



移动扫码阅读

王筱雯,王聪,李芬,等. 光照方式对光电催化降解有机污染物的影响[J].能源环境保护,2022,36(2):68-74.
WANG Xiaowen, WANG Cong, LI Fen, et al. Effects of illumination manners on the organic contaminants degradation in photoelectrocatalysis system [J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2): 68-74.

光照方式对光电催化降解有机污染物的影响

王筱雯,王 聪,李 芬,胡晓玲

(中南安全环境技术研究院股份有限公司,湖北 武汉 430051)

摘要:采用 TiO_2/ITO 光电极研究了不同光照方式对有机污染物光电催化降解的影响,通过光强测试解析了有机污染物降解过程及有机污染物的空穴清除能力。结果表明:与正光照射相比,背光照射光电催化降解苯酚、腐植酸和酸性橙的速率分别提升了 16.19%、26.09% 和 38.87%;正光照射时,光经过溶液导致的光强损失减弱了光阳极表面光照强度,从而降低了催化效率;背光照射对有机污染物降解效率提升的程度与有机污染物吸收光的能力呈正相关关系;由于背光照射避免了光经过溶液造成的光强损失,提高了空穴捕获能力,相较于没有污染物的条件产生了更大的光电流。

关键词:光电催化; TiO_2 ;正光照射;背光照射;难降解污染物;光强损失

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)02-0068-07

Effects of illumination manners on the organic contaminants degradation in photoelectrocatalysis system

WANG Xiaowen, WANG Cong, LI Fen, HU Xiaoling

(Central-southern Safety & Environment Technology Institute Co., Ltd., Wuhan 430051, China)

Abstract: The effects of illumination manners on the photocatalytic degradation of organic contaminants were studied with the TiO_2/ITO photoanode. The degradation process and the hole scavenging ability were analyzed by light intensity test. The results showed that the photocatalytic degradation rates of phenol, humic acid and acid orange under backside illumination increased by 16.19%, 26.09% and 38.87%, respectively, compared with those under positive illumination. That was because the illumination intensity of positive illumination lost when the light passing through the solution, thus the illumination intensity on the surface of the photoanode reduced. The increased degradation rate of organic pollutants under backside illumination was positively correlated with the light adsorption ability of organic pollutants. The backside illumination improved the hole trapping ability by avoiding the illumination loss, resulting in a larger photocurrent compared with the condition without contaminants.

Key Words: Photoelectrocatalysis; TiO_2 ; Positive illumination; Backside illumination; Refractory pollutants; Light loss

0 引 言

半导体光电催化技术是在半导体光催化技术的基础上发展起来的新型高级氧化技术,既具备了光催化降解彻底、高效稳定、无二次污染等技术优点,又通过外加电场克服了光生空穴复合效率

高导致的催化效率低等问题,因此在过去的几十年得到了快速的发展^[1-3]。研究表明,半导体光阳极对染料、芳香族、杂环类化合物等多种有毒有害污染物都能实现降解和矿化^[4-8]。此外,半导体光阳极工作时,通过外加偏压导出的光生电子在阴极还能够实现催化还原的功能,如产氢、六价铬还

原、有价金属回收等^[9-12]。此时,有机污染物在半导体光阳极降解的同时也可作为牺牲剂消耗空穴提升光电流的产生,从而强化阴极反应过程^[9,13-14]。整体上,由于光电催化技术兼具强氧化性和强还原性的特征,使得该技术在环境、资源和能源等领域均有着广泛的应用潜力。

目前,光电催化技术的研究多集中于高效催化剂的开发,而对于液相体系对光照和催化效率影响的系统研究较少。实际上光经过液相体系,尤其是光经过含有有机污染物的液相体系时,光以热能的形式快速衰减,降低了光能利用率。目前光电催化降解污染物的研究中主要采用正光照射的方式^[15],即光照经溶液后到达半导体催化剂表面进行催化反应,光照和溶液在催化剂的同侧。许多研究中采用薄层流的实验装置^[16],实际上也是为了尽量消除液相体系对光的吸收效应。随着透明导电基底(如氧化铟锡 ITO 导电玻璃、掺氟氧化硅 FTO 导电玻璃、掺铝氧化锌 AZO 导电玻璃、柔性透明导电基底^[17-20]等)薄膜半导体催化材料的发展,使得背光照射成为可能。这种照射方式下,由于光通过透明导电基底照射到半导体催化剂上,而不通过溶液体系,因此从根本上消除了溶液体系对光吸收的影响。然而,背光照射时由于催化剂对光的吸收和遮挡作用,使得光难以直接作用于半导体/溶液界面,催化污染物降解时存在空穴扩散阻力,因此也可能对催化效率产生负向作用。虽然一些采用背光照射的光(电)催化污染物降解的研究中提及该种方式相对于正光照射的优势^[15,21-22],但是两种不同照射方式对污染物降解影响的系统比较研究还鲜有报道。特别是不同有机污染物对紫外光的吸收能力存在差异。在不同的光照方式条件下,这种差异是否与催化降解效率相关目前尚不清楚。

