

紫外光协助下 DSA 电极对 1,4-苯醌的强化开环作用研究

李国亭¹, 王海荣¹, 李东颖¹, 赵旭², 刘会娟², 曲久辉²

(1. 华北水利水电学院环境与市政工程学院, 郑州 450011; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要:以商品化 DSA 电极为光电极, 以 1,4-苯醌为模型污染物进行了光电催化降解, 考察了外加电解质、外加电场强度和初始 pH 条件等因素的影响。结果表明, 光电催化氧化过程的 TOC 去除率是单独光催化氧化和电催化氧化过程之和的 1.25 倍, 光电催化降解过程具有更高的降解效率, 证明光催化氧化和电催化氧化过程的耦合产生了一定的协同作用。外加电解质和外加电场均能在一定浓度和强度范围内有效提高光电催化降解效率。酸性和中性 pH 条件利于 1,4-苯醌的开环矿化。探讨了光电催化氧化机制, 指出以电化学氧化作用为主导的光助电催化氧化过程能够高效产生羟基自由基, 降解效率可调, 在水处理中更具实用价值。

关键词:DSA 电极; 紫外光; 1,4-苯醌; 开环作用

中图分类号:X505 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2009)07-1955-07

Enhanced Decomposition of 1, 4-Benzoquinone Ring by DSA Electrode Under Ultraviolet Irradiation

LI Guo-ting¹, WANG Hai-rong¹, LI Dong-ying¹, ZHAO Xu², LIU Hui-juan², QU Jiu-hui²

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou 450011, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Commercial DSA electrode was employed for photoelectrochemical degradation of a model pollutant 1,4-benzoquinone. The effect of electrolyte, electrical field intensity and solution pH conditions were investigated. The results proved that the TOC removal by photoelectrochemical oxidation was 1.25 times that of photocatalytic oxidation and electrocatalytic oxidation alone, indicating a synergetic effect. Addition of electrolyte and application of external electrical field have effectively enhanced the photoelectrochemical oxidation efficiency within a certain range of concentration and intensity. Acidic and neutral pH conditions are favorable for ring opening of 1,4-Benzoquinone. The photoelectrochemical oxidation mechanism is also discussed. It suggests that the efficiency of electrochemically assisted photoelectrochemical oxidation process can be manipulated, accompanied by the generation of hydroxyl radicals, which will be more adaptable for water and wastewater treatment.

Key words: DSA electrode; ultraviolet; 1,4-Benzoquinone; aromatic ring opening

到目前为止, 常规水处理技术已经取得了长足的发展, 这使得水处理工艺在世界范围内变得成熟而实用。然而, 特定种类的微污染物, 如持久性有机污染物、内分泌干扰物等, 在现有水处理工艺中则不断被检出, 正是在这种背景下高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 日益引起人们的重视, 如臭氧预氧化技术、臭氧化-生物活性炭等技术已经得到了广泛的应用。光催化技术是其中一类颇具应用潜力的水处理技术, 可以有效地去除水中的表面活性剂、农药、染料等多种有机污染物, 但是粉体光催化剂难以回收, 而且量子产率较低。尽管有研究将 TiO_2 等光催化剂固定在玻璃、沸石等各种惰性材料上, 但这种固定化技术仍然存在着有效利用面积减少和光催化剂活性降低的问题^[1]。近年来的研究表明, 将光催化剂 TiO_2 固定在光电极上, 外加

电场可以有效促进载流子的分离, 提高光催化反应的效率^[2~10], 而且外加电场和光辐射的联合作用在 TiO_2 光电极上产生了协同的效果。但是这种光电催化作用的主体是光催化, 很难进一步大幅提高整个体系的污染物去除能力。电催化技术是另一类极具应用潜力的高级氧化技术, 易于实现自动化且氧化效率可调^[11]。如果能够将 2 种氧化技术结合起来, 就可以充分发挥光催化氧化和电催化氧化技术各自的优势, 实现污染物的高效去除甚至矿化^[12]。

商品化的 DSA 电极具备良好的电催化活性和稳定性, 广泛用于氯碱工业, 在水电解、选择性合成

收稿日期: 2008-08-12; 修订日期: 2008-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50708037); 华北水利水电学院高层次人才项目

作者简介: 李国亭 (1977~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理高级氧化技术及应用, E-mail: liguoting@ncwu.edu.cn

和氧化方面也得到了应用^[13]. 本研究选用商品化的 DSA 电极进行光电催化降解, 具有一定的代表意义. 同时, 在有机污染物的光催化和电催化氧化过程中, 醌类物质是常见的中间产物, 但醌类物质如苯醌的毒性是苯酚的 2~3 个数量级, 对此类物质的开环分解成为有机污染物氧化过程控制的核心^[14]. 为了重点研究光电催化氧化过程对芳香类有机物的开环作用, 本实验以 1,4-苯醌为模型污染物进行光电催化降解, 过程简单, 便于分析.

