

# 有机工业废水的电化学处理工艺技术原理与应用

徐 进<sup>1,2</sup>, 刘 豹<sup>2,3</sup>, 兰华春<sup>2</sup>, 刘锐平<sup>2</sup>, 赵元凤<sup>1</sup>, 曲久辉<sup>2</sup>

(1. 大连海洋大学 辽宁大连 116023; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室 北京 100085; 3. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘 要** 该文综述了电氧化、电混凝、电气浮、光电催化等电化学处理有机工业废水的技术原理和应用; 阐述了各种电化学水处理工艺及其优缺点; 探讨了电化学水处理净化技术的发展方向和应用前景。

**关键词** 电化学氧化 电混凝 电气浮 光电催化

中图分类号: X703 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2014)04-36-05

## Technological Principals and Application of Electrochemical Processes for Industrial Organic Wastewater Treatment

Xu Jin<sup>1,2</sup>, Liu Bao<sup>2,3</sup>, Lan Huachun<sup>2</sup>, Liu Ruiping<sup>2</sup>, Zhao Yuanfeng<sup>1</sup>, Qu Jiuhui<sup>2</sup>

(1. Dalian Ocean University, Dalian 116023, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The technological principals and application of industrial organic wastewater by electrochemical technologies such as electrochemical oxidation, electro-coagulation, electro-flotation and photoelectrocatalysis were summarized. The related advantageous and disadvantageous were discussed. Furthermore, the development direction and application prospects of the electrochemical technologies were expected.

**Keywords** electrochemical oxidation electro-coagulation electro-flotation photoelectrocatalysis

随着现代工业的迅速发展,工业废水的排放量日渐增加,增加尤为明显的是石油、化工、农药、印染、医药、味精、造纸等行业。含有机污染物的工业废水生化降解能力差,严重污染环境,造成地面水体恶化,加剧对人类健康和生存环境的危害。混凝、沉淀、气浮和生物等处理方法,都有不足之处,处理效果不理想并且成本高。电化学相比传统方法来说具有很大优势。首先,电化学技术一般不需要引入其他物质,反应的物质是电子,在源头上体现了处理过程低污染和环境友好的特性。其次,由于电子直接参与与反应体系当中,对有机物种类选择性小,可以同时降解多种物质,能量利用效率也随之提高。再

者,电化学技术反应条件温和,反应装置简单、工艺灵活,容易实现自动化控制,具有广阔的工程应用前景<sup>[1]</sup>。

## 1 电化学处理技术的原理和方法

### 1.1 电化学氧化

根据不同的氧化作用机理,电化学氧化可分为直接阳极氧化、间接阳极氧化和阴极间接氧化。

#### 1.1.1 直接阳极氧化

阳极直接氧化技术是指物质的氧化直接发生在电极上<sup>[2]</sup>。在电流的作用下,阳极产生物理吸附态活性氧和化学吸附的活性氧(通常与金属氧化物电极材料结合生成 $MO_{x+1}$ )。活性氧能够将电极表面的有机物氧化,以达到降解的目的<sup>[3]</sup>。Comninellis等<sup>[4]</sup>认为不同阳极材料上氧化反应机理也有所区别。对于活性电极,自由基生成(1)后会和电极的MO上的活性位点结合,形成具有更高氧化态的

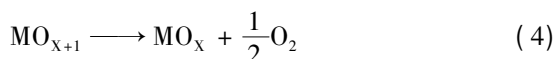
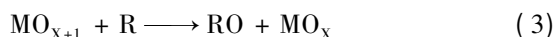
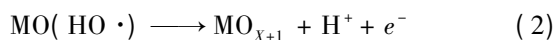
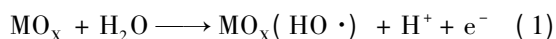
[收稿日期] 2013-12-25

[基金项目] 国家自然科学基金创新群体(51221892)

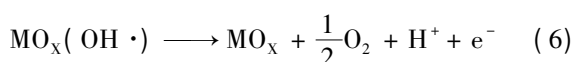
[作者简介] 徐进(1989—)男,硕士,研究方向为有机工业废水处理。电话: 18501037516; E-mail: xujin111xj@163.com。

