

不同涂层电极和抑制剂对电化学氧化降解苯酚的影响

刘淼¹, 王丽¹, 刘波², 李绍民¹, 焦昕倩¹, 糜仁¹, 钱美荣¹, 吴迪¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012; 2. 辽东学院化学工程与材料科学学院, 丹东 118003)

摘要:采用热分解法和电沉积法 2 种工艺制得 4 个二氧化铅电极, 用扫描电镜 (SEM) 观察了电极表面形貌. 以水杨酸 (2-HBA) 为捕获剂, 用高效液相色谱仪测定羟基自由基与水杨酸的羟基化产物 2, 5-二羟基苯甲酸 (2, 5-DHBA) 的量作为产生的羟基自由基的浓度. 通过羟基自由基的浓度的测定和苯酚的降解, 研究了不同涂层电极和抑制剂对电化学氧化对苯酚降解的影响. 热分解电极、无掺杂电极、掺铋电极和掺镧电极产生羟基自由基的最大浓度分别为 0.781、1.048、1.838、2.044 $\mu\text{mol/L}$, 以这 4 个电极为阳极对苯酚进行电解, 1.5 h 苯酚去除率分别为 87.30%、93.55%、97.95%、98.70%, 5 h TOC 去除率分别为 86.75%、94.26%、98.53%、99.60%; 以掺镧电极为阳极, 加入抑制剂 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 产生的羟基自由基的最大浓度分别为无检出、0.170 $\mu\text{mol/L}$ 、0.270 $\mu\text{mol/L}$, 对苯酚进行电解, 5 h 苯酚去除率分别为 99.06%、99.98%、99.79%. 电沉积法制得电极对苯酚的降解效果优于热分解法制得的电极, 而掺杂的电极优于无掺杂的电极, 掺镧电极对苯酚降解效果最好, 抑制剂 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 存在时会对苯酚的降解起到阻碍作用, CO_3^{2-} 阻碍作用最强. 不同制备方法和掺杂不同添加剂制得的电极的催化性能不同, 对苯酚的降解效果也不同; 羟基自由基的浓度越大, 苯酚的降解效果越好, 抑制剂捕获了产生的羟基自由基, 不利于苯酚的降解.

关键词: 电化学氧化; 电极; 抑制剂; 苯酚; 羟基自由基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)12-2745-05

Impact on Electrochemical Degradation of Phenol with Different Coated Electrodes and Inhibitors

LIU Miao¹, WANG Li¹, LIU Bo², LI Shao-min¹, JIAO Xin-qian¹, MI Ren¹, QIAN Mei-rong¹, WU Di¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Department of Chemical Engineering and Material, Liaodong Institute, Dandong 118003, China)

Abstract: Four lead dioxide electrodes on Ti substrates were prepared by thermal-deposition and electro-deposition. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the characterization of surface of electrodes. High performance liquid chromatograph was applied to detect the concentration of the aromatic hydroxylation 2, 5-DHBA to determine the amount of $\cdot\text{OH}$ with 2-HBA as the capture matter. This study investigated effect of different coated electrodes and inhibitors on degradation of phenol by hydroxyl radicals generated by electrolysis in terms of the measurement of hydroxyl radicals and degradation of phenol. The experimental results show that the highest concentration of hydroxyl radicals generated by thermal-deposition, electro-deposition mingled with nothing, electro-deposition mingled with Bi or La were 0.781 $\mu\text{mol/L}$, 1.048 $\mu\text{mol/L}$, 1.838 $\mu\text{mol/L}$, 2.044 $\mu\text{mol/L}$, respectively. When phenol was electrolyzed by electrodes prepared by the four electrodes, the removal efficiencies of phenol at 1.5 h were 87.30%, 93.55%, 97.95% and 98.70%, and TOC removal efficiencies at 5 h were 86.76%, 94.26%, 98.53% and 99.60%, respectively. The highest concentration of hydroxyl radicals when CO_3^{2-} , PO_4^{3-} or CH_3COO^- existed was no detected, 0.170 $\mu\text{mol/L}$, 0.270 $\mu\text{mol/L}$, and the removal efficiencies of phenol were 99.06%, 99.98% and 99.79%, respectively. The degradation of phenol with electrodes prepared by electro-deposition is better than the electrodes prepared by thermal-deposition, and the electrode mingled with La is better than the electrode mingled nothing and with Bi. The electrode mingled with La is the best. The degradation of phenol is inhibited when CO_3^{2-} , PO_4^{3-} or CH_3COO^- exists, and the inhibiting effect of CO_3^{2-} is the strongest. The catalytic characteristics of electrodes and degradation of phenol by them are different when the electrodes are prepared by different methods or with different additives; the higher the concentration of hydroxyl is, the better the degradation of phenol is. Inhibitors capture hydroxyl radicals, and isn't in favor of degradation of phenol.

