

光电化学协同催化降解孔雀绿的研究

李明玉¹,刁增辉¹,宋琳¹,王心乐¹,张渊明²

(1. 暨南大学环境工程系, 广州 510630; 2. 暨南大学化学系, 广州 510630)

摘要:以热氧化法制备的TiO₂/Ti薄膜电极为阳极、石墨电极为阴极、饱和甘汞电极为参比电极,设计了一种新型的双槽光电化学协同催化反应器,用离子交换膜连通反应器的两电极槽,考察了pH、孔雀绿初始浓度、连通方式等因素对降解脱色效率的影响,研究了孔雀绿的催化降解过程动力学,并根据其降解前后的紫外-可见光谱的变化,探讨了其催化降解过程.结果表明,初始浓度为30 mg·L⁻¹的孔雀绿溶液,在pH=3时,经过120 min的光电化学协同催化降解,脱色率可达97.7%;孔雀绿的光电化学催化降解反应属于准一级反应;·OH不仅攻击了其分子内的强生色基团,破坏了大分子共轭体系,而且孔雀绿大分子内的芳香环或具有芳环的中间产物也被氧化降解为小分子化合物.

关键词:光电催化;光电化学催化;二氧化钛;孔雀绿;离子交换膜

中图分类号:X13; O6433 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1538-06

Studies on Photo-electron-chemical Catalytic Degradation of the Malachite Green

LI Ming-yu¹, DIAO Zeng-hui¹, SONG Lin¹, WANG Xin-le¹, ZHANG Yuan-ming²

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 2. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: A novel two-compartment photo-electro-chemical catalytic reactor was designed. The TiO₂/Ti thin film electrode thermally formed was used as photo-anode, and graphite as cathode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode in the reactor. The anode compartment and cathode compartment were connected with the ionic exchange membrane in this reactor. Effects of initial pH, initial concentration of malachite green and connective modes between the anode compartment and cathode compartment on the decolorization efficiency of malachite green were investigated. The degradation dynamics of malachite green was studied. Based on the change of UV-visible light spectrum, the degradation process of malachite green was discussed. The experimental results showed that, during the time of 120min, the decolouring ratio of the malachite green was 97.7% when initial concentration of malachite green is 30 mg·L⁻¹ and initial pH is 3.0. The catalytic degradation of malachite green was a pseudo-first order reaction. In the degradation process of malachite green the azo bond cleavage and the conjugated system of malachite green were attacked by hydroxyl radical. Simultaneity, the aromatic ring was oxidized. Finally, malachite green was degraded into other small molecular compounds.

Key words: photoelectrocatalysis; photo-electron-chemical catalytic; titanium oxide; malachite green; ionic exchange membrane

光电催化是在阳极偏压的作用下,使负载型二氧化钛薄膜光阳极上的光生电子转移到阴极,从而使二氧化钛阳极上的光生电子和空穴得到有效的分离,显著提高光催化效率^[1,2].在光电催化研究中,以采用惰性Pt电极作阴极为主,Pt阴极除作为辅助电极或对电极之外,不对反应器中的有机物进行直接的催化降解^[3].而采用具有较高析氢电位的石墨电极作阴极,还原阴极槽溶液中的溶解氧生成H₂O₂,并与Fe²⁺或紫外光组成电Fenton体系或H₂O₂/UV体系,从而使光电催化反应器中的阴极、阳极同时对水中有机污染物进行催化降解,进一步提高了光电催化反应器的催化降解效率^[4,5].

在双槽光电催化反应器中,为连通阴、阳两电极槽使电流形成回路,常用具有液接电势较小的盐桥来连接.根据光电催化的机理,阳极发生的是产H⁺

反应,而在石墨阴极(阴极槽)则是一个耗H⁺反应: O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O₂,提高H⁺浓度可促进阴极产生H₂O₂,从而强化H₂O₂/UV体系对阴极槽中有机物的催化降解^[5].因此,若能使光电催化反应器阳极槽中产生的H⁺,有效地转移到阴极槽中,将会进一步提高反应器的催化降解效率.但是,目前鲜见相关的研究报道.本实验用离子交换膜代替盐桥,在使阴、阳两极槽的电流形成回路的同时,实现了两槽之间H⁺的定向转移,促进阴极产生H₂O₂,显著提高了反应器的光电催化效率;以孔雀绿为目标降解