本文选择苯酚、天然有机物腐植酸、酸性橙三种常见的难降解有机污染物作为研究对象,系统探究了不同光照模式对其光电催化降解的影响,并通过研究不同污染物对光的吸收能力差异,进一步探讨了正光照射和背光照射对有机污染物降解的影响机制。同时,考虑到光电催化体系的功能拓展性,研究了不同光照模式下有机污染物作为空穴清除剂的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验仪器:紫外-可见分光光度计(新世纪

T6), HPLC (e2695, Waters), 台式匀胶机(KW-4A), 300 W 氙灯, 电化学工作站(CHI-660D), 光功率计。

实验试剂:苯酚、腐植酸、酸性橙等为分析纯, 甲醇为色谱纯, 均购于上海阿拉丁试剂有限公司; 无水硫酸钠、钛酸四正丁酯、无水乙醇、冰乙酸、硝酸、氢氟酸为分析纯, 购于北京国药化学试剂有限公司。

1.2 TiO₂/ITO 光阳极制备与表征

实验所用光极为 TiO₂/ITO 电极。ITO 预处理步骤为:异丙醇、乙醇、去离子水依次超声清洗 15 min, 最后室温干燥待用。

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂, 38 mL 混合液 A (76% C₂H₅OH, 9% H₂O 和 15% CH₃COOH) 于搅拌条件下逐滴滴加到 62 mL 溶液 B (54% Ti(OC₄H₉)₄ 和 46% C₂H₅OH) 中, 用硝酸调节 pH 为 1~2, 暗处陈化 24 h 后就得到 TiO₂ 凝胶, 用旋涂法将 TiO₂ 负载到 ITO 上, 之后 90 °C 干燥 5 min, 旋涂-干燥过程可重复三次以保证足够 TiO₂ 的负载。最后在马弗炉中 450 °C 焙烧 2 h 制得 TiO₂/ITO 光阳极。

通过场地发射扫描隧道电子显微镜(FESEM)来对电极的微观表面形貌结构进行观察, 通过 XRD 对制备光阳极的晶型进行表征。通过线性伏安扫描考察光电响应能力, 扫描范围-0.6~1.0 V, 扫速 10 mV/S。

1.3 光电催化降解实验

在 200 mL 石英玻璃反应器中进行光电催化降解实验, 外置氙灯光源并正对光阳极, 以制备的 TiO₂/ITO 为光阳极, Pt 为对电极, Ag/AgCl 为对电极, 外电压为 0.2 V, 电解液为 50 mmol/L Na₂SO₄, 有机污染物(苯酚 Phenol、腐植酸 HA、酸性橙 AO7)初始浓度为 20 mg/L, 分别进行背光照射和正光照射的光电催化实验、不加电压的单独光催化实验以及不加有机污染物的空白对照实验, 对正面光照实验还进行了不加电压不加催化剂的单独光解实验, 监控体系电流变化, 并在 0、15、30、45、60、90、120 min 取样监控有机污染物浓度变化。

1.4 光强测试

采用 50 mmol/L NaSO₄ 电解液配制含 20 mg/L 有机污染物的混合液, 光强损失的测试方法是使用厚 10 mm 的石英比色皿, 测试加入各个污染物后透过 10 mm 水层的光强变化, 并以空白溶液

