

## 改性 TiO<sub>2</sub>/GAC 光电协同处理甲基橙废水

张 黎,王春昊,黄殿男,张 磊

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁沈阳 110168)

**[摘要]** 通过溶胶-凝胶法制备了颗粒活性炭(GAC)负载过渡金属和氮元素共掺杂改性的TiO<sub>2</sub>(X-N-TiO<sub>2</sub>/GAC, X=Fe或Cu或Mn),以光电协同催化处理甲基橙废水。阳极为铱钽钛板,阴极为钛板,长弧氙灯作光源,以20 mg/L模拟甲基橙废水在180 min时的降解率为评价指标,优化材料的制备条件和反应电压,并进行SEM和XRD表征。结果表明,锐钛矿型改性TiO<sub>2</sub>成功负载到GAC表面,溶胶-凝胶法的负载效果良好,掺杂均匀。在过渡金属离子掺杂方面,与Cu-N-TiO<sub>2</sub>/AC和Mn-N-TiO<sub>2</sub>/AC相比,Fe-N-TiO<sub>2</sub>/AC表现出更高的催化效率。在Fe掺杂量为0.6%、N掺杂量为10%、反应电压为14 V、反应时间为180 min的条件下,甲基橙降解率可达到92.27%,高于光催化降解率(32.81%)和电催化降解率(55.79%),也优于P25光催化的处理效果。Fe和N的掺杂使TiO<sub>2</sub>/GAC产生可见光波段的响应。GAC负载后的改性TiO<sub>2</sub>虽然光催化效率有所下降,但具有易回收的优点,且可充当粒子电极,在光电协同催化体系中降解污染物,大幅提高降解效率。

**[关键词]** 三维电极;二氧化钛;光电催化;甲基橙;离子掺杂

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)12-0122-06

## Modified TiO<sub>2</sub>/GAC photoelectric synergistic treatment of methyl orange wastewater

ZHANG Li, WANG Chunhao, HUANG Diannan, ZHANG Lei

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

**Abstract:** Granular activated carbon (GAC) loaded with transition metal and nitrogen co-doped modified TiO<sub>2</sub>(X-N-TiO<sub>2</sub>/GAC, X=Fe or Cu or Mn) was prepared by sol-gel method to treat methyl orange wastewater by photoelectric synergistic catalysis. The anode was an iridium-tantalum titanium plate, the cathode was a titanium plate, and a long-arc xenon lamp was used as the light source. The degradation rate of 20 mg/L simulated methyl orange wastewater at 180 min was evaluated, and the preparation conditions and reaction voltage of the materials were optimized and characterized by SEM and XRD. The results showed that the anatase type modified TiO<sub>2</sub> was successfully loaded onto the surface of GAC with good loading effect by sol-gel method and uniform doping. In terms of transition metal ion doping, Fe-N-TiO<sub>2</sub>/AC exhibited higher catalytic efficiency compared with Cu-N-TiO<sub>2</sub>/AC and Mn-N-TiO<sub>2</sub>/AC. Under the conditions of 0.6% Fe doping, 10% N doping, 14 V at reaction voltage and 180 min reaction time, the degradation rate of methyl orange could reach 92.27%, which was higher than the photocatalytic degradation rate (32.81%) and electrocatalytic degradation rate (55.79%), and also better than the treatment effect of P25 photocatalysis. The doping of Fe and N enabled visible wavelength response of TiO<sub>2</sub>/GAC. The modified TiO<sub>2</sub> after GAC loading has the advantage of easy recovery although the photocatalytic efficiency decreases, and it can act as a particle electrode to degrade pollutants in the photoelectric synergistic catalytic system, which substantially improves the degradation efficiency.

