

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

钛基 RuO_x-PdO 电极光电降解活性艳红 K-2BP

吴进^{1,2} 杜琳¹ 李桂英¹ 梁斌勇¹ 秦松¹ 胡常伟^{1,*}¹ 四川大学化学学院, 绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064; ² 四川省宜宾卫生学校, 四川 宜宾 644000

摘要: 以自制钛基 RuO_x-PdO 电极为阳极, 钛片为阴极, NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄ 等为支持电解质, 研究了活性艳红 K-2BP 的光电降解行为。结果表明, 钛基 RuO_x-PdO 电极光电降解活性艳红 K-2BP 时, 其适用性较强, 可在低电流密度、较大的 pH 值区间和较宽的废污水浓度范围内达到较好的脱色效果; 在 pH≈6.0、NaCl 浓度为 0.02 mol·L⁻¹、电流密度为 0.25 mA·cm⁻² 及室温条件下, 20 mg·L⁻¹ 活性艳红 K-2BP 溶液经光电降解 30 min, 脱色率可以达到 91.6%。在本实验条件下, 活性艳红 K-2BP 的脱色降解主要是光电降解与电生活性氯在紫外光照下生成 HO·、O⁻ 和 Cl· 等强活性物种共同作用的结果。

关键词: 光电降解; 钛基 RuO_x-PdO 电极; 活性艳红 K-2BP; 协同效应; 活性氯

中图分类号: O646

Photoelectrochemical Degradation of Reactive Brilliant Red K-2BP on RuO_x-PdO/Ti Electrode

WU Jin^{1,2} DU Lin¹ Li Gui-Ying¹ LIANG Bin-Yong¹ QIN Song¹ HU Chang-Wei^{1,*}¹Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China; ²Yibin Health School, Yibin 644000, Sichuan Province, P. R. China)

Abstract: RuO_x-PdO/Ti electrode was prepared and used in the photoelectrochemical degradation of reactive brilliant red K-2BP. The effects of supporting electrolytes, such as NaCl, NaNO₃, and Na₂SO₄, on the discoloration were studied. Several parameters altering the efficiency of the photoelectrochemical degradation were also investigated and optimized. It was found that under the optimal reaction conditions, that is, pH≈6.0, the NaCl concentration 0.02 mol·L⁻¹, and current intensity 0.25 mA·cm⁻², a color removal of 91.6% within 30 min could be obtained. The main cause of the discoloration could be attributed to a synergetic effect between electrochemical process and photochemical process, that is, to a synergetic effect between the active chlorine formed during the electrochemical treatment as well as the derived HO·, O⁻, Cl· species under photo radiation and the photoelectrochemical degradation. The electrode performed well over a wide range of temperatures and initial concentrations of dye. This showed promise for the application of RuO_x-PdO/Ti electrode in the treatment of dye-polluted water.

Key Words: Photoelectrochemical degradation; RuO_x-PdO/Ti electrode; Reactive brilliant red K-2BP; Synergetic effect; Active chlorine

据统计, 全世界每年排放到环境中的染料污染物大约占其生产总量的 15%, 已成为全球主要环境污染源之一^[1]。而采用单一的常规方法处理染料污染物的效果并不理想^[2], 因此, 有效地处理印染废水是治理水污染问题的热点。光电催化是一种光催化与电化学氧化联用的新型深度氧化技术^[3], 因其降

解效果好, 偏压可调, 操作方便等优点而倍受青睐, 并在废水处理中起到重要作用^[4-9]。已有研究发现, 在 NaCl 为支持电解质的半导体电极体系中, 光电降解过程表现出明显的光电协同效应^[6,10-12]。梁斌勇^[13,14]等用锡铈氧化物涂层电极和钨钼氧化物涂层电极作阳极, 对活性艳红 X-3B 进行光电降解, 取得了较好的

Received: August 15, 2006; Revised: October 25, 2006.

*Corresponding author. Email: gchem@scu.edu.cn; Tel: 028-88835525.

高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划(2002年)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

脱色效果.