收稿日期:2009-09-06;修订日期:2009-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目(20676050);广东省自然科学基金项目(8451063201001261);暨南大学青年基金项目(51208028)

作者简介:李明玉(1964~),男,博士,教授,主要研究方向为水污染防治工程与技术、水处理材料等,E-mail: limingyu2000@163.com

物,考察了该光电化学协同催化反应器对有机物进行催化降解时的影响因素,并对孔雀绿的催化降解动力学和催化降解过程进行了研究探讨。

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

试剂:孔雀绿($C_{23}H_{25}N_2Cl$,分析纯, MG),硫酸钠(分析纯),其它试剂也为分析纯。

主要仪器设备:自制光电化学催化集成反应器(见图1);DJS-292 双显恒电位仪(上海雷磁新泾仪器有限公司);高纯石墨电极材料(广州市金龙特种石墨制品厂);ACO-9610 海利隔膜式氧泵(广东海利集团有限公司);TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);GGZ-125 紫外线高压汞灯(波长 200 ~ 670 nm, 125 W, 上海亚明有限公司);85-1 型磁力搅拌器(上海司乐仪器厂);217 型甘汞参比电极(上海精密科学仪器有限公司);MF47 万用电表(南京金川电表制造有限公司);pH-3C 数显 pH 计(Ridao Instrument);SX 高温箱形电炉(上海博迅实业有限公司医疗设备厂);TOC-csh 总有机碳测定仪(Shimadzu)等。

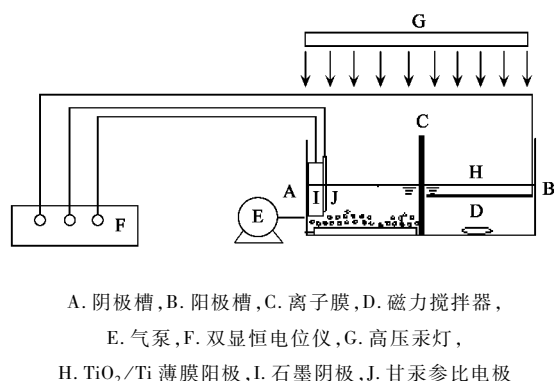


图1 光电化学催化反应器实验装置示意
Fig.1 Schematic diagram of photo-electro-chemical catalytic reactor

1.2 实验方法

光电化学协同催化反应器如图1所示。通过离子交换膜C连通阴极槽A和阳极槽B,高压汞灯G产生的紫外光同时照射阴、阳极槽;采用热氧化法制备^[6]的TiO₂/Ti薄膜阳极H、石墨阴极I和参比电极J分别与DJS-292双显恒电位仪的相关输出端连接,催化反应器工作于恒电位模式,阳极和阴极的有效面积分别为19.6 cm²和12.3 cm²。阳极槽和阴极槽均注入150 mL一定浓度的孔雀绿溶液,溶液的初始pH根据需要分别用H₂SO₄和NaOH进行调节,溶液中支持电解质为0.05 mol · L⁻¹ Na₂SO₄溶液。

阳极槽采用磁力搅拌器进行搅拌,阴极槽采用鼓空气的方式进行搅拌,同时不断向阴极槽补充溶解氧。为保证阴极槽溶液中有足够的溶解氧,实验开始前预曝气30 min。

1.3 分析测定方法

1.3.1 溶液降解脱色率

在催化反应过程中,按照一定的时间间隔取样,通过TU-1901双光束紫外-可见分光光度计分析检测溶液的吸光度,并按照式(1)计算孔雀绿溶液的降解脱色率:

$$E_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E_t 是处理到 t 时刻时孔雀绿溶液的脱色率, A_0 是催化降解处理前原孔雀绿溶液在其最大吸收波长618 nm处的吸光度, A_t 是处理到 t 时刻时溶液的吸光度。

1.3.2 溶液矿化率的分析方法

取一定脱色率的溶液,经0.45 μm滤膜抽滤后,用Shimadzu TOC-csh型总有机碳测定仪测定样品的总有机碳含量,并按照式(2)计算矿化率:

$$\eta = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, T_0 为催化降解处理前孔雀绿溶液的TOC, T_t 为催化降解反应进行到 t 时刻时,溶液的TOC值。

