

功能材料

TiO₂ 纳米管阵列光催化降解苯酚^{*}

孙 岚, 宫娇娇, 庄惠芳, 林昌健^{*}

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:采用电化学阳极氧化法在钛基体上制得了高度致密的、有序的、均匀的 TiO₂ 纳米管阵列。用 SEM、XRD 等对其表面形貌和结构晶型进行了表征和分析。以 TiO₂ 纳米管阵列为光催化剂对废水中典型的有机污染物——苯酚进行了光催化降解, 考察了影响光催化降解速率的因素。结果表明, 在紫外光照下, 苯酚水溶液的 pH = 3、(苯酚) = 10.0 mg/L 时, 具有锐钛矿相结构的 TiO₂ 纳米管阵列的光催化效果最好, 相同条件下与溶胶凝胶法制备的纳米 TiO₂ 颗粒膜的光催化降解速率进行对比, 前者比后者提高了近一倍。

关键词: 电化学阳极氧化; 二氧化钛纳米管阵列; 光催化性能; 苯酚

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003 - 5214(2007)04 - 0317 - 05

Photocatalytic Degradation of Phenol by Self-organized Titanium Dioxide Nanotube Arrays

SUN Lan, GONG Jiao-jiao, ZHUANG Hui-fang, L N Chang-jian^{*}

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: High-density, well-ordered and uniform titanium oxide nanotube arrays were prepared by electrochemical anodic oxidation. The morphology and crystal structure of the TiO₂ nanotubes were characterized and analyzed by SEM and XRD. As a photocatalyst, TiO₂ nanotube arrays were used to degrade phenol which is a typical organic pollutant in wastewater. The photocatalytic degradation under UV irradiation is most effective with anatase TiO₂ nanotube arrays when pH of phenol solution is 3 and mass concentration of phenol is 10.0 mg/L. Compared with TiO₂ nanoparticle coatings prepared by sol-gel process, the photocatalytic degradation rate of TiO₂ nanotube arrays is almost doubled under the same experimental condition.

Key words: electrochemical anodic oxidation; titanium oxide nanotube arrays; photocatalytic activity; phenol

Foundation item: Granted by national natural science foundation of China (50571085)

近年来, 半导体光催化氧化技术已经成为一项新兴的环境处理技术^[1]。作为一种半导体光催化剂, 纳米 TiO₂ 因具有价廉、生物无毒以及较强的光催化氧化能力而广泛用于废水处理^[2,3]。然而, 纳

米 TiO₂ 粉末悬浮体系用于消除水环境中污染物时, 不仅存在催化剂回收困难、需动力搅拌维持悬浮、成本高、活性成分损失大等缺点, 还可能引起二次污染, 难以实现工业化。为了克服上述缺点, 人们采用

* 收稿日期: 2006 - 08 - 22; 定用日期: 2006 - 12 - 23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50571085)

作者简介: 孙 岚 (1966 -), 女, 陕西人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料的制备及其应用研究, E-mail: sunlan@xmu.edu.cn

联系人: 林昌健, 男, 教授, 博士生导师, 博士, 电话: 0592 - 2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

TO₂ 光催化剂固定法,如:溶胶-凝胶法^[4]、粘结剂法^[5]、化学气相沉积法^[6]、液相沉积法^[7]和磁控溅射法^[8]等,将 TO₂ 固定在玻璃或陶瓷等基体上制得纳米 TO₂ 颗粒膜。但由于它减少了比表面积,导致与光的作用面积减少,从而降低了催化活性,而且还存在着膜层与基体结合强度低、易开裂以及基体材料耐酸碱性能差等问题,也不利于工业应用。