1 材料与方法

1.1 实验材料

所用 1,4-苯醌购自北京化学试剂总公司, 化学纯, 使用时未经纯化处理. 其它试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

试验中所用 DSA 电极为商品化钛基钉钛网状电极($\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$), 购自北京钛电极工贸公司. 反应器及其它试验条件可参考文献^[15]. 所用模拟废水中 1,4-苯醌浓度为 20 mg/L, Na_2SO_4 0.01 mol/L, 反应时间 120 min. 阴阳两极间外加电压为 6.0 V, 恒定电压由 DH1715A-3 双路稳压稳流电源(北京大华无线电仪器厂)提供.

1.3 分析方法

1,4-苯醌的浓度测定采用分光光度法, 测定波长 245 nm, 对应于其最大吸收波长. 不同 pH 条件下 1,4-苯醌降解过程的紫外-可见光谱在 HP-8453 紫外-可见分光光度计上扫描, 扫描范围为 200~600 nm. 由于溶液中去掉的有机碳来自 1,4-苯醌本身, 所以可以用 TOC 去除率或矿化率来直接反映其被开环破坏的程度. TOC 测定在 Phoenix 8000 TOC 分析仪上测定. 1,4-苯醌及其降解产物采用 Waters HPLC (Waters 996 二极管阵列检测器, 2695 分析模块)系统分析, 其它详细检测条件同文献^[16].

2 结果与讨论

2.1 紫外线辐射和外加电场的协同作用

在电极存在的条件下, 首先考察了光催化氧化、电催化氧化和光电催化氧化过程对 1,4-苯醌矿化率的影响. 如图 1 所示, 光电催化氧化过程的 TOC 去除率是单独光催化氧化和电催化氧化之和的 1.25 倍, 表明光催化氧化和电催化氧化过程的耦合产生了一定的协同作用. 值得注意的是, 在电催化氧化后, 体系的 TOC 并未发生明显变化, 这说明在该试验条件下电催化过程的氧化作用较弱. 但电场的存

在可以产生一定的电势梯度, 利于阳极上所产生的电子和空穴的分离, 能够大大提高光催化的效率, 这种电场对光催化过程的促进作用已经得到其他研究者的证实^[5,6]. 该种过程为以光催化作用为主导的光电催化氧化过程, 对 1,4-苯醌的降解以光催化氧化为主.

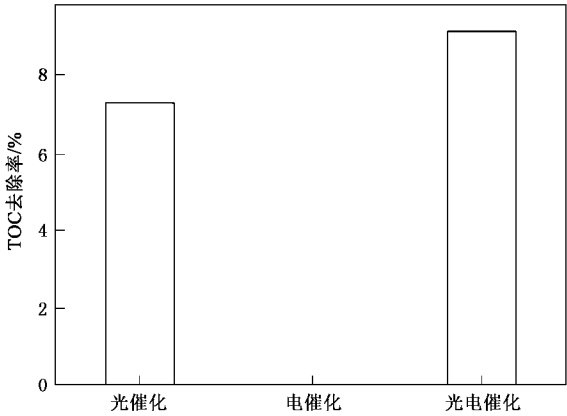
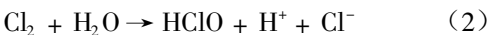


图 1 无电解质存在时光催化氧化、电催化氧化和光电催化氧化过程对 1,4-苯醌的 TOC 去除率
Fig.1 TOC removal by photocataytic oxidation, electrochemical oxidation and photo-electrochemical oxidation in the absence of electrolyte

