

## TiO<sub>2</sub> 可见光催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中的有机污染物

唐建军<sup>1</sup>, 范小江<sup>2</sup>, 邹 原<sup>1</sup>, 刘淑君<sup>2</sup>, 周康根<sup>2</sup>

(1. 深圳职业技术学院 深圳市工业节水与城市污水资源化技术重点实验室, 深圳 518055;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 以活性艳红 X-3B 及苯酚作模型污染物, 研究催化剂晶型(锐钛矿和金红石)及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 TiO<sub>2</sub> 可见光催化性能的影响, 并研究 Fe<sup>3+</sup> 在这一反应体系中的协同效应。结果表明: 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在条件下, 锐钛矿和金红石 TiO<sub>2</sub> 均能可见光催化降解活性艳红 X-3B, 且 TOC 的去除率达 65%, 反应并不限于发色基团的破坏, 但当 TiO<sub>2</sub> 的吸附点位吸附 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 达到饱和后, 则对活性艳红 X-3B 基本无降解效果; TiO<sub>2</sub> 能可见光催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解苯酚, 金红石 TiO<sub>2</sub> 显示出较锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 更高的催化活性, 反应 120 min 后, 对苯酚的降解率达 80%, 且反应体系生成的环状中间产物的浓度明显较锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的高; 以 Fe<sup>3+</sup> 协同 TiO<sub>2</sub> 可见光催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解苯酚时, 反应效率显著加快, 经 20 min 反应, 对苯酚的降解率可达 100%, 而金红石 TiO<sub>2</sub> 显示更为明显的协同效应。

**关键词:** 可见光催化; 二氧化钛; 过氧化氢; 协同效应; 活性艳红 X-3B; 苯酚

**中图分类号:** O 643.32

**文献标志码:** A

## Degradation of organic pollutants with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalyzed by TiO<sub>2</sub> under visible irradiation

TANG Jian-jun<sup>1</sup>, FAN Xiao-jiang<sup>2</sup>, ZOU Yuan<sup>1</sup>, LIU Shu-jun<sup>2</sup>, ZHOU Kang-gen<sup>2</sup>

(1. Shenzhen Key Laboratory of Industrial Water Conservation and Municipal Wastewater Resources Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effects of crystalline structure (anatase and rutile) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> visible-light photocatalysis were studied, and the synergistic effect of Fe<sup>3+</sup> in the reaction system was also studied using the reactive red X-3B and phenol as model pollutants. The results indicate that reactive brilliant red X-3B can be photocatalytic degraded by anatase or rutile TiO<sub>2</sub> under visible-irradiation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, the TOC removal rate can reach 65%, and the degradation process is not limited to the broke down of chromophore groups, however, when the surface sites of TiO<sub>2</sub> photocatalyst (anatase or rutile) is preeminently occupied by CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, the photodecomposition of reactive brilliant red X-3B can not be processed. The phenol can be degraded with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by TiO<sub>2</sub> visible-light photocatalysis, the rutile form exhibit a better photocatalytic activity, its degradation rate can reach 80% after 120 min reaction, and the concentration of the ring intermediates detected during phenol decomposition is evidently higher when using rutile TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. The synergistic degradation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-catalyzed by TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup> is evidently fast, the degradation rate of phenol can reach 100% after 20 min reaction, and rutile TiO<sub>2</sub> show more evident synergistic effect.

**Key words:** visible light photocatalysis; titanium dioxide; hydrogen peroxide; synergistic effect; reactive brilliant red X-3B; phenol

