

KBrO₃ 协同载贵金属 TiO₂ 光催化降解阿莫西林

田 斐^{1,2}, 朱荣淑^{1,2}, 董文艺^{1,2}, 欧阳峰^{1,2}

- (1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院 环境科学与工程研究中心, 518055 广东 深圳;
2. 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 518055 广东 深圳)

摘要: 为提高二氧化钛光催化去除阿莫西林的效率, 利用光沉积法制备了载贵金属 TiO₂ 催化剂 (M/TiO₂, M 为 Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt 或 Au), 研究紫外光 (365 nm) 下 KBrO₃ 协同 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的活性, 并以 KBrO₃ 协同 Rh/TiO₂ 研究实验条件对催化活性的影响. 结果表明: M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的催化活性与贵金属的功函数密切相关; KBrO₃ 对不同 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的反应均具有很好的协同效果; 在 Rh 载量为 0.1% (质量分数)、催化剂质量浓度为 0.15 g/L、KBrO₃ 浓度为 0.5 mmol/L、溶液 pH 为 5 的条件下, 20 mg/L 的阿莫西林溶液 90 min 光催化降解率达 100%, 且该反应符合一级反应动力学模型.

关键词: 溴酸钾; 协同光催化; 载贵金属二氧化钛; 阿莫西林; 功函数; 动力学

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2013)10-0041-07

Synergistic photocatalytic degradation of amoxicillin by precious metal supported TiO₂ with KBrO₃

TIAN Fei^{1,2}, ZHU Rongshu^{1,2}, DONG Wenyi^{1,2}, OUYANG Feng^{1,2}

- (1. Environmental Science and Engineering Research Center, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, 518055 Shenzhen, Guangdong, China; 2. Shenzhen Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control, 518055 Shenzhen, Guangdong, China)

Abstract: To improve the photocatalytic efficiency of TiO₂ for amoxicillin removal, a series of precious metals catalysts (M/TiO₂, M = Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt or Au) were prepared by light deposition method. The synergistic photocatalytic activity of M/TiO₂ with KBrO₃ for degradation of amoxicillin (20 mg/L) in aqueous solution was researched under UV light (365 nm). The effects of metal loading, catalyst concentration, KBrO₃ concentration and pH on the photocatalytic activity of Rh/TiO₂ with KBrO₃ were explored. The results show that the photocatalytic activity of M/TiO₂ is closely related to its work function and KBrO₃ has a greatly synergistic role on M/TiO₂. Under the conditions of 0.1% Rh loading, Rh/TiO₂ concentration of 0.15 g/L, KBrO₃ concentration of 0.5 mmol/L and reaction liquid pH value at 5, the amoxicillin can be degraded completely within 90 min. Furthermore, the results of kinetic study show that the degradation reaction can be expressed by the first-order reaction kinetic model.

Key words: potassium bromate; synergistic photocatalysis; precious metal; titanium dioxide; amoxicillin; work function; kinetic study

近年来, 制药类有机污染物对水环境的污染

日益严重, 普遍存在于市政污水、地表水、地下水、甚至饮用水中^[1-2]. 其中的抗生素类有机污染物对水环境中的微生物具有很强的毒性, 很容易就通过污水处理厂处理单元, 或由于其亲水性吸附聚集在活性污泥中, 然后脱附进入自然环境中^[3], 通过食物链富集从而加速生物耐药性的发展^[4]. 这些抗生素在人体中的积累容易使中枢神

收稿日期: 2012-09-15.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(20907012);
国家科技重大专项(2008ZX07211-004-3).

作者简介: 田 斐(1987—), 男, 博士研究生;
董文艺(1967—), 男, 教授, 博士生导师;
欧阳峰(1957—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 朱荣淑, rszhu@hitsz.edu.cn.

