

王辉, 王建龙. 2007. Pd/C 气体扩散电极用于电化学降解 4-氯酚的研究[J]. 环境科学学报, 27(10): 1593 - 1598

Wang H, Wang J L. 2007. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a Pd/C gas diffusion electrode[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(10): 1593 - 1598

Pd/C 气体扩散电极用于电化学降解 4-氯酚的研究

王辉, 王建龙*

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

收稿日期: 2006-10-10 录用日期: 2007-07-11

摘要: 采用氢气还原法制备 Pd/C 催化剂, 利用 XRD、TEM 及 XPS 对该催化剂进行了表征, 并利用此催化剂制备成新型的 Pd/C 气体扩散阴极; 在隔膜电解体系中对 4-氯酚进行降解, 比较了不同通气方式下的去除效果. 结果表明, 所制备的催化剂中 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; 制备的 0.5% Pd/C 催化剂表面的 Pd 摩尔分数达到 1.29%; 制备的 Pd/C 气体扩散阴极既对 4-氯酚具有还原脱氯作用(通入 H₂ 时), 又促进 O₂ 还原生成 H₂O₂ (通入 O₂ 时). 采用先通氢气后通空气的方式对 4-氯酚有很好的去除效果, 反应 60 min 后 4-氯酚的转化率和脱氯率接近 100%, 120 min 后阴极室 COD 去除率达到 87.4%. 因此, 采用 Pd/C 气体扩散阴极可通过还原、氧化相结合的方法对氯酚类有机物进行降解.

关键词: 电化学氧化; 气体扩散电极; Pd/C 催化剂; 氯酚类污染物

文章编号: 0253-2468(2007)10-1593-06 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a Pd/C gas diffusion electrode

WANG Hui, WANG Jianlong*

Laboratory of Environmental Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 10 October 2006; accepted 11 July 2007

Abstract: A Pd/C catalyst for the Pd/C gas diffusion electrode was prepared by hydrogen reduction and characterized by XRD, TEM, and XPS. Using the Pd/C gas diffusion electrode as the cathode, electrochemical degradation of 4-chlorophenol wastewater was investigated in a diaphragm electrolysis system with three different feeding gas modes. The results indicate that amorphous Pd particles with an average size around 4.1 nm were highly dispersed in the activated carbon, and the Pd content on the surface of the Pd/C catalyst reached 1.29%. Furthermore, feeding first with hydrogen gas then with air, improved the 4-chlorophenol removal efficiency. The home-made Pd/C gas diffusion cathode not only reductively dechlorinated 4-chlorophenols when bubbled with hydrogen, but also accelerated the two-electron reduction of O₂ to H₂O₂ when aerated with air. So both the removal efficiency and the degree of dechlorination for 4-chlorophenol wastewater reached about 100% after 60 min, and the average removal efficiency of wastewater in terms of COD exceeded 70% after 120 min. Therefore, it is feasible to degrade chlorinated phenol contaminants by electrochemical reduction to phenol, which was further degraded on the cathode and anode by electrochemical oxidation in the diaphragm electrolysis system.

Keywords: electrochemical oxidation; gas diffusion electrode; Pd/C catalyst; chlorophenol pollutant

1 引言 (Introduction)

采用电化学氧化技术和其它高级氧化技术处理氯酚时, 人们发现氯原子很难彻底从碳原子上脱除下来, 而含氯中间产物的存在致使氯酚废水的毒

性依然很高 (Oturán *et al.*, 2001; Hirvonen *et al.*, 2000; Antonaraki *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 1999). 电化学还原法可将多氯代芳香族化合物完全或部分脱氯, 转化为无毒或低毒加氢产物, 该产物更容易降解, 而且中间产物简单; 但为了提高多氯代有机

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50325824; 50678089)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50325824; 50678089)

作者简介: 王辉 (1978—), 女, 博士, E-mail: huiw@mail.tsinghua.edu.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

Biography: WANG Hui (1978—), female, Ph. D., E-mail: huiw@mail.tsinghua.edu.cn; * **Corresponding author**, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