TiO<sub>2</sub> 光催化作为一种基于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )过程的高级氧化技术,在应用于降解水中的有机污染物方面受到人们的关注,但目前还存在一些亟待解决的不足<sup>[1]</sup>:一是 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围仅限于波长小于 387 nm 的紫外区,而太阳光谱中此部分能量不到 5%;二是 TiO<sub>2</sub> 在紫外光激发下产生的电子空穴对( $\text{e}^-\text{h}^+$ )很容易重新复合,光催化效率有限。为拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围至可见光区,一是对 TiO<sub>2</sub> 金属<sup>[2]</sup>或非金属<sup>[3]</sup>掺杂,但掺杂处理虽可拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光吸收范围至可见光区,也将同时影响 TiO<sub>2</sub> 的稳定性;二是基于光敏化的反应机理发展 TiO<sub>2</sub> 可见光催化反应<sup>[4]</sup>,但在这一反应中,当敏化剂(或染料污染物本身)的发色基团被破坏后,反应相应停止,因此,对污染物的降解不彻底。为提高 TiO<sub>2</sub> 光催化的效率,在实际研究及应用中,则是往反应体系加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[5]</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种优良的电子俘获剂,可以抑制 TiO<sub>2</sub> 经光激发后产生的  $\text{e}^-\text{h}^+$  对的复合,从而获得高催化效率,但现有研究一般只局限于紫外光催化。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可吸附于 TiO<sub>2</sub> 表面形成复合物,并因此拓宽 TiO<sub>2</sub> 的光吸收范围至可见光区<sup>[6-7]</sup>,TiO<sub>2</sub> 能可见光催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水杨酸<sup>[6]</sup>或苯酚<sup>[8-9]</sup>等非染料类有机污染物。唐建军等<sup>[8-9]</sup>研究表明,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在条件下,可见光催化降解苯酚时,金红石 TiO<sub>2</sub> 显示较锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 及混晶 TiO<sub>2</sub>(P25 TiO<sub>2</sub>)具有更高的催化活性。有研究指出<sup>[10-11]</sup>,这种催化活性的差异是由于反应体系生成不同类型的活性物种,并因此涉及不同的反应途径所致。

以 TiO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在条件下的可见光催化反应来去除水相环境中的有机污染物有其明显优势,既不需要复杂的掺杂处理而影响光催化剂的稳定性,且非染料类有机物也能在此条件下得到降解。然而,目前,国内外对这一反应的研究还仅有少量报道,现有研究也同时表明<sup>[8-9]</sup>,这一反应还存在反应速率较低及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率低等不足。

为此,本研究以锐钛矿及金红石 TiO<sub>2</sub> 作光催化剂,以活性艳红 X-3B 及苯酚作模型污染物,通过对不同反应条件下的对比研究,并尝试通过往反应体系引入 Fe<sup>3+</sup>以形成协同效应,以期加深对这一反应的了解,并解决其潜在应用时的不足,为其在水处理中的实际应用提供理论依据与技术支持。

## 1 实验

### 1.1 光催化剂的制备

实验所用的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂是以钛酸四丁酯为前驱物,水解沉淀工艺制备,具体参见文献[12];其中

所用的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的煅烧温度为 400 ℃、煅烧时间为 2 h,标记为 TIO-A;而金红石型 TiO<sub>2</sub> 的煅烧温度为 900 ℃、煅烧时间为 2 h,标记为 TIO-R。

饱和吸附 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的 TiO<sub>2</sub> 的制备工艺则为:将 5.0 g 的 TIO-A 或 TIO-R 分别置于体积 50 mL、浓度为 1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中,暗态下搅拌 24 h;用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤出固体粉体,再置于温度 70 ℃ 的干燥箱中烘 24 h,研细备用,分别记作 TIO-A-CO<sub>3</sub> 或 TIO-R-CO<sub>3</sub>。

### 1.2 光催化实验

激发光源采用 CMH-250 金卤灯光纤照射装置(北师大光学仪器厂),功率 200 W,光源波长范围 380-800 nm;滤光片规格为 400 nm,光强为 75.9 W/m<sup>2</sup>,实验条件标记为 Vis。根据 XRD 及 BET 测试结果,实验所用的光催化剂 TIO-A 及 TIO-R 的特征参数如表 1 所列。模型污染物选用活性艳红 X-3B(美国 Sigma 公司标准品)及苯酚(AR),起始浓度均为 15 mg/L;溶液体积 50 mL,以浓度 1 mol/L 的 NaOH 及 1:25 的 HNO<sub>3</sub> 溶液调整 pH 至 3;加入的催化剂 TiO<sub>2</sub>(TIO-A 或 TIO-R)的浓度为 1.0 g/L,Fe<sup>3+</sup>(FeCl<sub>3</sub>, AR)的浓度为 34 mg/L,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 起始浓度为 1.1 mmol/L。

表 1 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的特征参数

Table 1 Characteristics parameters of TiO<sub>2</sub> photocatalysts

| Sample | Content of anatase/% | Particle size/nm | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ |
|--------|----------------------|------------------|-------------------------------------------------|
| TIO-A  | >99%                 | 20               | 100                                             |
| TIO-R  | <1%                  | 80               | 30                                              |