经系统受损并使精子活力下降,还容易引发关节病、肾病,并容易引起诱变效应^[5].在众多抗生素种类中,阿莫西林的使用最为广泛,它是一种基于 β -类酰胺环的抗生素,常被用于人体医学和一些动物疾病治疗,由于不能被消化而随新陈代谢排出体外(据报道,排出率为 $(86 \pm 8)\%$ ^[6]).如今,二级水处理排水和地表水中阿莫西林的质量浓度已高达 $\mu\text{g/L}$ 量级,在抗生素生产废水中更高达 mg/L 量级^[7].阿莫西林具有非常稳定的化学性质、很强的生物毒性和较低的生物降解率,这使得传统的生物处理工艺已不能发挥应有的作用.传统的物理处理方法,如活性炭吸附、气浮和反渗透等也只能将污染物进行简单的转移,很难将其彻底降解.而高级氧化法如臭氧氧化法^[8]、光-芬顿氧化法^[9]和半导体光催化氧化法^[10]等对处理此类污染物有独到的优势.其中, TiO_2 光催化氧化法具有很好的效果,能有效地将污染物完全矿化为 CO_2 和水,使其毒性完全消失.但 TiO_2 光催化氧化法也有不足之处,其光生电子-空穴对的复合率高达95%,使得光的利用率较低,从而限制了其在污染物处理中的应用.目前,主要通过如下几种方式抑制 TiO_2 光生电子-空穴对的复合:控制催化剂的形态^[11];在催化剂中掺杂过渡金属离子^[12]或在其表面沉积金属纳米颗粒^[13];在反应体系中添加适量的牺牲剂^[14],其中 KBrO_3 作为一种有效的电子捕获剂被利用得最多^[15-16].然而,有关 KBrO_3 协同载贵金属 TiO_2 光催化降解抗生素阿莫西林的研究鲜有报道.

本文将负载贵金属和添加电子捕获剂这两种抑制光生电子-空穴对复合的方法相结合,系统地研究了 KBrO_3 协同载贵金属 TiO_2 在紫外光下降解阿莫西林的效果及实验参数对降解效果的影响.

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用光沉积法^[17]制备载贵金属 TiO_2 催化剂(M/TiO_2 , $\text{M} = \text{Pt, Pd, Rh, Au, Ir, Ag}$ 或 Ru).锐钛矿型 TiO_2 (江苏河海纳米科技股份有限公司),其锐钛矿质量分数 $> 98.5\%$,粒径 $\leq 30 \text{ nm}$,比表面 $\geq 250 \text{ m}^2/\text{g}$,表观密度 $\leq 0.4 \text{ g/cm}^3$.贵金属前驱物分别为: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (昆明铂锐金属材料有限公司,质量分数 $\geq 99.9\%$); $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (上海久岳化工有限公司,质量分数 $\geq 99.9\%$); AgNO_3 (上海红岩药剂厂,质量分

数 $\geq 99.9\%$).在容量为1 L的烧杯中加入0.2 g TiO_2 和500 mL的超纯水,搅拌均匀,超声15 min,然后置于紫外灯下(光源为125 W 低压汞灯,主波长365 nm,深圳市磊坚光电设备有限公司),磁力搅拌反应30 min,除去 TiO_2 表面的杂质.取出烧杯,倒入20 mL甲醇,取一定体积(视负载量而定,负载量以贵金属的质量分数表示,分别为0.05%、0.1%、0.5%、1%、3%、5%)的贵金属前驱物溶液于烧杯中搅拌均匀,再用高氯酸调pH为3,然后用50 mL/min的 N_2 曝气15 min,再置于紫外灯下,磁力搅拌反应2 h后取出.离心收集催化剂并用去离子水清洗3次,再置于60 $^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中保持12 h,收集储存于阴凉干燥避光处.

1.2 光催化实验

将质量浓度为20 mg/L的阿莫西林(西安罗森伯生化公司)溶液200 mL、0.02 g催化剂以及一定量相应的 KBrO_3 加入500 mL的玻璃反应器中,随后用HCl或NaOH溶液调节溶液pH,再置于暗处磁力搅拌60 min达吸附平衡后,放入提前30 min打开并已稳定的紫外灯下(主波长为365 nm),开始计时,催化反应1 h,期间通过循环冷凝水系统控制反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,每隔15 min取样2 mL,用0.22 μm 的针形过滤器过滤,再用高效液相色谱(LC2000,上海天美科学仪器有限公司)测定目标污染物的质量浓度,分析降解情况.

1.3 催化剂的表征

用Bel sorp II型(Bayer Japan Co., Ltd.)比表面积分析仪测定催化剂的比表面积.用UV-2501PC型(Shimadzu)紫外可见分光光度计测定催化剂的紫外-可见光谱.用S-4800型(Hitachi)扫描电子显微镜(SEM)表征催化剂的外貌特征.用EMax-250型(Horiba)能量色散X射线光谱仪分析催化剂的元素组成.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

表1列出了不同催化剂的比表面积.可以看出,与未负载贵金属的 TiO_2 相比,负载不同贵金属后各催化剂的比表面积并无明显变化.

