

# 微生物电化学体系中金红石可见光还原降解 偶氮染料的实验研究

丁玆瑞, 李 艳, 鲁安怀, 权 超, 王 鑫, 颜云花, 曾翠平, 王长秋

(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, 北京 100871)

**摘 要:** 利用双室微生物电化学装置对微生物和半导体矿物协同作用下偶氮类染料废水的还原脱色降解进行了系统的实验研究。不同光照条件及不同阴极电极材料的对比实验结果显示, 偶氮染料甲基橙(MO)可作为终端电子受体直接从固体电极上获得电子被还原脱色, 各对比实验中, 在微生物催化与半导体矿物光催化协同作用条件下, MO还原脱色效率最高。电化学交流阻抗谱(EIS)的拟合结果显示金红石涂布阴极电极光照下极化内阻( $R_p$ )为 443.4  $\Omega$ , 较无光条件下的 1 378  $\Omega$  显著降低, 证明光照下金红石阴极的电子转移过程受其光催化作用的驱动。不同初始浓度下 MO 的生物-半导体催化还原反应符合准一级动力学模型, 其反应速率随 MO 初始浓度降低而增加。通过对脱色产物的进一步分析, 推测该实验中 MO 的还原脱色反应机制为: 阳极初始电子供体在微生物的催化作用下将电子通过阳极电极和外电路传递给阴极半导体矿物电极, 进而在半导体矿物的光催化作用下通过光生电子还原终端电子受体 MO, 使 MO 中的偶氮键断裂, 生成无色的联氨类衍生物。

**关键词:** 生物电化学; 偶氮染料; 金红石; 光催化还原

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>7; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0541-06

## Experimental researches on photoreduction of azo dyes in the rutile-cathode bioelectrochemical system

DING Hong-ru, LI Yan, LU An-huai, QUAN Chao, WANG Xin, YAN Yun-hua, ZENG Cui-ping  
and WANG Chang-qiu

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

**Abstract:** The reductive decolorization of azo dye wastewater was investigated by using a dual-chambered bioelectrochemical cell equipped with different cathode materials (graphite and rutile-coated graphite). The experimental data show the feasibility of electricity generation by utilizing the model azo dye of methyl orange (MO) as the cathodic electron acceptor along with the color removal. Compared with MO reduction in traditional microbial fuel cell (MFC), an increase of the efficiency for MO reduction as well as the electricity production was successfully achieved in the irradiated rutile-cathode system. Quantification of the internal resistance by fitting the electrochemical impedance spectra (EIS) data to an equivalent circuit showed that the polarization resistance ( $R_p$ ) of rutile-cathode significantly decreased from 1 378  $\Omega$  (dark control) to 443.4 ( $\Omega$ ) (light control)  $\Omega$ . The results demonstrate that the cathodic electron transfer process in the irradiated rutile-cathode system is driven by the photocatalysis of rutile. The photoreduction of MO at different initial concentrations obeys the pseudo-first-order kinetics, and the reaction constant increases with the decrease of the initial concentration of the dye. Based on an analysis of decolorization products, the authors put forward a possible cathodic reaction mechanism for the photoreductive decolorization of MO, i. e., the azo bond of MO is cleaved by photoelectrons at the irradiated rutile-cathode, resulting in the formation of colorless hydrazine derivative.

**Key words:** bioelectrochemistry; azo dyes; rutile; photoreduction

收稿日期: 2009-09-08; 修订日期: 2009-10-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB815602)

作者简介: 丁玆瑞(1985-), 男, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: dhr\_100@163.com; 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahl@pku.edu.cn

相对于传统的化学、物理方法,使用微生物法处理废水具有经济、环保的优势(Abderrazik *et al.*, 2002),但以偶氮染料类废水为代表的一些废水不适合使用微生物法处理(Adams *et al.*, 1997)。此类废水主要来源于纺织、印染、印刷工业及食品加工等领域(Meyer, 1981),因其生物降解性低、毒性高并具有潜在的致癌性,是公认的难处理污染物之一。目前针对偶氮类染料废水的处理方法主要有直接沉淀分离或吸附法(Marmagne and Coste, 1996)、絮凝沉降法(Golab *et al.*, 2005)、膜处理法(Diaper *et al.*, 1996)及高级氧化法(Guivarch *et al.*, 2003)等。以上方法各有优势,但亦存在相应不足,如能耗与处理成本较高以及处理过程中产生二次污染物等(Bechtold *et al.*, 2001)。相比之下,电化学还原法在处理效率、环境相容性、可操控性与成本效益比等方面具有一定的优势(Rajeshwar *et al.*, 1994)。