2 结果与讨论

2.1 pH对孔雀绿的降解脱色率的影响

在孔雀绿初始浓度30 mg · L⁻¹,阴极电位 $E_c = -0.66$ V时,考察了不同pH值下的催化降解效果,结果见图2。

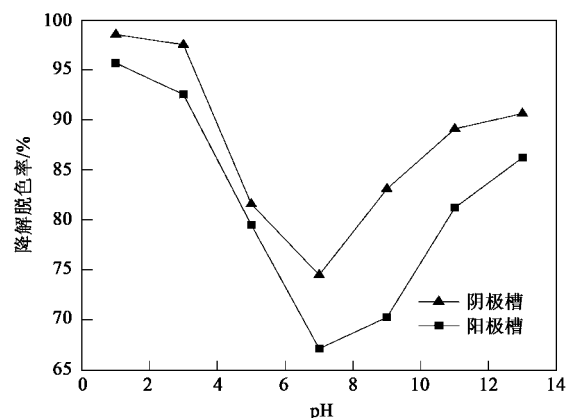
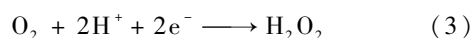


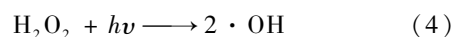
图2 pH值对阴、阳极槽内孔雀绿降解脱色效果的影响
Fig.2 Decolorization efficiencies of MG at various initial pH values in two-chamber electrolysis cells

由图2可知,随着溶液初始 pH 在 1~13 范围内递增,阴极槽和阳极槽中孔雀绿溶液的降解脱色率都呈先减小后增大的变化规律. 在 pH 为 1~3 条件下,溶液的催化脱色效果最好,阴、阳两电极槽中溶液的最大脱色率分别达到 97.7% 和 95.2%;在中性条件下,降解脱色率最低,阴、阳两极分别为 74.5% 和 67.2%;在碱性条件下,两电极槽中溶液的脱色率又随 pH 值的增大而升高.

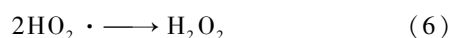
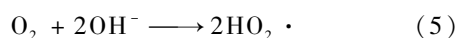
在阴极槽出现以上结果,是因为在酸性条件下,石墨阴极还原溶液中溶解氧,产生 H_2O_2 反应^[4,7]:



在紫外光照射下,阴极槽中产生的 H_2O_2 与 UV 构成 H_2O_2 /UV 催化体系,产生具有强氧化能力的 $\cdot OH$ ^[4,8,9]:

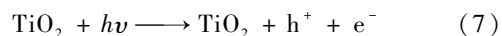


由此可知,随着阴极槽溶液中的 H^+ 浓度的增大,产生的 H_2O_2 的量也就越多,在 UV/ H_2O_2 催化体系生成的 $\cdot OH$ 也就越多,从而有更多的具有强氧化性的 $\cdot OH$ 去催化降解孔雀绿,提高其降解脱色率. 而在碱性条件下,则发生以下反应^[5]:

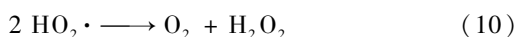
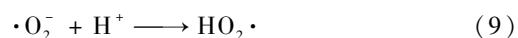


因为在碱性条件下,溶液中的 O_2 与 OH^- 发生反应(5),即 O_2 在石墨阴极上还原生成了 $HO_2 \cdot$, $HO_2 \cdot$ 不仅能够直接攻击孔雀绿提高脱色率,也可以按(6)式反应生成 H_2O_2 ,并与紫外光形成 UV/ H_2O_2 催化体系,提高孔雀绿的脱色率. 但碱性条件下孔雀绿的脱色率明显低于酸性环境中的脱色率.