Key words: electrochemical oxidation; electrode; inhibitors; phenol; hydroxyl radical

近几十年来, 国内外在有毒有害难降解持久性有机污染物 (POPs) 废水处理方面开展了大量研究, 其中高级氧化法 (AOPs) 具有巨大潜力及独特的优势, 深受国内外学者关注, 高级氧化法如 Fenton 法、纳米光催化氧化法、电化学催化氧化法以及超声降解法等均是羟基自由基对污染物起作用^[1,2]. 通

过这些方法有机污染物大部分被分解为 CO_2 和 HO_2 . 电化学氧化法作为高级氧化技术中的一种, 其

收稿日期: 2007-01-26; 修订日期: 2007-04-13

基金项目: 吉林大学 985 项目

作者简介: 刘淼 (1963 ~), 男, 博士生导师, 教授, 主要研究方向为环境监测和废水处理, E-mail: liumiao1525@yahoo.com

具有设备体积小、环境兼容性好、适用性强、不消耗或很少消耗化学试剂、不易造成二次污染、易于自动化控制、有机污染物能够被彻底矿化等优点^[3-5],可以说是一种“环境友好”的技术,从而受到极大的关注,呈现出良好的应用前景。

电极材料是电化学氧化技术中最重要的部分^[6],综合性能良好的电极的研制一直是研究的热点.同普通石墨电极及 DSA 电极相比, β - PbO_2 电极具有较高的析氧电位、良好的耐腐蚀性能;而与铂电极及 RuO_2 电极等贵金属电极相比, PbO_2 电极具有价格较低的优势,被认为在电化学氧化法处理降解有机废水中具有重要的应用前景^[7,8].苯酚在不同阳极上的反应机理和途径、在不同的阳极上反应得到的中间产物有所不同,在加入自由基捕获剂时对苯酚的降解起到抑制作用^[3,4,9,10].利用不同电极和加入抑制剂产生的羟基自由基的量的定量分析来研究电化学氧化降解苯酚的研究尚鲜见报道.通过羟基自由基的浓度的定量分析,比较了不同涂层电极和抑制剂对苯酚降解的影响,这对深入研究高效电催化电极的制备和电化学氧化法对有机污染物的降解转化机理和应用有着重要的理论意义和应用前景。

1 材料与方法

1.1 实验材料

高效液相色谱仪(日本岛津 LC-9A,包括 LC-10AT 真空脱气泵, DGU-12A 四元泵, SIL-10AD 自动进样器, RF-10AXL 荧光检测器), SSX-550 型扫描电子显微镜(日本岛津公司), WYJ-6005E 型稳流稳压电源(中川科技公司), FA1604 型电子天平(上海天平仪器厂), 721 型分光光度计(上海市第三分析仪器厂), SX₂-4-10 型箱式电阻炉(沪南电炉烘箱厂), 远红外快速恒温干燥箱(上海跃进医疗器械厂), 恒温水浴锅(上海仪器仪表公司), HS6150D 型超声波清洗器(天津市恒奥科技发展有限公司), pH S-3C 数字酸度计(杭州东星仪器设备厂). 钛网购自沈阳市长江钛设备厂, 草酸、丙酮、乙二醇、柠檬酸、四氯化锡、氧化锑、硝酸铅、硝酸铜、硝酸镉、氟化钠、氢氧化钠等购自天津大茂化学试剂厂(均为分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 电极的制备