实验过程中,首先将含模型污染物及催化剂(TIO-R、TIO-A 及 Fe<sup>3+</sup>)的悬浊液在暗态下分散 30 min,再置于反应器中进行光催化实验;反应一定时间后取样,水样先经 Hitachi CR22G II 高速冷冻离心机分离,再用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用于浓度分析。

### 1.3 分析方法

XRD 分析采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪,室温,Cu K<sub>α</sub> 源,40 kV,40 mA,X 射线波长  $\lambda=1.5406\text{ nm}$ ,依据 Scherrer 公式计算样品平均粒径;BET 比表面积分析采用 3H-2000 全自动氮吸附比表面仪。

活性艳红 X-3B 浓度分析采用 Hitachi U-3010 紫外-可见分光光度计( $\lambda_{\text{max}}=536\text{ nm}$ );苯酚及其降解过程中间产物的浓度分析采用 Waters1525 高效液相色谱仪,其中进样量 10 μL,流动相 V(甲醇):V(水)=25:75,

流速 0.8 mL/min, 分离柱 SYMMETRY C18, 4.6 mm $\times$ 150mm, 2487 高灵敏度双通道紫外检测器; 苯酚和邻苯二酚的检测波长为 270 nm, 停留时间分别为 15.267 和 7.258 min, 苯醌及对苯二酚的检测波长分别为 246 和 289 nm, 停留时间为 5.139 和 3.319 min; 总有机碳(TOC)分析采用 Shimadzu TOC-VCPH 型 TOC 分析仪, 高灵敏度 TC 催化剂, 反应温度 680  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 活性艳红 X-3B 的降解实验

考虑到  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、活性艳红 X-3B 与  $\text{CO}_3^{2-}$  在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附点位是相同的, 且  $\text{CO}_3^{2-}$  的吸附性能更强, 为此制备饱和吸附  $\text{CO}_3^{2-}$  的光催化剂 TIO-A- $\text{CO}_3$  和 TIO-R- $\text{CO}_3$ 。实验发现, TIO-A 和 TIO-R 在饱和吸附  $\text{CO}_3^{2-}$  后, 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  和活性艳红 X-3B 基本无吸附效果。

图 1 所示为活性艳红 X-3B 在不同反应条件下的可见光催化降解情况。表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  在波长大于 400 nm

的可见光激发下, 对活性艳红 X-3B 无降解作用, 其原因是  $\text{H}_2\text{O}_2$  只能吸收波长小于 320 nm 的紫外线而分解产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[13]</sup>; 在 Vis/ $\text{O}_2$  或 Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2$  条件下, 以 TIO-A 作光催化剂时均能很好降解活性艳红 X-3B, 反应 75 min 后, 降解率即达 100%, 但以 TIO-A- $\text{CO}_3$  作光催化剂时, 即光催化剂 TIO-A 的吸附点位被  $\text{CO}_3^{2-}$  饱和后, 则对活性艳红 X-3B 基本无降解作用, 证实染料类有机物发生可见光催化降解的必要条件是其先吸附于光催化剂的表面<sup>[14]</sup>。在 Vis/ $\text{O}_2$  条件下, TIO-R 的催化活性微弱, 反应 75 min 后, 对活性艳红 X-3B 的降解率还不到 15%, 但往反应体系加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, TIO-R 经 90 min 对活性艳红 X-3B 的降解率近 100%; 当光催化剂 TIO-R 的吸附点位被  $\text{CO}_3^{2-}$  饱和后, 即以 TIO-R- $\text{CO}_3$  作光催化剂时, 对活性艳红 X-3B 也基本无降解效果。 $\text{TiO}_2$  可见光催化降解染料类有机物这一反应的实质是  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附于光催化剂  $\text{TiO}_2$  表面形成复合物, 并因此拓宽  $\text{TiO}_2$  的光吸收范围至可见光区所致<sup>[8]</sup>; 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在条件下, TIO-A- $\text{CO}_3$  及 TIO-R- $\text{CO}_3$  对活性艳红 X-3B 均无降解作用, 其原因是 TIO-A 和 TIO-R 表面的吸附点位被  $\text{CO}_3^{2-}$  占据后,  $\text{H}_2\text{O}_2$  不能吸附到  $\text{TiO}_2$  表面形成复合物。

