

研究论文

不同金属氧化物膜电极上苯酚的电催化氧化

王雅琼^{1,2}, 顾 彬¹, 许文林^{1,2}

(¹ 扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002; ² 江苏省环境材料与工程重点实验室, 江苏 扬州 225002)

摘要: 分别以自制的金属氧化物膜电极 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃、Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 为阳极, 恒电流电解低浓度苯酚溶液, 研究了不同金属氧化物阳极对苯酚电催化氧化过程的影响。实验结果表明: 在实验条件下, 苯酚溶液在 3 种金属氧化物膜电极上的电催化氧化过程的宏观动力学符合一级反应动力学规律, 但不同金属氧化物阳极上苯酚电催化氧化过程的表现反应速率及电流效率有明显的差异。25℃ 下苯酚在 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃、Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 电极上电催化氧化的表现反应速率常数 k 分别为 $6.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 和 $9.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; 瞬时电流效率随电解时间的增长而下降, 初始电流效率分别为 78.7%、38.9%、13.2%。以 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ 电极为阳极电解 60 min 后, 苯酚浓度从初始浓度 $2.13 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $3.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯酚的转化率达 98.5%; 而在相同的反应条件下, 以 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 为阳极时, 苯酚的转化率只有 82.7% 和 29.8%。对 3 种电极在苯酚溶液中的伏安特性的研究表明, Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ 电极具有比 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 高的析氧电位, 因此有利于有机物的氧化和过程电流效率的提高。

关键词: 电催化氧化; 苯酚; 阳极

中图分类号: TQ 150.9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 08-2087-07

Electrocatalytic oxidation of phenol on several metal-oxide film electrodes

WANG Yaqiong^{1,2}, GU Bin¹, XU Wenlin^{1,2}

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China; ² Key Laboratory of Environmental Material and Environmental Engineering of Jiangsu Province, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: Ti/SnO₂ + Sb₂O₃, Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ and Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ electrodes were prepared and the electrocatalytic oxidation of phenol was studied in acidic media on the electrodes by bulk electrolysis experiments under galvanostatic control. The results clearly showed that the oxidation reactions of phenol followed first-order kinetics at all of three kinds of electrodes under experimental conditions and the electrode materials produced remarkable effects on apparent reaction rate and instantaneous current efficiency (ICE) of electrocatalytic oxidation of phenol. The apparent rate constants for Ti/SnO₂ + Sb₂O₃, Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ and Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ electrodes were $6.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $2.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $9.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ at 25℃, respectively, and the initial ICEs were 78.7%, 38.9% and 13.2% respectively. When Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ electrode was used as anode and the phenol solution was electrolyzed for 60 min, the concentration of phenol decreased from $2.13 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $3.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and the conversion of phenol reached 98.5%, but the conversion was only 82.7% and 29.8% for Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PbO₂ and Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ electrodes, respectively. The voltammograms of

2006-09-04 收到初稿, 2006-11-30 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王雅琼 (1961—), 女, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20476087); 江苏省教育厅自然科学基金项目 (03KJB530164); 江苏省环境材料与工程重点实验室开放基金。

Received date: 2006-09-04.

Corresponding author: Prof. WANG Yaqiong. E-mail: yqwang@yzu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476087).

the anodes in the phenol solution revealed that there was a higher oxygen evolution potential for Ti/SnO₂+Sb₂O₃ electrode, which was beneficial to the oxidation of organic compounds.

Key words: electrocatalytic oxidation; phenol; anode

引 言

在印染、医药、炼油、炼焦、农药等工业废水中都含有酚类化合物,这类废水对环境 and 人类健康危害很大^[1],而且很难用常规的生物降解法进行处理。电化学氧化处理含酚废水不消耗或很少消耗化学试剂,不会带来二次污染,通过选择电极材料、控制电解条件可以使环状化合物开环降解,因此电化学氧化作为一种处理难生物降解有机物的环境友好的水处理方法日趋受到人们的重视^[2-4]。目前,该方法主要存在电极稳定性差、处理效率低、电极使用寿命短等问题,而这些问题与电极材料的组成、结构、制备方法及电解的操作条件等因素有关^[5]。

金属氧化物电极具有较高的电催化活性,其组成、结构易于调控,在有机电合成、金属冶金、环境污染物的处理等方面有广阔的应用前景。这类电极由金属基体和金属氧化物膜层组成,基体可以是钛、钽、铌、锆等金属,起催化作用的活性层及中间层为过渡金属氧化物(钨、铂、锰、铈等)以及锡、铅的氧化物等^[5]。不同的金属氧化物膜层组成和结构会呈现不同的电催化性能,使同一电化学反应具有不同的反应速率和电流效率^[6-7]。