另外,在阳极槽中,通过紫外光的照射,使光敏半导体材料钛基 TiO_2 薄膜电极激发产生“电子-空穴对”:

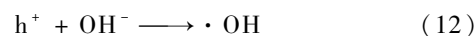


吸附在钛片上的 O_2 、 H_2O 等与“电子-空穴对”作用,产生 $\cdot OH$ 等氧化性极强的自由基. 在酸性条件下,发生以下反应^[10,11]:



从以上反应可以看出,随着 pH 的减小, H^+ 的浓度越大,阳极槽所生成的 $2 HO_2 \cdot$ 越多,从而产生更多 H_2O_2 和 $\cdot OH$,催化降解效果越来越好. 而在碱性条件下,在 TiO_2 表面产生的 h^+ ,可将吸附在其表

面上的 OH^- 和 H_2O 氧化成 $\cdot OH$ ^[12,13]. 随着溶液 pH 值的升高,促使式(12)向右进行,产生更多的 $\cdot OH$,从而提高有机物的降解率.



然而,在中性条件下,因在 TiO_2 阳极表面缺少有效提供产生 $\cdot OH$ 的 H^+ 和 OH^- ,导致产生的 $\cdot OH$ 少,催化降解效果差.

另外,由图2还可以看出,孔雀绿在阴极槽中的降解率始终比阳极槽的高. 这可能与两电极槽中孔雀绿催化降解反应发生的部位不同有关. 在阴极槽中,石墨阴极上产生的 H_2O_2 ,能够在曝气搅拌的过程中较快地扩散到阴极槽溶液中,并与紫外光形成 UV/ H_2O_2 催化体系,在整个电极槽中发生均相催化反应. 而在阳极槽中,孔雀绿的催化降解反应,主要发生在 TiO_2 /Ti 薄膜阳极表面,孔雀绿只能在阳极表面被随时产生的空穴所氧化降解. 该反应属于非均相催化反应,其反应速率既受溶液中孔雀绿传质扩散速率和浓差极化的制约,也受电极表面光生空穴和光生电子分离效率的影响.

2.2 不同连通方式对孔雀绿的降解脱色率影响

在孔雀绿初始浓度 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴极电位 $E_c = -0.66 \text{ V}$, pH=3.0 实验条件下,考察了在阴极槽和阳极槽之间使用不同的连通方式时,对阴、阳两电极槽中孔雀绿溶液降解效果的影响. 结果见图3.

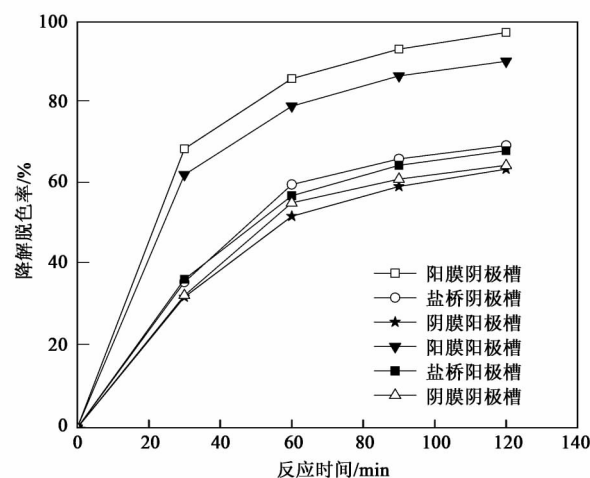


图3 不同连通方式对两电极槽孔雀绿的催化降解脱色效果的影响

Fig.3 Decolorization efficiencies of MG at various connective modes in two-chamber electrolysis cells

可以看出,在阴、阳极槽中,使用阳离子交换膜时的降解脱色率远比使用盐桥、阴离子交换膜的脱

色率高,降解速度要快,120 min 后,使用阳离子交换膜的降解脱色率分别高达 97.4%、90.1%;而使用阴离子交换膜、盐桥的降解率仅能达到 60.0% 左右。

当使用阳离子交换膜时,阳极产生的 H^+ 能透过膜进入阴极槽,促进式(3)和式(4)向右进行,提高催化降解效果。同时,因为阳极所生产的 H^+ 不断地被转移掉,从而促进了式(13)向右进行,产生更多的 $\cdot OH$,促使阳极对孔雀绿的降解。而当用阴离子交换膜时,阳极产生的 H^+ 不能通过膜进入阴极槽,不利于式(3)、式(4)和式(13)的进行,故反应器对孔雀绿的催化降解效果较差。当使用盐桥时,阳极产生的 H^+ 也不能进入阴极,其结果类似于使用阴离子交换膜。