图 2 所示为不同反应条件下活性艳红 X-3B 降解的 UV-Vis 吸收谱。由图 2 可看出, 在 Vis/ $\text{O}_2$  反应条件下以 TIO-A 作光催化剂时, 当活性艳红 X-3B 的降解率达 100% 时, 其 UV-Vis 吸收谱在  $\lambda=538$  nm 处的特征吸收峰消失, 即活性艳红 X-3B 中发色的偶氮共轭键被打开, 代表苯环及萘环等基团(200~350 nm)的吸收峰有所减弱, 但在接近 200 nm 时, 仍有很强的末端吸收; 在 Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2$  反应条件下, 以 TIO-A 和 TIO-R

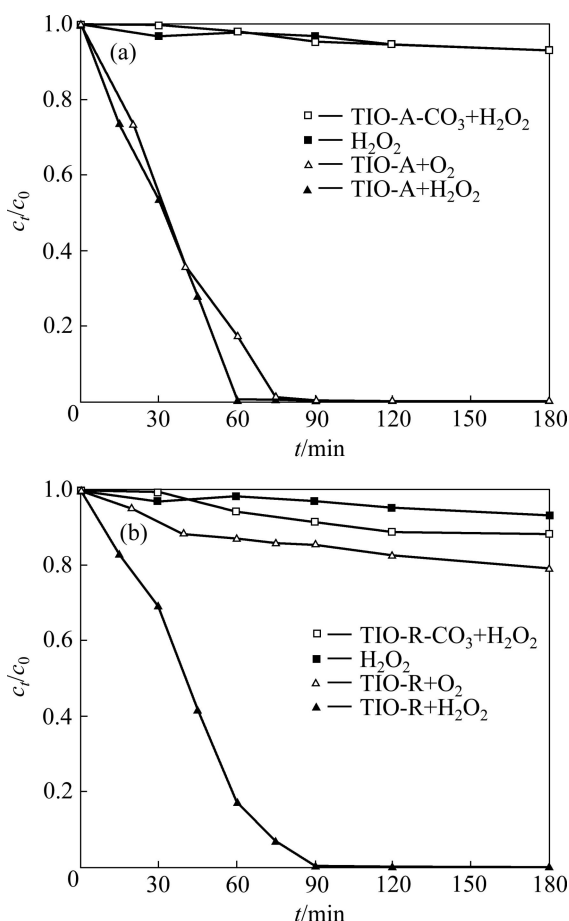


图1 不同实验条件下活性艳红 X-3B 的可见光催化降解情况  
Fig.1 Photodegradation of reactive red X-3B under visible light irradiations: (a) TIO-A; (b) TIO-R

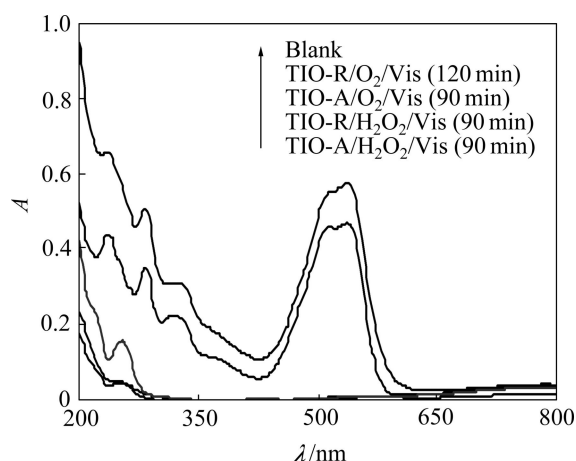


图2 不同反应条件下降解活性艳红 X-3B 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of reactive red X-3B photocatalytic degradation at different reaction conditions

作光催化剂, 当活性艳红 X-3B 的降解率达 100% 时, 不仅  $\lambda=538\text{ nm}$  处的特征吸收峰消失, 且代表苯环及萘环等基团的吸收峰也有更大程度的减弱。如图 3 所示, 在  $\text{Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  条件下降解活性艳红 X-3B 时, TIO-A 和 TIO-R 对 TOC 的去除率分别约为 65% 和 62%, 而在  $\text{Vis}/\text{O}_2$  反应条件下时, 虽 TIO-A 对活性艳红 X-3B 的降解率达 100%, 但 TOC 的去除率仅 30%。

