

# 用于降解 4-氯酚的载钯碳纳米管催化电极研究

魏祥甲<sup>1</sup>, 王辉<sup>1\*</sup>, 卞兆勇<sup>2</sup>, 李敏<sup>1</sup>, 孙德智<sup>1</sup>

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

**摘要:**采用不同体积分数的硝酸溶液(8%、15%、20%、68%)对多壁碳纳米管(MWNTs)进行预处理,使用甲醛还原方法制备出 Pd/MWNTs 催化剂,利用 Boehm 滴定法、红外光谱分析、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及循环伏安曲线(CV)对催化剂进行表征分析,并制备成 Pd/MWNTs 催化阴极,在隔膜电解体系中对 4-氯酚进行降解研究. 结果表明,随着硝酸体积分数的增加,预处理后碳纳米管表面酸性基团的数量呈上升趋势,经过 68% 硝酸预处理 2 h 后,酸性基团的量达到 2.3 mmol/g,羧基数量达到 0.38 mmol/g. 制得的 Pd/MWNTs 催化剂上金属 Pd 粒径大小为 9.2 nm,高度分散在碳纳米管表面;在碳纳米管上负载金属 Pd 可以促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成,同时做为电极使用时可以减小外加电压,降低能耗. Pd/MWNTs 催化电极对 4-氯酚有较好的降解效果,在前 80 min 通氢气条件下,阴极室发生还原性脱氯反应,后 60 min 通入空气,阴阳极室发生了氧化反应,4-氯酚转化率和 TOC 去除率分别达到 86.9% 和 71.6%.

**关键词:**电化学氧化; Pd/MWNTs; 催化电极; 4-氯酚; 优先污染物

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-2931-06

## Electrochemical Degradation of 4-Chlorophenol Using a Pd/MWNTs Catalytic Electrode

WEI Xiang-jia<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, BIAN Zhao-yong<sup>2</sup>, LI Min<sup>1</sup>, SUN De-zhi<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. School of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Nitric acid in various volume fraction (8%, 15%, 20%, and 68%) was used on the multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) pre-treatment and then the formaldehyde reduction method was utilized for the preparation the Pd/MWNTs catalysts which were fully characterized by Boehm titration method, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and cyclic voltammetry (CV) techniques. The electrochemical degradation of 4-chlorophenol was investigated in a diaphragm electrolysis system using the Pd/MWNTs gas-diffusion cathode. The results indicated that the active organic function groups increased on the surface of the carbon nanotube pre-treated by using 68% nitric acid. Pd particles with an average size of 9.2 nm were highly dispersed in the carbon nanotube with an amorphous structure. Additionally, the Pd/MWNTs catalyst in Pd/MWNTs gas-diffusion electrode system accelerated the two-electron reduction of O<sub>2</sub> to hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) when feeding air. The Pd/MWNTs gas-diffusion cathode can not only reductively dechlorinate 4-chlorophenols by feeding hydrogen gas, but also accelerate the two-electron reduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by feeding air. Therefore, the removal efficiency and the average removal efficiency of 4-chlorophenol in terms of total organic carbon (TOC) reached about 86.9% and 71.6% after 140 min electrolysis, respectively.

**Key words:** electrochemical oxidation; Pd/MWNTs; catalytic cathode; 4-chlorophenol; priority pollutants

氯酚类化合物通过各种途径进入到环境中,虽然含量较低,但大部分具有“三致”效应,毒性较大,采用传统的生物方法较难去除<sup>[1,2]</sup>. 近年来,新型、高效、无二次污染的电化学氧化降解有机污染物技术得到了人们的广泛关注<sup>[3-6]</sup>. 文献[7,8]使用 C/PTFE 气体扩散电极,充分发挥阴极室的氧化作用对氯酚类污染物取得了较好降解效果. 但是在处理氯代有机物时发现在氧化环境中很难将苯环上的氯原子彻底脱除,生成一些含氯的中间产物致使处理后废水的毒性增强,其它高级氧化工艺也存在这个问题<sup>[9,10]</sup>. 采用电化学还原工艺在还原环境中有利于氯代有机物脱氯,可以显著降低废水的毒性<sup>[11-13]</sup>.