的光强为基准,根据光强的变化计算光强损失。

1.5 分析方法

样品经 0.45 μm 滤膜过滤后进行测试。苯酚采用液相色谱法测试,色谱柱型号为 Aminex HPX-87,流动相为甲醇和水,流速为 1 mL/min,甲醇:水=60:40;腐植酸 HA、酸性橙 AO7 使用分光光度计测试,检测波长分别为 254 nm 和 484 nm。

$$\text{去除率计算公式: } RE = 1 - \frac{C_t}{C_0}$$

$$\text{降解动力学拟合: } \ln \frac{C_0}{C_t} = kt$$

其中, C_t 为 t 时刻有机污染物的浓度, C_0 为初始浓度, k 为降解速率常数。

$$\text{光强损失计算: } P_{\text{loss}} = 1 - \frac{P_s}{P_0}$$

其中, P_0 为不加有机污染物的光强, P_s 为添加有机污染物后的光强。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/ITO 光阳极的表征

通过扫描隧道电子显微镜来对电极的微观表面形貌结构进行观察,如图 1 所示,ITO 电极表面覆盖了多层 TiO_2 薄膜,最外层表面有微小的皴裂,为表面反应提供更多的活性位点^[23],提高催化活性。通过溶胶凝胶制备的 TiO_2 的 XRD 图谱如图 2 所示,其特征峰均与标准卡片中锐钛矿的衍射峰吻合,因此自制 TiO_2 主要晶型为锐钛矿相。一般而言,由于锐钛矿相晶格中有更多的缺陷和位错网,可以产生更多的氧空位来俘获电子^[24]。 TiO_2 锐钛矿相比金红石矿相具有更高的光催化活性,有利于有机污染物的催化降解。

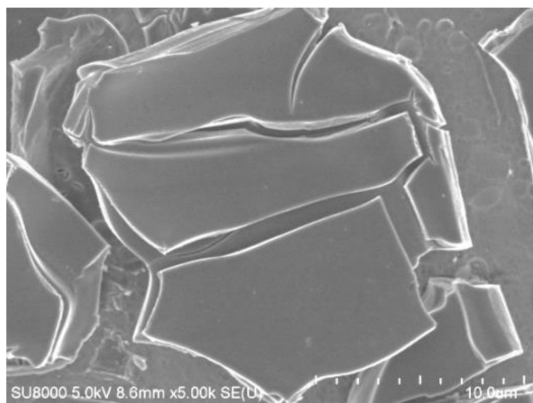


图 1 TiO_2 电极的 FESEM 图

Fig.1 FESEM image of TiO_2 electrode

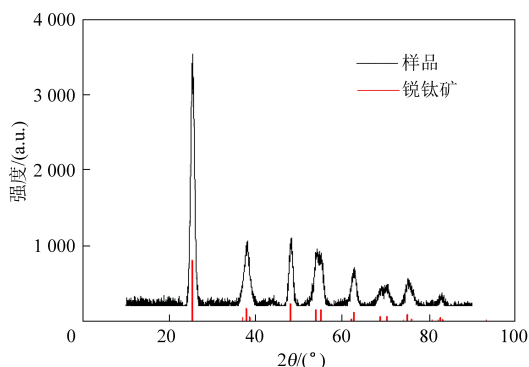


图 2 TiO_2 电极的 XRD 谱图

Fig.2 XRD image of TiO_2 electrode

正光照射条件下在三电极体系中进行了有/无光照的线性伏安扫描(LSV)观察 TiO_2 薄膜光阳极对紫外光响应,LSV 结果(图 3)表明制备得到的 TiO_2 光阳极在紫外光的照射下能产生明显的光电流,电流起始电压为 -0.45 V,并且光电流随着偏压的,增大而增大,1.0 V 时电流达到 0.42 mA/cm^2 ,说明 TiO_2 光阳极具备良好的光电响应能力。

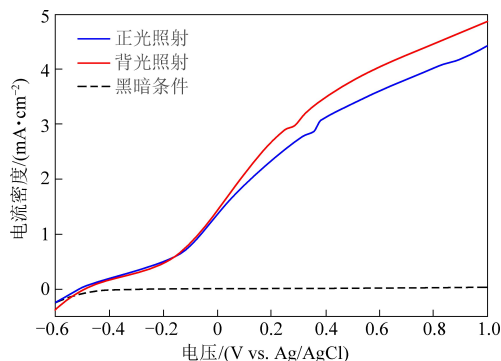


图 3 TiO_2 薄膜光阳极的 LSV 曲线

Fig.3 LSV curves of TiO_2 thin film photoanode

2.2 不同光照方式对有机污染物降解的影响

在正光照射和背光照射两种不同光照方式下进行了有机污染物单独光解、光催化和光电催化的降解实验。单独光催化实验半导体电极不与阴极相连,体系无电流。正光照射的光电催化体系研究较多,因此本研究中正光照射的体系沿用传统的缩写,光解 P (photolysis)、光催化 PC (photocatalysis)、光电催化 PEC (photoelectrocatalysis),而背光照射的实验体系包括 b-PC (back-photocatalysis)、b-PEC (back-photoelectrocatalysis)。2 h 内各个体系有机污染物降解情况如图 4 所示。

