_2^{[4,5]}$ 、 $\text{RuO}_2^{[6]}$ 、 $\text{Ti/SnO}_2^{[7]}$ 、 $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2^{[8]}$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5^{[9]}$ 和掺杂 B 金刚石电极 (BDD) $^{[10,11]}$ 。这些材料中, 研究得较多的是 PbO_2 和 BDD, 两者表现出高的电化学活性和良好的稳定性。但 PbO_2 会析出有害离子而导致二次污染, BDD 价格昂贵, 这使得二者的应用受到限制。石墨具有导电性好、来源广泛、价格低廉、环保无二次污染的特点。研究表明, 石墨电极可将苯酚 $^{[10]}$ 和 Ofloxacin $^{[3]}$ 氧化分解成 H_2O 和 CO_2 。但碳电极总的来说效果差、稳定性不好 $^{[2,3]}$ 。提

高其处理效果及稳定性, 可望为电化学处理有机污染物提供一种适宜的电极。

环氧树脂是一种广泛应用的化工原料, 可与固化剂发生交联反应形成网状结构, 具有良好的力学性能和稳定性。实验以石墨、环氧树脂、固化剂的丙酮为原料, 探索制备了一种新型石墨电极 (novel graphite electrode, NGE)。苯酚毒性高、化学需氧量大、难于生物降解, 可作为难降解有机污染物的模式物质。因此, 采用制备的 NGE, 研究了其对苯酚的氧化去除效果。

1 材料与方法

1.1 电极制备

高纯石墨粉使用前经预处理, 按 1.6 L/kg 的量, 石墨粉在 75% 的乙醇溶液中搅拌浸泡 30 min, 过滤,

收稿日期: 2008-08-27; 修订日期: 2008-11-18

作者简介: 黄星发 (1976~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: huangxingfa@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zzheng@nju.edu.cn

500 mL 75%的乙醇溶液淋洗,135℃烘干4 h,密封干燥备用。电极的制备以高纯石墨、618 环氧树脂、593 固化剂为原料。按4:1的质量比称取环氧树脂和固化剂,加入10 mL 丙酮溶解,倒入20.00 g 高纯石墨粉中,充分搅拌10 min,混合均匀直至变成粘结状,装入内径1.7 cm的模具,在138 N/cm²的压力下压制成型,脱去模具,室温下自然固化12 h,150℃烘烤2 h。

分别采用热水、乙醇溶液、丙酮、超声-丙酮以及电化学法对制备的石墨电极进行预处理。热水浸泡:将电极置500 mL 蒸馏水中,60℃下浸泡,1 h后换水重新浸泡,如此反复,期间对浸出液进行UV光谱扫描分析。乙醇溶液浸泡:热水浸泡处理后电极,于250 mL 25%乙醇溶液中沸腾回流,期间取回流液进行UV光谱分析。丙酮处理:新制备电极于250 mL 丙酮中沸腾回流一定时间,60 mL 丙酮淋洗,120℃烘干1 h,500 mL 蒸馏水煮沸1 h,对其浸出液进行UV光谱分析。超声-丙酮处理:新制备电极置100 mL 丙酮中,超声处理1 h,于250 mL 丙酮中煮沸回流10 h,60 mL 丙酮淋洗,120℃烘干1 h,500 mL 蒸馏水煮沸1 h,UV光谱分析;另一电极超声处理1.5 h,250 mL 的丙酮沸腾14 h,60 mL 丙酮淋洗,120℃烘干1 h,用于电解0.1 mol/L Na₂SO₄溶液,取电解液进行UV光谱分析。电化学处理:以普通商品石墨电极(commercial graphite electrode, CGE)作阳极和阴极,制备的石墨电极与阳极平行紧贴并用棉线将其固定于阳极上,其一端与阳极端相平,置于阴阳极之间并与阴极相距0.5 cm。以含0.1 mol/L 无水醋酸钠的体积比为50:40:10的丙酮:水:冰醋酸溶液250 mL为电解液。电解前电极于电解液中搅拌浸泡0.5 h,后于23.0 V下电解10 h。电解槽口用聚乙烯薄膜覆盖防止电解液挥发,电解液恒温在25℃±1℃。电解结束后,石墨电极用60 mL 丙酮以0.6~0.8 mL/min的速度淋洗,125℃烘2 h。