电极的制备过程参见文献[11~13]。

采用 $5\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 钛网作 PbO_2 的载体. 钛网经打磨后, 置于 20% (体积分数) 硫酸中煮沸一段时间以除去表面的氧化层, 然后在丙酮中用超声

波清洗, 用沸腾的 10% (质量分数) 草酸溶液刻蚀 2 h, 使之成为有均匀麻面的钛基体. 经冲洗干燥后, 将含有一定摩尔比 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Sb_2O_3 的乙二醇柠檬酸酯醇溶液涂覆在预处理过的钛基体上并置于 130°C 烘箱中反应 10 min, 然后转入 500°C 的马弗炉中热分解 10 min. 如此反复 10 次, 最后 1 次在马弗炉内将放置时间延长至 1 h, 即制得中间层。

(1) 热分解 PbO_2 电极 [$\text{Ti-PbO}_2(\text{T})$] 将有少量正丁醇的饱和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液涂覆在中间层上, 放入 80°C 烘箱中反应 10 min 后转入 500°C 的马弗炉中热分解 10 min, 反复 10 次, 最后 1 次将马弗炉内热分解时间延长至 1 h, 即制得热分解 PbO_2 电极。

(2) 电沉积 PbO_2 电极 [$\text{Ti-PbO}_2(\text{E})$] 以涂有中间层的电极为阳极, 石墨为阴极, 置于 150 g/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、50 g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.4 g/L NaF 和 15~20 g/L HNO_3 的混合溶液中, 在 0.56 A 和 0.37 A 的电流下分别进行阳极沉积 0.4 h 和 3.6 h, 温度为 $55 \sim 60^\circ\text{C}$, 以恒温磁力搅拌器搅拌和控制溶液的温度。

(3) 掺铋电极 [$\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$] 在上述电镀液中加入适量的硝酸铋。

(4) 掺镧电极 [$\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$] 在上述电镀液中加入适量的硝酸镧。

1.2.2 电极表面形貌分析

采用扫描电子显微镜观察电极表面的形貌。

1.2.3 测定羟基自由基的方法

由于羟基自由基非常活泼, 并且它们的生存时间小于 $1\text{ }\mu\text{s}$, 很难对它进行分析检测. 本研究以水杨酸为捕捉剂, 使之与羟基自由基发生反应, 通过采用高效液相色谱仪对水杨酸羟基化产物 2, 5-DHBA 的测定, 从而间接测定羟基自由基的生成量. 在自制的电解槽中, 槽中以所制备的二氧化铅电极作阳极, 石墨电极作阴极, 极间距为 1 cm. 水杨酸(2-HBA)浓度为 $60\text{ }\mu\text{mol/L}$, 溶液量为 120 mL, 在一定电流下进行电解(若加入 30 mmol/L 抑制剂, 则加完后调 pH 值为 11.50), 电解过程中用磁力搅拌子搅拌溶液, 分别测定不同电解时间生成的 2, 5-二羟基苯甲酸(2, 5-DHBA)的浓度. 高效液相色谱的流动相为 30 mmol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH = 4.9), 流速为 1 mL/min 。

1.2.4 苯酚的恒电流电解氧化

在自制的电解槽中, 槽中以所制备的二氧化铅电极作阳极, 石墨电极作阴极, 极间距为 1 cm. 苯酚浓度为 100 mg/L, 溶液量为 120 mL, 电解电流恒定在 0.45 A, 电解过程中用磁力搅拌子搅拌溶液, 分别测

定不同电解时间苯酚溶液的吸光度和 TOC 值. 溶液的支持电解质为 5 g/L 的 Na_2SO_4 溶液. 若加入羟基自由基抑制剂, 则先加入 30 mmol/L 抑制剂后调 pH 值为 11.50, 用 H_2SO_4 和 NaOH 来调节溶液的 pH 值. 苯酚的测定采用标准 4-氨基安替比林直接光度法, 总有机碳 TOC 的测定采用总有机碳分析仪.