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(Birkin *et al.*, 2004; Connors *et al.*, 1983; Merica *et al.*, 1998),从而对环境造成了不良影响.因此,作者提出了将电化学还原脱氯过程和氧化过程结合,使氯酚类污染物在阴极的还原作用下脱氯去毒,然后再通过阳极氧化和阴极还原产物的氧化作用共同处理脱氯后的有机物使其开环降解到有机酸阶段,再继续生物处理的方法.这一方法充分发挥氧化、还原的优势,既避免了脱氯去毒不完全的问题,又实现了有机物彻底降解矿化的最终目标.作者曾采用 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苯酚得到了很好的处理效果(王辉等, 2005).在上述研究的基础上,作者在本研究中制备出 Pd/C 催化剂并对其表征,然后压制成高催化活性 Pd/C 气体扩散阴极,在隔膜电解体系中对 4-氯酚进行降解,比较不同通气方式下的去除效果,并对阴阳极室还原及氧化有机物机理进行了初步的研究.

2 实验部分(Experimental)

2.1 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% HNO_3 溶液在 95 °C 下预处理 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 °C 下搅拌,取 PdCl_2 适量溶于 1:5 的盐酸中,将溶解的 PdCl_2 溶液边搅拌边滴入活性炭悬浮液中,滴加完后,在 80 °C 下快速搅拌 2 h 后蒸发至干.然后在 H_2 气氛下于 250 °C 下还原 2 h,即得到载钯质量分数为 0.5% 的 Pd/C 催化剂.

2.2 Pd/C 气体扩散电极的制备

按一定的固体质量比称取 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 °C 水浴中进行;将凝聚膏体放到温度为 50 ~ 60 °C 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.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,后续过程与催化层制作类似,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.

2.3 实验方法与装置

实验中采用 4-氯酚模拟废水,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, Pd/C 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^2 ,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,4-氯酚的浓度均为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理液体积为 100 mL,反应时间为 120 min,电流密度为 39 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解质(Na_2SO_4)浓度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,极水比为 1.6,电极间距为 2.0 cm,初始 pH 为 7.0;电解前先通入气体预曝气 5 min,曝气速度 25 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$.

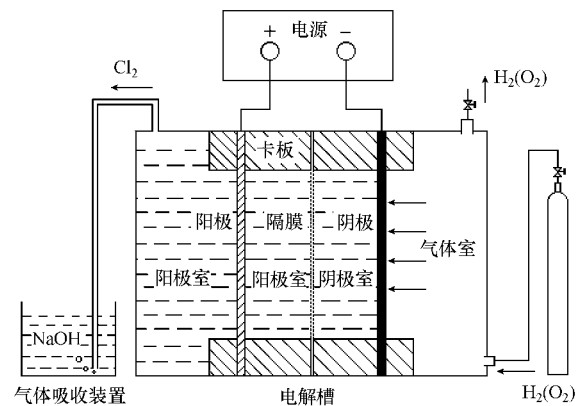


图 1 电化学反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical cell apparatus

2.4 分析方法

催化剂的晶型分析和晶粒测定在 D/max-III A 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)上进行,以 CuK_α 为衍射源,使用转靶阳极.催化剂的表面形貌分析颗粒大小的测定利用 JEM-2010F 场发射透射电子显微镜(日本电子株式会社)进行的.

催化剂中各组分的测定及催化剂表面 Pd 摩尔分数的测定采用 PHI5300 型光电子能谱仪(PE 公司)进行,XPS 测量以 $\text{Cl}1s$ 为内标,结合能为 $E_b = 284.6 \text{ eV}$.

