

2018-04-28

Electrochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol on Porous Ti/BDD Electrode Cooperated with Cathode Dechlorination

Rong-ling CHEN

Wei-min HUANG

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China; huangwm@jlu.edu.cn

Ya-peng HE

Jun SHI

Hai-bo LIN

Recommended Citation

Rong-ling CHEN, Wei-min HUANG, Ya-peng HE, Jun SHI, Hai-bo LIN. Electrochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol on Porous Ti/BDD Electrode Cooperated with Cathode Dechlorination[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(2): 129-136.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170310

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.170310

Artical ID:1006-3471(2018)02-0129-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(2): 129-136

Http://electrochem.xmu.edu.cn

阴极脱氯协同多孔 Ti/BDD 电极阳极电催化氧化对氯苯酚

陈荣玲, 黄卫民*, 何亚鹏, 时 军, 林海波

(吉林大学化学学院, 吉林 长春 130023)

摘要: 本文主要研究阴极脱氯协同阳极(多孔 Ti/BDD 电极)电催化氧化对于对氯苯酚的电化学降解过程. 在有阳离子交换膜电解槽体系下电化学降解对氯苯酚的实验结果表明, 对氯苯酚的矿化主要在阳极区进行; 无隔膜电解槽体系下, 对氯苯酚在阴极还原形成的氯离子迁移到阳极, 在阳极表面进一步生成了具有强催化氧化作用的活性氯, 与阳极产生的羟基自由基协同降解对氯苯酚; 在阳离子交换膜电解槽体系下, 阴极产生的氯离子难以通过阳离子膜迁移至阳极区, 无隔膜电解槽呈现出更好的降解效率. 结合高效液相色谱技术确定阳极室的中间产物为对苯二酚、邻苯二酚、对苯醌和苯酚等, 阴极室的主要产物是苯酚, 并根据中间产物提出了对氯苯酚的降解路径.

关键词: 多孔钛; 对氯苯酚; 脱氯; 阴极协同; 活性氯

中图分类号: O646.51

文献标识码: A

氯酚类污染物具有恶臭、异味、毒性高和较强的致癌、致畸、致突变的作用, 且不易被分解或生物降解, 对其的处理已成为当今环境问题面临的重要任务. 传统的氯酚去除方法主要是物理化学法和生物法, 如活性炭吸附、光催化和好氧厌氧生物降解. 与传统去除法相比, 电化学法具有成本低, 不易造成二次污染, 工艺要求简单, 降解效果好等优点, 已被广泛用于去除水中有机污染物^[1].

电极材料是电化学高级氧化过程中的关键因素之一. 目前, 科研工作者已经采用各种电极材料作为阳极, 包括 SnO_2 ^[2-4]、 PbO_2 ^[5-8]、 TiO_2 电极^[9-12] 和 BDD 电极^[13-15], 用于处理各类有机废水如表面活性剂、抗生素和医药中间体、农药、颜料和染料等. 与其他电极材料相比, BDD 电极具有优良的物理和化学性质, 电势窗口宽, 稳定性高, 并在各种溶液中表现出良好的耐腐蚀性, 特别是过氧电位高的特点使 BDD 电极被视为目前最适合阳极氧化的电极材料^[7,14,16].

一般 BDD 电极上降解有机污染物的主要路径为间接电氧化, 首先水在电极表面氧化产生具有强氧化性的羟基自由基^[15], 然后与有机物进行作

用, 最终完全矿化变成二氧化碳和水. 在电催化氧化有机物中, 羟基自由基同时失电子发生析氧副反应, 导致在降解过程中电流效率降低. 目前, 多孔电极是研究者采用的在废水处理领域中增强电催化氧化作用最为普遍的途径之一, 多孔的结构提供更多原位活性位点加速产生羟基自由基和有机物氧化^[17-23]. 还有一些科研工作者使用添加试剂如紫外光^[27-28]、 Fe^{2+} ^[24-26]、 Cl^- ^[29-30]、 $\text{P}_3\text{O}_5^{3-}$ ^[31]、 SO_4^{2-} ^[32] 与 BDD 电极氧化产生的羟基自由基联合加快反应速率.

大多数研究者都是以阳极氧化为主要内容, 很少具体研究阴极过程的影响, 本文将研究对氯苯酚在多孔 Ti/BDD 电极的电氧化行为, 阴极脱氯过程对于阳极电催化降解对氯苯酚的影响, 并具体分析了阳极氧化和阴极还原的反应机理, 为进一步研究和设计电化学氧化降解技术和组合工艺提供理论依据.