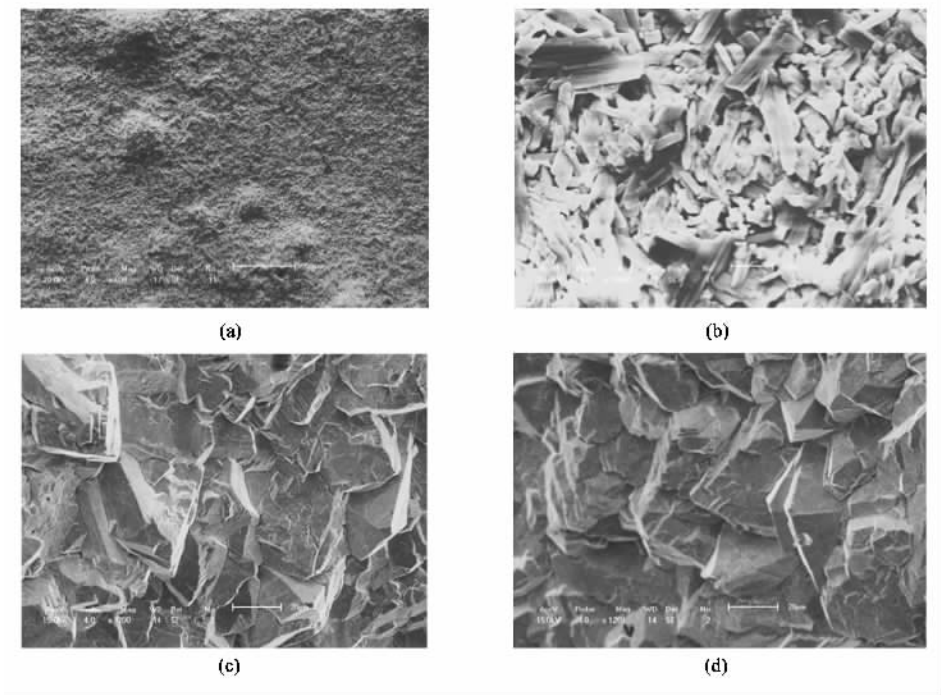
2 结果与讨论

2.1 电极涂层形貌分析

通过观察电极表面, $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 电极表面比较平整光滑, 有光泽, 没有针孔, 而 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 表面没有光泽, 并且有少量针孔. 图 1 是不同涂

层电极的表面形貌 SEM 图(掺铋的未给出). 从电极的表面形貌 SEM 图可以看出, 热分解法的电极和电沉积的电极表面形貌不同, $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 电极表面有无数细小微孔, 呈蜂窝状, 可以加大电极反应的有效面积, 而制备的 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 表面与 $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 表面有很大的不同, 表面非常光滑致密, 呈岩石状, 并且晶体排列比较整齐, $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 的晶体比 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 的均匀, 排列更致密, 可见掺杂金属可以使镀膜晶粒细化, 对电极的表面形貌起到了一定的光亮和整平作用^[14], 说明了在电镀液中掺入少量的添加剂可以改善电极表面的微结构.

2.2 不同涂层电极对苯酚降解的影响



(a): $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)} \times 600$; (b): $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)} \times 10\,000$; (c): $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)} \times 600$; (d): $\text{Ti/PbO}_2\text{-La} \times 600$

图 1 不同涂层电极的电子扫描电镜图

Fig.1 SEM of electrodes with different coats

图 2 为在 $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 、 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 、 $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 4 个电极上水杨酸与羟基自由基反应生成的羟基化产物 2,5-DHBA 的浓度随时间增长的变化关系图. 可以看出, $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 电极产生的 2,5-DHBA 的浓度呈现上升的趋势, 并且 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 生成的高于 $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 的. 而 $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 和 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 产生的 2,5-DHBA 的浓度先增大后减小, 趋势与文献[10]相一致, 但 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 生成的高于 $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 的. 2,5-DHBA 的浓度先增大后减小是因为在生成的同时也在降解, 当生成速率大于降解速

率时, 其浓度表现为上升, 当生成速率和降解速率相等时, 2,5-DHBA 浓度便达到最大值, 随后 2,5-DHBA 逐渐减少. 通过比较, $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 生成的 2,5-DHBA 的浓度最高, $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 次之, $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 最少, 表明 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 电极发生羟基化的能力远远强于其他 3 个电极, $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 次之, $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 最弱, 说明不同性质的电极与羟基自由基的相互作用强度是不同的.

