

# Pd/C 气体扩散电极用于电化学降解五氯酚钠的研究

王辉<sup>1</sup>, 王建龙<sup>2</sup>

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

**摘要:** 采用氢气还原法制备出 Pd/C 催化剂, 利用循环伏安曲线(CV)对氧在 Pd/C 催化剂上的电化学还原行为进行了分析, 并由催化剂制备成 Pd/C 气体扩散阴极, 采用先通 H<sub>2</sub> 后通空气的方式在隔膜电解体系中对五氯酚钠进行降解, 比较了不同电极体系下五氯酚钠的去除效果. 结果表明, 在阴极室, Pd/C 气体扩散电极通过外界曝气提供的 O<sub>2</sub> 在阴极还原产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 电解 100 min 后 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的稳定浓度达到 9.8 mg/L. 实验制备的 Pd/C 气体扩散阴极既对五氯酚钠具有还原脱氯作用(通入 H<sub>2</sub> 时), 又促进 O<sub>2</sub> 还原生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (通入 O<sub>2</sub> 时), 它对五氯酚钠的去除效果要好于不掺杂 Pd 的气体扩散阴极. 反应 120 min 后, 五氯酚钠平均转化率和脱氯率均超过 80%, 反应 200 min 后 TOC 平均去除率分别超过 75%. 采用高效液相色谱(HPLC)等手段分析出五氯酚钠在阴极室还原脱氯的中间产物主要是苯酚, Pd/C 气体扩散阴极利用电化学还原脱氯和阴阳极同时氧化相结合对氯酚类有机物的降解是可行的.

**关键词:** 电化学氧化; 气体扩散电极; Pd/C 催化剂; 五氯酚

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0600-06

## Electrochemical Degradation of Sodium Pentachlorophenol on a Pd/C Gas-Diffusion Electrode

WANG Hui<sup>1</sup>, WANG Jian-long<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Pd/C catalyst was prepared by hydrogen reduction method and used for the Pd/C gas-diffusion electrode. It was characterized by cyclic voltammetry (CV) techniques. The electrochemical degradation of sodium pentachlorophenol (PCP-Na) was investigated in a diaphragm electrolysis device, feeding firstly with hydrogen gas then with air, using the Pd/C gas-diffusion electrode and the carbon/polytetrafluoroethylene (C/PTFE) gas-diffusion electrode as the cathode, respectively. The results indicate that the two-electron reduction from O<sub>2</sub> to hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) is produced at the Pd/C gas-diffusion electrode, and the accumulated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the cathodic compartment reach to the steady concentration of 9.8 mg/L after 100 min. The Pd/C gas-diffusion cathode can reductively dechlorinate PCP-Na by feeding hydrogen gas, and accelerate the two-electron reduction of O<sub>2</sub> to hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by feeding air. Therefore, both the removal efficiency and the dechlorination degree of PCP-Na exceed 80% after 100 min, and the average removal efficiency of PCP-Na in terms of total organic carbon (TOC) exceeds 75% after 200 min by using Pd/C gas-diffusion cathode, which is better than that of the C/PTFE gas-diffusion cathode. High performance liquid chromatography (HPLC) allows identifying phenol as the dechlorination product.

**Key words:** electrochemical oxidation; gas-diffusion cathode; Pd/C catalyst; pentachlorophenol

氯酚类化合物主要用于杀虫剂与除草剂的生产和使用、焚烧废弃物、造纸等过程. 氯酚的性质稳定, 不易生物降解而残留在环境中, 被中国、美国及欧洲一些国家确定为优先控制污染物<sup>[1]</sup>. 氯酚废水尤其是多氯酚废水(如五氯酚)毒性高、难降解, 用传统的生物法很难去除.

