

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.07.2015112001

张坤, 肖书虎, 宋铁红, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米管电极光电催化降解四环素[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1438-1444

ZHANG Kun, XIAO Shuhu, SONG Tiehong, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by  $\text{TiO}_2$  nanotubes electrode [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1438-1444

## $\text{TiO}_2$ 纳米管电极光电催化降解四环素\*

张坤<sup>1,2</sup> 肖书虎<sup>1\*\*</sup> 宋铁红<sup>2</sup> 胡欣琪<sup>1</sup> 曲宏斌<sup>1</sup> 张临斌<sup>1</sup>

(1. 中国环境科学研究院城市水环境科技创新基地, 北京, 100012; 2. 吉林建筑大学市政与环境工程学院, 长春, 130118)

**摘要** 采用电化学阳极氧化的方法, 分别以 HF 酸水溶液和含  $\text{NH}_4\text{F}$  的丙三醇溶液为电解液, 制备出高度有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管电极. 扫描电镜结果表明,  $\text{TiO}_2$  纳米管生长形貌良好, 其中有机电解质溶液中制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管管长为  $3\ \mu\text{m}$ , 而水溶液中制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管长度仅为  $300\ \text{nm}$ .  $\text{TiO}_2$  纳米管电极经  $450\ ^\circ\text{C}$  热处理后, 表现出明显的锐钛型结构. 两种  $\text{TiO}_2$  纳米管电极均具有较好的光电催化活性, 在偏压为  $4\ \text{V}$  时, 光电流分别为  $1.37\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $0.83\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 其中管长  $3\ \mu\text{m}$  电极在  $180\ \text{min}$  内对  $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  四环素 TOC 的去除效果约为 93%. 该电极具有较高的稳定性, 重复使用 5 次, 光电催化过程对四环素废水均具有较高的降解效果. 在  $180\ \text{min}$  内, 四环素的降解率均保持在  $92\%\pm 1\%$ , 可重复使用.

**关键词**  $\text{TiO}_2$  纳米管电极, 光电催化, 四环素, 稳定性.

## Photocatalytic degradation of tetracycline by $\text{TiO}_2$ nanotubes electrode

ZHANG Kun<sup>1,2</sup> XIAO Shuhu<sup>1\*\*</sup> SONG Tiehong<sup>2</sup> HU Xinqi<sup>1</sup>  
QU Hongbin<sup>1</sup> ZHANG Linrong<sup>1</sup>

(1. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China;

2. Institute of Municipal and Environment Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun, 130118, China)

**Abstract:** By means of anodic oxidation, highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube array electrodes were prepared in the electrolytes, respectively with HF acid solution and  $\text{NH}_4\text{F}$  glycerol solution. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were of uniform morphology. The length of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays prepared in organic electrolyte was  $3\ \mu\text{m}$ , while the length prepared in aqueous solution was  $300\ \text{nm}$ . XRD patterns showed obvious peaks of anatase after heat treating at  $450\ ^\circ\text{C}$ .  $\text{TiO}_2$  nanotube array electrodes also had good photoelectrocatalytic activities. At a bias potential of  $4\ \text{V}$ , the photocurrents were  $1.37\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and  $0.83\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively. By using the  $3\ \mu\text{m}$  electrode, the removal efficiency of  $50\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  tetracycline reached 93% within 180 min. The electrodes were highly stable after 5 repeated tests, and the degradation rate of tetracycline was  $92\%\pm 1\%$ .

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$  nanotube array electrode, photoelectrocatalysis, tetracycline, stability.

药品的大量使用, 虽然对人类健康和食品安全大有裨益, 其过度积累会对环境产生不良影响. 例如, 抗生素、激素、防腐剂和麻醉药等, 在地表水、地下水、污水、饮用水中广泛被检测到<sup>[1-5]</sup>. 环境中抗生素类

2015年11月20日收稿(Received: November 20, 2015).

\* 国家自然科学基金(21107103, 21277134)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21107103, 21277134).