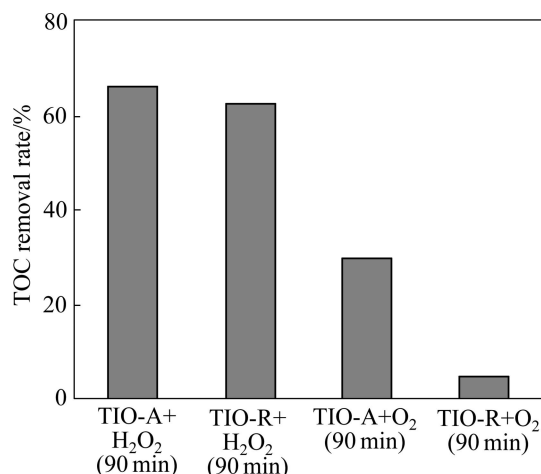


图 3 不同反应条件下催化降解活性艳红 X-3B 的 TOC 去除率  
Fig.3 TOC removal rate of reactive red X-3B photocatalytic degradation at different reaction conditions

在  $\text{Vis}/\text{O}_2$  反应条件下, 可见光催化降解活性艳红 X-3B 时, 发色的不饱和共轭键首先被破坏, 而苯环及萘环等的开环反应则难以进行, 且由于活性艳红 X-3B 的降解是通过光敏化机制进行的, 当发色基团被完全破坏后, 反应相应停止, 因此活性艳红 X-3B 的降解不彻底, TOC 去除率低。在  $\text{Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  反应条件下, 降解活性艳红 X-3B 时, 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  可吸附于  $\text{TiO}_2$  表面形成复合物, 并因此拓宽  $\text{TiO}_2$  的光吸收范围至可见光区, 因此即使发色基团被完全破坏, 但降解反应还可继续进行, 活性艳红 X-3B 的降解更为彻底, TOC 的去除率也因此提高。

## 2.2 苯酚的降解实验

图 4 所示为 TIO-A 和 TIO-R 可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚以及降解过程生成的环状中间产物的浓度变化。由图 4 可看出, 在  $\text{Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  条件下降解苯酚时, TIO-R 的催化活性明显好于 TIO-A 的, 反应 120 min 后, TIO-A 和 TIO-R 对苯酚的降解率约为 48% 和 80%; 以高效液相色谱法能测试到在苯酚的降解过程中生成多种环状中间产物, 如对苯二酚(hydroquinone HQ)、苯醌(benzoquinone BQ)及邻苯二酚(Catechol)等, 且它

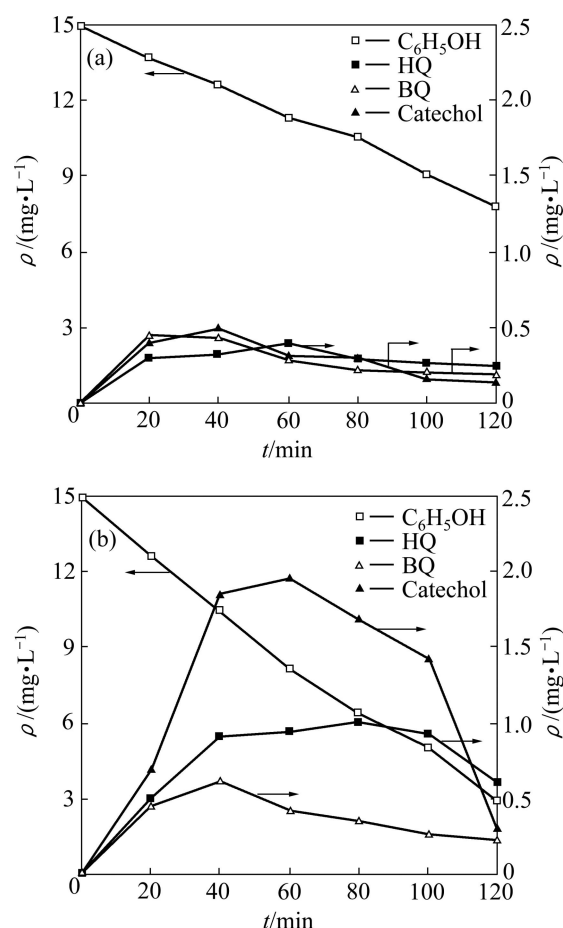


图 4 不同晶型  $\text{TiO}_2$  在 400 nm  $\text{H}_2\text{O}_2$  条件下光催化降解苯酚及环状中间产物的浓度变化