2001年美国科学家 Grimes利用电化学阳极氧化的方法在纯钛表面制备了 TO₂ 纳米管阵列材料^[9],引起了人们极大的关注^[10~13]。该阵列结构有序,与钛基体结合牢固,不易脱落,而且具有比纳米 TO₂ 粉末和纳米 TO₂ 颗粒膜更大的比表面积和更强的吸附能力。已有的研究表明,由这种材料制备的光电池在光电催化分解水制氢方面,产氢效率比纳米 TO₂ 粉末有大幅度提高^[14],而在光催化降解污染物方面的研究却鲜见报道。

作者通过阳极氧化法在钛基体上生成了高度有序的、规整的 TO₂ 纳米管阵列,选取废水中常见典型污染物——苯酚为目标污染物进行光催化降解,研究了溶液的 pH、苯酚质量浓度和热处理温度对苯酚光催化降解速率的影响,并与纳米 TO₂ 颗粒膜的光催化降解速率进行了对比。此外,还研究了 TO₂ 纳米管阵列的稳定性,为其工业应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 TO₂ 纳米管阵列膜和颗粒膜的制备

采用电化学阳极氧化法制备 TO₂ 纳米管阵列膜:将工业纯钛板用砂纸磨光,超声清洗后,室温下以铂片为阴极,纯钛板为阳极,在 $w(\text{HF}) = 0.5\%$ 的电解液中、在 20 V 电压下电化学阳极氧化 20 min,然后用去离子水冲洗样品,自然干燥即制得。

采用本实验室经过改进后的方法制备 TO₂ 溶胶^[15]。采用浸渍-提拉法,将钛板浸渍在 TO₂ 溶胶中约 1 min,以 0.5~1 mm/s 的速度匀速提拉,在钛基体表面构筑一层均匀的纳米膜,自然干燥,重复操作即可获得不同厚度的纳米 TO₂ 颗粒膜。

1.2 光催化降解苯酚

光催化降解苯酚的实验在石英反应器中进行。光源为 200 W 高压汞灯,最大发射波长为 365 nm,汞灯通过石英双层夹套中的冷凝水冷却。进行光催化实验时,将表面覆有 TO₂ 纳米管阵列的钛板和覆有 TO₂ 颗粒膜的基体分别垂直放入 30 mL 一定质量浓度的苯酚水溶液中。反应初始时,首先将苯酚水溶液在暗态下搅拌 1 h 以确保反应物在催化剂表

面达到吸附平衡。然后在光照条件下每间隔一段时间 (20 min) 取 3 mL 溶液,用日本岛津公司生产的 UV-2100 型紫外-可见分光光度计在 270 nm 处测试溶液的吸光度,根据吸光度与浓度的关系计算苯酚的降解程度。光催化降解过程中伴随磁力搅拌并泵入空气。

1.3 TO₂ 纳米管阵列的表征

采用德国 LEO-1530 场发射高倍电子扫描电镜 (FE-SEM) 观察膜的表面形貌并测试膜的厚度。采用 Philips 公司生产的 Panalytical X-pert 转靶 X 射线衍射仪测试 TO₂ 纳米管阵列膜的晶体结构。衍射仪工作电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 4 (°)/min, 采用石墨单色仪和 CuK α 靶。

2 结果与讨论

2.1 TO₂ 纳米管阵列的形貌和晶型

图 1 为阳极氧化法制备的 TO₂ 纳米管阵列表面和横截面 SEM 图。可以看出,样品表面呈现出高度有序的、规整的 TO₂ 纳米管阵列,管径为 80~100 nm,管长约 400 nm,与基体的结合强度高,比表面积较大。

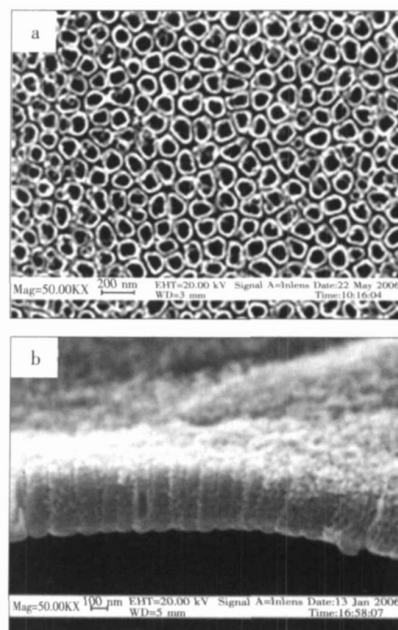


图 1 阳极氧化法制备的 TO₂ 纳米管阵列表面 (a) 和横截面 (b) 的 SEM 图

Fig 1 SEM top-view (a) and cross-sectional (b) images of TO₂ nanotube arrays prepared by anodic oxidation method