近年来, 许多研究者采用高级氧化工艺(AOPs)对氯酚处理进行了深入研究<sup>[2]</sup>, 其中电化学氧化技术由于其处理效率高、操作简便等优点引起了研究者的广泛注意<sup>[3]</sup>. 王辉等<sup>[4,5]</sup>采用 C/PTFE 气体扩散阴极在隔膜电解槽中阴阳极同时作用电化学氧化降解酚类污染物得到了很好的处理效果. 但是电化学

氧化技术和其他高级氧化技术处理氯酚时很难将氯原子彻底从苯环上脱除, 而含氯中间产物的存在致使氯酚废水的毒性依然很高<sup>[6~10]</sup>. 采用还原工艺处理芳香族有机物可使其毒性显著降低<sup>[11~14]</sup>, 特别是电化学还原法可将多氯代芳香族化合物完全或部分脱氯, 转化为无毒或低毒的中间产物. 为了提高多氯代有机物的溶解度, 一般采用有毒的非质子有机溶剂或高析氢过电位的有毒电极材料<sup>[15~17]</sup>, 对环境造

收稿日期: 2008-01-17; 修订日期: 2008-05-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325824, 50678089); 中国博士后科学基金项目(20060390454); 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, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: wanghui616@gmail.com

成了不良影响。

本研究制备出 Pd/C 催化剂,然后压制成高催化活性 Pd/C 气体扩散阴极,在隔膜电解体系中进行五氯酚钠降解实验,对电化学还原脱氯和阴阳极同时氧化五氯酚钠的效果进行初步分析,以期采用此工艺对水中氯代有机污染物的彻底无害化提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 Pd/C 催化剂的制备

Pd/C 催化剂用氢气还原法制备,载体为过 300 目筛的活性炭。将活性炭载体先用 10%  $\text{HNO}_3$  溶液在 95℃ 预处理 2 h,洗涤至中性后干燥,备用。将干燥活性炭悬浮在适量的水中,80℃ 下搅拌,取  $\text{PdCl}_2$  适量溶于 1:5 的盐酸中,将溶解的  $\text{PdCl}_2$  溶液边搅拌边滴入活性炭悬浮液中,滴加完后,在 80℃ 下快速搅拌 2 h 后蒸发至干。然后在  $\text{H}_2$  气氛下于 250℃ 下还原 2 h,即得到载钯质量分数为 0.5% 的 Pd/C 催化剂。

### 1.2 Pd/C 气体扩散电极的制备

按一定的质量比称取 Pd/C 催化剂与 10% PTFE 乳液,加入适量的无水乙醇调成凝聚膏体,整个和膏过程在 80℃ 水浴中进行;将凝聚膏体放到温度为 50 ~ 60℃ 的双辊滚压机上反复滚压使 PTFE 纤维化,制成厚约 0.2 mm 的催化层(不含催化剂的气体扩散电极用等质量的活性炭代替 Pd/C 催化剂)。按一定比例称取活性炭、乙炔黑、无水硫酸钠与 10% PTFE 乳液,加入适量的无水乙醇调成凝聚膏体,后续过程与催化层类似制成厚约 0.2 mm 的防水透气层。按催化层、导电骨架不锈钢网、防水透气层的顺序将叠合在一起,然后在油压机上以 10 MPa 的压力冷压 1 min 成型,制成气体扩散电极。再将压制好的电极(5 cm × 6 cm, 0.4 mm 厚)进行洗涤和干燥。

### 1.3 实验方法与装置

实验中采用五氯酚钠模拟废水,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<sup>2</sup>,在电解槽内放置涤纶滤膜作为隔膜,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,五氯酚钠的浓度均为 100 mg/L,处理液体积 100 mL,反应时间 200 min,电流密度 39 mA/cm<sup>2</sup>,电解质( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )浓度 0.1 mol/L,极水比 1.6,电极间距 2.0 cm,初始 pH = 7.0,电解前先通入气体预曝气 5 min,实验过程中采用前

