

$\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 光催化降解硝基苯的性能及最优铜掺杂工艺

王晓伟¹, 水春雨^{1,*}, 席北斗², 薛强¹, 沈骏¹, 洪蔚¹, 王利¹, 陶韡³

1. 中国铁道科学研究院节能环保卫士研究所, 北京 100081

2. 中国环境科学研究院地下水污染模拟与控制国家环境保护重点实验室, 北京 100012

3. School of Civil, Environmental and Mining Engineering, The University of Western Australia, Perth 6009, Australia

摘要 为增强 TiO_2 光催化降解硝基苯的性能, 采用溶胶-凝胶方法进行 TiO_2 的铜掺杂改性, 并通过性能表征与分析确定最优铜掺杂量。XRD、FESEM 与 Jade 分析得出, 所制备的 1.0%、1.5%、2.0% 和 2.5% Cu-TiO_2 在各项指标优于德国 P25- TiO_2 , 晶粒尺寸 20~50 nm, 其中 1.5% 摩尔比 Cu-TiO_2 的 XRD 峰值最高和结晶度最好, 且团聚现象较弱, 且晶粒尺寸小于 P25。结合铜掺杂结构、微应力变化以及对硝基苯的降解性能, 采用 1.5% 摩尔比 Cu-TiO_2 光照 180 min 对硝基苯降解效率最优, 是 P25- TiO_2 降解性能的 2 倍, 且遵循拟一级反应动力学。EDS 与降解实验联合得出最优降解硝基苯的铜掺杂 TiO_2 式为 $\text{Cu}_{0.0183}\text{Ti}_{0.9817}\text{O}_2$ 。模拟含硝基苯废水中 C 和 N 元素浓度的变化规律, 显示 $\text{Cu}_{0.0183}\text{Ti}_{0.9817}\text{O}_2$ 降解硝基苯存在苯环被矿化生成 CO_2 和 NO_2 -键断裂等反应过程。

关键词 铜掺杂二氧化钛; X 射线衍射光谱; 硝基苯; 苯环矿化

中图分类号 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)04-2047-07 DOI 10.12030/j.cjee.201510131

Performance characterization of photocatalytic degradation of nitrobenzenes by $\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ and optimal Cu doped ratio

WANG Xiaowei¹, SHUI Chunyu^{1,*}, XI Beidou², XUE Qiang¹, SHEN Jun¹, HONG Wei¹, WANG Li¹, TAO Wei³

1. Energy Saving & Environmental Protection & Occupational Safety and Health Research, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. School of Civil, Environmental and Mining Engineering, The University of Western Australia, Perth 6009, Australia

Abstract Copper doped TiO_2 prepared by the sol-gel method was used to enhance the performance of a photocatalytic degradation reaction. The optimum mol ratio of Cu to TiO_2 was also analyzed and measured. As determined by XRD, FESEM, and Jade analysis, Cu doped TiO_2 with a mol ratio of 1.0%, 1.5%, 2.0%, and 1.0% has better characteristics than German P25 TiO_2 , with grain sizes of 20—50 nm. In particular, 1.5% Cu doped TiO_2 with a fine grain size had the highest and finest degree of crystallinity of TiO_2 according to its XRD peak, and the reunion phenomenon was the weakest among all the Cu-TiO_2 . Combined with the Cu doping structure, micro stress changes, as well as the performance of the degradation of nitrobenzenes (NBs), the optimum mol ratio of Cu doped with TiO_2 was 1.5%. With light degradation of NBs using 1.5% Cu-TiO_2 for 180 min, the removal efficiency was twice as high as Germany P25 TiO_2 . The photocatalytic degradation reaction of NBs by Cu-TiO_2 followed first order kinetics. Synthetically, FESEM, ESD, and the degradation of NBs performance confirmed that the optimal formula of $\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ for the degradation of NBs is $\text{Cu}_{0.0183}\text{Ti}_{0.9817}\text{O}_2$. Based on the varying concentrations of C and N elements in the solution, the intermediate reaction of NB degradation by $\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ included the processes of benzene ring mineralization into CO_2 and NO_2 -bond rupture.