[通讯作者] 刘锐平,电话: 13466655196; E-mail: liuruiping@rcees.ac.cn。

MO<sub>x+1</sub>(2) ,与此同时有机物的降解反应(3)和析氧反应(4)形成竞争。



对于惰性电极,没有与自由基结合的活性位点。·OH与电极之间结合力不强,·OH会直接与有机物发生接触反应(5),同时也存在竞争性的析氧反应(6)。



### 1.1.2 间接阳极氧化

间接氧化技术是通过阳极反应产生具有强氧化作用的氧化性物质,矿化目标污染物。间接氧化的实现形式有可逆氧化还原电对(如Ag(II)/Ag(I)、Co(III)/Co(II)、Fe(III)/Fe(II)),以及产生的活性氧物质(如·OH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等)。当溶液中存在氯离子、硫酸根、磷酸根时,产生对应的活性氯(Cl和ClO<sup>-</sup>)、过硫酸根、过磷酸根,这些对有机物的降解也有一定的作用<sup>[5]</sup>。研究表明溶液中氯离子量比较高时,体系会合成活性中间物,它能够促进氧化并且还具有一定的消毒作用,使得降解效果明显好于不含Cl<sup>-</sup>的电解液体系<sup>[6]</sup>。

### 1.1.3 间接阴极氧化

间接阴极氧化是阴极还原产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>或Fe<sup>2+</sup>通过外加适当的试剂发生类Fenton反应而间接去除有机物。在碱性条件下阴极产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,槽压低,能耗降低,电流效率提高。但因为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化电位不高,氧化能力被抑制。加入Fe<sup>2+</sup>等金属催化剂,催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生·OH,可以形成电Fenton试剂。Fe<sup>2+</sup>氧化形成Fe<sup>3+</sup>可以在阳极氧化重新还原成Fe<sup>2+</sup>,实现Fe<sup>2+</sup>再生。电Fenton氧化体系中有·OH的氧化、阳极直接氧化,还有电絮凝、电解的耦合作用,这些增强了对有机物的降解能力。该方法在工业废水处理中应用很多,但缺点是酸量需求大,Fe<sup>2+</sup>浓度升高,电流效率急剧下降,产生铁泥较多。

## 1.2 电气浮

电气浮技术是利用电解水在阳极产生氧气和阴

极产生氢气,产生的气泡与脱稳的胶体颗粒相互粘结,在浮力的作用下上升到反应器表面,从而实现固液分离<sup>[7-9]</sup>。气浮原理是微气泡外层包着一层透明的弹性水膜,外层(流动层)泡膜在上浮过程中受浮力和阻力的影响流动,内层(附着层)泡膜与空气一起构成稳定的微气泡而上浮<sup>[10]</sup>。气泡和胶体颗粒的粘附作用有四种:(1)胶体颗粒的网捕、包卷和架桥作用;(2)气泡胶体颗粒碰撞粘附;(3)微气泡与胶体颗粒的共聚变大;(4)表面活性剂的参与。气泡的大小与pH及电极材料有关。氢气泡在中性时最小,氧气泡的尺寸则随pH的增加而增加。阴极材料影响氢气泡的大小,阳极材料也影响氧气泡的大小。电气浮具有分离效果好、废水负荷适应性强、生成污泥量小、耗电量大等特点。主要运用于石油石化废水、印染废水、食品废水等行业<sup>[11]</sup>。

## 1.3 电混凝

电混凝是在直流电源的作用下,铁/铝阳极溶出金属离子,与废水中的OH<sup>-</sup>形成新的混凝剂,使胶体脱稳,相互碰撞凝聚。在电解过程中,阳极表面产生的中间产物(如·OH、原子态氧)对有机污染物也有一定的降解作用。污染物颗粒被极化、脱稳、电泳,同时在两极发生强氧化和强还原作用,使水溶性污染物被还原或氧化成低毒或无毒物质。该技术与传统的混凝剂投加技术相比具有高效、低pH控制要求、试剂用量和污泥量小、操作成本低并且不需要药剂储存和运输的优势。但缺点是阳极氧化膜和污泥沉积导致电极导电性能降低,金属溶出受到抑制,电流效率和处理效果下降<sup>[12]</sup>。此外定期更换电极和处理出水中高浓度的金属离子都会增加实际运营的成本。