2.2 外加电解质的促进作用

电解质的存在使通过两极间的电流提高, 在阳极上产生的活性物种羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和高价的中间氧化态 $[\text{MO}_{(x+1)}]$ 会随之增多. 除了氧化能力相对稳定的电助光催化氧化过程以外, 电化学氧化作用迅速占主导地位, 光电催化氧化作用得以进一步提高. 这是外加电场存在的另一作用, 该过程为以电催化作用为主导的光电催化氧化过程, 对 1,4-苯醌的降解以电催化作用为主, 和以光催化作用为主导的光电催化氧化过程会有所不同. 如图 2(a)所示, 从代表 1,4-苯醌的 245 nm 的吸光度的变化来看, 硫酸钠和氯化钠存在条件下 1,4-苯醌的降解明显加快, 而且在反应的起始阶段硫酸钠的促进作用明显强于氯化钠. 硫酸钠所提供的离子强度是氯化钠的 3 倍, 用硫酸钠作为电解质反应时通过的电流要大大强于氯化钠, 但在反应的后半段以氯化钠为电解质时, 1,4-苯醌的去除效率明显高于硫酸钠. 图 2(b)则表明, 硫酸钠作为电解质时, 其 TOC 去除率高于以氯化钠为电解质. 这与 2 种电解质在电极界面和溶液体相的反应有关, 具体发生的反应如下:



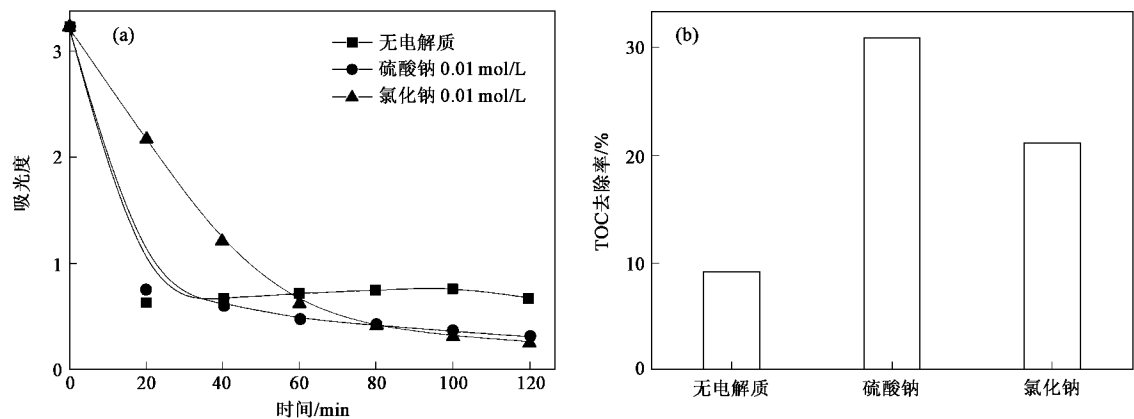
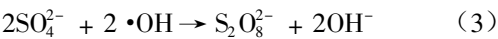
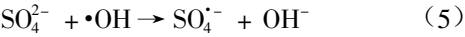
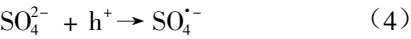


图 2 外加电解质对光电催化氧化过程的影响
Fig.2 Effect of different electrolyte on photo-electrochemical oxidation



在电催化氧化过程中, Cl^- 在阳极上放电析出 Cl_2 并转化为 HClO 参与氧化过程, 而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的间接电化学氧化作用却不明显^[17]. Hepel 等^[18] 的研究表明, 在光电催化降解过程中, 相同电解质浓度下, Na_2SO_4 作为支持电解质的降解效率要低于 NaCl 作为电解质时. Quan 等^[19] 认为在光电协同降解 2, 4-D 的过程中, 由于 NaCl 会通过电化学过程转化为氯气从而导致高毒性氯代产物的生成, Na_2SO_4 转化为过二硫酸盐并参与 2, 4-D 的氧化, 硫酸钠是首选的支持电解质. 此外, 光助电催化氧化过程是以电催化作用为主导, 商品化 DSA 电极具备较低的析氯电位, 如果以 NaCl 为支持电解质就会产生氯代产物. 因此, 在下面的试验中采用硫酸钠作为支持电解质. 然而, Zhang 等^[20] 研究光电催化降解反应性染料的结果表明, 硫酸根离子的存在会抑制光电催化效率, 反应方程式如下:



Zainal 等^[21] 用 TiO_2 电极研究电解质对电助光催化氧化过程的影响, 也得到了相近的研究结论. 这与采用 TiO_2 作为电极材料, 电化学氧化的贡献维持在极低水平而以光催化氧化作用为主有关.

