

Fe-C-TiO₂ 的制备与表征

唐建军^{1,2}, 邹原¹, 李绍峰²

(1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055;
2. 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)

摘要: 以金红石型 TiO₂(TIO-R)、葡萄糖及 FeC₂O₄ 为前驱物, 在氩气气氛中煅烧制备 Fe-C-TiO₂ 催化剂, 以内分泌干扰物阿特拉津作模型污染物, 研究 Fe-C-TiO₂ 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的光催化反应特性。结果表明, 煅烧温度影响 Fe-C-TiO₂ 的组成(碳包覆量和负载 Fe 的存在形式)及催化活性; 673 K 煅烧温度下 Fe-C-TiO₂ 的碳包覆量约为 2.5%, 而负载 Fe 主要以高活性的 α -Fe₂O₃ 形式存在; Fe-C-TiO₂ 能在可见光下催化 H₂O₂ 降解阿特拉津, 反应 45 min 后, 阿特拉津的降解率达 99%, 远高于 TIO-R 的催化活性, 负载 Fe 与 TIO-R 之间存在明显的协同效应; 反应体系的荧光光谱分析显示, 阿特拉津的降解涉及较单纯羟基自由基($\cdot$ OH)更为复杂的反应机理。

关键词: Fe-C-TiO₂; 阿特拉津; 过氧化氢; 羟基自由基; 可见光催化

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

Preparation and characterization of Fe-C-TiO₂

TANG Jian-jun^{1,2}, ZOU Yuan¹, LI Shao-feng²

(1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;
2. Shenzhen Key Laboratory of Industrial Water Conservation and Municipal Wastewater Resources Technology, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Fe-C-TiO₂ photocatalysts were prepared by calcination of rutile TiO₂, glucose and FeC₂O₄ in argon atmosphere, and the photocatalytic properties of Fe-C-TiO₂ with H₂O₂ photocatalysis were also studied by using atrazine as model pollutants. The results indicate that the calcination temperature has great effects on the constituent(carbon coating and existing form of Fe) and photoactivities of Fe-C-TiO₂, the carbon coating of Fe-C-TiO₂ calcined at 673 K is approximately 2.5%, and iron element is in the form of α -Fe₂O₃ which has high catalytic activity. Atrazine can be degraded with H₂O₂ photocatalyzed by Fe-C-TiO₂ under visible irradiation, the degradation ratio reaches 99% after reaction for 45 min, and the degradation efficiency is evidently higher than that of the TIO-R. The fluorescence spectrum analysis indicates that the reaction process is not limited to the generation of hydroxyl free radical ($\cdot$ OH) in the system.

Key words: Fe-C-TiO₂; atrazine; hydrogen peroxide; hydroxyl free radical; visible light photocatalysis

TiO₂ 光催化作为一种基于羟基自由基($\cdot$ 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, 但也存在一些迫切需要解决的问题^[1]: 一是 TiO₂ 的光响应范围仅限于波长小于 387 nm 的紫外区, 而太阳光谱中紫外部分不到 5%; 二是 TiO₂ 在紫外光激发下产生的电子-空穴对很容易重新复

合, 光催化效率有限。为使 TiO₂ 的光响应范围拓宽至可见光区, 目前的研究工作集中在对 TiO₂ 金属^[2]或非金属^[3]改性掺杂等方面, 这样制得的 TiO₂ 的晶格缺陷虽可将 TiO₂ 的光响应范围拓宽至可见光区, 但同时将影响 TiO₂ 的稳定性。为提高 TiO₂ 的光催化效率, 在实际研究及应用中采用在反应体系加入 H₂O₂ 的方

法^[4]。 H_2O_2 是一种优良的电子俘获剂,可以抑制 TiO_2 经光激发后产生的电子-空穴对的复合,从而获得较高催化效率,但现有研究一般局限于紫外光催化体系。

