

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## IrO<sub>2</sub> 电极在 4-氯苯酚水溶液中的电化学活性

王晓梅<sup>1</sup> 胡吉明<sup>1,\*</sup> 张鉴清<sup>1,2</sup> 曹楚南<sup>1</sup><sup>1</sup> 浙江大学化学系, 杭州 310027; <sup>2</sup> 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要:** 研究了在 4-氯苯酚(简称氯酚)电化学稳定窗口内氯酚对 Ti 基 IrO<sub>2</sub> 电极在酸性水溶液中电化学活性的影响. 循环伏安(CV)与电化学阻抗谱(EIS)测试均显示, 几乎在整个氯酚的电化学稳定电位区间内, 氯酚对氧化物电极均起到活化作用. 以金属 Ir 电极为对比试样的测试结果却显示, 由于氯酚易于在金属表面吸附, 氯酚在其电化学稳定窗口内对金属电极的活性产生抑制作用. 基于氯酚对上述两类电极电化学行为影响的差异, 提出活性氧化物自身在上述电位区间内发生从低价态到高价态的转变, 进而用于氧化去除吸附在电极表面的有机分子, 可能是氯酚对 IrO<sub>2</sub> 电极造成活化的主要原因.

**关键词:** 电化学活性; IrO<sub>2</sub> 电极; 4-氯苯酚; 水溶液; 活化

**中图分类号:** O646.5; TQ151.4

## Electrochemical Activity of IrO<sub>2</sub> Electrodes in Aqueous Solutions Containing 4-Chlorophenol

WANG Xiao-Mei<sup>1</sup> HU Ji-Ming<sup>1,\*</sup> ZHANG Jian-Qing<sup>1,2</sup> CAO Chu-Nan<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China; <sup>2</sup>State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China

**Abstract:** The effect of 4-chlorophenol (4-CP) on the electrochemical activity of Ti-based IrO<sub>2</sub> electrodes in acidic aqueous solutions was investigated within the electrochemical window for 4-CP. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements both indicated that the existence of 4-CP in solution resulted in the activation of the IrO<sub>2</sub> electrode in the electrochemical window. However, the testing results at metallic Ir electrode showed that the electrode activity was inhibited by 4-CP because of its adsorption onto the metal surface. A possible mechanism is proposed based on the influence of 4-CP on the electrochemical activities of these two electrode materials. The activation of IrO<sub>2</sub> is believed to be related to its ease of transition from lower-valent to higher-valent oxides in the electrochemical window. The later oxides can be chemically oxidized and can remove organic molecules that are adsorbed onto the oxide electrode surface.

**Key Words:** Electrochemical activity; IrO<sub>2</sub> electrode; 4-Chlorophenol; Aqueous solution; Activation

自从上世纪 60 年代荷兰人 Beer<sup>[1]</sup>成功开发出 Ti 基贵金属氧化物(如 RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub> 等)涂层阳极(也称尺寸稳定性阳极, DSA)以来, 这种新型阳极已经被广泛地应用于氯碱生产、水电解、污水处理、有机物合成及电沉积等工业中<sup>[2,3]</sup>. 其中, 由于对氧析出反应

具有优异的电催化活性(低的析氧过电位), 而且具有高的电化学稳定性, IrO<sub>2</sub> 系氧化物阳极被认为是析氧用的最佳阳极<sup>[4]</sup>, 倍受关注.

近年来, 随着环境问题和能源问题的日益突出, 二氧化铱阳极在含有机物的水溶液中的电化学行为

Received: March 30, 2009; Revised: May 21, 2009; Published on Web: June 9, 2009.

\*Corresponding author. Email: kejmhu@zju.edu.cn; Tel: +86-571-87952318.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20473072).