Key words Copper doped TiO_2 ; XRD; nitrobenzenes; benzene ring mineralization

基金项目: 中国铁路总公司科技研究开发计划(2015Z004-D); 国家重点实验室自由探索项目(SKLECR201506)

收稿日期: 2015-10-16; 录用日期: 2015-11-23

第一作者: 王晓伟(1982—), 博士, 助理研究员, 研究方向: 环境新材料研发与水处理。E-mail: xiao_wei_wang@126.com

* 通信作者, E-mail: scy2918@163.com

通过掺杂改变催化剂的带隙结构,以实现可见光催化响应,是一种提高 TiO_2 光催化性能最有前景的方法,也是目前国内外关注的热点^[1-2]。根据 TiO_2 掺杂物的种类,可分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂^[2-5]。金属离子掺杂是将金属离子通过浸渍后高温焙烧和光辅助沉积等方法将其掺杂入半导体材料的表面,通常最常见的掺杂 TiO_2 催化剂的金属离子为 Cu、Fe、Ag 和 Au 等,表面金属纳米颗粒对催化剂的光化学性能有重要影响^[3,6-9]。金属离子掺杂对 TiO_2 催化剂性能影响主要是由于 TiO_2 和金属纳米颗粒之间在光照射下,通过电荷转移引起费米能级平衡,金属纳米颗粒的费米能级低于 TiO_2 催化剂,电子由激发态 TiO_2 导带转移到金属纳米颗粒,金属纳米颗粒便成为了良好的电子陷阱,有利于电子-空穴分离,对电子对外转移也至关重要,有效地促进光催化反应^[9-12]。

铜离子掺杂能够改变 TiO_2 的光生载流子传输,从而影响光生电子-空穴的复合,因此,铜离子掺杂能够提高 TiO_2 的光催化活性,而 Cu 相比贵金属具有明显的经济性优势。虽然 Cu 掺杂 TiO_2 已有研究,但针对 Cu 掺杂 TiO_2 降解硝基苯的最佳掺杂量和最佳降解性能需要进一步研究^[13-15]。硝基苯是典型的难降解有毒有害有机污染物,在环境中广泛存在。目前,高效降解废水中的硝基苯是学者们的关注热点^[16-17]。

本研究采用溶胶-凝胶方法制备 Cu 掺杂改性 TiO_2 ,旨在增强 TiO_2 可见光响应以增强光催化降解性能,并通过表征其理化指标以及通过自建光催化反应器测定其对硝基苯的降解性能,探讨 $\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 光催化降解硝基苯性能和确定最优 Cu 掺杂量(x 系数)。

1 实验部分

1.1 试剂与 $\text{Cu}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ 的制备

取 20.0 mL 钛酸四丁酯溶于 60.0 mL 无水乙醇得到溶液 A,中速搅拌 10 min。

分别取 27.8、41.7、55.6 和 69.5 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 粉末溶解于 40.0 mL 蒸馏水(Cu 与 TiO_2 物质的量之比 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%)中,并与 40.0 mL 无水乙醇和 8 mL 浓硝酸混合得到溶液 B,中速搅拌 15 min。将溶液 A 慢速滴入中速搅拌下的溶液 B 中,滴速为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,得到溶液 S,完成后快速搅拌 30 min。将溶液 S 放入水浴加热(80°C)2 h,形成溶胶,静置陈化 10 h。将陈化完的溶胶 S 放入冷冻干燥机(-52°C , 13.3 Pa)干燥 24 h。将冷冻干燥完的非定形 Cu-TiO₂ 研磨称重。最后将研磨称重好的 Cu-TiO₂ 放置于马弗炉中以阶段性升温方式煅烧,即将温度升至 100°C 后恒温 0.15 h, 300°C 后再恒温 0.15 h, 350°C 后再恒温 1 h, 400°C 后再恒温 1 h。