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, Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极为参比电极.工作电极的制备:将 3 mm 直径的玻碳电极依次用 5# 金相砂纸、0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_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.将 5.0 mg Pd/C 催化剂混入 50 μL 的 Nafion 溶液(5%)和 1 mL 乙醇中,超声震荡 30 min;用注

射器移取 10 μL , 逐滴涂覆在玻碳电极上, 红外灯下照射去除溶剂. 电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, 扫描速度 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 实验前向电解液中通氧气或氮气 30 min, 并在实验过程中也通氧气或氮气保护. 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-10A) 对 4-氯酚进行定量分析, 流动相中甲醇与 $5\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 的体积比为 50:50, 分离柱为 ODS C18 柱 ($150 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$), 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 25°C , 进样体积为 $10 \mu\text{L}$, 紫外灯波长 215 nm .

采用 COD 快速硝解仪 (上海精科) 测定化学需氧量; 采用硝酸汞滴定法测定氯离子浓度.

3 结果 (Results)

3.1 X-射线衍射结果

图 2 是 Pd/C 催化剂的 XRD 谱图. 从图 2 中可以看出, 金属 Pd 的衍射峰出现在横坐标 $2\theta = 40.6^\circ$ 处. 衍射峰的强弱取决于研究对象的晶粒大小, 晶粒越大衍射峰越强; 随着晶粒变小衍射峰也逐渐变弱, 当晶粒足够小时, 衍射峰消失. 利用 Scherrer 公式, 可以计算出 Pd/C 中 Pd 晶粒的平均粒径在 4.1 nm 左右. 由于活性炭为无定形, XRD 谱图只定性检测到 Pd 的存在, 未观察到 Pd 的晶体结构, 说明 Pd 是以无定形态存在并高度分散在活性炭表面. Pd 在活性炭表面分布越分散, 催化活性位就越多, 越有利于催化反应的进行.

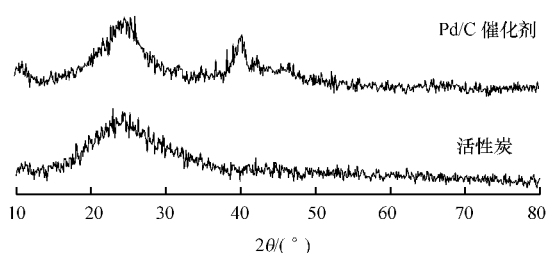


图 2 Pd/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Pd/C catalysts

3.2 透射电子显微镜结果

图 3 为 H_2 还原法制备的 Pd/C 催化剂的 TEM 表面形貌图. 图中的 Pd 粒子形状比较规则, 且粒径分布比较窄, 即粒子大小均匀. TEM 统计得到的粒子大小为 $(3.9 \pm 0.8) \text{ nm}$, 与 XRD 测量算出的晶粒大小基本一致.

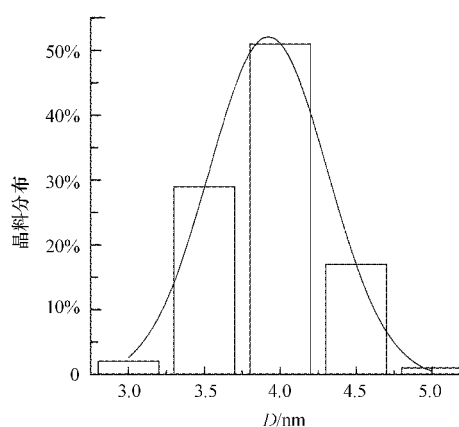
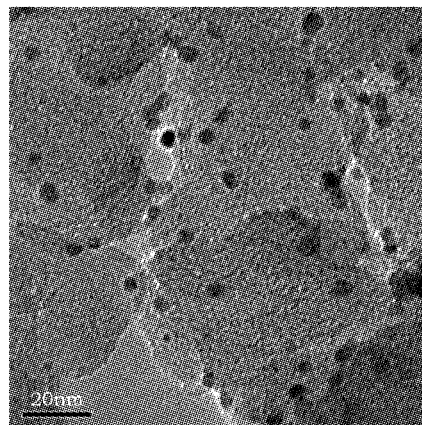