\*\* 通讯联系人, 电话: 010-84928381, E-mail: xiaoshuhu@126.com

Corresponding author, Tel: 010-84928381, E-mail: xiaoshuhu@126.com

药物主要来源于制药产业,集约农业以及人体排泄物的残留<sup>[6]</sup>,它可以通过破坏生态平衡对环境产生直接的影响<sup>[7-8]</sup>.四环素类抗生素已广泛应用于人类、兽类的治疗和预防细菌感染.其在人体中的过度积累可能会导致人体关节、肾脏、中枢神经系统的病变,甚至造成突变<sup>[9]</sup>.

抗生素的抗菌性,使其残留物或是被其污染的水资源不能通过传统的生物方法有效地进行消除<sup>[9-10]</sup>.而抗生素对紫外光的吸收能力往往不及水中的天然有机物质,单独以紫外线照射对大多数抗生素的去除效果并不理想.研究表明,采用普通消毒时使用的紫外线剂量  $30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  照射对抗生素的去除无效,而紫外线强度为  $3000 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,对抗生素的去除率可达到 50%—70%<sup>[11]</sup>.光电催化氧化已经被证实可以作为一种处理水体中顽抗或难生物降解物质的有效工艺<sup>[12-13]</sup>,难生物降解的有机物在电极上可以直接降解或与活性自由基间接发生反应.TiO<sub>2</sub> 纳米管是一种常见的光电催化电极材料,已被成功的应用于多种有机化合物的降解<sup>[14-17]</sup>.

本研究主要通过电化学阳极氧化的方法制备了较高电催化及光催化活性的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极,并探讨了光电催化反应过程中的光电协同机理.

## 1 材料和方法 (Materials and methods)

### 1.1 电极的制备

将钛片(纯度>99.9%,6 cm×4 cm)用砂纸打磨至表面无划痕,分别置于丙酮,乙醇,去离子水中各超声清洗 10 min,并在空气中自然风干.室温下,以钛片为工作电极,铂片为对电极,控制实验参数在含氟离子的两种不同电解质中进行电化学阳极氧化.实验中使用的电解液体系有两种:一种是 0.5 wt% HF 酸水溶液;另一种是含 1 wt% NH<sub>4</sub>F、0.2 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的丙三醇和水各 50% 体积的混合有机电解质溶液.在 20 V 直流电压下阳极氧化 120 min,得到 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极.

### 1.2 实验装置

实验所用光电化学反应装置如图 1 所示.装置主要由紫外光源、电极、磁力搅拌器、电化学工作站和计算机组成.反应器的有效容积约为 120 mL.阳极偏压由 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)提供,通过计算机控制偏压值.

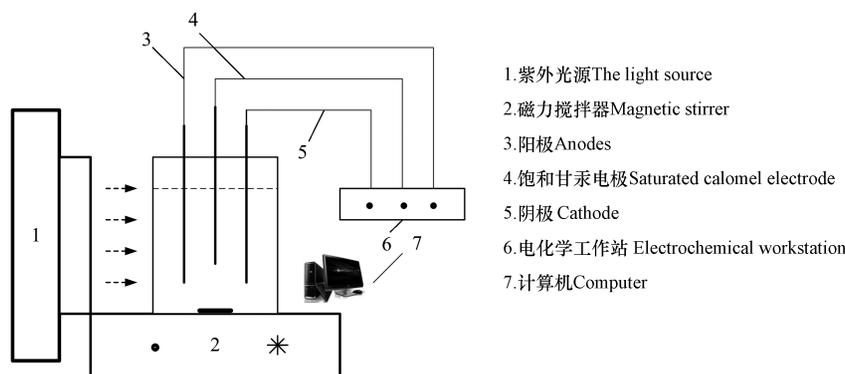


图 1 实验装置示意图

Fig.1 The diagram of experiment setup

### 1.3 分析方法

用去离子水配制浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的四环素废水.取 100 mL 四环素废水于反应器中,以 Pt 片为阴极,所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极为阳极,饱和甘汞电极为参比电极,搅拌,打开紫外光源,设置电化学工作站参数,每隔 30 min 从反应器中取样,并通过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤.四环素浓度采用 1260 Infinity HPLC(安捷伦,美国)液相分析.色谱柱选用 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (250 mm×4.6 mm,  $5 \mu\text{m}$ ).流动相为甲醇/含 0.1% 甲酸的纯水(体积比 25/75);流动相流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进样体积  $20 \mu\text{L}$ ;柱温  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;检测波长 355 nm.总有机碳(TOC)通过 TOC-LCPH(岛津,日本)总有机碳分析仪检测.扫描电镜(SEM)为日立株式会社 S-4800 型扫描电镜,操作电压为 15 kV.X 射线衍射分析(XRD)使用德国 Bruker 公司生产的

