

磁载光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的制备及对三氯苯酚的降解

杨 静^{1,2} 崔世海¹ 练鸿振^{*2}

(¹ 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省生物医药功能材料协同创新中心, 南京 210097)

(² 南京大学化学化工学院, 现代分析中心, 生命分析化学国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 以 FeCl_3 为铁源, 葡萄糖为碳源, 钛酸四丁酯为钛源, 采用水热法制备了磁载光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$, 用 TEM、EDX、VSM、XRD 和 IR 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的粒径、形貌和物相等进行了表征。研究了该催化剂对三氯苯酚的降解性能, 探讨了其重复使用的可能性, 用荧光光谱法推测了可能的反应机理。结果表明该材料结合了光催化与可再生的优点, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 在 18 W 紫外灯下, 50 min 内可将三氯苯酚降解 97.9% 以上, 6 次循环使用后降解率仍保持在 95.1%, 降解过程中有羟基自由基生成。

关键词: 磁载光催化剂; 降解; 2,4,6-三氯苯酚(TCP)

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)10-2043-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.332

Preparation of Magnetical Photocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ for Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol in Aqueous Solution

YANG Jing^{1,2} CUI Shi-Hai¹ LIAN Hong-Zhen^{*2}

(¹ Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials,

College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(² State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry & Chemical Engineering and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A separable magnetic photocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$) was prepared by a hydrothermal reaction with the reaction of FeCl_3 , glucose and tetrabutyl titanate. The catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ was characterized in terms of particle size, morphology and phase by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX) spectrometry, vibration sample magnetometry (VSM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalytic activities and mechanism were evaluated by degradation of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) aqueous solution. The reaction mechanism was investigated by the fluorescence technique. The results indicate that the catalyst has high degradation abilities and can be easily separated and reused by an external magnetic field. TCP can be effectively degraded by 97.9% in the use of $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ under 18 W UV light within 50 min. A degradation rate of 95.1% can be maintained after 6 cycles. The hydroxyl radicals (OH) have been detected in the reaction.

Key words: magnetic photocatalyst; degradation; 2,4,6-trichlorophenol (TCP)

三氯苯酚(TCP)被广泛用于抗菌添加剂、消毒剂、农药和木材防腐剂等^[1-2], 近年来, 因其持久性、

生物累积性和毒性被环境工作者所关注^[3-4]。目前, 含三氯苯酚废水的处理方法很多, 如声化学方法^[5]、

收稿日期: 2013-03-27。收修改稿日期: 2013-05-17。

国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No.2009CB421601, 2011CB911003); 国家自然科学基金(No.21275069, 21177061); 江苏省高校自然科学基金(No.11KJB150008)江苏高校优势学科建设工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hzlian@nju.edu.cn

Fenton 试剂法^[6-7]、臭氧氧化法^[8]和光催化氧化法^[9-10]等。其中,由于具有降解无选择性、常温常压、无毒性、化学稳定性和可利用太阳能等的优点,以 TiO_2 作为光催化剂的光催化氧化法备受关注^[11-13]。大量研究表明,纳米 TiO_2 的粒径小,比表面积大,比常规 TiO_2 颗粒具有更高的光催化活性。同时,纳米 TiO_2 也受难以回收且活性组分流失较大、不利于重复利用的困扰。磁载光催化剂在外加磁场的作用下,很容易实现催化剂的回收和利用,且操作简单,因而成为研究者关注的新型催化剂^[14-20]。Beydoun 和 Amal^[14]指出, TiO_2 可直接负载在磁性载体上,但是该复合材料不稳定,铁氧化物层在光照作用下会产生光溶解效应,导致光催化活性降低,在磁性氧化物和 TiO_2 之间引入惰性层可以较好地解决这个问题。Yu 课题组^[15]制备了多孔 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合微球,有效地降解了罗丹明 B,并探讨了降解机理,指出硅氧层不仅保护了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁核,也有利于吸附有机物分子,使其在 TiO_2 表面达到最大程度的光催化分解。Yuan 等^[16]先用溶胶-凝胶法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,后用模板法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{meso-TiO}_2$ 并用于对罗丹明 B 的降解,该材料表现出比 TiO_2 更优的催化性能。王拯和张凤宝^[17]采用共沉淀结合固体粒子混合法,在 TiO_2 中引入三氧化二铝包埋磁性核,合成了 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,可以有效地用于染料废水的降解。Wang 等^[21]指出碳可以更紧密地包裹在 Fe_3O_4 表面,Shi 等^[18]利用气相水解法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$,以亚甲基蓝为模型降解物,研究结果表明,碳作为隔离层可避免 Fe_3O_4 和 TiO_2 的直接复合,减少光生电子与空穴的复合,且比 TiO_2 材料更有效地利用光和提高降解性能。