碳纳米管由于其独特的物理化学性质和电化学

特性,在电化学催化氧化电极的制作和修饰中得到了大量的应用<sup>[14-16]</sup>. 金属钯(Pd)具有很好的催化加氢作用,有利于氯酚类物质氧化前的还原脱氯<sup>[17-19]</sup>. 本研究采用 MWNTs 作为载体制备 Pd/MWNTs 催化剂并对其进行表征,进一步研制成气体扩散阴极对 4-氯酚进行降解实验,对其还原氧化效果进行初步分析,以期对电化学处理氯代有机废水

收稿日期:2010-11-01;修订日期:2011-01-04

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(YX2010-32, HJ2010-6);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)

作者简介:魏祥甲(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: weixiangjia4626@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: wanghui616@gmail.com

提供基础数据和理论指导.

## 1 材料与方法

### 1.1 Pd/MWNTs 催化剂及气体扩散电极的制备

首先将碳纳米管(深圳纳米港有限公司)用不同体积分数的硝酸溶液(8%、15%、20%、68%)在 95℃ 预处理 2 h,洗涤干燥后即得预处理后碳纳米管载体;然后采用甲醛还原法制备出质量分数 0.5% 的 Pd/MWNTs 催化剂,采用压片的方法制备 Pd/MWNTs 气体扩散阴极,制备过程见文献[20],将其方法中的活性炭替换成碳纳米管.

### 1.2 实验装置与条件

实验使用  $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  阳极, Pd/MWNTs 气体扩散阴极(有效面积  $16\text{ cm}^2$ ),在阴阳极之间放置涤纶隔膜,实验装置参照文献[20]. 4-氯酚模拟废水质量浓度为  $100\text{ mg/L}$ ,处理体积  $100\text{ mL}$ ,电流  $1.1\text{ A}$ ,采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质浓度为  $0.05\text{ mol/L}$ ,反应前在气体室通入氢气预曝气  $5\text{ min}$ ,曝气速度  $25\text{ mL/s}$ .

### 1.3 分析方法

采用 Boehm<sup>[21]</sup> 的方法对碳纳米管表面官能团进行测定;采用 Nicolet2550 型傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司)分析碳纳米管改性前后基团的变化.在 X'Pert PRO MPD 型转靶 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)上对催化剂的晶型及晶粒大小进行分析.在 S-4800 型扫描电子显微镜(日立高新技术株式会社)上对催化剂的表面型貌进行分析.

使用电化学工作站(上海辰华)和三电极电化学池对氧的电化学还原行为进行检测.分别采用铂片、Ag/AgCl(饱和 KCl)电极、负载催化剂的玻碳电极作为对电极、参比电极和工作电极.将玻碳电极用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉抛光至镜面,将一定量的 Pd/MWNTs 催化剂(或碳纳米管)、Nafion 溶液(5%)和乙醇混合超声振荡  $30\text{ min}$ ,然后逐滴涂覆在玻碳电极上红外干燥后即作为工作电极.

4-氯酚随时间变化的浓度使用高效液相色谱(岛津 LC-10A)进行分析,采用 ODS C18 柱( $150\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ )分离柱,柱温  $25^\circ\text{C}$ ,流动相使用甲醇和  $5\%\text{ H}_3\text{PO}_4$ (体积比为 50:50),流速  $1.0\text{ mL/min}$ ,进样体积为  $10\text{ }\mu\text{L}$ ,紫外工作波长设置为  $215\text{ nm}$ .对不同电解时间下的 TOC 去除情况采用 TOC-V CPH/CPN 分析仪进行分析.用 UV2600 紫外分光光度计对不同时间 4-氯酚的降解过程进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管硝酸预处理对催化剂负载效果的影响

