

太阳能电池协同强化水钠锰矿光电催化染料降解研究

任桂平, 孙元, 孙曼仪, 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871)

摘要: 电催化、光催化、光电催化等电化学技术以其高效、廉价、环保等特点被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术, 在有机废水处理等方面得以广泛应用。本文借助电化学电量控制法制备了水钠锰矿电极, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)表征其物相形貌, UV-Vis 漫反射吸收谱结果表明水钠锰矿对 300~600 nm 波长范围可见光表现出良好吸收能力, 计算其直接带隙约为 2.14 eV, Mott-Schottky 曲线计算其平带电位约 1.15 V, 0.1 mol/L Na₂SO₄ 介质中载流子浓度约为 $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 是良好的可见光激发 n 型半导体材料。同时, 本文以廉价高效的太阳能电池板取代了传统电化学工作站等外加电场设备, 成功实现了协同强化水钠锰矿光电催化降解作用。协同作用下甲基橙 60 min 降解率为 90.2%, 效率远高于水钠锰矿光催化(2.2%)与电极电催化(33.6%)作用, 强化了水钠锰矿光电催化降解反应, 节省能耗的同时显著提高了降解效率。批次循环降解实验表明第 4 轮降解率(86.8%)较之第 1 轮(90.3%)降低程度 < 5%, 表明其具有良好长时间运行稳定性。

关键词: 太阳能电池; 水钠锰矿; 光电催化; 染料降解

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0851-07

Solar cell synergistic enhanced photoelectrocatalytic efficiency for birnessite and performance of dye degradation

REN Gui-ping, SUN Yuan, SUN Man-yi, LU An-huai, LI Yan and DING Hong-rui

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University; Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, Beijing 100871, China)

Abstract: Electrochemical technology offers an alternative solution to many environmental problems because electrons provide a versatile, efficient, cost-effective, and clean reagent. The technology includes electrocatalysis, heterogeneous photocatalysis, photoelectrocatalytic (PEC) process and so on. Birnessite electrodes were synthesized by electrochemical method in this paper. Mineral phase and morphology were studied by X-ray Diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). UV-Vis absorption spectra demonstrated that the birnessite had a significant absorption of visible light from 300 to 600 nm and a direct band gap of 2.14 eV. Moreover, the flat band potential was 1.15 V and the carrier concentration was $3.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ as evaluated by Mott-Schottky. The results demonstrate that birnessite is a great n-type visible light excitation semiconducting material. Meanwhile, a cheaper and more efficient solar cell was used to replace the traditional electrochemical devices such as electrochemical workstation, which realized an enhanced photoelectrocatalytic activity of birnessite. Methyl orange degradation rate was 90.2% at 60 min, which was higher than the sum of degradation rate

收稿日期: 2017-08-15; 接受日期: 2017-10-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”计划(2014CB846001); 国家自然科学基金(41230103, 41522201, 41402032)

作者简介: 任桂平(1991-), 男, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: renguiping@pku.edu.cn; 通讯作者: 丁竑瑞(1985-), 助理研究员, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: dhr@pku.edu.cn。

of birnessite photocatalysis (2.2%) and electrocatalysis (33.6%). Effective utilization of sunlight was realized and photoelectrocatalytic activity of birnessite was promoted. Moreover, energy was saved and the degradation efficiency was increased. Cyclic degradation showed that decrease degree of the fourth round degradation rate (86.8%) was lower than 5%, compared with the first round (90.3%), and this shows that it has a stability of long term operating. The results obtained by the authors provide a more energy saving, advantageous, and environmentally friendly technique for organic wastewater treatment in the field of environmental mineralogy.