图1为不同催化剂的紫外-可见光漫反射光谱.可以看出,负载不同贵金属后各催化剂在紫外光区域的吸收性能几乎与 TiO_2 一致,只是当入射光波长在375 nm以上时,各种 M/TiO_2 的吸收性能有所不同,而实验所用到的光源主波长在

365 nm 左右, 因而在此波长下各催化剂对光的吸收无明显差别.

表 1 不同催化剂的比表面积

样品	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
TiO_2	253.72
0.5% Ru/TiO_2	251.41
0.5% Rh/TiO_2	256.17
0.5% Pd/TiO_2	255.94
0.5% Ag/TiO_2	247.98
0.5% Ir/TiO_2	250.25
0.5% Pt/TiO_2	257.42
0.5% Au/TiO_2	257.73

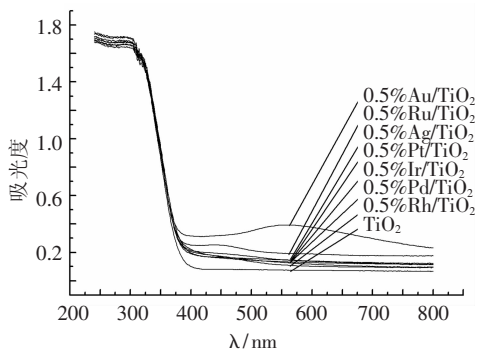


图 1 不同催化剂的紫外 - 可见光漫反射光谱

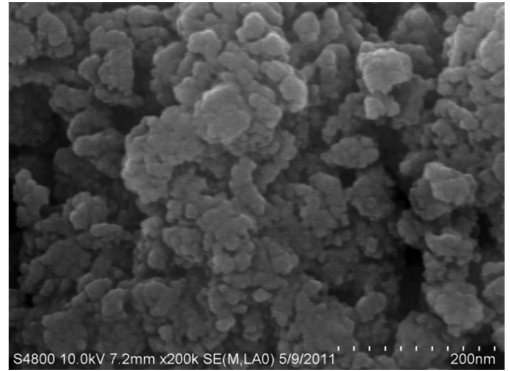
图 2 为 0.5% Rh/TiO_2 和锐钛矿 TiO_2 的 SEM 图片以及 0.5% Rh/TiO_2 的 EDX 图谱. 从图 2 (a) 和 (b) 中可以看出, 负载了 0.5% Rh 的锐钛矿 TiO_2 与 TiO_2 相比, 表面形态变化不大, 未发现明显的贵金属颗粒. 从图 2 (c) 中对 0.5% Rh/TiO_2 的 EDX 分析可以发现, 存在 Ti 、 O 、 C 和 Rh 4 种元素, Rh 元素来自于贵金属的负载, 质量分数为 0.45%, 这与理论值 0.5% 相近. 而 C 元素的出现可能是制备过程中使用的甲醇残留所致. 由此可见, 光沉积法能有效地将贵金属分散在 TiO_2 表面, 有效抑制了团聚现象. 对其他金属的 SEM 及 EDX 分析也能得到相同的结论.

2.2 KBrO_3 协同 M/TiO_2 的活性

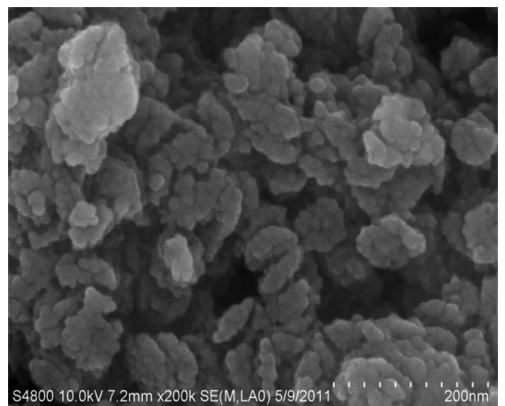
图 3 为不同实验条件下阿莫西林质量浓度随时间变化的情况. 可以看出, 紫外光对阿莫西林几乎没有直接光解作用; 单一 KBrO_3 对阿莫西林的降解作用几乎可以忽略; 在紫外光下 KBrO_3 对阿莫西林的降解作用很有限; 在无紫外光时同时添加 KBrO_3 和 TiO_2 , 其对阿莫西林的降解作用也很有限. 由此可见, 在以上实验条件下, 都很难起到降解阿莫西林的作用.