本文以 Fe_3O_4 为载体,以碳层为隔离层,水热法合成了多层包覆的可磁分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 纳米材料,该材料稳定性好,磁性强,以三氯苯酚为模型降解物,考察了材料的光催化性和回收重复利用性,利用荧光法测定了羟基自由基,从而推测了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 光催化降解的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、无水乙酸钠(NaAc)、冰乙酸(HAc)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和钛酸四丁酯(TBOT)均为分析纯,购于南京化学试剂有限公司;三氯苯酚

(TCP)为分析纯,购于西格玛公司;香豆素(Coumarin, COU)购于上海百灵威试剂公司;Degussa P25(简称 P25)型 TiO_2 粉末购于上海化学试剂厂;实验用水为娃哈哈纯净水。

纳米材料形貌观察和微观结构表征采用 JEM-200CX 透射电子显微镜(日本 JEOL 公司,加速电压 200 kV);样品的磁性能采用振动磁强计测定(VSM, 美国量子设计公司);X 射线衍射光谱采用 XRD-6000 衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源,日本岛津公司);能谱图用 EX-250 能谱仪(日本堀场公司)测试;红外光谱图来自 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪(德国耐驰公司);荧光光谱由 Cary Eclipse 型荧光光谱仪测定(美国瓦里安公司);TCP 浓度分析在 1100 高效液相色谱仪(HPLC,美国安捷伦公司)上进行。

1.2 材料的制备

1.2.1 Fe_3O_4 的制备

材料按文献^[22-24]方法稍作改进制得。1.35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 40 mL 乙二醇混合均匀,加入 3.6 g 无水乙酸钠,超声和磁力搅拌交替进行 30 min 后,放入聚四氟乙烯内胆中,198 $^\circ\text{C}$ 水热反应 6 h,产物自然冷却后,用纯净水和无水乙醇清洗多次,干燥得 Fe_3O_4 磁性纳米粒子。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的制备

将制得的 Fe_3O_4 分散于 0.5 mol·L⁻¹ 葡萄糖溶液中,交替超声搅拌 30 min,转移至聚四氟乙烯内胆,180 $^\circ\text{C}$ 水热反应 5 h,产物自然冷却后,用纯净水和无水乙醇清洗多次,干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性纳米材料。

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的制备

5 mL TBOT 溶于 20 mL 无水乙醇中形成透明溶液,将 100 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米材料加入上述溶液中,超声 5 min,后逐滴滴加 10 mL 乙醇-水混合液(1:1, V/V),搅拌 1 h 后,磁分离,多次用水和乙醇洗涤,80 $^\circ\text{C}$ 烘干 3 h,500 $^\circ\text{C}$ 隔绝空气煅烧 3 h,得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 磁性纳米化合物。同时,在上述实验不加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米材料,制得 TiO_2 纳米粒子。

1.3 光催化反应实验

TCP 的光催化反应实验在自制的光催化反应仪中进行。在石英试管中加入 20 mL 20 mg·L⁻¹ 的 TCP 溶液。按 1 g·L⁻¹ 的剂量加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 催化剂,磁力搅拌使催化剂处于悬浮状态,经 30 min 吸附平衡后,用 18 W 的紫外光照射石英试管,每隔 10 min,停止搅拌,将溶液静置,且用磁铁吸附催化