图 3 和图 4 分别为在 $\text{Ti-PbO}_2\text{(T)}$ 、 $\text{Ti-PbO}_2\text{(E)}$ 、 $\text{Ti/PbO}_2\text{-Bi}$ 和 $\text{Ti/PbO}_2\text{-La}$ 4 个电极上苯酚浓度和

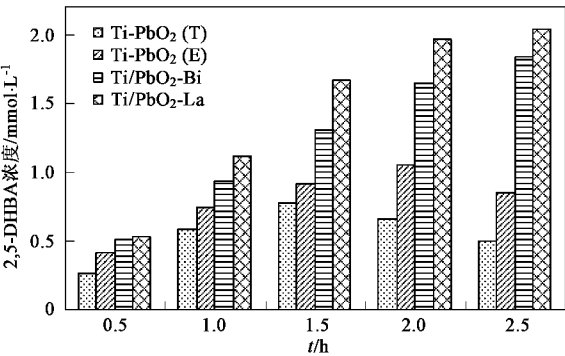


图2 不同涂层二氧化铅电极生成 2,5-DHBA 的浓度与时间的关系

Fig.2 Relation between concentration of 2,5-DHBA of different electrodes and time

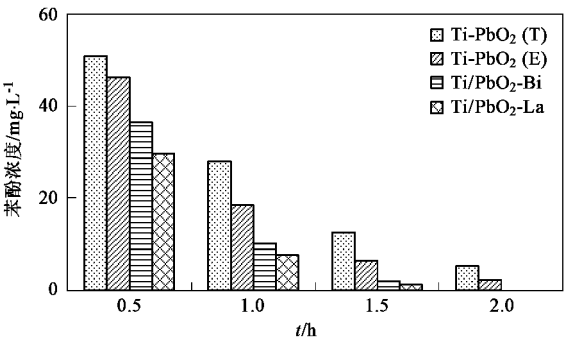


图3 不同电极苯酚浓度和随时间的变化曲线

Fig.3 Relation between phenol and time on different coated electrodes

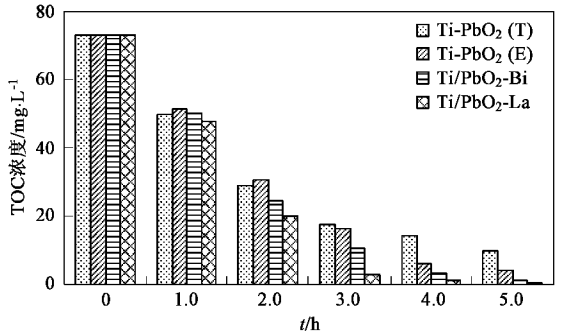


图4 不同电极 TOC 浓度随时间的变化曲线

Fig.4 Relation between TOC and time on different coated electrodes

TOC 浓度随电解时间的变化关系图.可以看出, Ti/PbO₂-Bi 和 Ti/PbO₂-La 电极上 2 h 苯酚降解完全, 5 h TOC 浓度基本为 0, 而 Ti-PbO₂ (T) 和 Ti-PbO₂ (E) 2 h 苯酚浓度高于前两者, 5 h TOC 浓度也高于前两者, 只有在 Ti/PbO₂-La 上 5 h 时苯酚才被完全矿化. 通过苯酚的降解实验, 可以看出羟基自由基产生的量越

多, 苯酚的降解效果越好. 在 4 个电极中, Ti/PbO₂-La 产生的羟基自由基最多, 能将有机物彻底氧化降解. 可见不同涂层的电极产生羟基自由基的量不同, 从而影响苯酚的降解, 所以在电化学氧化法处理废水时, 应当充分考虑电极的制备工艺.