电化学还原法处理偶氮类染料废水的基本原理是,在电化学反应装置中,偶氮类污染物在电极上发生直接的电化学反应从而使偶氮键还原断裂,生成无色的芳香胺类产物(Frijters *et al.*, 2006)。为维持这一电化学反应发生,通常需要在阳极添加化学燃料或贵金属催化剂以降低过电势,从而有利于电子从阳极初始电子供体到阴极的转移。近期研究结果表明,微生物可作为阳极反应的催化剂,促进电子从阳极到阴极的转移,从而实现偶氮类染料在阴极的还原脱色降解(Mu *et al.*, 2009)。这种利用微生物作为阳极催化剂的电化学装置亦被定义为微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)。与传统电化学电池相比,微生物燃料电池的阳极通过电极表面生物膜的催化作用降低阳极过电势,藉由氧化电子供体提供持续的电子能量用于阴极污染物的还原降解。因此,相对于化学燃料电池或电解池而言,微生物燃料电池的能量消耗大幅降低。尽管微生物电化学方法在处理偶氮染料废水上具有低能耗的优势,但由于偶氮键还原反应过电势较高,导致反应效率较低,直接影响到该方法在实际废水处理领域的发展与应用。与此同时,半导体材料作为一种非消耗性的催化剂,在大于其禁带宽度的光照激发下具有光催化功能,将其作为电极材料可有效降低反应活化能、提高反应速率。将阳极生物电化学反应过程与阴极利用光化学能量的光电化学过程相结合,即可同时催化阴阳两极的电子转移过程,实现偶氮类染料废水还原脱色降解的最优化。

本文利用改进的微生物电化学装置对微生物电化学反应协助下的光催化还原偶氮类污染物的脱色降解过程进行了实验研究。实验装置中,阴极材料选择具有日光响应性能的天然半导体矿物金红石,阴极偶氮类污染物选择化学结构相对简单、降解产物便于分析的甲基橙(methyl orange, MO)。本研究旨在建立一种崭新的微生物电化学体系,即通过半导体矿物(金红石)材料作为光阴极,实现对染料废水的高效还原降解,并且在高效还原降解污染物的同时实现能量需求的最小化,这对于治理纺织、印染行业染料废水具有一定现实意义。在这一新型电化学体系中,对不同阴极电极材料及光照

条件下,MO的脱色效率与体系整体效率进行了对比分析;应用电化学阻抗技术(electrochemical impedance spectra, EIS)研究了金红石阴极在不同光照条件下的内阻构成。同时,对不同的MO初始浓度下的反应速率进行动力学分析,并通过还原产物的鉴定,提出微生物-半导体光电化学体系中MO还原脱色降解的作用机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验使用的模拟偶氮类染料污染物甲基橙(MO)购自北京化学试剂公司。初始浓度为20 mg/L,在考察MO初始浓度对反应动力学的影响时,初始浓度为10 mg/L。溶液均使用去离子水配制,用稀HCl调节溶液pH值至2.4。实验中所用的常规生化试剂均为分析纯(A.R.)购买自Sigma公司。

### 1.2 实验装置

所有实验均在双室微生物电化学装置中进行,装置由体积均等(625 mL)的两室构成,中间以6 cm×10 cm的阳离子交换膜(CEM, CMI-7000, Ultrex)分隔。阳极电极为1.5 cm×2.5 cm×7.5 cm的粗糙石墨棒(G10, 北京三业碳素有限公司),阴极电极使用5 cm×6 cm×0.5 cm的光滑石墨板(上海弘枫石墨有限公司)。电极使用前分别在1 mol/L HCl与1 mol/L NaOH溶液中浸泡1 h,以去除杂质,洗净后保存于去离子水中待用。两电极间距约12 cm,电极顶部以铜导线连接,密封以避免腐蚀。外电路接入500 Ω的负载电阻,通过检测电阻两端电压来计算电路中电子流量。光源使用模拟日光源(PLS-LAX500/1000 Xe灯, 300 W, 北京泊菲莱科技有限公司),通过玻璃冷阱冷却。阴极电极与光源之间的距离为12 cm,光源在此距离辐照强度为13.5 mW/cm<sup>2</sup>。