图 2 为 TO₂ 纳米管阵列分别经过 350、450 和 550 °C 热处理后的 XRD 谱图。结果显示,样品经过

350 和 450 热处理后,其晶型主要是锐钛矿型;在温度为 550 时,出现了部分金红石型的谱峰。

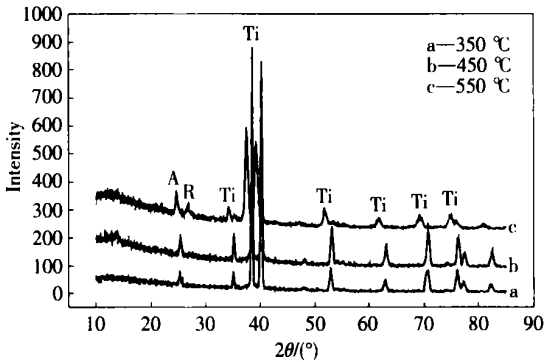


图 2 经过不同温度煅烧的 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 谱图
Fig 2 XRD patterns of TiO₂ nanotube arrays annealed at various temperatures

2.2 光催化降解苯酚

2.2.1 pH 对光催化性能的影响

TiO₂ 纳米管阵列在不同 pH 的 (苯酚) = 20 mg/L 的水溶液 (pH = 1.0, 3.0, 5.2, 6.8, 8.0, 10.0) 中进行光催化降解实验,结果如图 3 所示。

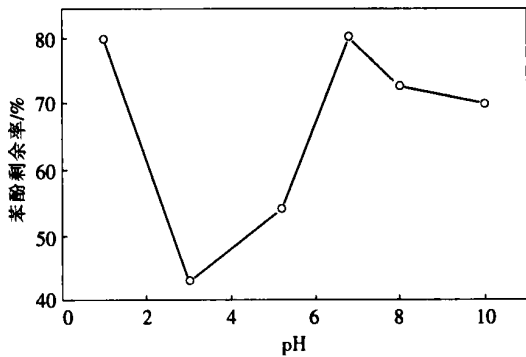


图 3 pH 对光催化性能的影响

Fig 3 Effect of pH on the degradation rate of phenol

由图 3 可见, pH 在酸性范围内光催化效果较好,在 pH = 3.0 时, TiO₂ 纳米管阵列的光催化速率比 pH 为 1 和 6.8 时提高近 1 倍,光催化效果最佳。当 pH 为碱性时,随着 pH 的增加,苯酚降解百分率有所提高。因此,对苯酚水溶液进行光催化降解时应选择 pH = 3。

2.2.2 苯酚质量浓度对光催化性能的影响

在 pH = 3 的条件下,将 TiO₂ 纳米管阵列分别在不同质量浓度的苯酚水溶液 (10.0, 20.0, 40.0, 60.0 mg/L) 中进行光催化降解实验,结果如图 4 所示。由图可见,随着苯酚质量浓度的增加,其降解速率逐渐降低,(苯酚) = 10 mg/L 的溶液光催化降解速率最大。