H_2O_2 可吸附于 TiO_2 表面形成复合物,并因此将 TiO_2 的光吸收范围拓宽至可见光区^[5-6]。尽管对 H_2O_2 吸附于 TiO_2 表面形成的复合物结构有不同理解^[5-6],但可以肯定的是:1)因 H_2O_2 吸附于 TiO_2 表面将 TiO_2 的光吸收范围拓宽至可见光区, TiO_2 能可见光催化 H_2O_2 降解水杨酸^[5]或苯酚^[7-8]等非染料类有机物;2)在 H_2O_2 存在的条件下,金红石 TiO_2 不仅具有可见光催化活性,而且其可见光催化活性明显较锐钛矿及混晶 $\text{TiO}_2(\text{P}25\text{ TiO}_2)$ 的高^[7-8],而这种催化活性的差异是由反应体系活性物种的不同、并由此涉及的反应途径不同所致^[8-9]。

唐建军等^[10]对金红石 TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解水溶液中的阿特拉津进行了研究,发现阿特拉津的降解涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的产生与参与,但这一反应存在反应效率不高及 H_2O_2 利用率低等不足。为弥补这一不足,有必要将这一反应与其他基于 H_2O_2 的高级氧化工艺结合起来。类似于 Al_2O_3 ^[11]及 SiO_2 ^[12]等负载型Fenton催化剂,本文作者对金红石 $\text{TiO}_2(\text{TIO-R})$ 进行碳包覆及负载 $\text{Fe}(\text{III})$ 处理制备 Fe-C-TiO_2 ,并研究 Fe-C-TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津的反应特性,以期达到提高除污染效能的目的。

1 实验

1.1 光催化剂的制备

金红石 TiO_2 以 $\text{TiO}_2\text{ P}25(\text{Degussa 产品})$ 经1173 K煅烧1 h制得,其XRD谱如图1所示,标记为 TIO-R ;根据XRD及BET比表面积测试结果, TIO-R 的平均粒径约为80 nm,BET比表面积为 $30\text{ m}^2/\text{g}$,金红石相含量高于99%(质量分数)。

准确称取一定量 $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{AR})$ 溶于去离子水中(Millipore 纯水机),按照 $m(\text{TIO-R}):m(\text{FeC}_2\text{O}_4):m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)=10:1:1$ 将定量 TIO-R 及葡萄糖加入其中形成悬浊液;充分搅拌悬浊液48 h,再于373 K下将水全部蒸发得混合粉体;将混合粉体置于Thermo 马弗炉内煅烧1 h;煅烧气氛为空气时,催化剂标记为 $\text{Fe-TiO}_2(\text{煅烧温度})$;当煅烧气氛为氩气(Ar)时,控制氩气流量为 50 mL/min ,煅烧温度分别为673、773、973和1173 K,升温速率为 10 K/min ,催化剂标记为 $\text{Fe-C-TiO}_2(\text{煅烧温度})$ 。

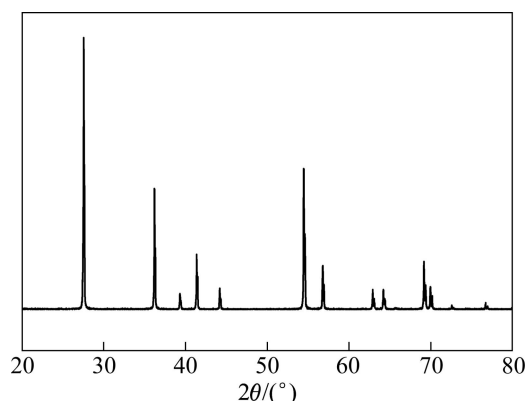


图1 光催化剂金红石 TiO_2 的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of rutile TiO_2 photocatalyst

1.2 光催化实验

激发光源采用CMH-250型金卤灯光纤照射装置,功率为200 W,发光波长范围为380~800 nm,CMH-250金卤灯光谱如图2所示;滤光片规格为400 nm,光强为 75.9 W/m^2 ,实验条件标记为Vis。模型污染物阿特拉津(纯度96.4%,山东农药鉴定所生产)的初始浓度 10 mg/L ;溶液体积为50 mL,以浓度为 1 mol/L 的NaOH及1:5(体积比)的 H_2SO_4 调节pH值;除特别说明外,催化剂浓度为 1.0 g/L , H_2O_2 浓度为 1.1 mmol/L ,初始pH值为3.0。