国家自然科学基金(20473072)资助项目

已逐渐成为研究的热点. 与一些具有高析氧过电位的阳极(如  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  等)表面发生的直接氧化不同, 有机污染物在  $\text{IrO}_2$  阳极上主要发生间接的电氧化, 进而生成可生物降解的有机中间产物<sup>[5]</sup>. 另外, 利用上述间接氧化的特性, 可实现有机物在  $\text{IrO}_2$  电极上的选择性氧化, 从而在有机物的电化学生成领域得到应用<sup>[6]</sup>.

在我们先前的研究中, 对于  $\text{IrO}_2$  电极在甲醇、甲酸、甲醛小分子有机物水溶液中的电化学行为与耐用性已经有了一定的探索<sup>[7,8]</sup>, 发现由于小分子有机物易在电极表面发生吸附, 从而导致电极的活性下降; 同时在电解使用过程中, 有机物加速了活性氧化物的溶解脱落, 从而加速电极的失效. 然而在含芳香类有机物水溶液中,  $\text{IrO}_2$  电极的失活不再单纯是由有机分子在电极表面的吸附与氧化物的溶解脱落造成, 而主要是由于有机分子在电极表面聚合成膜引起的. 这是由于, 酚或其衍生物在电极表面发生电氧化, 首先产生酚氧基自由基, 这些自由基很容易在电极表面聚合而不易被进一步氧化去除<sup>[9-11]</sup>. 由于所形成的聚合物膜具有低的渗透性和强的附着能力, 从而阻碍有机物在电极表面的电催化氧化过程. 有机物的电化学生成膜现象在多种电极, 如: 贵金属<sup>[9,12]</sup>, 活性氧化物<sup>[13,14]</sup>, 甚至掺硼金刚石(BDD)<sup>[15]</sup>电极上均有报道.

在先期的工作中<sup>[16]</sup>, 我们提出采用电化学阻抗谱(EIS)技术在线研究  $\text{IrO}_2$  电极表面发生 4-氯苯酚(简称氯酚)电氧化聚合成膜的动力学, 取得了较好的研究结果. 与先前工作不同的是, 本文以氯酚为对象, 研究在其发生电化学生成膜之前, 氯酚对  $\text{IrO}_2$  电极电化学活性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 电极的制备

将预先喷砂处理过的 Ti 基板经 80 °C 碱洗除油 0.5 h, 去离子水冲洗后, 在沸腾的草酸溶液中蚀刻 0.5 h, 充分冲洗后, 吹干备用.

将一定量的  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度 99%) 溶于体积比为 1:1 的乙醇/异丙醇混合溶剂中得到金属浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的涂覆溶液. 用毛刷将涂制液均匀刷涂在预先处理过的 Ti 基板上, 置于烘箱中 80–90 °C 下烘干处理 10 min, 然后转入马弗炉中在一定温度下进行热分解氧化 10 min, 重复上述过程共完成 10 次涂覆, 最后一次在相同温度下保温加热 1 h 后取

出在空气中冷却<sup>[8]</sup>. 分别制备得到烧结温度为 400、450、500、550、600 °C 下的 Ti/ $\text{IrO}_2$  电极试样, 氧化物的附着量大约为  $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ .

### 1.2 电化学测试

所有的电化学测试均在单电解槽内进行, 采用经典的三电极体系: 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Ti/ $\text{IrO}_2$  作为工作电极. 电解液温度控制在 26 °C 左右. 测试溶液分别为: (1)  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液(用硫酸调节 pH 到 2.0, 称为空白溶液); (2) 在溶液“(1)”基础上加入  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 4-氯苯酚(4-CP), pH=2.0. 所有化学药品均为分析纯, 溶液是由去离子水配制而成. 测试了循环伏安(CV)曲线与电化学阻抗谱(EIS). 其中, EIS 测试中频率范围为 200 kHz–100 mHz, 施加 5 mV 的正弦电位扰动. 所有电化学测试在 273A 型恒电位仪与 5210 型锁相放大器(均为美国 EG&G 产品)上进行.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 循环伏安实验结果