Comninellis 等^[8-10]对金属氧化物电极在有机废水处理中的应用进行了较为深入的研究,他们对 Pt、Ti/IrO₂、Ti/SnO₂、Si/BDD (boron-doped diamond) 等电极上有机物的电化学氧化的实验研究表明,电极材料是有机废水电化学氧化过程优化的重要参数。在前期工作中,本课题组针对金属氧化物电极的催化活性和使用寿命,对多层复合金属氧化物膜电极的制备工艺及影响电极性能的因素进行了研究和探讨^[11-13]。本文从电极应用的角度,以自制的钛基锡铈氧化物电极 Ti/SnO₂+Sb₂O₃ 和多层膜电极 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 为阳极,研究低浓度苯酚溶液在不同金属氧化物阳极上电催化氧化过程的反应速率和电流效率,比较不同电极材料对苯酚电化学氧化过程的影响。

1 实 验

1.1 电极的制备

Ti/SnO₂+Sb₂O₃ 和 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 的制备见文献 [11]。

Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 的制备:将摩尔比为 7:3 的 RuCl₃ 和 Pb(NO₃)₂ 溶于稀盐酸溶液中制得前驱体,将该前驱体涂覆在钛基锡铈层(Ti/SnO₂+Sb₂O₃)上,在 80℃ 烘箱中保持 10 min,然后转入 500℃ 的马弗炉中焙烧 10 min 后取出,反复涂覆 10 次,最后一次的焙烧时间延至 1.0 h。

1.2 苯酚的电催化氧化

苯酚的电催化氧化在玻璃夹套电解池中进行,以制备的电极为阳极,铜板为阴极,电极面积为 9 cm²。电解体系用磁力搅拌器搅拌,控制温度为 25℃,在操作电流密度为 15 mA·cm⁻² 下进行恒流电解。苯酚溶液的体积为 80 ml,初始浓度为 2.13×10⁻³ mol·L⁻¹,支持电解质 Na₂SO₄ 的含量为 10 g·L⁻¹,溶液 pH 值为 2。

1.3 瞬时电流效率的测定

因为苯酚的电催化氧化降解是一个复杂反应过程,氧化降解过程的电子转移数并非常数,因此本文参阅文献 [8] 用 COD 法计算苯酚电催化氧化过程的瞬时电流效率 (ICE)。在 dt 时间内,溶液中 COD 的变化值反映了在该时间内实际被氧化的有机物的量,由于 COD 值是以 O₂ (mg·L⁻¹) 来定义的,故每消耗 1 mol O₂ 有 4 mol 电子参加反应。因此,过程的瞬时电流效率 ICE 可以表示为

$$ICE = \frac{4FV}{IM_{O_2}} \frac{d(COD)}{1000dt} \quad (1)$$

即

$$ICE = \frac{FV}{8000I} \frac{d(COD)}{dt} \quad (2)$$

式中 ICE 为瞬时电流效率;d(COD)为 dt 时间内 COD 的变化量,mg·L⁻¹;t 为电解时间,s;I 为电流,A;V 为电解液体积,L;F 为法拉第常数,C·mol⁻¹;M_{O₂} 为 O₂ 的摩尔质量,g·mol⁻¹。

COD 采用 5B-3 型 COD 快速测定仪 (兰州连

华环保科技有限公司) 用重铬酸法测定。

1.4 苯酚浓度的测定

苯酚浓度的测定采用 LCQ Deca XP MAX 型液质联用仪 (美国 FINNIGAN), 所用的色谱柱为 C_{18} 烷基柱, 柱温 25°C , 检测波长 270 nm , 流动相为甲醇/水 (体积比为 $30:70$), 流速为 $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $20\ \mu\text{l}$ 。质谱为离子阱质量分析器, 扫描的质量数范围为 $20\sim 200$ 。

1.5 电极的电化学性能测试

采用三电极体系, 以制备的电极作为工作电极, 铂电极为辅助电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极, 用 CHI660B 型电化学工作站测定电极在 25°C 下苯酚溶液中的伏安曲线。