实验过程中,先将含阿特拉津及光催化剂的悬浊液在暗态下搅拌15 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型高速冷冻离心机分离,再用孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后用于浓度分析。

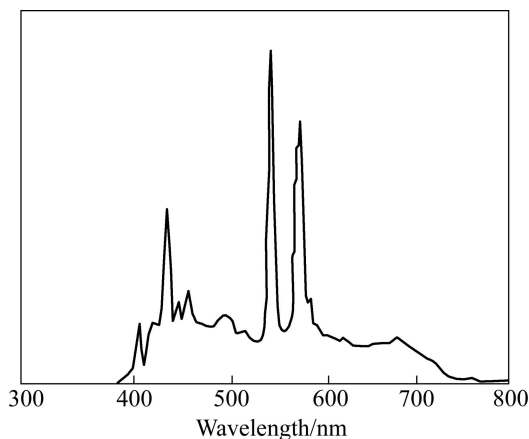


图2 CMH-250金卤灯光源谱

Fig. 2 Spectrogram of light source of CMH-250

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_α 源、50 kV、300 mA、波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 依据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径; BET 比表面积分析采用 3H-2000 全自动氮吸附比表面仪; 热重-差热分析采用 TG-DSC6200 型热重-差热分析仪, 升温速率为 10 K/min, 反应气氛为空气(流量 100 mL/min); XPS 分析采用 ULVAC-PHI 1800 型多功能 X 射线光电子能谱仪, 光源为单色化的 Al K_α 线; 光吸收性能分析采用 Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计(带积分球配件), 以标准 BaSO₄ 为参比, 扫描波长范围为 350~500 nm; SEM 分析采用 JSM-6700F 型扫描电镜。

碳包覆量以 TG-DSC 法分析; Fe(III)负载量以邻菲罗啉分光光度法测定, 其中 Fe²⁺/Fe³⁺的溶出采用 6 mol/L 的盐酸溶液; 阿特拉津的浓度分析采用 Waters 2695 型高效液相色谱仪, 进样量为 10 μL , 流动相 *V*(乙腈):*V*(水)=50:50, 流速为 1.0 mL/min, 分离柱 SYMMETRY C18, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 2998PDA 检测器; H₂O₂ 浓度分析采用碘量法; $\cdot\text{OH}$ 自由基的测试采用 Hitachi F-7000 型荧光分光光度计, 以浓度为 3.0 mmol/L 的对苯二甲酸作探针分子, 溶液 pH 值为 11, 以波长 312 nm 光源激发, 以最大发射峰处(424 nm)的荧光强度间接表示 $\cdot\text{OH}$ 的生成量。

2 结果与分析

2.1 测试和表征

2.1.1 物相及能谱分析

图 3 所示为煅烧温度 673 K 下制备的样品 Fe-C-TiO₂、C-TiO₂ 及 TiO₂-R 的 XRD 谱。图 3 表明,

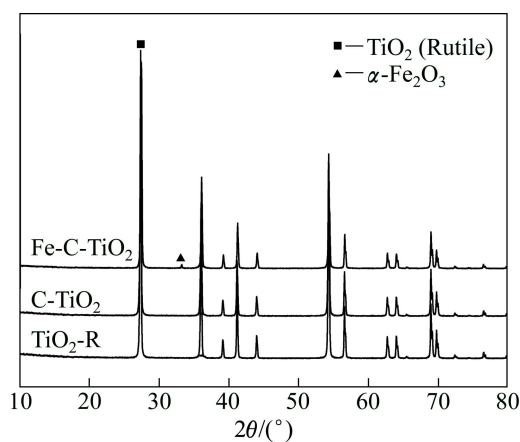


图 3 673 K 下制备的 TiO₂-R, C-TiO₂ 及 Fe-C-TiO₂ 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of TiO₂-R, C-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ prepared at 673 K