1.2 电解实验

分别以预处理后的石墨电极和CGE作阳极,不锈钢304作阴极,0.1 mol/L Na₂SO₄作电解液,苯酚降解实验中,另含200 mg/L 苯酚,体积均为200 mL,电流密度19 mA/cm²,电解面积20.6 cm²,阴阳极间距1.0 cm,温度25℃±1℃,磁力搅拌。

2 结果与讨论

2.1 树脂用量对石墨电极性能的影响

环氧树脂的用量,以石墨电极具有足够的强度

和稳固性,同时电阻尽可能小为宜。加入的树脂量越多,其形成的固化物就越牢固,但其电阻也越大,这不利于提高处理效率。实验研究了不同用量树脂对石墨电极性能的影响,对不同树脂含量石墨电极电阻率进行测定分析,结果如表1。

表1 不同树脂用量石墨电极电阻率

Table 1 Resistivity of the graphite electrode containing different amount of epoxy resin

树脂/石墨(质量比)/%	10	20	30	50
电阻率/Ω·cm	18.2	35.5	60.8	16 500

由表1可见,树脂用量越大,电极电阻率也越大。在树脂/石墨为10%~30%时,随着比值的增大,电极电阻率线性增加。当增大至一定程度时,电阻率的增加与树脂用量不再呈线性关系,而是大于这一线性值,树脂/石墨为50%时,其电阻率为16 500 Ω·cm,是10%时电阻率的906.6倍。

将使用各树脂量的石墨电极用于电解实验,考察其稳定性。由于树脂/石墨为50%的电极电阻率太大,不适于用作电极。因此,只采用树脂/石墨为10%、20%和30%的石墨电极进行实验。各电极用于电解0.1 mol/L Na₂SO₄,电解过程中有可溶性物质释出,产生白色泡沫,对电解液进行UV光谱分析,发现其在UV区有吸收峰。4 h后停止电解,观察各电极变化,发现树脂/石墨为10%的电极受到侵蚀,石墨松散,而树脂/石墨为20%和30%的电极完好无损。由于树脂用量少时电阻率也小,有利于提高电流效率,因此,选取树脂/石墨为20%的电极进行进一步的研究。

2.2 电极预处理

在2.1不同树脂用量石墨电极电解实验中,有可溶性物质释出,这增加了水的有机负荷,导致二次污染,不利于有机废水的处理。因此,需对制备的电极进行预处理,除去其中的可溶出物质,方可用于有机废水的电化学处理。实验探索了不同方法对石墨电极预处理的效果。

2.2.1 热水浸泡处理

电极中的释出物质可溶于水,因此,可采用热水处理将其溶出。将制备的石墨电极于60℃水中浸泡,反复处理,对浸出液进行UV光谱分析,结果如图1。其中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ分别为第1、2、3、4轮热水处理浸出液的UV光谱。可以看出,浸出液在238 nm处有吸收峰。第1、2、3轮处理中,浸出液的UV吸收强度逐渐减弱,但第4轮时,却表现为增强,溶出