活性艳红 K-2BP 是一种常用的典型单偶氮染料,其分子结构中含有一氯均三嗪基及 2 个苯环和 1 个萘环,化学性质较稳定,其废水具有污染物浓度高、色度深、温度较高、毒性高及难生物降解等特点^[15].我们曾经用自制的钛基 RuO_x-PdO 电极为阳极,对活性艳红 K-2BP 进行了电催化氧化降解研究,发现该电极析氯能力强,具有较好的电催化氧化性能^[16],为了进一步扩展该电极降解活性染料的范围,探讨该电极的光电协同效应,以及影响光电降解的因素,本文以钛基 RuO_x-PdO 电极为阳极,对活性艳红 K-2BP 进行了光电催化降解研究,考察了支持电解质种类及浓度、溶液的初始 pH 值、染料的初始浓度、电流密度等对活性艳红 K-2BP 光电降解的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验中所用试剂均为分析纯,配制溶液用水为蒸馏水.氯化钯、水合氯化钨为昆明贵金属研究所提供,均为分析纯;活性艳红 K-2BP(化学纯,上海永庆染料有限公司);钛片(厚度为 0.5 mm,成都洛克钛业有限公司).仪器:紫外灯(125 W 高压汞灯,上海亚明灯泡厂);722 光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHB-8 型笔式 pH 计(上海虹益仪器仪表有限公司,精度±0.1pH).

1.2 钛基 RuO_x-PdO 电极的制备

钛基 RuO_x-PdO 电极按文献[16]的方法制备.

1.3 实验装置与分析方法

实验装置见文献[14],为自制双层石英玻璃反应器,容积为 500 mL,玻璃夹层内通冷凝水;采用 QF1722-2 型数字显示直流稳定电源;以自制的钛基 RuO_x-PdO 电极(电极面积为 60 cm²)为阳极,相同面积的钛片为阴极;反应槽底部有一取样孔,紫外灯、阳极和阴极分别悬置于反应槽中,两电极相距 1.0 cm.

配制所需浓度的活性艳红 K-2BP 溶液为模拟染料废水,每次取 400 mL 置于反应器中,加入所需电解质,搅拌,进行光化学、电化学和光电协同降解.光化学降解是将电极放入染料溶液中,不通电,开启紫外灯光照;电化学降解是不用紫外灯,放入电极并通电;光电降解是开启紫外灯,并同时通电.以下除非特别说明,反应条件均为:以 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 为电解质,活性艳红 K-2BP 溶液初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH≈6(除特别说明外不再调节 pH 值),恒流

控制,电流密度为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,室温.

在各种降解过程中,定时取样,在波长 525 nm(活性艳红 K-2BP 的最大吸收波长)处测定吸光度.染料的脱色率定义为:脱色率 $D = ((A_0 - A_t) / A_0) \times 100\%$, A_0 表示染料溶液的起始吸光度, A_t 表示 t 时刻染料的吸光度.活性氯的量由碘量法测定^[17].

2 实验结果与讨论

2.1 钛基 RuO_x-PdO 电极上涂层的作用

为评价钛基 RuO_x-PdO 电极中 RuO_x-PdO 涂层的光电性能,在相同条件下对有无 RuO_x-PdO 涂层电极的光电降解效果进行了对比.结果如图 1 所示,有 RuO_x-PdO 涂层时的降解效果明显好于没有涂层时.有 RuO_x-PdO 涂层时降解 30 min,染料的脱色率可达到 91.6%,而无 RuO_x-PdO 涂层时降解 30 min,染料脱色率仅有 24.9%,继续降解至 60 min 也只能达到 45.8%.说明以 NaCl 为支持电解质,RuO_x-PdO 涂层对染料的脱色降解起着很重要的作用.这主要是因为钨钯氧化物的析氯能力较强^[18],电解所产生的活性氯对染料降解脱色的结果.

2.2 钛基 RuO_x-PdO 电极的光电协同效应

2.2.1 不同处理过程的脱色效果

钨钯氧化物涂层电极作阳极光电降解活性艳红 X-3B^[19]和活性红 3BS^[14]出现了显著的光电协同效应,光电降解活性艳红 K-2BP 是否也存在光电协同效应呢?本文采用染料活性艳红 K-2BP 溶液作为模拟废水,分别进行了光、电和光电不同处理过程的对比实验.结果如图 2 所示.