100 min 通入  $\text{H}_2$ , 100 min 之后通入空气的方式,曝气速度 25 mL/s。

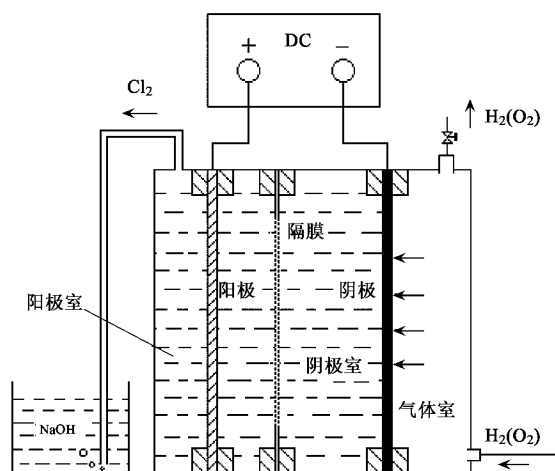


图 1 电化学反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus in the cell

### 1.4 分析方法

氧的电化学还原行为检测采用 CHI602 电化学分析仪(美国 CHI 公司)和传统的三电极电化学池进行。铂片为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和  $\text{KCl}$ ) 电极为参比电极,工作电极的制备:将 3 mm 直径的玻璃碳电极依次用 5 号金相砂纸, 0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉抛光至镜面,随后在超声波中依次用水和乙醇清洗。称取 5.0 mg Pd/C 催化剂,加入 50  $\mu\text{L}$  的 Nafion 溶液(5%)和 1 mL 乙醇溶液混合超声振荡 30 min,用注射器移取 10  $\mu\text{L}$ ,逐滴涂覆在玻璃碳电极上,红外灯下照射去除溶剂。电解液为 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,扫描速度 100 mV/s。实验前向电解液中通  $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2$  30 min,并在实验过程中也通  $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2$  保护。实验均在  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  下进行。

利用高效液相色谱(HPLC, 岛津 LC-20AD)对五氯酚钠及其中间产物苯酚进行定量分析,分离柱为 ODS-SP C18 柱(250 mm × 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ),流速 1.0 mL/min,柱温 30℃,进样体积 20  $\mu\text{L}$ ,所有的洗脱液通过 0.45  $\mu\text{m}$  PVPF 膜过滤,超声波脱气。当检测五氯酚钠时,流动相中甲醇与水的体积比为 85:15,紫外工作波长 320 nm;当检测中间产物苯酚时,流动相中甲醇与水的体积比为 80:20,紫外工作波长 280 nm。

用 TOC-V CPH/CPN 分析仪对不同电解时间条件下的 TOC 去除情况进行了分析,操作条件:气压 200 Pa,气体流速 130 mL/min。

采用常规的高锰酸钾滴定法测定溶液中过氧化

氢的浓度,采用硝酸汞滴定法测定氯离子浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧的电化学还原行为检测

采用氢气还原法制备了 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[18].图 2 为 Pd/C 催化剂与活性炭在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH = 12.8)中曝入不同气体时的循环伏安曲线.

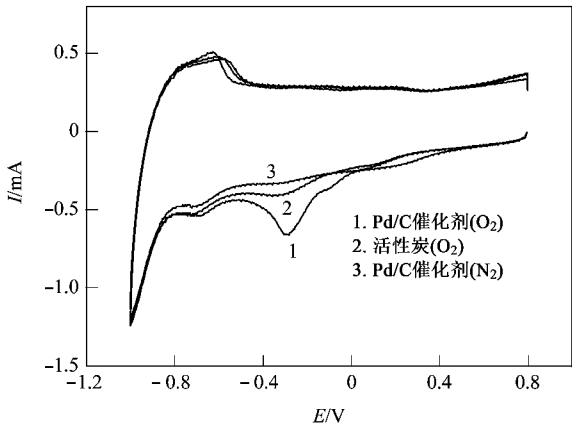


图 2 不同运行条件下的循环伏安曲线

Fig.2 CV curves at different operative condition

从图 2 可以看出,使用 Pd/C 催化剂通 O<sub>2</sub> 时在 -0.30 V 附近有一个明显的还原峰(曲线 1),通 N<sub>2</sub> 之后,峰高明显降低(曲线 3),说明该峰就是氧的还原峰.根据氧化还原电位可以推测,在 -0.30 V 附近出现的还原电流峰是氧在碱性溶液中发生两电子还原反应生成还原产物 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 所致.使用 Pd/C 催化剂(曲线 1)比使用无催化剂(曲线 2)条件下的峰

形更加明显,说明 Pd 催化剂可以促进 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成.循环伏安曲线电流的检测证明了电极上 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生成,采用高锰酸钾滴定法检测到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在.