装置阳极微生物接种10%(体积比)的厌氧活性污泥(采自北京高碑店污水处理厂)。培养基组成为:CH<sub>3</sub>COONa 1.64 g/L, NH<sub>4</sub>Cl 0.5 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.3 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 2.5 g/L, CaCl<sub>2</sub>、KCl和MgCl<sub>2</sub>各0.1 g/L,另添加1.0 g/L的酵母粉用于提供各种微量组分,阳极初始pH值为7.3±0.2。培养基用无菌氮气通气0.5 h除去溶解氧,密封以保持厌氧状态。为了降低阳极室微生物对实验结果的影响,不同条件下的实验均在同一实验装置中进行,各实验组的间隔期,阴极室以1 mol/L KCl溶液作为电解质溶液,鼓入空气待建立起稳定的电压输出状态后再进行新一轮实验。装置阴极室除反应物MO外,另填充1 mol/L的KCl溶液作为电解质以增强溶液的导电性。为避免O<sub>2</sub>在阴极与MO竞争电子,阴极溶液通入30 min无菌N<sub>2</sub>除氧后密闭。所有实验均于室温(25±1℃)下进行。

### 1.3 金红石电极制备

天然金红石粉末样品粒径为74 μm以下,与乙炔黑以质量比7:3混合并进行超声震荡以混匀。乙炔黑的使用有助于提高半导体矿物电极金红石的导电能力。将上述混合物加入

数滴无水乙醇与 20  $\mu\text{L}$  Nafion 乳液(美国杜邦公司),搅拌均匀后涂布于光滑石墨板一侧,用玻棒滚压得到与电极表面粘连的薄膜,于室温下放置约 12 h 待自然干燥后使用。

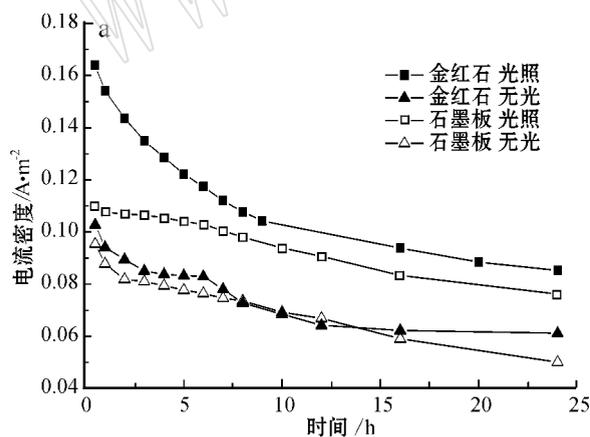
#### 1.4 实验设计

设计系列对照实验以证明光照条件下金红石阴极所发生的光电化学反应对 MO 还原效率的影响。根据光照的有无与阴极电极是否使用金红石,设计 4 组正交实验。为降低其他因素及系统误差的影响,所有实验在同一装置中顺序进行,金红石涂布/未涂布电极作为阴极电极交替使用。实验中,间隔一定时间测定阴极溶液吸光度并记录体系的相关电学参数。

#### 1.5 电化学测量方法

阴阳两极使用 Pico ADC-16 Data logger(Pico Technologies Limited, UK)记录电阻两端电压,换算得到相应的电流与电量数据。计算使用换算公式为:  $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 6.24 \times 10^{18} \text{ e}^-$ ,  $1 \text{ mol e}^- = 6.02 \times 10^{23} \text{ e}^-$ 。

在以金红石作为阴极电极的情况下,对光照/非光照实验体系进行电化学阻抗研究。使用 CHI 660C 型电化学工作站(上海辰华)测试阴极的电化学交流阻抗谱(EIS)。实验采用三电极体系,即阴极电极为工作电极,阳极电极为对电极,另于阴极室放置一饱和甘汞电极(SCE,标准电极电势 0.242 V)作为参比电极。测量频率范围为 1 mHz 至 100 kHz,信号振幅 5 mV,初始电位设定为阴极开路电极电势(open circuit potential, OCP)。测试结果按单一时间常数模型(one time constant model, OTCM)进行等效电路拟合。



#### 1.6 化学分析方法

使用 UV-2102 PC 型分光光度计(Unico)在 505 nm 处测定 MO 吸光度并计算相应的浓度。使用 Agilent HP 8453 UV-Vis 型分光光度计(Hewlett-Packard)对实验前后的阴极溶液进行 UV-Vis 吸收光谱测定以分析鉴定产物。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 不同条件下 MO 脱色效率对比