由图 4 可知,苯酚、腐植酸和酸性橙这三种不同的污染物的光催化和光电催化降解过程均符合一级动力学。同时,无论是正光照射还是背光照射,光电催化降解污染物的效果都要优于单独光

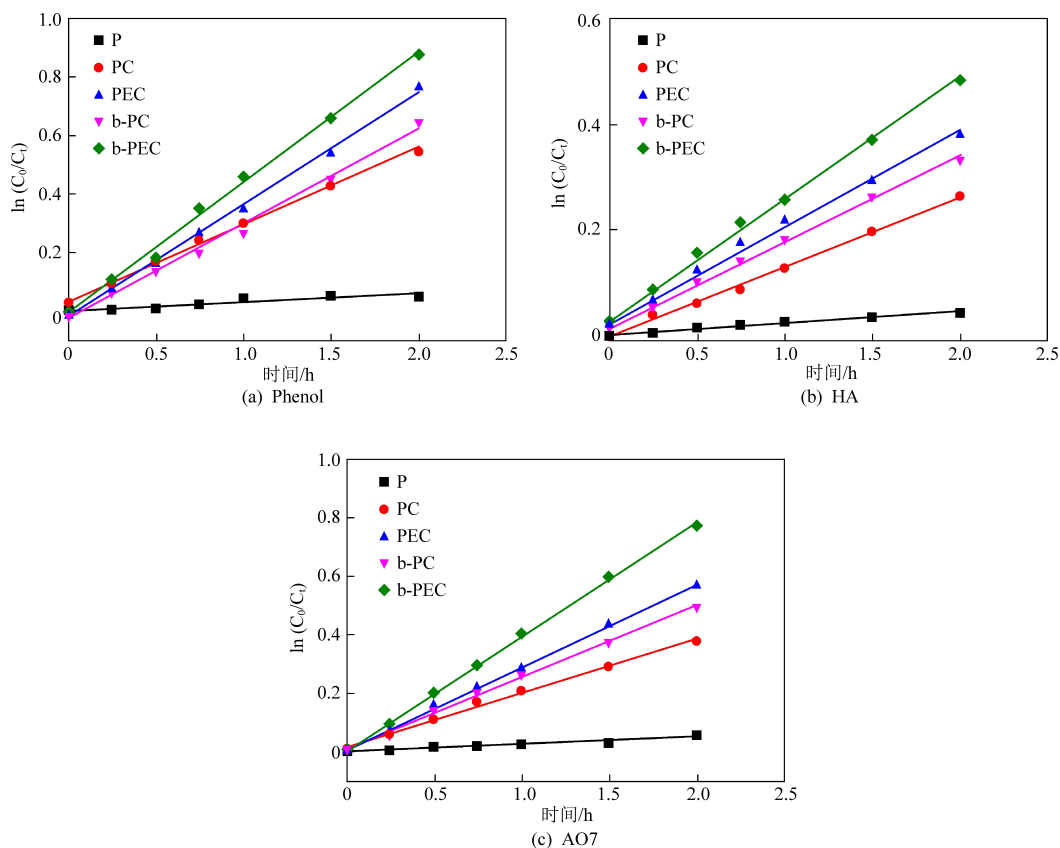


图 4 各个体系对有机污染物的降解效果

Fig.4 The degradation efficiencies of organic pollutants in different systems

催化的效果。这是由于加了外电压后,光生电子在外电场作用下流向外电路,减少了与光生空穴的复合,强化了光生电子空穴的分离,使更多的空穴用于氧化有机污染物,因此,光电催化体系对有机污染物具有更高的去除效果,与之前光电催化

体系的研究结果一致^[6,8,25]。

通过对比分析各个体系的动力学常数 k 来探究不同光照方式在光电催化体系对有机污染物降解的促进程度。结果如表 1 所示。

表 1 不同体系降解动力学常数 k Table 1 The kinetic constant k of different degradation systems h^{-1}