在负载型催化剂中,活性金属的分散度与载体相关,而载体的孔结构、表面性能和组成是影响催化剂性能的关键因素.碳纳米管表面基团就是金属组分的沉积中心,这些基团能减弱碳纳米管的疏水性,使金属前驱体溶液更易接近其表面,加强金属前驱体或金属与载体的作用,提高其分散度.经过浓硝酸氧化处理后的活性炭载体可能在载体表面形成许多表面含氧官能团或基团,如  $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  等,这些含氧官能团能对催化剂的性能起到一定的修饰作用<sup>[22,23]</sup>.实验采用 Boehm 法对不同体积分数硝酸溶液(8%、15%、20%、68%)预处理后的碳纳米管表面官能团进行了测定,计算出酸性基团、酚羟基、羧基、羰基的数量,结果如图 1 所示.

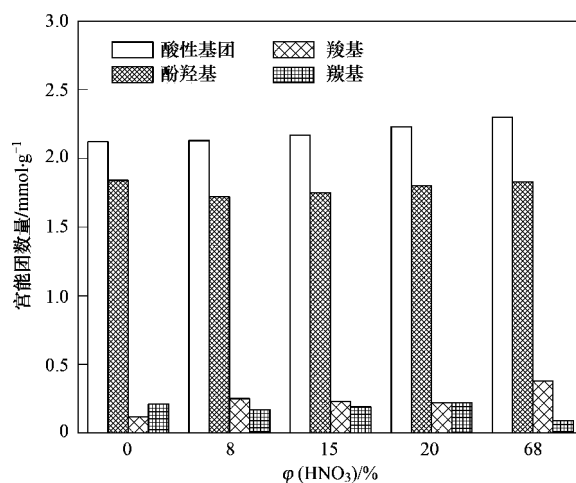


图 1 不同体积分数硝酸预处理碳纳米管表面官能团数量

Fig. 1 Density of the organic functions regiment on the surface of the carbon nanotube by the nitric acid pretreated

从图 1 可以看出,随着硝酸体积分数的增加,处理后的碳纳米管表面酸性基团的数量呈上升趋势,68% 硝酸预处理的碳纳米管表面酸性基团最多,数量达到  $2.3\text{ mmol/g}$ ;酚羟基的量随硝酸体积分数略有变化;68% 的硝酸预处理的碳纳米管表面羧基有明显的增加,达到  $0.38\text{ mmol/g}$ ,羰基有明显的减少,这是由于羰基经过硝酸氧化处理后转化为羧基所致.从碳纳米管表面活性官能团数量的角度而言,体积分数为 68% 硝酸预处理的碳纳米管是制备催化剂载体较优的选择.

对未用硝酸处理和 68% 的硝酸处理后的碳纳米管做红外光谱分析,结果如图 2 所示.

