

Pd/C 气体扩散电极用于电生成 H_2O_2 降解苯酚的研究

王辉¹, 卞兆勇²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190)

摘要:采用自制的 Pd/C 气体扩散阴极和 Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极, 在无隔膜电解槽中对苯酚模拟废水降解效果及机制进行了研究, 采用电子自旋共振法 (ESR) 对电解体系中产生的羟自由基 ($\cdot OH$) 进行了检测。结果表明, 在 Pd/C 气体扩散体系中掺杂 Pd 催化剂可以促进 H_2O_2 的生成 (H_2O_2 的稳定浓度是 7.5 mg/L), 有利于 $\cdot OH$ 的产生。经电化学氧化处理 120 min 后, 苯酚和 COD 的去除率分别达到 97.2% 和 50%, 表明在电催化氧化过程中苯酚被氧化生成了大量低分子量中间产物。废水的 BOD₅/COD 值达到 0.73 是处理前的 9.1 倍, 苯酚废水的可生化降解性通过电化学氧化处理后显著提高。在该电化学体系中苯酚的降解是在阳极直接、间接氧化及阴极产生的 H_2O_2 、 $\cdot OH$ 的氧化共同作用下完成的。通过对紫外扫描光谱图的分析推断出苯酚在电解过程中有醌类物质生成; 由 GC-MS 检测到了邻苯二酚、对苯二酚、苯醌等芳香族化合物和己二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、丁二酸、丙二酸、乙二酸等短链羧酸, 据此提出了苯酚降解的可能历程。

关键词:电化学氧化; 气体扩散电极; Pd/C 催化剂; 过氧化氢; 苯酚

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)06-1506-07

Degradation Mechanism of Phenol with Electrogenenerated Hydrogen Peroxide on a Pd/C Gas-diffusion Electrode

WANG Hui¹, BIAN Zhao-yong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Using a self-made Pd/C gas-diffusion electrode as the cathode and Ti/IrO₂/RuO₂ as the anode, the degradation of phenol was investigated in an undivided electrolysis device by the electrochemical oxidation process. Hydroxyl radical ($\cdot OH$) was determined in the reaction mixture by the electron spin resonance spectrum (ESR). The result indicated that the Pd/C catalyst in Pd/C gas-diffusion electrode system accelerated the two-electron reduction of O₂ to H₂O₂ when feeding air, which is in favor of producing $\cdot OH$. After 120 min electrolysis in Pd/C gas-diffusion electrode system, the steady concentration of H₂O₂ was 7.5 mg/L. The removal efficiency of phenol and COD reached about 97.2% and 50% after 120 min electrolysis, respectively, which suggested that most of phenol were oxidized to intermediates using the Pd/C gas-diffusion electrode. Furthermore, the ratio of BOD₅/COD of the solutions was 9.1 times larger than the initial ones. Hence the electrochemical oxidation can enhance the biodegradation character of the phenol solution. The degradation of phenol was supposed to be cooperative oxidation by direct and/or indirect electrochemical oxidation at the anode and H₂O₂, $\cdot OH$ produced by oxygen reduction at the cathode. UV-Vis and GC-MS identified catechol, hydroquinone, and benzoquinone as the main aromatic intermediates, and adipic, maleic, fumaric, succinic, malonic, and oxalic acids as the main aliphatic carboxylic intermediates. A reaction scheme involving all these intermediates was proposed.

Key words: electrochemical oxidation; gas-diffusion cathode; Pd/C catalyst; hydrogen peroxide; phenol

电催化高级氧化技术因其处理效率高、操作简便、与环境兼容等优点引起了广泛注意^[1,2]。国外许多学者从研制高电催化活性电极材料着手, 对有机物电催化影响因素和氧化机制进行了较系统地研究, 认为目前普遍采用的电话性阳极 (dimensionally stable anode, DSA), 主要通过 H₂O 电解产生的羟自由基 ($\cdot OH$) 等强氧化性物质氧化降解水中有机污染物, 该方法已经开始应用于难生物降解废水的治理^[3~5]。由于通过阴极还原反应不可能直接产生 $\cdot OH$ 之类活性物种, 利用阴极还原反应降解有机污