污染物种类	P	PC	PEC	b-PC	b-PEC	b-PC vs PC	b-PEC vs PEC
Phenol	0.031	0.287	0.383	0.323	0.445	1.125	1.162
AO7	0.032	0.185	0.283	0.247	0.393	1.335	1.389
HA	0.022	0.136	0.184	0.165	0.232	1.213	1.261

表 1 中可以看到有机污染物种类不同,光阳极的降解速率不同。无论是正光照射还是背光照射,均是苯酚降解速率最快,酸性橙其次,而腐植酸降解速率最慢。在其他实验条件一致的情况下,有机污染物降解效果主要与有机污染物结构有关。相对于酸性橙和腐植酸,苯酚的结构较为简单,其结构中的酚羟基极易受羟基自由基攻击而发生氧化反应,加快了苯酚降解速率。此外实验中使用的电解液为 50 mmol/L NaSO_4 溶液呈中性, pH 为 7~8, 而 TiO_2 在水溶液中的等电点为 6.6^[26], 因此催化剂表面带负电荷,酸性橙是与腐

植酸在表面也带负电荷^[25], 存在同性相斥作用从而会影响这两种物质有机污染物在催化剂表面的吸附和降解效果。

对于同一种污染物,光照方式对降解效果有明显的影响,如表 1 所示,光催化体系中背光照射条件下苯酚、腐植酸和酸性橙的降解速率比正光照射分别加快 12.54%、21.32%和 33.51%;而光电催化体系背光照射的降解速率比正光照射分别加快 16.19%、26.09%和 38.87%。说明采用背光光照方式对有机污染物的降解速率更快。此外相比单独的光催化体系,光电催化条件下背光照射比

正光照射的降解速率提高程度更大,说明在背光照射条件下,外加电压对有机污染物降解的促进效果更明显,背光照射的光照方式更能充分发挥光电催化的优势。

2.3 不同光照方式的有机污染物降解机制解析

通过上述实验结果可以得到光照方式不同会导致光电催化体系对有机污染物的降解效果不同的结论,对两种光照方式的有机污染物降解过程进行了深入的讨论。

正光照射条件下,薄膜催化剂是浸没在溶液里,光透过石英玻璃壁后先经过厚约 10 mm 的水层才到达电极表面,因此一方面这部分水层所含的有机污染物可在紫外光下进行直接光解,从而提高对有机污染物的降解速率,如图 4 和表 1 所示。正光照射光电催化降解苯酚、腐植酸和酸性橙三种有机污染物时,存在直接光解作用,虽然微弱,但也对有机污染物降解也贡献了一部分作用。另一方面,这部分含有机污染物的水层可能对光有吸收,影响光照强度,从而削弱到达半导体催化剂表面的光强,影响催化活性。

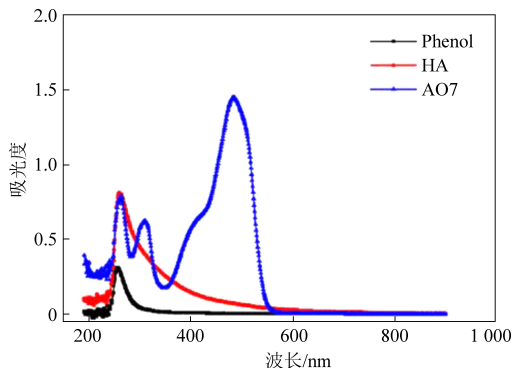


图 5 三种有机污染物的全波长扫描结果

Fig.5 Full spectrum scan results of the three organic pollutants

光照强度对催化剂的催化活性有重要影响,光照强度越高,光子利用率提高,催化降解有机污染物的速率越快^[27-28]。图 5 是三种目标有机污染物的全波长扫描结果。可见这三种有机污染物在 190~420 nm 的紫外区均有吸收峰,因此存在对光的吸收作用。对透过不同有机污染物 10 mm 水层的光强变化进行了测试和验证。其中有机污染物使用相同的电解液配制,有机污染物浓度也与光电催化降解实验中一样。光强损失结果表 2 所示,加入这三种有机污染物,光照强度均有所降低,与全波长扫描结果一致。不同污染物光强损失不同,酸性橙光强损失最多,其次是腐植酸,光强损失最少的是苯酚。