2 结果与讨论

2.1 不同金属氧化物膜电极上苯酚电催化氧化的表观反应速率

在 25°C 、操作电流密度为 $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下电催化氧化初始浓度为 $2.13\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液, 在 3 种电极上不同电解时间溶液的液相色谱分析结果如图 1 所示。苯酚的电催化氧化降解是一个复杂反应, 反应过程中会产生苯醌、有机脂肪酸等中间产物^[14-15]。通过质谱分析可知, 保留时间为 6.6 min 和 2.2 min 分别对应于反应物苯酚和中间产物苯醌。

由图 1 可见, 以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 为阳极时, 在相同电解时间下, 苯酚的色谱峰强度随着电解时间延长明显降低, 电解 90 min 后看不到苯酚的吸收峰。Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/RuO₂ + PbO₂ 电极氧化苯酚的能力较差, 随着电解时间延长, 苯酚的吸收峰下降缓慢, 电解 300 min 后仍可以看到明显的苯酚峰。

由液相色谱法测得的苯酚浓度随电解时间的变化如图 2 所示。从图 2 可以看出, 以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 为阳极电解 60 min 后, 苯酚浓度已经从初始浓度 $2.13\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $3.27\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 苯酚的转化率达 98.5% ; 而在相同的电解时间下, $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极体系中苯酚浓度为 $3.67\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 苯酚的转化率为 82.7% ; 在 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 电极上, 苯酚的电催化氧化降解速率最慢, 在相同电解时间下, 苯酚的转化率仅为 29.8% , 不到

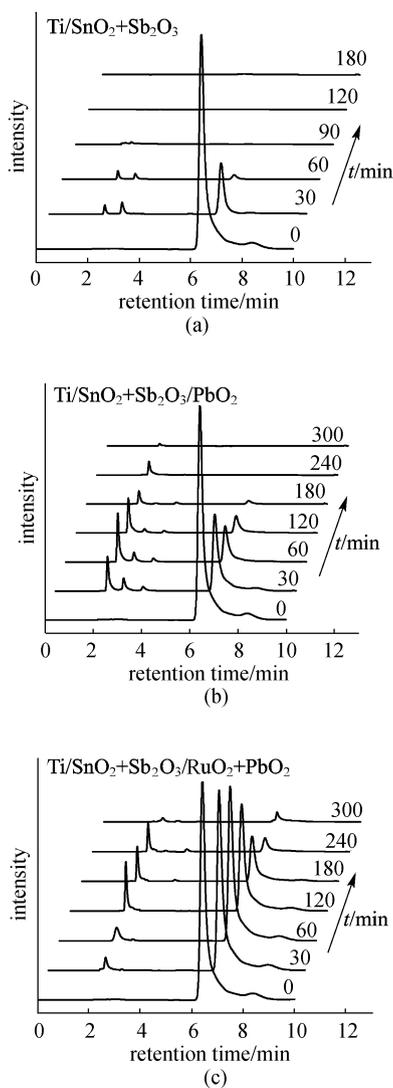


图 1 3 种电极在不同电解时间下溶液的液相色谱
Fig.1 Chromatograms of electrolytes at three kinds of anodes for different electrolysis time

Ti/SnO₂ + Sb₂O₃ 电极的 1/3。

对于 3 种电极, 分别以 $\ln(c/c_0)$ 对电解时间作图, 可得到图 3 所示的 $\ln(c/c_0) - t$ 关系曲线, 图中点为实验值, 直线为实验点的线性拟合结果, 线性拟合的相关系数 $|R|$ 见表 1。由表 1 可见, 3 种电极的 $\ln(c/c_0)$ 与 t 关系的线性拟合相关系数均在 0.99 以上, 即 $\ln(c/c_0)$ 与 t 线性相关, 表明苯酚在 3 种金属氧化物电极上的电催化氧化的宏观反应速率符合一级反应动力学规律, 拟合直线的斜率即为表观反应速率常数 k 。由图 3 得到的苯酚在 3 种电极上的表观反应速率常数列于表 1 中。由表 1 可以看出, 苯酚在 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极上电催化氧化的表观速率常数分别是 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$

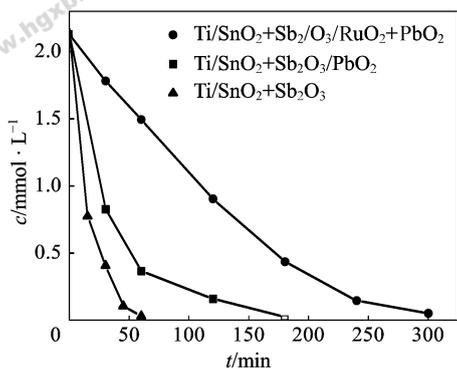


图 2 苯酚浓度随电解时间的变化

Fig. 2 Variation of concentration of phenol with electrolysis time for different anodes