染物工艺直至 20 世纪 90 年代才引起一些关注。H₂O₂ 为强氧化剂, 可以氧化降解废水中的有机污染物, 不需要另外加入其他氧化剂, 不产生二次污染, 被视为绿色氧化剂。在这类工艺中, 使用的阴极材料大多为石墨、网状多孔碳电极、碳-聚四氟乙烯充氧

收稿日期: 2009-08-03; 修订日期: 2009-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20903012); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (200800221007); 北京市科技新星计划项目 (2008B21); 北京林业大学新进教师科研启动基金项目 (BLX2007012)

作者简介: 王辉 (1978 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: wanghui616@gmail.com

阴极和汞电极等^[6~10].

苯酚的氧化反应可以用来作为处理有机废水方法的模型反应,它代表了一大类有机化合物而且是一种容易检测的化合物^[11],现在苯酚的电化学降解^[12~14]已经成为电化学氧化在有机物处理方面的重要实例.本试验以 $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ 电极为阳极, Pd/C 气体扩散电极为阴极,研究了电化学阴阳极协同催化氧化方法降解苯酚的效果,在充分利用阳极氧化的基础上,开发阴极的降解作用,提高有机污染物的降解效率、降低能耗,以期为实现电化学技术在废水预处理中的应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 Pd/C 催化剂和 Pd/C 气体扩散电极的制备

采用氢气还原法制备出载钯质量分数为 0.5% 的 Pd/C 催化剂,并利用 XRD、TEM 和 XPS 对催化剂进行表征,制备出的催化剂中 Pd 以无定形态存在并高度分散在活性炭表面,形状比较规则,粒径在 4.1 nm 左右,表面 Pd 摩尔分数达到 1.3%,具体表征过程见文献^[15];然后使用 Pd/C 催化剂采用压片法制备出 Pd/C 气体扩散电极,不含催化剂的 C/PTFE 气体扩散电极用等质量的活性炭代替 Pd/C 催化剂. Pd/C 催化剂和 Pd/C 气体扩散电极的具体制备过程见文献^[15].

1.2 实验方法与装置

实验中采用苯酚模拟废水,将配制好的溶液移入电解槽,以 $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ 电极作为阳极,气体扩散电极作为阴极进行降解试验,阳极和阴极的有效面积均为 16 cm^2 ,实验装置如图 1 所示.废水降解效果以间歇批量方式取样测定.若无特别说明,苯酚的浓度均为 250 mg/L ,处理液体积 100 mL ,反应时间 120 min ,电流密度 39 mA/cm^2 ,电解质 (Na_2SO_4) 浓度 0.03 mol/L ,极水比 1.6,电极间距 2.0 cm ,初始 $\text{pH}=7.0$,电解前先通入空气预曝气 5 min ,曝气速度 25 mL/s .

为了满足电子自旋共振 (ESR) 实验的要求,进行自旋俘获实验时,需要在图 1 所示反应器的外面增加冷却装置,使电化学反应在较低温度下进行,以避免自由基的猝灭.

1.3 分析方法

自旋俘获实验在 JES-FE3AX 型 ESR 谱仪 (日本 JEOL 电子公司) 上进行,测试选定 X 波段,实验温度 20°C ,微波频率 9.438 GHz ,微波功率 20 mW ,调制频率 100 kHz ,调制幅度 0.5 G ,中心磁场 3367

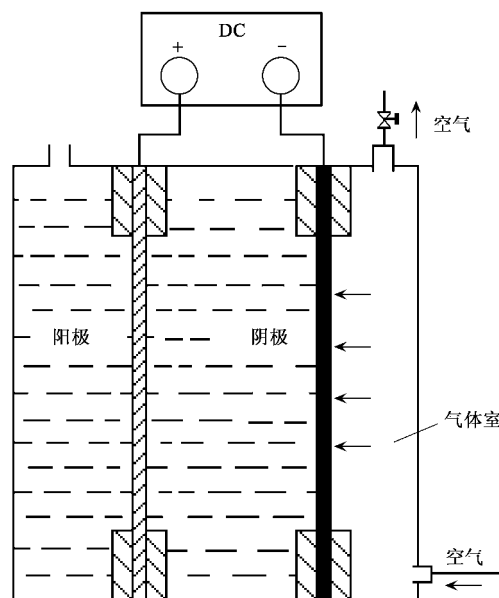


图 1 电化学反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus in the cell

G, 扫描宽度 100 G , 响应时间 0.3 s , 扫描时间 4 min , 增益 2×10^3 . 自旋俘获剂 DMPO 的浓度为 11 mmol/L , 自旋俘获实验使用直径为 1 mm 的毛细石英管取样, 每次取 $40\text{ }\mu\text{L}$ DMPO 水溶液.