采用图 1 所示的电解槽,在 0.1 mol/L 硫酸钠溶液中(不含五氯酚钠),按照 1.3 中给定的实验条件电解,实验全程通入空气,每隔 20 min 取阴极液,得到反应时间对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量的影响见图 3.可以看出,在 Pd/C 气体扩散体系和 C/PTFE 气体扩散体系 2 种涤纶隔膜电解体系中,阴极室 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量均随着反应时间的延长而增加,反应 80 min 后, C/PTFE 气体扩散体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度稳定在 8.3 mg/L,而 Pd/C 气体扩散体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度比 C/PTFE 气体扩散体系的高,稳定在 9.8 mg/L.

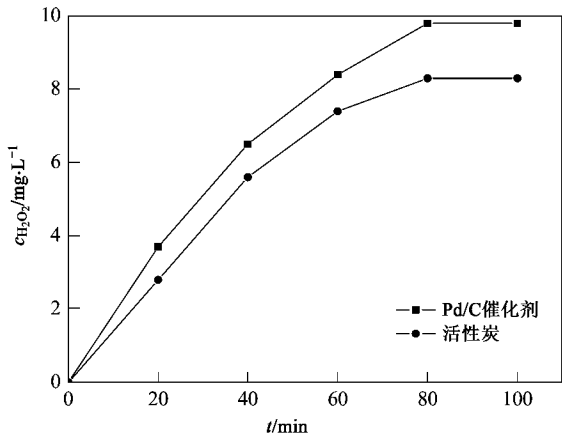


图 3 电解时间对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量的影响

Fig.3 Variation of accumulated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration with electrolysis time

### 2.2 五氯酚钠去除效果的研究

在 Pd/C 气体扩散体系和 C/PTFE 气体扩散体系 2 种涤纶隔膜电解体系中,阴极室和阳极室中五氯酚钠转化率和 TOC 随电解时间的变化如图 4 所示.

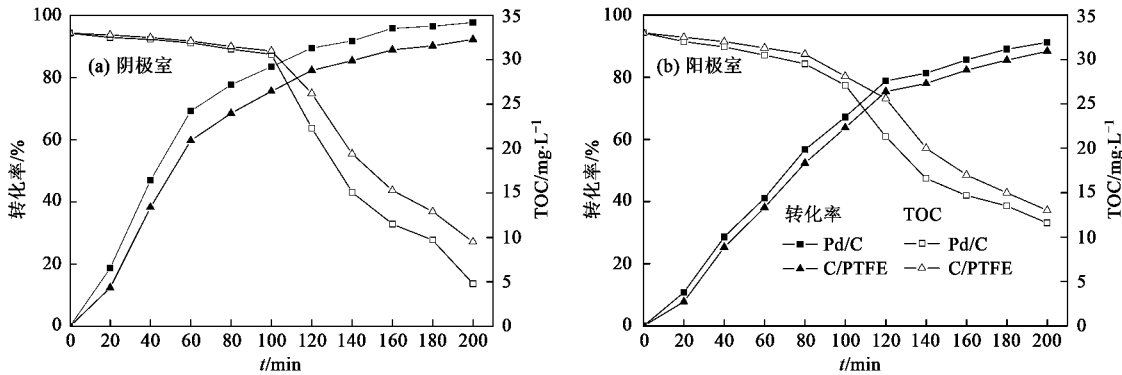
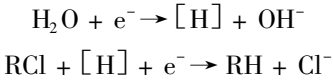


图 4 阴极室与阳极室中五氯酚钠转化率和 TOC 随电解时间变化曲线

Fig.4 Variation of sodium pentachlorophosphate removal efficiency and TOC with electrolysis time in the cathodic compartment and anodic compartment

由图 4(a)可以看出,在阴极室中,当在前 100 min 通入  $H_2$  时,2 种体系中五氯酚钠转化率随时间的延长呈上升趋势,100 min 时, Pd/C 气体扩散体系中五氯酚钠的转化率已达到 83.5%,要高于 C/PTFE 气体扩散体系中五氯酚钠的转化率.

电催化还原脱氯的机制如下<sup>[19]</sup>:



在阴极上水还原生成原子态氢[H],原子态氢[H]具有较高的还原性,能替代阴极表面附近的含氯有机物(RCl)分子上的氯原子,发生脱氯反应.当阴极使用具有强吸附性的活性炭材料时,可以把含氯有机物吸附到电极的表面,然后在电极表面进行还原脱氯反应.