图 4 为 0.5% M/TiO_2 在紫外光下降解阿莫西林的效果. 与未添加 KBrO_3 相比, 添加 KBrO_3 后每种催化剂的降解效果都得到了明显提高. 由

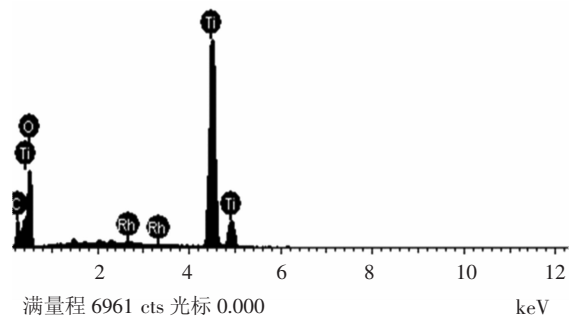
此可见, KBrO_3 的添加与各种光催化剂光催化降解阿莫西林起到了显著的协同作用.



(a) 0.5% Rh/TiO_2

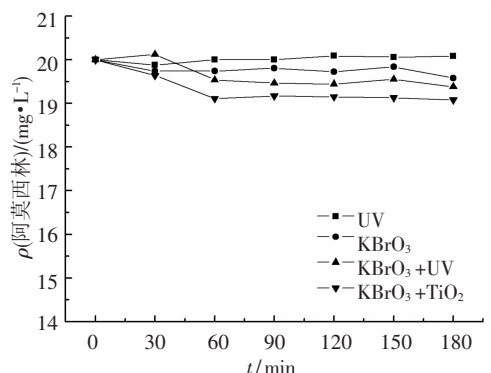


(b) TiO_2



(c) 图 (a) 的 EDX 分析

图 2 0.5% Rh/TiO_2 和 TiO_2 的 SEM 图



反应条件: 阿莫西林质量浓度 20 mg/L, 催化剂质量浓度 0.1 g/L, KBrO_3 浓度 0.5 mmol/L.

图 3 不同条件下阿莫西林质量浓度随时间变化

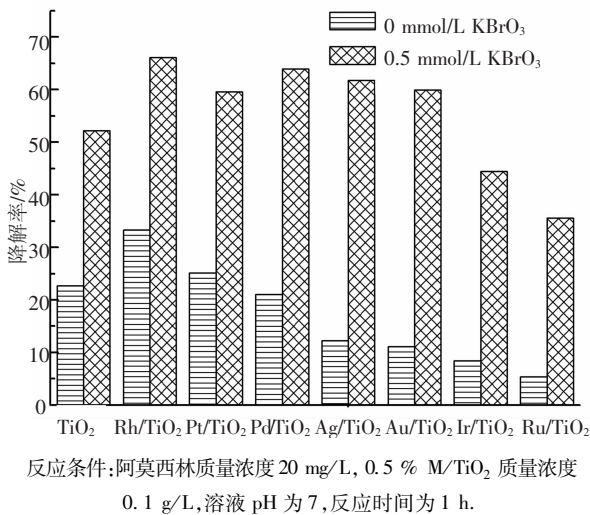


图 4 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的活性

图 4 还可以看出,未添加 KBrO₃ 时,与未负载贵金属的 TiO₂ 相比,除负载 Rh 和 Pt 对降解效果表现出促进作用外,负载其他贵金属对降解效果都表现出抑制作用.而添加了 KBrO₃ 之后,与未负载贵金属的 TiO₂ 相比,除负载 Ir 和 Ru 对降解效果表现出抑制作用外,负载其他贵金属对降解效果都表现出促进作用.