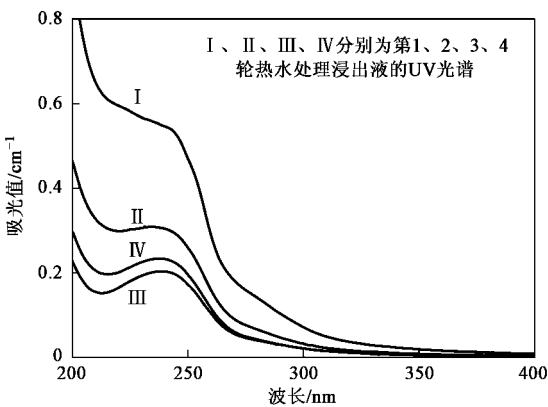


图 1 热水浸泡对石墨电极的预处理效果

Fig.1 Effect of hot water on pretreatment for the graphite electrode

物有增加的趋势。分析其原因是石墨与水不浸润，浸泡处理不均匀，水难以浸入石墨电极内部，处理能力弱，效果差。因此，设法让水进入石墨电极内部，就成了改善处理效果的关键。

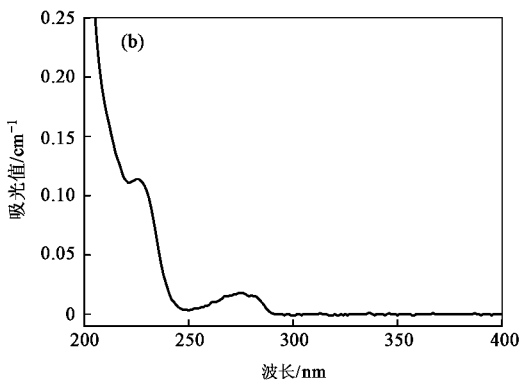
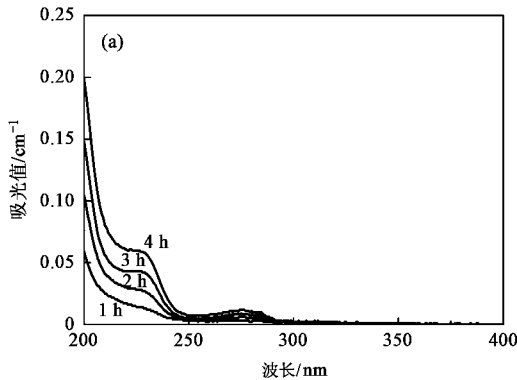


图 2 乙醇溶液对石墨电极的预处理效果

Fig.2 Effect of ethanol solution on pretreatment for the graphite electrode

2.2.3 丙酮浸泡处理

丙酮对环氧树脂具有良好的溶解性，并对固化剂也具有很好的溶解作用。丙酮对石墨电极的预处理效果如图 3。可以看出，换用丙酮进行预处理，效果有所改善，但对电极中的可溶出树脂难以完全去除。处理 24.5 h 后，仍有明显吸收，处理 60 h 也未能将可释出物质完全去除，并且与浸泡 24.5 h 相比，效果也未有很大改善。如此长时间的处理仍未能将其中剩余的树脂去除，原因可能为：①部分未结合的树脂位于石墨电极的内部深处，迁移至溶液中较为困难；②部分未与固化剂结合的树脂位于树脂与固化剂交联所形成的网内；③部分与固化剂结合不牢固的树脂，在浸泡过程中缓慢释出。对于①，通过延长浸泡时间，可最终去除。但对于②和③，单纯的浸

2.2.2 乙醇溶液浸泡处理

实验发现石墨可分散于乙醇中，25% 的乙醇溶液即对石墨有很好的分散作用。因此，采用 25% 的乙醇溶液对热水处理后的石墨电极进行沸腾回流处理，对浸出液进行 UV 光谱分析，结果如图 2。

图 2(a)是经热水处理的电极在 25% 的乙醇溶液中沸腾回流，浸出液的 UV 光谱。可以看出，浸出液的 UV 光谱出现了 2 个吸收峰，分别位于 226 nm 和 275 nm 处，其强度随浸泡时间延长而增强。经研究发现，这与用于制备石墨电极的环氧树脂 UV 吸收[图 2(b)]一致。据此，确定该浸出物为环氧树脂。推断石墨电极制备过程中，环氧树脂与固化剂进行交联反应形成网状结构，一部分树脂未能进行交联反应，在乙醇溶液预处理过程中缓慢溶解出来。乙醇对环氧树脂溶解性弱，处理效果不理想。要改善石墨电极的预处理效果，需寻找一种环氧树脂的良好溶剂。