2.3 不同抑制剂对苯酚降解的影响

以 Ti/PbO₂-La 电极为阳极, 分别测定加入 CO₃²⁻、PO₄³⁻、CH₃COO⁻ 时生成的 2,5-DHBA 的浓度和苯酚的降解情况. 从表 1 中可见, 加入 CO₃²⁻ 时 2,5-DHBA 未检出, 产生的羟基自由基的量最少, PO₄³⁻ 次之, CH₃COO⁻ 最多. 分别加入这 3 种抑制剂来降解苯酚, 苯酚的降解受到了影响 (如图 5 所示), 5 h 时苯酚的去除率为 99.06%、99.98%、99.79%. 可见, CO₃²⁻ 存在时苯酚的降解效果最差. 因为 CO₃²⁻、PO₄³⁻、CH₃COO⁻ 这些离子都是羟基自由基的抑制剂^[15], 当溶液中存在这些离子时, 会消耗产生的羟基自由基, 进而影响苯酚的降解效果. 冯玉杰等^[4] 在苯酚溶液中加入碳酸氢钠, 结果苯酚的降解大部分停留在苯醌阶段, 这些又进一步说明了羟基自由基对污染物的氧化能力. 因此, 当废水中存在这些离子时应当考虑这些离子对电化学氧化处理废水的影响.

表 1 不同抑制剂存在时生成 2,5-DHBA 的浓度与时间的关系/μmol·L⁻¹

Table 1 Relation between concentration of 2,5-DHBA with different inhibitors and time/μmol·L⁻¹

抑制剂	0.5 h	1.0 h	1.5 h	2.0 h	2.5 h
CO ₃ ²⁻	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
PO ₄ ³⁻	0.170	0.161	0.148	0.138	未检出
CH ₃ COO ⁻	0.139	0.186	0.270	0.204	0.173

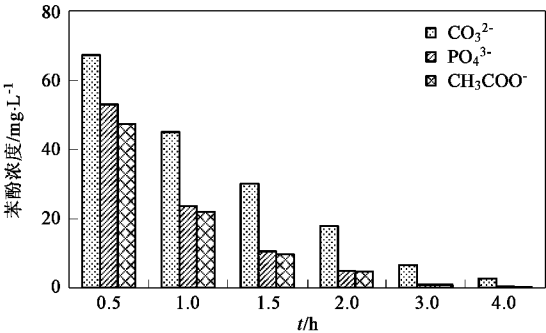


图5 不同抑制剂存在时苯酚浓度随时间的变化曲线

Fig.5 Relation between phenol and time with different inhibitors

3 机制分析

在镀制表面活性层时,掺入少量的添加剂 Bi^{3+} 和 La^{3+} 可以改善电极表面微结构,减少镀层内应力,提高电极的催化活性,使 PbO_2 沉积层的结晶更加细致均匀.稀土元素 La^{3+} 的加入改变电极材料表面的颗粒度,使电极表面的结晶细致均匀(从扫描电镜中就可以看出来),并消除了电极表面上能加速电极腐蚀速率的针孔.另外 La^{3+} 形成的氧化物的添加,将在半导体中引入深能级杂质能带,类似于在半导体材料中添加 Si、P 等杂质形成半导体能带.这些能带为电子的传输提供了一个能级的通道^[16].研究表明,电极表面的性质决定了被氧化物质的氧化程度,所以加入 Bi^{3+} 和 La^{3+} 添加剂的电极的羟基化能力和对苯酚的降解能力都增强了.

根据电极参与反应的机制不同,电化学氧化法可分为直接氧化法和间接氧化法^[17].Wu 等指出在电解过程会产生大量的羟基自由基,这些羟基自由基具有极强的氧化能力,使有机物得以降解^[18].当加入自由基抑制剂时,产生的羟基自由基的量明显减少,加入 CO_3^{2-} 时 2,5-DHBA 的浓度低于检出限,苯酚的降解也受到抑制,主要是因为 CO_3^{2-} 捕获了溶液中的羟基自由基,但是苯酚在 4 h 时仍然被降解,说明了直接电化学氧化对苯酚降解的作用.而当没有羟基自由基抑制剂时直接电化学氧化与间接电化学氧化共同对苯酚降解起作用.所以电极催化活性的提高使电极对苯酚的直接电化学氧化和间接电化学氧化能力都提高了,使苯酚的降解效果得以提高,有关这方面的理论还需进一步完善.