Fig.4 Phenol decomposition and formation of ring products of phenol decomposition under visible light irradiations ( $\lambda > 400\text{ nm}$ ): (a) Anatase  $\text{TiO}_2$ ; (b) Rutile  $\text{TiO}_2$  photocatalysts

们的浓度变化趋势均为先增大, 再随降解反应的进行而逐渐减小; 当以 TIO-A 作光催化剂时, 测试到的环状中间产物浓度较低, 如最高浓度都在 0.5 mg/L 以下, 而以 TIO-R 作光催化剂时, 则测试到的环状中间产物浓度较高, 如邻苯二酚、对苯二酚和苯醌的最高浓度分别达 1.95、1.0 和 0.6 mg/L。

以 TIO-A 为光催化剂时, 反应体系的  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附于 TIO-A 表面形成 on-top 或  $\mu$ -peroxide 结构, 经可见光激发后生成的活性物种是表面  $\cdot\text{OH}$  自由基及超氧自由基  $\text{O}_2^{\cdot-}$  [10]; 由于表面  $\cdot\text{OH}$  自由基是吸附于 TIO-A 的表面, 苯酚的降解反应主要发生在光催化剂的表面, 即苯酚首先吸附于 TIO-A 表面并进行光催化反应直至开环变成小分子, 故反应效率低, 反应体系能测试到的环状中间产物浓度低。而以 TIO-R 作光催化剂时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附于 TIO-R 表面则主要形成  $\eta^2$ -peroxide 结构, 经可见光激发后, 生成的活性物种是游离  $\cdot\text{OH}$  自由

基<sup>[10]</sup>。因此, 苯酚的降解反应主要发生在溶液里, 反应效率高, 反应体系能测试到的环状中间产物浓度较高。

图 5 所示为苯酚在不同实验条件下的可见光催化降解情况。由图 5 可以看出, 在没有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在条件下, 单纯  $\text{TiO}_2$  光催化剂(TIO-A 或 TIO-R)及  $\text{Fe}^{3+}$  对苯酚基本无降解作用, 而反应体系苯酚浓度存在不到 5% 的减少, 是因为  $\text{TiO}_2$  的吸附性或  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化作用引起的;  $\text{TiO}_2$ (TIO-A 或 TIO-R)虽能可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚, 但催化活性较低, 在相同反应条件下, 浓度为 1 g/L 的 TIO-A 和 TIO-R 经 120 min 反应后, 对苯酚的降解率约为 48% 和 80%; 而浓度为 34 mg/L 的  $\text{Fe}^{3+}$  经 80 min 反应后, 对苯酚的降解率达 100%; 以  $\text{Fe}^{3+}$  协同  $\text{TiO}_2$  (TIO-A 或 TIO-R)可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚时, 反应速率显著加快, 明显大于两者单独作用时的加和, 经 20 min 反应即可完全降解苯酚, 且 TIO-R 显示出较 TIO-A 更为明显的协同效应。

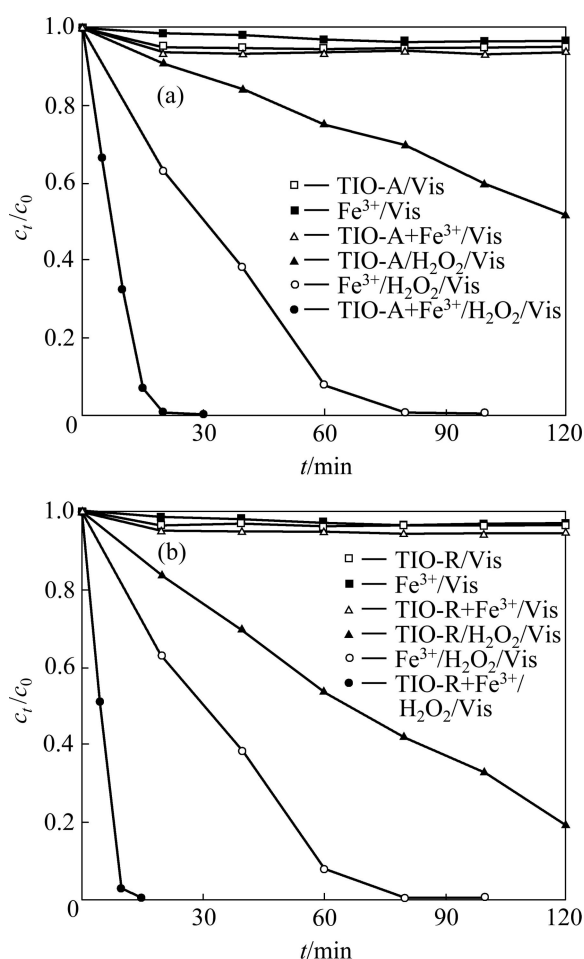
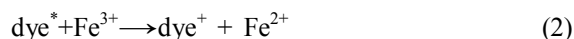
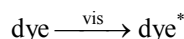
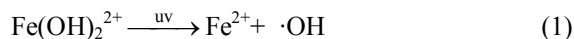