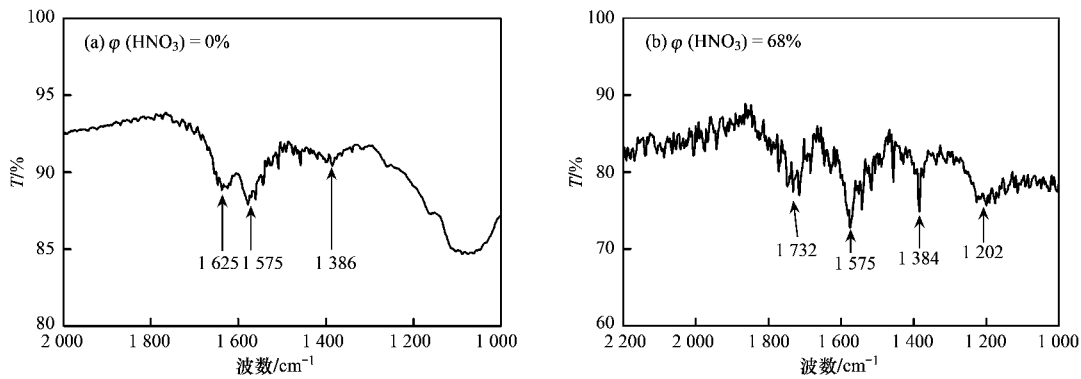


图 2 硝酸预处理前后碳纳米管红外光谱图

Fig. 2 FTIR pattern of MWNTs by the nitric acid pretreated

从图 2(a) 可以看出,  $1\,625\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,575\text{ cm}^{-1}$  这 2 个峰是碳纳米管的特征红外吸收峰, 其中  $1\,574\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是碳纳米管管壁的  $E_{1u}$  振动模, 表明碳纳米管石墨结构的存在;  $1\,386\text{ cm}^{-1}$  左右处为  $\text{COOH}$  的  $\text{O}-\text{H}$  面内弯曲振动产生的吸收峰, 但峰形不是很明显. 从图 2(b) 可以看出, 在  $1\,732\text{ cm}^{-1}$  附近的峰可以归属于碳纳米管氧化后生成的羰基官能团 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 的振动峰;  $1\,384\text{ cm}^{-1}$  左右处为  $\text{COOH}$  的  $\text{O}-\text{H}$  面内弯曲振动产生的吸收峰, 峰形相比于图 2(a) 中的有明显的增大, 这表明通过 68% 硝酸氧化处理可以在碳纳米管上引入羧基官能团.

2.2 Pd/MWNTs 催化剂的表征及分析

采用甲醛还原法分别对未预处理和 68% 硝酸预处理后的碳纳米管负载 Pd, 制备出 Pd/MWNTs 催化剂进行 XRD、SEM 测试分别如图 3、图 4 所示.

从图 3 中可以看出, 在  $2\theta = 42.7^\circ$  左右出现峰是金属 Pd 的衍射峰, 68% 硝酸处理过的碳纳米管制得的 Pd/MWNTs 催化剂的衍射峰比未处理的硝酸制得的催化剂衍射峰小, 说明 68% 的硝酸处理过的碳纳米管制得的 Pd/MWNTs 催化剂的晶粒要比未预

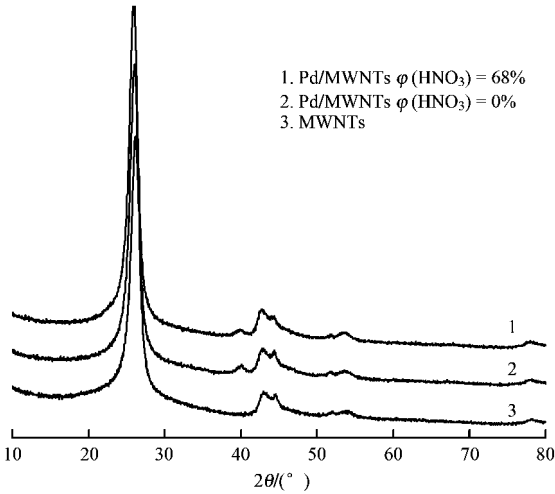


图 3 Pd/MWNTs 催化剂 XRD 图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the Pd/MWNTs catalysts

处理的碳纳米管制得的 Pd/MWNTs 催化剂的晶粒要小. 利用 Scherrer 公式<sup>[24]</sup>, 计算得到未用硝酸预处理碳纳米管制得的催化剂上 Pd 纳米粒子的粒径大小为 16 nm, 经过 68% 硝酸预处理后制得的 Pd/