1 实验

1.1 试剂与仪器

对氯苯酚、硫酸钠、邻苯二甲酸氢钾、硫酸均为分析纯, 均购自北京化工厂, 溶液均使用超纯水

收稿日期: 2017-03-10, 修订日期: 2017-04-17 * 通讯作者, Tel: (86-431)85155189, E-mail: huangwm@jlu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 21273097, No. 21573093)、广东省引进创新创业团队计划项目(No. 2013C092)和国家重点研发计划(No. 2016YFC1102802)资助

(18.25 M Ω ·cm@25 $^{\circ}$ C)配制。

CHI-660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司);571 型化学需氧量分析仪 (上海精密仪器厂);高效液相色谱仪(岛津公司,LC-20A);紫外分光光度计(日本岛津 UV-2450)。

1.2 电极制备

1)阳极:多孔 Ti/BDD 电极采用热丝化学气相沉积法制备,先对三维多孔钛基体预处理以除杂,将基体置于体积比为 1:2 的水和盐酸的混合液中,煮沸 15 min 以去除钛基体表面的杂质如 TiO₂,接着置于含金刚石粉末的丙酮悬浊液中超声 30 min,再依次用丙酮和酒精超声清洗 10 min,最后用经离子水冲洗干净.将处理好的多孔钛基体至于 EA-HFCVD 沉积设备的反应腔体内,灯丝和衬底之间的距离为 8~10 mm,CH₄ 和 H₂ 的混合物作为气源,B(OCH₃)₂/H₂ 作为硼源,在薄膜生长初期 2 h,CH₄/B(OCH₃)₂/H₂/H₂ 的流量比为 3:8:296(sccm);薄膜生长期 5 h,三者的流量比为 3:3:296(sccm),实验过程中温度保持在 600~620 $^{\circ}$ C,压强为 4 kPa。

2)阴极:将 RuCl₃·xH₂O、钛酸四丁酯、正丁醇、SnCl₄·5H₂O 溶解并按一定比例混合成溶液涂刷在钛网上,先放于 120 $^{\circ}$ C 的烘箱中烘烤 5 min 后立刻移入 450 $^{\circ}$ C 的马弗炉中灼烧 5 min,最后取出并冷却至室温,再进行下次涂制.重复上述操作 5 次以上,最后放于马弗炉中 450 $^{\circ}$ C 下烧 60 min,取出冷却即为 Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ 电极。

1.3 循环伏安法

以含 100 mg·L⁻¹ 对氯苯酚浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 为支持电解质,使用 H₂SO₄ 调节 pH 值为 2.0 左右.隔膜电解槽是夹有阳离子交换膜的组合电解槽,阳极为多孔 Ti/BDD 电极(1.5 cm²),阴极为网状钌钛锡电极 (3 cm × 3 cm),饱和甘汞电极 (SCE)作为参比电极,电化学测试仪器为 CHI-660E 电化学工作站,采用循环伏安法测试多孔 Ti/BDD 电极上对氯苯酚溶液中电极电位的变化,实验前通纯氮气约 10 min,以除去溶液中的氧气。

1.4 高效液相色谱法测定反应的中间产物

阳极为多孔 Ti/BDD 电极(1.5 cm²),阴极为网状钌钛锡电极(3 cm × 3 cm),电极间距 0.5 cm,用 5511C 型恒电位仪电解含 100 mg·L⁻¹ 对氯苯酚的 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液为模拟废水,用 H₂SO₄ 溶液调 pH 至 2.0,控制电流密度 30 mA·cm⁻²,采用 78-1 型磁力搅拌器进行搅拌,每隔 2 h 取样 1 mL,稀释

于 100 mL 容量瓶中.采用高效液相色谱仪 (岛津 LC-20A) 检测对氯苯酚在阳极氧化和阴极还原过程中产生的中间产物,色谱柱型号:Inertsil ODSP-S (150 mm × 4.6 mm, 5 μ m),流动相为水:甲醇 = 50%:50%,流速为 0.5 mL·min⁻¹,检测器是紫外检测器,波长为 240 nm,柱温 30 $^{\circ}$ C。