采用常规的高锰酸钾滴定法测定溶液中 H_2O_2 的浓度. 采用上海天美 UV2600 紫外可见分光光度计对不同电解时间下的有机物降解情况进行分析, 操作条件: 扫描速度快, 光谱带宽 0.2 nm , 采样间隔 1.0 nm . 采用国标重铬酸钾法测定水样的 COD 值. 采用 HACH 公司生产的 BOD 测定仪测定水样的 BOD_5 值.

采用 TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪对苯酚及其电催化氧化降解中间产物进行分析. ① 有机酸的测定: 样品采用酯化方法进行预处理, 取 5 mL 水样注入洁净的反应管中, 将反应管放在 40°C 水浴中用氮气 (99.9%) 吹干, 然后加入 2 mL 浓盐酸 (3 mol/L) 和正丁醇 (体积比为 1:1) 的混合液, 拧紧反应管盖, 剧烈振荡 1 min . 将反应管放在 70°C 水浴中加热 40 min , 待冷却后, 用氮气 (99.9%) 吹干, 加入 1 mL 正己烷剧烈振荡 0.5 min . 色谱条件: Rtx-5MS 毛细柱 ($15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$); 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$; 进样方式无分流; 进样口 220°C ; 柱升温程序为: 柱温在 40°C 保持 2 min 后, 以 25°C/min 的速度升高到 200°C , 再以 10°C/min 的速度升高到 220°C , 保温 5 min ; 连接杆温度 250°C ; 载气为高纯氮气; 流量为 1.0 mL/min . 质谱条件: EI 源, 电离电压为 70 eV , 扫

描范围为(m/z)35~500. ②苯酚及其芳香族中间产物的测定:样品采用固相萃取方法进行预处理,使用自制固相萃取柱,柱内填加10 g大孔树脂(XAD-2),用10 mL二氯甲烷活化,然后再用甲醇-水(10 mL甲醇和10 mL水)淋洗液重复淋洗2遍.将200 mL水样加入固相萃取柱,流速不得大于10 mL/min.将萃取柱在3 000 r/min离心机上离心脱水5 min.用15 mL二氯甲烷洗脱,收集洗脱液,用无水硫酸钠干燥,根据需要将洗脱液在干燥氮气流下浓缩.色谱条件:Rtx-5MS毛细柱(15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 mm);进样量1 μ L;进样方式无分流;进样口220 $^{\circ}$ C;柱升温程序为:柱温在40 $^{\circ}$ C保持2 min后,以30 $^{\circ}$ C/min的速度升高到100 $^{\circ}$ C,保温1 min,再以25 $^{\circ}$ C/min的速度升高到200 $^{\circ}$ C,保温1 min;连接杆温度250 $^{\circ}$ C;载气为高纯氮气;流量为1.0 mL/min.质谱条件:EI源,电离电压为70 eV,扫描范围(m/z)35~400.

2 结果与讨论

2.1 电生成 H_2O_2 和自由基的测定

阴极采用的是气体扩散电极,在气体扩散阴极表面,通过外界曝气提供的 O_2 在阴极还原产生 H_2O_2 ^[16]:



采用图1所示的电解槽,在0.03 mol/L硫酸钠溶液中(不含苯酚),按照1.2中给定的实验条件电解,每隔20 min取电解液,得到反应时间对 H_2O_2 生成量的影响见图2.