D8 Adance 多晶 X 射线衍射仪,垂直测角  $2\theta$  起始角为  $20^\circ$ ,终止角为  $80^\circ$ 。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管电极的表观形貌及 XRD 分析

图 2 为在 HF 酸水溶液和含丙三醇有机溶液体系中阳极氧化得到的  $\text{TiO}_2$  纳米管电极,经  $450^\circ\text{C}$  高温煅烧后的形貌图.结果表明, $\text{TiO}_2$  膜层表面纳米管呈现均匀阵列排布,管径约为  $60\text{--}80\text{ nm}$ .这说明纳米管管径大小受电解液体系的影响比较小,这与 Bauer 等的报道是一致的<sup>[18]</sup>.对比剖面图可以看出,在丙三醇电解液体系中制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管长度约为  $3\ \mu\text{m}$ ,远大于 HF 水溶液体系中获得的纳米管长度,约  $300\text{ nm}$ .这一方面是由于电解质的强弱不同所造成的,强电解质  $\text{NH}_4\text{F}$  可以在水中完全电离出可自由移动的  $\text{F}^-$ , $\text{F}^-$  对于纳米管结构的形成起着至关重要的作用<sup>[19]</sup>,而 HF 在水中能够与水分子或者是若干个 HF 通过氢键形成一个相对质量较大的分子团,导致大部分的 HF 不能电离出  $\text{F}^-$ ;另一方面,丙三醇电解液粘度较大, $\text{F}^-$  在电解液中的移动受到阻碍,使得  $\text{TiO}_2$  的溶解变慢,最终使得  $\text{TiO}_2$  层厚度增大。

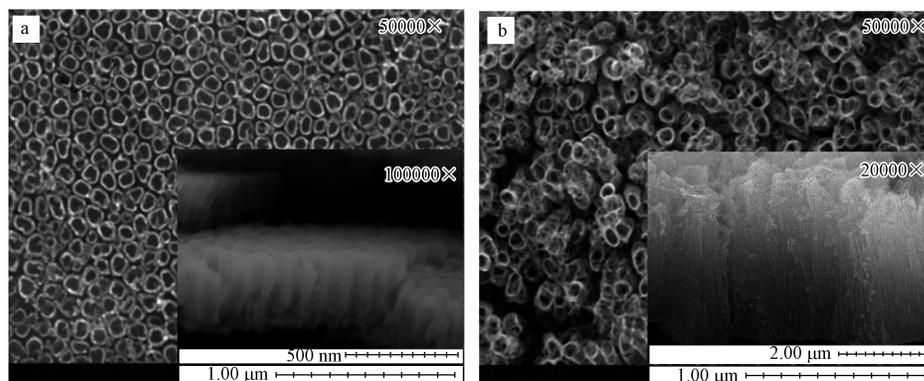


图 2 HF 水溶液(a)和含丙三醇电解液体系(b)中阳极氧化制备的  $\text{TiO}_2$  纳米膜层的 SEM 正面图(放大 50000 倍)和剖面图(图 a 插图放大 100000 倍,图 b 插图放大 20000 倍)

Fig.2 SEM front view and profiles of  $\text{TiO}_2$  nanotube films prepared by anodic oxidation in HF aqueous solution(a), and glycerol containing electrolyte (b)

图 3 是在两种不同电解液中制备的样品  $450^\circ\text{C}$  煅烧后的 XRD 图.未经热处理的样品,只出现钛金属基体的衍射峰,表明表面膜层为无定型的  $\text{TiO}_2$ .经  $450^\circ\text{C}$  热处理 120 min 后, $2\theta$  在  $25.3^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $55.0^\circ$ 、 $63.4^\circ$ 、 $70.2^\circ$  和  $77.6^\circ$  出峰, $\text{TiO}_2$  纳米管有明显的锐钛矿衍射峰出现。