Key words: solar cell; birnessite; photoelectrocatalysis; dye degradation

Fund support: National Basic Research Program of China "973" Program (2014CB846001); Natural Science Foundation of China (41230103, 41522201, 41402032)

环境问题是 21 世纪人类所面临且亟待解决的重大问题之一,水质改善及其对安全保障的需求,始终都是水处理科学与技术的根本追求。伴随现代工业化快速发展,有机废水对环境的影响愈发严重。传统的生物修复、物理化学过程、化学氧化方法等虽然得以广泛应用,但各自依旧存在着效率、成本等不同方面的限制因素(Pagga and Taeger, 1994; Bousher *et al.*, 1997; Hai *et al.*, 2007; Panizza and Cerisola, 2009)。近几十年来,电化学技术以其高效、廉价、环保等特点被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术(Rajeshwar *et al.*, 1994; Rodger and Bunce, 2001)。然而,尽管电催化、光催化、光电催化等电化学技术得以应用,其各自也面临些许问题及挑战,如电催化过程中析氧反应的竞争性、电极材料不适配性,光催化技术中电极材料禁带宽度太大、催化过程电子空穴容易复合等(Vinodgopal *et al.*, 1993; Kuramitz *et al.*, 2004; Martinez-Huitle and Ferro, 2006)。光电催化外加电场引入使得电子空穴有效分离,且在降解农药、芳香族化合物等有机污染物领域广泛使用(Neumann-Spallart *et al.*, 2013; Hou *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016)。然而外加电场为其额外能源消耗,长时间的运行增加了反应成本。

光催化及光电催化过程中,光强往往是充足富余的,若可以优化反应进一步充分利用此部分光能,或许可进一步推动光电催化技术使用。太阳能电池是一种转化光能为电能的重要器件,且市场上的硅光电池已经成为稳定、廉价、商品化、广泛应用的材料之一。利用其光电转化特性或许可为光电催化技术的进步带来新的契机。水钠锰矿是土壤、大洋锰结核和陆地锰矿床最常见的锰矿物之一,由于其属于层状结构的锰氧化物,层间可充填重金属离子、吸附性强等,因此表现出良好的环境属性(Drits *et*

al., 1997; 鲁安怀, 1999; 鲁安怀等, 2000)。特别是作为一种 n 型半导体材料,1.5~2.5 eV 的禁带宽度使其对可见光具有良好吸收能力(Sherman, 2005; Pinaud *et al.*, 2011; Hsu *et al.*, 2012),被认为是一种重要的光活性半导体材料,其可见光光电催化降解污染物具有不可忽视的应用潜力(任桂平等, 2017)。

本文通过电化学法合成水钠锰矿电极,以廉价高效的太阳能电池板取代了传统电化学工作站等大型外加电场设备,实现了太阳能电池协同强化水钠锰矿光电催化降解作用。并以甲基橙溶液模拟有机印染废水评价了太阳能电池联合水钠锰矿电极可见光光电催化对其有效降解程度以及电极长时间连续降解能力,以期对环境矿物学研究领域提供一种更加节能、方便、环保可借鉴的光电催化技术。

1 实验材料与方法

1.1 水钠锰矿电极制备

水钠锰矿电极利用室温电化学还原高锰酸钾法合成(Zhang *et al.*, 2016)。实验体系为传统三电极电化学体系(Nakayama *et al.*, 2012): 对电极使用 210 型铂电极(1 cm×1 cm)、参比电极为饱和甘汞电极(SCE, Saturated Calomel Electrode)、工作电极为 FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)电极(10.0 cm×6.8 cm),FTO 电极使用前依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 30 min,电解质溶液(pH=6.5)为 2 mmol/L KMnO₄ + 50 mmol/L KCl 溶液。电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华仪器有限公司)提供恒定电势 -0.05 V vs. SCE,沉积过程中通过控制累积电量 3.5 C 制得合适厚度的水钠锰矿电极。

1.2 电极表征与特性分析

水钠锰矿电极物相使用北京大学分析测试中心

X 射线粉晶衍射仪(X' Pert Pro Mdp, Netherlands) 鉴定分析, 测试电压 40 kV, 电流 40 mA, X 射线源为 Cu 靶的 $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 射线, 步长 0.02° , 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$ 。