可以看出,在Pd/C气体扩散体系和C/PTFE气体扩散体系2种电解体系中, H_2O_2 生成量均随着反

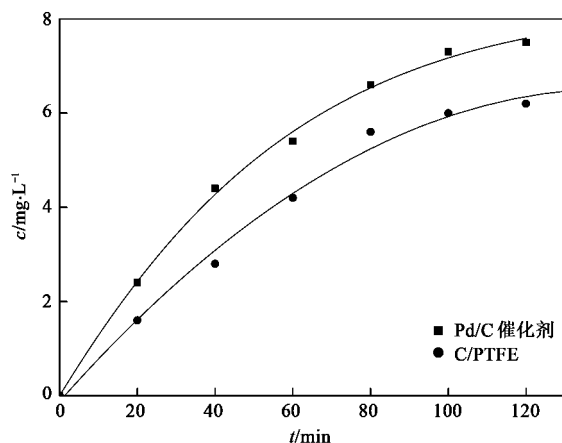
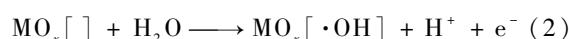


图2 电解时间对 H_2O_2 生成量的影响

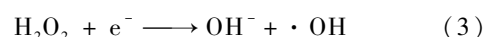
Fig.2 Variation of accumulated H_2O_2 concentration with electrolysis time

应时间的延长而增加.反应120 min后,C/PTFE气体扩散体系中 H_2O_2 浓度稳定在6.2 mg/L,而Pd/C气体扩散体系中 H_2O_2 浓度比C/PTFE气体扩散体系的高,稳定在7.5 mg/L,说明在气体扩散电极中掺杂Pd催化剂可以促进 H_2O_2 的生成.

本实验所用的阳极(Ti/IrO₂/RuO₂)为金属氧化物电极,这种电极的电催化活性与电极的表面结构极为相关.许多学者认为氧化机制较复杂,包含了高电势下产生的 $\cdot OH$ 与污染物分子的作用,或有机物分子到达电极表面的电子的直接传递.在阳极极化状态下,阳极氧化物分子空穴(以 $MO_x[]$ 表示)与吸附于电极表面的水分子发生如下反应,生成 $\cdot OH$ ^[17]:



此外, O_2 在阴极还原产生的 H_2O_2 进一步分解产生 $\cdot OH$ ^[18~20]:



$\cdot OH$ 的活性高,但寿命很短,用通常的方法很难检测到它的存在.本试验采用自旋俘获方法检测电解过程中溶液中的 $\cdot OH$ ^[21],2种电化学体系电解15 min时在电解液中检测到DMPO- $\cdot OH$ 加合物的ESR谱见图3.

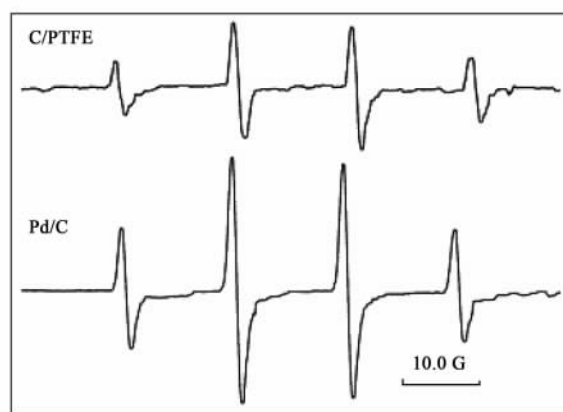


图3 在电解液中用DMPO捕捉到 $\cdot OH$ 的ESR谱

Fig.3 ESR spectra of $\cdot OH$ radicals trapped by DMPO in the electrolysis device

由图3可以看出,波谱由1:2:2:1的四重峰组成,这是DMPO俘获 $\cdot OH$ 的ESR谱, g 因子为2.0065,超精细耦合常数 $a_N = a_H = 14.0$ G,与文献[21]相符.可以看出在相同的电解条件和电解时间下,Pd/C气体扩散体系中检测的DMPO- $\cdot OH$ 加合物峰值比C/PTFE气体扩散体系的高,说明在Pd/C气体扩散体系中产生的 $\cdot OH$ 浓度比C/PTFE气体扩散体系中相应的要高.

由 H₂O₂ 和·OH 的检测结果(图 2 和图 3)可以看出, Pd/C 气体扩散体系中电生成的氧化剂(H₂O₂ 和·OH)浓度均比 C/PTFE 气体扩散体系的要高,说明在 Pd/C 气体扩散体系中可以促进 H₂O₂ 的生成,有利于·OH 的产生. 以下工作均采用 Pd/C 气体扩散体系对苯酚的氧化降解过程进行研究.