**Key words:** three-dimensional electrode; TiO<sub>2</sub>; photoelectrocatalytic; methyl orange; ion doping

甲基橙作为常见的偶氮染料,具有致癌性和难生物降解的特点,其废水直接排放会对人类和其他

生物的健康造成危害。电催化氧化技术在处理染料废水方面具有效率高、操作便捷、无二次污染等优

**[基金项目]** 辽宁省教育厅科学研究计划项目面上项目(LJKZ0601)

点,但电极材料易损耗、电流效率低、能耗较高的缺点限制了其大规模应用。三维电极电催化氧化技术在传统二维电极的基础上,在极板间添加活性炭、 $\gamma$ -氧化铝等粒子电极材料,使其在电场作用下极化为微电极,染料分子在每个微电极上分解,提高了反应物的接触面积,从而提高电流效率<sup>[1-2]</sup>。

TiO<sub>2</sub>是一种价格低、耐腐蚀、活性强、无毒无害、绿色环保的光催化材料,有大量研究将其应用于难生物降解废水的处理。但锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的带隙能为3.2 eV,相当于波长387.5 nm的光子能量<sup>[3]</sup>,电子-空穴对无法被可见光激发并分离,因此没有可见光活性。研究表明,将过渡金属离子和氮元素掺杂到TiO<sub>2</sub>晶格中,可使其具有可见光催化活性,提高其对太阳光的利用率<sup>[4]</sup>。S. DOUVEN等<sup>[5]</sup>研究发现Fe和N掺杂的TiO<sub>2</sub>具有比P25更高的光催化性能。此外,直流电场可促进TiO<sub>2</sub>产生的光生载流子分离<sup>[6]</sup>。将TiO<sub>2</sub>负载到活性炭粒子电极,组成光电协同催化体系,可进一步提高对污染物的降解效果。周俊我等<sup>[7]</sup>制备了颗粒活性炭负载铁掺杂二氧化钛(Fe-TiO<sub>2</sub>/AC),对叶酸废水进行光电协同催化处理,TOC去除率达到82.4%。

笔者采用溶胶-凝胶法制备颗粒活性炭(GAC)负载三种过渡金属离子(Fe或Cu或Mn)与氮元素共掺杂的TiO<sub>2</sub>粒子电极材料,比较该材料在由铌钽钛板阳极、钛板阴极和长弧氙灯组成的光电协同催化体系中对甲基橙废水的降解率,对材料制备条件和反应电压进行优化,对不同催化体系进行对比。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

颗粒活性炭,0.85~2.36 mm(8~16目);甲基橙,纯度96%;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 粒子电极的制备

改性TiO<sub>2</sub>溶胶的制备:向100 mL无水乙醇中加入50 mL钛酸四丁酯,混合均匀后,加入0.356 g九水硝酸铁,磁力搅拌30 min,得到A液。向50 mL无水乙醇中加入13.3 mL蒸馏水和12.6 mL乙酸,混合均匀后加入0.882 g尿素,磁力搅拌15 min,得到B液。在磁力搅拌下,向A液中缓慢滴入B液。滴加完成后继续磁力搅拌1 h,得到Fe掺杂量(掺杂量均为物质的量比)为0.6%、N掺杂量为20%的TiO<sub>2</sub>溶胶(Fe-N-TiO<sub>2</sub>)。将九水硝酸铁替换为三水硝酸铜和

四水硝酸锰,可制备Cu-N-TiO<sub>2</sub>和Mn-N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

GAC负载改性TiO<sub>2</sub>粒子电极的制备:将改性TiO<sub>2</sub>溶胶陈化15 h,使其充分水解,投加120 g酸洗后的GAC,倾斜烧杯并缓慢旋转,使溶胶充分浸润活性炭,陈化36 h使其转化为凝胶,在105 °C干燥箱中烘干24 h。用0.25 mm(60目)筛网去除其中未负载的TiO<sub>2</sub>粉末。将材料在250 °C空气中热处理1 h,然后在氮气中升温至400 °C煅烧2 h,得到GAC负载Fe-N-TiO<sub>2</sub>(Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC),以及Cu-N-TiO<sub>2</sub>/GAC和Mn-N-TiO<sub>2</sub>/GAC。