## 1.4 光电催化

光电技术是一种新型的高级氧化技术,是将电化学和光催化作用进行组合,可改善光化学反应的效能,提高对光能的利用率。根据反应体系的类别可以分为均相光电氧化和非均相光催化氧化。均相光电氧化是在前面所述“电Fenton”工艺基础上,再辅以紫外光辐射,从而形成了“光电Fenton”。在外加电场的作用下,亚铁离子能够再生,体系中亚铁离子浓度得以维持在一个合适的水平,促进了·OH的产生。另一类光电一体化工艺是基于TiO<sub>2</sub>非均相光催化基础上的电助降解。该技术主要是在阳极上施加一个偏压,使光生电子更容易离开催化剂表面,从而减少了光生电子与空穴复合的几率,达到了提高光催化效率的目的。光催化的原理是半导体具

有能带结构,由填满电子的价带和空的导带构成,价带和导带之间存在禁带。当用能量大于或等于禁带宽度的光照射半导体时,价带上的电子被激发跃迁至导带而产生空穴,光生空穴具有很强的氧化能力,夺取电子生成 $\cdot\text{OH}$ ,以使有机污染物完全无机化<sup>[13]</sup>。半导体物质受光照激发后所产生的电子和空穴穿过界面,可能氧化或还原吸附在催化剂表面的物质。在界面处,电子既可以从导带到溶液中的受体,又可以从溶液中的供体到空穴,同时也可能与空穴复合。对光催化反应来说,光生电子和空穴与供体或受体发生作用才会有效。所以一方面可以通过对电极表面进行修饰和控制适当的条件提高催化效率,使它可以在可见光范围内得到激化;另一方面通过外加正向偏压,产生的电子空穴在外加电场中会实现有效的分离,从而减少复合,提高量子产率。

## 2 在处理有机工业废水的应用

### 2.1 电化学氧化技术处理有机工业废水

Zaviska 等<sup>[14]</sup>研究了  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  和  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  对双酚-A 的降解,发现  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  具有最高的降解效率。Bonfatti 等<sup>[15]</sup>研究了在活性氯参与下氧原子的传递情况,发现氧原子是通过吸附态的氯氧化物而不是大多数文献提到的羟基自由基传导的。Zhan 等<sup>[16]</sup>对比了直接和间接氧化反应对碱性绿-4 的去除效果,前者在 5 h 内 COD 去除率只有 47%,而后者 50 min 内达到了 87%。Ayoub 等<sup>[17]</sup>研究了电 Fenton 降解三硝基甲苯(TNT)的降解机理。研究发现,TNT 在耦合氧化作用下可以迅速分解为短链脂肪酸,如丙二酸、乙醛、草酸、甲酸等。Brillas 等<sup>[18]</sup>对比了阳极氧化、电 Fenton、光电 Fenton 以及过氧化对 4-氯苯酚的降解作用。结果表明电流恒定在 100~300 mA 时,亚铁离子对体系有显著的催化效应, $\cdot\text{OH}$  的产率增加,污染物降解速率加快。韩卫清<sup>[19]</sup>应用  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  阳极处理高盐医药和农药中间体废水,发现可以有效去除水中的有机污染物、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和色度等。在电流密度为  $114.29\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电化学氧化 120 min 的条件下,COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$  和色度去除率分别达到了 71.3%、96.74% 和 95%。杨春维<sup>[20]</sup>应用电 Fenton-混凝-PACT 组合工艺处理糠醛废水效果稳定,基本达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中规定的二级排放标准,药剂费用 4.96 元/t 糠醛废水,投资费用较低,具有很好的环境效益和经济效益。