2.3 孔雀绿初始浓度对其降解脱色率的影响

在阴极电位 $E_c = -0.66$ V, pH = 3.0 时,考察了初始浓度对阴极槽孔雀绿降解效果的影响。结果见图 4。

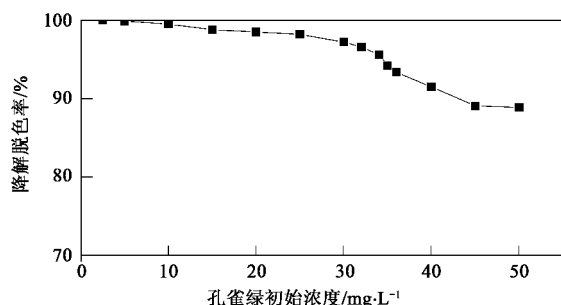


图 4 初始浓度对阴极槽孔雀绿的降解脱色效果的影响

Fig. 4 Decolorization efficiencies of MG at various initial concentrations in cathode chamber

由图 4 可知,在 120min 的反应时间内,当孔雀绿初始浓度由 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其降解脱色率随浓度的增加而缓慢下降;而当其初始浓度 $> 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,其降解脱色率下降较快。

在光电催化反应中, TiO_2 膜浸入溶液后,其表面经历了羟基化作用。表面羟基作为活性点位,溶解氧、有机物等在该活性点位被吸附并发生反应。同时, TiO_2 膜电极的有效面积固定,活性点位的数量也固定,当孔雀绿初始浓度 $< 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,由于 TiO_2 膜表面的活性点位所吸附的孔雀绿没有达到饱和,有充足的活性点位可以用来参与反应,所以降解脱色率随浓度的增加而缓慢下降。当孔雀绿初始浓度 $> 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,该 TiO_2 膜上的活性点位已经达到了饱和,已经没有足够的活性点位参与反应,从

而导致了孔雀绿降解脱色率出现了下降较快。

另外,当孔雀绿溶液浓度增大时,溶液色度加深,影响对紫外光的充分利用,也是导致降解率随浓度增大而逐渐下降的原因之一。

2.4 催化降解反应动力学

在 pH = 3.0, 阴极电位 $E_c = -0.66$ V 时,考察了不同孔雀绿初始浓度下的催化降解动力学曲线,结果如图 5、图 6 所示。可以看出,每一初始浓度下的孔雀绿降解脱色反应,基本上均符合一级反应动力学方程,其速率方程可表示为:

$$-\ln \frac{c_t}{c_0} = kt \quad (14)$$

式中, k 是表观反应速率常数, c_0 和 c_t 分别为孔雀绿初始浓度和降解进行到 t 时刻时的浓度,所得到的反应动力学方程及相应参数如表 1、表 2 所示。