剂,取上层清液 50 μL ,用 0.45 μm 滤膜过滤后,进高效液相色谱仪分析,进样量为 20 μL ,流动相为甲醇-水=70:30(V/V),流速为 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长为 280 nm。

通过以下的方程计算其降解率。

$$\text{降解率} = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$$

式中: c 为反应结束后上层清液中残留的 TCP 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_0 为未加入催化剂时 TCP 溶液的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.4 羟基自由基的测定

实验以 0.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 香豆素为探针分子,荧光光谱法检测其在与污染物相同降解条件下(18 W 紫外灯,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$) 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 7-羟基香豆素(7-hydroxycoumarin, 7HC)(图 1),荧光光谱激发波长为 332 nm,发射波长为 460 nm。

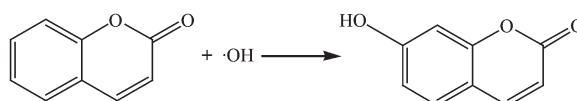


图 1 香豆素与羟基自由基反应生成 7-羟基香豆素

Fig.1 Formation of 7HC by the reaction of COU and $\cdot\text{OH}$

2 结果与讨论

2.1 TEM和EDX表征

图 2 是 TiO_2 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 和的 TEM 图以及 TiO_2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的 EDX 图。由图 2A~D 可见, TiO_2 纳米材料呈不规则球形,粒径为 20~40 nm,有团聚。 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米材料呈球形,大小分布均匀,粒径为 80~100 nm,分散性好。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 也呈球形,外层浅色为包覆于 Fe_3O_4 表