1.2 表征方法

X 射线粉末衍射光谱仪(XRD)采用日本岛津型号 XD-D1 衍射仪测定, $\text{CuK}\alpha$ 为 X 射线源,工作电压为 40 kV,工作电流为 300 mA。根据最强衍射峰和 Scherrer 公式,计算晶粒尺寸。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型高分辨场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征催化剂的形貌。采用 XGT-1000WR HORIBA 的能谱仪(EDS)对催化剂元素组成进行分析,其主要性能参数为:分辨率 15 kV 1.0 nm, 5 kV 1.5 nm,最大放大倍数 80 万倍。

1.3 Jade 分析

Jade 是一个处理 XRD 数据的软件,可以完成物相检索、结构精修等多种应用,其主要功能是解析物相定性,即对样品中含有物相的鉴定。附带的手册简单地将任务对象化,按任务进行了功能和操作步骤的解释,包括衍射峰的指标化、晶格参数确定及其校正、获得计算峰的面积与质心等。

1.4 实验设计与硝基苯分析

实验采用内照式光催化玻璃反应器(见图 1)。反应器由光反应装置、主体箱和控制器 3 部分组成。光反应容器容量为 500 mL,中间套有石英冷井,光源采用 365 nm 波长的 250 W 高压汞灯,通过冷井及冷却水循环冷却汞灯温度。为保证实验安全和排除自然光等干扰因素,光催化反应器放置于金属反应箱内进行实验(带金属门+棕色玻璃观察口),且箱内电源开关由主体箱外的控制器控制。控制器可控制汞灯光源、风扇及磁力搅拌器电源。催化剂及溶液加入玻璃反应容器中,通过磁力搅拌均匀分散在液相中。

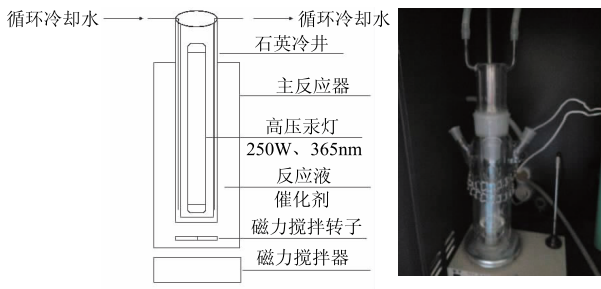


图 1 光催化反应装置

Fig.1 Photocatalytic oxidation reactor

硝基苯(NBs)通过单因子实验对光催化反应器反应条件进行优化。光催化剂选择德国 Degussa P25 TiO₂，用物质的量含量分别为 1.0%、2.0%、1.5% 和 2.5% 的 Cu 掺杂 TiO₂。分别取 0.4 g 催化剂置于 400 mL 反应液中,控制催化剂浓度为 1 g · L⁻¹,配置浓度为 120 mg · L⁻¹ 的 NBs,pH 值控制在 7.0。在达到平衡状态后,打开紫外灯,进行光催化反应,取样顺序为:原液、开灯后 20、40、60、90、120、150 和 180 min,取样量 5 mL,装于 CNW 瓶中,放入 4 ℃ 冰箱中保存。检测前用 0.45 μm 玻璃纤维膜过滤,最后通过 HPLC (Agilent 1200 HPLC)检测 NBs 的残余浓度。

2 结果与分析

2.1 Cu_xTi_(1-x)O₂ 的表征与分析

2.1.1 XRD 表征分析

图 2 显示所制备的 Cu 掺杂 TiO₂ 的 XRD 图中 101 (0.352)、004 (0.238 2)、200 (0.189 6)、105/211 (0.169 8)、204、166/220 和 215 特征峰位出现,为锐钛型 TiO₂^[14,18]。德国 Degussa P25 是一种国际上通用的光催化活性很高的光催化剂,是一种标准的光催化材料。P25 的峰高而尖锐,而制备的 TiO₂ 峰高小且半宽高大,初步判断所制备的 Cu 掺杂 TiO₂ 晶粒尺寸应小于商业 P25 的尺寸。