Fe-C-TiO₂ 及 C-TiO₂ 中 TiO₂ 的晶型都以金红石型存在, 与前驱物 TiO-R 的晶型分布一致, 即葡萄糖、FeC₂O₄ 的加入及较低温度下(673 K)的热处理并未改变 TiO₂ 的晶型; Fe-C-TiO₂ 样品在 2 θ 为 33.1° 处出现 α -Fe₂O₃ 的特征衍射峰, 即样品生成了 α -Fe₂O₃ 新相; 此外, 高煅烧温度下(773 K)Fe-C-TiO₂ 样品在 2 θ 为 33.1° 处出现 α -Fe₂O₃ 的特征衍射峰减弱, 并随煅烧温度继续升高而消失, 但同时在 2 θ 为 48.7° 处出现 Fe₂TiO₅ 的特征衍射峰, 即此时已生成 Fe₂TiO₅ 新相。

由于在 Fe-C-TiO₂ 及 C-TiO₂ 的 XRD 谱并未出现碳单质特征衍射峰, 因此不能确认碳材料包覆。为此, 对 C-TiO₂ 样品进行能谱分析, 结果如图 4 所示。图 4 表明 C-TiO₂ 中确有一定量的 C 存在, 但含量并不确定。

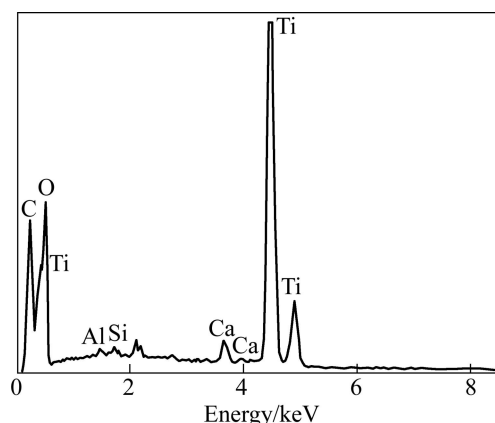


图 4 C-TiO₂ 的 EDS 谱

Fig. 4 EDS pattern of C-TiO₂

2.1.2 TG-DSC 及 BET 比表面积测试

为更清楚地了解样品的碳包覆情况, 对 Fe-C-TiO₂ 样品进行热重-差热(TG-DSC)分析。图 5 所示为在煅烧温度为 673 K 下 Fe-C-TiO₂ 的 TG-DSC 分析结果。

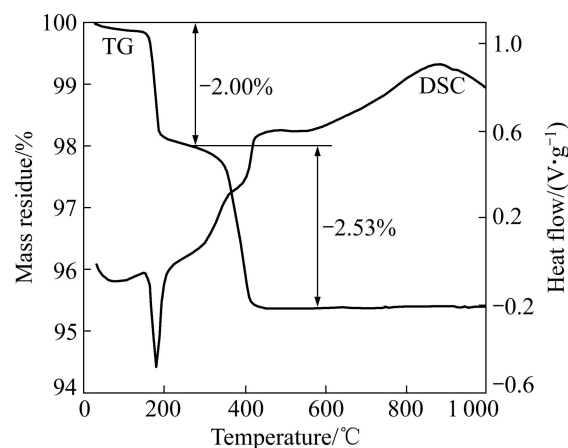


图 5 Fe-C-TiO₂ 的 TG-DSC 分析结果

Fig. 5 TG-DSC analysis results of Fe-C-TiO₂

由图 5 可知,从室温到 275 °C,样品质量损失率为 2.00%,对应 DSC 曲线在 189 °C 左右有个明显的吸热峰,这是 Fe-C-TiO₂ 表面吸附的水受热挥发引起的;275~410 °C 时质量损失率为 2.53%,在此温度范围内,DSC 曲线持续升高,表现为放热反应,这是 Fe-C-TiO₂ 样品表面包覆的碳发生氧化反应: $C+O_2 \rightarrow CO_2$,即包覆的碳以生成 CO₂ 气体的形式放出;410~700 °C, TG 曲线基本平衡,没有质量损失。