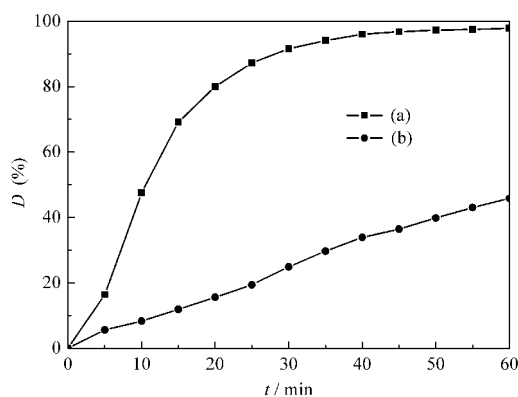


图 1 有无 RuO_x-PdO 涂层光电降解效果的比较

Fig.1 Comparison of the discolorations of reactive brilliant red K-2BP in photoelectrochemical process with and without RuO_x-PdO Coat

(a) photoelectrochemical process with RuO_x-PdO coat, (b) photoelectrochemical process without RuO_x-PdO coat; D: discoloration rate

从图 2 可见, 曲线(c)与(d)完全重合, 说明光化学降解过程中, 有无电极存在, 其脱色效果基本相同, 与以前^[13,14]的报道一致. 该结果说明钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极没有光催化活性, 导体电极体系的光化学降解实质上就是光直接对染料的降解, 这与 TiO_2 等半导体电极不同; 同时, 染料光电降解 30 min 时的脱色率达到了 91.6%, 大大高于相同时间内电化学降解的 21.5%和光化学降解过程的 6.0%之和(见图2), 表现出了明显的协同效应.

2.2.2 先电解后光照与先光照后电解的对比实验

钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 阳极体系光电降解活性艳红 K-2BP 为何也产生了协同效应呢? 为此我们进行了先电解后光照与先光照后电解的对比实验. 结果见图 3. 其中曲线(a)是先电后光过程, 电解 15 min 后和光照 5 min 之间有一个大突跃, 脱色率由 11.9%迅速提高到 77.9%, 上升了 66.0%, 和光电降解 20 min 时的脱色率接近, 与图 2 中光化学降解 5 min 所达到的 1.9%相比, 有较大的提高; 但继续光照 10 min, 脱色率仅上升了 12.8%. 曲线(b)是先光后电过程, 前 15 min 光化学过程的脱色率为 3.2%; 后 15 min 电化学过程脱色率由 3.2%提高到 14.3%, 与图 2 中电降解 15 min 的脱色率(12.5%)相差不大, 这说明先光后电过程中, 后 15 min 仅体现了电极应有的电催化性能. 以上数据表明, 电解后的中间产物在紫外光照后活性增强, 与染料迅速反应使之脱色降解, 而自身也很快被消耗掉. 此结果与 $\text{Sn}_x\text{Sb}_{1-x}\text{O}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{Ru}_x\text{Pd}_{1-x}\text{O}_2/\text{Ti}$ 阳极体系的先电解后光照实验结果^[13,14]相似, 即电解生成的中间产物的光活性可能是导致导体阳极体系出现光电协同效应的主要因素.

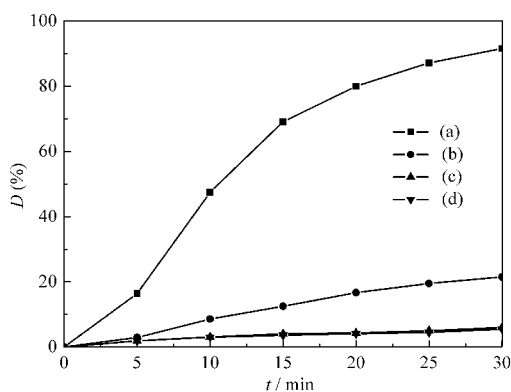


图 2 不同降解过程的脱色效果

Fig.2 Dye discoloration in different processes

(a) photoelectrochemical process, (b) electrochemical process, (c) photochemical process with electrode, (d) photochemical process without electrode

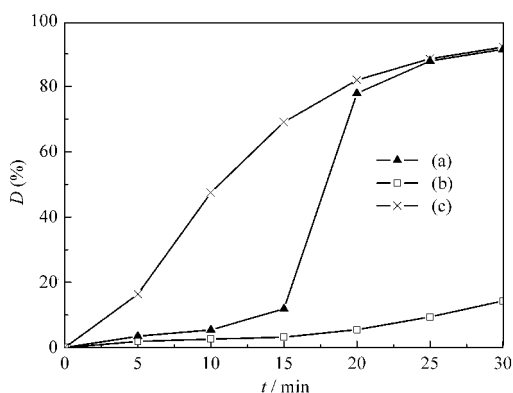


图 3 $\text{RuO}_x\text{-PdO}/\text{Ti}$ 电极上先电后光与先光后电降解的对比

Fig.3 Different degradation processes on $\text{RuO}_x\text{-PdO}/\text{Ti}$ electrode