图 2 表明,制备的 Cu 掺杂 TiO₂ 的结晶度 (crystallinity) 和晶粒尺寸 (XS(A)) 均小于 P25。P25 的结晶度、晶粒尺寸与制备的 Cu 掺杂 TiO₂ 的不同,原因可能在于其制备方法和主要的制备参数上的区别。而结晶度与晶粒尺寸直接相关,且晶粒尺寸会随结晶度的增加而增加,其中 1.5% Cu-TiO₂ 的峰值最高和结晶度最好。图 2 还表明 2.0% 和 2.5% 的 Cu-TiO₂ 在板钛矿的特征峰 30.807 处出现了峰值。TiO₂ 颗粒尺度减小带来最直接的变化是其比表面积增大,而高的比表面积有助于提高催化剂的催化活性。另一方面,在纳米尺度下,3 种常见晶型 TiO₂ 的热力学稳定性则与晶粒尺度相关。当纳米晶尺度小于 11 nm 时,锐钛矿是热力学更稳定相;晶粒尺寸为 11 ~ 35 nm 时,板钛矿结构更稳定;而晶粒尺度大于 35 nm 时,金红石结构是热力学稳定相。由 Jade 分析得出,2.0% 和 2.5% 的 Cu-TiO₂ 的晶粒尺寸在 30 nm 左右,所以产生了板钛矿结构^[19]。基于此,控制制备工艺得到更小尺度的纳米 Cu-TiO₂,有利于获得具有优越光催化活性的锐钛矿 Cu-TiO₂。

2.1.2 FESEM 表征分析

由图 3 可知,实际制备的 1.0% 和 2.5% Cu-TiO₂ 晶粒尺寸为 20 ~ 50 nm 之间,而 P25 的晶粒尺寸为 50 ~ 100 nm 之间,但其晶粒结构相似均为球体或四方体。1.0% 和 2.5% Cu-TiO₂ 与 P25 的团聚现象均较为

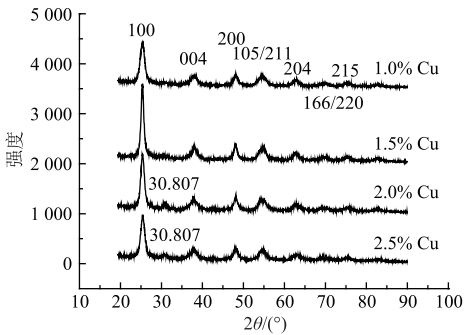


图 2 不同 Cu 掺杂量 TiO₂ 的 XRD 性能

Fig.2 X-Ray Diffraction (XRD) patterns for 1.0% , 2.0% , 1.5% and 2.5% Cu doped TiO₂