表 1 所列为不同制备条件下催化剂样品的相关性质和参数。表 1 表明,随煅烧温度的升高,Fe-C-TiO₂ 比表面积急剧减小;负载 Fe 主要以 Fe(III) 形式存在,少量以 Fe(II) 形式存在;在实验条件下,Fe 负载量理论值约为 3.88%(质量分数),但表 1 显示,以 6 mol/L 的 HCl 溶液溶出的 Fe 量均小于这一值,同条件下制备的 Fe-TiO₂ 较 Fe-C-TiO₂ 负载 Fe 量小,而 Fe-C-TiO₂ 随煅烧温度的升高,溶出 Fe 量明显减少,是因为部分 Fe 可能以离子取代掺杂的形式进入 TiO₂-R 的晶格,碳包覆形成中间过渡层则可起到抑制作用;当煅烧温度达到 773 K 以上时,样品的 XRD 谱中出现 Fe₂TiO₅ 的特征衍射峰,即此时负载 Fe 以性质稳定的 Fe₂TiO₅ 形式存在,难以被盐酸溶液溶解析出;在较低煅烧温度下(673 K),样品的碳包覆非常明显,碳包覆量达 2%

表 1 不同制备条件下催化剂样品的相关特性及参数

Table 1 Relative characteristics and parameters of catalyst samples under different preparation conditions

Sample	$m(\text{TIO-R}):m(\text{FeC}_2\text{O}_4):$ $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$	Specific surface area (BET)/(m ² ·g ⁻¹)	$w(\text{C})/\%$	Extraction rate/%		Crystalline phase
				Fe(II)	Fe(III)	
TIO-R	—	30	—	—	—	Rutile TiO ₂ (R)
Fe-TiO ₂ (673 K)	10:1:1	24	—	0	2.04	R, α -Fe ₂ O ₃
Fe-C-TiO ₂ (673 K)	10:1:1	26	2.53	0.42	2.53	R, α -Fe ₂ O ₃
Fe-C-TiO ₂ (773 K)	10:1:1	22	1.28	0.24	1.68	R, α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅
Fe-C-TiO ₂ (973 K)	10:1:1	6	0.6	0.06	0.33	R, α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅
Fe-C-TiO ₂ (1 173 K)	10:1:1	2	0	0.06	0.18	R, α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅

以上,其原因是葡萄糖在惰性气氛(氩气)下煅烧时碳化生成碳,再包覆于 TiO₂-R 表面,但当煅烧温度达 973 K 以上时,则碳包覆量基本为 0。

2.1.3 SEM 及 UV-vis 测试

为进一步了解样品的形貌特征,对煅烧温度为 673 K 下获得的 C-TiO₂ 及 Fe-C-TiO₂ 样品进行 SEM 测试,结果如图 6 所示。图 6 表明,C-TiO₂ 表面光滑,尺寸均一,但 Fe-C-TiO₂ 则颗粒粗糙,分散性变差。

图 7 所示为煅烧温度 673 K 下 C-TiO₂、Fe-C-TiO₂ 与 TiO₂-R 的 UV-Vis 吸收光谱。图 7 表明,Fe-C-TiO₂ 对波长大于 400 nm 的可见光有明显吸收,且较 C-TiO₂ 的吸收强,其原因是葡萄糖在惰性气氛下高温脱水碳化并与 TiO₂ 键合成的复杂结构可吸收可见光^[13],而负载的 α -Fe₂O₃ 等铁系化合物对波长大于 400 nm 的可见光有也有一定吸收。实验同时发现,随煅烧温度的升高,Fe-C-TiO₂ 样品对波长大于 400 nm 的可见光的吸收效应稍有减弱,可能是此时样品粒径增大的缘故。