在外加电解质存在的条件下是以电催化氧化为主导, 随着电解质硫酸钠浓度的提高, 电流密度也会相应提高, 因此本质上电解质浓度的影响还是源于电流密度的变化. 图 3 表明, 随着硫酸钠浓度的提高, 1,4-苯醌的矿化率和无电解质存在时相比均明显提高, 但进一步提高硫酸钠的浓度并不会大幅度提高 1,4-苯醌的去除率. 有研究表明, 由于外加电解

质的影响, 电流密度相同时施加在两极上的电压会随之降低, 这有助于降低能量消耗^[22]. 因此, 电解质的存在有助于光电催化氧化效率的提高.

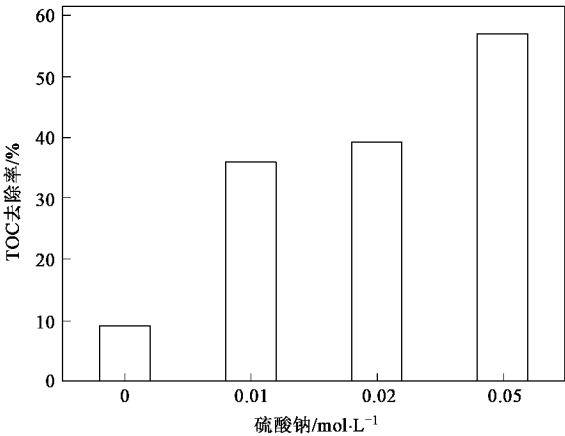


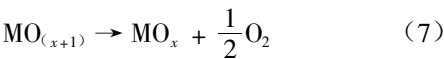
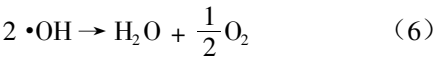
图 3 硫酸钠浓度对光电催化氧化过程的影响
Fig.3 Effect of sodium sulfate concentration on photo-electrochemical oxidation

2.3 外加电场的促进作用

尽管外加电场能够通过产生的电势梯度促进光生电子和空穴的分离, 提高量子产率, 改善光催化氧化效率. 电场强度越高, 分离作用越强, 但达到一定限度后很难再进一步增强. 对于不具备电催化活性的光电极, 如 TiO_2 网状电极、 Bi_2WO_6 膜电极和铂掺杂的 TiO_2 电极等, 常常可观察到电场的这种有一定限度的促进作用^[19, 23, 24]. 另一方面, 对于电催化电极, 随着外加电场强度的增加, 通过两极的电流密度和所产生的电化学反应也迅速增强. 与此同时, 光催化氧化作用仍然存在, 因为电极表层的氧化物涂层, 如 DSA 电极涂层上的 TiO_2 和 RuO_2 等金属氧化物也

具备光催化活性,但此时电催化氧化作用会占主导地位.

外加电场强度的增加导致电流密度的增加,电流密度是电化学氧化过程中经常考察的一个关键影响因素,对于以电化学作用为主导的光助电催化氧化过程也势必产生决定性的影响.如图 4 所示,尤其是和无电流通过时相比,两极间通过 20 mA 电流时的 TOC 去除率是无电流通过时的 4.5 倍,但随着电流密度的进一步提高 TOC 去除率不会成比例得到提高,这和硫酸钠浓度的提高所产生的影响相似,都是由于电流密度影响了阳极的电催化过程引起的.随着两极间的电流密度的增强,在阳极上产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和高价的中间氧化态 $[\text{MO}_{(x+1)}]$ 也随之增多,增加了自由基或中间氧化态之间相互作用的机会,具体反应如下:



因电流增加而产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{MO}_{(x+1)}$ 并未全部参与 1,4-苯醌的氧化,而是部分转化为新生 O_2 而放出,导致 1,4-苯醌的去除率并未和电解质浓度的提高呈线性关系.因此,有很多研究者证明低电流密度有利于提高电化学氧化过程的电流效率 (current efficiency)^[25,26].由于光电催化氧化过程集成了光催化氧化过程和电催化氧化过程 2 种高级氧化过程,都是以羟基自由基的高效产生和利用为特点,尤其适用于低含量有机污染物的分解矿化^[27],因此光电催化氧化过程可以采用较低的电流密度以保持较高的电流效率,提高能量的利用率.