Pd 是优良的加氢催化剂,它对  $H_2$  有很好的吸收效果.此外,它在氢的转移过程中起了重要作用, Pd 作为过渡金属具有空轨道,能够与含氯有机物中的氯元素的 P 电子对或有双键有机物的  $\pi$  电子形成过渡络合物(如  $Pd \cdots Cl \cdots R$ ),降低脱氯反应的活化能<sup>[20]</sup>.在还原的环境中,通入  $H_2$ ,金属钯具有较强的吸氢脱氯能力,即采用还原作用脱除氯酚污染物中的氯取代基,使其变为  $Cl^-$  和母体苯酚.所以使用 Pd/C 气体扩散电极体系中五氯酚钠的转化率要好于不掺杂钯催化剂的气体扩散电极体系.

由图 4(a)还可以看出,在阴极室中,当在前 100 min 通入  $H_2$  时,2 种电解体系中 TOC 随反应时间的延长只呈现略微的下降趋势;而在 100 min 之后改成通入空气的条件下时,阴极室 TOC 数值急剧下降,反应 200 min 后阴极室 TOC 去除率达到 85.5%.

在实验过程中,由于涤纶隔膜的存在,导致阴极室内电解液在实验开始后很快达到碱性条件( $pH \approx 12.8$ ).在 C/PTFE 氧还原阴极表面,通过外界曝气提供的  $O_2$  在阴极还原产生  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2$  在碱性条件下转化为  $HO_2^-$ ,并进一步分解为  $HO\cdot$ 、 $O_2^{\cdot-}$ <sup>[21,22]</sup>.  $HO\cdot$  和  $O_2^{\cdot-}$  可以将五氯酚钠及其中间产物氧化,尤其  $HO\cdot$  非常活泼,可以无选择地与水中的有机物反应,并将其降解为  $CO_2$  和  $H_2O$ ,不会产生二次污染.作者已对上述机制进行了验证,详细过程见文献[23].通入  $H_2$  时,没有  $O_2$  存在阴极不产生  $H_2O_2$ ,不发生氧化反应,所以对 TOC 几乎没有去除效果;通入空气后,阴极室对有机物发生了氧化反应,因此 TOC 的去除效果明显提高.

图 4(a)显示,反应 100 min 后,在 Pd/C 气体扩散

电极体系中,阴极室里 TOC 的去除效果是明显高于 C/PTFE 气体扩散电极中 TOC 的去除效果.这是由于当通入空气后,在 C/PTFE 气体扩散电极里掺杂 Pd 催化剂可以促进  $H_2O_2$  的生成,与氧的电化学还原行为检测结果一致(见图 2).

由图 4(b)可以看出,在 Pd/C 气体扩散电极体系中,阳极室中五氯酚钠的转化率变化趋势和阴极室的基本一致,但在反应后 100 min 通入空气时, TOC 去除效果不如阴极室的去除效果.这是由于阳极室起作用的主要是 2 种状态的“活性氧”<sup>[24]</sup>,但这 2 种状态的“活性氧”主要吸附在电极上,而且量也很少,而阴极室中起作用的主要是  $H_2O_2$ 、 $HO\cdot$  和  $O_2^{\cdot-}$ ,可以无选择地氧化有机物,使其降解,甚至无机化,从而五氯酚钠转化速率和 TOC 去除较阳极室的明显.

2.3 脱氯效果研究

在涤纶隔膜电解槽中降解五氯酚钠时,阴极室和阳极室中脱除的氯离子浓度随电解时间的变化如图 5 所示.