1.5 紫外分光光度法检测氯离子

使用紫外分光光度计 (日本岛津 UV-2450)检测在电解对氯苯酚过程中溶液的 UV 曲线,波长为 200~400 nm。

2 结果与讨论

2.1 对氯苯酚在有无隔膜电解槽体系下的电氧化行为

如图 1 所示,对氯苯酚分别在单室电解槽和双室电解槽体系中阳极的连续循环伏安曲线(CV 曲线),硫酸钠空白溶液对应的 CV 曲线(曲线 a)中,2.3 V 以前无任何氧化峰,当电位正向扫描至 2.3 V 时出现明显的氧化电流是析氧电位.当分别在双室电解槽和单室电解槽中加入相同浓度的对氯苯酚,测得的 CV 曲线(曲线 b 和曲线 c),当电位正向扫描至 2.2 V 时,2.2 V 处均出现明显的氧化峰,说明对氯苯酚在两种体系中发生电催化氧化过程.在相同电压下,单室电解槽体系中的氧化

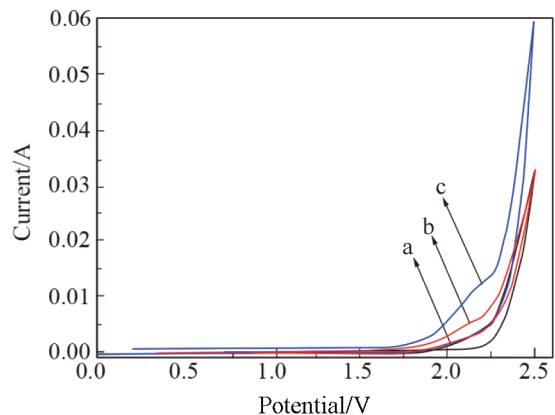


图 1 对氯苯酚在单室和双室电解槽的连续循环伏安曲线 a:空白;b:双室电解槽中阳极区第一周;c:单室电解槽第一周

Fig. 1 Cyclic voltammograms on porous Ti/BDD electrode of mmol·L⁻¹ 4-chlorophenol in single and double cells. 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ media at pH 7. (a): Blank; (b): First cycle in anode chamber; (c) First cycle in cathode chamber

峰电流高于双室电解槽体系中阳极区对应的氧化峰电流,说明在单室电解槽中的阳极电催化活性高.

2.2 单室和双室电解槽体系降解对氯苯酚

图 2 为对氯苯酚在单室和双室电解槽中的 COD 随时间的变化,双室电解槽体系中阴极室溶液的 COD(曲线 a)随时间延长几乎无变化,阳极室中溶液的 COD 有明显变化(曲线 b),随电解时间的增加呈逐渐降低的趋势,与单室电解槽中溶液(曲线 c)相比,单室电解槽中 COD 的去除率更快.在双室电解槽体系中,经过 12 h 电化学氧化降解之后 COD 减少了 71.5%;而单室电解槽体系中减少了 87.8%,COD 去除率与电流效率的变化是一致的,说明在相同条件下,单室电解槽体系的降解效果更佳.

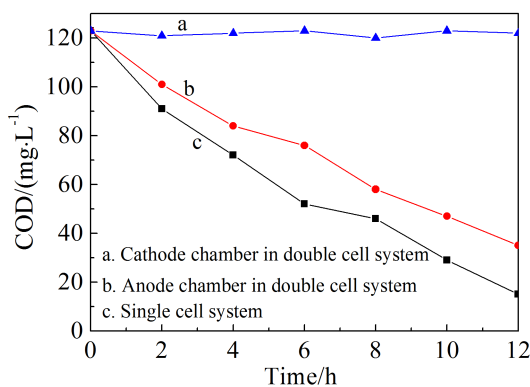


图 2 对氯苯酚在单室和双室电解槽中的 COD 值随时间的变化

Fig. 2 The removal rate of COD as a function of time for *p*-chlorophenol

图 3 为对氯苯酚在单室和双室电解槽中的浓度随电解时间的变化关系.从转化率和完成矿化的时间来看,单室电解槽体系的降解效果均优于双室电解槽体系.但双室电解槽体系阴极室有机物的转化率与图 2 中 COD 去除率的结果不同,COD 去除率无变化,而有机物浓度随时间的延长呈减少的趋势.表 1 为双室电解槽和单室电解槽中对氯苯酚的转化率随电解时间的变化.