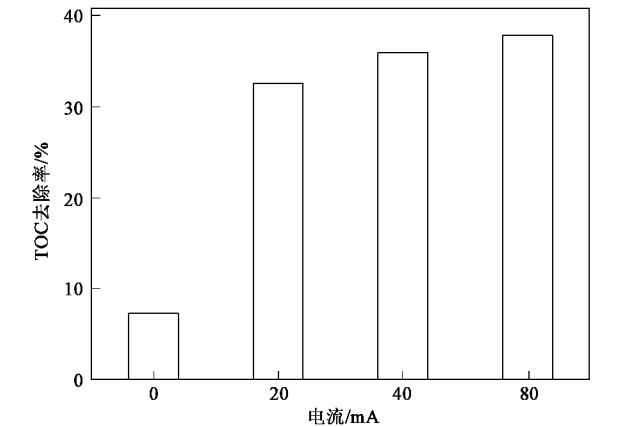


图 4 电流强度对光电催化过程的影响
Fig.4 Effect of current density on photo-electrochemical oxidation

2.4 初始 pH 条件的影响

溶液的初始 pH 条件能从以下 3 方面影响光电催化氧化过程^[18]:①半导体的平带电势.半导体的平带电势 E_b 是溶液 pH 的函数: $E_b = E_b^0 - 0.0595 \text{ pH}$;②电活性物种的吸附(包括与已吸附 OH^- 的竞争吸附);③辐射条件下 $\text{H}_2\text{O}(\text{OH}^-)$ 的光电氧化与其它可形成氧化性物种的反应物的竞争反应.羟基自由基形成的平衡电势也依赖于溶液的 pH 条件:

$$E_{\text{eq}} = 2.72 - 0.059 \lg[\cdot\text{OH}] - 0.059 \text{ pH} \tag{8}$$

除此之外,pH 条件也能影响有机物的存在形态和带电情况等特性.如图 5(a)所示,pH 为 2.0、7.0 和 12.0 时 1,4-苯醌的紫外-可见吸收光谱并不相同,尤其是 pH 为 12.0 时其 245 nm 左右的吸收峰完全消失.在光电催化降解过程中,其 245 nm 处的吸光度变化也不同,见图 5(b),pH 为 2.0 和 7.0 时迅速降低,而 pH 为 12.0 时变化尤其缓慢.对应于 TOC 去除率,见图 5(c),pH 为 12.0 时的去除率也最低.宋强等^[28]考察了商品化 DSA 电极在中性 pH 条件附近光电协同降解 2-氯酚的行为,研究结果则发现较高 pH 条件利于 2-氯酚的去除和矿化.认为溶液 pH 条件一方面影响了酚类等物质的存在形态,另一方面也影响了电极溶液界面的电荷分布,但各种机制之间是一种平衡关系.Hepel 等^[18]、Quan 等^[19]和 Li 等^[23]的研究也表明,酸性条件利于污染物的降解和矿化,和本研究的结论一致.

2.5 1,4-苯醌的开环过程

为了进一步分析 1,4-苯醌是否真正得到了完全破坏,对中性 pH 条件的降解过程进行了 HPLC 监测.如图 6(a)所示,反应开始时 1,4-苯醌的色谱峰对应于保留时间(R_t)为 3.8 min 的物质,而 R_t 为 3.0 和 2.6 min 的物质则在反应起始就存在,这与 1,4-苯醌的制备过程和纯度有关.随着反应的进行,20 min 时 1,4-苯醌的色谱峰就完全消失, R_t 为 3.0 和 2.6 min 的物质的信号明显增强,证明光电催化过程具有很强的芳香环开环能力,能够将 1,4-苯醌破坏分解.120 min 时, R_t 为 3.0 和 2.6 min 的初步降解物质进一步被破坏,对应于反应体系的 TOC 去除.图 6(b)也表明 1,4-苯醌在反应的前 20 min 就去除了大半,同时也伴随着中间产物的累积.

2.6 强化开环作用探讨

相对而言,在染料的降解过程中,以偶氮键断裂为标志的脱色反应最容易进行,其次为芳香环的开环反应,最难于进行的是开环后产物的矿化过程,这需要大量高级氧化过程所产生的羟基自由基.光助