泡处理难以完全溶出，须将其从网状结构或简单的结合态中解离出来，方能得以去除。

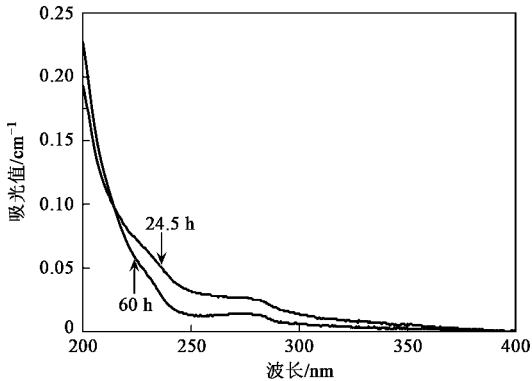


图 3 丙酮浸泡对石墨电极的预处理效果

Fig.3 Effect of acetone on pretreatment for the graphite electrode

2.2.4 超声-丙酮处理

超声对聚集、粘结的物质具有分散作用. 实验采用超声-丙酮回流对石墨电极进行预处理. 超声 1 h, 丙酮浸泡回流 10 h 的预处理效果如图 4. 可以看出, 浸出液中树脂 UV 吸收已极弱. 表明超声促进了预处理的进程, 改善了处理效果. 石墨电极中可释出的树脂已基本清除.

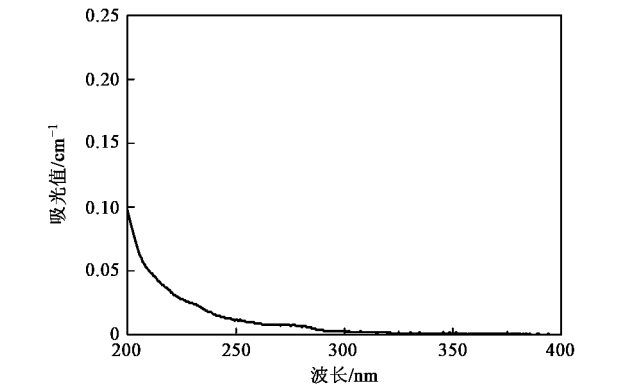


图 4 超声-丙酮浸泡对石墨电极的预处理效果
Fig.4 Effect of ultrasound-acetone on pretreatment for the graphite electrode

为了进一步改善预处理效果, 并检验超声-丙酮处理的石墨电极是否适于电解, 将超声时间延长至 1.5 h, 丙酮浸泡时间延长至 14 h, 预处理的效果如图 5. 可以看出, 275 nm 处树脂的吸收峰已消失, 而在 246 nm 处出现了新的吸收峰. 表明石墨电极中的可释出树脂已全部清除, 但又溶出新的物质. 推测该物质在石墨电极中结合稳定, 即使经超声-丙酮浸泡处理也不易去除; 或是释出的物质经电解形成新的物质. 上述方法难以将其彻底去除. 因此, 需寻找新的方法进行处理.

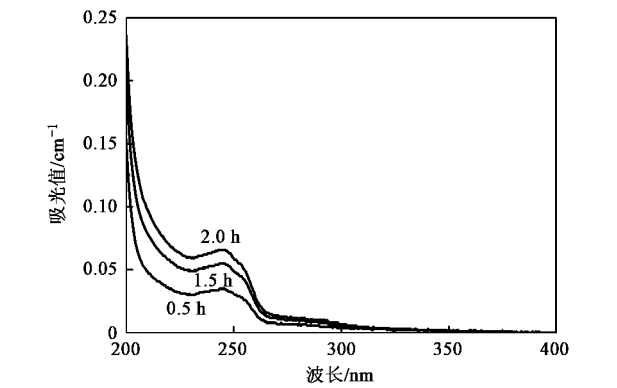


图 5 超声-丙酮浸泡预处理石墨电极电解液的 UV 光谱
Fig.5 UV spectra of the electrolyte treated by the graphite electrode pretreated by ultrasound-acetone