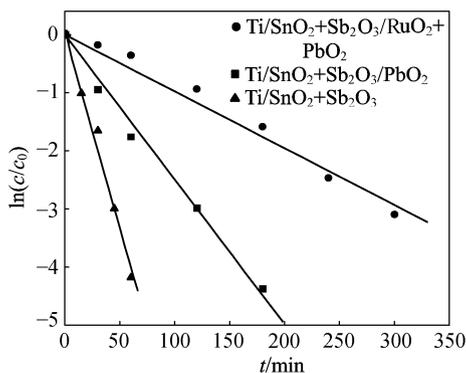


图 3 用一级反应动力学模型拟合的苯酚降解速率曲线

Fig. 3 Phenol removal rate curves fitted by first order model for different anodes

电极和 $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 电极的 2.7 倍和 6.8 倍, 即在 $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极上苯酚更容易被氧化降解。

表 1 苯酚电化学氧化的表现反应速率常数及线性拟合的相关系数

Table 1 Apparent rate constants of electrochemical oxidation of phenol and correlation coefficients fitted by first order model

Anodes	$k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$	R
$\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	6.66	0.99375
$\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$	2.49	0.99725
$\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$	0.976	0.99359

2.2 瞬时电流效率随电解时间的变化

如前所述, 电极材料明显影响苯酚电化学氧化过程的速率, 在苯酚溶液的电催化氧化降解过程中, 除了反应速率外, 电流效率也是表征电化

应的重要参数。3 种金属氧化物电极电催化氧化苯酚过程中, 化学耗氧量 COD 随电解时间 t 的变化如图 4 所示, 对图 4 中的实验点进行拟合, 并对拟合方程进行微分, 可以得到不同电解时间下 COD 的变化率 $d(\text{COD})/dt$, 然后按式 (2) 可计算得到不同电解时间下的瞬时电流效率 (ICE), 其随电解时间的变化见图 5。

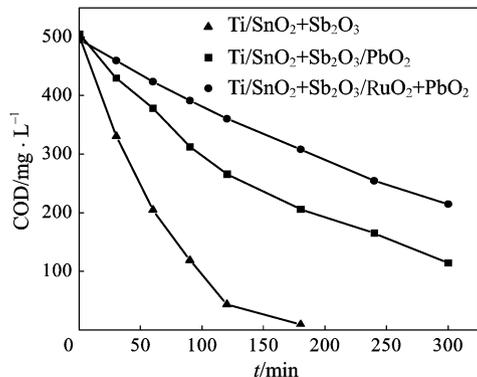


图 4 COD 随电解时间的变化

Fig. 4 Variation of COD with electrolysis time during electrochemical oxidation of phenol for different anodes

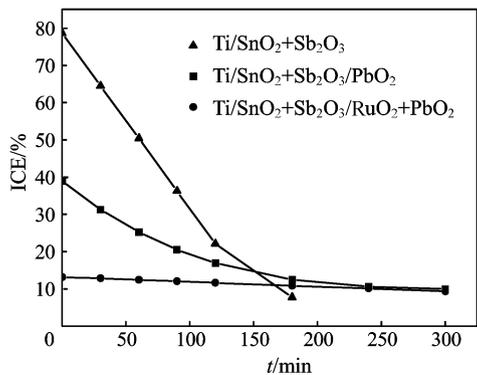


图 5 ICE 随电解时间的变化

Fig. 5 Variation of ICE with electrolysis time during electrochemical oxidation of phenol for different anodes

苯酚溶液电催化氧化降解过程中, 主要的副反应是析氧反应, 反应体系中有机的浓度越低, 析氧反应的速率相对越高, 电流效率越低。由图 4 和图 5 可以看出, 随着电解时间的增长, COD 值下降, 即体系中有机的浓度下降, 同时由于有机物浓度下降, 过程的电流效率也随之降低。比较 3 种电极的电流效率可以看出, $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极的电流效率明显高于另外两种电极, $\text{Ti/SnO}_2 +$