很多学者在研究不同贵金属对催化剂活性影响时采用单位时间内摩尔金属降解量来评价^[18-19].图 5 为不同 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的摩尔金属降解效果图.可以看出,未添加 KBrO₃ 时,0.5% M/TiO₂ 在紫外光下降解阿莫西林的摩尔金属降解活性顺序为: Pt/TiO₂ > Rh/TiO₂ > Pd/TiO₂ > Au/TiO₂ > Ir/TiO₂ > Ag/TiO₂ > Ru/TiO₂.除 Rh/TiO₂ 外,这个顺序与 Mazroaiet 等^[20]用载贵金属 P25 在甲醇水溶液中制 H₂ 以及 Fu 等^[21]用载贵金属 TiO₂ 在葡萄糖水溶液中制 H₂ 时表现出的活性顺序基本一致,这主要与贵金属的功函数相关^[18].Rh/TiO₂ 的摩尔金属降解效果要好于 Pd/TiO₂、Au/TiO₂ 和 Ir/TiO₂,这与 Lee 等^[17]用 M/TiO₂ 气相光催化降解甲苯时得到的结果一致,这主要是由于光沉积法负载贵金属时得到的 Rh 纳米金属颗粒尺寸更小,从而具有更好的分散性,对电子-空穴对的分离作用更加有效.从图 5 中还可以看出,添加了 KBrO₃ 之后, M/TiO₂ 在紫外光下降解阿莫西林的摩尔金属降解活性顺序为: Pt/TiO₂ ≈ Au/TiO₂ > Ir/TiO₂ > Pd/TiO₂ ≈ Rh/TiO₂ ≈ Ag/TiO₂ > Ru/TiO₂.这个顺序与贵金属的功函数^[18]大致相关,但不同的是,在功函数接近的贵金属中,催化活性也相近(Pt 和 Au, Pd、Rh 和 Ag),这主要归因于光催化剂与 KBrO₃ 之间的协同作用,大功函数

的贵金属有利于光生电子转移到贵金属表面,但不利于将电子进一步转移给 BrO₃⁻.图 4 中部分载贵金属催化剂相对于 TiO₂ 对降解效果表现出抑制作用,这主要是由于 0.5% 的负载量过高,催化剂表面沉积了太多的贵金属,反而变成了电子-空穴的复合中心,影响了降解效果^[19].由此也可看出,贵金属的负载量、KBrO₃ 浓度等对 KBrO₃ 协同 M/TiO₂ 的活性有很大的影响.

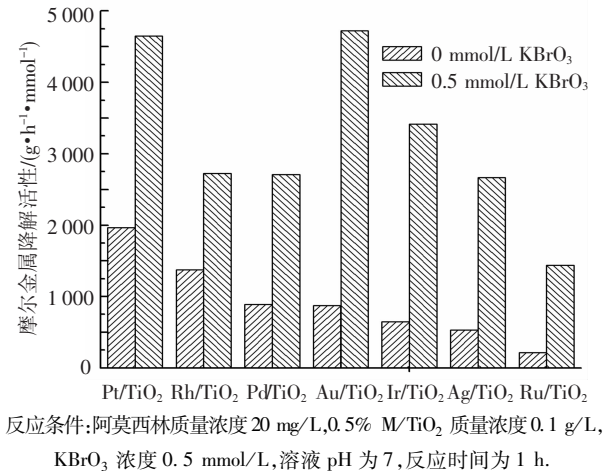
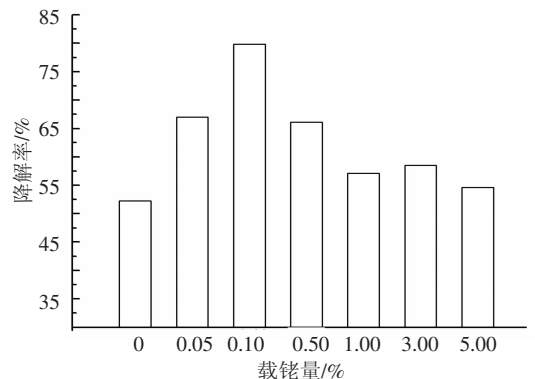


图 5 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的摩尔金属降解活性

2.3 实验条件对催化活性的影响

2.3.1 负载量的影响

图 6 为不同 Rh 负载量对催化活性的影响.可以看出,随着负载量增加,催化活性先升高后降低.当 Rh 的负载量为 0.1% 时,催化活性最好,这一结果与 Martins 等^[22]的报道一致,这主要是由于当 Rh 的负载量太小时, TiO₂ 表面的活性位不足,从而使其作用有限;而当 Rh 负载量太大时,过多的 Rh 纳米簇覆盖在二氧化钛表面,形成复合中心,从而降低了光催化效率.