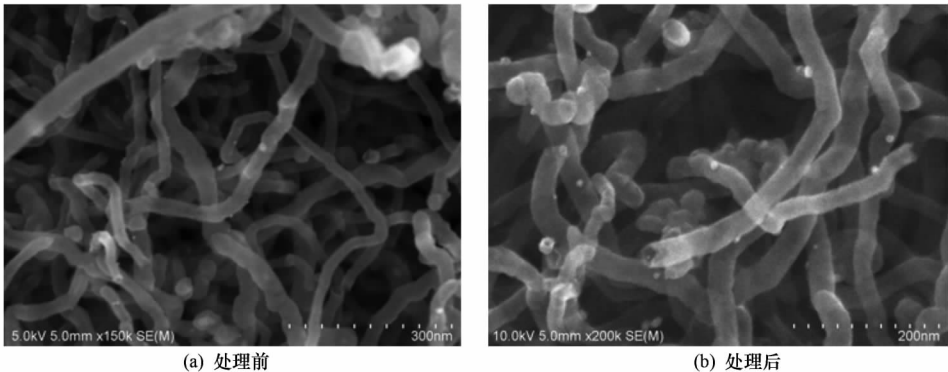


图 4 硝酸预处理前后 Pd/MWNTs 催化剂 SEM 图

Fig. 4 SEM pattern of Pd/MWNTs catalysts by nitrogen acid pretreated

MWNTs 催化剂上 Pd 纳米粒子的粒径大小为 9.2 nm. 通过图 3 比较可知,负载钯后的碳纳米管仍然保留了碳纳米管(002)和(101)晶面的特征衍射峰,强度也基本未发生变化. 这些结果表明,由于钯负载量不是很高,引入量较少,不会对 MWNTs 的结构造成很大影响,只会使碳纳米管的微观结构得到有效改善. 从图 3 中没有观测到钯的晶体结构,只定性地检测到金属钯的存在,这说明在碳纳米管表面上钯是以无定形态存在.

从图 4 中可以看出,Pd 在 68% 硝酸预处理后的碳纳米管表面的分散度要比处理前好,而且团聚情况也得到明显改善,Pd 的粒径也比在未处理碳纳米管的粒径要小,这与 XRD 得到的结果相同. 其原因可能是:酸处理后,催化剂载体表面可能生成的含氧官能团将有利于催化活性组分钯的前驱体  $\text{PdCl}_2$

与载体表面产生较强的相互作用,增强活性中心与载体表面的键合程度,防止反应过程中钯粒子的聚集,从而阻止大的钯晶粒的形成,有利于提高钯金属的分散度.

图 5 为碳纳米管和 Pd/MWNTs 催化剂在 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液 ( $\text{pH} = 12.8$ ) 中充入氧气时的 DPV 和循环伏安曲线,扫描速度为 100 mV/s.

从图 5 可以看出,在 DPV 和循环伏安曲线上有 1 个还原电流峰出现,通过氧化还原电位计算比较可以推断出这个还原电流峰是氧发生 2 个电子还原反应生成还原产物  $\text{HO}_2^-$  所产生的. 使用 Pd/MWNTs 催化剂比使用碳纳米管在相同条件下的峰电流更大,说明在碳纳米管掺杂 Pd 催化剂可以促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成,同时峰电位向着正向移动,说明 Pd/MWNTs 催化剂做为电极使用时可以减小外加电压,降低能耗.

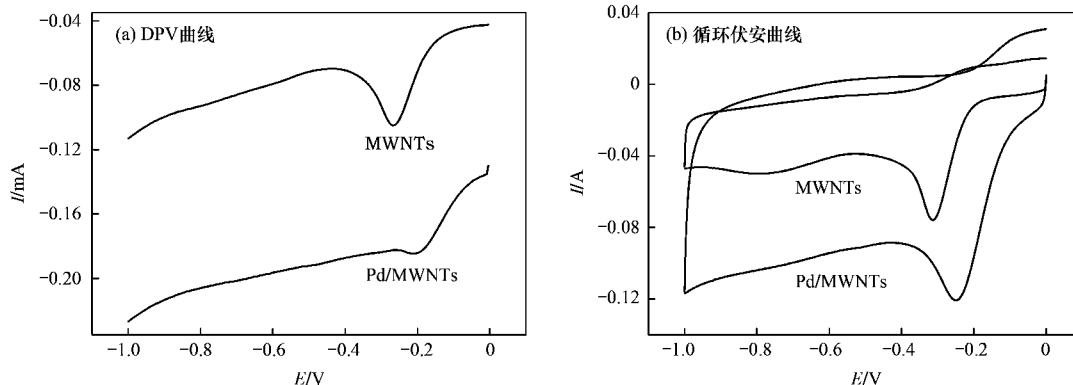


图 5 Pd/MWNTs 催化剂在碱性电解液中 DPV 和循环伏安曲线

Fig. 5 DPV and cyclic voltammetry of Pd/MWNTs catalysts in the alkaline electrolyte