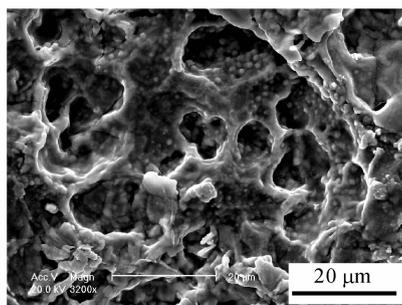
Sb_2O_3 电极的初始瞬时电流效率接近 80%； $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 电极为 38.9%； $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 电极的初始瞬时电流效率最低，只有 13.2%。由于在 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极上 COD 的下降速率很快，故其瞬时电流效率随电解时间的延长下降明显。以 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 为阳极时，由于苯酚的反应速率慢，在实验时间内，体系中 COD 的变化较小，故电流效率低且随电解时间的变化也很小。

2.3 不同金属氧化物膜电极的微观结构及电化学性能

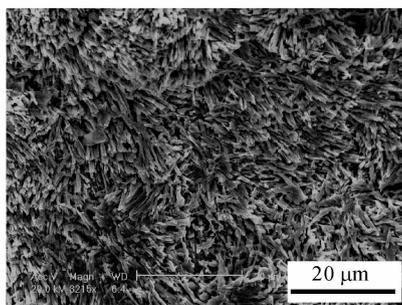
苯酚在金属氧化物电极上的氧化降解反应是多相反应，电极的组成、表面状态等是影响反应速率及电流效率的重要因素。图 6 是采用 XL30 型环境电子扫描电镜（荷兰 Philips 公司）测得的电极表面形貌。由图 6 可见， $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极的表面为网状及粒状结构； $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 呈棒状结构，因此具有较大的比表面； $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 则为泥裂状结构，比表面较小。

3 种电极表面形貌的差异不仅与金属氧化物有关，还与电极的制备条件密切相关。3 种电极中， $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极的活性层 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 是用聚合前驱体法（polymeric precursor method）制备的，该法以多元羧酸与多元醇为原料，前驱体在焙烧过程中能生成网状结构的聚合物，有利于金属氧化物在电极上的沉积，同时有机物的分解产生的孔隙也可使活性层的物理表面积增大。若用乙醇制备前驱体，表面形貌为泥裂状结构，比表面则较小，见图 7。

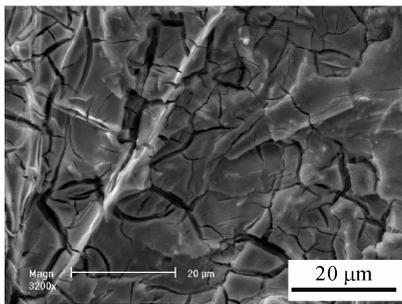
由于苯酚水溶液的电催化氧化过程的主要竞争副反应是阳极的析氧反应，因此具有较高析氧电位的电极有利于有机物的氧化^[16-17]。在 25°C 、 $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下，3 种金属氧化物膜电极在模拟苯酚废水中的伏安曲线如图 8 所示。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 电极在苯酚溶液中的析氧电位（vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ）依次为 1.35、1.05、0.65 V。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极的析氧电位最高，其瞬时电流效率也是 3 种电极中最高的。 $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ 电极的析氧电位较低，以其为阳极进行苯酚电化学氧化时，其初始电流效率只有 13.2%。



(a) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$



(b) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$



(c) $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$

图 6 3 种不同电极的 SEM 图

Fig. 6 SEM micrographics for different anodes

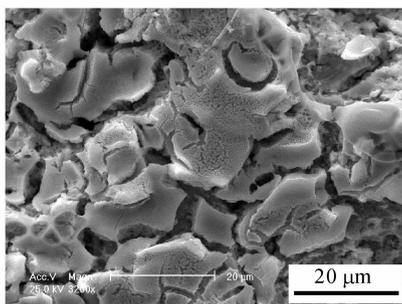


图 7 用乙醇制备前驱体时， $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极的 SEM 图

Fig. 7 SEM micrographics of $\text{Ti}/\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ electrode prepared by ethanol precursor

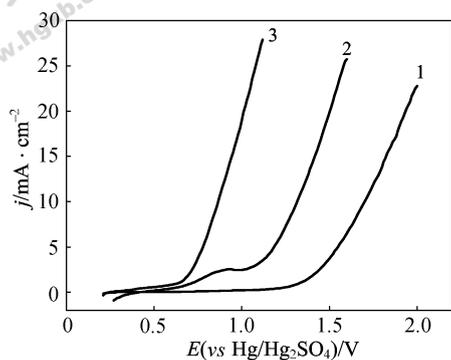


图 8 苯酚溶液在不同电极上的伏安曲线
Fig. 8 Voltammograms at $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in phenol solution for different electrodes