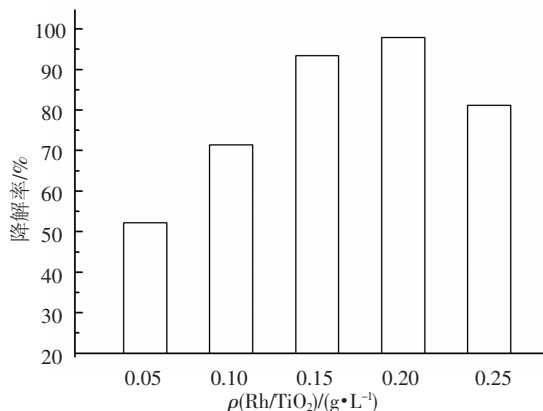
反应条件:阿莫西林质量浓度 20 mg/L, 催化剂质量浓度 0.1 g/L, KBrO₃ 浓度 0.5 mmol/L, 溶液 pH 为 7, 反应时间为 1 h.

图 6 载铑量对催化活性的影响

2.3.2 催化剂质量浓度的影响

图 7 为不同 Rh/TiO₂ 质量浓度对催化活性的影响.可以看出,随着催化剂质量浓度的增加,降

解率先升高后降低, 当催化剂的质量浓度为 0.2 g/L 时, 降解率最高, 这一结果与众多文献^[23] 报道一致. 这主要是由于当催化剂质量浓度较小时, 催化剂的表面活性位较少, 从而光催化去除效率较小; 当催化剂的质量浓度较大时, TiO_2 粒子聚集结块, 催化剂的表面活性位也较少, 从而使光催化去除效率也较小. 另外, TiO_2 粒子聚集结块, 对光的透射有一定遮挡作用, 使反应器中催化剂接受光子的效率降低, 虽然反应过程中使用磁力搅拌器可减少这一因素对反应的影响, 但仍不可避免.



反应条件: 阿莫西林质量浓度 20 mg/L , 载 Rh 量为 0.1% , KBrO_3 浓度 0.5 mmol/L , 溶液 pH 为 7, 反应时间为 1 h.

图 7 Rh/TiO_2 质量浓度对催化活性的影响

2.3.3 KBrO_3 浓度的影响

图 8 为不同 KBrO_3 浓度对催化活性的影响. 可以看出, 随着 KBrO_3 浓度的增加, 催化活性一直在增加; 当反应液中 KBrO_3 浓度小于 0.5 mmol/L 时, 随着 KBrO_3 浓度的增加, 催化活性增长的幅度很大; 而当 KBrO_3 浓度大于 0.5 mmol/L 时, 降解率已接近 100% ; 随着 KBrO_3 浓度进一步的增加, 催化活性增长的幅度很小. 由此可见, KBrO_3 浓度对催化活性具有单方向促进作用, 这与众多文献^[15-16] 报道一致.

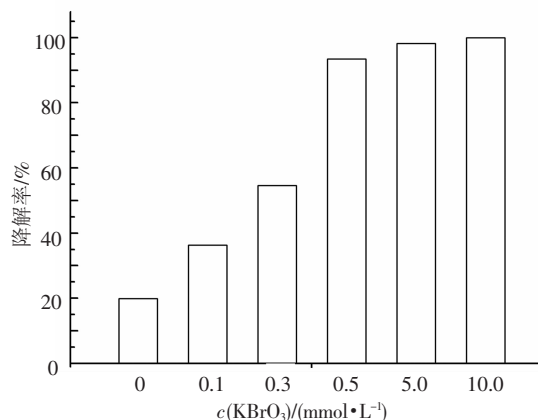
2.3.4 pH 的影响

图 9 为不同 pH 对催化活性的影响. 可以看出, 随着溶液 pH 的增加, 阿莫西林的光催化降解效果逐渐降低. 这主要与 TiO_2 的两性性质相关^[24], 在酸性环境中, TiO_2 表面带正电, 而在碱性环境中, TiO_2 表面带负电. 由于阿莫西林在溶液中是带负电的, 在酸性环境中更容易被 TiO_2 吸附, 从而较大地提高了降解率^[22].