电极材料对提高电极反应活性,抑制氧化膜的

生长,减弱副反应的发生有重要的影响。近年来涌现的新型电极有  $\text{Ti}/\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 、 $\text{Ti}/\text{Ru-Ti-Sn}$ 、金属掺杂的型稳电极(DSA)<sup>[21]</sup>。降解的有机物种类涵盖酚类、芳香族化合物、偶氮染料、氯代有机农药、垃圾渗滤液以及其他难降解的有机工业废水。

### 2.2 电气浮技术处理有机工业废水

Murugananthan 等<sup>[22]</sup>运用电气浮法处理制革废水,对 COD、色度、悬浮颗粒物都有很好的去除效果。Chen 等<sup>[23]</sup>发现电极的布置形式可以直接影响到气泡的扩散,采用正负电极间隔布置比传统的上下对称布置,阳极产生的氧气更易扩散到体相中,而不会聚集成团破坏絮体结构,从而使分离效果大大提高。张登庆等<sup>[24]</sup>应用电气浮对含油废水进行工业性试验研究,除油率可达 89%,悬浮固体去除率可达 73%。电气浮的药剂投加量为常规工艺的 1/3,运行电耗为  $0.2\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ ,总的运行费用为常规工艺的 40%~60%。

电解产生的气泡细小均匀因而捕获杂质的能力比较强,去除效果较好。但存在电耗大、单独使用较难达到排放要求等缺点,因而常与其他技术联合使用。李志华等<sup>[25]</sup>用电气浮-二级生化处理单元组合处理印染废水,COD 去除率达 75% 以上, $\text{BOD}_5$  去除率达 84% 以上。崔明玉等<sup>[26]</sup>用电气浮-絮凝技术处理高浓度表面活性剂的乳化油废水进行了研究,COD 去除率可达 75%。

### 2.3 电混凝技术处理有机工业废水

电混凝在处理有机工业废水中应用非常广泛,包括石油废水、印染废水、垃圾渗滤液、悬浮物、食品加工等行业<sup>[27]</sup>。其研究的重点是改进极板材料,探索电混凝机理,优化工艺参数,提高电流利用效率<sup>[28]</sup>。Khemis 等<sup>[29]</sup>发现其去除效果与污染物的种类有关,并提出了相关的表观模型预测降解效果,为该技术的应用提供参考。Meas<sup>[11]</sup>设计运行了一套由小试、中试到工业应用的电混凝反应器,COD 去除率高达 95%。崔明玉<sup>[30]</sup>用电絮凝处理轴承厂废水,在 0~30 min 时 COD 急剧降低,去除率超过 73%;30 min 以后变化趋势变缓,去除率超过 91%。在实际废水处理工程中可以根据水质排放要求来确定所需要的停留时间。

此外,电混凝技术与其他工艺的耦合也成为了研究者们关注的热点。例如,阴极产生的氢气,若采用大比表面积的阴极材料以及合适的反应器形式,可以实现与电气浮工艺的联用,该技术成功地运用

到了砷、氟、偶氮染料、石油废水的处理。张林生等<sup>[8]</sup>以铝盐和阳离子表面活性剂综合混凝法为前提的电气浮法在染料废水的脱色处理中显示了明显的优点,泥水分离率高,废水脱色效率可达85%以上。