### 1.3 实验方法

光电催化反应器见图1。

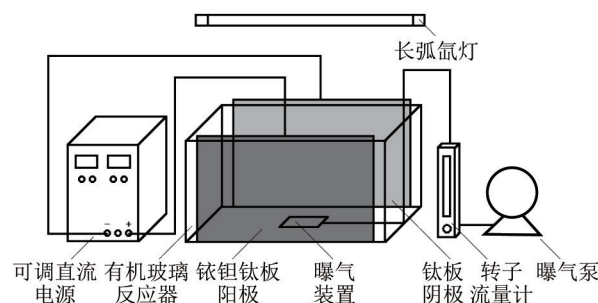


图1 光电催化反应器

Fig. 1 Photoelectrocatalytic reactor

主体为长20 cm、宽10 cm、高10 cm的有机玻璃电解槽。涂层钛阳极具有形态稳定,寿命长,对废水无二次污染的优点<sup>[8]</sup>,因此阳极选用铌钽钛板。阴极则选用钛板,尺寸均为17.7 cm×10 cm,厚度1 mm,紧贴容器内壁放置。长弧氙灯放置在容器上方,调整放置高度并使用照度计测量液面处的照度,使其约等于中国北方夏天中午的照度。光照目的是模拟太阳光,因此未使用滤光片滤去紫外光。整个装置放置在暗箱内,避免环境光照对实验结果产生影响。

每次实验处理的甲基橙废水质量浓度为20 mg/L,体积为1 L。初始条件为极板间电压2 V,电解质(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)质量浓度为1 g/L,曝气量为400 mL/min,改性TiO<sub>2</sub>/GAC投加量30 g。粒子电极投加前在20 mg/L甲基橙溶液中浸泡24 h,以排除活性炭吸附对降解率的影响。未负载的改性TiO<sub>2</sub>及P25的光催化实验中催化剂投加量为1.0 g,反应前进行60 min的暗反应并超声分散。反应时间为3 h,每20 min取3 mL样品待测。在甲基橙溶液的可见光最大吸收波长465 nm处测量样品吸光度,使用标准曲线 $y=0.077\ 3x+0.004\ 1$ , $R^2=0.999\ 7$ 转化为甲基橙浓度并计算甲基橙降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属离子类型和掺杂量对甲基橙降解率的影响

在光催化和光电催化(2 V)体系中,考察改性TiO<sub>2</sub>/GAC(N掺杂量为20%)中掺杂金属离子类型和掺杂量对甲基橙降解率的影响,结果见图2。