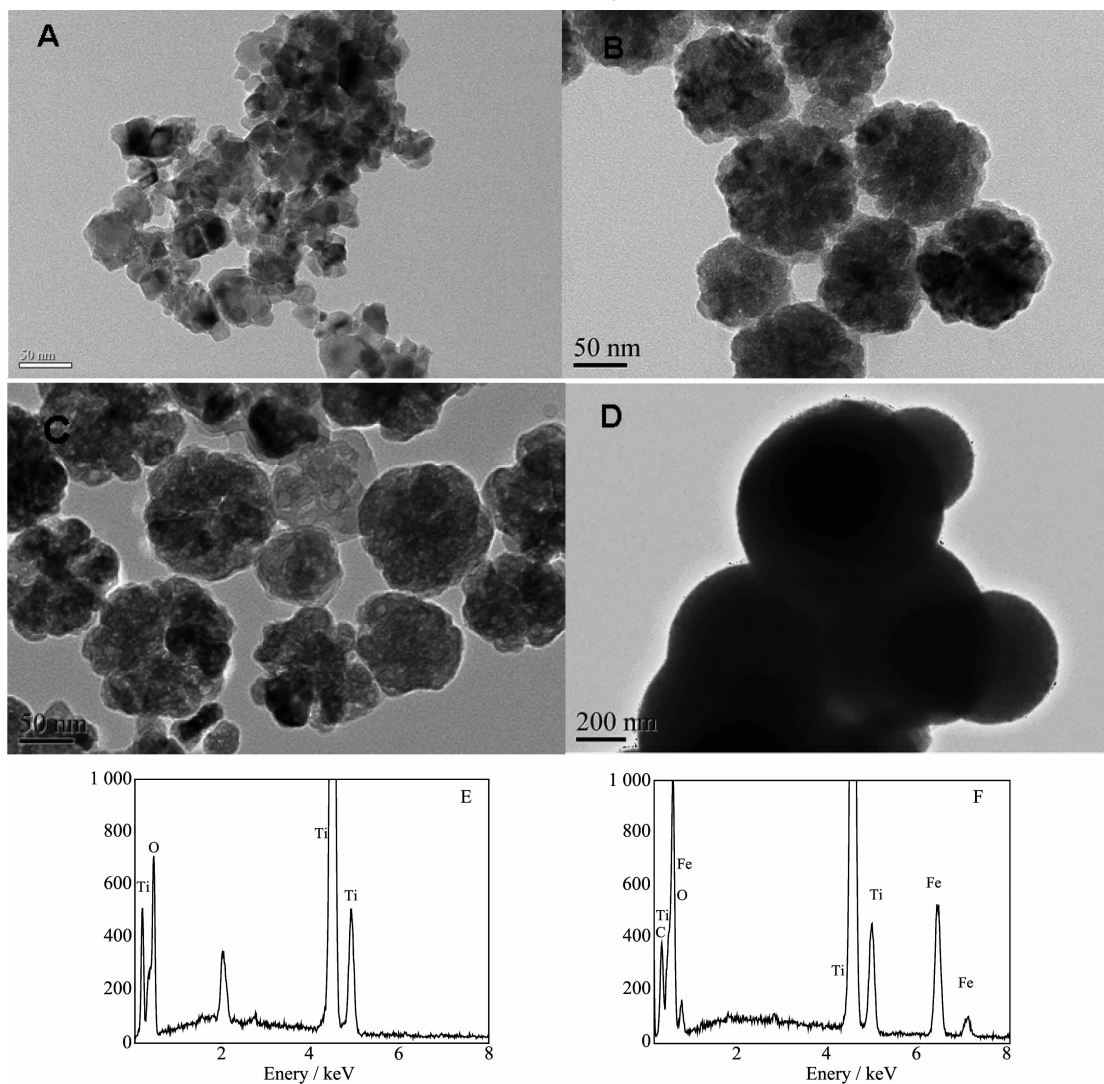


图 2 TiO_2 (A)、 Fe_3O_4 (B)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (C)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (D)的 TEM 图; TiO_2 (E)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (F)的 EDX 图

Fig.2 TEM images of TiO_2 (A), Fe_3O_4 (B), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (C) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (D); EDX spectra of TiO_2 (E) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (F)

面的 TiO_2 , 厚度约为 50~100 nm。另由图 2E 可知, 材料中含 Ti 和 O 元素, 由图 2F 可知, 材料中含 Ti、Fe、C 和 O 元素。

2.2 XRD 表征

为了确定材料的晶型, 对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 进行了 XRD 分析。由图 3A 可见, 2θ 为 29.9° 、 35.4° 和 62.6° , 分别归属于 Fe_3O_4 (220)、(311) 和 (440) 特征衍射峰; 图 3B 中, 碳层的包裹没有改变 Fe_3O_4 的晶型, 说明碳以无定型态存在; 由图 3C 可见, 2θ 为 25.4° 、 37.8° 和 48.1° 等的峰明显增强, 它们分别归属于锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004) 和 (200) 特征衍射峰^[18,25], Fe_3O_4 的衍射峰强度变弱, 说明 Fe_3O_4 表面包裹了锐钛矿型 TiO_2 。

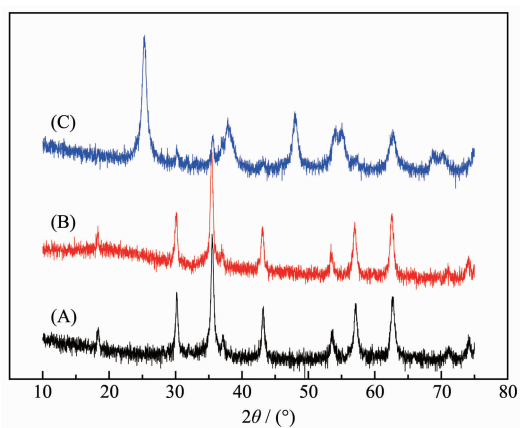


图3 Fe_3O_4 (A)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C) 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Fe_3O_4 (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C)