2.2.5 电化学处理

热水、乙醇溶液、丙酮以及超声-丙酮对石墨电极均不能进行有效处理, 而在超声-丙酮处理后, 电解时仍有可释出物质释出, 表明电解对其去除能力较强, 可用电化学法对石墨电极进行预处理. 由于环氧树脂难溶于水, 采用电化学法需要适当的电解液, 既对环氧树脂有好的溶解性, 又具有一定的导电性. 环氧树脂易溶于丙酮, 但丙酮不导电. 因此采用丙酮水溶液, 加入醋酸和醋酸钠作电解液. 经电化学处理后的石墨电极, 于 0.1 mol/L Na_2SO_4 中电解, 电解液的 UV 光谱如图 6.

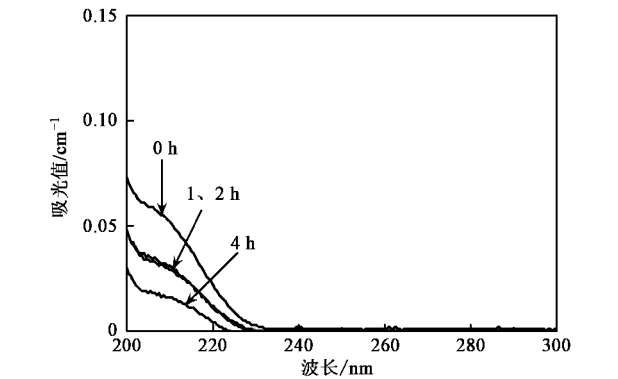


图 6 电化学法对石墨电极的预处理效果
Fig.6 Effect of electrochemical method on pretreatment for the graphite electrode

从图 6 可见, 电解液的 UV 光谱中, 275 nm 及 246 nm 处的吸收峰均已消失, 只有 200 ~ 230 nm 处 Na_2SO_4 的吸收. 表明石墨电极经电化学处理后, 其中的可释出物质已全部去除. 电化学法可对石墨电极进行有效处理. 因此, 采用该方法制备的新型石墨电极 (NGE) 进行后续研究.

2.3 苯酚降解

2.3.1 苯酚的去除

为了研究 NGE 对苯酚去除的效应, 将其与普通商品石墨电极 (CGE) 一起用于苯酚降解研究. 图 7 是 NGE 与 CGE 降解苯酚的 UV 光谱分析结果.

图 7(a)、7(b) 分别为 CGE 和 NGE 对苯酚的降解效果. 可以看出, 苯酚在 270 nm 处和 211 nm 处各有一吸收峰. 随着电解的进行, 该两吸收峰逐渐减弱, 在 246 nm 处出现一新吸收峰. 经检测分析, 这是苯酚降解中间产物苯醌的吸收峰[图 7(c)为苯醌的 UV 光谱]. CGE 降解苯酚过程中, 苯酚的吸收峰值降低较大, 苯醌的吸收峰急剧增强, 表明降解过程中苯酚较快氧化, 但积累大量的苯醌. NGE 电解过程中, 苯酚吸收峰降低值不如 CGE 大, 但苯醌的吸