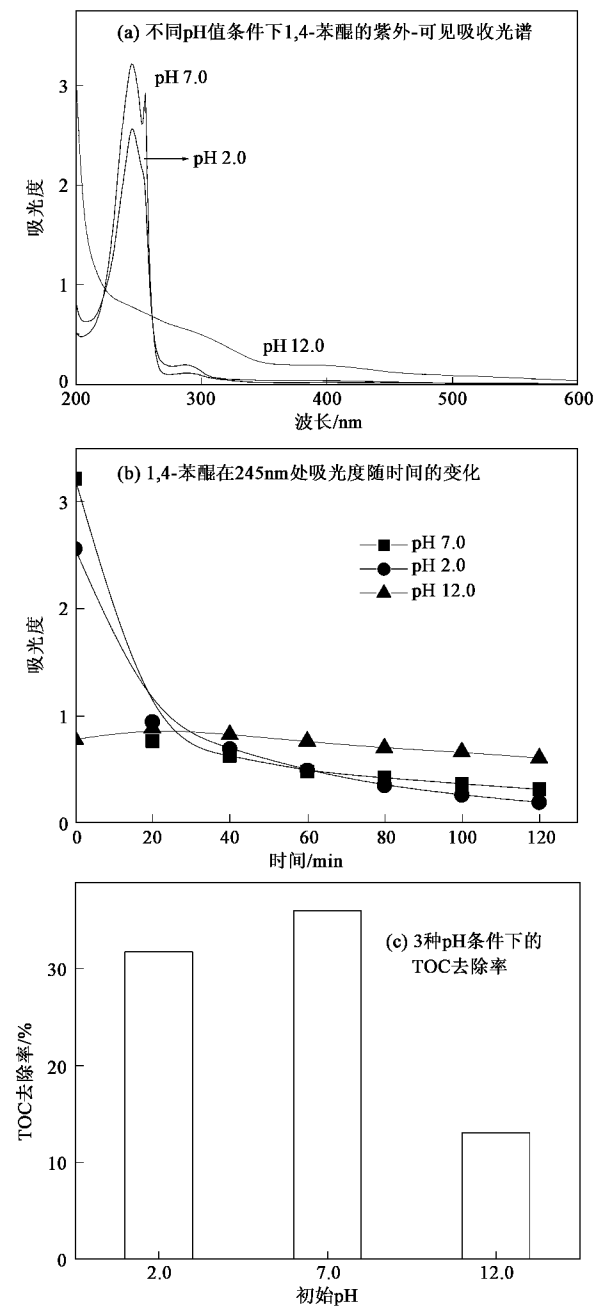


图5 初始 pH 条件对光电催化氧化 1,4-苯醌的影响

Fig.5 Effect of solution pH on photo-electrochemical oxidation of 1,4-Benzoquinone

电催化氧化过程集成了光催化氧化和电催化氧化过程,根本目的是为了达到羟基自由基的高效产生和利用,但其综合作用却是复杂的.具体来说,对于光催化氧化过程,是通过产生一系列含氧的氧化性物种(reactive oxygen species, ROS),如超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)、过氧化氢(H_2O_2)和羟基自由基($\cdot OH$)等,来实现有机污染物的分解和矿化.而对于电催化氧化过程,其氧化作用则较为复杂.如图 7,在析氧反应

发生前,对应于电极的析氧电势(oxygen evolution potential, OEP)之下,有机物和电极之间发生直接电子转移(direct electron transfer)反应,但这种反应在动力学上不可持久,因为电极为初级氧化产物所覆盖,尽管在热力学上是允许的.在析氧反应发生后,除了直接电子转移过程,像 RuO_2 等尚未达到最高氧化态的活性电极组分所生成的高级氧化态 $MO_{(x+1)}$ 对有机物的氧化起到了关键作用,对于有机物的芳环开环反应具有较高的活性,该过程称为电化学转换(electrochemical conversion);对于达到最高氧化态的 PbO_2 等非活性电极组分则生成羟基自由基,羟基自由基具有较 $MO_{(x+1)}$ 强的氧化性,不仅可以破坏有机物的芳香环结构,对脂肪酸等有机物的完全矿化也具有较高的活性^[30].同时,以 $\cdot OH$ 的产生为基础,通过一系列的平行反应可以产生如 O_3 、 H_2O_2 和 Cl_2 等多种氧化性物种^[17].

与常规的化学催化反应相比,电催化反应有本质的区别,在它们各自的反应界面上电子的传递过程有着根本的不同.在常规的化学催化反应中,反应物和催化剂之间的电子传递在限定区域内进行.而在电催化反应中,电极同时具有催化化学反应和使电子迁移的双重功能,通过改变电极电位就可以控制氧化反应和还原反应进行的方向.常规的化学催化反应主要以反应的焓变为特点,而电催化反应则以自由能的变化为特点^[31].