严重,主要是由于纳米尺寸、布朗运动和范德华力等作用所引起,在更小的纳米晶粒尺寸下,团聚现象会有所增强^[20]。

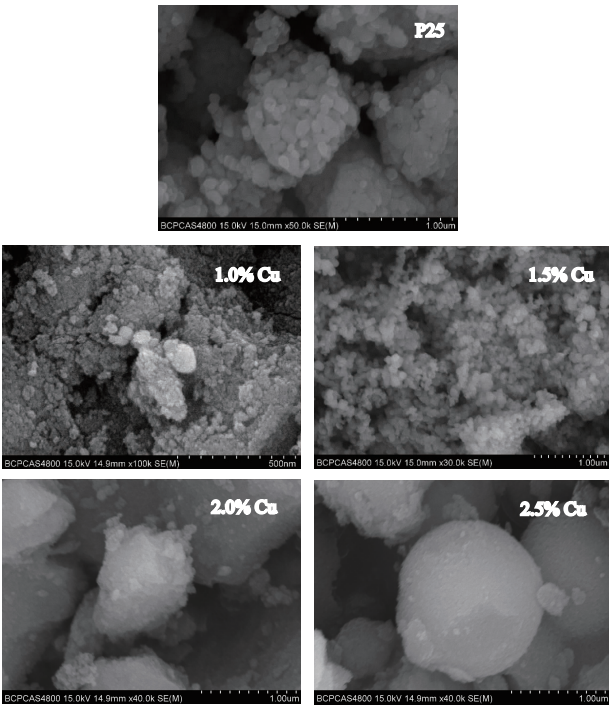


图3 P25 和不同 Cu 掺杂量 TiO₂ 的 FESEM 分析

Fig.3 Scanning electron microscope (FESEM) for P25 TiO₂, 1.0%, 2.0%, 1.5% and 2.5% Cu doped TiO₂

2.1.3 EDS 表征分析

由图 4 可知,实际掺杂 Cu 的质量浓度为 0.9%、1.44%、1.60% 和 2.89%,相应物质的量浓度为 1.14%、1.83%、2.03% 和 3.72%。2.5% Cu-TiO₂ 的物质的量之比溢出较大,其可能原因有:1)搅拌不均匀,Cu 离子集中在该扫描区域;2)实验过程中称量、钛酸四丁酯溶剂比偏差和钛酸四丁酯加入量过少等。总体上来看,研究得到的配比基本符合 Cu 掺杂的物质的量之比,符合实验预期。

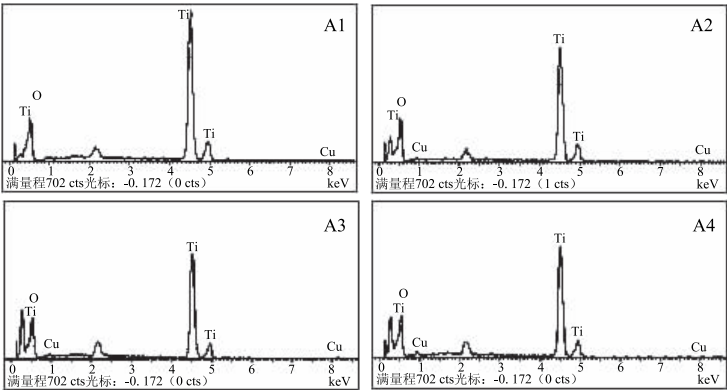


图4 不同 Cu 掺杂量 TiO₂ 的 EDS 分析

Fig.4 Energy disperse spectroscopy (EDS) for 1.0%, 2.0%, 1.5% and 2.5% Cu doped TiO₂

2.2 Cu_xTi_(1-x)O₂ 晶胞结构及应力分析

由表 1 可知,掺 Cu 的 TiO₂ 晶胞结构在 aOb 平面上相比 P25 有所伸长,Oc 轴方向缩短,即 Cu 离子的

掺杂使得锐钛型 TiO₂ 结构发生改变。说明 Cu 离子在 aOb 平面掺杂进入锐钛型 TiO₂ 晶型结构中,且远离晶胞中心,拉伸了 Oa 轴及 Ob 轴,晶型为了保持自身结构稳定,Oc 轴会收缩^[20]。微观应力是物质内部稳定性的重要指标。由表 1 可知,当 Cu 离子掺杂时,TiO₂ 的晶型内部会因为微观应力的增大而发生微观应变,微观应力随 Cu 掺杂量的增加而增加,但当 Cu 离子掺杂量过大时,可能会引起晶型结构的破坏。因此,掺 Cu-TiO₂ 可能会影响到 TiO₂ 的光催化结构稳定性与性能,所以制备时要结合降解污染物的性能选出最优的掺 Cu 量。

表 1 Cu 改性 TiO₂ 晶胞 Jade 参数解析
Table 1 Parameters for Cu_xTi_(1-x)O₂ crystal cell by Jade analysis

催化剂	R/%	角度补正			微观应变 /%
		a	b	c	
P25	14.58	3.780 2	3.780 2	9.511 2	0.201 8
1.0% Cu-TiO ₂	14.41	3.785 2	3.785 2	9.480 4	1.339 7
1.5% Cu-TiO ₂	11.14	3.782 6	3.782 6	9.466 8	1.133 5
2.0% Cu-TiO ₂	12.58	3.782 4	3.782 4	9.480 5	1.541 1
2.5% Cu-TiO ₂	14.27	3.785 8	3.785 8	9.483 2	1.653 5