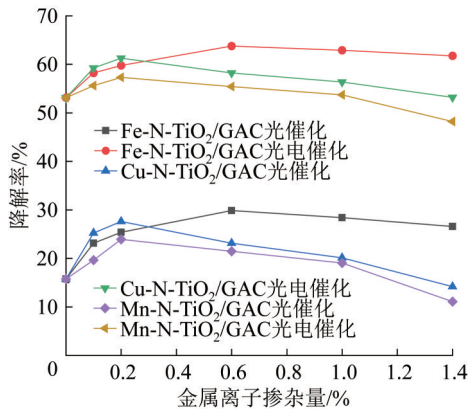


图2 金属离子类型和掺杂量对甲基橙降解率的影响

Fig. 2 Effect of metal ion type and doping amount on the degradation rate of MO

由图2可知,Fe掺杂量为0.6%的Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC光催化和光电催化体系对甲基橙的降解率最高,分别为29.87%和63.77%。向TiO<sub>2</sub>晶格内掺杂过渡金属离子可以在晶格内产生缺陷(捕获中心),通过捕获电子或空穴,抑制光生载流子的复合,也可以引入杂质能级,降低禁带宽度<sup>[9]</sup>,使TiO<sub>2</sub>具有可见光响应并提高其光催化性能<sup>[10]</sup>。而掺杂量较低时,晶格内的金属离子含量较低,对光生电子的捕获能力较差,且对可见光的吸收能力较差。而掺杂量过高,晶格内过多的金属离子成为电子-空穴对复合中心,降低电子-空穴对的存在时间;另一方面,过量的金属离子会在TiO<sub>2</sub>表面形成金属氧化物,降低TiO<sub>2</sub>的受光面积,使其光催化性能下降。不同金属离子类型对改性TiO<sub>2</sub>/GAC的催化性能影响程度不同,结果为Fe>Cu>Mn,而且不同金属离子的最佳掺杂量也不完全相同。造成这种现象的原因与金属氧化物的生成焓、离子半径、金属的化合价及变价有关。金属氧化物生成焓越低,离子半径和化合价越接近Ti<sup>4+</sup>,其离子掺杂TiO<sub>2</sub>的光催化性能越强<sup>[11]</sup>。

### 2.2 氮掺杂量对甲基橙降解率的影响

在光催化和光电催化(2 V)体系中,考察Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC(Fe掺杂量为0.6%)的氮掺杂量对甲基橙降解率的影响,结果见表1。

表1 氮掺杂量对甲基橙降解率的影响

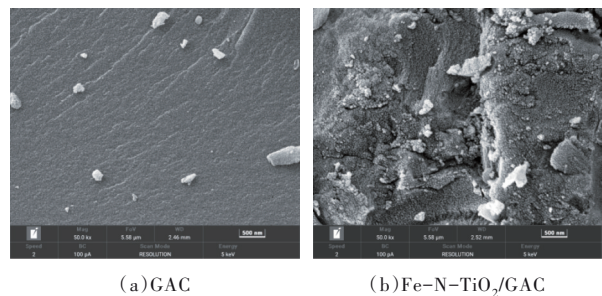
Table 1 Effect of nitrogen doping amount on the degradation rate of MO

氮掺杂量/%	Fe-N-TiO <sub>2</sub> /GAC 光催化降解率/%	Fe-N-TiO <sub>2</sub> /GAC 光电催化降解率/%
0	11.3	49.43
5	25.26	61.17
10	32.81	66.59
15	31.59	64.48
20	29.87	63.77
25	21.42	58.38

由表1可知,氮掺杂量为10%的Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC光催化和光电催化对甲基橙的降解率最高,分别为32.81%和66.59%。向TiO<sub>2</sub>晶格内掺杂氮元素后,N可以取代TiO<sub>2</sub>晶格中的O,形成的N 2p轨道会改变TiO<sub>2</sub>的能带结构,降低TiO<sub>2</sub>的禁带宽度,也可以在晶格中形成氧空位,从而使其吸收光谱红移,产生可见光响应<sup>[12]</sup>。氮元素掺杂量较低时,改性TiO<sub>2</sub>中的N 2p轨道和氧空位较少,对可见光响应不明显。氮元素掺杂量过高,过多形成的氧空位会成为光生载流子的复合中心,使Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC在紫外光和可见光波段的催化效率整体下降。

### 2.3 粒子电极的表征

对Fe掺杂量为0.6%、N掺杂量为10%的Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC进行SEM和XRD表征。GAC和Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC的SEM照片见图3。



(a)GAC

(b)Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC

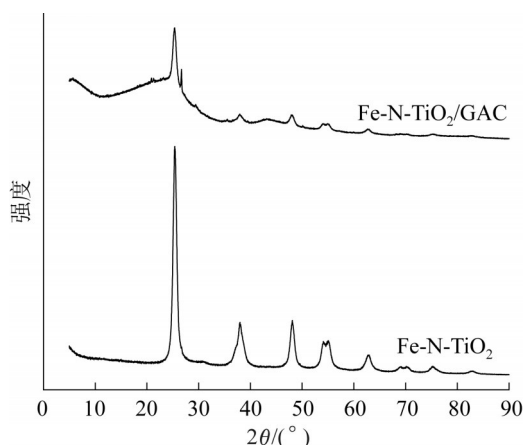
图3 50 000倍扫描电镜照片

Fig. 3 50 000x SEM images

由图3可知,未负载改性TiO<sub>2</sub>的GAC表面相对光滑,而负载后表面变得非常粗糙,说明活性炭表面覆盖了大量改性TiO<sub>2</sub>颗粒,溶胶-凝胶法的负载效果良好。