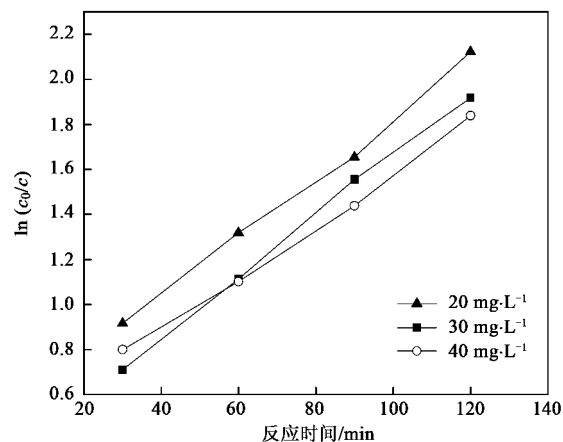


图 5 阴极槽中孔雀绿溶液 $\ln(c_0/c)-t$ 回归曲线

Fig. 5 Derivation of pseudo-first order rate constants of MG in cathode chamber

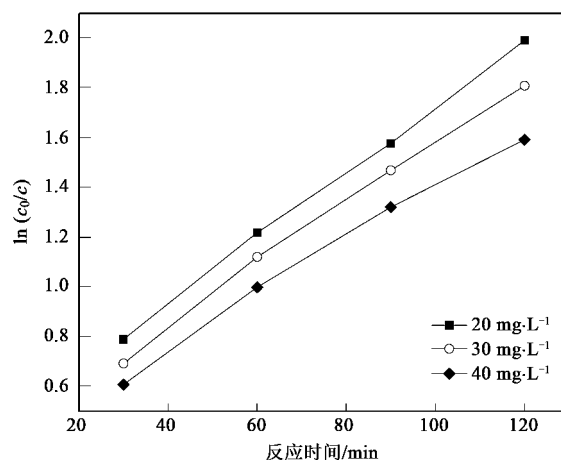


图 6 阳极槽中孔雀绿溶液 $\ln(c_0/c)-t$ 回归曲线

Fig. 6 Derivation of pseudo-first order rate constants of MG in anode chamber

表 1 阴极槽不同浓度的孔雀石绿溶液的降解
反应动力学方程拟合参数

Table 1 Pseudo-first order rate constants for degradation of MG at different initial concentrations of MG in cathode chamber				
$c_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c_0/c)$	R	k/min^{-1}	$t_{0.5}/\text{min}$
20	$0.013\ 6t + 0.307\ 8$	0.998 6	0.013 6	50.96
30	$0.013\ 2t + 0.514\ 8$	0.996 1	0.013 2	52.51
40	$0.011\ 5t + 0.431\ 1$	0.995 9	0.011 5	60.27

表 2 在阳极槽不同浓度的孔雀石绿溶液的降解
反应动力学方程拟合参数

Table 2 Pseudo-first order rate constants for degradation of MG at different initial concentrations of MG in Anode chamber				
$c_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\ln(c_0/c)$	R	k/min^{-1}	$t_{0.5}/\text{min}$
20	$0.013\ 2t + 0.403\ 9$	0.998 9	0.013 2	52.51
30	$0.012\ 3t + 0.349\ 3$	0.996 8	0.012 3	56.35
40	$0.010\ 9t + 0.312\ 2$	0.993 2	0.010 9	63.59

由图 5、图 6 和表 1、表 2 可知,在阴、阳两极槽里,随着孔雀石绿溶液初始浓度的增大,表观反应速率常数逐渐减小,半衰期延长.孔雀石的催化降解过程,用准一级动力学方程进行拟合^[14,15],孔雀石的 $\ln(c_0/c)$ 与反应时间有很好的直线关系,其线性相关系数 R 都大于 0.99. 因此也就从实验上验证了孔雀石的降解符合准一级动力学规律,与其他研究分析相吻合^[16,17].

2.5 孔雀石绿溶液的降解与矿化

在孔雀石绿初始浓度 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, 阴极电位 $E_c = -0.66\text{ V}$, 实验条件下,研究了孔雀石绿在两极槽中的脱色率和矿化率随反应时间的变化关系,结果见图 7.

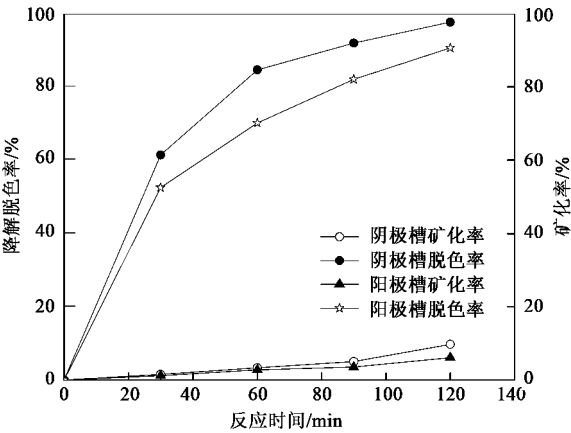


图 7 两极槽孔雀石绿降解脱色率及矿化曲线
Fig.7 Curves of decoloration and mineralization of MG in two-chamber electrolysis cells