为验证金红石半导体矿物电极光催化作用对 MO 还原脱色效率的影响,进行一系列不同光照及阴极电极材料下的 MO 的脱色降解实验。所有实验体系中,电子在阳极微生物膜的催化作用下由初始电子供体经外电路传递至阴极电极,并由阴极电子受体 MO 接受,两极间产生电流(图 1a),同时伴随 MO 的还原脱色(图 1b)。结果显示,在金红石作为阴极电极时,MO 脱色效率与体系输出电流均高于石墨阴极的情况,光照条件下这种提升尤为明显(图 1a)。使用金红石电极时 24 h MO 脱色率由无光条件下的 47.41% 提高至 73.39% (图 1b),同时整体电流密度也得到显著提高。阴极为石墨电极时,光照条件下脱色率也较无光条件下得到一定提高,这种提高是由 MO 的光解作用造成的(Chibisov, 1967),这种光解作用弱于金红石电极在光照条件下通过光电化学还原造成的 MO 降解。由于光照存在一定的热效应,对石墨阴极光照条件下电流密度较无光有提高做出了解释。

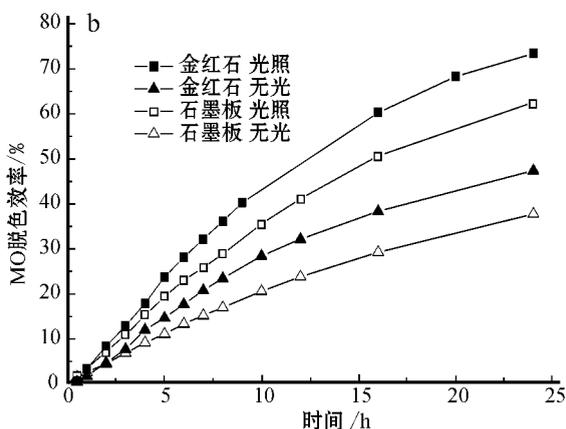


图 1 电流密度(a)及 MO 脱色率(b)随时间变化曲线

Fig. 1 Variations of current density (a) and MO decolorization efficiency (b) in bioelectrochemical cell with time

对比实验结果可知,在光照条件下使用金红石阴极,系统的电流密度与 MO 脱色率最高;相对地,由于石墨电极较差的催化能力,MO 在石墨阴极无光照系统中的还原脱色效率最低。上述数据说明,MO 还原脱色率的显著提高,有赖于金红石与光照两个条件的共存。

由于阴极反应的电子消耗量与外电路的电子流动量具有一定的比例,因此体系电量与 MO 去除量具有正相关关系。在各组实验中,外电路产生电流的趋势与阴极 MO 脱色效率均相一致,即光照条件下金红石阴极更高的 MO 还原能力伴随体系更大的电子能量输出。为了对比显示金红石电极在无

光及光照情况下的电子利用效率 将阴极 MO 还原脱色的库仑效率表示为 MO 脱色所需电子量与外电路电子流动量的关系图(图 2)其斜率即为阴极库仑效率的表征。由图 2 可知,光照条件下金红石阴极的库仑效率更高,证明由于阴极金红石电极表面光催化作用的发生,提高了阴极电子的利用效率。

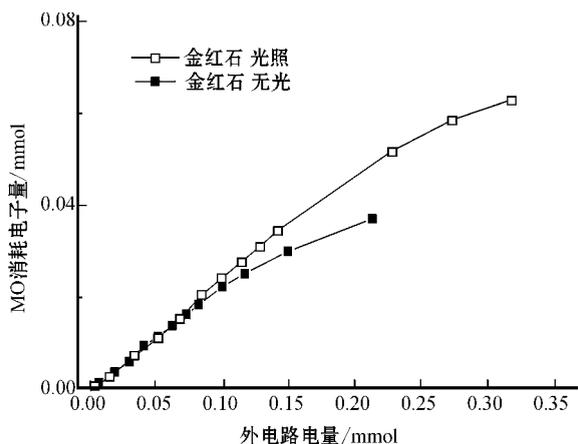


图 2 光照/无光条件下金红石阴极电子利用率对比

Fig. 2 A comparison of electrons usage ratios at the rutile-coated cathode in dark and in light