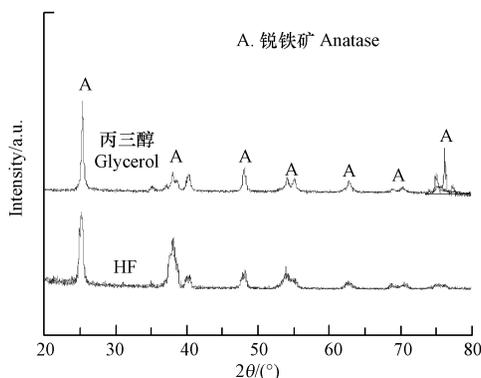


图 3 在两种不同电解液中制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管电极  $450^\circ\text{C}$  煅烧后的 XRD 图

Fig.3 The XRD patterns of the two  $\text{TiO}_2$  nanotube electrodes calcinated at  $450^\circ\text{C}$

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管电极的光催化活性

为了研究两种  $\text{TiO}_2$  纳米管电极表现出的光电化学行为,在  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液为支持电介质的

体系中、在有无紫外光照的条件下,分别测定了其线性扫描曲线,结果如图 4 所示.可以看出,无光条件下的电流较低,可能是由于 TiO<sub>2</sub> 纳米管的导电性较弱.两种电极在紫外光的辐照下电流明显增加.在含丙三醇电解液中制备的电极在偏压为 4 V 时,光电流达到  $1.37 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,相同的偏压下,在 HF 水溶液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极光电流为  $0.83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,二者相差  $0.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,表明在含丙三醇电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极光电催化活性更强.

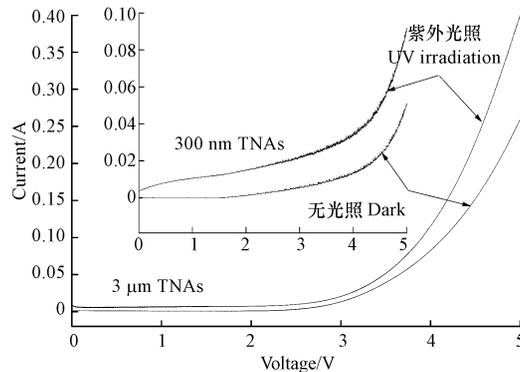


图 4 不同方法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在有无紫外光的辐照下的线性扫描曲线

Fig.4 Linear sweep voltammograms of TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes prepared by different methods under darkness and UV irradiation conditions

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极对四环素的降解

图 5 比较了两种不同方法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极对四环素的光电催化降解行为.可以看出,两种电解质中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极对四环素均有较好的去除效果.在含丙三醇电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极,30 min 降解了 53% 的四环素,180 min 内对四环素的去除率达到 97%,在 HF 水溶液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极对四环素的去除率仅为 82%,而二者 TOC 的去除率分别为 93% 和 55%.在有机电解质溶液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极光电催化活性明显高于水溶液中制备的具有相同孔径的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极,这与光电流的试验结果是一致的.原因在于,管长增大使得 TiO<sub>2</sub> 纳米管与溶液的接触面积加大,增加了对有机污染物、水分子或溶解氧的吸附量,光生载流子可快速地传递和转移,在电极表面吸附有机物,有利于光生电子-空穴对的分离,从而表现出良好的光催化性能.反应过程中 TOC 的降解速率逐渐增大,表明在光电催化氧化作用下,四环素分子结构逐步被破坏,且降解过程中不断生成了具有更高活性的氧化物物质羟基自由基<sup>[20-21]</sup>.