2.2 催化剂对阿特拉津的降解实验

图 8 所示为 TiO₂-R 及不同煅烧温度下获得的 Fe-C-TiO₂ 样品可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的实验

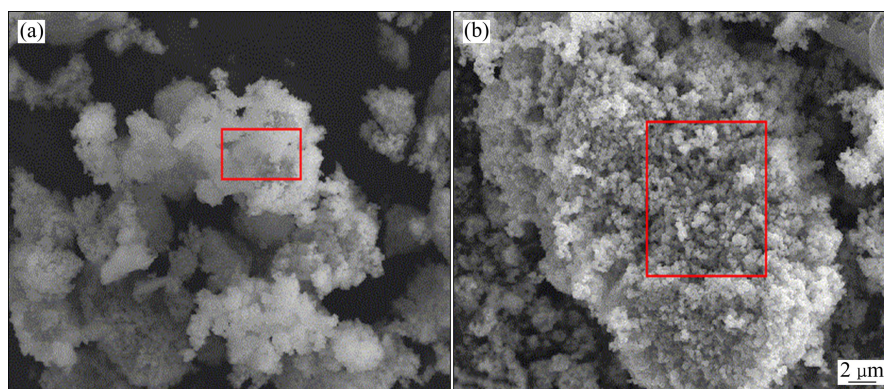


图 6 C-TiO₂ 和 Fe-C-TiO₂ 的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of C-TiO₂ (a) and Fe-C-TiO₂ (b)

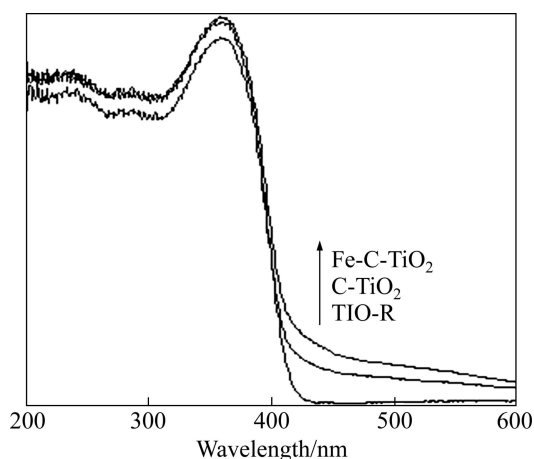
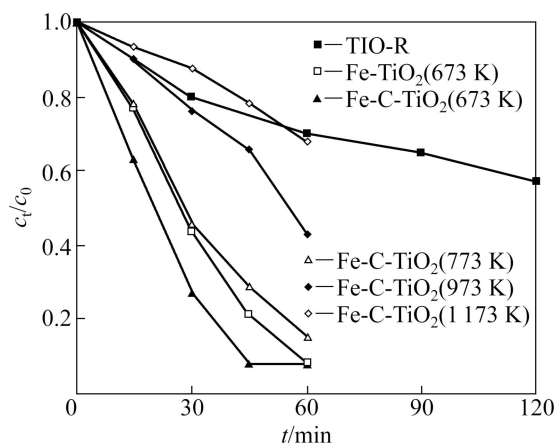
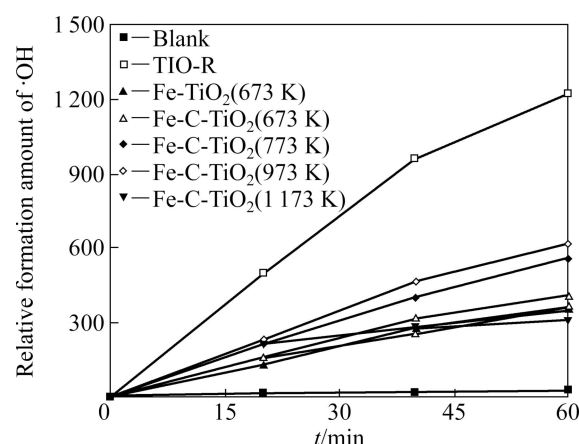