图 5 不同实验条件下苯酚的可见光催化降解情况

Fig.5 Photodegradation of phenol under visible light irradiation: (a) TIO-A; (b) TIO-R



光助 Fenton 反应的实质就是进行  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环<sup>[15]</sup>, 而  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  等铁系化合物的光吸收范围仅限于波长低于 400 nm 的紫外区<sup>[16]</sup>, 在本研究的可见光催化降解苯酚的反应中,  $\text{Fe}^{2+}$  不可能通过上述两种途径而再生。初步分析反应体系产生显著协同效应的原理是:  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附于  $\text{TiO}_2$ (TIO-A 或 TIO-R)表面形成复合物, 经可见光激发后引发初级反应生成一些还原性中间体(苯二酚及苯醌等), 还原性中间体与  $\text{Fe}^{3+}$  形成复合物, 对  $\text{Fe}^{3+}$  的还原作用成为  $\text{Fe}^{2+}$  再生的主要途径<sup>[17-18]</sup>, 从而促进  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环, 形成多渠道的反应途径, 达到提高反应速率及  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率的目的。TIO-R 显示出较 TIO-A 更为明显的协同效应, 其原因则是因为 TIO-R 和 TIO-A 可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚的反应涉及不同的反应途径, 前者主要发生在溶液里, 反应体系生成的中间产物浓度更高(见图 4)。

### 3 结论

1) 在  $\text{TiO}_2$  可见光催化降解活性艳红 X-3B 中, 反应的实质是中间产物  $\text{H}_2\text{O}_2$  吸附于光催化剂  $\text{TiO}_2$  表面形成复合物, 并因此拓宽  $\text{TiO}_2$  的光吸收范围至可见光区所致, 往反应体系加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  时, 金红石  $\text{TiO}_2$  也显示高催化活性, 反应 90 min 后, 对活性艳红 X-3B 的降解率达 100%, 且反应过程并不限于发色基团的破坏, TOC 的去除率达 65%。

2) 当光催化剂  $\text{TiO}_2$ (锐钛矿或金红石)的吸附点位吸附  $\text{CO}_3^{2-}$  达到饱和后, 则对活性艳红 X-3B 基本无降解作用, 在活性艳红 X-3B 的可见光催化降解过程中, 光催化剂  $\text{TiO}_2$  对活性艳红 X-3B 或  $\text{H}_2\text{O}_2$  的吸附作用是反应发生的前提。

3)  $\text{TiO}_2$ (TIO-A 或 TIO-R)能可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚, 以 TIO-R 作光催化剂时, 显示较 TIO-A 更高的催化活性, 且反应体系生成的中间产物(苯二酚及苯醌等)浓度高。

4) 以  $\text{Fe}^{3+}$  协同  $\text{TiO}_2$ (TIO-A 或 TIO-R)可见光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚时, 反应速率显著加快, 明显大于两者单独作用时的加和, 而 TIO-R 显示出较 TIO-A 更为明显的协同效应。