### 2.3 对 4-氯酚降解效果研究

将 Pd/MWNTs 催化剂进一步制备成 Pd/MWNTs 气体扩散阴极降解 4-氯酚废水,实验过程中改变通入气体的种类:空气、氢气 + 空气(反应开始前 80 min 通氢气,后 60 min 通空气),在涤纶隔膜电解槽的阴极室和阳极室中,4-氯酚转化率及 TOC 去除率随电解时间的变化如图 6 所示.

由图 6(a) 可以看出,在阴极室中,2 种通气方式中 4-氯酚转化率均随反应时间的延长而增大,反应后期 4-氯酚转化率趋于平缓,采用氢气 + 空气通气方式时,4-氯酚的转化率较好,反应 140 min 后转化率达到 90.2%. 2 种通气方式的 TOC 变化趋势差别较大,当通入氢气 + 空气时,在前 80 min 通入氢气的条件下,阴极室 TOC 的下降趋势较缓慢;而在 80 min 之后改成通入空气时,阴极室 TOC 数值急剧下降,120 min 后,TOC 去除效果要好于通入空气

时的 TOC 去除效果;140 min 时,TOC 去除率达到 75.3%. 这可能是由于阴极室在前 80 min 通氢气时主要发生还原性脱氯反应,阴极上的 Pd/MWNTs 催化剂有较强的脱氯能力,从而使 4-氯酚的转化速率较快而有机物被氧化的较少. 80 min 后通入空气,阴极产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{HO}\cdot$  发生了氧化反应<sup>[25]</sup>,先前的脱氯产物被氧化的效率提高,所以 TOC 去除率明显增高. 由图 6(b) 可以看出,在阳极室中,4-氯酚的转化率变化趋势和阴极室的基本一致,而和阴极室不同的是,2 种通气方式下的 TOC 去除效果却基本相同. 在阳极室中,阳极室起氧化作用的主要是 2 种状态的“活性氧”<sup>[26]</sup>,所以在阳极室中,2 种通气方式下的 TOC 去除效果基本相同. 采用氢气 + 空气方式,反应 140 min,4-氯酚平均转化率和 TOC 平均去除率分别达到 86.9% 和 71.6%.