(a) electrocatalytic process for 15 min followed by 15 min of photochemical process, (b) photochemical process for 15 min followed by 15 min of electrocatalytic process, (c) photoelectrochemical process

2.2.3 活性氯在光电降解过程中的作用

2.2.3.1 次氯酸钠对活性艳红 K-2BP 的化学降解

已经证实, NaCl 作支持电解质时, 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电化学降解活性艳红 K-2BP 中产生了活性氯^[6]. 为了进一步探讨活性氯在光电降解染料中的作用, 采用含有活性氯主要成分之一 ClO^- 的次氯酸钠来降解染料模拟废水. 向装有 400 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性艳红 K-2BP 溶液的反应器中加入 1.0 mL 的次氯酸钠溶液(测得活性氯含量为 $19.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 搅拌, 待反应 4 min 后, 测得染料的脱色率为 10.0%, 说明活性氯在不加光照时对染料有一定的脱色作用, 但效果有限; 紧接着开启紫外灯, 光照 6 min, 测得染料脱色率为 69.5%, 比光照前提高了 59.5%, 与先电解后光照实验的变化情况基本一致. 有文献^[19]报道, HClO 和 ClO^- 在紫外光激发下能迅速分解为具有极强活性的 HO^\bullet 、 O^\bullet 和 Cl^\bullet , 其氧化性强于次氯酸根. 因此, 可以认为次氯酸钠在光照下生成了上述强氧化性物种, 使染料迅速被降解而脱色.

2.2.3.2 活性氯的测定

根据上述实验结果, 可以推测, 电解产生的活性氯易被光分解, 得到活性更强的物种. 因此, 分别测定了钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 阳极体系在电化学和先电解后光照降解过程中活性氯的含量, 结果见图 4.

从图 4 可以看出, 在电解开始前, 溶液中活性氯含量为 0, 电解 15 min 后活性氯含量为 $7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 但由于活性氯的氧化性较弱, 单纯 15 min 的电解过程脱色率只达到 11.9%(参见图 3). 继续电解时, 活

性氯含量会随时间逐渐增加. 但若停止电解, 对体系进行光照 5 min 后, 活性氯含量迅速由 $7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 减少到 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时染料脱色率也由 11.9% 迅速上升到 83.9%, 证实活性氯容易被光降解, 其降解产物具有很强活性, 能使染料迅速脱色, 同时自身被染料捕获而消失. 随着光照时间由 5 min 延长到 15 min, 活性氯含量逐渐减小为 0, 因此染料在后面的 10 min 光照过程中脱色率仅上升了 12.8%, 这是光化学作用的结果.

这些实验结果进一步证实了活性氯是导体阳极体系出现光电协同效应的主要因素. 在本实验条件下, 染料脱色的机理是: 电解产生的活性氯以 HClO 和 ClO^- 等形式存在于水体, 在光照激发下产生了 HO^\bullet 、 O^\bullet 和 Cl^\bullet 等, 这些强氧化性自由基使染料迅速脱色, 即染料脱色是光化学与电化学协同作用的结果^[13,14].

2.3 几个因素对钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极光电降解活性艳红 K-2BP 溶液的影响

2.3.1 不同支持电解质的影响

印染废水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是最常见的阴离子, 同时由于实际印染废水中电解质并不单一, 而染料在混合电解质中的降解行为还鲜有报道, 因此, 本文分别以浓度均为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 、 NaNO_3 和 Na_2SO_4 以及 NaCl 和 Na_2SO_4 或 NaNO_3 的混合盐作支持电解质进行光电降解, 以更接近于实际印染废水的处理, 结果见图 5.