如表 1 所示,对氯苯酚的转化率均随电解时间的延长呈逐渐增加的趋势.随着电解时间的延长,单室电解槽的转化率在任何时刻都比双室电解槽总转化率高,结合图 2 中阴极室的 COD 去除

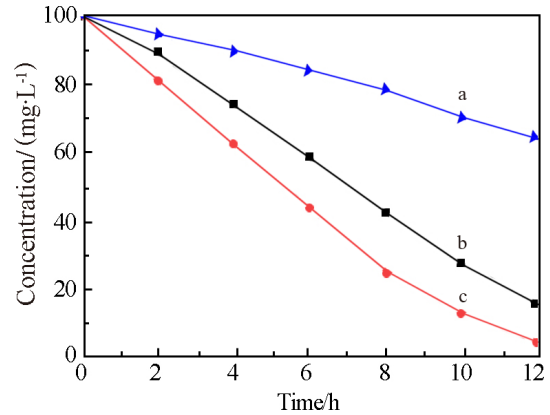


图 3 对氯苯酚在单室和双室电解槽中的浓度随电解时间的变化关系(a:双室电解槽阴极室;b:双室电解槽阳极室 c:单室电解槽)

Fig. 3 The concentration of *p*-chlorophenol as a function of time. (a) cathode chamber in double cell system (b) anode chamber in double cell system (c) single cell system

率没有变化,说明对氯苯酚在阴极上被还原生成了其他有机物.

2.3 对氯苯酚的脱氯过程

如图 4 所示,在初始溶液中 225 nm 和 279 nm 处有峰出现,是对氯苯酚的吸收峰;从电解 2 h 后在 245 nm 处有峰出现,可能是中间产物的吸收峰.插图是溶液中 Cl^- 和 ClO^- 浓度随时间的变化.从图 4A、B 中可以看出,在 225 nm 处吸收峰的变化趋势一致,均随着电解时间的延长而逐渐降低,说明对氯苯酚被氧化.在图 4C 中,与图 4A-B 不同的是电解 2 h 后均是一种中间产物(250 nm),说明双室电解槽体系的阴极还原生成苯环类有机物而没有进一步矿化为其他有机小分子.使用氯离子计在两种电解槽中均检测到了 Cl^- ,说明在单室电解槽和双室电解槽中均有脱氯过程.插图是 Cl^- 和 ClO^- 浓度随时间的变化.图 4A 与 B 的变化趋势是先增加后减少,溶液中的 Cl^- 来自于对氯苯酚,最终生成具有强氧化性的 ClO^- .反应过程为: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^-$.

比较图 4A、B 生成 Cl^- 和 ClO^- 的浓度,单室电解槽体系中的 Cl^- 和 ClO^- 浓度将近是双室电解槽中阳极室的 2 倍,由于双室电解槽体系阳极室中生成的 ClO^- 浓度太低,使得在 245 nm 处的中间产物积累量比单室电解槽体系中的多.在图 4C 中,当电解时间为 0 ~ 0.5 h 时, Cl^- 浓度急剧增加到 1.6

表 1 对氯苯酚的转化率随电解时间的变化

Tab. 1 Electrolysis time-dependent *p*-chlorophenol conversion data

| Time/h | The conversion rate of single cell system/% | The conversion rate of anode in double cell system/% | The conversion rate of cathode in double cell system/% |
|--------|---|--|--|
| 2 | 19 | 10.3 | 8.4 |
| 4 | 37.6 | 26.0 | 14.7 |
| 6 | 56.5 | 41.5 | 25.6 |
| 8 | 75.6 | 57.8 | 31.22 |
| 10 | 87.0 | 72.6 | 40.02 |
| 12 | 95.8 | 84.4 | 51.42 |