4 结论

(1)不同涂层电极或不同抑制剂对产生的羟基自由基的量有影响,进而对苯酚的降解也有影响.通过比较,电沉积法制得电极对苯酚的降解效果优于热分解法制得的电极,而掺杂的电极优于无掺杂的电极,掺铟电极对苯酚降解效果最好,可将苯酚完全矿化为 CO_2 和 H_2O ;自由基抑制剂存在时会对苯酚的降解起到阻碍作用.

(2)不同制备方法和掺杂不同添加剂制得的电极的催化性能不同,对苯酚的降解效果也不同;羟基

自由基的浓度越大,苯酚的降解效果越好;抑制剂捕获了产生的羟基自由基,不利于苯酚的降解.在实际应用中,应考虑电极的制备方法和不同抑制剂对废水处理的影响.

参考文献:

- [1] 乔世俊,赵爱平,徐小莲,等.高级催化氧化法降解有机工业废水的研究[J].环境科学研究,2005,18(5):104~106.
- [2] 刘冬莲,黄艳斌.·OH 的形成机理及在水处理中的应用[J].环境科学与技术,2003,26(1):44~46.
- [3] Feng Y J, Li X Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution [J]. Water Research, 2003, 37: 2399~2407.
- [4] 冯玉杰,沈宏,崔玉虹,等.钛基二氧化铅电催化电极的制备及电催化性能研究[J].分子催化,2002,16(3):181~186.
- [5] 赵国华,周兵,朱仲良.苯酚溶液电解降解的过程分析及中间体的研究[J].同济大学学报,2000,28(5):597~599.
- [6] 阁建中,曲久辉,孙志民,等.热处理对 SnO_2/Ti 电化学催化降解 *p*-苯醌的影响[J].环境科学,2004,25(1):30~34.
- [7] 邵春雷,顾丁红,陆晶,等.新型二氧化铅电极处理硝基苯废水[J].环境科学研究,2006,19(4):65~69.
- [8] 朱秀萍,石绍渊,孔江涛,等. PbO_2 电极的改性及其在难降解有机废水电化学处理中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(11):95~99.
- [9] Li X Y, Cui Y H, Feng Y J, *et al.* Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes [J]. Water Research, 2005, 39: 1972~1981.
- [10] 林海波,刘小波,孙智权,等. Ti/PbO_2 和 $\text{Ti}/\text{Ru-Ti-Sn}$ 氧化物涂层电极上苯酚的电化学氧化和降解[J].高等学校化学学报,2005,26(9):1709~1711.
- [11] Schumann U, Grundle P. Electrochemical degradation of organic substances at PbO_2 anodes: Monitoring by continuous CO_2 measurements [J]. Water Research, 1998, 32(9): 2835~2842.
- [12] 刘淼,刁伟力,吴迪,等.羟自由基在电极电解过程中的形成规律[J].高等学校化学学报,2005,26(12):2223~2226.
- [13] 乔庆东,李琪,于大勇,等.钛基二氧化铅电极的制备及其应用[J].应用化学,2000,17(5):555~557.
- [14] 舒余德,张昭,唐瑞仁,等.电镀添加剂作用机理的发展概况[J].电镀与环保,1999,19(6):5~10.
- [15] 赵伟荣.阳离子红 X-GRL 染料的 UV、 O_3 、 O_3/UV 氧化处理研究[D].杭州:浙江大学,2004.17~18.
- [16] 冯玉杰,李晓岩,尤宏,等.电化学技术在环境工程中的应用[M].北京:化学工业出版社,2002.91~92.
- [17] 王翠,史佩红,杨春林,等.电化学氧化法在废水处理中的应用[J].河北工业科技,2004,21(1):49~52.
- [18] Wu D, Liu M, Dong D M, *et al.* Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals [J]. Microchemical Journal, 2007, 85: 250~256.