水钠锰矿电极形貌信息采用北京大学地球与空间科学学院场发射环境扫描电子显微镜(Quanta FEG650)分析, 测试过程采用低真空模式, 工作电压 10 kV, 真空压强 110 Pa, 工作距离 10.6 mm。

水钠锰矿电极紫外可见漫反射吸收谱信号由北京大学分析测试中心紫外-可见-近红外吸收光谱仪(UV3600-Plus, Japan)采集, 采集过程中以 BaSO_4 粉末为参比, 扫描波长范围为 $350 \sim 800 \text{ nm}$, 所有数据皆扣除空白 FTO 吸收基线。

Mott-Schottky 测试采用三电极电化学体系, 反应装置为立方体石英反应器有效容积 80 mL, 工作电极为切割小面积(10 cm^2)水钠锰矿电极, 电解质溶液为 $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$, 扫描范围为 $0.8 \sim 1.5 \text{ V}$, 频率为 100 Hz。本文中电势无特殊说明时, 全部相对于饱和甘汞电极。

1.3 反应器的构成及搭建

反应器主要包含反应器、光源系统和太阳能电池三部分, 具体结构示意图可见图 1。其中反应器包括一个立方体玻璃光电催化反应池($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$), 有效容积 950 mL, 配备聚四氟乙烯封盖, 其中阳极为负载水钠锰矿 FTO 电极, 阴极为梳状石墨电极($7.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$), 另外配有饱和甘汞参比电极、磁子、磁力搅拌器等。实验光源系统由实验室自组装 LED(Light Emitting Diode)光源系统提供(专利号: 201720025019.0), 其包含可见光光源、风扇散热器、升降台等组成部件。太阳能电池为

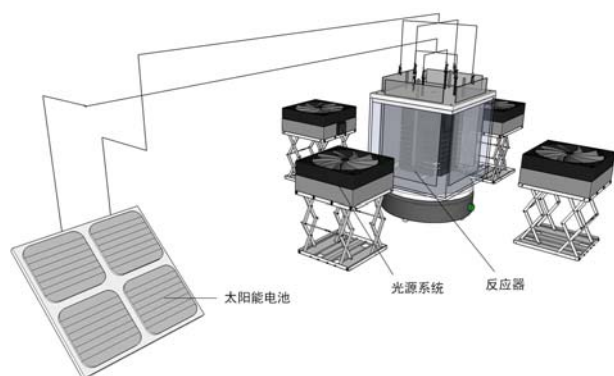


图 1 太阳能电池强化水钠锰矿光电催化反应器结构图

Fig. 1 Diagram of reactor structure for birmes site photoelectrocatalysis enhanced by solar cell

市场上所购买的太阳能电池板(额定电压 3 V, 短路电流 60 mA)。各部分主要连接方式为: 太阳能电池板正极连接阳极水钠锰矿电极, 负极连接梳状石墨电极, 光电催化反应池中阴、阳极电极间各自呈并联方式。参比电极结合外置万用表(UT-33B)可实时监测反应池中阴阳极电极电势。

1.4 甲基橙催化降解研究

水钠锰矿光电催化降解反应实验过程中光照采取背照式, 辐照强度为 200 mW/cm^2 , 使用的甲基橙溶液浓度为 5 mg/L , 溶液使用 $18 \text{ M}\Omega$ 去离子水配置, 实验前后 pH 值稳定于 $5.6 \sim 5.7$ 。在循环降解测试过程中, 以 60 min 为降解周期更换甲基橙溶液进行多轮连续降解实验。

对甲基橙进行全谱扫描分析确定其吸收峰位于 463 nm , 实验过程中每 10 min 取样使用紫外可见分光光度计(Evolution 220, Thermo Scientific)测定 463 nm 处吸光度, 根据公式(1)计算甲基橙降解率 R , t 时刻甲基橙的降解率 R 表示为:

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 R 、 C_0 、 C_t 分别代表甲基橙降解率(%)、初始时刻甲基橙浓度和 t (h)时刻甲基橙浓度(mg/L)。电催化以及光电催化过程降解速率模型可用零级(2)和一级动力学模型公式(3)拟合:

$$C_t - C_0 = k_0 t \quad (2)$$

$$\ln(C_t / C_0) = k_1 t \quad (3)$$

其中 k_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)表示零级动力学反应常数, k_1 (h^{-1})表示一级动力学反应常数。

2 结果与讨论

2.1 水钠锰矿电极物相及形貌

分析 XRD 图谱(图 2)可知合成的电极主要矿物相为水钠锰矿, 其中 12.3° 与 24.8° 两特征衍射峰分别对应水钠锰矿(001)与(002)晶面(PCPDF: 43-1456)。谱图中可见空白 FTO 及水钠锰矿峰位信号, 无其他杂质矿物相峰位, 说明物相纯净单一。为明确电极形貌特征, 对电极进行环境扫描电镜(SEM)观察, 结果如图 2(内嵌图)所示。水钠锰矿电极微形貌在 Z 方向呈片状结构, 在 XY 平面内显示不规则多边形结构, 其可有效增大电极比表面积, 与前人电化学法合成的水钠锰矿结果相吻合(Nakayama *et al.*, 2008; Hsu *et al.*, 2012)。

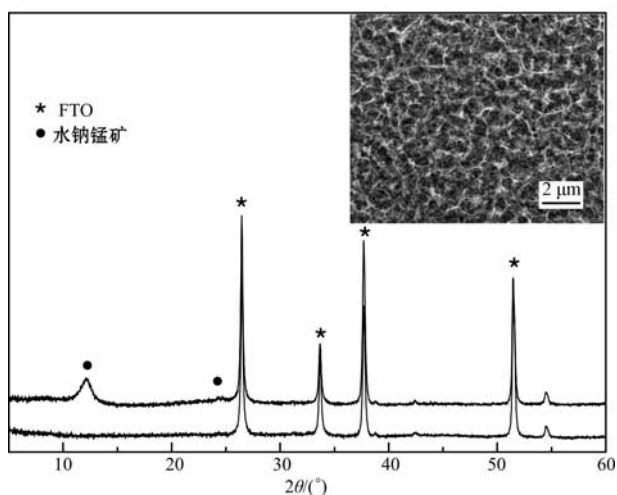


图2 水钠锰矿电极 XRD 图谱(内嵌图:水钠锰矿扫描电镜图)

Fig. 2 XRD patterns of birnessite electrode (insert photo: SEM picture of birnessite)

2.2 水钠锰矿电极半导体特征

水钠锰矿是一种较好的可见光激发半导体材料,紫外可见漫反射吸收光谱可测定水钠锰矿电极对可见光的吸收范围。如图3(内嵌图)结果所示水钠锰矿电极对300 nm到600 nm波长范围可见光皆表现出良好吸收能力,且在400 nm附近可见较为显著吸收峰,该峰位由锰氧八面体中锰原子d-d轨道电子跃迁所致(Oh *et al.*, 2010)。根据半导体带边长与禁带宽度之间的定量关系,对吸收谱利用微分法及截线法计算可得水钠锰矿电极禁带宽度约为