2.2 苯酚降解效果的研究

不同电解时间条件下苯酚的紫外扫描图谱如图 4 所示.

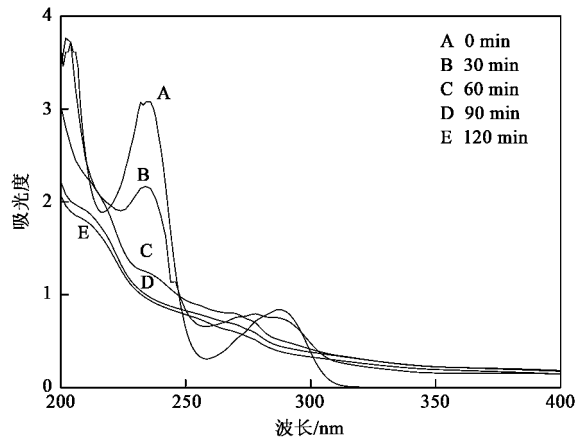


图 4 不同电解时间条件下苯酚的紫外扫描图
Fig. 4 Analysis of phenol by UV scanner at different electrolysis time

从图 4 可以看出, 未经电解的苯酚原溶液有 2 个特征吸收峰, 分别为 235 nm 和 288 nm. 这 2 个吸收峰均随着电解时间的增加而降低, 说明在电催化氧化反应过程中, 溶液中苯酚浓度逐渐降低. 同时还可以观察到, 在 258 nm 处吸光度先增大后降低, 苯酚模拟废水原本是无色透明的溶液, 当电氧化反应开始后, 溶液颜色逐渐经淡黄色变成深红棕色, 但是随着电氧化反应的进行, 溶液颜色又会逐渐变浅. 这可能是由于苯酚在电催化氧化过程初期生成了苯醌类物质, 随着电氧化反应的进行又被氧化成其他小分子物质.

图 5 显示了在苯酚溶液电解过程中苯酚去除率和 COD 去除率的变化关系.

由图 5 可以看出, 在电解的前 60 min 内, 苯酚的去除很明显, 去除率达到了 80%, 而 COD 的去除率只有 37%; 电解 120 min 后, 苯酚的去除率达到了 97.2%, COD 的去除率仅为 50%. 这可能是由于在电催化氧化过程中, 苯酚被电化学氧化生成了大量低分子量的中间产物.

对电解过程中不同电解时间段的电流效率 (ICE) 通过如下公式计算^[22,23]:

$$ICE = \frac{FV[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}]}{8I\Delta t} \tag{4}$$

式中, F 为法拉第常数 (96 487 C/mol); V 为溶液体积 (L); $(COD)_t$ 、 $(COD)_{t+\Delta t}$ 分别为降解时刻为 t 、 $t + \Delta t$ 时的 COD 值 (mg/L); I 为电流 (A). 在苯酚的电化学氧化过程中, 随着电解时间的延长, 瞬间电流效率从开始的 44.6% 下降到 13.4% (见图 5), 说明在电解后期电流效率比较低, 这是由于苯酚的电解产物主要是苯醌类和脂肪酸类物质, 而这类物质通常不易被进一步电化学氧化降解, 因此相应的瞬间电流效率较低.

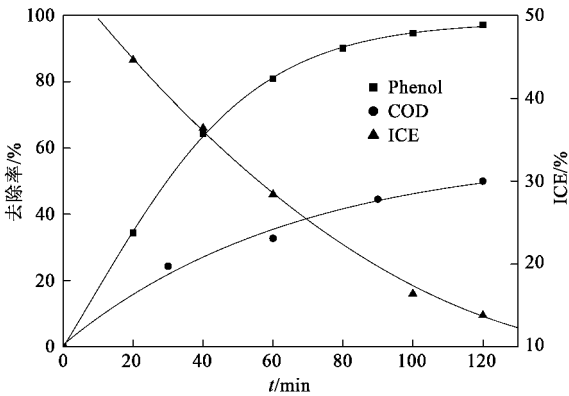


图 5 苯酚和 COD 去除率及电流效率随反应时间的变化
Fig. 5 Change of phenol removal, COD removal, and ICE with electrolysis time

本研究采用 BOD₅/COD 比值法对处理前后的苯酚模拟废水的可生化降解性进行了对比性试验评价, 不同电解时间溶液的 COD 值和 BOD₅ 值见表 1.