表 2 正面照射时不同有机污染物造成的光强损失

Table 2 Loss of light intensity caused by different organic pollutants under positive illumination

有机污染物	光强损失 P_{loss}
Phenol	0.103
HA	0.233
AO7	0.376

综上,不同光照方式对有机污染物降解速率有较大的影响。正光照射条件下,含有机污染物的水层存在对光的吸收作用,削弱了到达电极表面的光照强度,从而影响了半导体的催化活性并最终导致对有机污染物的降解速度的降低。直接光解的促进作用与光照强度降低的削弱作用的综合结果决定了正光照射条件下光电催化体系对有机污染物的催化效率。在背光照射的光电催化体系中,光线通过透明基底所造成的光强损失很微弱,没有因溶液吸收造成光强损失的削弱作用,因此背光照射光电催化体系整体呈现更强的对有机污染物的降解能力。与表 1 中背光照射对污染物降解的促进程度比较,可以发现污染物引起的光强损失越大,背光照射对有机污染物光电催化降解的促进作用越明显,背光照射对有机污染物降解效率提升的程度与有机污染物吸收光的能力呈正相关关系。

2.4 不同光照模式下对有机污染物作为空穴清除剂的影响

通过与不加污染物的对照实验电流相比来探究不同光照模式下不同有机污染物作为空穴清除剂对电流的影响,结果如图 6 所示,其中横坐标为加入有机污染物后光电流 I_s 相对于不加污染物的光电流的 I_0 的变化情况。结果显示加入不同的有机污染物,背光照射的电流均有所提升,苯酚电流

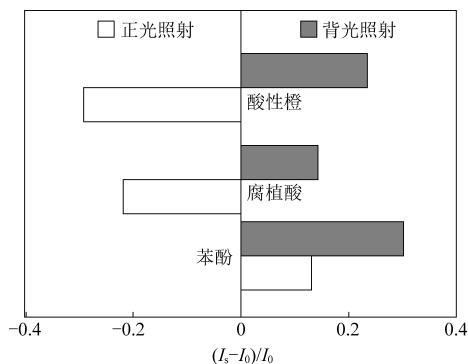


图 6 不同光照方式下有机污染物对光电流的影响

Fig.6 Effects of organic pollutants on photocurrent under different illumination modes

提升最大,酸性橙次之而腐植酸最低,而在正光照射条件下,加入苯酚体系电流提升,而腐植酸和酸性橙电流均降低。

背光照射条件下,光强损失可忽略,电流的变化直观体现了加入的有机污染物的空穴清除能力,即有机污染物空穴清除能力由强到弱顺序为苯酚、酸性橙和腐植酸,空穴清除能力与有机污染物的结构有关。而正光照射条件下电流变化取决于两方面的综合作用,一方面是加入有机污染物造成的光强损失对电流的削弱作用;另一方面是有机污染物的空穴清除能力对电流的提升作用。腐植酸和酸性橙对光的吸收能力较强,正光照射光强损失较大(表2),光强损失造成的电流降低大于有机污染物消耗空穴对电流的提升,综合结果造成正光照射条件下加入腐植酸和酸性橙电流下降。而苯酚空穴消耗对电流的提升作用大于光强损失度电流的削弱,因此综合结果电流提升。在光电催化体系协同阴阳极污染物降解过程中,背光照射也具有明显的优势。

3 结 论

本文通过溶胶-凝胶旋涂法制备了 TiO_2/ITO 半导体电极,系统探究了不同光照方式对光电催化体系中有有机污染物降解影响。XRD 结构表明自制的 TiO_2 晶型为锐钛矿相。无论正光照射还是背光照射,光电催化体系对有机污染物降解速率均优于单独的光催化体系。背光照射光电催化降解苯酚、腐植酸和酸性橙的速率比正光照射分别提升了 16.19%、26.09% 和 38.87%。正光照射过程中,光解作用有助于提高降解速率而有机污染物对光的吸收作用则会大大降低有机污染物的光电催化速率。污染物引起的光强损失越大,背光照射对有机污染物光电催化降解的促进作用越明显。此外,背光照射由于避免了溶液造成的光强损失,加入几种有机物均可作为空穴清除剂消耗空穴,能不同程度的提高体系的光电流,从而促进阴极的还原反应,因而在有机污染物降解及阴极的产氢等还原过程表现出更好的研究和应用潜力。

参考文献

[1] Izadi P, Yu E. Realizing full potential of bioelectrochemical and photoelectrochemical systems [J]. *Joule*, 2020, 4 (10): 2085-2087.