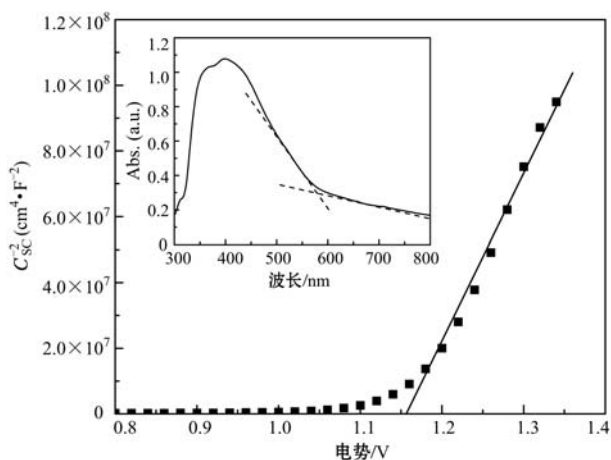


图3 水钠锰矿电极 100 Hz 频率 Mott-Schottky 曲线图(内嵌图:水钠锰矿紫外-可见漫反射吸收谱)

Fig. 3 Mott-Schottky plots of birnessite electrode with 100 Hz (insert photo: UV-Vis absorption spectrum of birnessite)

2.14 eV,与前人报道的禁带宽度为2.23 eV的酸性水钠锰矿($H_{0.13}MnO_2 \cdot 0.7 H_2O$)以及2.1 eV的钠型水钠锰矿($Na_4Mn_{14}O_{27}$)结果相近(Sakai *et al.*, 2005; Pinaud *et al.*, 2011; Hsu *et al.*, 2012),表明水钠锰矿对可见光吸收较好。

平带电位是异相半导体材料-溶液体系重要参数,其数值可用于描述半导体电极能级结构、半导体类型等(Pinaud *et al.*, 2011)。水钠锰矿电极的平带电势以及载流子浓度可通过 Mott-Schottky 曲线公式(4)计算。

$$1/c^2 = 2(E - E_{fb} - kT/e) / e\epsilon\epsilon_0 N_d A^2 \quad (4)$$

其中, $C(F)$ 为电容, $e(C)$ 为单位电荷, $\epsilon(C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1})$ 为半导体相对介电常数, $\epsilon_0(C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1})$ 为真空介电常数, $N_d(cm^{-3})$ 为载流子浓度, $A(cm^2)$ 为有效电极面积, $E_{fb}(V)$ 为平带电位, $E(V)$ 为测试过程中外部电路所施加的电极电势。

图4为水钠锰矿电极在0.1 mol/L Na_2SO_4 介质中 Mott-Schottky 曲线,曲线斜率为正,证明样品属于 n 型半导体材料,适宜作为阳极催化材料(Kleiman-Shwarsstein *et al.*, 2009)。根据曲线在 X 轴截距,可知水钠锰矿电极平带电位约1.15 V,进一步通过曲线拟合直线部分斜率带入公式(4)计算水钠锰矿电极载流子浓度约为 $3.3 \times 10^{19} cm^{-3}$,由此可知水钠锰矿电极在0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中可表现出良好载流子迁移特性(Hsu *et al.*, 2012)。同时,之前光电流-时间曲线以及线性扫描伏安实验研究已经证实水钠锰矿具有良好的光电响应特性,是良好的可见光光电催化阳极材料(任桂平等, 2017)。

2.3 甲基橙降解特征分析

为明确水钠锰矿对染料等有机污染物实际降解能力,以甲基橙作为模拟污染物降解对象,考察太阳能电池作用下水钠锰矿可见光光电催化甲基橙降解特性。对比分析不同对照组甲基橙降解曲线(图4)可知:暗室吸附组中甲基橙降解率极低($<0.5\%$),表明单纯薄层水钠锰矿电极吸附作用极弱。水钠锰矿电极光催化实验组中甲基橙降解率为2.2%,虽然体现出了光催化降解能力,但单纯光催化作用效率较低,光电子空穴分离能力较差(Kwon *et al.*, 2009),难以实现甲基橙的快速降解。而在纯太阳能电池实验组中,电池的存在使得电路中出现稳定的电子流动,60 min后甲基橙降解率为33.6%,分析降解曲线可知其符合零级动力学反应模型,拟合反应速率常数 k_0 为 $1.88 mg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1} (R^2 = 0.988)$,