图 3 Pd/C 催化剂的 HRTEM 及粒子大小统计图

Fig. 3 HRTEM pattern and the particle size statistics of Pd/C catalysts

3.3 X-光电子能谱结果

图 4 是 Pd/C 催化剂的 X-光电子能谱图. 从图 4 可以通过发现, 氢气还原法制备的催化剂中只含有 Pd、C 和 O 物种, 没有检测到杂质. 表明制备的催化剂中 Pd 主要以金属状态存在, 同时也存在一部分 Pd(II) 等氧化物. 图 4 中, Pd 的出峰位置在横坐标结合能 340 eV 附近, 峰面积越大表示催化剂表面的

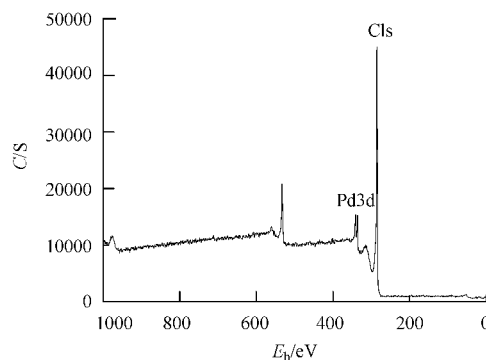


图 4 Pd/C 催化剂的 XPS 全谱

Fig. 4 XPS pattern of Pd/C catalysts

Pd 摩尔分数越高. 用氢气还原法制备的 0.5% Pd/C 催化剂, 表面 Pd 摩尔分数达到了 1.29%.

3.4 氧的电化学还原行为检测

图 5 为 Pd/C 催化剂在 Na_2SO_4 溶液 ($\text{pH} = 12.8$) 中曝入不同气体时的循环伏安曲线. 当通氧气时, 在 -0.30 V 附近有一个明显的还原峰, 通氮气之后, 峰高明显降低, 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 2 电子还原反应生成还原产物 HO_2^- 所致.

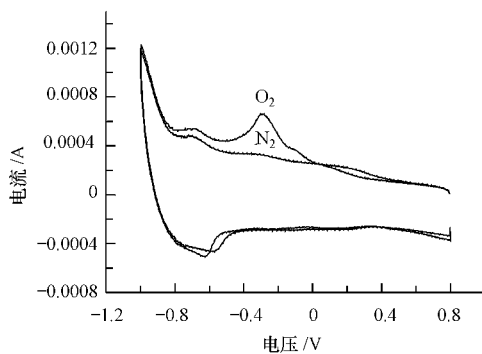


图 5 Pd/C 催化剂在不同曝气条件下的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms for Pd/C catalysts under O_2 and N_2

3.5 对 4-氯酚的去除

为了考察所制备 Pd/C 催化剂的催化性能, 进一步制备成 Pd/C 气体扩散电极, 在隔膜电解槽中研究 4-氯酚的去除和脱氯效果. 实验过程中改变通入气体的种类为空气、氢气、氢气 + 空气 (前 60 min 通入氢气, 60 min 之后通入空气).

3.5.1 4-氯酚及 COD 的去除 在涤纶隔膜电解槽的阴极室和阳极室中, 4-氯酚转化率及 COD 去除率随电解时间的变化如图 6 所示. 由图 6a 可以看出, 在阴极室中, 当通入氢气和氢气 + 空气时, 4-氯酚的转化率较好, 60 min 之后已基本检测不到 4-氯酚的存在. 但在阴极室中, 3 种通气方式的 COD 下降趋势有很大不同. 在通入氢气时, 直至反应结束 COD 随反应时间的延长下降趋势均很小; 当通入氢气 + 空气时, 在前 60 min 通入氢气的条件下, 阴极室 COD 的去除效果不明显; 而在 60 min 之后改成通入空气的条件下时, 阴极室 COD 数值急剧下降, 100 min 后, COD 去除效果要好于通入空气时的 COD 去除效果; 120 min 时, COD 去除率达到 87.4%.

由图 6b 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, 3 种通气方式下的 COD 去除效果却基本相同.