## 2.4 光电催化处理有机工业废水

光电极对光催化作用的发挥、电场效能的维系以及光电协调的有效耦合有着直接的联系,所以有关电极材料的合成以及降解机理研究是光催化技术的重点<sup>[31-32]</sup>。李国亭等<sup>[33-34]</sup>利用TiO<sub>2</sub>改性β-电极降解酸性橙II可以抑制高毒性醌类物质的累积。Hagfeldt等<sup>[35]</sup>研究发现当给予纳米TiO<sub>2</sub>阳极偏电压的情况下,能有效抑制其电子-空穴对复合率,从而大大提高在废水治理和太阳能电池上的使用效率。Hepel等<sup>[36]</sup>用电沉积法制备的WO<sub>3</sub>薄膜电极在加以不同电解质的情况下对萘酚蓝黑显色染料进行光电催化降解研究。结果表明在紫外光及可见光照射条件下,染料废水处理效果良好。吴合进等<sup>[37]</sup>利用三维纳米TiO<sub>2</sub>光催化体系对实际工业废水处理的小试试验表明普通光催化下COD去除率为10%、脱色率为20%;在电场单独作用下,COD的去除率为18%、脱色率为15%;在三维光催化体系的作用下,COD的去除率达到80%、脱色率为90%,说明存在明显的协同作用。日本一家工厂利用TiO<sub>2</sub>的光催化作用建立了一个新型的废水处理系统用于降低废水中的COD和BOD。在外加电场中的作用下,在很短的时间内就达到>90%的去除率<sup>[38]</sup>。周明华等<sup>[39]</sup>研究了对硝基苯酚模型污染物在三种均相光化学高级氧化工艺(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV/Fe<sup>3+</sup>、UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)同电催化联合工艺下的降解。研究表明对于COD的去除,三种光电联合工艺均不同程度地存在协同效应,以UV/Fe<sup>3+</sup>-电催化联合工艺的协同效应最显著。在UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-电催化联合的工艺中主要为电催化副产物氧气及其间接作用产物(如过氧化氢)作用的结果。而在UV/Fe<sup>3+</sup>和UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>同电催化联合工艺中主要为铁离子的电化学再生。光电一体化工艺提高了COD的处理效果,处理工艺简单,有很好的工业废水处理前景。

## 3 电化学技术存在的问题

电化学反应过程复杂,大多数反应机理缺乏活性物种的鉴定,没有必要的跟踪监测·OH的手段,缺乏有效的实验基础,对污染物去除机理和反应途径停留在设想、推理阶段,电化学效率难以提高,因

此必须加强新型电化学的创新(如三维向多维发展)。加强电化学技术与其他物理、化学、生物等学科的结合(如把电化学与声、光、磁技术相结合),拓宽电化学应用领域。

## 4 结论与展望

在排放标准越来越严格和人们环保意识不断增强的情况下,电化学技术有着生物处理及其他物化处理无法比拟的优势。它不仅可以将有机物彻底降解,还是一项高效、环保、清洁的高新技术。

目前电化学技术降解有机工业废水的研究热点包括以下几个方面。

(1) 电极材料。它是所有电化学装置的核心,对于电化学反应的方向和程度都有着重要的影响,也是制约着整个电化学行业发展的关键因素;

(2) 电化学降解有机物的机理,以控制副反应的发生,减少有毒有害污染物的形成;

(3) 光电协调氧化。可以实现低能耗,高效的有机物降解模式,目前的问题是开发在可见光区有稳定、高效降解效率的电极材料以及反应器;

(4) 面向工程应用的标准化工艺开发和设计参数优化。

## 参考文献

- [1] 郭英,高超. 难降解废水高效处理技术[J]. 给水排水, 2009, 35(s1): 296-299.
- [2] 张晓晖,蔡兰坤. 电化学方法处理水中酚类污染物[J]. 净水技术, 2004, 23(2): 21-24.
- [3] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J]. Chemical reviews, 2009, 109(12): 6541.
- [4] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment[J]. Electrochim. Acta, 1994, 39(11-12): 1857-1862.
- [5] 张成光,缪娟,符德学,等. 化学技术降解有机废水研究进展[J]. 应用化工, 2006, 35(10): 799-801.
- [6] 王璇,黄卫民,刘小波,等. 氯离子对苯酚电化学氧化降解过程的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(2): 361-365.
- [7] 程爱华,王志盈. 电化学法在水质净化中的应用与研究[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 55-58.
- [8] 张林生, Hahn. 铂电极电解气浮的研究[J]. 中国给水排水, 1993, 9(6): 4-9.
- [9] 张自杰. 排水工程(下册)[M]. 第四版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [10] 陈翼孙,胡斌. 气浮净水技术的研究与应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [11] Meas Y, Ramirez JA, Villalon M. A, et al. Industrial wastewaters treated by electrocoagulation[J]. Electrochim. Acta, 2010, 55