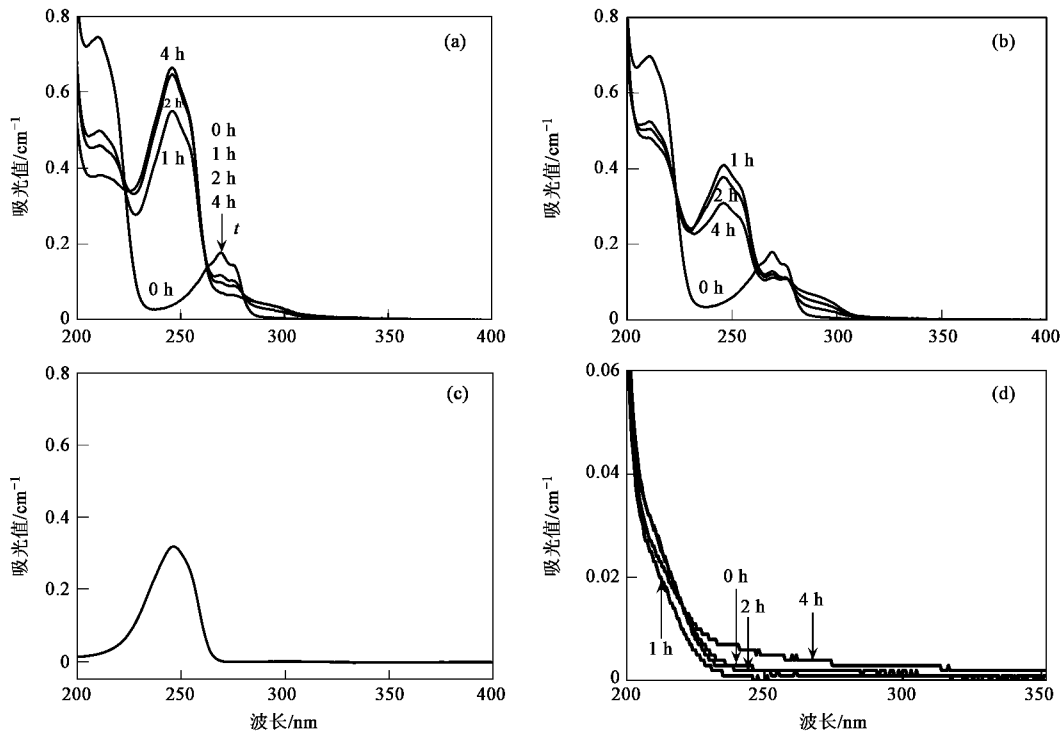


图 7 CGE 与 NGE 对苯酚的电化学降解效果

Fig.7 Effect of CGE and NGE on electrochemical degradation of phenol

收峰较弱,苯醌吸光值在 1 h 达最大值后表现为逐渐下降,表明在处理过程中,有苯醌产生,但可被逐渐降解,电解液中苯醌积累量少.实验同时采用 CGE,以 0.1 mol/L Na₂SO₄ 为电解液进行电解(不加苯酚),对电解液进行 UV 光谱分析,结果如图 7(d).可以看出,Na₂SO₄ 电解液的 UV 光谱没有明显变化,表明没有具有 UV 吸收的物质产生.这证实了 CGE 对苯酚的氧化效果[图 7(a)].苯醌是苯酚降解的中间产物.据报道^[12],苯酚降解产物中,苯醌毒性最强,甚至比苯酚更强.苯酚降解过程中,苯醌是最难于降解的,其氧化分解是苯酚降解的限速步骤^[13].苯醌的氧化分解有利于整个降解过程的进行.

对 CGE 和 NGE 氧化降解苯酚的效果进行分析.苯酚降解过程中,CGE 被腐蚀,电极表面石墨颗粒脱落进入溶液,而 NGE 完好无损.苯酚电化学降解过程中,一方面,苯酚在电极表面被氧化,易形成聚合物覆盖于其上,可导致电极失活^[14],另一方面,水氧化分解可产生·OH 等高活性物质,·OH 具有极强的氧化能力,几乎能氧化所有的有机污染物,也可使苯酚及其氧化中间产物降解而减少其沉积于电极表面,避免电极失活,降解可连续进行. Polcaro 等^[15]的研究也表明,在大于析氧电位时,电极对苯醌的氧化过程中,活性略有下降,但氧化可连续进行,避免了