表 1 不同电解时间苯酚溶液的 COD 值和 BOD₅ 值

指标	at different electrolysis time				
	t/min				
	0	30	60	90	120
COD/mg · L ⁻¹	584	436	400	324	292
BOD ₅ /mg · L ⁻¹	44.0	190.5	241.6	223.5	212.5
BOD ₅ /COD	0.08	0.44	0.60	0.69	0.73

由表 1 可以看出苯酚废水处理前的 BOD₅/COD 比值很小, 仅为 0.08, 表明废水可生化性很差, 难生物降解. 废水经电化学氧化处理, COD 值有所减小, 而 BOD₅ 较处理前明显增大, BOD₅/COD 比随之相应显著提高, 达到了 0.73, 是处理前废水的 BOD₅/COD 比的 9.1 倍. 这表明苯酚废水经电化学氧化处理以后生物毒性降低, 可生化性明显提高, 已显示出较好的生化降解性. 因此, 从降低处理工艺的能耗和成本角度考虑, 对于高浓度的含酚有机废水, 采用电

化学方法预处理到有机酸阶段后即可选择生物方法进一步处理,本试验研究的电化学体系对于高浓度有机废水的处理更具有实际意义.

3 苯酚电催化氧化机制研究

GC-MS 测试水样包括 250 mg/L 苯酚模拟废水原始溶液及在电流密度 39 mA/cm^2 , 溶液初始 $\text{pH} = 7.0$, 电解质 (Na_2SO_4) 浓度 0.03 mol/L 条件下对其电解 30、60、90 和 120 min 后的电解液. 通过分析各个峰所代表的物质结构, 推断出苯酚在电化学氧化过程中的一些重要的中间产物如表 2 所示, 并且计算出各个峰面积, 以峰面积作出了苯酚电化学氧化一些主要中间产物浓度随时间的变化如图 6.

表 2 苯酚在电解过程中生成的中间产物

Table 2 Intermediates identified in the product solution during electrochemical oxidation of phenol

中间产物	t_r/min	物质名称
羧酸类	6.40	乙二酸
	6.81	丙二酸
	7.31	顺丁烯二酸
	7.41	丁二酸
	7.52	反丁烯二酸
	8.64	2,4-二烯己二酸
	9.87	己二酸
芳香族	3.39	苯醌
	5.69	邻苯二酚
	6.29	对苯二酚

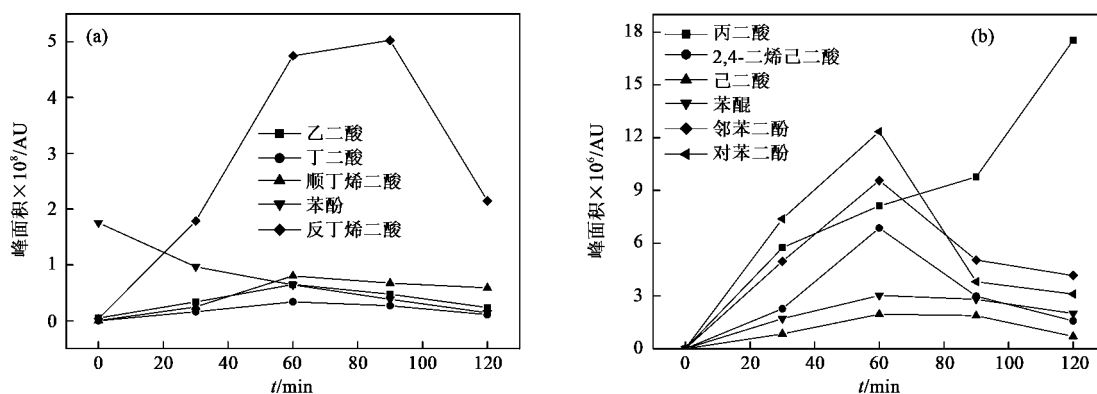
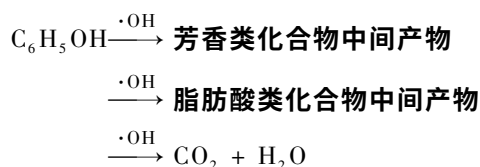