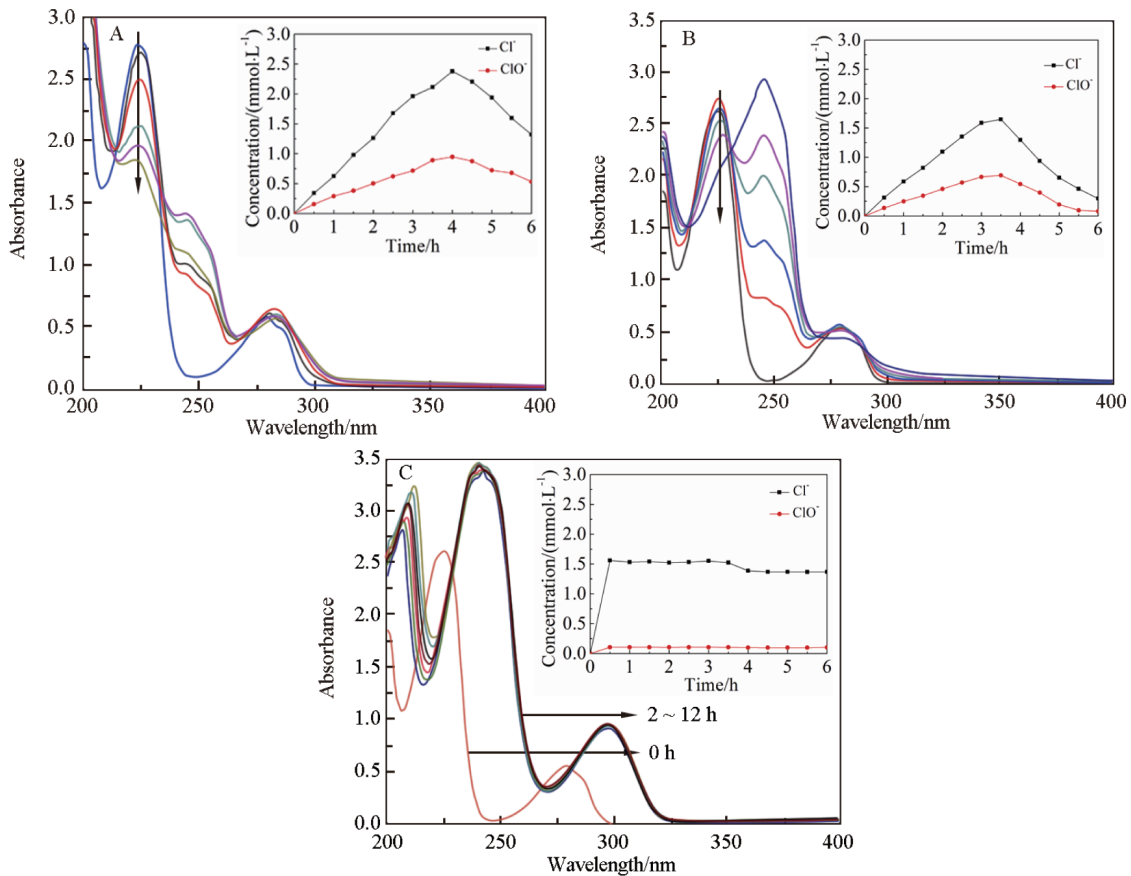


图 4 在单室电解槽体系和双室电解槽体系中溶液的 UV-光谱随电解时间的变化,插图:溶液中 Cl^- 和 ClO^- 浓度随时间的变化. A. 单室电解槽; B. 双室电解槽阳极区; C. 双室电解槽阴极区

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of *p*-chlorophenol electrolytes. Initial solution contained $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ substrate + $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 at pH 7. The insets are variations in concentrations of Cl^- and ClO^- with time for the corresponding systems: single cell system (A), anode chamber in double cell system (B), and cathode chamber in double cell system (C)

mmol L^{-1} ,但是 ClO^- 浓度无变化,说明在阴极室内对氯苯酚脱氯后形成的氯离子没有再形成次氯酸根离子,在溶液中脱去的氯主要以 Cl^- 的形式存在.

2.4 对氯苯酚的阴极还原

如图 5 所示, 双室电解槽体系阴极室中的溶

液分别电解 0 h、2 h、4 h、6 h 后测得的液相色谱,在 22.5 min 出现强响应信号是对氯苯酚,并且随着电解时间的增加,峰强逐渐减弱;溶液电解 2 h 后在 7.68 min 处出现响应峰是苯酚,无其他响应峰出现,说明在阴极还原对氯苯酚的产物为苯酚,随电

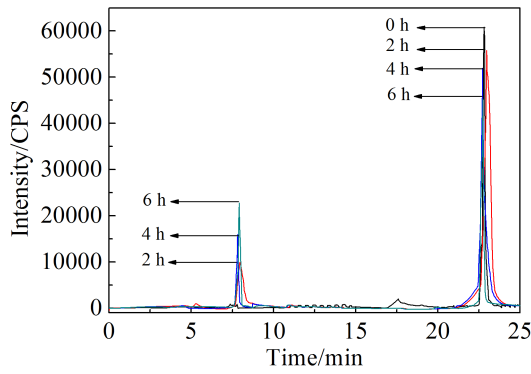
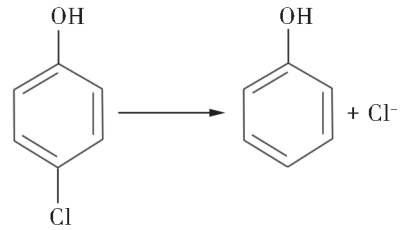