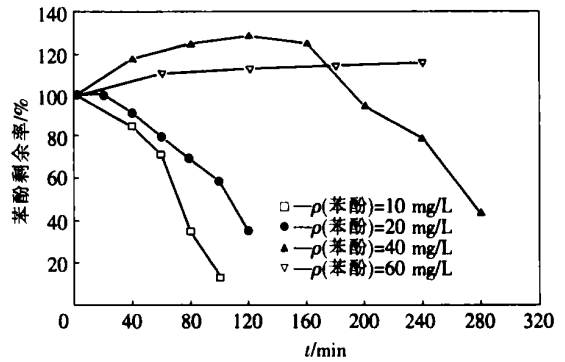


图 4 苯酚质量浓度对光催化性能的影响

Fig 4 Effect of mass concentration of phenol on the rate of photo-degradation

2.2.3 TiO₂ 热处理温度对催化活性的影响

TiO₂ 纳米管阵列的热处理温度不同,晶体结构也不同,从而对其光催化性能产生影响。图 5 为分别经过 350、450 和 550 热处理的 TiO₂ 纳米管阵列对 (苯酚) = 20 mg/L 的水溶液的光催化降解速率。

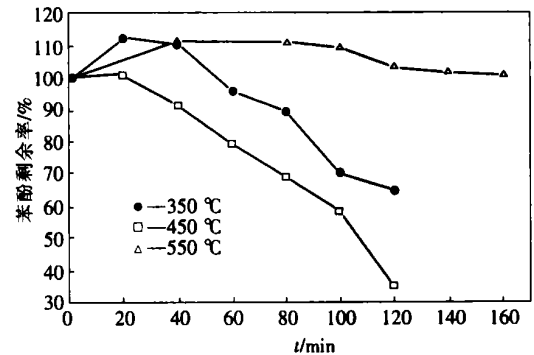


图 5 热处理温度对催化性能的影响

Fig 5 Effect of annealing temperature on the rate of photo-degradation

由图 5 可见,同样条件下,经 450 处理的 TiO₂ 纳米管阵列具有最高的催化活性,350 次之,550 热处理的 TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能最差。由图 2 可知,样品经 450 热处理后,其晶型为锐钛矿型,而锐钛矿型结构的 TiO₂ 更有利于苯酚的降解,图 5 结果证明了这一点。

综上所述,在紫外光照下,降解 pH = 3、(苯酚) = 10.0 mg/L 的水溶液时,经过 450 热处理的 TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能最好。

2.2.4 TiO₂ 纳米管阵列与纳米 TiO₂ 颗粒膜光催化降解效果对比

在相同的实验条件下,分别以 TiO₂ 纳米管阵列和纳米 TiO₂ 颗粒膜作为光催化剂对 (苯酚) = 20

mg/L 的水溶液进行光催化降解,用紫外分光光度法检测苯酚的浓度变化,其结果见图 6。

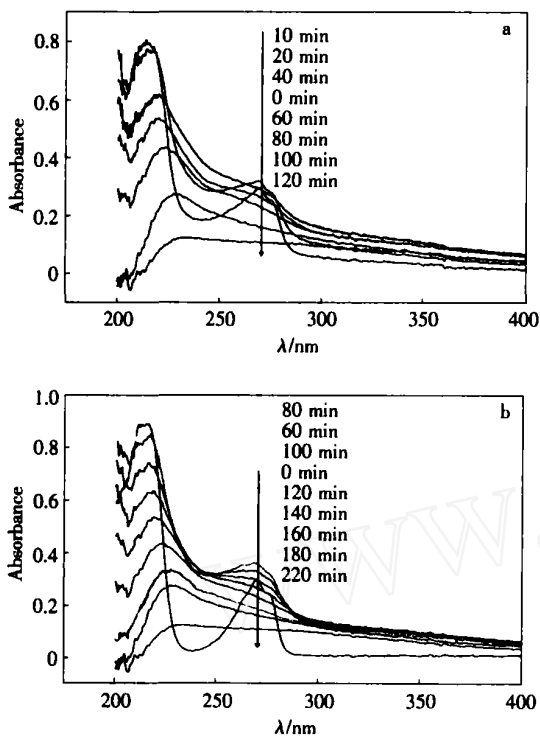


图 6 TiO_2 纳米管阵列 (a) 和纳米 TiO_2 颗粒膜 (b) 光催化降解苯酚的吸收曲线

Fig 6 Absorption curve of phenol degradation catalyzed by TiO_2 nanotube arrays prepared by anodic oxidation (a) and TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel (b)