[2] Yang J, Wang D, Han H, et al. Roles of cocatalysts in photo-

catalysis and photoelectrocatalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46 (8): 1900-1909.

[3] Gratzel M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 338-344.

[4] 张太亮, 李元璐, 罗雪梅, 等. 三维光电催化氧化对硝基苯酚的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39 (6): 172-177.

[5] 卫毅梅, 柏树巍, 刘丹妮, 等. 纳米 TiO_2 表面晶相结构转化及其光催化活性研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39 (12): 171-175.

[6] Shinde P S, Patil P S, Bhosale P N, et al. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of A07 dye in water using spray deposited TiO_2 thin films [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89 (1-2): 288-294.

[7] He C, Li X Z, Graham N, et al. Preparation of TiO_2/ITO and TiO_2/Ti photoelectrodes by magnetron sputtering for photocatalytic application [J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 305 (1): 54-63.

[8] Xie Q, Ruan X, Zhao H, et al. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO_2 nanotube film electrode [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147 (2): 409-414.

[9] Wang G, Wang H, Ling Y, et al. Hydrogen-treated TiO_2 nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting [J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (7): 3026-3033.

[10] Ni M, Leung M, Leung D, et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11 (3): 401-425.

[11] Wang Q, Jing S, Tong Z, et al. Efficient photoelectrocatalytic reduction of Cr (VI) using TiO_2 nanotube arrays as the photoanode and a large-area titanium mesh as the photocathode [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2011, 335 (1-2): 242-247.

[12] Paschoal F, Anderson M A, Zanoni M. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166 (1): 531-537.

[13] 李运林. TiO_2 纳米管光电催化降解有机污染物耦合制氢研究 [D]. 天津: 南开大学, 2013: 12-16.

[14] 孙艳, 闫康平. TiO_2 纳米管阵列的制备及其光催化产氢活性研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2015 (6): 1485-1488.

[15] 岑继文, 李新军, 梁园园, 等. TiO_2 催化剂薄膜背光催化的研究 [J]. *环境科学*, 2005, 26 (3): 135-140.

[16] Li J, Zheng L, Li L, et al. Fabrication of TiO_2/Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photoelectrocatalytic degradation of methylene blue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139 (1): 72-78.

[17] Li X Z, He C, Graham N, et al. Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a $\text{Au-TiO}_2/\text{ITO}$ film [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, 35 (7-8): 741-750.

[18] S Rühle, Dittrich T. Investigation of the electric field in $\text{TiO}_2/$

- FTO junctions used in dye - sensitized solar cells by photocurrent transients [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (19): 9522-9526.
- [19] Miettunen K, Halme J, Vahermaa P, et al. Dye solar cells on ITO-PET substrate with TiO₂ recombination blocking layers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156 (8): 876-883.
- [20] Zhou L, Yan S, Tian B, et al. Preparation of TiO₂-SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate [J]. Materials Letters, 2006, 60 (3): 396-399.
- [21] 何明兴. 氧化钛纳米管催化剂薄膜背光催化的研究 [J]. 四川化工, 2009, 12 (3): 9-13.
- [22] Guillard C, Beaugiraud B, Dutriez C, et al. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2002, 39 (4): 331-342.
- [23] Yu C, Cai D, Kai Y, et al. Sol-gel derived S, I-codoped mesoporous TiO₂ photocatalyst with high visible-light photocatalytic activity [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2010, 71 (9): 1337-1343.
- [24] Carbonaro S, Sugihara M N, Strathmann T J. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 129 (1): 1-12.
- [25] 王晨, 衣守志, 王雯彦, 等. TiO₂纳米管光电催化降解酸性橙染料 [J]. 化工环保, 2012, 32 (4): 381-385.
- [26] Abdullah M, Low G, Matthews R W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94 (17): 6820-6825.
- [27] Zhang Z, Yuan Y, Fang Y, et al. Photoelectrochemical oxidation behavior of methanol on highly ordered TiO₂ nanotube array electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 610 (2): 179-185.
- [28] Li X Z, Li F B, Fan C M. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode [J]. Water Research, 2002, 36 (9): 2215-2224.