电极失活.苯酚降解实验中,CGE 不稳定,表层石墨脱落.由于苯醌最难以氧化分解,其降解速率相对较低.因此,沉积于电极表面的酚类聚合物及苯醌随电极表层脱落与石墨颗粒一起进入电解液中并从石墨表面释放出来.脱落后石墨电极表面,由于没有聚合物及苯醌的覆盖,可较快地氧化苯酚,又形成聚合物和苯醌,随着电极表层脱落,又释放到电解液中.如此反复,苯酚被快速氧化,却积累了大量的酚类聚合物和苯醌. NGE 对于苯酚的去除作用虽不及 CGE,但降解过程中积累的苯醌量少得多.由于苯醌比苯酚毒性更高,其积累不利于降低有机废水的负荷及毒性,难以满足对有机废水处理的要求.因此,NGE 比 CGE 更适用于有机废水处理.

2.3.2 TOC 的去除

CGE 和 NGE 对苯酚 TOC 的去除效果如图 8.从图可见,苯酚降解过程中,NGE 比 CGE 具有更高的 TOC 去除率,电解 4 h,CGE 和 NGE 对苯酚 TOC 去除率分别为 31% 和 40%.这与降解过程中苯醌的结果一致.由于苯醌是苯酚降解过程中最难于分解的,CGE 导致电解液中积累大量的苯醌,不利于降解的进行,而 NGE 电解液苯醌积累量少,且降解过程中含量逐渐减少,表明产生的苯醌可被有效氧化分解,这有利于降解过程的顺利进行.因此,NGE 比

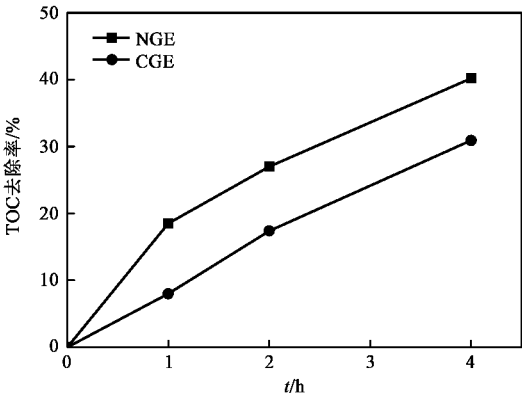


图8 CGE与NGE对于苯酚TOC的去除

Fig.8 Effect of CGE and NGE on TOC removal for phenol
CGE表现出更好的TOC去除效果.

2.3.3 NGE与CGE的SEM分析

稳定性也是衡量电极性能的重要指标. Jara等^[3]的研究表明,电流密度 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下电解2 h,石墨电极被严重腐蚀. Lissens等^[2]发现,电流密度在 $4\sim 20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 内,电解2 h,石墨电极发生腐蚀. 本研究中,电流密度为 $19\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,CGE 1 h即发生脱落,4 h电解结束时,表面凹凸不平,严重腐蚀,而NGE电解结束后无明显变化. 对苯酚降解前后的CGE与NGE表面进行SEM分析,结果如图9.

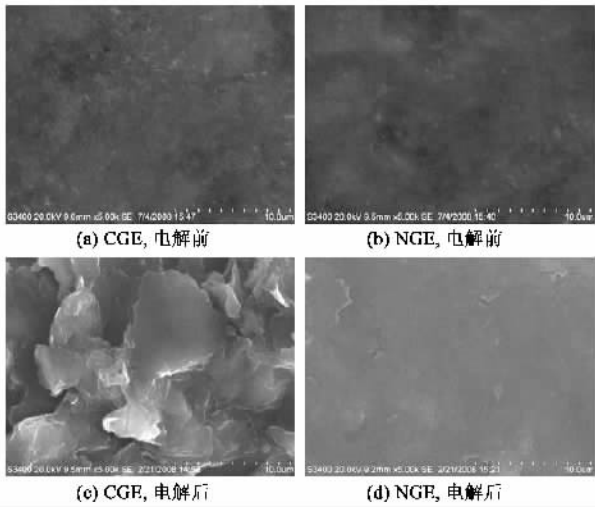


图9 CGE与NGE电解前后的SEM分析

Fig.9 SEM images of CGE and NGE before and after electrochemical degradation of phenol