对负载前后的Fe-N-TiO<sub>2</sub>进行XRD表征,结果见图4。



图4 改性TiO<sub>2</sub>负载前后的XRD图谱Fig. 4 XRD patterns of modified TiO<sub>2</sub> before and after loading

与TiO<sub>2</sub>标准衍射卡片(JCPDS 21-1272)对比后发现,两个样品在25.4°、38°、48.2°、55°、62.9°有明显的锐钛矿峰型,分别为锐钛矿晶型TiO<sub>2</sub>的(101)、(004)、(200)、(211)、(204)晶面的X射线衍射特征峰<sup>[13]</sup>。Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC样品在26.7°处有微弱的石墨相碳元素的特征峰,是因为活性炭不完全由无定形碳组成,其内部也有一定的石墨相碳。图4中均未见铁的氧化物及金属氮化物的特征峰,原因可能是Fe和N分散在TiO<sub>2</sub>的晶格内,没有形成独立的物相<sup>[14]</sup>。(101)晶面的衍射峰相比TiO<sub>2</sub>的标准特征峰略微向右偏移,原因是Fe的掺杂导致晶格结构发生轻微改变<sup>[15]</sup>。

#### 2.4 电压对甲基橙降解率的影响

在Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC(Fe掺杂量0.6%,氮掺杂量10%)光电催化体系中,考察电压对甲基橙降解率的影响,结果见图5。

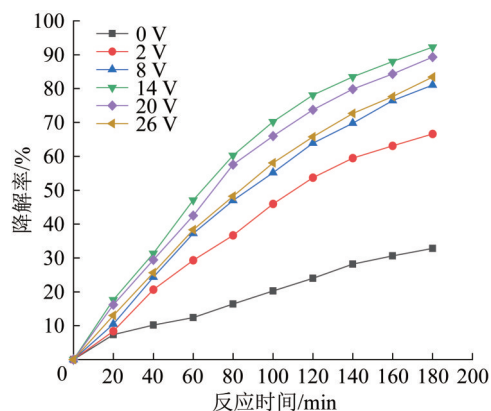


图5 电压对甲基橙降解率的影响

Fig. 5 Effect of voltage on degradation rate of MO

由图5可见最佳电压为14 V,相应的甲基橙降解率为92.27%。电压是电催化氧化有机物的推动力,单位时间内极板上产生的氧化性物质的量与极板间电压成正比,故极板间电压较低时,电催化降解污染物的效率较低。随着电压升高,阳极直接氧化污染物效率提高,阴极还原溶解氧并产生的·OH增多,粒子电极两端电压随之升高,其电催化降解污染物的效率也提高<sup>[16]</sup>。但电压过高时,阳极析氧和阴极析氢的副反应愈加剧烈,大部分电能用于电解水,造成电能浪费<sup>[17]</sup>。电压为20、26 V时,阴阳极表面可以观察到大量气泡生成,这些气泡也会影响甲基橙分子向极板移动。在光催化方面,提高电压可促进光生载流子分离,提高光催化效率。但光催化效率随电压提高的增幅不是无限制的,当电压足够光生载流子有效分离后,继续提升电压不会使光催化效率提高。