4-氯酚在不同电解时间条件下(采用氢气 + 空

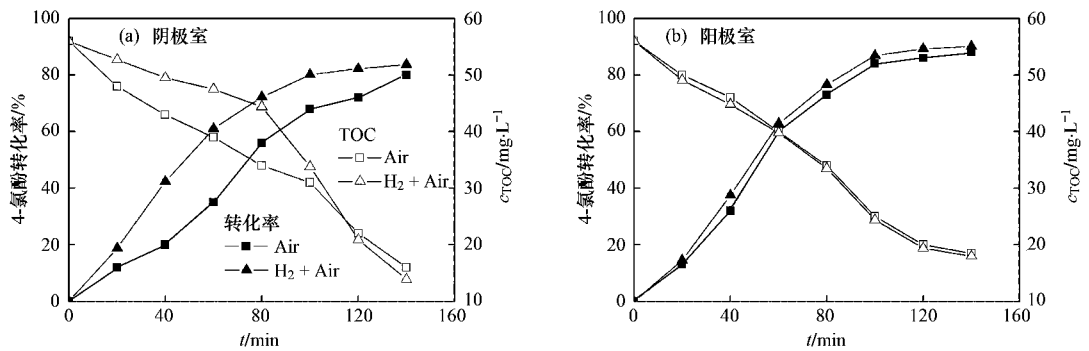


图 6 4-氯酚和 TOC 去除率随反应时间的变化

Fig. 6 Change of 4-chlorophenol and TOC removal with electrolysis time

气通气方式)的紫外扫描图谱如图 7 所示。

从图 7(a)阳极室电解液中可以看出,在波长分别为 225 nm 左右和 280 nm 左右出现 4-氯酚的特征吸收峰.4-氯酚的特征吸收峰均随电解时间的增加而降低,电解处理 140 min 后,4-氯酚的吸收峰已经不能明显地识别出.在反应过程中,阳极室溶液由电解初始的无色逐渐变为黄色或棕黄色,苯醌类物质的水溶液也是显棕黄色的,这说明 4-氯酚在降解过程中有中间产物生成.在 245 nm 附近出现苯醌的吸收峰,其特征吸收峰均随电解时间的增加先升高然后降低,说明在电解初期 4-氯酚可以较快的转化为

苯醌,苯醌的量在阳极室有一定累积,而后生成的苯醌又进一步被降解.从图 7(b)阴极室电解液中可以看出在波长分别为 245 nm 左右和 300 nm 左右出现 4-氯酚的特征吸收峰(由于阴极室溶液是碱性条件,4-氯酚的特征吸收峰发生红移).4-氯酚的特征吸收峰均随电解时间的增加而降低,它表明阴极室 4-氯酚的浓度分别随电解时间的增加而降低.图 7(b)中没有苯醌的特征吸收峰存在,说明 4-氯酚在阴极室降解过程中不发生苯醌的累积,4-氯酚及苯醌均可以迅速被阴极反应生成的强氧化性物质所氧化.

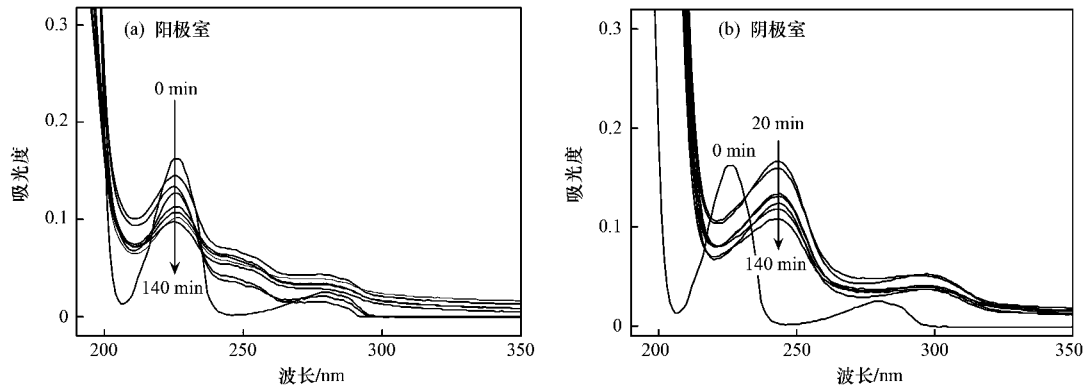


图 7 不同电解时间条件下 4-氯酚的紫外扫描图

Fig. 7 Analysis of 4-chlorophenol by UV scanner at different electrolysis time

3 结论

(1)随着硝酸体积分数的增加,预处理后碳纳米管表面酸性基团的数量呈上升趋势,体积分数为 68% 硝酸预处理的碳纳米管是制备催化剂载体较优的选择.

(2)经过 68% 硝酸预处理后制得的 Pd/MWNTs 催化剂上金属 Pd 粒径大小为 9.2 nm,在碳纳米管

表面以无定形态存在;在碳纳米管上掺杂 Pd 催化剂可以促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成,同时做为电极使用时可以减少外加电压,降低能耗.

(3)Pd/MWNTs 气体扩散电极对 4-氯酚有较好的降解效果,在前 80 min 通氢气条件下,阴极室发生还原性脱氯反应,后 60 min 通入空气,阴阳极室发生了氧化反应,4-氯酚转化率和 TOC 去除率分别达到 86.9% 和 71.6% .