0.1–1.4 V 电位范围内 Ti/ $\text{IrO}_2$  电极在氯酚溶液中的循环伏安曲线如图 1 所示, 在 0.5–0.6 V (*vs* SCE) 之间有一个明显的氧化峰, 对应于不同价态铁的氧化物之间的转化过程<sup>[17]</sup>如反应式(1)所示:



从 0.8 V 左右开始发生 4-CP 的氧化, 并随后出现一个 4-CP 的氧化峰, 但是在反向扫描过程中并没有发现相应还原峰的存在, 说明 4-CP 的氧化是一个不可逆的过程; 并且随着扫描次数的增加, 峰电流逐

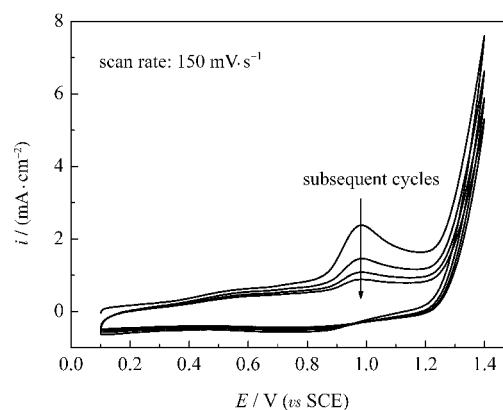


图 1 450 °C 烧结制备的 Ti/ $\text{IrO}_2$  电极在  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-CP +  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中的循环伏安曲线  
Fig.1 Cyclic voltammograms for Ti/ $\text{IrO}_2$  electrode calcined at 450 °C in  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  4-CP solution

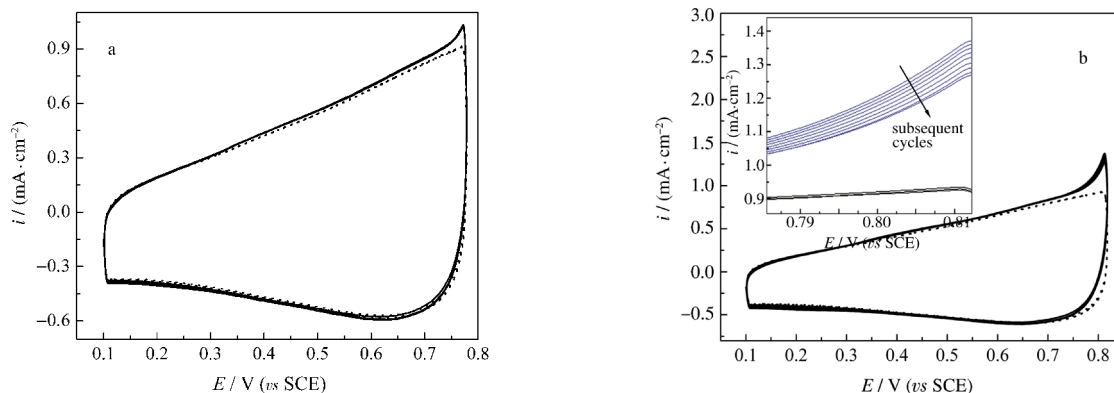


图2 500 °C 烧制制备的 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在空白溶液(0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2.0, 图中虚线)和在 4-氯苯酚水溶液(0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5 mmol·L<sup>-1</sup> 4-CP, pH=2.0, 图中实线)中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms for Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes calcined at 500 °C in blank (0.5 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2.0, dashed line) and 4-CP (0.5 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+5 mmol·L<sup>-1</sup> 4-CP, pH=2.0, solid line) solutions scan rate: 0.1 V·s<sup>-1</sup>; (a) data scanned from 0.10 to 0.78 V; (b) data scanned from 0.10 to 0.81 V

渐下降, 这种现象可归于电极在氧化有机物的过程中由于有机物不断发生聚合成膜而发生钝化<sup>[18-20]</sup>. 1.2 V 左右发生析氧反应, 阳极电流迅速上升.