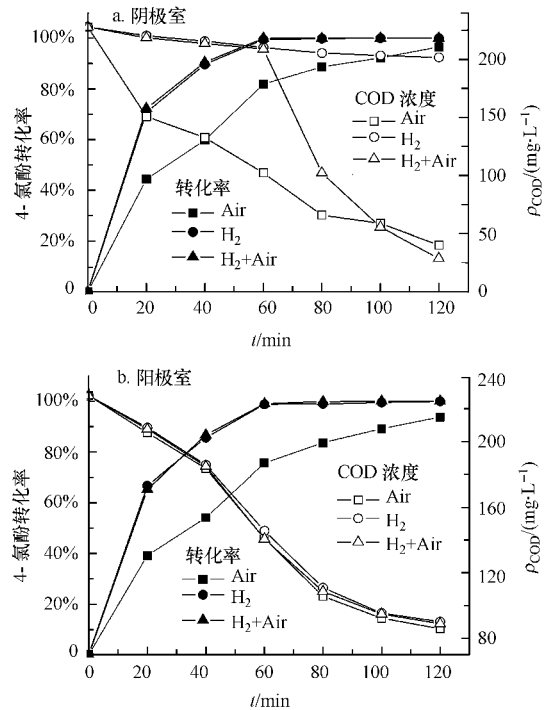


图 6 电解过程中 4-氯酚与 COD 去除曲线 (a. 阴极室, b. 阳极室)

Fig. 6 Removal of COD and 4-chlorophenol over time (a. Cathodic compartment, b. Anodic compartment)

3.5.2 脱氯效果 在涤纶隔膜电解槽中降解 4-氯酚时, 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 7 所示.

由图 7 可以看出, 3 种通气方式下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中氯离子的浓度明显高于阴极室的氯离子浓度. 作者推测, 这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, 2 极室滴定出氯离子浓度均达到最大值, 随着反应的进一步进行, 2 极室的氯离子浓度均下降, 说明氯离子已经在阳极被氧化为 Cl_2 而脱离电解体系.

从图 7 还可看出, 通入氢气 + 空气体系的阴极室和阳极室的氯离子浓度变化趋势、达到最大值的时间及最大值与通入氢气的体系相同, 而且 2 种体系达到最大值的时间比通入空气体系的要相应提

前(氢气体系、氢气 + 空气体系的阴极室和阳极室的氯离子浓度达到最大值的时间为 60 min, 空气体系为 80 min). 反应 60 min 时, 氢气 + 空气体系和氢气体系中氯离子的脱除率分别为 99.9%、99.5%, 此时 4-氯酚上的氯离子已基本完全去除, 而 80 min 时, 空气体系中氯离子的脱氯率仅为 90.0%.

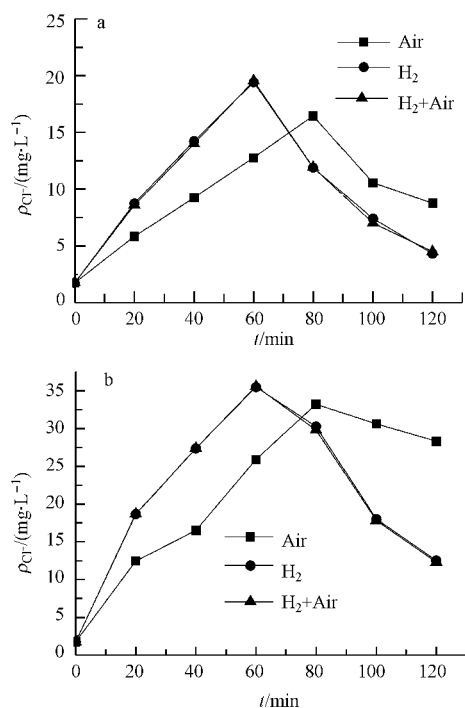


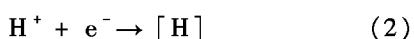
图7 氯离子浓度变化曲线(a. 阴极室, b. 阳极室)