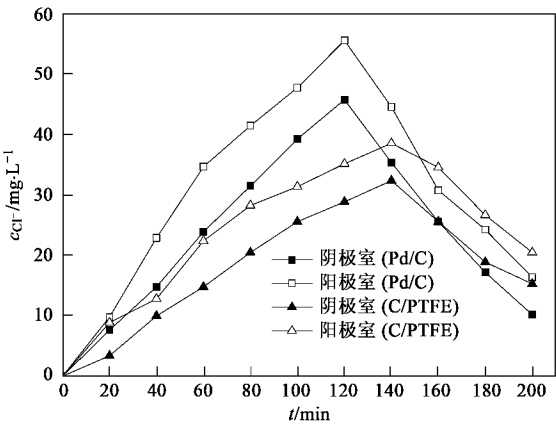


图 5 氯离子浓度变化曲线

Fig.5 Variation of  $Cl^-$  concentration with electrolysis time

由图 5 可以看出,2 种气体扩散电极体系中阳极室和阴极室的氯离子浓度变化趋势基本一致.随着电解时间的增加,阳极室和阴极室的氯离子均呈现上升趋势,但在同一体系中阳极室里氯离子的浓度明显高于阴极室里氯离子浓度.据推测是由于阳极发生氧化反应,使大量氯离子通过隔膜扩散到阳极室,致使阴极室的氯离子浓度低于阳极室的氯离子浓度.反应一定时间后,两极室滴定出氯离子浓度均达到最大值,氯离子大部分已脱除.随着反应的进一步进行,两极室的氯离子浓度均下降,说明氯离子在阳极已经被氧化为  $Cl_2$ ,这与 Sirés 等<sup>[25]</sup>的研究结

果一致,然后  $\text{Cl}_2$  脱离电解体系。

不同的是掺杂 Pd 催化剂的电极体系中阴极室和阳极室的氯离子浓度达到最大值的时间均比不掺杂 Pd 催化剂的电极体系相应地提前(掺杂 Pd 催化剂的电极体系中阴极室和阳极室的氯离子浓度达到最大值的时间为 120 min,而不掺杂 Pd 催化剂的电极体系中阴极室和阳极室的氯离子浓度达到最大值的时间为 140 min),其中 Pd/C 催化剂电极体系中氯离子的脱除率为 82.3%。这说明当通入  $\text{H}_2$  时, Pd 催化剂在对五氯酚钠的脱氯反应中起了很大的促进作用。

## 2.4 中间产物研究

由于五氯酚钠的还原脱氯产物较多,脱氯途径比较复杂,本研究就以五氯酚钠完全脱氯后的产物苯酚浓度的变化趋势来说明五氯酚钠脱氯的效果。使用 HPLC 定量检测五氯酚钠及其中间产物,在 Pd/C 气体扩散电极体系中,阴极室内五氯酚钠及其还原中间产物苯酚随时间的变化趋势如图 6 所示。

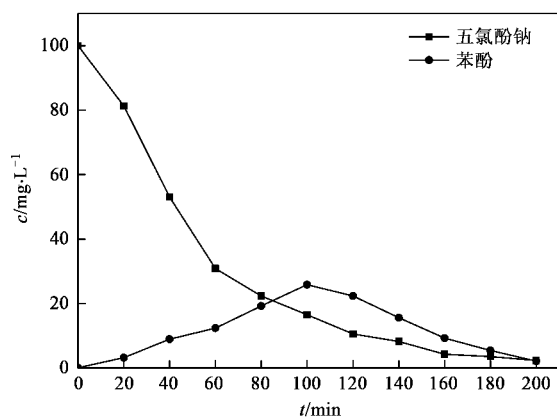


图 6 阴极室中五氯酚钠中间产物浓度的变化

Fig. 6 Change of phenol and sodium pentachlorophenolate concentrations in the cathodic compartment

由图 6 的阴极室内五氯酚钠及其降解中间产物苯酚的变化可以看出,当在前 100 min 通入  $\text{H}_2$  时,在 Pd/C 气体扩散电极体系中,五氯酚钠浓度快速减少。脱氯产物苯酚的浓度逐渐增大,反应 100 min 时达到最大值然后开始下降,在反应进行到 200 min 时几乎完全被去除。这说明五氯酚钠在反应前期能有效地逐步还原脱氯,最终完全脱氯降解为苯酚;在反应后期通入空气时,苯酚在阴极室产生的强氧化剂作用下被降解。从降低处理工艺的能耗和成本角度考虑,没有必要把五氯酚钠最终矿化为  $\text{CO}_2$ ,可以把五氯酚钠降解到有机酸阶段后,继续生物处理