实际上, 在氯酚氧化的过程中, 真正用于聚合成膜的电流是很少的, 一般不会超过总阳极电流的 10%<sup>[21,22]</sup>, 这说明氯酚在电极上发生的主要是气体(如 CO<sub>2</sub>)与可溶性中间产物(如对苯二酚、苯醌、丁烯二酸等<sup>[22,23]</sup>)的生成. 换句话说, 氯酚在电极上存在两种不同的电化学氧化反应: 电化学可溶性氧化和电化学成膜氧化, 这两种氧化反应的发生电位可能并不相同. 我们通过连续改变终止电位, 测试了 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在空白及氯酚溶液中的循环伏安曲线. 结果发现, 当终止电位在 0.74-0.78 V 之间时, 氯酚开始发生氧化反应(图 2a 所示), 而且, 氧化电流并没有随着扫描次数的增加而降低, 这种现象一直持续到终止电位达到 0.80 V 左右. 可以认为, 在该电位范围内(0.74-0.80 V), 氯酚发生的是电化学可溶性氧化, 电极表面并未发生成膜钝化. 但是当终止电位超过 0.80 V(以 0.81 V 为例, 见图 2b), 随着循环次数的增加, 电极在氯酚溶液中的响应电流逐渐下降(见放大图), 说明聚合膜已经生成, 即 4-CP 发生了电化学成膜氧化. 电极的烧制温度对这两种氧化电位没有很明显的影

## 2.2 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在 4-CP 电化学稳定窗口内的电化学活性

图 2 的结果显示, 即使在氯酚发生氧化的电位之前, 在氯酚水溶液中测得的电流值也略微大于在空白溶液中的电流, 即反应(1)的逆反应得到促进. 但是, 在先前的工作中我们发现<sup>[7]</sup>, IrO<sub>2</sub> 电极在 C1 小

分子(如甲醇、甲酸、甲醛等)有机水溶液中, 由于上述小分子有机物很容易在电极表面发生吸附, 电极在很宽的电位范围内其电化学活性均受到抑制.

为进一步证实氯酚对电极的活化作用, 根据伏安测试中测得的非法拉第电流( $i_c$ )与电位扫描速率( $v$ )之间的如下线性关系得到了电极/溶液界面的双电层电容( $C_{dl}$ )值:

$$i_c = C_{dl} \cdot v \quad (2)$$

为了消除电极表面发生的反应(1)式引起的法拉第电流的影响, 在此  $i_c$  取 0.3 V 电位下读取的电流值(该电位下反应(1)式对应的氧化过程还未发生). 所计算得到的电极在空白及氯酚水溶液中的  $C_{dl}$  值绘于图 3 中. 从图中看出, 在两种溶液中  $C_{dl}$  基本均随电极的烧制温度升高而降低, 与文献相符<sup>[8,24]</sup>. 一般认为, 随烧制温度升高, 活性氧化物晶粒尺寸增大,

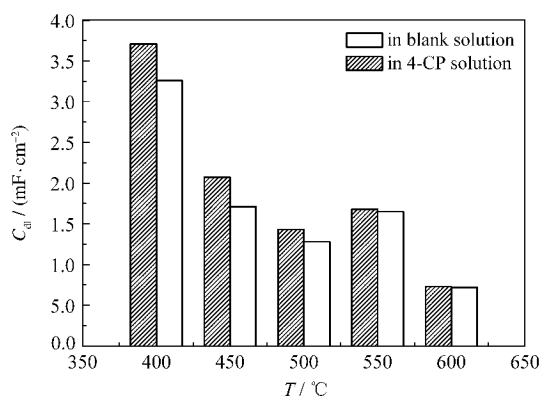


图3 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在空白溶液和 4-氯苯酚水溶液中的双电层电容值( $C_{dl}$ )随电极烧制温度的变化关系

Fig.3 Double-layer capacitance ( $C_{dl}$ ) values in blank and 4-CP solutions as a function of calcination temperature for Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes

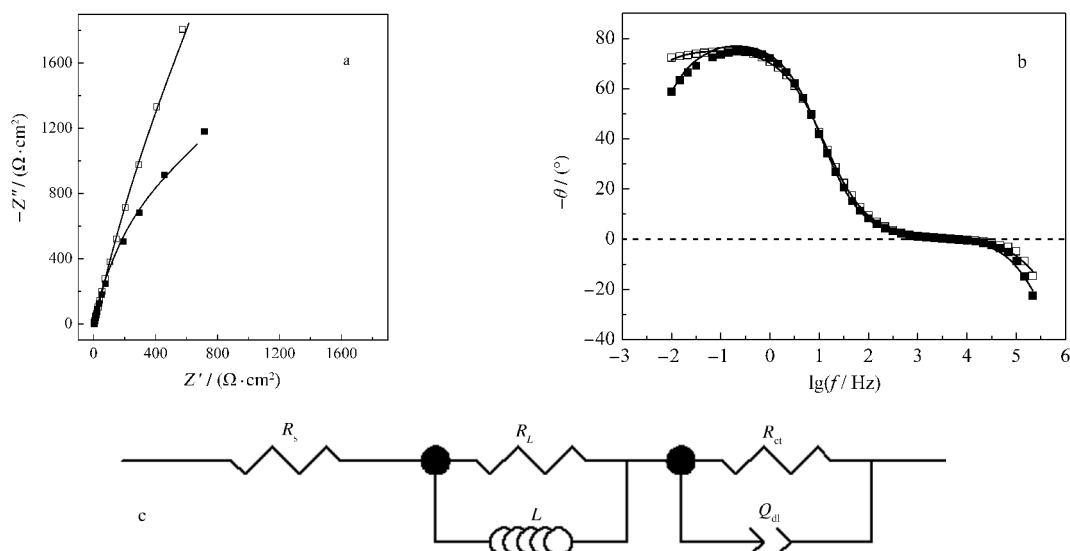


图4 450 °C烧结制备的 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在空白溶液(□)和 4-氯苯酚水溶液(■)中的阻抗复平面图(a), Bode 图(b)及所采用的拟合等效电路(c)

Fig.4 Nyquist diagrams (a) and Bode plots (b) of Ti/IrO<sub>2</sub> electrode calcined at 450 °C in blank (□) and 4-CP (■) solutions, and equivalent circuit used for numeric fitting (c)

data recorded at 0.7 V (*vs* SCE); scatters: experimental data, solid lines: fitting results;  $R_s$ : solution resistance,  $R_L$ : resistance parallel to inductor,  $R_{ct}$ : charge transfer resistance,  $L$ : inductance,  $Q_{dl}$ : constant phase element for double layer capacitance

表面裂痕和孔隙尺寸减小, 进而电极表面活性点数目减少<sup>[7,25,26]</sup>. 与空白溶液相比, 在 4-CP 水溶液中电极的  $C_{dl}$  值偏大, 表明氯酚分子对电极表面活性点的活化作用. 但是随着烧结温度的升高, 这种差别变得越来越不明显, 这可能与高温制备条件下电极活性层的稳定性得到提高有关.

电化学阻抗谱(EIS)测试结果同样显示了氯酚对 IrO<sub>2</sub> 电极的活化作用. 如图 4 所示, 450 °C 烧结的 IrO<sub>2</sub> 电极在空白和氯酚溶液中于 0.7 V 下(此电位下 4-CP 未发生氧化, 但氧化物电极自身从低价态到高价态的转变已经发生)得到的阻抗图谱相似: 在高频区呈现感抗弧, 中低频区出现容抗弧. 虽然高频感抗所对应的具体物理意义还不是非常明确, 一种广为接受的观点认为该感抗行为是由氧化物活性层的多孔性引起的. 此类感抗对应的电感大小约为  $10^{-6}$  H, 与我们的拟合结果相吻合. 在中低频区的阻抗可以归结为电极活性表面上发生的电化学反应(反应(1)), 由双电层电容  $C_{dl}$  与电荷转移电阻  $R_{ct}$  相并联加以描述. 图 4(c) 给出了适合上述阻抗图谱的等效电路. 在等效电路中加入  $R_L$  与电感元件相并联便于数据的拟合. 考虑到电极界面电化学结构的不均匀性, 引入常相位角元件(CPE)代替纯电容元件, 可得到更精确的拟合结果. CPE 的阻抗( $Z_{CPE}$ )数学表达式定义如下:

$$Z_{CPE}=[Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (3)$$

$Y_0$  和  $n$  分别为 CPE 常数与弥散系数,  $j=\sqrt{-1}$ ,  $\omega=2\pi f$  (为测试频率).

与空白溶液相比, 电极在氯酚水溶液中的阻抗复平面在低中频区的容抗弧半径明显较小, 拟合结果显示  $C_{dl}$  值从在空白溶液中的  $5.3 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$  增加到在氯酚水溶液中的  $8.0 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而反应电阻  $R_{ct}$  值从空白溶液中的  $2.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  减小到氯酚水溶液中的  $3.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

开路电位下的阻抗测试结果也显示类似的规律(如图 5 所示). 拟合结果显示, 与空白溶液相比, 电极在氯酚水溶液中的反应电阻  $R_{ct}$  偏小而双电层电容  $C_{dl}$  偏大. 上述两个具有代表性的电位下的测试结果显示, 氯酚在其化学稳态电位区内对活性氧化物电极均具有一定的活化作用.

然而, 上述结果与 Mendez 等人<sup>[27]</sup>在金属电极上的研究结果并不相符. 他们研究了金属 Pt 电极在双酚 A 水溶液中的阻抗行为, 结果显示, 即便双酚 A 的含量很低也很容易吸附到金属电极表面而造成阻抗值的增大, 特别是在低频区, 这种变化更明显. 基于此, 他们提出了含吸附电阻( $R_s$ )与吸附电容( $C_a$ )的阻抗等效电路.

图 6 给出了金属 Ir 电极(横截面积约为  $1 \text{ mm}^2$  的平板电极)在开路电位下(约为  $-0.3 \text{ V}(\text{vs SCE})$ )于

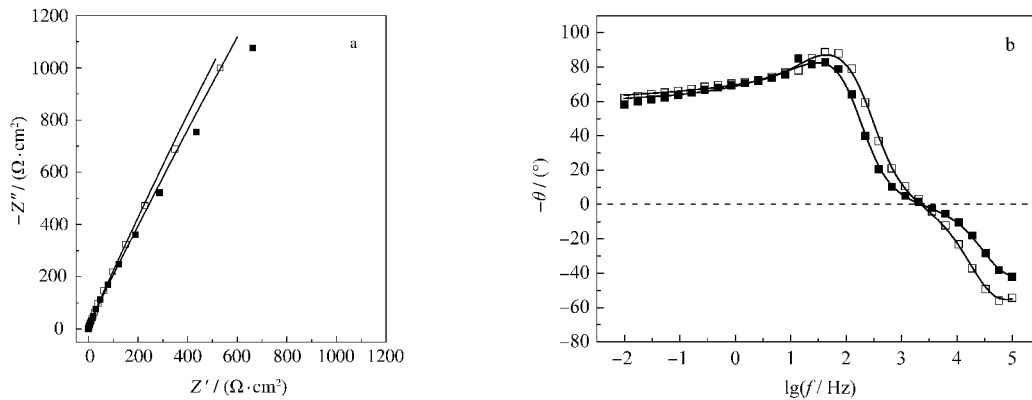


图5 450 °C烧结制备的 Ti/IrO<sub>2</sub> 电极在空白溶液(□)和 4-氯苯酚水溶液(■)中的阻抗复平面图(a)与 Bode 图(b)  
Fig.5 Nyquist diagrams (a) and Bode plots (b) of Ti/IrO<sub>2</sub> electrode calcined at 450 °C in blank (□) and 4-CP (■) solutions

data recorded at open circuit potential (OCP); scatters: experimental data, solid lines: fitting results