在光电极特殊的电极-水反应界面上,DSA 电极一方面通过光催化过程产生羟基自由基等含氧的氧化性物种,这部分羟基自由基的产生量是相对稳定的,外加偏压会产生一定的影响;也有部分羟基自由基通过电化学反应产生,主要依赖于电流密度等反应条件,会随着电流密度的变化而发生量的变化.这两部分羟基自由基构成整个光电反应体系氧化降解有机物的基石.另一方面,直接电子转移过程是一个快速反应过程^[32],初级氧化产物易于在电极表面聚集,在传质上利于有机物的氧化,但在客观上污染了电极,降低了电极产生氧化性物种的能力.此时,羟基自由基扮演了电极自净的角色,分解扩散醌类等初级氧化产物,这也正是电化学氧化芳香有机物经历醌类物质的累积到分解为有机酸的原因.当然,也有研究者证实,部分有机物可不经生成醌类物质等中间产物而直接发生电化学燃烧(electrochemical incineration/combustion)直接转化为水和二氧化碳^[33].因此,相对于电助光催化氧化过程,以羟基自

由基的高效产生和利用为标志,光助电催化氧化过程在水处理中更具实用价值.

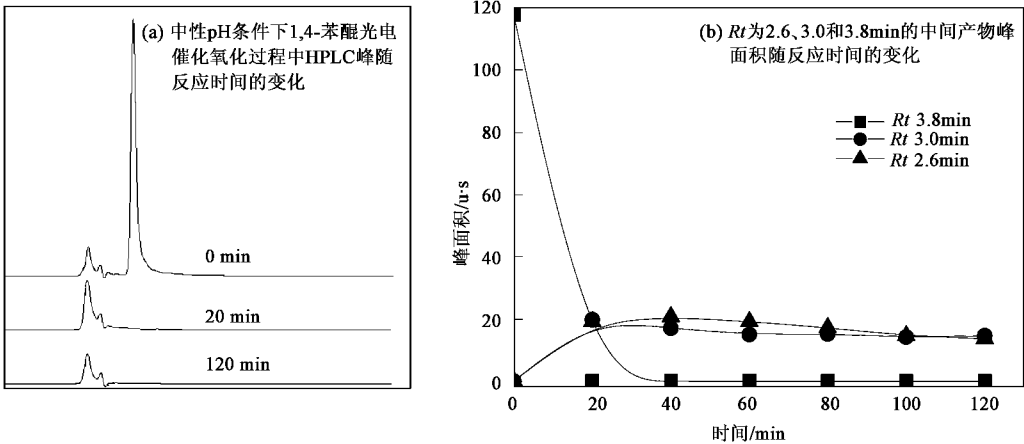


图 6 中性 pH 条件下 1,4-苯醌光电催化氧化过程的 HPLC 分析
Fig.6 HPLC analysis of 1,4-Benzoquinone during photo-electrochemical oxidation at neutral pH

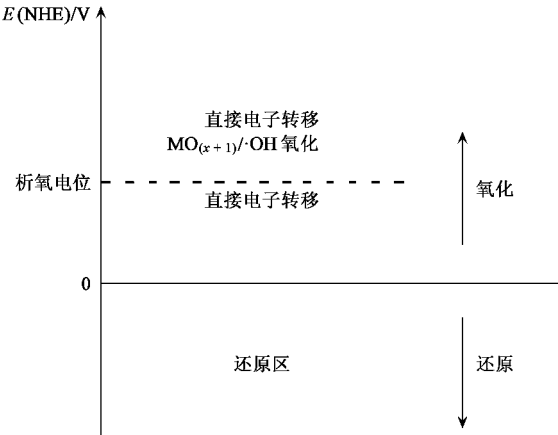


图 7 有机物的电催化氧化机制^[29]
Fig.7 Oxidation mechanism of organics by electro-catalysis

3 结论

(1) 光电催化氧化过程的 TOC 去除率是单独光催化氧化和电催化氧化之和的 1.25 倍,光电催化降解过程具有更高的降解效率,而且光催化氧化和电催化氧化过程的耦合产生了一定的协同作用.

(2) 外加电解质的存在明显提高了光电催化氧化的效率,在一定的电流密度范围内外加电场也能显著提高光电催化效率,酸性和中性 pH 条件利于 1,4-苯醌的降解和矿化.