2.3 磁性表征

图 4 为不同材料的磁滞回线, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和

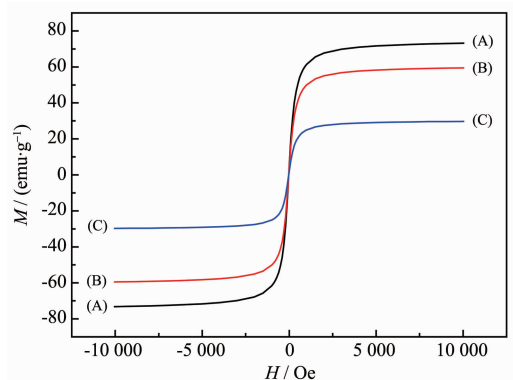


图4 Fe_3O_4 (A)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C) 的磁滞回线

Fig.4 VSM magnetization curves of Fe_3O_4 (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的饱和磁化强度最大值分别为 73.2、59.5 和 $29.7 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见, 饱和磁化强度随着包覆层的增多而逐渐减小, 这是由于包裹层碳层和 TiO_2 层没有磁性, 阻碍了磁核层 Fe_3O_4 的磁化效应所致。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 材料的磁性归因于磁核 Fe_3O_4 的强磁性。当外加磁场为零时, 材料的剩磁趋于零; 当外加磁场增大时, 材料磁性迅速增大, 达到饱和磁化强度, 这一性质为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 催化剂的回收并重复使用提供了可能。

2.4 红外表征

图 5A 是 Fe_3O_4 的 FT-IR 图, 580 cm^{-1} 的吸收峰归属于 Fe_3O_4 的 Fe-O 键。图 5B 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 IR 图, 1700 cm^{-1} 和 1616 cm^{-1} 分别归属于 C=O 和 C=C 伸缩振动, $2800 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 归属于 C-H 伸缩振动^[24], 表明 Fe_3O_4 表面成功覆盖了含碳基团。这个结果说明葡萄糖可作为水热法合成的碳源, 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 材料。另外, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的 IR 图中, 1700 cm^{-1} 、 1616 cm^{-1} 和 $2800 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收消失 (图 5C), 这是因为经高温灼烧后, Fe_3O_4 和表面碳层被纳米 TiO_2 覆盖。

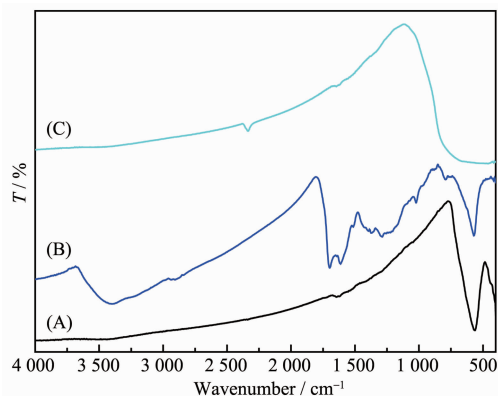


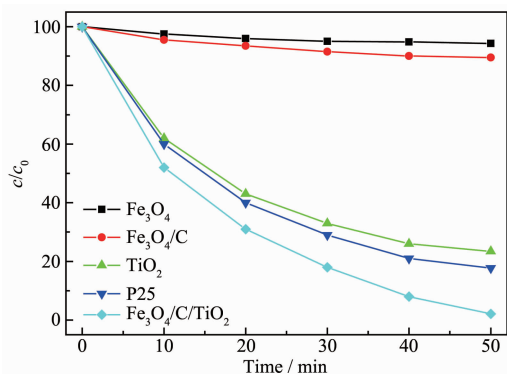
图5 Fe_3O_4 (A)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C) 的 FT-IR 图

Fig.5 FT-IR spectra of Fe_3O_4 (A), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ (C)

2.5 光催化性能

用 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 TiO_2 、P25 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 几种不同纳米材料光催化降解三氯苯酚的结果如图 6 所示。用 Fe_3O_4 时, 经吸附平衡和 50 min 光降解后, 去除率约为 5.7%, 用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 作为光催化剂, 同样条件下三氯苯酚约减少 10.5%, 这主要由于材料对三氯苯酚的吸附造成。用 TiO_2 和 P25 作为催化剂, 降解三氯苯酚的效果较明显, 相同条件下降解率为 76.6%, 这主要由于半导体材料 TiO_2 受到紫外光照