图 5 双电解槽体系阴极室中溶液的高效液相色谱图
Fig. 5 High performance liquid chromatography data obtained from the solution in cathode chamber in double cell system at different time

解时间的延长,峰强逐渐增强.电解 12 h 后,对氯苯酚的转化率为 35.4%,苯酚的浓度增加了 22.8%.结合紫外光谱和上述反应过程推测阳极氧化机理为:·OH 首先进攻苯环上的 C-Cl 键,C-Cl 键断裂后生成苯酚和 Cl⁻.其反应历程如下:



2.5 对氯苯酚的阳极氧化

如图 6 所示,双室电解槽体系阳极室中的溶液分别电解 0 h、2 h、4 h、6 h 后测得的液相色谱,图 A 中 22.5 min 出现强响应信号是对氯苯酚,当对氯苯酚溶液电解 2 h 后(图 B)对氯苯酚浓度降低了 23.5%,并且有对苯二酚(11 min)和邻苯二酚(6 min)生成,电解 4 h 后(图 C)对氯苯酚的浓度降低了 47.3%,对苯二酚和邻苯二酚进一步被氧化成对苯醌(10 min)和邻苯醌(7.6 min),电解 6 h 后对氯苯酚已完全消失,全部被氧化成羧酸小分子.

根据紫外光谱和上述反应过程推测阳极氧化机理如下:在 BDD 电极表面形成的羟基自由基作用下对氯苯酚先脱氯,快速生成对苯二酚和邻苯

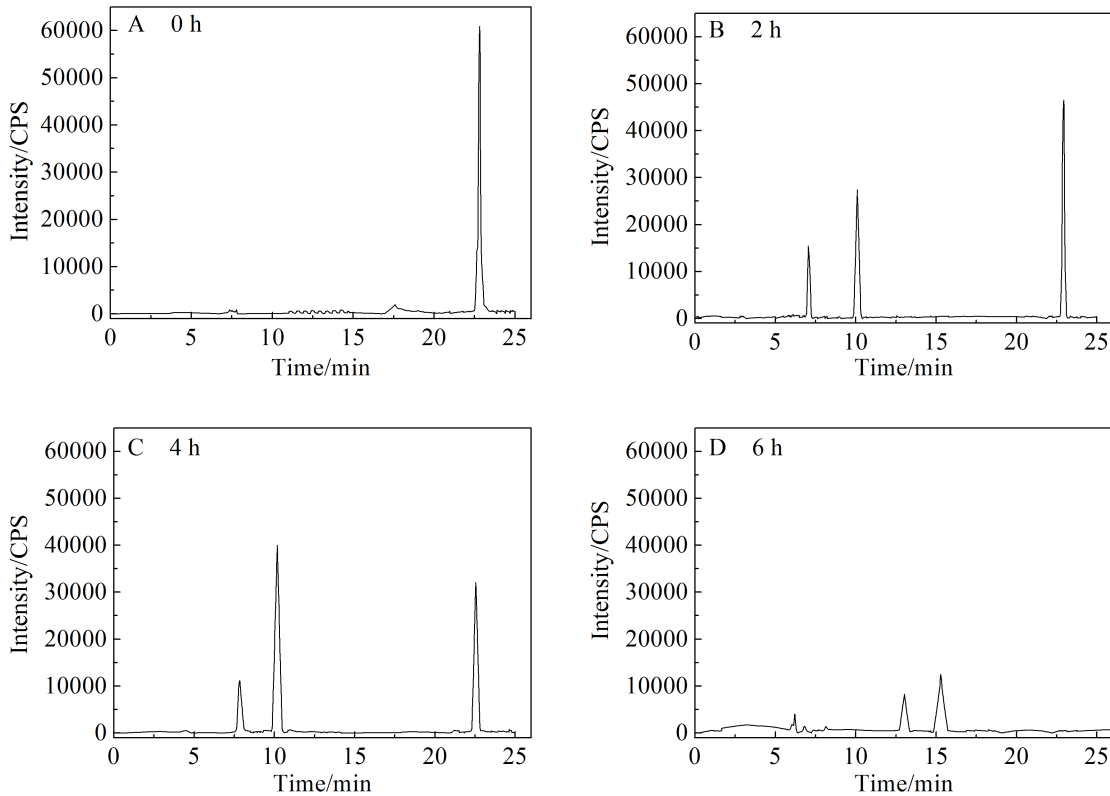
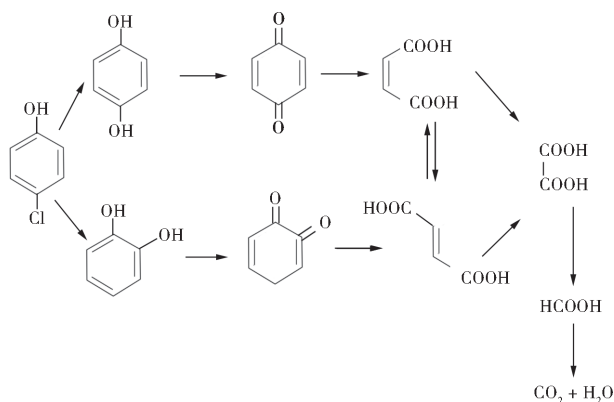