## 2.2 动力学分析

为研究 MO 在该微生物-光电化学体系中反应的动理学机制,进行了不同 MO 初始浓度的对比实验。由图 1b 可知,MO 脱色率与光照时间之间不符合一次线性相关,因此该反应不属于零级反应。参考已有数学模型,将 MO 还原降解速率表示为公式(Kusvuran *et al.*, 2004):

$$dc/dt = -kct^{-n} \quad (1)$$

其中  $c$  表示 MO 浓度,  $t$  代表光照时间,  $n$  为表征反应动力学级数的参数,  $k$  是速率常数,对公式(1)进行积分,得到公式:

$$\ln(c_0/c) = [k/(1-n)]t^{1-n} \quad (2)$$

其中  $c_0$  代表 MO 的初始浓度。将  $\ln(c_0/c)$  对光照时间进行作图,可得到良好的线性回归结果(图 3),证明 MO 还原脱色是一个准一级动力学过程。对应于高 MO 浓度(20 mg/L)下,其斜率为 0.059,低浓度(10 mg/L)条件下斜率为 0.269。

假定光照条件下使用金红石阴极进行 MO 光还原反应的限速步骤是电极表面电子从金红石的导带到 MO 分子的转移过程,那么还原速率应随 MO 初始浓度的增加而提高。但动力学分析结果显示,低浓度下 MO 的还原速率却较高浓度下的更高,表明阴极电子转移的过程非常迅速,同时阴极电子受体(MO)的浓度并不是还原反应的限制因素。分析认为该体系阳极产生的电子量低于阴极电子受体的需求量,从而无法达到阴阳两极电化学反应的平衡,即体系整体反应为阳极电子产生能力所限制。因此,MO 的还原效率可通过优化阳极产电能力而得到进一步的提高,阳极电子产生速率的提高将有利于更高的阴极 MO 还原效率的实现。

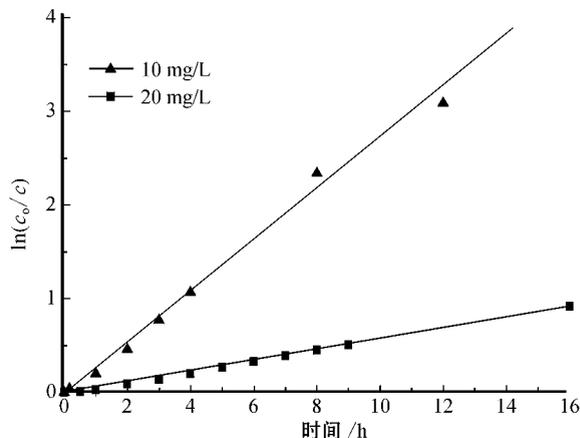


图 3 不同初始浓度下金红石阴极对 MO 脱色率的自然对数( $\ln c_0/c$ )对时间的线性回归

Fig. 3 Linear transforms  $\ln c_0/c$  versus time for the decolorization of MO in rutile-cathode bioelectrochemical cell, under the condition of different initial concentrations

## 2.3 金红石阴极光照/无光照体系的交流阻抗谱分析

对不同光照条件下的金红石阴极体系进行交流阻抗谱(EIS)分析。结果按 OTCM 进行等效电路拟合,即电极电容(capacitance,  $C$ )极化内阻(polarization resistance,  $R_p$ )并联后与欧姆内阻(ohmic resistance,  $R_s$ )串联(Manohar *et al.*, 2008)。图 4 为阻抗对数( $\log Z$ )与频率对数( $\log \text{Freq}$ )图像的拟合结果,各参数拟合结果如表 1 所示。 $R_s$  远小于  $R_p$ ,表明  $R_p$  是实现更高能量输出与 MO 还原效率的主要限制因素。无论光照与否, $C$  与  $R_s$  均无明显改变,说明不同光照条件下,电极反应面积与阴极电解液离子电导率基本一致。但 EIS 结果显示不同条件下的  $R_p$  存在显著差异,光照条件下  $R_p$  由无