2.4 光催化降解动力学

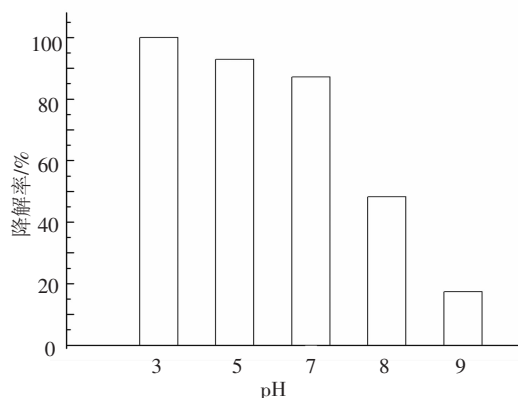
图 10 为最优条件下 $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ 、 $\text{KBrO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$ 、 $\text{KBrO}_3 + \text{Rh}/\text{TiO}_2 + \text{UV}$ 光催化体系中光催化降解阿莫西林的动力学曲线. 可以看出, 仅 TiO_2 参与光催化反应时, 6 h 后阿莫西林的降解

率只有 50% ; 当 KBrO_3 协同 TiO_2 进行光催化反应时, 150 min 阿莫西林才能被降解完全; 当 KBrO_3 协同 $0.1\% \text{ Rh}/\text{TiO}_2$ 进行光催化反应时, 90 min 阿莫西林就能被降解完全. 由此可见, 将负载贵金属和添加电子捕获剂 KBrO_3 这两种抑制光生电子-空穴对复合的方法结合起来, 能有效地提高阿莫西林的降解效果.



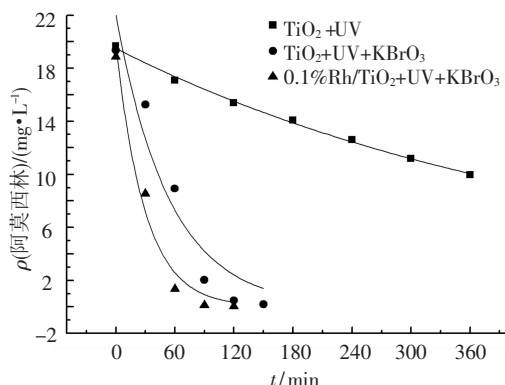
反应条件: 阿莫西林质量浓度 20 mg/L , 催化剂 $0.1\% \text{ Rh}/\text{TiO}_2$ 质量浓度 0.15 g/L , 溶液 pH 为 7, 反应时间为 1 h.

图 8 KBrO_3 浓度对催化活性的影响



反应条件: 阿莫西林质量浓度 20 mg/L , 催化剂 $0.1\% \text{ Rh}/\text{TiO}_2$ 质量浓度 0.15 g/L , KBrO_3 浓度 0.5 mmol/L , 反应时间为 1 h.

图 9 pH 对催化活性的影响



反应条件: 阿莫西林质量浓度 20 mg/L , 催化剂 $0.1\% \text{ Rh}/\text{TiO}_2$ 质量浓度 0.15 g/L , KBrO_3 浓度 0.5 mmol/L , 溶液 pH 为 5.

图 10 光催化降解阿莫西林的动力学曲线

众多多相光催化文献报道^[15-16,23]指出:TiO₂液相光催化降解污染物的反应均符合一级动力学方程.因此,对图 10 中 3 种不同的催化体系用一级反应动力学方程做相应拟合,结果见表 2.可以看出,相关系数 R^2 都比较高,而从 TiO₂ 光催化到

KBrO₃ 协同 Rh/TiO₂ 光催化,其反应速率常数 k 逐步增大.这一结果表明,3 种催化体系都比较符合一级反应动力学模型,而且添加电子捕获剂并负载贵金属能有效提高光催化反应的速率.

表 2 3 种催化体系的动力学分析

催化体系	$\rho = A \exp(-kt)$	R^2	$k / (10^{-3} \text{ min}^{-1})$
TiO ₂ + UV	$\rho = 19.43 \exp(-1.85 \times 10^{-3} t)$	0.999 8	1.85
KBrO ₃ + TiO ₂ + UV	$\rho = 22.06 \exp(-18.44 \times 10^{-3} t)$	0.967 3	18.44
KBrO ₃ + Rh/TiO ₂ + UV	$\rho = 19.83 \exp(-33.96 \times 10^{-3} t)$	0.991 0	33.96

3 结 论

1) M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的催化活性与贵金属的功函数密切相关.

2) KBrO₃ 对不同 M/TiO₂ 光催化降解阿莫西林的反应均具有很好的协同效果.

3) 实验条件对催化活性具有较大影响,在 Rh 载量为 0.1%、催化剂质量浓度为 0.15 g/L、KBrO₃ 浓度为 0.5 mmol/L、溶液 pH 为 5 的条件下,20 mg/L 的阿莫西林溶液 90 min 光催化降解率达 100%,且此反应符合一级反应动力学模型.