由图 6 可见,在光照初期,吸光度有所上升,这是因为苯酚的降解是一个复杂的反应,在光催化降解初期,产生了含芳环的中间产物^[16~18]。经长时间光照后,最终将苯酚完全降解。在相同的实验条件下, TiO_2 纳米管阵列比纳米 TiO_2 颗粒膜具有更好的光催化性能。这是因为经过阳极氧化法制得的 TiO_2 纳米管阵列具有更高的比表面积,表面的吸附点增多,电子和空穴的复合几率下降,因而催化活性更高^[11]。由图 6 数据可得到有关动力学参数,如 100 min 光照后苯酚的降解率、完全降解所需时间和速率常数 (见表 1)。结果显示,以 TiO_2 纳米管阵列为催化剂,光照 100 min,苯酚降解率为 75%;而以纳米 TiO_2 颗粒膜为催化剂,苯酚降解率仅为 2%。前者光照 120 min 时检测波长处的吸收峰已消失,表明苯酚和含有芳环的中间产物几乎被完全降解 (>95%);而后者则需 220 min 才能达到同样的降解效果。从线性回归得到的表观速率常数来看,以 TiO_2 纳米管阵列为光催化剂,表观速率常数为 0.0146 min^{-1} ,而以纳米 TiO_2 颗粒膜为光催化剂,表观速率常数为 0.00358 min^{-1} ,前者光催化降解速

率显著增加。

表 1 两种膜在紫外光照下降解 (苯酚) = 20 mg/L 的水溶液的光催化效率和动力学参数

Table 1 Photocatalytic efficiency and kinetic parameters of two types of films towards the degradation of phenol (20 mg/L) under UV irradiation

	TiO_2 纳米管阵列	TiO_2 纳米薄膜
100 min 后苯酚降解率 / %	75	2
完全降解时间 / min	120	220
表观速率常数 / min^{-1}	0.01463	0.00358

2.2.5 TiO_2 纳米管阵列的稳定性

TiO_2 光催化剂用于废水处理的另一个重要问题就是它的稳定性。以 TiO_2 纳米管阵列为催化剂,在相同的实验条件下,对质量浓度为 20 mg/L 的苯酚水溶液进行 9 次光催化降解,每次均降解 100 min,每次反应后苯酚降解率列于表 2。

表 2 TiO_2 纳米管阵列催化剂在紫外光照下降解 (苯酚) = 20 mg/L 水溶液的重复循环使用

Table 2 Repeated use of TiO_2 nanotube arrays photo-catalyst for degradation of phenol (20 mg/L) under UV irradiation

	催化剂使用次数								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100 min 后苯酚降解率 / %	74	76	76	74	72	72	73	74	73

从表 2 可见, TiO_2 纳米管阵列光催化剂重复使用 9 次后,苯酚的转化率基本不变,这表明其光催化活性未出现可感知的降低。此外,对催化剂进行 XRD 分析和 SEM 观察,发现 TiO_2 的晶型和形貌均无明显变化。由此证实 TiO_2 纳米管阵列光催化剂的稳定性很好。

3 结论

(1) 用电化学阳极氧化法在纯钛板表面制得了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列,能有效地降解苯酚。

(2) 在紫外光照下,降解 pH = 3, (苯酚) = 10.0 mg/L 的水溶液时,经过 450 °C 热处理的 TiO_2 纳米管阵列的光催化效果最好。

(3) 相同条件下,与溶胶凝胶法制备的 TiO_2 纳米薄膜的光催化效果进行了对比, TiO_2 纳米管阵列的光催化效率提高了近 1 倍。

(4) TiO_2 纳米管阵列催化剂重复使用 9 次光催化效率未见降低,其晶型和形貌均无明显变化。

参考文献:

- [1] 高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002 (下转第 344 页)

3 结论

本工艺所得白色针状晶体,通过 MS、¹HNMR、¹³CNMR等鉴定确定其为苦马豆素。

本工艺采用乙醇回流提取 - 逆流萃取 - 柱色谱分离 - 重结晶技术分离纯化甘肃棘豆中苦马豆素,提取率为 23 mg/kg。与已知文献 [8 ~ 11] 报道方法相比,本工艺通过回流提取的方法缩短了从甘肃棘豆中提出浸膏的时间,采用逆流萃取的方法提高了有效成分的提取率,实验中的溶剂在回收后还可以循环使用,工艺条件易于实现,提取率较高,是一种较为经济简便的提取苦马豆素的方法。

参考文献:

- [1] 董德文,赵宝玉,廉士刚,等. 甘肃棘豆化学成分研究 [J]. 中兽医医药杂志, 2004, 5: 13 - 15.
- [2] White S L, Nagai T, Akiyama S K, *et al* Swainsonine stimulation of the proliferation and colony forming activity of murine bone marrow [J]. Cancer Commun, 1991, 3 (3): 83 - 91.
- [3] Sefior R E B, Sefior E A, Grimes W J, *et al* Human melanoma cell invasion is inhibited *in vitro* by swainsonine and deoxymannojirimycin with a concomitant decrease in collagenase expression [J]. Melanoma Res, 1991, (1): 43 - 54.
- [4] Philip E Shaheen, Walter stadler, Paul elson, *et al* Phase study of the efficacy and safety of oral GD0039 in patients with locally advanced or metastatic renal cell carcinoma [J]. Investigational New Drugs, 2005, 23: 577 - 581.
- [5] Przybylo M, Litynska A, Pochec E Different adhesion and migration properties of human HCV29 non-malignant urothelial and T24 bladder cancer cells: role of glycosylation [J]. Biochimie, 2005, 87 (2): 133 - 421.
- [6] 吴旭锦,杨鸣琦,白春黎,等. 苦马豆素的来源及分离方法进展 [J]. 动物医学进展, 2005, 26 (5): 44 - 47.
- [7] Gerres Heimgartner, Dirk Raatz, Oliver Reiser Stereoselective synthesis of swainsonines from pyridines [J]. Tetrahedron, 2005, 61: 643 - 655.
- [8] 刘志滨,赵兴华,余永涛,等. 甘肃棘豆中苦马豆素提取工艺改进初报 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34 (1): 97 - 99.
- [9] 董德文,曹光荣,李绍君. 甘肃棘豆中苦马豆素的分离与鉴定 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2001, 29 (3): 5 - 8.
- [10] 李勤凡,王建华,刘志斌,等. 萃取法提取甘肃棘豆中的苦马豆素研究初报 [J]. 中国农学通报, 2005, 21 (5): 143 - 145.
- [11] 王银朝,赵宝玉,樊月圆,等. 甘肃棘豆中苦马豆素的分离与鉴定 [J]. 动物医学进展, 2005, 26 (1): 91 - 93.
- [12] Kamat P V. Photochemistry on nonactive and reactive (semiconductor) surface [J]. Chem Rev, 1993, 93 (1): 267 - 300.
- [13] Hoffmann M R, Martin S T, Chou W, *et al* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69 - 96.
- [14] Li F B, Li X Z Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment [J]. Appl Catal A, 2002, 228 (1 - 2): 15 - 27.
- [15] 方世杰,徐明霞,黄卫友,等. 纳米 TiO₂ 光催化降解甲基橙 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (5): 339 - 242.
- [16] Mills A, Elliott N, Parkin I P, *et al* Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol A, 2002, 151 (1 - 3): 171 - 179.
- [17] Masuda Y, Ieda S, Koumoto K Site-selective deposition of anatase TiO₂ in an aqueous solution using a seed layer [J]. Langmuir, 2003, 19 (10): 4415 - 4419.
- [18] Yamagishi M, Kuriki S, Song P K, *et al* Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2003, 442 (1 - 2): 227 - 231.
- [19] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. J Mater Res, 2001, 16 (12): 3331 - 3333.
- [20] 赖跃坤,孙 岚,左 娟,等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (9): 1063 - 1066.
- [21] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes [J]. Electrochim Acta, 2005, 50 (18): 3679 - 3684.
- [22] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, *et al* Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes [J]. Electrochem Commun, 2005, 7 (5): 505 - 509.
- [23] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, *et al* Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152 (10): B405 - B410.
- [24] Varghese O K, Paulose M, Grimes C A, *et al* Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays [J]. J Nanosci Nanotech, 2005, 5 (7): 1158 - 1165.
- [25] Shen G X, Chen Y C, Lin C J Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2005, 489 (1 - 2): 130 - 134.
- [26] Andrade L S, Laurindo EA, de Oliveria RV, *et al* Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment [J]. Braz Chem Soc, 2006, 17 (2): 369 - 373.
- [27] 仇雁翎,陈 玲,马俊华,等. 光催化氧化苯酚中间产物的分析与降解途径探讨 [J]. 四川环境, 2005, 24 (4): 5 - 8.
- [28] 周 彤,吴纯德,王晓蕾,等. 超声协同纳米 TiO₂ 光催化降解水中苯酚机理的研究 [J]. 分析科学学报, 2005, 21 (3): 259 - 261.