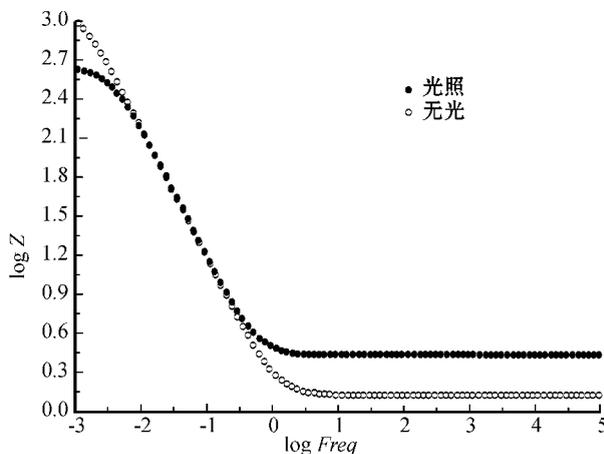


图 4 光照/无光条件下金红石阴极电化学阻抗(EIS)拟合结果(OCP 下测定)

Fig. 4 EIS for the rutile-cathode in light and in dark controlled under the open circuit potential

表 1 金红石阴极光照/无光条件下 EIS 参数拟合结果 (含 20 mg/L MO 的 1 mol/L KCl 为电解液)

Table 1 Fit parameters for EIS of the rutile-cathode under different light controls with MO(20 mg/L) and KCl (1 mol/L) as the catholyte

参数	光照状态	
	光照	无光
$R_p/\Omega$	443.4	1 378
$C/F$	0.096 76	0.098 74
$R_s/\Omega$	2.706	1.336
OCP(V vs. SCE)	0.243	0.208

光时的 1 378  $\Omega$  降低至 443.4  $\Omega$ 。由于  $R_p$  受电极反应过电势的影响,笔者认为在金红石与光照并存的条件下,由于光催化作用的发生,降低了阴极过电势,从而提高了 MO 还原反应速率。进一步证明,在光照条件下以金红石电极作为阴极,MO 的还原脱色速率要远大于无光条件。

2.4 金红石阴极光照条件 MO 脱色机理与降解产物分析

对光照条件下使用金红石电极的阴极溶液进行 UV-Vis 测定,反应前后溶液的谱图见图 5。原液在 505 nm 处存在吸收峰,源于 MO 中偶氮键的吸收。经过实验还原脱色后,这一特征峰消失,同时于 247 nm 处出现新峰。结合对 MO 分子结构的分析,认为这一吸收峰的变化表明 MO 实验后被完全还原,生成它的联氨类衍生物(Brown and Darwent, 1984)。

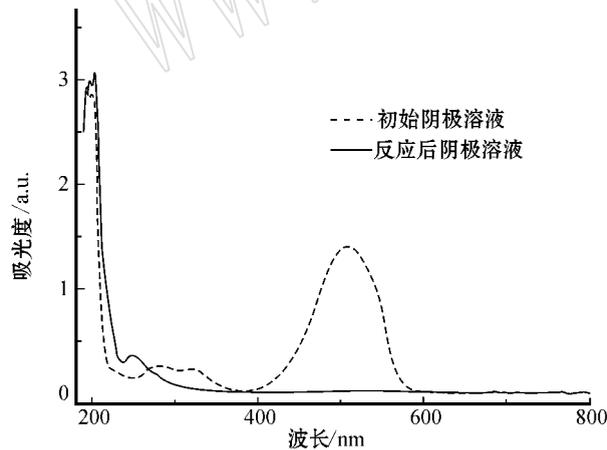


图 5 反应前后阴极溶液的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱  
Fig. 5 UV-Vis spectra of the initial cathodic electrolyte and the solution after reaction.

分析降解产物,认为在这一微生物-光-电化学体系中可能存在如图 6 所示的 MO 脱色机制。在阳极室,微生物氧化初始电子供体乙酸获取能量,电子经由阳极电极传递至外电路并到达阴极,同时氧化过程生成的质子穿过 CEM 移动到阴极室。阴极金红石电极表面,在可见光照射条件下产生光

生电子-空穴对。处于价带的光生空穴向电极内部移动并与来自阳极的电子复合,位于导带的光生电子向电极表面移动并最终与 MO 反应。MO 的还原脱色过程包括了质子与光生电子的参与,由于金红石导带电势由于金红石导带电势(-0.14-0.059 pH,单位 V,相对于 SCE)(Sene et al., 2003)远低于 MO 的氧化还原电势(-0.058 pH,单位 V 相对于 SCE)(Zang et al., 1995),因此 MO 的还原从热力学上是易于进行的。