空白及氯酚水溶液中的阻抗图谱. 采用文献[27]中提出的含吸附组元的等效电路(示于图 6a 中的插图)对数据进行拟合, 其中在空白溶液中( $R_a C_a$ )并联元件可理解是由水、离子等在金属表面的吸-脱附过程引起的, 而在氯酚溶液中除了上述过程外还可能涉及到氯酚分子在电极表面的吸附. 从图中看到, 在氯酚溶液中得到的  $R_a$  数值( $2.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )明显大于在空白溶液中得到的数值( $1.5 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 同时  $R_{ct}$  也有明显的增加, 由空白溶液中的  $55 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增加到在氯酚溶液中的  $250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . 说明 4-CP 的存在抑制了金属 Ir 电极的表面活性, 可能与氯酚分子在金属电极表面的吸附有关. 与金属铂电极在双酚 A 水溶液中的测试结果[27]是吻合的.

上述结果显示, 氯酚分子对单质金属 Ir 与其氧化物表面的电化学活性点的影响规律是不尽相同的. 我们设想, 氯酚在电极表面可能同时进行吸附与

电化学氧化两种过程. 首先, 相对于小分子化合物(如甲醇、甲酸、甲醛等 C1 化合物), 氯酚在电极表面的吸附应该困难得多; 其次, 由于活性氧化物电极表面易发生不同价态金属氧化物间的转化(如反应(1)), 而高价态氧化物(如反应式(1)中的 IrO<sub>x+1</sub>)恰是氧化物电极上有机分子的主要氧化剂(如反应式(4)所示[5]).



从而可有效去除原先吸附在电极表面的有机分子, 这样, 即便在较低的电位下, 与空白溶液相比, 氧化物电极表面实际上也有因有机物的氧化而导致促进反应式(1)而增加的额外电流, 从而表现上显示对电极表面的“活化”作用. 而在金属 Ir 电极表面, 在氯酚的电化学稳定区内主要发生的是氯酚分子的吸附, 因此抑制电极的活性. 然而, 更详尽的研究仍有待进行.

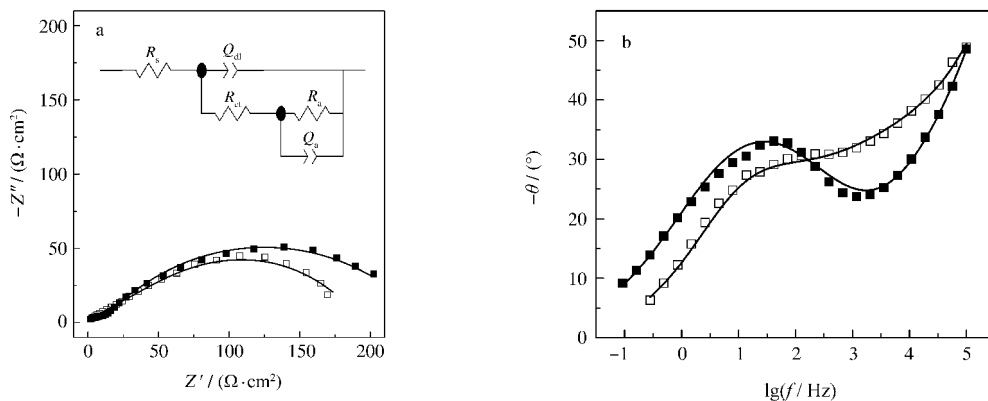


图6 开路电位下金属 Ir 电极在空白溶液(□)和 4-氯苯酚水溶液(■)中的阻抗复平面图(a)与 Bode 图(b)  
Fig.6 Nyquist (a) and Bode (b) diagrams of Ir electrode in blank (□) and 4-CP (■) solutions at open circuit potential

scatters: experimental data; lines: fitting results;  $R_a$ : adsorption process resistance,  $Q_a$ : constant phase element for adsorption process