从图 5 可见, 以 NaNO_3 和 Na_2SO_4 为支持电解质时, 活性艳红 K-2BP 脱色缓慢, 30 min 时的脱色率分别为 42.1% 和 11.4%; 而以 NaCl 为支持电解质

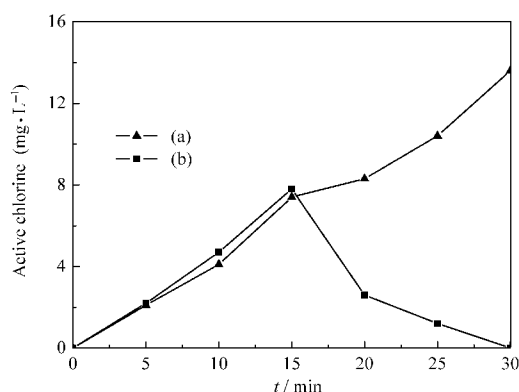


图 4 不同降解过程中的活性氯含量

Fig.4 The amount of active chlorine formed in different processes

(a) electrocatalytic process, (b) electrocatalytic process for 15 min followed by 15 min of photochemical process

时, 活性艳红 K-2BP 的脱色率要高得多, 30 min 可达到 91.6%, 即采用这三种电解质时, 活性艳红 K-2BP 脱色率次序为: $\text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. 用 NaCl 与 NaNO_3 或 Na_2SO_4 混合盐作支持电解质时, 脱色效果比单独用 NaCl 要稍差些, 但仍然较高. 这是因为 NaCl 在光电作用下产生活性氯, 活性氯又会生成 HO^\bullet 、 O^\bullet 和 Cl^\bullet 等强氧化性物质使染料脱色显著. 由此可见支持电解质对染料的色度去除很重要, 本实验体系的最佳支持电解质为 NaCl , 且用于处理含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的实际印染废水是有效的.

2.3.2 NaCl 浓度的影响

实验表明, 其他条件相同, 改变氯化钠浓度分别为 0.005×10^{-2} 、 0.01×10^{-2} 、 0.02×10^{-2} 、 0.04×10^{-2} 和 $0.06 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 染料的脱色率随着 NaCl 浓度的增加而增大, 但当 NaCl 浓度达到 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 继续增加 NaCl 的量, 光电脱色效果变化不大, 所以在本实验条件下, NaCl 的最佳浓度为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这与电催化降解活性艳红 K-2BP 的情况相似^[16]. 因为当氯化钠浓度增加时, Cl^- 在阳极上的吸附竞争加强, 副反应减弱; 同时, 析氯电位随 Cl^- 浓度增加而降低^[18], 电解产生活性氯随之增多, 光电协同效应增强, 致使光电脱色效果变好. 但当 NaCl 浓度达到 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 溶液中活性氯的量已不能再成比例增加, 继续增大 NaCl 的投放量染料的脱色率也就变化不大了.

2.3.3 电流密度的影响

其他条件相同, 电流密度分别为 0.15、0.25、0.50 和 $1.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 活性艳红 K-2BP 的光电降解脱色效果随着电流密度的升高而提高, 特别是当电流

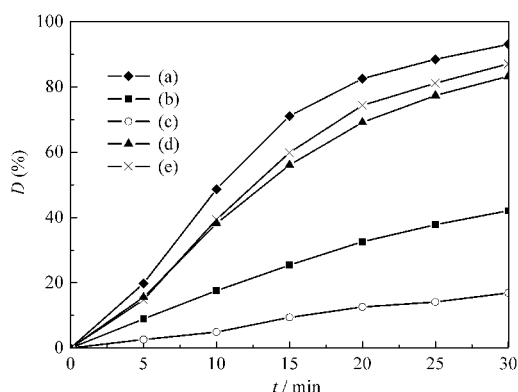


图 5 不同电解质时活性艳红 K-2BP 的光电降解

Fig.5 Photoelectrochemical process in different electrolytes for discoloration of reactive brilliant red K-2BP

(a) NaCl , (b) NaNO_3 , (c) Na_2SO_4 , (d) $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$, (e) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

密度在 $0.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上时, 光电降解 15 min, 染料的脱色率就可达到 97.8% 以上. 这是因为, 本实验是恒电流控制体系, 在相同时间内, 电流密度越大, 通过体系的电量就越大, 电生活性氯的量就越多, 活性氯又是光电过程中染料脱色的主要因素, 所以染料脱色就更迅速. 但电流密度越大, 槽电压相应越高, 电极就比较容易损耗, 寿命就缩短.

另外, 在上述四种电流密度下分别降解 10 min 时染料的脱色率为 29.1%、47.5%、78.9% 和 93.9%. 可见, 在低电流密度区域内, 脱色率的变化与电流密度升高的速度接近; 但在高电流密度区域, 电流密度成倍增加, 其脱色率不是成倍增加; 说明高电流密度时的电流效率不如低电流密度时.

$20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性艳红 K-2BP 溶液在电流密度为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 光电降解 30 min, 脱色率可以达到 91.6%, 表明钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极在低能耗下光电降解活性艳红 K-2BP 溶液是有效的, 有实际利用价值.