对图 7 在不同时间段孔雀石的脱色率及矿化率进行比较可知,在 120 min 的催化反应中,孔雀石在

阴、阳极槽的脱色率随反应时间的增加而快速增大,脱色率最高分别达到 97.7%、90.6%. 然而,在 120 min 的反应时间内,矿化率却随反应时间的延长而变化很小,矿化率仅分别达到 9.7% 和 6.2%. 可见,孔雀石的脱色率与矿化率之间有很大的差别. 实际上,染料的颜色是由染料大分子共轭体系对光的吸收所致,而染料大分子中的生色基团易于受 $\cdot\text{OH}$ 攻击,破坏大分子共轭体系,导致生色基团断裂,从而发生脱色反应,促使脱色率在短时间内快速提高. 然而,矿化率则与染料大分子降解为中间产物后再逐步转化即矿化为二氧化碳和水直接相关,但是这些中间产物的矿化,需要通过 $\cdot\text{OH}$ 的加成、取代、电子转移等反应过程,使中间产物逐渐分解,并最终转化为二氧化碳和水. 这一过程是比较复杂而缓慢的^[18],所以孔雀石脱色容易矿化难.

2.6 降解反应前后紫外可见光谱图分析对比

为了考察孔雀石绿的光电化学催化降解的效果与其分子结构变化之间的关系,在初始浓度 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$, 阴极电位 $E_c = -0.66\text{ V}$ 条件下,对降解前后的水样进行紫外-可见光谱分析,结果如图 8 所示.

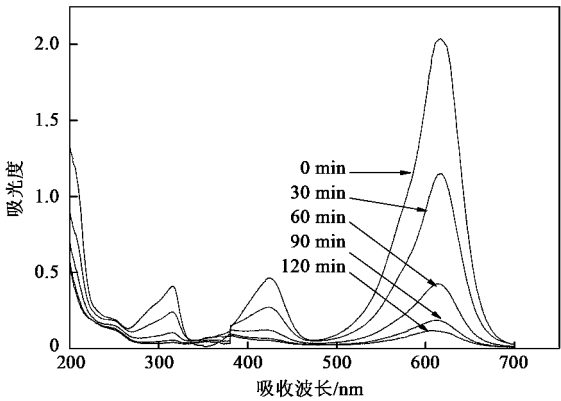


图 8 光电化学协同催化降解孔雀石的紫外可见
吸收光谱变化
Fig.8 UV-vis spectral changes of MG during photoelectrocatalytic oxidation

由图 8 可知,降解前孔雀石绿水样在 230、315、424、618 nm 处,出现了 4 个吸收峰. 其中在 230 nm 附近的峰是苯环的吸收峰^[19],由于苯基是吸电子基团,它的引入使分子的最低空轨道能级下降,导致孔雀石绿的最大吸收波长向长波方向移动,在 315 nm 和 424 nm 波长处的为一些极性、不饱和官能团和多环芳香烃的共轭体系的吸收峰. 根据实验现象知,在降解脱色处理过程中,反应器中孔雀石绿溶液的颜色

逐渐降低. 这一现象与图 8 的紫外-可见光谱分析结果相对应. 随反应时间的延长, 反应器中溶液色度逐渐降低. 在 315、424 和 618 nm 处孔雀绿各特征吸收峰逐渐减弱, 甚至消失, 这说明具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 攻击了孔雀绿分子结构中不饱和基团和共轭体系, 从而使共轭发色体系逐渐被降解破坏; 在 230 nm 附近的苯环吸收峰, 随着降解反应的进行而不断减弱, 这说明在经过催化降解后, 孔雀绿大分子共轭体系被破坏后, 继而形成的苯环类中间产物又进一步被降解破坏, 最终降解为一些小分子化合物, 甚至部分转化为二氧化碳和水.

另外, 从光谱图 8 可知, 在光电化学催化降解孔雀绿过程中, 其在 618 nm 处的最大吸收峰, 不仅随催化反应的延长而逐渐降低, 而且其峰值逐渐向右移动, 在 120 min 时最大吸收峰出现在 607 nm 处, 即出现了最大吸收波长蓝移的现象, 这是由于在催化过程中, 发生了去甲基化反应引起的^[20].

3 结论

(1) 孔雀绿溶液的初始 pH 值是影响其催化降解脱色率的重要因素, 与近中性的条件相比, 在酸性和碱性条件下, 孔雀绿的降解脱色效果较好.

(2) 在光电化学协同催化反应中, 用离子交换膜代替盐桥连通阴、阳两电极槽, 可使氢离子由阳极槽向阴极槽中定向传递, 不断补充阴极对氢离子的消耗, 产生更多过氧化氢, 促进 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 光催化体系对孔雀绿的催化降解.