#### 2.5 不同催化体系的降解效果对比

不同催化体系对甲基橙的降解率见图6。

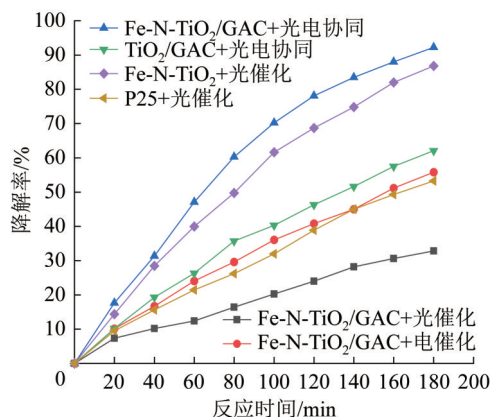


图6 不同催化体系对甲基橙的降解率

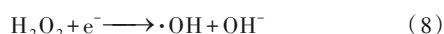
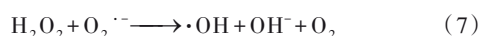
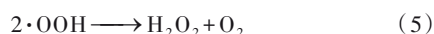
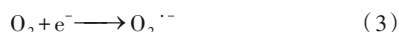
Fig. 6 Degradation rates of MO by different catalytic systems

由图6可知,Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC+光电协同的处理效果(92.27%)明显优于Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC+光催化(32.81%)和Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC+电催化(55.79%),且前者的降解率高于后两者降解率之和,说明光催化和电催化存在协同作用。Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC+光电协同的效果优于TiO<sub>2</sub>/GAC+光电协同(62.06%),说明Fe和N的掺杂使TiO<sub>2</sub>产生可见光波段的响应。Fe-N-TiO<sub>2</sub>+光催化(86.83%)的效果优于Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC+光催化,原因可能是未负载的改性TiO<sub>2</sub>可在溶液中较好地分散,受光照面积较大,而本研究所用颗粒活性炭负载改性TiO<sub>2</sub>只有表面受光部分进行光催

化。但是,颗粒活性炭具有反应后易回收的优点,未负载的TiO<sub>2</sub>材料极易随溶液流失。且颗粒活性炭为载体可以充当粒子电极,在光电协同催化体系中降解污染物,大幅提高降解率。另外,改性TiO<sub>2</sub>/GAC光电协同催化体系和改性TiO<sub>2</sub>光催化体系对甲基橙废水的处理效率均优于P25二氧化钛(53.27%),因此该催化体系和改性方法有一定应用前景。

## 2.6 甲基橙降解机理分析

Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC在长弧氙灯发射的紫外光和可见光的照射下,TiO<sub>2</sub>的电子被激发至导带,产生电子-空穴对。直流电场降低了电子-空穴对的复合率,使其更易转移到材料表面发生氧化还原反应。其中空穴是氧化剂,可直接氧化甲基橙或与H<sub>2</sub>O和OH<sup>-</sup>反应生成·OH氧化甲基橙。电子是还原剂,无法氧化甲基橙,但可与水中的溶解氧发生一系列自由基反应,生成·OH氧化甲基橙<sup>[4]</sup>,如式(1)~式(8)所示。·OH的来源还包括阴阳极和粒子电极的电催化作用<sup>[18]</sup>。



参考前人研究,分析甲基橙的降解机理。甲基橙中的—N=N—键能极高,为510 kJ/mol<sup>[19]</sup>,不会在·OH的攻击下优先断裂。—N=N—靠近—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的一侧优先与苯环断裂,生成对羟基苯磺酸根和4-二氮烯基-N,N-二甲基苯胺(见图7)。

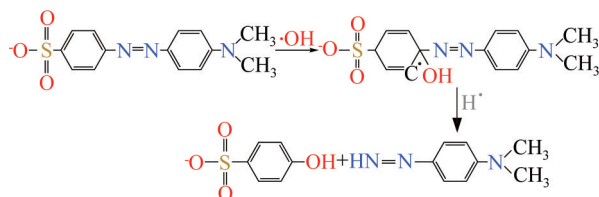


图7 甲基橙降解机理

Fig. 7 Degradation mechanism of MO

对羟基苯磺酸根在O<sub>2</sub>、H<sup>+</sup>和·OH的作用下,先后脱去—OH和—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,生成苯和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。4-二氮烯基-N,N-二甲基苯胺的HN=N—在O<sub>2</sub>作用下生成