图 7 不同光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of different photocatalysts

结果。图 8 表明, 以 TIO-R 作催化剂时, 反应 120 min 后其对阿特拉津的降解率仅为 40%, 但对 TIO-R 进行负载 Fe 处理, 即以 Fe-TiO₂ 作催化剂时, 反应 60 min 降解率即达 99%; 而以 Fe-C-TiO₂ 作催化剂时, 则催化效果较 Fe-TiO₂ 的更为明显, 如煅烧温度为 673 K 的样品, 在反应 45 min 后对阿特拉津的降解率接近 100%, 但更高煅烧温度下的样品则催化效率急剧下降, 如煅烧温度 1 173 K 下的样品的催化活性甚至较 TIO-R 的催化活性差。

图 9 所示为不同催化剂反应体系的羟基自由基的产生情况。图 9 表明, 纯 H₂O₂ 在波长大于 400 nm 的可见光激发下, 反应体系检测不到自由基的生成, 而加入 TIO-R 后, 反应体系中能明显检测到羟基自由基;

图 8 Vis/H₂O₂ 条件下不同催化剂对阿特拉津的降解实验结果Fig. 8 Photocatalytic degradation results of atrazine under condition of Vis/H₂O₂ and different photocatalysts图 9 不同光催化剂在 Vis/H₂O₂ 条件下的·OH 生成量对比Fig. 9 Comparison of relative formation amount of ·OH by different photocatalysts under condition of Vis/H₂O₂

以 Fe-TiO₂ 或 Fe-C-TiO₂ 作催化剂时, 反应体系中检测到的羟基自由基强度明显较以 TIO-R 为催化剂时的弱, 但降解阿特拉津的催化效率明显较 TIO-R 的高 (图 8)。

TIO-R 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津的反应实质是 H₂O₂ 吸附于 TIO-R 表面形成特殊的吸附结构, 再经可见光激发产生羟基自由基等活性物种^[6,9], 从而对阿特拉津起降解作用。对 TIO-R 进行负载 Fe 处理后(Fe-TiO₂ 及 Fe-C-TiO₂)其催化效率明显提高, 这是由于 TIO-R 与负载 Fe 之间存在协同效应: TIO-R 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津引发初级反应, 由于阿特拉津的降解发生在溶液中进行^[8], 利于阿特拉津降解过程生成的一些还原性中间体(如苯环结构)与负载 Fe 形成复合物, 促进 Fe(III)/Fe(II) 循环^[14-15], 形成多渠道的反应途径, 达到提高反应速率及 H₂O₂ 利用率的目的。

TIO-R 可见光催化 H₂O₂ 降解阿特拉津涉及羟基自由基^[10]的产生与参与, 而以 Fe-TiO₂ 或 Fe-C-TiO₂ 作为光催化剂时, 则反应机理较单纯自由基过程更为复杂, 与阿特拉津及降解过程生成的中间体在 Fe-C-TiO₂ 表面的吸附情况有关。Fe-C-TiO₂ 显示较 Fe-TiO₂ 更高的催化活性, 其原因则可能如下: 在 TIO-R 与 Fe 之间形成碳包覆隔离过渡层一方面能抑制 Fe 以取代掺杂的方式进入 TIO-R 的晶格, 如表 1 所列, 从而更好地起到光助 Fenton 反应的功效, 另一方面能避免 TIO-R 及负载 Fe 之间可能存在的交互作用而降低催化活性。具体原因有待进一步深入研究。

3 结论

1) 以金红石 TiO_2 (TIO-R)、葡萄糖及 FeC_2O_4 为前驱物,在氩气气氛下煅烧可实现对 TIO-R 进行碳包覆及 Fe 负载处理制备 Fe-C- TiO_2 。煅烧温度显著影响 Fe-C- TiO_2 的组成及催化活性。