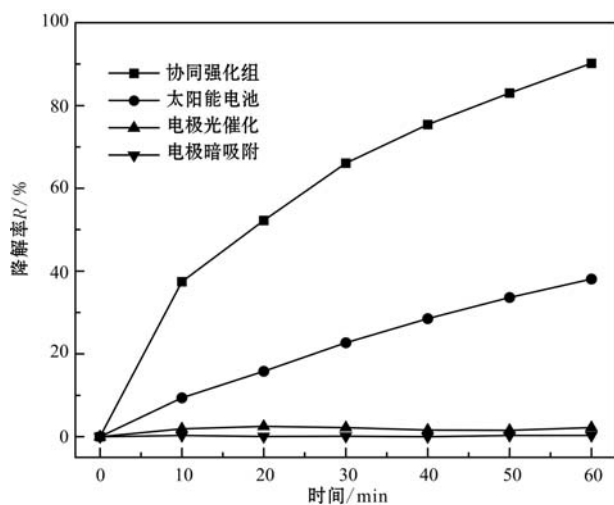


图 4 不同条件下甲基橙降解曲线

Fig. 4 Degradation curves of methyl orange under different conditions

说明电子流动引发了体系中出现电催化反应,进而实现了甲基橙氧化降解。

尽管电催化可导致甲基橙降解实验发生,但水钠锰矿在太阳能电池协同作用下表现出了极为显著的光电催化降解活性。60 min 甲基橙降解率高达 90.2%, 拟合一级动力学反应模型可知, 反应速率常数 k_1 为 2.08 h^{-1} ($R^2 = 0.994$)。且甲基橙光电催化降解率(90.2%)远高于水钠锰矿光催化(2.2%)与电极电催化(33.6%)之和, 表明反应过程中并非简单电极电催化与水钠锰矿光催化作用的叠加而是协同强化实现了水钠锰矿光电催化作用。

2.4 循环降解效率特性分析

在太阳能电池协同作用下, 水钠锰矿光电催化效率显著提升, 为进一步明确其循环降解能力以及长时间运行稳定性, 以 60 min 为降解周期更换 5 mg/L 甲基橙溶液进行多轮连续降解实验测试(图 5)。拟合甲基橙连续降解曲线结果(表 1)可知: 第 4 轮甲基橙降解率为 86.8%, 较之首轮(90.3%)其降解效率降低量 $< 5\%$, 说明循环降解能力稳定并可以长时间运行。实验结束后观察水钠锰矿电极, 其形貌等未发现显著变化, 说明半导体电极材料水钠锰矿在光电催化降解反应过程中可以稳定存在。

2.5 协同强化光电催化机理分析

层状结构的水钠锰矿在纯光催化条件下自身光电子和空穴分离能力较差(Kwon *et al.*, 2009), 因此单纯光催化降解效率较低。在外部太阳能电池协同作用下其光电催化机理可解释为(图 6): 可见光照

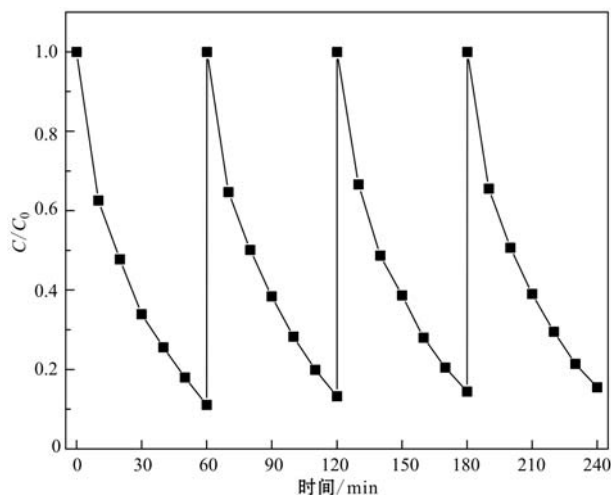


图 5 甲基橙循环降解曲线

Fig. 5 Cyclic degradation curves for methyl orange

表 1 甲基橙连续降解曲线参数拟合表

Table 1 Parameter fitting results of methyl orange continuous degradation curves

	降解率 R	反应速率常数 k_1/h^{-1}	拟合度 R^2
第 1 轮	90.3%	2.07	0.994
第 2 轮	88.8%	1.95	0.996
第 3 轮	87.9%	1.88	0.995
第 4 轮	86.8%	1.84	0.996