参 考 文 献

- [1] NIKOLAOU A, MERIC S, FATTA D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387 (4): 1225 - 1234.
- [2] KOLPIN D W, FURLONG E T, MEYER M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999 - 2000; a national reconnaissance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1202 - 1211.
- [3] ABELN M N, BAYARRI B, GIMENEZI J, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74 (3/4): 233 - 241.
- [4] KIM S, EICHHORN P, JENSEN J N, *et al.* Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (15): 5816 - 5823.
- [5] KUMMERER K, AL-AHMAD A, MERSCH-SUNDERMANN V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test [J]. *Chemosphere*, 2000, 40 (7): 701 - 710.
- [6] GARCIA-REIRIZ A, DAMIANI P C, OLIVIERI-TALANTA

A C. Different strategies for the direct determination of amoxicillin in human urine by second-order multivariate analysis of kinetic-spectrophotometric data [J]. *Talanta*, 2007, 71(2): 806 - 815.

- [7] ALATON I A, DOGRUEL S, BAYKAL E, *et al.* Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent [J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 73 (2): 155 - 163.
- [8] SHEN Jimin, ZHAO Zhitai, CHEN Zhonglin, *et al.* Efficiency and mechanism of dichlorvos removal by ozonation [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, 43(2): 19 - 23.
- [9] ZHANG Yingjie, MA Jun, YAO Jun, *et al.* Degradation of dye Malachite Green solution over Fe III-loaded resin in the presence of H₂O₂ [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, 43(2): 19 - 23.
- [10] WANG Aijie, ZHOU Aijuan, WANG Liyan, *et al.* Optimization of the operating conditions in a TiO₂/Fe₃O₄-SiO₂ photocatalytic reactor for the treatment of industrial wastewater containing Procion Red MX-5B [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2011, 18 (2): 1 - 7.
- [11] LIU Heyi, PEI Shiguang, LIU Guishuang, *et al.* Study on the influencing factors of photocatalytic degradation of X-3B aqueous solution by TiO₂ fibers [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32 (5): 1054 - 1059.
- [12] QI Lili, YAO Jie, YOU Hong. Structured catalyst MnO_x-CeO₂/TiO₂ for toluene removal [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42 (6): 990 - 994.
- [13] KOCI K, ZATLOUKALOVA K, OBALOVA L, *et al.* Wavelength effect on photocatalytic reduction of CO₂ by Ag/TiO₂ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(5): 812 - 815.
- [14] SHI Huixian, ZHANG Tianyong, WANG Hongliang, *et al.* Photocatalytic conversion of naphthalene to α -naphthol using nanometer-sized TiO₂ [J]. *Chinese*

- Journal of Catalysis, 2011, 32 (1): 46 – 50.
- [15] MURUGANANDHAM M, SHOBANA N, SWAMINATHAN M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO_2 [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 246: 154 – 161.
- [16] MURUGANANDHAM M, SWAMINATHAN M. TiO_2 -UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: effect of operational parameters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1/2/3): 78 – 86.
- [17] LEE S L, SCOTT J, CHIANG K, *et al.* Nanosized metal deposits on titanium dioxide for augmenting gas-phase toluene photooxidation [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2009, 11(1): 209 – 219.
- [18] MICHAELSON H B. The work function of the elements and its periodicity [J]. J Appl Phys, 1977, 48(11): 4729 – 4730.
- [19] SIVAKUMAR M, TOWATA A, YASUI K, *et al.* Dependence of sonochemical parameters on the platinization of rutile titania: an observation of a pronounced increase in photocatalytic efficiencies [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(3): 621 – 627.
- [20] AL-MAZROAI L S, BOWKER M, DAVIES P, *et al.* The photocatalytic reforming of methanol [J]. Catalysis Today, 2007, 122(1/2): 46 – 50.
- [21] FU Xianliang, LONG Jinlin, WANG Xuxu, *et al.* Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(22): 6484 – 6491.
- [22] MARTINS A F, MAYER F, CONFORTIN E C, *et al.* A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater [J]. Clean, 2009, 37(4/5): 365 – 371.
- [23] QAMAR M, MUNEER M, BAHNEMANN D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide [J]. Journal of Environmental Management, 2006, 80(2): 99 – 106.
- [24] YANG Liming, YU L E, RAY M B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis [J]. Water Res, 2008, 42(13): 3481 – 3488.

(编辑 刘 彤)