## REFERENCES

- [1] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 赵进才, 王正平. 可见光诱导 TiO<sub>2</sub> 光催化的研究进展[J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199–2204.  
JI Hong-wei, MA Wan-hong, HUANG Ying-ping, ZHAO Jin-cai, WANG Zheng-ping. Researches in TiO<sub>2</sub> photocatalytic induced by visible-light[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(21): 2199–2204.
- [2] OHNO T, TAGAWA F. Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1999, 127: 107–110.
- [3] IHARA T M, IRIYAMA M Y. Visible- light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 42: 403–409.
- [4] WU T X, LIN T, ZHAO J C, HIDAKA H, SERPONE N. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes. 9. photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light Irradiation[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 1379–1387.
- [5] 李青松, 高乃云, 马晓雁, 汪 力, 赵建夫, 林乐生. TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中内分泌干扰物 17 $\beta$ -雌二醇[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 120–125.  
LI Qing-song, GAO Nai-yun, MA Xiao-yan, WANG Li, ZHAO Jian-fu, LIN Le-sheng. Photocatalytic endocrine disruptor 17 $\beta$ -Estradiol(E2) in drinking water by nano titanium suspended system[J]. Environmental Science, 2007, 28(1): 120–125.
- [6] LI X Z, CHEN C C, ZHAO J C. Mechanism of photodecomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> surfaces under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2001, 17: 4118–4122.
- [7] OHNO T, MASAKI Y, HIRAYAMA S. TiO<sub>2</sub> photocatalyzed epoxidation of 1-decene by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light[J]. J Catal, 2001, 204: 163–168.
- [8] 唐建军, 范小江, 邹 原, 邓爱华, 张 伟, 周康根. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 可见光催化反应中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 292–297.  
TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, ZOU Yuan, DENG Ai-hua, ZHANG Wei, ZHOU Kang-gen. Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> photocatalysis under visible light irradiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 292–297.
- [9] 唐建军, 范小江, 邹 原, 邓爱华, 张 伟, 周康根. TiO<sub>2</sub> 的晶型对其可见光催化性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(4): 418–422.  
TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, ZOU Yuan, DENG Ai-hua, ZHANG Wei, ZHOU Kang-gen. Effect of crystalline structure on TiO<sub>2</sub> photocatalysis under visible light irradiation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(4): 418–422.
- [10] HIRAKAWA T, YAWATA K, NOSAKA Y. Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and OH<sup>•</sup> radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspension as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition[J]. Appl Catal A: General, 2007, 325(1): 105–111.
- [11] 唐建军, 范小江, 邹 原, 张 伟, 周康根. 自由基抑制剂对不同晶型 TiO<sub>2</sub> 光催化反应的影响[J]. 北京化工大学学报, 2009, 36(3): 36–40.  
TANG Jian-jun, FAN Xiao-jiang, ZOU Yuan, ZHANG Wei, ZHOU Kang-gen. Effects of hydroxyl free radical inhibitors on TiO<sub>2</sub> photocatalysis with different crystalline structure[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2009, 36(3): 36–40.
- [12] 唐建军, 王岳俊, 谢炜平, 邹 原, 周康根. N/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及掺杂过程分析[J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 172–176.  
TANG Jian-jun, WANG Yue-jun, XIE Wei-ping, ZOU Yuan, ZHOU Kang-gen. Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and analysis of doping process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 172–176.
- [13] HERRERA F, KIWI J, LOPEZ A, NADTOCHENKO V. Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and Uniblue A in the presence of Fe and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3145–3151.
- [14] 王 侃, 陈英旭, 叶芬霞. 不同光源对 TiO<sub>2</sub> 光催化降解染料污染物的影响[J]. 太阳能学报, 2005, 26(1): 39–43.  
WANG Kan, CHEN Ying-xu, YE Fen-xia. Photodegradation of dye pollutants over TiO<sub>2</sub> particles under UV-Vis light irradiation[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2005, 26(1): 39–43.
- [15] WALLING C, GOOSEN A. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: Effects of organic substrates[J]. J Am Chem Soc, 1973, 95: 2987–2991.
- [16] XIE Y D, CHEN F, ZHAO J C. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe<sup>3+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible irradiation[J]. J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 136: 235–240.
- [17] DU Y X, ZHOU M H, LEI L C. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process[J]. J Hazard Mater, 2006, 136: 859–863.
- [18] 杜瑛珣, 年跃刚, 周明华, 雷乐成. 类 Fenton 降解对氯苯酚中 Fe 的还原—两种途径及其作用[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39(10): 1618–1622.  
DU Ying-xun, NIAN Yue-gang, ZHOU Ming-hua, LEI Le-cheng. Reduction of Fe<sup>3+</sup> during 4-chlorophenol degradation by Fenton-like process: Role of two reduction pathway[J]. Journal of Zhejiang University: Natural Science, 2005, 39(10): 1618–1622.

(编辑 李艳红)