图 6 苯酚电氧化中间产物浓度的变化

Fig. 6 Change of intermediates concentration during electrochemical oxidation of phenol

在气体扩散体系中 H_2O 在阳极表面生成 $\cdot\text{OH}$, O_2 在阴极还原生成 H_2O_2 , H_2O_2 进一步分解产生 $\cdot\text{OH}$. $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 是具有高度活性的强氧化剂, 其中 $\cdot\text{OH}$ 对有机物的氧化作用以 3 种反应方式进行: 脱氢反应、亲电子反应和电子转移反应, 形成活化的有机自由基, 使其更易氧化其它有机物或产生连锁自由基反应, 使有机物得以迅速降解. Comminellis^[24] 提出了如下有机物电催化氧化机制模式:



在 Pd/C 气体扩散电极体系内, 有机污染物的降解可能涉及多个反应过程, 结合苯酚及其中间产物浓度变化 (图 6) 推测出苯酚的降解历程如图 7 所示.

由图 7 可以看出, 苯酚吸附到电极表面后, 吸附在临近位置的 $\cdot\text{OH}$ 会进攻苯环, 根据亲电加成的规

律一般是进攻苯酚的邻位和对位, 生成邻苯二酚和对苯二酚. 在电极表面临近位置上的 $\cdot\text{OH}$ 如果继续进攻, 苯二酚就会继续被氧化成苯醌. 如果 $\cdot\text{OH}$ 连续进攻苯环的同一位置或多个 $\cdot\text{OH}$ 同时进攻苯环, 苯环或苯醌就会被打开, 在强氧化性的环境中会生成 2,4-二烯己二酸、顺丁烯二酸、乙二酸和丙二酸等二酸. Houk 等^[25] 研究过苯醌在四元金属氧化物电极上的电化学降解过程, 在电解苯醌过程中产生的一些脂肪酸在本试验中均检测到. 顺丁烯二酸在氢离子作用下可以很容易变成具有反式结构的反丁烯二酸, 在阳极附近的氧化性环境中可能被 $\cdot\text{OH}$ 继续进攻而发生断链生成丙二酸和乙二酸, 其他几种酸也会生成短链的二酸. 在阴极表面附近还原性的环境中具有碳碳双键结构的酸 (如 2,4-二烯己二酸、丁烯二酸) 可能发生加氢反应生成己二酸和丁二酸. 短链的二酸可以直接被 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成二氧化碳和水.

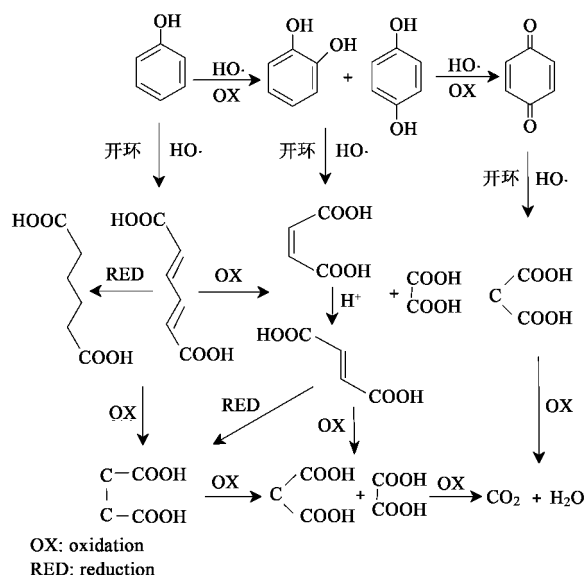


图7 苯酚电氧化降解的历程

Fig. 7 Reaction pathway for the electrochemical oxidation of phenol

4 结论

(1) Pd/C 气体扩散体系中电生成的氧化剂 (H_2O_2 和 $\cdot OH$) 浓度均比 C/PTFE 气体扩散体系的要高,说明在 Pd/C 气体扩散体系中掺杂 Pd 催化剂可以促进 H_2O_2 的生成,有利于 $\cdot OH$ 的产生。