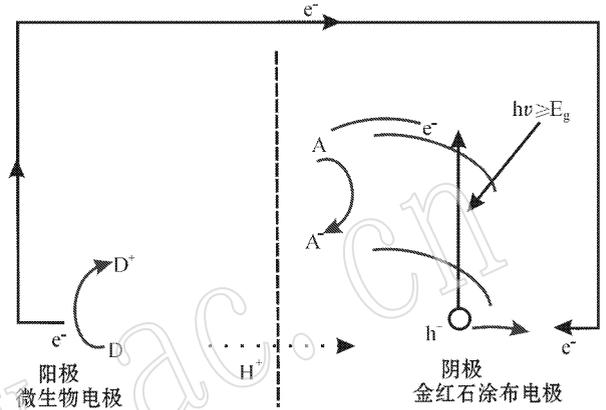


图 6 光照下金红石阴极微生物电化学体系对 MO 的脱色机制

Fig. 6 Possible MO decolorization mechanism in irradiated rutile-cathode bioelectrochemical cell  
D—电子供体;A—电子受体; $e^-$ —电子; $H^+$ —质子; $h^+$ —光生空穴;  
 $h\nu$ —光子能量; $E_g$ —禁带宽度  
D—electron donor;A—electron acceptor; $e^-$ —electron; $H^+$ —proton;  
 $h^+$ —photo generated hole; $h\nu$ —photon energy; $E_g$ —band gap

3 结论

- (1) 微生物电化学体系可以在阴极实现 MO 的还原脱色,金红石光催化作用的引入可以显著促进 MO 的降解并提高体系整体效率。
- (2) EIS 分析表明,光照条件下金红石阴极极化内阻由无光下的 1 378  $\Omega$  降低为 443.4  $\Omega$ ,有利于 MO 的还原降解。
- (3) 阴极金红石对 MO 的光还原降解是一个光生电子参与的催化反应,对阳极电子输出能力的优化可以提高 MO 脱色效率。通过两极催化过程的结合实现偶氮染料污染物的高效降解。

References

Abderrazik N B, Al-Momani F, Sans C, et al. 2002. Combined advanced oxidation with biological treatment[J]. Afinidad, 59(498): 141~146.

- Adams C D, Cozzens R A, Kim B J. 1997. Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols[J]. *Water Res.*, 31(10): 2 655~2 663.
- Bechtold T, Burtscher E and Turcanu A. 2001. Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyse[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76(3): 303~311.
- Brown G T and Darwent J R. 1984. Photoreduction of methyl orange sensitized by colloidal titanium dioxide[J]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 80: 1 631~1 643.
- Chibisov A K. 1967. Impulse photolysis study of oxidative-reductive reactions photosensitized by pigment[J]. *Biofizika*, 12(1):53~62.
- Diaper C, Correia V M and Judd S J. 1996. The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: an economic assessment[J]. *J. Soc. Dyers Colourists*, 112(10):273~281.
- Frijters C T M J, Vos R H, Scheffer G, *et al.* 2006. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system[J]. *Water Res.*, 40(6): 1 249~1 257.
- Golab V, Vinder A and Simonič M. 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluent[J]. *Dyes Pigments*, 67(2):93~97.
- Guivarch E, Trevin S, Lahitte C, *et al.* 2003. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process[J]. *Environ. Chem. Lett.*, 1(1): 38~44.
- Kusvuran E, Gulnaz O, Irmak S, *et al.* 2004. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution[J]. *J. Hazard. Mater.*, 109(1~3): 85~93.
- Manohar A K, Bretschger O, Neelson K H, *et al.* 2008. The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell[J]. *Bioelectrochem.*, 72(2): 149~154.
- Marmagne O and Coste C. 1996. Color removal from textile plant effluents[J]. *Am. Dyestuff Rep.*, 85(4): 15~21.
- Meyer U. 1981. Biodegradation of synthetic organic colorants[J]. *FEMS Symp.*, 12: 371~385.
- Mu Y, Rabaey K, Rozendal R A, *et al.* 2009. Decolorization of azo dyes in bioelectrochemical systems[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 43(13): 5 137~5 143.
- Rajeshwar K, Ibanez J G and Swain G M. 1994. Electrochemistry and the environment[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 24(11): 1 077~1 091.
- Sene J J, Zeltner W A and Anderson M A. 2003. Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO<sub>2</sub> and V-Doped TiO<sub>2</sub> thin-film electrode materials[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 107(7): 1 597~1 603.
- Zang L, Liu C Y and Ren X M. 1995. Photochemistry of semiconductor particles 3. Effects of surface charge on reduction rate of methyl orange photosensitized by ZnS sols[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85(3): 239.