图 6 双室电解槽体系阳极室中溶液的高效液相色谱图
Fig. 6 High performance liquid chromatography data measured from the solution in anode chamber in double cell system at different time

二酚,再被氧化成对苯醌和邻苯醌,由于有机物结构的空位阻效应,对苯醌的量逐渐增多,苯醌被氧化,苯环断裂,生成马来酸和富马酸,链断裂生成小分子羧酸;最后小分子羧酸进一步氧化成二氧化碳和水.阳极氧化的反应历程如下:



3 结 论

1)在单室电解槽体系、双室电解槽体系中阳极室和阴极室电解 12 h 后,COD 去除率分别 87.8%、71.5%、0%, 转化率分别为 95.8%、84.4%、35.4%. COD 去除率和转化率大小为单室 > 双室电解槽,在双室电解槽的阴极上还原生成了苯酚.

2)在单室电解槽和双室电解槽中,对氯苯酚均有脱氯过程,单室电解槽和双室电解槽中阳极室的对氯苯酚脱去氯,氯离子被氧化成氯气,氯气溶于水生成了具有氧化性的 ClO^- ,与羟基自由基协同氧化有机物.而双室电解槽的隔膜是阳离子交换膜,阴极产生的氯离子难以通过阳离子膜迁移至阳极区,单室电解槽的 Cl^- 和 ClO^- 浓度大于双室电解槽的阳极室;阴极室中脱去的氯主要是以 Cl^- 形式存在.

3)高效液相色谱法确定在双室电解槽中阳极室和阴极室的中间产物,其中阳极室的中间产物主要有邻苯二酚、对苯二酚、邻苯醌、对苯醌、富马酸等.反应历程是下首先将对氯苯酚被氧化成对苯二酚和邻苯二酚,生成对苯醌和邻苯醌,由于有机物结构的空位阻效应,对苯醌的量逐渐增多,苯醌被氧化,苯环断裂,生成马来酸和富马酸,链断裂生成小分子羧酸;最后小分子羧酸进一步氧化成二氧化碳和水.阴极室的中间产物是苯酚.

参考文献(References):

[1] Borrás C, Berzoy C, Mostany J, et al. Oxidation of *p*-methoxyphenol on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ electrodes: Effects of electrode

potential and concentration on the mineralization efficiency[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(4): 433-439.

[2] Adams B, Tian M, Chen A C. Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(5): 1491-1498.

[3] Zhuo Q F, Deng S B, Yang B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Bi}$ anode[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2973-2979.

[4] Borrás C, Laredo T, Scharifker B R. Competitive electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO_2 [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(19): 2775-2780.

[5] Borrás C, Laredo T, Mostany J, et al. Study of the oxidation of solutions of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO_2 electrodes by UV-Vis and FTIR *in situ* spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 641-648.

[6] Liu Y, Liu H L, Li Y. Comparative study of the electrocatalytic oxidation and mechanism of nitrophenols at Bi-doped lead dioxide anodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(1): 297-302.

[8] Kesselman, J M, Weres O, Lewis, N S, et al. Electrochemical production of hydroxyl radical at polycrystalline Nb-doped TiO_2 electrodes and estimation of the partitioning between hydroxyl radical and direct hole oxidation pathways[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(14): 2637-2643.