Fig. 7 Variation of Cl⁻ concentration with electrolysis time (a. Cathodic compartment, b. Anodic compartment)

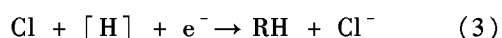
4 讨论 (Discussion)

4.1 阴极析氢脱氯反应机理

采用一定的阴极材料及控制合适的反应条件, 在阴极上会发生析氢反应 (Dabo *et al.*, 2000):



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, 反应式为:



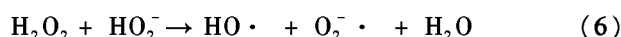
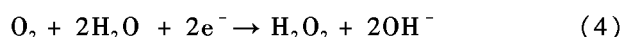
当阴极使用具有强吸附性的活性炭材料时, 可以把含氯有机物吸附到电极的表面, 然后在电极表面进行还原脱氯反应. 在还原的环境中通入 H₂, 由于金属钯具有较强的吸氢脱氯能力, 即可通过还原作用脱除氯酚污染物中的氯取代基, 使其变为 Cl⁻

和母体苯酚.

在本实验体系中, 使用的电极是 Pd/C 气体扩散阴极, 所以, 当体系采用通入氢气和氢气 + 空气的方式时, 4-氯酚在阴极室有很好的转化率和脱氯率. 通入 H₂ 使阴极上的 Pd/C 催化剂有较强的脱氯能力, 这也是通入氢气和氢气 + 空气 2 种体系中阴极室和阳极室的氯离子浓度达到最大值的时间比通入空气体系的要相应提前的原因.

4.2 阴极间接氧化反应机理

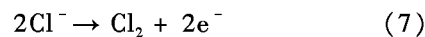
在实验过程中, 由于涤纶隔膜的存在, 导致阴极室内电解液在实验开始后很快达到碱性条件 (pH ≈ 12.8). 在 C/PTFE 气体扩散电极表面, 空气中提供的 O₂ 在阴极还原产生 H₂O₂, H₂O₂ 在碱性条件下转化为 HO₂⁻, 并进一步分解为 HO·、O₂⁻· (Fang *et al.*, 1999):



HO· 和 O₂⁻· 可以将 4-氯酚及其氧化中间产物氧化, 尤其 HO· 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 CO₂ 和 H₂O, 不会产生二次污染. 作者已对上述机理进行了验证, 详细过程见文献 (Wang *et al.*, 2005). 根据氧的电化学还原行为检测结果 (图 5) 可以知道, 在 C/PTFE 气体扩散电极里掺杂 Pd 催化剂可以促进 H₂O₂ 的生成. 通入氢气时, 没有氧气存在则阴极不产生 H₂O₂, 不发生氧化反应; 通入空气后阴极室对有机物发生了氧化反应, 所以, 在使用氢气 + 空气的通气方式时, 阴极室中 COD 的去除效果比较好.

4.3 阳极反应机理

本实验所使用的阳极具有较低的析氯过电位. 控制一定的阳极电压, 在阳极上可以发生析氯反应:



因此, 在阴极室还原脱除的大量 Cl⁻ 通过隔膜扩散到阳极室, 然后 Cl⁻ 在阳极会进一步被氧化为 Cl₂ 而脱离电解体系, 进入后续气体吸收装置.

在实验过程中, 由于涤纶隔膜的存在, 导致阳极室内电解液在实验开始后很快达到酸性条件 (pH ≈ 0.7). 在酸性条件下, H₂O 会在阳极表面放电并生成吸附在阳极表面的 HO·, 吸附在阳极表面的 HO· 可能与阳极材料中的氧原子相互作用, 自由基中的氧原子通过某种途径进入阳极金属氧化物 MO_x 的晶格之中, 从而形成所谓的过氧化物 MO_{x+1}, 即化

学吸附的活性氧,其主要参与“电化学转换”过程(Canizares *et al.*, 1999). 选择特定的阳极材料,如 Ti/IrO₂和 Ti/RuO₂,其表面羟自由基浓度几乎为零,可使阳极氧化反应控制在“电化学转化”阶段,只使芳香族有机物开环生成无毒的羧酸. 本实验所使用的阳极 Ti/IrO₂/RuO₂即属于此类材料.