(3) 孔雀绿的催化降解反应可用准一级动力学方程进行拟合, 从实验上验证了孔雀绿的催化降解符合准一级动力学规律.

(4) 孔雀绿在光电化学协同反应器中被催化降解时, $\cdot\text{OH}$ 不仅攻击了孔雀绿分子内强生色基团, 破坏了大分子共轭体系, 从而发生降解脱色反应, 而且孔雀绿大分子内的芳香环或具有芳环的中间产物也被氧化降解为小分子化合物; 相对于降解脱色过程而言, 孔雀绿的矿化是一个比较缓慢的过程.

参考文献:

- [1] Hidaka H, Ajisaka K, Horikoshi S, *et al.* Comparative assessment of the efficiency of TiO_2/Ti thin film electrodes fabricated by three deposition methods photoelectrochemical degradation of DBS anionic surfactant[J]. J Photoch Photobio A, 2001, **138** (2): 185-192.
- [2] 冷文华, 张昭. 光电催化降解苯胺的研究——外加电压的影响[J]. 环境科学学报, 2001, **21** (6): 710-714.
- [3] 王海燕, 蒋展鹏. 电助光催化氧化苯甲酰胺[J]. 中国环境科学, 2004, **24** (6): 674-678.
- [4] Li M Y, Xiong L, Chen Y Y, *et al.* Photo-electro-chemical catalytic degradation of acid scarlet 3R dye [J]. Sci China Ser B, 2005, **48** (4): 297-304.
- [5] 李明玉, 尚薇, 王心乐, 等. 光电化学协同催化降解甲基橙的研究[J]. 中国环境科学, 2009, **29** (5): 512-517.
- [6] 杨洁, 徐红, 赵尧敏, 等. 热氧化制备 TiO_2 纳米薄膜电极及其光电化学性质研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, **36** (7): 1283-1285.
- [7] Leng W H, Zhu W C, Ni J, *et al.* Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO_2 as photoanode with simultaneous production of H_2O_2 at the cathode[J]. Appl Catal A-Gen, 2006, **300**: 24-35.
- [8] Huang C P, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation; Its present role and potential future in hazardous waste treatment [J]. Waste Manage, 1993, **13**: 361-377.
- [9] Brillas E, Saulea R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol to phenol, electro-fenton, photoelectron-fenton, and peroxy-coagulation processes[J]. J Electrochem Soc, 1998, **145**: 759-765.
- [10] 韩兆慧, 赵华侨. 半导体多相光催化应用研究进展[J]. 化学进展, 1999, **1** (11): 1-10.
- [11] Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineraization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes [J]. Water Res, 2000, **34**: 2253-2262.
- [12] 刘志培, 杨惠芳. 苯胺降解菌的分离和特性研究[J]. 环境科学学报, 1999, **19** (2): 174-179.
- [13] 李国亭, 曲久辉, 张西旺, 等. 光助电催化降解偶氮染料酸性橙 II 的降解过程研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26** (10): 1618-1623.
- [14] Ollis D F, Hsiao C Y, Budiman L, *et al.* Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes [J]. J Catal, 1984, **88**: 89-96.
- [15] Ollis D F, Contaminant degradation in water, heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants [J]. Environ Sci Technol, 1985, **19**: 480-484.
- [16] Oturan M A, Guivarch E, Oturan N, *et al.* Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} -catalyzed electro-Fenton process [J]. Appl Catal B-Environ, 2008, **82**: 244-254.
- [17] Daneshvar N, Salari D, Behnajady M A. Decomposition of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate by UV/TiO_2 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes; a comparison of reaction rates [J]. Iran J Chem Chem Eng, 2002, **21**: 55-62.
- [18] Cheng M M, Ma W H. Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over $\text{Fe}(\text{III})$ -loaded resin in the presence of H_2O_2 at neutral pH values [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 1569-1575.
- [19] 钱湛, 韦朝海. $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解活性艳橙 X-GN 废水的研究[J]. 环境化学, 2006, **25** (2): 194-195.
- [20] Behnajady M A, Modirshahla N, Shokri M, *et al.* Effect of operational parameters on degradation of malachite Green by ultrasonic irradiation [J]. Ultrason Sonochem, 2008, **15**: 1009-1014.