2.3.4 活性艳红 K-2BP 初始浓度的影响

图 6 显示了不同初始浓度的活性艳红 K-2BP 溶液的脱色情况. 从图 6 可以看出, 与电催化降解相同, 本实验体系对不同浓度的活性艳红 K-2BP 溶液也都有很好的脱色效果, 浓度在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 光电降解 30 min 脱色率都可达到 75% 以上, 降解 60 min 脱色率都可达到 92% 以上, 处理高浓度活性艳红 K-2BP 溶液时电流效率更高. 这表明钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极有利于高浓度染料废水的降解处理, 并且在较宽的废弃物浓度范围内达到较好的脱色效果.

2.3.5 初始 pH 值的影响

用 H_2SO_4 调节活性艳红 K-2BP 水溶液的 pH 值

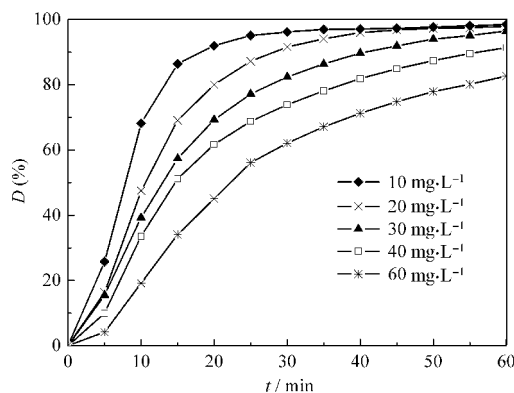


图 6 初始浓度对活性艳红 K-2BP 脱色率的影响

Fig.6 The effect of initial reactive brilliant red K-2BP concentration on its degradation

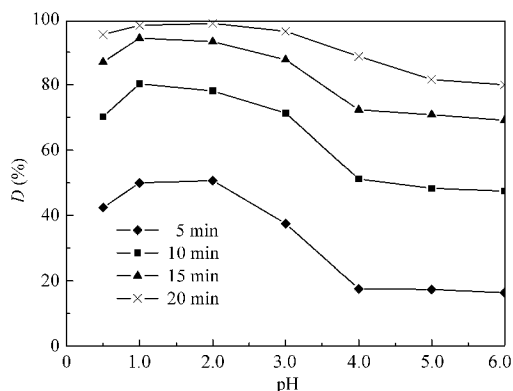


图 7 初始 pH 值对活性艳红 K-2BP 脱色率的影响

Fig.7 The effect of initial pH on the degradation of reactive brilliant red K-2BP

在 0-6 的范围内, 对其进行光电降解实验, 染料脱色效果如图 7 所示.

用钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极为阳极电催化降解活性艳红 K-2BP 时, 随着溶液酸性逐渐增强, 染料的脱色率也逐渐升高; pH 值从 4 到 3, 染料脱色率有一个大的突跃, 电催化降解活性艳红 K-2BP 的最佳 pH 值为 1-3^[16]. 从图 7 可见, 光电降解时, 随着 pH 值由 6.0 下降到 1.0, 染料的脱色率逐渐升高, pH 值在 1 以下时, 脱色率略有下降; 其中 pH 值从 4 到 3 也有一个突跃, 脱色率从 51.2% 提高到 71.3%, 但变化幅度比电催化降解时小; pH 值在 1-2 这个范围内染料脱色效果最好. 造成上述结果的原因可能分别是: ①光照 HClO 分解生成的 $\text{HO} \cdot$ 比光照 ClO^- 分解生成的 $\text{O} \cdot$ 氧化性强^[18], 酸性越强, HClO/ClO^- 越大, $\text{HO} \cdot/\text{O} \cdot$ 越大, 染料脱色率越高; ②不同酸性条件下, HClO 歧化生成 HCl 和 HClO_3 的程度不同, 从而导致染料退色程度不同; ③不同的酸性条件, Cl^- 在阳极的吸附程度不同, 从而导致染料退色程度不同.

另外, 在 pH 值 0.5-6.0 范围内, 光电降解 20 min 时, 脱色率最高可达到 98.8%, 最低也有 80.0%. 这说明染料的酸度对光电降解影响不大, 该方法的适用 pH 值范围宽, 更具实际应用价值.