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”,由于从阴极室扩散到阳极室的氯离子已经在阳极被氧化为 Cl₂而脱离电解体系,基本上不转化成次氯酸参与氧化有机物反应,进而避免了二次氯代中间产物的生成. 所以,在阳极室中,3 种通气方式下的 COD 去除效果基本相同.

综上所述,在采用氢气还原法制备的 Pd/C 催化剂电极体系中,当通入空气时脱氯效果不是很好;通入氢气时,阴极室 COD 去除效果也不理想;当先通氢气后通空气时,对 4-氯酚的去除效果则最好. 这说明,由 Pd/C 催化剂制备成的 C/PTFE 气体扩散阴极可通过还原和氧化相结合的方法对氯酚类有机物进行降解,并具有很高的催化活性.

5 结论(Conclusions)

1) 采用氢气还原法制备的 Pd/C 催化剂中, Pd 主要以金属状态存在, Pd 以无定形态存在并高度分散在活性炭表面,金属 Pd 形状比较规则,粒子大小均匀,粒径在 4.1 nm 左右;所制备的含量为 0.5% Pd/C 催化剂表面 Pd 摩尔分数达到了 1.29%.

2) 使用压片法制备的 Pd/C 气体扩散阴极,并采用先通氢气后通空气的方式对 4-氯酚的去除效果是较好的. 在实验开始先通入氢气,由于 Pd 较强的吸氢脱氯能力,当反应进行到 60 min 时,脱氯率达到最高,为 99.9%;60 min 后通入空气, Pd 促进 H₂O₂的生成,致使 COD 去除效果迅速提高. 这一运行方式充分发挥了氧化、还原的优势,既避免了脱氯去毒不完全的问题,又实现了有机物彻底降解矿化的最终目标.

通讯作者简介:王建龙(1964—),男,教授(博导). 主要研究方向为水污染控制、环境生物技术.

References:

- Antonarakis S, Androulaki E, Dimotikali D, *et al.* 2002. Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H₂O₂ [J]. *J Photochem Photobiol (A: Chem)*, 148: 191—197
- Birkin P R, Evans A, Milhano C, *et al.* 2004. The mediated reduction of lindane in DMF [J]. *Electroanalysis*, 16(7): 583—587
- Canizares P, Domingues J A, Rodrigo M A, *et al.* 1999. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38: 3779—3785
- Chen S T, Stevens D K, Kang G Y. 1999. Pentachlorophenol and crystal violet degradation in water and soil using heme and hydrogen Peroxide [J]. *Water Research*, 33(17): 3657—3665
- Connors T F, Rusling J F. 1983. Removal of chloride from 4,4'-dichlorobiphenyl and 4-chlorobiphenyl by electrocatalytic reduction [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 130: 1120—1121
- Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* 2000. Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol [J]. *Environ Sci Technol*, 34(7): 1265—1268
- Fang J M, Sun R C, Salisbury D, *et al.* 1999. Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 66(3): 423—432
- Hirvonen A, Trapido M, Hentunen J, *et al.* 2000. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 41: 1211—1218
- Merica S G, Bunce N J, Jedral W, *et al.* 1998. Electroreduction of hexachlorobenzene in protic solvent at Hg cathodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(6): 645—651
- Oturan M A, Oturan N, Lahitte C, *et al.* 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemical assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507: 96—102
- Wang H, Yu X J, Sun D Z. 2005. Study on the degradation mechanism of phenol in a new electrochemical oxidation system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25(6): 901—907 (in Chinese)
- Wang H, Yu X J, Sun D Z. 2005. Degradation mechanism of phenol in C/PTFE O₂-fed cathode by determining the product of oxygen electroreduction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 16(8): 1129—1132

中文参考文献:

- 王辉, 于秀娟, 孙德智. 2005. 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*, 25(6): 901—907