注:R 为精度,控制在≤15%;晶胞 Jade 参数标准 a=b=3.785, c=9.514;微观应变为微观应力^[20]。

2.3 Cu_xTi_(1-x)O₂ 光催化降解硝基苯的性能与动力学分析

采用所制备的不同物质的量之比的 Cu-TiO₂ 和 P25-TiO₂,对 NBs 进行光催化降解对比研究。由图 5 可知,180 min 光降解反应后,P25-TiO₂ 的降解率为 26.97%,而制备的 2.5%、1.5%、2.0% 和 1.0% Cu-TiO₂ 的降解率分别为 48.54%、60.02%、43.23% 和 40.49%,高出 P25-TiO₂ 降解性能 1~2 倍以上。因此,掺 Cu-TiO₂ 可以有效提高硝基苯的光催化降解。

目前,学者们普遍认为非均相催化降解反应的速率方程可遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学方程,见方程 (1)^[21]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 C}{(1 + k_2 C)} \tag{1}$$

从上述光催化实验结果可知,NBs 光催化反应遵循拟一级动力学规律,L-H 动力学方程可表达为:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC = \frac{k_1 k_2 C}{(1 + k_2 C)} \tag{2}$$

式中:r 为硝基苯的总反应速率,C 为硝基苯的浓度,k 为表观反应速率常数,k₁ 为反应速率常数,k₂ 为表观吸附常数因硝基苯的初始浓度较低(k₂C≤1),式(2)可简化为:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \approx k_1 k_2 C \tag{3}$$

公式表明单位时间内 NBs 的降解速率与其浓度成正比,反应动力学表现为拟一级反应,对式(3)积分得:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \approx k_1 k_2 t \tag{4}$$

由此可知,-ln(C_t/C₀)与 t 呈线性关系,式中 k≈k₁k₂。综上所述,单位时间内光催化降解 NBs 性能与其初始浓度成正比。

图 5 为动力学分析,表 2 为不同掺 Cu 量的动力学方程及其参数。可以看出,当掺 Cu 量为 1.5% 时,硝基苯的 k 达到最大,t^{1/2} 最小,分别为 0.005 3 min⁻¹、60.02% 和 126.2 min。而掺 Cu 量大于或小于 1.5%

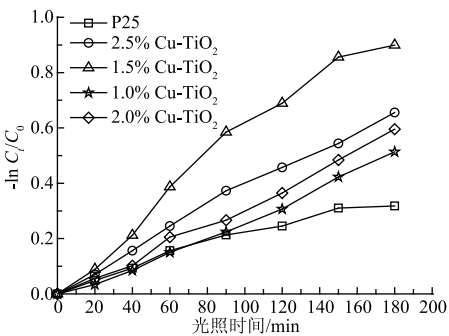


图 5 P25 和 Cu_xTi_(1-x)O₂ 降解硝基苯的性能与动力学
Fig.5 Performance and kinetics of nitrobenzene degradation by P25, 1.0%, 2.0%, 1.5% and 2.5% Cu-TiO₂

时,反应速率降低, $t^{1/2}$ 增大,原因可能是作为 e^- 的有效接受体,掺入的 Cu^{2+} 能减少光生 e^- 与 h^+ 的复合几率,使 TiO_2 表面生成更多的 $\cdot OH$,从而提高了硝基苯的 k 。实验显示掺 Cu^{2+} 量存在一个最佳值,即理论 TiO_2 最优掺Cu量为1.5%。当 Cu^{2+} 浓度较低时,它不能有效地接受电子,催化剂表面产生的 $\cdot OH$ 较少,从而光催化效率差;当掺 Cu^{2+} 浓度过高时(大于1.5%),过量 Cu^{2+} 本身却成了 e^- 与 h^+ 的复合中心,增加了 e^- 与 h^+ 复合机会,导致 TiO_2 的催化活性下降^[21]。结合EDS分析结果与降解NBs性能,最优掺Cu- TiO_2 分子式为: $Cu_{0.0183}Ti_{0.9817}O_2$ 。