从图9可见,电解前,CGE与NGE表面状况差别不大. 电解4 h后,CGE表面严重腐蚀,而NGE表面完好无损,只有电解过程中产生的沉积物附于其上. NGE表现出良好的稳定性,这是由于环氧树脂与固化剂发生交联反应,形成牢固的网状结构所致. 所形成的网状结构将石墨颗粒牢牢包裹连接在一

起,因此,电极表现出良好的机械牢固性和稳定性.

3 结论

- (1) 以石墨、环氧树脂、固化剂和丙酮为原料,可制备一种牢固、稳定的石墨电极,经预处理后可用于水中有机污染物的降解. 热水浸泡、乙醇溶液浸泡回流、丙酮浸泡回流、超声-丙酮浸泡回流预处理效果不理想,电化学法可取得满意的效果,经电化学预处理可得到一种新型石墨电极(NGE).
- (2) NGE比普通商品石墨电极(CG E)对苯酚具有更好的降解作用,积累的有毒中间产物苯醌的量远低于CGE,TOC去除率高于CGE.
- (3) CGE不稳定,电解过程中易腐蚀脱落,NGE表现出良好的稳定性,电解过程中电极完好无损. NGE比CGE更适用于有机污染物电化学处理.

参考文献:

[1] Vlyssides A G, Karlis P K, Rori N, *et al.* Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes[J]. J Hazard Mater, 2002, **95**: 215-226.

[2] Lissens G, Pieters J, Verhaege M, *et al.* Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2003, **48**: 1655-1663.

[3] Jara C C, Fino D, Specchia V, *et al.* Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters[J]. Appl Catal B-Environ, 2007, **70**: 479-487.

[4] Quiroz M A, Reyna S, Martinez-Huitle C A, *et al.* Electrocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes[J]. Appl Catal B-Environ, 2005, **59**: 259-266.

[5] 周明华,戴启洲,雷乐成,等. 新型二氧化铅阳极催化降解有机污染物的特性研究[J]. 物理化学学报, 2004, **20**(8): 871-876.

[6] Yavuz Y, Kopal A S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode[J]. J Hazard Mater, 2006, **136**: 296-302.

[7] 刘峻峰,冯玉杰,孙丽欣,等. 钛基SnO₂纳米涂层电催化电极的制备及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, **14**(2): 200-203.

[8] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrochemical treatment of industrial wastewater[J]. J Hazard Mater, 2004, **113**: 125-131.

[9] 刘小波,林海波,孙智权,等. Ti/SnO₂-Sb₂O₅电极催化降解苯胺和苯酚溶液的UV-Vis和HPLC研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(6): 1141-1144.

[10] Canizares P, Lobato J, Paz R, *et al.* Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes[J]. Wat Res, 2005, **39**: 2687-2703.

[11] 赵国华,李明利,吴薇薇,等. 金刚石膜电极对有机污染物的电催化特性[J]. 环境科学, 2004, **25**(5): 163-167.

[12] Pulgarina C, Adlera N, Péringera P, *et al.* Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment[J]. Wat Res, 1994, **28**: 887-893.

[13] Borrás C, Laredo T, Scharifker B R. Competitive electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO₂[J]. Electrochimica Acta, 2003, **48**: 2775-2780.

[14] Boudenne J L, Cerclier O. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation[J]. Wat Res, 1999, **33**: 494-504.

[15] Polcaro A M, Vacca A, Palmas S, *et al.* Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: Oxidation at boron-doped diamond electrodes[J]. J Appl Electrochem, 2003, **33**: 885-892.