### 3 结 论

与小分子有机物抑制氧化物电极的活性不同,水溶液中氯酚的存在对  $\text{IrO}_2$  电极在该有机物的电化学稳定窗口内起到活化作用. 而对比实验显示, 氯酚分子对金属 Ir 电极则具有抑制活性的作用. 根据上述实验结果, 提出氯酚对  $\text{IrO}_2$  电极的活化与氧化物自身在氯酚电化学稳定窗口内转化为高价态氧化物进而化学氧化去除吸附在电极表面有机物的过程有关.

#### References:

- 1 Beer, H. B. Noble metal coated titanium electrode and method of making and using it. U.S. Patent, 3096272. 1963
- 2 Zanta, C. L. P. S.; de Andrade, A. R.; Boodts, J. F. C. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, **30**: 467
- 3 Kim, K. W.; Lee, E. H.; Kim, J. S.; Shin, K. H.; Jung, B. I. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: D187
- 4 Trasatti, S. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2377
- 5 O'Simond, V. S.; Comninellis, C. *Electrochim. Acta*, **1997**, **42**: 2009
- 6 O'Sullivan, E. J. M.; White, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**: 2576
- 7 Hu, J. M.; Zhang, J. T.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**: 5370
- 8 Hou, Y. Y.; Hu, J. M.; Liu, L.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 6258
- 9 Rodgers, J. D.; Jedral, W.; Bunce, N. I. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, **33**: 1453
- 10 Johnson, S. K.; Houk, L. L.; Feng, J.; Houk, R. S.; Johnson, D. C. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, **33**: 2638
- 11 Gattrell, M.; MacDougall, B. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 3335
- 12 Fino, D.; Jara, C.; Saracco, G.; Specchia, V.; Spinelli, P. *J. Appl. Electrochem.*, **2005**, **35**: 405
- 13 Comninellis, C.; de Battisti, A. *J. Chim. Phys.*, **1996**, **93**: 673
- 14 Panic, V. V.; Dekanski, A. B.; Vidakovic, T. R.; Miskovic-Stankovic, V. B.; Javanovic, B. Z.; Nikolic, B. Z. *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, **9**: 43
- 15 Terashima, C.; Rao, T. N.; Sarada, B. V.; Tryk, D. A.; Fujishima, A. *Anal. Chem.*, **2002**, **74**: 895
- 16 Wang, X. M.; Hu, J. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**: 3386
- 17 Mousty, C.; Foti, G.; Comninellis, C.; Reid, V. *Electrochim. Acta*, **1999**, **45**: 451
- 18 Ežerskis, Z.; Jusys, Z. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**: 1117
- 19 Li, Y. L.; Liu, M. L.; Xiang, C. H.; Xie, Q. J.; Yao, S. Z. *Thin Solid Films*, **2006**, **497**: 270
- 20 Wang, J. K.; Farrel, J. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, **38**: 5232
- 21 Ureta-Zanartu, M. S.; Berrios, C.; Pavez, J.; Zagal, J.; Gutierrez, C.; Marco, J. F. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **553**: 147
- 22 Tahar, N. B.; Savall, A. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 3427
- 23 Zhou, M. H.; Dai, Q. Z.; Lei, L. C.; Ma, C. A.; Wang, D. H. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **39**: 363
- 24 Quattara, L.; Diaco, T.; Duo, I.; Panizza, M.; Foti, G.; Comninellis, C. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: 41
- 25 Terezo, A. J.; Pereira, E. C. *Electrochim. Acta*, **1999**, **44**: 4507
- 26 Hu, J. M.; Hou, Y. Y.; Wang, X. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 1010 [胡吉明, 侯艳远, 王晓梅, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, **2006**, **22**: 1010]
- 27 Mendez, M. A.; Suarez, M. F.; Cortes, M. T. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, **590**: 181