N<sub>2</sub>逸出反应体系,—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>转化为—NH<sub>2</sub>生成苯胺,再脱去—NH<sub>2</sub>生成苯和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。之后苯在·OH的作用下开环生成己二酸。己二酸的—COOH被·OH氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O减少一个碳原子。链末端的一CH<sub>3</sub>在·OH作用下,经历醇、醛、羧酸转化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,最终将脂肪族有机物完全降解为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O<sup>[20]</sup>。

## 3 结论

(1)将TiO<sub>2</sub>的过渡金属-氮共掺杂改性与活性炭的负载相结合,解决了TiO<sub>2</sub>光生载流子复合率高、太阳光利用率低、在废水中易流失的问题,并提高了甲基橙废水的降解率。

(2)Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC在模拟太阳光下的光催化和光电催化降解甲基橙的性能优于Cu-N-TiO<sub>2</sub>/GAC和Mn-N-TiO<sub>2</sub>/GAC。Fe-N-TiO<sub>2</sub>/GAC的最佳制备条件:n(Fe):n(Ti)=0.6%,n(N):n(Ti)=10%。极板间电压为14 V,光电协同催化反应3 h时,对20 mg/L甲基橙废水降解率为92.27%,高于光催化降解率(32.81%)与电催化降解率(55.79%)之和。

(3)SEM表征表明改性TiO<sub>2</sub>成功负载到GAC上,XRD表征表明负载的改性TiO<sub>2</sub>晶型为锐钛矿型。

(4)Fe和N的掺杂使TiO<sub>2</sub>在模拟太阳光下的光催化性能优于P25,但Fe-N-TiO<sub>2</sub>负载到GAC上会降低其光催化效率。负载后的材料可以作为粒子电极组成光电协同催化体系,对甲基橙的降解率大幅提升,同样优于P25的光催化处理效果。

## 参考文献

- [1] FOCKEY E, LIERDE A V. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes[J]. Water Research, 2002, 36(16): 4169-4175.
- [2] 余健. 活性炭填料三维电极法处理垃圾渗滤液的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.  
YU Jian. Study on landfill leachate treatment by three dimensional electrode method with activated carbon filler[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [3] WEN Yanyuan, DING Hanming. Preparation and photocatalytic activity of Ag@AgCl modified natase TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(1/2): 36-45.
- [4] 于佳辉. Fe、N共掺杂负载型TiO<sub>2</sub>光催化氧化硝基苯废水的试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019.  
YU Jiahui. Experimental study on photocatalytic oxidation of nitrobenzene wastewater by Fe and N doped TiO<sub>2</sub> [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019.