3 结论

以 NaCl 为支持电解质, 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极为阳极, 光电降解活性艳红 K-2BP 溶液是有效的. 在 NaCl 的浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $\text{pH} \approx 6$, $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性艳红 K-2BP 溶液光电降解 30 min, 脱色率可以达到 91.6%, 有一定的应用前景.

在本实验条件下,钛基 RuO_x-PdO 电极对活性艳红 K-2BP 的脱色降解表现出显著的光电协同效应. 其机理可能是,电解产生的活性氯以 HClO 和 ClO⁻等形式存在于溶液中,在紫外光激发下产生了 HO[•]、O[•]和 Cl[•]等,这些强氧化性自由基导致了染料的迅速脱色.

钛基 RuO_x-PdO 电极光电降解活性染料时,适用性较强,可在较大的 pH 值范围,较宽的废污水浓度中达到较好的脱色效果.

References

- Wang, K.; Chen, Y. X.; Ye, F. X. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**(12): 931 [王 侃, 陈英旭, 叶芬霞. 催化学报, **2004**, **25**(12): 931]
- Herrera, F.; Lopez, A.; Mascolo, G.; Albers, P.; Kiwi, J. *Water Res.*, **2001**, **35**(3): 750
- An, T. C.; Zhang, W. B.; Zhu, X. H.; Xiong, Y.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M. *Chin. J. Catal.*, **2003**, **24**(5): 338 [安太成, 张文兵, 朱锡海, 熊 亚, 盛国英, 傅家谟. 催化学报, **2003**, **24**(5): 338]
- Sun, C. C.; Chou, T. C. *J. Mol. Catal.*, **2000**, **151**(1-2): 133
- Oliva, F. Y.; Avalle, L. B.; Santos, E. J. *Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, **146**(3): 175
- Zanoni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A. *Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2003**, **157**(1): 55
- Waldner, G.; Pourmodjib, M.; Bauer, R.; Neumann-Spallart, M. *J. Chemosphere*, **2003**, **50**(8): 989
- Cao, C. C.; Jiang, Z. P.; Yu, G.; Huang, H.; Chen, Z. Y. *Environ. Sci.*, **2002**, **23**(6): 108 [曹长春, 蒋展鹏, 余 刚, 黄 河, 陈中颖. 环境科学, **2002**, **23**(6): 108]
- Ni, J.; Leng, W. H.; Shi, J. Y.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2005**, **25**(6): 756 [倪 珺, 冷文华, 施晶莹, 张鉴清, 曹楚南. 环境科学学报, **2005**, **25**(6): 756]
- Lou, J.; Hepel, M. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**(19): 2913
- Pelegri, R.; Perqita - Zamora, P.; Andrade, A. R. *Applied Catalysis B*, **1999**, **22**: 83
- An, T. C.; Xiong, Y.; Li, G. Y.; Zha, C. H.; Zhu, X. H. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2002**, **152**(1-3): 155
- Liang, B. Y.; Wang, B.; Li, G. Y.; Du, Y.; Feng, Y. J.; Hu, C. W. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**(7): 557 [梁斌勇, 王 波, 李桂英, 杜 瑛, 冯易君, 胡常伟. 催化学报, **2005**, **26**(7): 557]
- Liang, B. Y.; Wang, B.; Du, L.; Li, G. Y.; Hu, C. W. *Chem. Res. & Appl.*, **2005**, **17**(5): 67 [梁斌勇, 王 波, 杜 琳, 李桂英, 胡常伟. 化学研究与应用, **2005**, **17**(5): 677]
- Sun, C. J.; Pan, Y. *Dyeing and Finishing*, **2000**, **26**(12): 26 [孙从军, 潘 煜. 印染, **2000**, **26**(12): 26]
- Wu, J.; Du, L.; Li, G. Y.; Hu, C. W. *Precious Metals*, **2006**, **27**(12): 18 [吴 进, 杜 琳, 李桂英, 胡常伟. 贵金属, **2006**, **27**(12): 18]
- Wei, F. S. *Water and wastewater monitoring and analysis method*. 4rd Ed. Beijing: China Environ Sci Press., 2002: 171-172 [魏复盛. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 171-172]
- Chen, K. N.; Wang, Z. P. *Chlor-Alkali Ind.*, **1995**, **3**(8): 7 [陈康宁, 汪治平. 氯碱工业, **1995**, **3**(8): 7]
- Nowell, L. H.; Hoigne, J. *Water Res.*, **1992**, **26**(5): 599