表 2 P25 和 $Cu_xTi_{(1-x)}O_2$ 降解硝基苯的动力学方程与参数
Table 2 Dynamics equations and parameters of P25, 1.0%, 2.0%, 1.5% and 2.5% Cu doped TiO_2

催化剂	动力学方程	$k/\min$	R^2	$t^{1/2}/\min$
P25	$y = 0.001\ 8x + 0.022\ 1$	0.001 8	0.967 3	372. 8
2.5% Cu- TiO_2	$y = 0.003\ 6x + 0.012\ 2$	0.003 6	0.994 5	189. 2
1.5% Cu- TiO_2	$y = 0.005\ 3x + 0.024\ 2$	0.005 3	0.975 8	126. 2
1.0% Cu- TiO_2	$y = 0.002\ 9x - 0.021\ 8$	0.002 9	0.994 0	246. 5
2.0% Cu- TiO_2	$y = 0.002\ 3x + 0.010\ 4$	0.002 3	0.978 4	225. 2

2.4 $Cu_xTi_{(1-x)}O_2$ 光催化降解硝基苯机理分析

原液NBs为浓度 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,则原液中C元素浓度 $70.18\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,N元素的浓度 $13.66\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由(从20 min开始)光催化降解NBs过程中TOC和TN浓度变化及其趋势(见图6)可知,矿化度和脱硝基由高到低分别为1.5%、2.5%、2.0%和1.0% Cu- TiO_2 ,其中180 min时, $Cu_{0.0183}Ti_{0.9817}O_2$ 对NBs的矿化度和脱硝率达到82.53%和72.30%。由此推断, $Cu_xTi_{(1-x)}O_2$ 降解NBs可能的反应为:NBs先经过断裂析出 NO_2 (TN随降解而降低)和 NO_3^- 等,TOC随时间降低说明苯环被矿化生成 CO_2 。存在的光催化降解过程推断如下:1)苯环碳链矿化: $XC_6H_5 + \cdot OH \rightarrow YCO_2 + H_2O$;2) NO_2 -键断裂: $NO_2-C_6H_5 + O_2 \cdot \rightarrow C_6H_5 \cdot + NO_2 + O_2$;3) NO_2 溶于水(pH降低): $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3$ 。

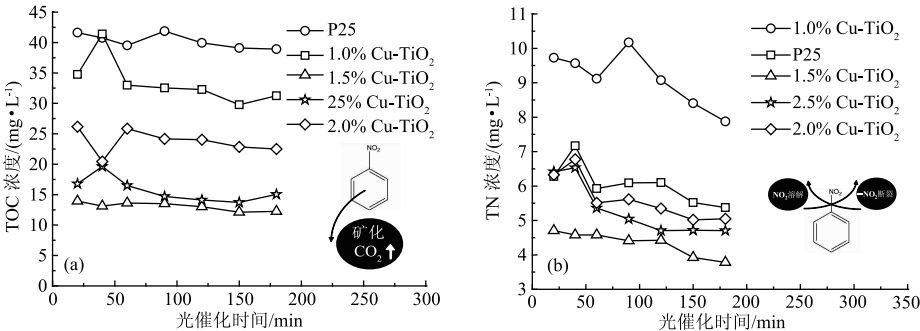


图 6 P25 和 $Cu_xTi_{(1-x)}O_2$ 降解硝基苯的 C/N 元素变化与降解途径
Fig. 6 C/N changes during nitrobenzene photocatalytic degradation