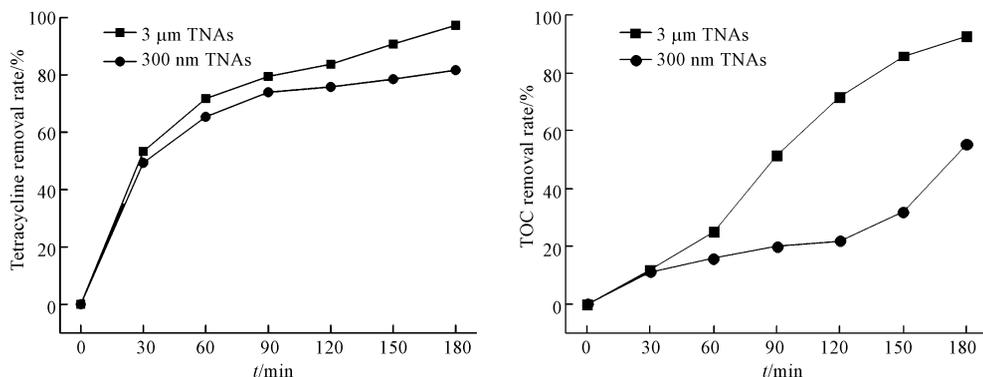


图 5 不同方法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管对四环素紫外光电催化降解的影响

Fig.5 Effect of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by different methods on UV photoelectrocatalytic degradation of tetracyclines

### 2.4 不同反应过程对四环素降解的比较

以在含丙三醇电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极为代表,探索了无光照、光催化、电催化以及光电催化条件下,  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  四环素溶液 TOC 的降解效率,以考察 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极在紫外光照射下的光电协同

效应,结果如图 6.

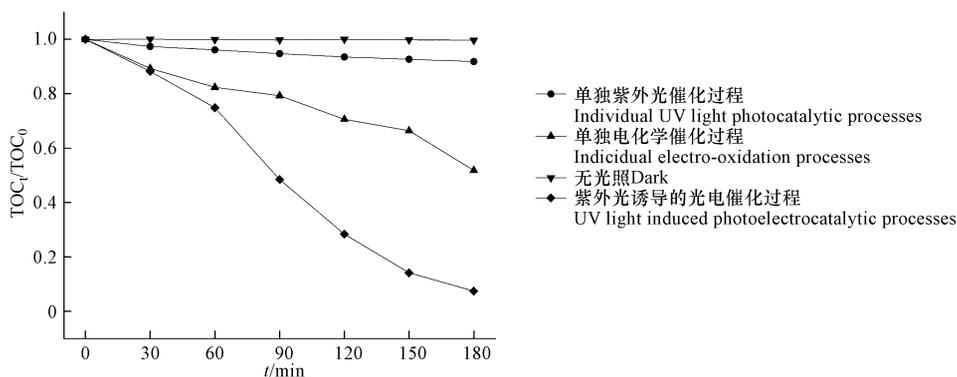


图 6 不同过程对四环素的降解效果

Fig.6 Dark, photocatalytic, electro-oxidation and photoelectrocatalytic processes on tetracycline degradation efficiency

可以看到,无光条件下四环素基本无降解,电极存在条件下紫外光催化在 180 min 内能有效去除约 8% 的四环素 TOC.该电极也表现出较好的电催化活性,在 180 min 内能去除约 48% 的四环素 TOC.而光电催化过程对四环素 TOC 的降解率远高于电催化及光催化降解率之和,约为 93%.

由  $kt = \ln(\text{TOC}_0/\text{TOC}_t)$  可知,该过程对四环素的降解符合一级反应动力学模型,结果如表 1 所示.光电催化过程的动力学常数大于单独紫外光催化和单独电化学催化过程动力学常数之和,表明在四环素降解过程中,紫外光条件下光电催化过程表现出较好的光电协同效应. $R^2$  大于 0.94,表明一级反应动力学模型拟合良好.

表 1 不同过程的动力学常数

Table 1 Kinetic constants for different processes

方法 Methods	动力学常数 Kinetic constant $k (\times 10^{-2}) / \text{min}^{-1}$	$R^2$
无光照条件下 Dark	0	—
单独的紫外光催化过程 Individual ultraviolet light photocatalytic processes	0.0	0.97
单独的电化学催化过程 Individual electro-oxidation processes	0.3	0.94
紫外光诱导的光电催化过程 Ultraviolet light induced photoelectrocatalytic processes	1.4	0.94

## 2.5 UV-vis 吸收光谱的变化

图 7 显示了在光电催化反应过程中,200—450 nm 处的紫外可见扫描光谱随时间的变化情况.可以看出,四环素废水 UV-Vis 光谱在 275 nm、355 nm 处呈现特征吸收峰.随着反应的进行,特征吸收峰均有明显的降低.经过 180 min 降解后,吸收峰几乎消失了,在降解过程中并没有形成新的吸收峰,表明四环素在光电催化作用下易被氧化,结构被破坏,降解而生成一些小分子中间产物,甚至被矿化<sup>[22]</sup>.