2) Fe-C- TiO_2 能可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津,在煅烧温度为 673 K 时,其催化活性明显较 TIO-R 及 Fe- TiO_2 的催化活性高,反应 45 min 后对阿特拉津的降解率接近 100%,负载 Fe 与 TIO-R 存在明显的协同效应。

3) Fe-C- TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津涉及较单纯羟基自由基更为复杂的反应机理,与阿特拉津及降解过程生成的中间产物在 Fe-C- TiO_2 表面的吸附情况有关。

REFERENCES

- [1] 籍宏伟,马万红,黄应平,赵进才,王正平. 可见光诱导 TiO_2 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_2 photocatalytic induced by visible-light[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(21): 2199–2204.
- [2] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98(5): 13669–13679.
- [3] 唐建军,王岳俊,谢炜平,邹原,周康根. N/ TiO_2 光催化剂的制备及掺杂过程分析[J]. 过程工程学报, 2008, 18(1): 172–176.
TANG Jian-jun, WANG Yue-jun, XIE Wei-ping, ZOU Yuan, ZHOU Kang-gen. Preparation of N-doped TiO_2 photocatalyst and analysis of doping process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 172–176.
- [4] 李青松,高乃云,马晓雁,汪力,赵建夫,林乐生. TiO_2 光催化降解水中内分泌干扰物 17 β -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 β -estradiol(E2) in drinking water by nano titanium suspended system[J]. Environmental Science, 2007, 28(1): 120–125.
- [5] LI X Z, CHEN C C, ZHAO J C. Mechanism of photodecomposition of H_2O_2 on TiO_2 surfaces under visible light irradiation[J]. Langmuir, 2001, 17: 4118–4122.
- [6] OHNO T, MASAKI Y, HIRAYAMA S. TiO_2 photocatalyzed epoxidation of 1-decene by H_2O_2 under visible light[J]. J Catal, 2001, 204: 163–168.
- [7] 唐建军,范小江,邹原,邓爱华,张伟,周康根. H_2O_2 在 TiO_2 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_2O_2 on TiO_2 photocatalysis under visible light irradiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 292–297.
- [8] 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_2 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_2 photocatalysis with different crystalline structure[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2009, 36(3): 36–40.
- [9] HIRAKAWA T, YAWATA K, NOSAKA Y. Photocatalytic reactivity for O_2^- and $\text{OH}^\cdot$ radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition[J]. Appl Catal A, 2007, 325(1): 105–111.
- [10] 唐建军,刘淑君,邹原,谢炜平,刘丰良. γ - TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解阿特拉津[J]. 矿冶工程, 2010, 30(3): 106–109.
TANG Jian-jun, LIU Shu-jun, ZOU Yuan, XIE Wei-ping, LIU Feng-liang. Degradation of atrazine by H_2O_2 photocatalyzed under visible irradiation of γ - TiO_2 [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2010, 30(3): 106–109.
- [11] 李忠,赵祯霞,徐科峰,奚红霞. 超声辐射制备 $\text{Fe}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化降解含酚废水[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(3): 29–33.
LI Zhong, ZHAO Zhen-xia, XU Ke-feng, XI Hong-xia. Catalytic degradation of phenol-containing wastewater with $\text{Fe}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by ultrasonic radiation[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 34(3): 29–33.
- [12] LIU T, YOU H, CHEN Q W. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solutions over Fe(III)-SiO_2 catalyst[J]. J Hazard Mater, 2009, 162: 860–865.
- [13] 陈立静,王婷,陈锋,张金龙. 以酚醛树脂为碳源的碳改性 TiO_2 可见光光催化剂[J]. 催化学报, 2011, 32(4): 699–703.
CHEN Li-jing, WANG Ting, CHEN Feng, ZHANG Jin-long. Carbon modified TiO_2 visible light photocatalyst prepared using phenolic resin as carbon source[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(4): 699–703.
- [14] 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: 859–864.
- [15] JIANG C C, PANG S Y, MA J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment[J]. J Hazard Mater, 2010, 174: 813–817.

(编辑 陈卫萍)