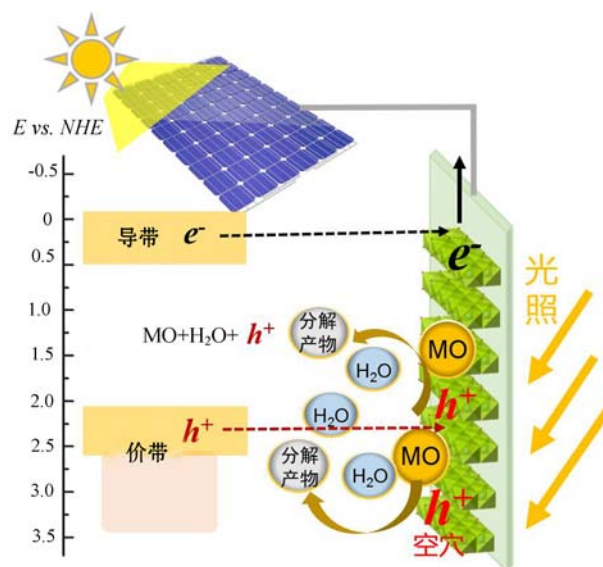


图 6 协同强化光电催化降解甲基橙机理示意图

Fig. 6 The schematic diagram of enhanced photoelectrocatalytic degradation for methyl orange

射电极水钠锰矿表面时, 锰氧八面体中锰原子出现 d-d 轨道电子跃迁, 电极表面产生光生电子-空穴对,

太阳能电池转化光能为电能使得定向电场形成, 光生电子-空穴得以有效分离, 光生电子传入 FTO 电极沿线路进入外电路, 空穴与溶液中甲基橙反应, 直接氧化甲基橙, 亦可形成羟基自由基等氧化甲基橙。另一方面, 太阳能电池可带来的电子流动促进电极电催化反应的发生, 进一步加快了甲基橙降解速率。在两方面共同作用下, 水钠锰矿光电催化降解能力被太阳能电池显著强化, 进而实现了甲基橙快速有效的降解。

3 结论

本文借助电化学方法合成了水钠锰矿电极, UV-Vis 漫反射吸收谱计算其直接带隙约为 2.14 eV, Mott-Schottky 计算其平带电位约 1.15 V, 为良好的可见光激发 n 型半导体材料。利用廉价太阳能电池板, 使得定向电场形成, 光生电子-空穴得以有效分离, 协同强化了水钠锰矿光电催化降解能力, 同时太阳能电池促进电催化反应的发生, 进一步加快了甲基橙降解速率。60 min 甲基橙降解率 90.2%, 远高于水钠锰矿光催化 (2.2%) 与电极电催化 (33.6%)。4 轮循环实验降解效率依旧显著, 具有应用潜力。本研究实现了太阳能电池协同强化水钠锰矿光电催化降解能力, 节省能耗的同时提高了降解效率, 为环境矿物学研究领域提供了可借鉴的技术与方法。