- [5] DOUVEN S, MAHY J G, WOLFS C, et al. Efficient N, Fe co-doped TiO<sub>2</sub> active under cost-effective visible LED light: From powders to films[J]. Catalysts, 2020, 10(5): 547.
- [6] PAN Gangwei, JING Xiaohui, DING Xinyu, et al. Synergistic effects of photocatalytic and electrocatalytic oxidation based on a three-dimensional electrode reactor toward degradation of dyes in wastewater [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 809: 151749.
- [7] 周俊我, 高永, 周桢, 等. 活性炭颗粒负载 Fe-TiO<sub>2</sub> 光电协同处理叶酸废水[J]. 工业水处理, 2020, 40(4): 39-43.
- ZHOU Junwo, GAO Yong, ZHOU Zhen, et al. The treatment of folic acid wastewater by photoelectric synergistic treatment with activated carbon particle loaded with Fe-TiO<sub>2</sub> [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(4): 39-43.
- [8] 迟明超, 运晓静, 罗斌, 等. DSA 电极的制备及应用的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 498-503.
- CHI Mingchao, YUN Xiaojing, LUO Bin, et al. Research progress on preparation and application of DSA electrode [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(2): 498-503.
- [9] 夏振国, 朱颖颖, 陈耿, 等. 用于环境净化的 TiO<sub>2</sub>/AC 复合材料的制备及其改性研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 3837-3846.
- XIA Zhenguo, ZHU Yingying, CHEN Geng, et al. Progress in preparation and modification of TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalysts for environmental purification [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(7): 3837-3846.
- [10] 吴智君, 罗洁, 欧安琪, 等. 响应面法优化 Fe/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8199-8205.
- WU Zhijun, LUO Jie, OU Anqi, et al. Optimization of the photocatalytic performance for the Fe/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by response surface methodology[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(8): 8199-8205.
- [11] 吴树新, 马智, 秦永宁, 贾立山, 黎洪瑞. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(2): 94-101.
- WU Shuxin, MA Zhi, QIN Yongning, et al. Study on photocatalytic activity of transition metal oxide doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. Photographic Science and Photochemistry, 2005, 23(2): 94-101.
- [12] 欧阳园园, 王松, 蒋大富, 等. 非金属离子掺杂对二氧化钛光催化降解有机染料的研究进展[J]. 辽宁化工, 2021, 50(8): 1186-1192.
- OUYANG Yuanyuan, WANG Song, JIANG Dafu, et al. Research progress of non-metal ion doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(8): 1186-1192.
- [13] 关高明, 邵一鑫, 徐兆柳, 等. ZnO@Zn/TiO<sub>2</sub> 三维阵列材料的制备及光电催化性能研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 130-135.
- GUAN Gaoming, SHAO Yixin, XU Zhaoliu, et al. The preparation and photo-electrocatalytic properties of ZnO@Zn/TiO<sub>2</sub> 3D array composite[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 130-135.
- [14] 张一兵, 吴文菲. 铁掺杂改性二氧化钛的制备及其光催化处理废水[J]. 水处理技术, 2020, 46(8): 60-63.
- ZHANG Yibing, WU Wenfei. Preparation of iron doping modified TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic treatment of wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(8): 60-63.
- [15] 周煜, 袁普, 相钰婧, 等. 可见光响应的 Fe-TiO<sub>2</sub> 增强光催化合成氨活性[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1976-1984.
- ZHOU Yu, YUAN Pu, XIANG Yujing, et al. Fe-doped TiO<sub>2</sub> for visible light-driven nitrogen fixation [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(9): 1976-1984.
- [16] 李亚峰, 张策, 单连斌, 等. 三维电极电 Fenton 法对苯酚废水处理效果实验研究[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 1-5.
- LI Yafeng, ZHANG Ce, SHAN Lianbin, et al. Experimental study on treatment of phenol wastewater by three-dimensional electrode Fenton method[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(9): 1-5.
- [17] 袁梦. 活性炭负载铁氧化物粒子电极的微波法制备及其在三维电化学氧化中处理氨氮废水的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- YUAN Meng. Preparation of activated carbon loaded iron oxide particle electrode by microwave method and its application to treatment of ammonia nitrogen wastewater in three-dimensional electrochemical oxidation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [18] 盛怡. 复极性负载型三维粒子电极降解苯酚废水的研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.
- SHENG Yi. The study on the degradation of aqueous phenol by supported bipolar three-dimension particle electrodes [D]. Shanghai: Tongji University, 2006.
- [19] 冯天照. 介质阻挡放电等离子体降解甲基橙的实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- FENG Tianzhao. The degradation of methyl orange by DBD plasma [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [20] 张音波. TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙的试验及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2002.
- ZHANG Yinbo. Experiment and mechanism of photocatalytic degradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub> [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2002.

[作者简介] 张黎(1983—), 博士, 讲师。电话: 15940539999, E-mail: 77377200@qq.com。

[收稿日期] 2022-11-03(修改稿)