射后,产生电子(e^-)和空穴(h^+),它们在空间电荷层的作用下发生分离,并与 TiO_2 表面的羟基作用产生具有强氧化性羟基自由基($\cdot\text{OH}$),起到氧化降解的作用,而光生电子和空穴复合又使 TiO_2 的催化效果受到限制^[15,26];用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 作为光催化材料,降解效果最佳,相同条件下降解率达 97.9%,这可能是由于包裹在磁核表面的 TiO_2 不易团聚,分散度更好,碳隔离层减少了光致电子和空穴的复合,比 P25 和合成的 TiO_2 材料能更有效地利用紫外光,提高了光催化效率。



Initial concentration of TCP was $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the catalyst dosage was $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 TiO_2 、P25 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 对三氯苯酚的降解率

Fig.6 Photodegradation rate of TCP by Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, TiO_2 , P25 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$

2.6 反应机理研究

羟基自由基是光催化反应中的主要活性物种^[27-28],其寿命很短($\sim 10^{-9} \text{ s}$),难以直接检测。近年来发展了很多间接测试方法,如以探针分子与 $\cdot\text{OH}$ 反应,生成寿命长且可检测的稳定物质^[27,29-30]。由图 7 可知,香豆素溶液在 332 nm 波长激发下无荧光响应,但与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 混合经光催化 1 h 后,在 460 nm 处有明显的荧光响应,说明该过程中有 $\cdot\text{OH}$ 生成。

2.7 重复使用性

将用过的催化剂磁分离,回收,用乙醇和水交替洗涤、磁分离,干燥,按以上实验步骤再次进行光催化实验。如图 8 所示,相同时间内(50 min)催化降解率稍有下降,可能是材料在磁分离、洗涤过程中的微量损耗引起。循环使用 6 次后,降解率仍可达到 95.1%,说明该催化剂稳定性好,可回收和重复使用,碳作为隔离层有效地保护了 Fe_3O_4 磁核,避免 Fe_3O_4 的光溶解效应。而且该材料无毒无污染,且催

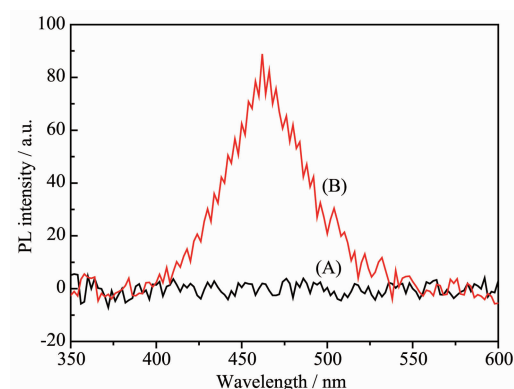
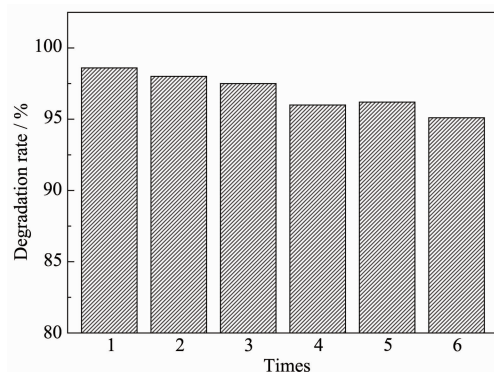


图 7 A: $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 香豆素水溶液的荧光光谱图; B: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 分散于 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 香豆素水溶液中,18 W 紫外光辐照 1 h 后的荧光光谱图(激发波长:332 nm,发射波长:460 nm)

Fig.7 A: Fluorescence spectrum of $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ COU aqueous solution; B: Fluorescence spectrum observed during 1 h 18 W UV illumination of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dispersed in $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ COU aqueous solution (λ_{ex} : 332 nm, λ_{em} : 460 nm)