1—Ti/SnO₂+Sb₂O₃; 2—Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂;
3—Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂

3 结 论

苯酚在 Ti/SnO₂+Sb₂O₃、Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 3 种金属氧化物电极上均可被电催化氧化降解,其宏观动力学符合一级反应动力学规律,在 25℃下 3 种电极上苯酚电催化氧化过程的表现反应速率常数分别为 $6.66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $2.49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $9.76 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。以 Ti/SnO₂+Sb₂O₃ 电极为阳极时,在电解 60 min 后,苯酚的转化率达 98.5%;而在相同的电解时间下,Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 电极的转化率只有 82.7% 和 29.8%。3 种电极中,Ti/SnO₂+Sb₂O₃ 电极的电流效率最高,其初始瞬时电流效率接近 80%;Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 电极的电流效率较低,只有不到 13.2%。

Ti/SnO₂+Sb₂O₃ 电极具有比 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ 和 Ti/SnO₂+Sb₂O₃/RuO₂+PbO₂ 高的析氧电位,而析氧电位高有利于有机物的氧化和过程电流效率的提高。

References

[1] Luttrell William E. Toxic tips: phenol. *Chemical Health and Safety*, 2003, **10** (5): 20-21
[2] Yu Jiefei (俞杰飞), Zhou Liang (周亮), Wang Yalin (王亚林), Jia Jinping (贾金平). Study on the degradation of dye solution using boron-doped diamond thin film electrode. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2004, **5** (18): 648-652

[3] Li Tiancheng (李天成), Piao Xianglan (朴香兰), Zhu Shenlin (朱慎林). Removal of persistent organic pollutants in wastewater by electrocatalytic oxidation technology. *Chemical Industry and Engineering* (化学工业与工程), 2004, **21** (4): 268-271
[4] Rajkumar D, Palanivelu K. Electrocatalytic treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **113** (1/2/3): 123-129
[5] Feng Yujie (冯玉杰), Li Xiaoyan (李晓岩), You Hong (尤宏), Ding Fan (丁凡). Application of Electrochemical Technologies in Environmental Engineering (电化学技术在环境工程中的应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 51-62
[6] Li Xiaoyan, Cui Yuhong, Feng Yujie. Reaction pathways and mechanisms of the electrocatalytic degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, 2005, **39** (10): 1972-1981
[7] Szpyrkowicz L, Kaul Santosh N, Neti Rao N, Satyanarayan S. Influence of anode material on electrocatalytic oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 2005, **39** (8): 1601-1613
[8] Cominellis Ch, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, **21** (8): 703-708
[9] Cominellis Ch, Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25** (1): 23-28
[10] Carlos A Martinez-Huitle, Marco Antonio Quiroz, Christos Cominellis, Sergio Ferro, Achille De Battisti. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, 2004, **50** (4): 949-956
[11] Wang Yaqiong (王雅琼), Tong Hongyang (童宏扬), Xu Wenlin (许文林). Characteristics and electrocatalytic behavior of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ anode prepared by thermal decomposition. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2003, **18** (5): 1033-1038
[12] Wang Yaqiong (王雅琼), Tong Hongyang (童宏扬), Xu Wenlin (许文林). Effects of preparation factors for SnO₂+Sb₂O₃ intermediate layers on the performance of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ anodes. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2004, **21** (5): 437-441
[13] Wang Yaqiong (王雅琼), Tong Hongyang (童宏扬), Xu Wenlin (许文林). Structure change and failure behavior of Ti/SnO₂+Sb₂O₃/PbO₂ anodes during electrolysis process in H₂SO₄ solution. *Journal of Chemical Industry and*

- Engineering (China) (化工学报), 2004, **55** (9): 1560-1563
- [14] Zhou Minghua (周明华), Wu Zucheng (吴祖成). Electrocatalytic degradation of phenol containing wastewater. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (1): 40-44
- [15] Abaci S, Tamer U, Pekmez K, Yildiz A. Performance of different crystal structures of PbO₂ on electrocatalytic degradation of phenol in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2005, **240** (1/2/3/4): 112-119
- [16] Tahar N B, Savall A. Aspects of phenol electrocatalytic degradation oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (10): 3427-3434
- [17] Cominellis Ch. Electrocatalysis in the electrocatalytic conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 1993, **39** (11/12): 1857-1862