References

- Bousher A, Shen X and Edyvean R G J. 1997. Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials[J]. *Water Research*, 31(8): 2 084~2 092.
- Drits V A, Silvester E, Gorskhov A I, *et al.* 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I, Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction[J]. *American Mineralogist*, 82: 946~961.
- Hai F I, Yamamoto K and Fukushi K. 2007. Hybrid treatment systems for dye wastewater[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4): 315~377.
- Hou J, Li Y, Mao M, *et al.* 2014. Tremendous effect of the morphology of birnessite-type manganese oxide nanostructures on catalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(17): 14 981~14 987.
- Hsu Y K, Chen Y C, Lin Y G, *et al.* 2012. Birnessite-type manganese oxides nanosheets with hole acceptor assisted photoelectrochemical activity in response to visible light[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6): 2 733~2 739.
- Kwon K D, Refson K and Sposito G. 2009. On the role of Mn (IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4 142~4 150.
- Kleiman-Shwarsstein A, Huda M N, Walsh A, *et al.* 2009. Electrodeposited aluminum-doped α -Fe₂O₃ photoelectrodes: experiment and theory [J]. *Chemistry of Materials*, 22(2): 510~517.
- Kuramitz H, Matsushita M and Tanaka S. 2004. Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode[J]. *Water Research*, 38(9): 2 331~2 338.
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18: 293~299 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Lu Xiaoying, Ren Ziping, *et al.* 2000. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 473~483 (in Chinese with English abstract).
- Martinez-Huitle C A and Ferro S. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes[J]. *Chemical Society Reviews*, 35(12): 1 324~1 340.
- Nakayama M, Kanaya T, Lee J W, *et al.* 2008. Electrochemical synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 179(1): 361~366.
- Nakayama M, Nishiyama M, Shamoto M, *et al.* 2012. Cathodic synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for electrocapacitive catalysis[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(8): 1 176~1 182.
- Neumann-Spallart M, Shinde S S, Mahadik M, *et al.* 2013. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules[J]. *Electrochim. Acta.*, 111(6): 830~836.
- Oh E J, Kim T W, Lee K M, *et al.* 2010. Unilamellar nanosheet of layered manganese cobalt nickel oxide and its heterolayered film with polycations[J]. *ACS Nano*, 4(8): 4 437~4 444.
- Pagga U and Taeger K. 1994. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge[J]. *Water Research*, 28(5): 1 051

- ~1 057.
- Panizza M and Cerisola G. 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants[J]. *Chemical Reviews*, 109(12): 6 541~6 569.
- Pinaud B A, Chen Z, Abram D N, *et al.* 2011. Thin films of sodium birnessite-type MnO_2 : optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(23): 11 830~11 838.
- Rajeshwar K, Ibanez J G and Swain G M. 1994. Electrochemistry and the environment[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(11): 1 077~1 091.
- Ren Guiping, Sun Manyi, Lu Anhuai, *et al.* 2017. Photoelectrochemical activity in response to visible light of nano-birnessite and photoelectrocatalytic activity towards degradation of methyl orange [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(4): 373~379(in Chinese with English abstract).
- Rodgers J D and Bunce N J. 2001. Electrochemical treatment of 2, 4, 6-trinitrotoluene and related compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 35(2): 406~410.
- Sakai N, Ebina Y, Takada K, *et al.* 2005. Photocurrent generation from semiconducting manganese oxide nanosheets in response to visible light[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(19): 9 651~9 655.
- Sherman D M. 2005. Electronic structures of iron (III) and manganese (IV)(hydr) oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13): 3 249~3 255.
- Vinodgopal K, Hotchandani S and Kamat P V. 1993. Electrochemically assisted photocatalysis. TiO_2 particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. *Journal of Physical Chemistry (United States)*, 97(35).
- Zhang H, Ding H, Wang X, *et al.* 2016. Photoelectrochemical performance of birnessite films and photoelectrocatalytic activity toward oxidation of phenol[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 762: 9~17.

附中文参考文献

- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤, 水体, 大气污染治理中的利用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~300.
- 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 2000. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. *地学前缘*, 7(2): 473~483.
- 任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 等. 2017. 纳米水钠锰矿可见光光电化学响应与甲基橙降解活性[J]. *矿物学报*, 37(4): 373~379.