- (27): 8165-8171.
- [12] Mollah M. Y, Morkovsky P, Gomes J A, *et al.* Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation[J]. *Journal of hazardous materials* 2004, 114(1-3): 199-210.
- [13] 邓南圣,吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社 2003.
- [14] Zaviska F, Drogui P, Blais JF, *et al.* Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(2): 95-109.
- [15] Bonfatti F, De Battisti A, Ferro S, *et al.* Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 46(2): 305-314.
- [16] Zhan X, Wang J, Wen X, *et al.* Indirect electrochemical treatment of saline dyestuff wastewater [J]. *Environmental technology* 2001, 22(9): 1105-1111.
- [17] Ayoub K, Nélieu S, Hullebusch E D, *et al.* Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution [J]. *Applied Catalysis B* 2011, 104(1-2): 169-176.
- [18] Brillas E, Saulea R, Casado J. Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation Processes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(3): 759-765.
- [19] 韩卫清. 电化学氧化法处理生物难降解有机化工废水的研究 [D]. 南京: 南京理工大学 2007.
- [20] 杨春维. Fenton 与电-Fenton 技术处理有机废水的应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学 2012.
- [21] Chen G, Chen X, Yue P L. Electrochemical Behavior of Novel Ti/IrO<sub>x</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Anodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(17): 4364-4369.
- [22] Murugananthan M, Bhaskar Raju G, Prabhakar S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation [J]. *Separation and Purification Technology* 2004, 40(1): 69-75.
- [23] Chen X, Chen G, Yue P L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(4): 778-783.
- [24] 张登庆,任连锁,高敬. 电气浮含油污水处理工艺工业性试验研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 11(6): 56-59.
- [25] 李志华,吴晓珍. 电气浮—二级生化法处理印染废水技术 [J]. *环保科技*, 1995, 17(2): 3-7.
- [26] 崔明玉,王栋,曹同川. 絮凝-电气浮法处理乳化油废水 [J]. *环境技术* 2005, 23(2): 29-31.
- [27] 张石磊,江旭佳,洪国良,等. 电絮凝技术在水处理中的应用 [J]. *工业水处理* 2013, 33(1): 10-14.
- [28] Emamjomeh M M, Sivakumar M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes [J]. *Journal of environmental management* 2009, 90(5): 1663-1679.
- [29] Khemis M, Leclerc JP, Tanguy G, *et al.* Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model [J]. *Chemical Engineering Science* 2006, 61(11): 3602-3609.
- [30] 崔明玉. 电气浮处理特种废水的机理和实验研究 [D]. 大连: 大连理工大学 2005.
- [31] Georgieva J, Valova E, Armanov S, *et al.* Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photoanodes [J]. *Journal of hazardous materials* 2012, 211: 30-46.
- [32] He C, Xiong Y, Chen J, *et al.* Photoelectrochemical performance of Ag-TiO<sub>2</sub> film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 2003, 157(1): 71-79.
- [33] 李国亭,曲久辉,武荣成. TiO<sub>2</sub> 改性 β-PbO<sub>2</sub> 电极光电协同降解偶氮染料酸性橙 II [J]. *科学通报* 2005, 50(7): 632-637.
- [34] 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.
- [35] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 49-68.
- [36] Hepel M, Luo J. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO<sub>3</sub> film electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(19): 2931-2922.
- [37] 吴合进,吴鸣,谢茂松,等. 增强型电场协助光催化降解有机污染物的初步研究 [J]. *分子催化* 2000, 14(4): 241-242.
- [38] 赵文宽,覃榆森,方佑龄,等. 水面石油污染物的光催化降解 [J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 368-372.
- [39] 周明华,吴祖成,祝巨,等. 基于均相光化学氧化的光电一体化降解硝基酚的研究 [J]. *催化学报* 2002, 23(4): 376-350.