## 参考文献:

- [1] 王建龙, Hegemann W. 微生物群落对多氯酚的脱氯特性及机理研究[J]. 中国科学(B辑): 化学, 2003, **33**(1): 47-53.
- [2] 杜瑛珣, 雷乐成. 对氯酚经 Fenton 体系预降解后的生物流化床处理[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(3): 497-503.
- [3] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols[J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(9): 1453-1457.
- [4] 褚衍洋, 邓肖丽, 王蒙. 钛基氧化物阳极氧化降解水中 2,4-二氯酚[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(7): 1425-1430.
- [5] 周琦, 张蓉, 王勋华, 等. 电化学-臭氧耦合氧化体系的氧化效能[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2080-2084.
- [6] Dhaouadi A, Monser L, Adhoum N. Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone[J]. Electrochimica Acta, 2009, **54**(19): 4473-4480.
- [7] Wang H, Wang J L. The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 44-50.
- [8] 王辉, 王建龙. Pd/C 气体扩散电极用于电化学降解五氯酚钠的研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 600-605.
- [9] Hirvonen A, Trapido M, Hentunen J, *et al.* Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2000, **41**(8): 1211-1218.
- [10] Antonaraki S, Androulaki E, Dimotikali D, *et al.* Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and  $H_2O_2$ [J]. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, **148**(1-3): 191-197.
- [11] Chen G, Wang Z Y, Yang T, *et al.* Electrocatalytic hydrogenation of 4-chlorophenol on the glassy carbon electrode modified by composite polypyrrole palladium film[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(10): 4863-4868.
- [12] 范经华, 范彬, 张忠国, 等. 多孔钛板负载 Pd 阴极电催化加氢还原水中五氯酚[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1586-1590.
- [13] Ye J C, Chiu P C. Transport of atomic hydrogen through graphite and its reaction with azoaromatic compounds[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(12): 3959-3964.
- [14] Yang D X, Zhu L D, Jiang X Y. Electrochemical reaction mechanism and determination of Sudan I at a multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, **640**(1-2): 17-22.
- [15] Salimi A, Noorbakhsh A, Ghadermarzi M. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of catalase incorporated into multiwall carbon nanotubes-modified glassy carbon electrode[J]. Analytical Biochemistry, 2005, **344**(1): 16-24.
- [16] Wang S F, Xu Q. Electrochemical parameters of ethamsylate at multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes[J]. Bioelectrochemistry, 2007, **70**(2): 296-300.
- [17] Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Reductive dehalogenation of haloacetic acids by hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode[J]. Water Research, 2007, **41**(1): 197-205.
- [18] Lowery G V, Reinhard M. Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater: solute effects, biological control and oxidative catalyst regeneration[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(15): 3217-3223.
- [19] 王闯, 邱介山, 梁长海. 碳纳米管负载 Pd/SnO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其催化邻氯硝基苯加氢性能[J]. 催化学报, 2009, **30**(3): 259-264.
- [20] 王辉, 王建龙. Pd/C 气体扩散电极电化学降解 4-氯酚的比较研究[J]. 中国科学(B辑): 化学, 2007, **37**(4): 408-414.
- [21] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment[J]. Carbon, 2002, **40**(2): 145-149.
- [22] Rodriguez R F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysts[J]. Carbon, 1998, **36**(3): 159-175.
- [23] 李晓峰, 王芳, 张斌. 多壁碳纳米管表面修饰化学官能团的定量分析[J]. 山东大学学报(理学版), 2009, **44**(1): 17-23.
- [24] Maiyalagan T, Scott K. Performance of carbon nanofiber supported Pd-Ni catalysts for electro-oxidation of ethanol in alkaline medium[J]. Journal of Power Sources, 2010, **195**(16): 5246-5251.
- [25] Wang H, Wang J L. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a new gas diffusion electrode[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **77**(1-2): 58-65.
- [26] 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]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, **38**(10): 3779-3785.