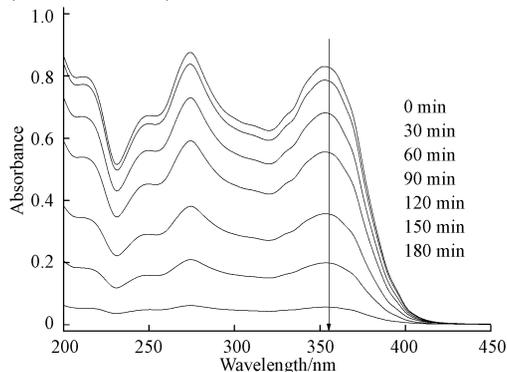


图 7 光电催化反应过程中 UV-Vis 光谱随时间的变化

Fig.7 Variation of UV-vis spectra in the photoelectrocatalytic process with time

## 2.6 电极的稳定性

重复使用所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极作为光阳极,以考察其在光电催化过程中的稳定性.图 8 是不同使用次数的在含丙三醇电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极在紫外光条件下光电催化四环素降解的实验结果.在相同的实验条件下,重复使用 5 次,光电催化过程对四环素废水均具有较高的降解效果.在 180 min 内,四环素的降解率均保持在 92%±1%,表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管光阳极具有良好的可重复性与稳定性.

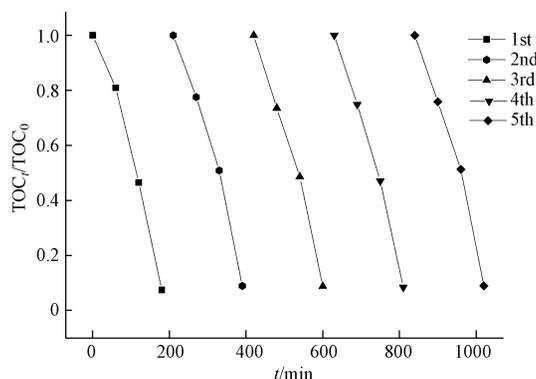


图 8 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的稳定性

Fig.8 Stability of TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 在含 F<sup>-</sup> 电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管具有良好的表现形貌.有机电解质溶液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管管长约为 3 μm,水溶液体系中获得 TiO<sub>2</sub> 纳米管长度约 300 nm,在相同阳极氧化电压下,二者管径无明显差异.经 450 °C 热处理 120 min 后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极出现锐钛矿衍射峰.

(2) 以含丙三醇电解质制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极为研究对象,比较了不同处理过程对四环素的去除情况,结果表明,TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的去除效果依次为:紫外光诱导的光电催化过程>单独的电化学催化过程>单独的紫外光催化过程.

(3) TiO<sub>2</sub> 纳米管电极具有较好的光电催化活性.在紫外光照射下,在含丙三醇电解液中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极在 180 min 内能去除四环素 TOC 约 93%.不仅破坏四环素的分子结构,还将其中部分有机物完全转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,达到了无害化.

(4) TiO<sub>2</sub> 纳米管电极具有较高的稳定性,可多次重复使用,表明该电极具有很好的实际应用价值.