工艺。

## 3 结论

(1)使用压片法制备的 Pd/C 气体扩散阴极,并采用先通  $\text{H}_2$  后通空气的方式对五氯酚钠的去除效果是较好的。Pd/C 气体扩散阴极中的 Pd 不仅具有较强的吸氢脱氯能力(通入  $\text{H}_2$ ),而且可以促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成(通入空气),从而去除五氯酚钠的效果要好于不掺杂 Pd 的气体扩散阴极。反应进行到 100 min 时,脱氯率超过 80%;反应 200 min 后,其阴阳极室转化率均超过 90%,阴极室 TOC 去除率达到 85.4%。

(2)采用 HPLC 等分析手段对五氯酚钠的降解效果及降解产物做了研究,五氯酚钠在阴极室还原脱氯的中间产物主要是苯酚,电化学还原脱氯和氧化结合对五氯酚钠的去除达到较好的效果。

## 参考文献:

- [1] Wang J L, Qian Y, Horan N, *et al.* Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass [J]. *Bioresour Technol*, 2000, **75**: 157-161.
- [2] 皮运正,王建龙.臭氧氧化水中 4-氯酚的机理和反应途径[J]. *中国科学, B 辑*, 2006, **36**(1): 87-92.
- [3] Rodgers J D, Jedral W, Bunce N. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 1453-1457.
- [4] 王辉,于秀娟,孙德智.一种新型电化学体系降解苯酚的机理研究[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(6): 901-907.
- [5] Wang H, Wang J L. The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments[J]. *J Hazard Mater*, 2008, **154**: 44-50.
- [6] Johnson S K, Houk L L, Feng J R, *et al.* Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 2638-2644.
- [7] Oturan M A, Oturan N, Lahitte C, *et al.* Production of hydroxyl radicals by electrochemical assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol [J]. *J Electroanal Chem*, 2001, **507**: 96-102.
- [8] 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**: 1211-1218.
- [9] Antonaraki S, Androulaki E, Dimotikali D, *et al.* Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2002, **148**: 191-197.
- [10] Chen S T, Stevens D K, Kang G Y. Pentachlorophenol and crystal violet degradation in water and soil using heme and hydrogen peroxide [J]. *Water Res*, 1999, **33**(17): 3657-3665.
- [11] Ye J C, Chiu P C. Transport of atomic hydrogen through graphite and its reaction with azoaromatic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 3959-3964.
- [12] Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A, *et al.* Hydrodechlorination of 4-

- chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysis prepared with modified active carbon supports[J]. Appl Catal B: Environ, 2006, **67**: 68-76.
- [13] 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]. J Phys Chem B, 2006, **110**: 4863-4868.
- [14] 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.
- [15] Birkin P R, Evans A, Milhano C, *et al.* The mediated reduction of lindane in DMF[J]. Electroanalysis, 2004, **16**(7): 583-587.
- [16] Connors T F, Rusling J F. Removal of chloride from 4, 4'-dichlorobiphenyl and 4-chlorobiphenyl by electrocatalytic reduction[J]. J Electrochem Soc, 1983, **130**: 1120-1121.
- [17] Merica S G, Bunce J N, Jedral W, *et al.* Electroreduction of hexachlorobenzene in protic solvent at Hg cathodes[J]. J Appl Electrochem, 1998, **28**(6): 645-651.
- [18] 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.
- [19] Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(7): 1265-1268.
- [20] Cheng I F, Fernando Q, Korte N. Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol to phenol[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 1074-1078.
- [21] Fang J M, Sun R C, Salisbury D, *et al.* Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions[J]. Polym Degrad Stab, 1999, **66**(3): 423-432.
- [22] 雷阳明, 申哲民, 余晴春, 等. 酸性红 B 染料的阴极氧化降解机理[J]. 环境科学, 2005, **26**(5): 115-119.
- [23] Wang H, Yu X J, Sun D Z. Degradation mechanism of phenol in C/PTFE O<sub>2</sub>-fed cathode by determining the product of oxygen electroreduction[J]. Chin Chem Lett, 2005, **16**(8): 1129-1132.
- [24] 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.
- [25] Sirés I, Garrido J A, Rodríguez R M, *et al.* Catalytic behavior of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **72**: 382-394.