(3) HPLC 分析证明,在光电催化氧化过程中,1,4-苯醌在反应初始阶段就得到了完全破坏,同时伴随着中间产物的累积.

(4) 光助电催化氧化过程以电催化作用为主导,伴随着从有机物到电极的直接电子转移过程,以

羟基自由基的高效产生和利用为标志,在水处理中更具实用价值.

参考文献:

[1] Rao K V S, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity [J]. Appl Cata B: Environ, 2004, **49**: 239-249.

[2] 冷文华,童少平,成少安,等. 附载型 TiO₂ 光电催化降解苯胺机理[J].环境科学学报,2000,**20**(6): 781-784.

[3] 刘惠玲,周定,李湘中,等. 网状 Ti/TiO₂ 电极光电催化氧化若丹明 B[J].环境科学,2002,**23**(4): 47-51.

[4] 刘守新,刘鸿.光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2006.

[5] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. J Phys Chem, 1993, **97**: 9040-9044.

[6] Kim D H, Anderson M A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode [J]. Environ Sci Technol, 1994, **28**: 479-483.

[7] Hidaka H, Asai Y, Zhao J C, et al. Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly [J]. J Phys Chem, 1995, **99**(20): 8244-8248.

[8] Waldner G, Baucer M P R, Neumann-Spallart M. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes [J]. Chemosphere, 2003, **50**: 989-998.

[9] Li X Z, Liu H L, Yue P T, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of Rose Bengal in aqueous solution using a Ti/TiO₂ electrode [J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 4401-4406.

[10] An T C, Xiong Y, Li G Y, et al. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor [J]. J Photochem Photobio A: Chem, 2002, **151**(1-2): 155-165.

[11] Rajeshwar K, Ibanez J G, Swain G M. Electrochemistry and the environment [J]. J Appl Electrochem, 1994, **24**: 1077-1091.

- [12] 安太成, 张茂林, 朱锡海, 等. 光电催化技术对有机污染物的降解作用[J]. 中国给水排水, 2003, **19**(9): 25-28.
- [13] Panizza M, Ouattara L, Baranova E. *et al.* DSA-type anode based on conductive porous p-silicon substrate [J]. *Electrochem Commun*, 2003, **5**: 365-368.
- [14] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, *et al.* Evolution of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(1): 133-138.
- [15] Li G T, Qu J H, Zhang X W, *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange II with β -PbO₂ electrodes modified by TiO₂ [J]. *Wat Res*, 2006, **40**(2): 213-220.
- [16] Li G T, Qu J H, Zhang X W, *et al.* Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: Influence of initial pH values [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **259**: 238-244.
- [17] Chiang L C, Chang J E, Wen T C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate [J]. *Wat Res*, 1995, **29**(2): 671-678.
- [18] Hepel M, Luo J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO₃ electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2001, **47**: 729-740.
- [19] Quan X, Chen S, Su J, *et al.* Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode [J]. *Sep Purif Technol*, 2004, **34**: 73-79.
- [20] Zhang W B, An T C, Cui M C, *et al.* Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, **80**: 223-229.
- [21] Zainal Z, Chong Y L, Mohd Z H, *et al.* Effect of supporting electrolytes in electrochemically-assisted photodegradation of an azo dye [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2005, **172**: 316-321.
- [22] Chen X M, Chen G H. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD: Variable effects [J]. *Sep Purif Technol*, 2006, **48**: 45-49.
- [23] Li X Z, Li F B, Fan C M, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode [J]. *Wat Res*, 2002, **36**: 2215-2224.
- [24] Zhao X, Xu T G, Yao W Q, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi₂WO₆ nanoflake film electrode under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **72**: 92-97.
- [25] Chen X M, Chen G H, Yue P L. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond [J]. *Chem Eng Sci*, 2003, **58**: 995-1001.
- [26] Martínez-Huitle C A, Quiroz M A, Comninellis C, *et al.* Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 2004, **50**: 949-956.
- [27] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catal Today*, 1999, **53**: 51-59.
- [28] 宋强, 曲久辉. 光电协同新技术降解饮用水中微量邻氯酚[J]. 科学通报, 2003, **48**(3): 233-238.
- [29] 曲久辉, 刘会娟. 水处理电化学原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [30] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. *Electrochim Acta*, 1994, **39**: 1857-1862.
- [31] 孙锦宜, 林西平. 环保催化材料与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [32] 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.
- [33] Wu Z C, Zhou M H. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 698-2703.