## 参考文献 (References)

- [ 1 ] BILA D M, DEZOTTI M. Farmacos no meio ambiente[J]. Quımica Nova, 2003, 26(4):523-530.
- [ 2 ] TEMES T, BONERZ M, SCHMIDT T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2001, 938(1):175-185.
- [ 3 ] HARTIG C, STORM T, JEKEL M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 854(1):163-173.
- [ 4 ] PETROVIC M, GONZALEZ S, BARCELO D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10):685-696.
- [ 5 ] BALCIOGLU I A, OTKER M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes [J]. Chemosphere, 2003, 50(1):85-95.
- [ 6 ] HALLING S B, RENSEN, NIELSEN S N, et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review [J]. Chemosphere, 1998, 36:357-393.
- [ 7 ] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(7):1075-1083. ZHANG Q, XIN Q, ZHU J M, et al. The antibiotic contaminations in the main water bodies in China and the associated environmental and human health impacts [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(7):1075-1083 (in Chinese).
- [ 8 ] 张昱, 杨敏, 王春艳, 等. 生产过程中抗生素与抗药基因的排放特征、环境行为及控制[J]. 环境化学, 2015, 34(1):1-8.

- ZHANG Y, YANG M, WANG C Y, et al. Antibiotics, antibiotic resistance genes, pollutant discharge characteristics, horizontal transfer mechanism, pollution control technology [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(1): 1-8(in Chinese).
- [ 9 ] KUMMERER K, AL-AHMADA, MERSCH-SUNDERMANN V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7):701-710.
- [10] KUMMERER K, AL-AHMADA, BERTRAM B, et al. Biodegradability of antineoplastic compounds in screening tests: Influence of glucosidation and of stereochemistry[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(7):767-773.
- [11] ADAMS C, WANG Y, LOFTIN K, et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes [J]. *Journal of environmental engineering*, 2002, 128(3):253-260.
- [12] 张娟娟, 窦远明, 李静, 等. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 薄膜电极光电催化氧化处理氰化物的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3):738-744.  
ZHANG J J, DOU Y M, LI J, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of cyanides at Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> film electrode [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(3):738-744(in Chinese).
- [13] 李迪, 李雪瑾, 殷伟平, 等. 难降解有机污染物与葡萄糖的光电催化协同氧化作用[J]. *环境化学*, 2013, 32(1):36-41.  
LI D, LI X J, YIN W, et al. The synergistic photoelectrocatalytic oxidation between refractory organic and glucose on TNA electrode[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(1):36-41(in Chinese).
- [14] GHODBANE H, HAMDAR O, VANDAMME J, et al. Degradation of AB<sub>25</sub> dye in liquid medium by atmospheric pressure non-thermal plasma and plasma combination with photocatalyst TiO<sub>2</sub>[J]. *Open Chemistry*, 2015, 13(1).
- [15] YUZER B, GUIDA M, CINER F, et al. A multifaceted aggregation and toxicity assessment study of sol-gel-based TiO<sub>2</sub> nanoparticles during textile wastewater treatment[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015( ahead-of-print ):1-8.
- [16] 夏璐, 鲁栋梁, 陆园叶. 光电协同催化降解 2-氯-4-甲氧基苯酚[J]. *环境化学*, 2009, 28(4):483-486.  
XIA L, LU D L, LU Y Y. Study on Photoelectrocatalytic degradation of 2-chloro-4-methoxyphenol[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(4):483-486(in Chinese).
- [17] 陈汉林, 敖日其冷, 陈梓烽, 等. 利用碳氮共掺杂二氧化钛纳米管实现同时降解甲基橙和产氢[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9):2790-2797.  
CHEN H L, AO R Q L, CHEN Z F, et al. Concurrent photoelectrochemical reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of methylorange (MO) using carbon and nitrogen codoped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (C, N-TNAs) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9):2790-2797(in Chinese).
- [18] BAUER S, KLEBER S, SCHMUKI P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(8):1321-1325.
- [19] MOR G, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(11):2588-2593.
- [20] XIAO S, QU J, ZHAO X, et al. Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions[J]. *Water Research*, 2009, 43(5):1432-1440.
- [21] BICKLEY R I, VISHWANATHAN V. Photocatalytically induced fixation of molecular nitrogen by near UV radiation[J]. *Nature*, 1979, 280(5720):306-308.
- [22] 张国芳, 肖书虎, 肖宏康, 等. 黄连素制药废水的电化学预处理试验[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(1):79-84.  
ZHANG G F, XIAO S H, XIAO H K, et al. Advances in research of berberine hydrochloride wastewater treatment technologies [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(1):79-84(in Chinese).