Degradation time was 50 min; Other condition was the same as in Fig.6

图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 的重复使用率

Fig.8 Reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$

化降解反应操作简单,应用前景看好。

3 结 论

以 Fe_3O_4 为载体,碳层为隔膜成功合成了磁载纳米 TiO_2 光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$,碳层起到了保护 Fe_3O_4 磁核作用,降低了 Fe_3O_4 的光溶解效应,阻碍了光生电子与空穴的复合,提高了表面 TiO_2 对紫外光的利用率。荧光实验显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 对 TCP 的降解是由羟基自由基引发的。通过 TCP 的降解实验发现, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 剂量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 在 18 W 紫外灯下 50 min 内可将 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ TCP 降解 97.9%以上,且催化剂重复使用 6 次后,降解率能维持在 95.1%,为

实际水样的降解提供了可能。

参考文献:

- [1] Aranda C, Godoy F, Becerra J, et al. *Biodegradation*, **2003**, **14**:265-274
- [2] Xun L, Webster C M. *J. Biol. Chem.*, **2004**, **279**:6696-6700
- [3] Dionysiou D D, Khodadoust A P, Kern A M, et al. *Appl. Catal. B*, **2000**, **24**:139-155
- [4] Bandara J, Mielczarski J A, Lopez A, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**, **34**:321-333
- [5] Shriwas A K, Gogate P R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, **50**:9601-9608
- [6] Ahuja D, Bachas L, Bhattacharyya D. *Chemosphere*, **2007**, **66**:2193-2200
- [7] Li Y, Bachas L, Bhattacharyya D. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **22**:756-771
- [8] Graham N, Chu W, Lau C. *Chemosphere*, **2003**, **51**:237-243
- [9] Aal A, Mahmoud S, Aboul-Gheit A. *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**, **4**:627-634
- [10] Androulaki E, Hiskia A, Dimotikali D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **34**:2024-2028
- [11] Rengaraj S, Li X. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **243**:60-67
- [12] Vijayan P, Mahendiran C, Suresh C, et al. *Catal. Today*, **2009**, **141**:220-224
- [13] Wang Y, Zhang Y, Zhao G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, **4**:3965-3972
- [14] Beydoun D, Amal R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:4387-4396
- [15] Yu X, Liu S, Yu J. *Appl. Catal. B*, **2011**, **104**:12-20
- [16] Yuan Q, Li N, Geng W, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**:2396-2402
- [17] WANG Zheng(王拯), ZHANG Feng-Bao(张凤宝). *Chinese J. Environ. Chem.(Huanjing Huaxue)*, **2008**, **27**(3):283-287
- [18] Shi F, Li Y, Zhang Q, et al. *Int. J. Photoenergy*, **2012**, **2012**:1-8
- [19] BAO Shu-Juan(包淑娟), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LIU Xian-Ming(刘献明). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2004**, **1**(35):108-113
- [20] ZHANG Xiu-Ling(张秀玲), GAO Shuai(高帅), YUAN Xue-De(袁学德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):1912-1916
- [21] Wang Z F, Guo H S, Yu Y L et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **302**:397-404
- [22] Zhang S, Niu H, Hu Z, et al. *J. Chromatogr. A*, **2010**, **1217**:4757-4764
- [23] Deng H, Li X, Peng Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:2782-2785
- [24] Zhang Z, Duan H, Li S, et al. *Langmuir*, **2010**, **26**:6676-6680
- [25] Xuan S, Jiang W, Gong X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:553-558
- [26] Vijayan P, Mahendiran C, Suresh C, et al. *Catal. Today*, **2009**, **141**:220-224
- [27] Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, **357**:163-167
- [28] Nosaka Y, Komori S, Yawata K, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, **5**:4731-4735
- [29] Xiang Q, Yu J, Wang W, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:6906-6908
- [30] Tsai C H, Stern A, Chiou J F. *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, **49**:2137-2141