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 Cu 掺杂 TiO_2 ,FESEM 和 EDS 表征与分析发现,与德国 P25 型 TiO_2 相比,Cu 掺杂 TiO_2 在各项指标较优。通过 Jade 解析发现 TiO_2 微观应力随 Cu 掺杂量的增加而增加。Cu 掺杂量较低或较高都会导致 TiO_2 的催化活性下降,得出 180 min 光催化降解硝基苯的效率 $Cu_{0.0183}Ti_{0.9817}O_2$ 最佳,降解性能与德国 P25 相比提高了 2 倍。 $Cu_{0.0183}Ti_{0.9817}O_2$ 对硝基苯的矿化度和脱硝率达到 82.53% 和 72.30%,效能优越;推断其降解硝基苯存在苯环被矿化生成 CO_2 和 NO_2 -键断裂等反应过程。

参考文献

- [1] TAN Lingling, ONG W J, CHAI S P, et al. Visible-light-activated oxygen-rich TiO_2 as next generation photocatalyst: Importance of annealing temperature on the photoactivity toward reduction of carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1254-1263
- [2] PARK H, PARK Y, KIM W, et al. Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2013, 15: 1-20
- [3] HU Chun, PENG Tianwei, HU Xuexiang, et al. Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/ Al_2O_3 under visible-light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(2): 857-862
- [4] QUESADA-CABRERA R, SOTELO-VAZQUEZ C, DARR J A, et al. Critical influence of surface nitrogen species on the activity of N-doped TiO_2 thin-films during photodegradation of stearic acid under UV light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160-161: 582-588
- [5] LEE S Y, PARK S J. TiO_2 photocatalyst for water treatment applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 1761-1769
- [6] SAKTHIVEL S, SHANKAR M V, PALANICHAMY M, et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst[J]. Water Research, 2004, 38: 3001-3008
- [7] ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Synthesis of TiO_2/Au nanocomposites via sol-Gel process for photooxidation of methanol[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2009, 12(1): 9-15
- [8] ISMAIL A A, BAHNEMANN D W. Mesostructured Pt/ TiO_2 nanocomposites as highly active photocatalysts for the photooxidation of dichloroacetic acid[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 5784-5791
- [9] YAO Binghua, PENG Chao, ZHANG Wen, et al. A novel Fe(III) porphyrin-conjugated TiO_2 visible-light photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174-175: 77-84
- [10] HUANG Shouqiang, LOU Ziyang, QI Zhibin, et al. Enhancing upconversion emissions of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped ($\text{NaY}(\text{WO}_4)_2/\text{YF}_3$) through TiO_2 coating and Bi^{3+} doping and its photocatalytic applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168-169: 313-321
- [11] QU Yan, ZHANG Chaojie, LI Fei, et al. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water[J]. Water Research, 2010, 44(9): 2939-2947
- [12] MOHAMED H H, BAHNEMANN D W. The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 128: 91-104
- [13] JAISWAL R, BHARAMBE J, PATEL N, et al. Copper and Nitrogen co-doped TiO_2 photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168-169: 333-341
- [14] SCANLON D O, DUNNILL C W, BUCKERIDGE J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 [J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 798-801
- [15] BLOH J Z, DILLERT R, BAHNEMANN D W. Designing optimal metal-doped photocatalysts: Correlation between photocatalytic activity, doping ratio, and particle size[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(48): 25558-25562
- [16] 谢刚, 毛宁, 周林成, 等. 改进碳纳米管/聚氨酯复合材料吸附硝基苯[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1117-1123
- [17] 邢军, 孙立波. 低温硝基苯降解菌选育及在土壤修复中的应用[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1613-1619
- [18] LUO Dongmei, BI Ye, KAN Wei, et al. Copper and cerium co-doped titanium dioxide on catalytic photo reduction of carbon dioxide with water: Experimental and theoretical studies[J]. Journal of Molecular Structure, 2011, 994(1/2/3): 325-331
- [19] ZHANG Hengzhong, BANFIELD J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(15): 3481-3487
- [20] PELAEZ M, NOLAN N T, PILLAI S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 331-349
- [21] CHEN Changlun, LI Xueliang, ZHAO Donglin, et al. Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302(1/2/3): 449-454