(上接第 320 页)

- [2] Kamat P V. Photochemistry on nonactive and reactive (semiconductor) surface [J]. Chem Rev, 1993, 93 (1): 267 - 300.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Chou W, *et al* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69 - 96.
- [4] Li F B, Li X Z Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment [J]. Appl Catal A, 2002, 228 (1 - 2): 15 - 27.
- [5] 方世杰,徐明霞,黄卫友,等. 纳米 TiO₂ 光催化降解甲基橙 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (5): 339 - 242.
- [6] Mills A, Elliott N, Parkin I P, *et al* Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol A, 2002, 151 (1 - 3): 171 - 179.
- [7] Masuda Y, Ieda S, Koumoto K Site-selective deposition of anatase TiO₂ in an aqueous solution using a seed layer [J]. Langmuir, 2003, 19 (10): 4415 - 4419.
- [8] Yamagishi M, Kuriki S, Song P K, *et al* Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2003, 442 (1 - 2): 227 - 231.
- [9] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. J Mater Res, 2001, 16 (12): 3331 - 3333.
- [10] 赖跃坤,孙 岚,左 娟,等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理 [J]. 物理化学学报, 2004, 20 (9): 1063 - 1066.
- [11] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes [J]. Electrochim Acta, 2005, 50 (18): 3679 - 3684.
- [12] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, *et al* Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes [J]. Electrochem Commun, 2005, 7 (5): 505 - 509.
- [13] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, *et al* Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152 (10): B405 - B410.
- [14] Varghese O K, Paulose M, Grimes C A, *et al* Water-photolysis properties of micron-length highly-ordered titania nanotube-arrays [J]. J Nanosci Nanotech, 2005, 5 (7): 1158 - 1165.
- [15] Shen G X, Chen Y C, Lin C J Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2005, 489 (1 - 2): 130 - 134.
- [16] Andrade L S, Laurindo EA, de Oliveria RV, *et al* Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment [J]. Braz Chem Soc, 2006, 17 (2): 369 - 373.
- [17] 仇雁翎,陈 玲,马俊华,等. 光催化氧化苯酚中间产物的分析与降解途径探讨 [J]. 四川环境, 2005, 24 (4): 5 - 8.
- [18] 周 彤,吴纯德,王晓蕾,等. 超声协同纳米 TiO₂ 光催化降解水中苯酚机理的研究 [J]. 分析科学学报, 2005, 21 (3): 259 - 261.