[9] Bejan D, Malcolm J D, Morrison L, et al. Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex® as an anode material[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(23): 5548-5556.

[10] Zaky A M, Chaplin B P. Porous substoichiometric TiO_2 anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6554-6563.

[11] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(23): 3573-3578.

[12] Jiang B(蒋宇), Zhang L N(张莉娜), Cai W B(蔡文斌), et al. Electrodeposition of RuO_2 layer on TiO_2 nanotube array toward CO_2 electroreduction[J]. Journal of Electrochemistry, 2017, 23(2): 238-244.

[13] Oturan N, Wu J, Zhang H, et al. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140: 92-97.

[14] Chaplin, Brian P. Critical review of electrochemical ad-

- vanced oxidation processes for water treatment applications[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16(6): 1182-1203.
- [15] Martinez-Huitle C A, De Battisti A, Ferro S. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6929-6935.
- [16] Dong Y J, Huang W M. Investigation of boron-doped diamond on porous Ti for electrochemical oxidation of acetaminophen pharmaceutical drug[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 759: 167-173.
- [17] He Y P, Huang W M, Chen R L. Enhanced electrochemical oxidation of organic pollutants by boron-doped diamond based on porous titanium[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 149: 124-131.
- [18] He Y P, Huang W M, Chen R L. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 758: 170-177.
- [19] He Y P, Huang W M, Chen R L. Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: Mechanism, kinetics and utilization rate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 124-131.
- [20] Liang L Q(梁龙琪), Huang W M(黄卫民), Lin H B(林海波). Electrochemical oxidation of dimethyl phthalate on porous titanium based boron-doped diamond electrode [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2015, 36(8): 1606-1611.
- [21] Sun J R, Lu H Y, Lin H B. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 88: 116-120.
- [22] Sun J R, Lin H B, Lu H B. Boron doped diamond electrodes based on porous Ti substrates[J]. *Materials Letters*, 2012, 83: 112-114.
- [23] Huang W M(黄卫民), Lin H B(林海波). Effect of structure of Ti/Boron-doped diamond electrode on the electrochemical degradation performance for aspirin[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2015, 36(9): 1765-1770.
- [24] Panizza M, Dirany A, Siré s I, et al. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2014, 44(12): 1327-1335.
- [25] Isarain-Chávez E, Arias C, Cabot P L, et al. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4): 361-369.
- [26] Guinea E, Centellas F, Garrido J A, et al. Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe³⁺ using a boron-doped diamond electrode[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 459-468.
- [27] Skoumal M, Rodríguez R M, Cabot P L, et al. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(7): 2077-2085.
- [28] Polcaro A M, Vacca A, Mascia M, et al. Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(7): 979-984.
- [29] Scialdone O, Randazzo S, Galia A, et al. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl[J]. *Water Research*, 2009, 43(8): 2260-2272.
- [30] Weiss E, Sáez C, Groenen-Serrano K. Electrochemical synthesis of peroxomonophosphate using boron-doped diamond anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 38(1): 93-100.
- [31] Zhang C Y, He Z Z, Wu J Y, et al. The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 62(8): E85-E89.
- [32] Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P A. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(3): D79-D83.

Electrochemical Oxidation of *p*-Chlorophenol on Porous Ti/BDD Electrode Cooperated with Cathode Dechlorination

CHEN Rong-ling, HUANG Wei-min*, HE Ya-peng, SHI Jun, LIN Hai-bo
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol on porous Ti/BDD electrode cooperated with synergistic effect of cathode dechlorination was studied. Electrochemical degradation tests of *p*-chlorophenol were conducted in single and double compartment electrolytic cells separately, and the results showed that the mineralization happened mainly in the anode region. The product of chloride ions produced from the cathodic reduction of 4-chlorophenol in the single cell migrated to the anode region and further generated active chlorine toward electro-catalytic oxidation. At the same time, the chloride ion produced from the cathode of the double cell was difficult to be migrated to the anode region, which led to better degradation efficiency in the single compartment electrolytic cell. Combining with high performance liquid chromatography, the intermediate products in the anode region, including benzoquinone, catechol and phenol, were determined, while the major product in the cathode region was phenol. The degradation pathway of *p*-chlorophenol on BDD electrode was suggested based on the detected intermediate products.

Key words: porous titanium; *p*-chlorophenol; dechlorination; cathode coordination; active chlorine