(2) 通过 Pd/C 气体扩散电极体系氧化处理苯酚废水的可生化降解性显著提高,经电氧化处理 120 min 后废水的 BOD_5/COD 值达到 0.73 是处理前的 9.1 倍;当电解 2 h 后苯酚去除率达到 97.2%,但是 COD 去除率仅为 50%,这说明苯酚溶液在电化学氧化过程中有大量小分子的中间产物生成。

(3) 通过对紫外扫描光谱图的分析推断出苯酚在电解过程中有醌类物质生成;由 GC/MS 分析结果得到在 Pd/C 气体扩散电极体系下苯酚电氧化降解的主要中间产物及其变化规律,由此推测出苯酚的降解历程。

参考文献:

- [1] Pacheco M J, Morão A, Lopes A, *et al.* Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion [J]. *Electrochim Acta*, 2007, **53**: 629-636.
- [2] Ma H Z, Zhang X H, Ma Q L, *et al.* Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **165**: 475-480.
- [3] 周明华, 吴祖成. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有机废水[J]. *化学反应工程与工艺*, 2001, **17**(3): 263-271.
- [4] Wang Y Q, Gu B, Xu W L. Electro-catalytic degradation of

phenol on several metal-oxide anodes [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 1159-1164.

- [5] Li M, Feng C P, Hu W W, *et al.* Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 455-462.
- [6] Gallegos A A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols related compounds from aqueous effluents [J]. *Electrochim Acta*, 1999, **44**: 2483-2492.
- [7] Harrington T, Pletcher D. The removal of low levels of organics from aqueous solutions using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, **146**(8): 2983-2989.
- [8] Brillas E, Bastida R M. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, **142**(6): 1733-1741.
- [9] Özcan A, Oturan M A, Oturan N, *et al.* Removal of acid orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **163**: 1213-1220.
- [10] Dhaouadi A, Monser L, Adhoum N. Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone [J]. *Electrochim Acta*, 2009, **54**: 4473-4480.
- [11] Maluleke M A, Linkov V M. Partial electrochemical oxidation of phenol on ceramic-based flat-sheet type electromembrance reactors [J]. *Sep Purif Technol*, 2003, **32**(1): 377-385.
- [12] Santos A, Yustos P. Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, **39**: 97-113.
- [13] Wu Z C, Zhou M H, Wang D H. Synergetic effects of anodic-cathodic electrocatalysis for phenol degradation in the presence of iron (II) [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**: 1089-1096.
- [14] 刘森, 王丽, 刘波, 等. 不同涂层电极和抑制剂对电化学生物降解苯酚的影响 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(12): 2745-2749.
- [15] Wang H, Wang J L. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a new gas diffusion electrode [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **77**: 58-65.
- [16] Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, *et al.* Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2008, **83**: 140-149.
- [17] Canizares P, Domingues J A, Rodrigo M A, *et al.* Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**: 3779-3785.
- [18] 王爱民, 曲久辉, 姜桂兰. 电化学方法降解酸性红 B 研究 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(2): 108-111.
- [19] 朱锡海, 陈卫国, 范娟, 等. 氧化絮凝复合床水处理新技术的研究 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1998, **37**(4): 80-84.
- [20] 何盈盈, 王晓昌, 吴蔓莉. 过氧化氢存在下电化学生物降解

法处理苯酚废水 [J]. 西安建筑科技大学学报 (自然科学版), 2007, **39** (3): 345-348.

- [21] Cheng S A, Fung W K, Chan K Y. Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water [J]. Chemosphere, 2003, **52**: 1797-1805.
- [22] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, *et al.* Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. Electrochim Acta, 2001, **46**: 3573-3578.
- [23] Leonardo S A, Romeu C R, Nerilso B, *et al.* Degradation of phenol using Co- and Co, F-doped PbO₂ anodes in

electrochemical filter-press cells [J]. J Hazard Mater, 2008, **153**: 252-260.

- [24] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochim Acta, 1994, **39** (11/12): 1857-1862.
- [25] Houk L L, Johnson S K, Feng J R, *et al.* Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte [J]. J Appl Electrochem, 1998, **28**: 1167-1177.