

水热法制备 Co/ZnO 及其光催化降解邻苯二酚的研究

牛凤兴*, 陈晨, 陈钰, 高晓明

(延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西延安 716000)

摘要:利用水热法合成了一系列掺杂型光催化剂 Co/ZnO, 并对其进行了 XRD、SEM、UV-Vis DRS 表征。结果表明, Co/ZnO 呈短棒状结构, 掺杂金属离子 Co 后的 ZnO 禁带宽度明显变窄, 对可见光的利用率明显高于纯 ZnO。通过光催化降解邻苯二酚评价 Co/ZnO 的光催化性能, 结果表明, 4% Co/ZnO 光催化降解对邻苯二酚的表现速率常数是纯 ZnO 的 1.95 倍。在 140℃ 水热反应 16 h 条件下制备的 Co/ZnO 光催化活性较好, 在 400 W 金卤灯光照 180 min 后, 对邻苯二酚的降解率可达 99%。

关键词:水热法; Co/ZnO; 邻苯二酚; 光催化降解

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0099-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.021

Preparation of Co/ZnO by hydrothermal method and its application in photocatalytic degradation of catechol

NIU Feng-xing*, CHEN Chen, CHEN Yu, GAO Xiao-ming

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, School of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: A series of doped Co/ZnO photocatalysts are prepared through hydrothermal method and characterized by XRD, SEM and UV-Vis DRS. The results illustrate that the prepared Co/ZnO exhibits a structure of short rod, the width forbidden band of ZnO narrows significantly after doped with Co metal ion and the utilization of visible light by the prepared Co/ZnO is obviously higher than that of pure ZnO. Through evaluating the photocatalytic performance of Co/ZnO in photocatalytic degradation of catechol, it is found that the apparent rate constant of catechol photocatalytic degradation over 4% Co/ZnO is 1.95 times that over pure ZnO. The Co/ZnO prepared at 140℃ after 16 h of hydrothermal reaction has a better photocatalytic activity, over which the degradation rate of catechol can reach 99% under 180 min of illumination by 400 W metal halide lamp.

Key words: hydrothermal method; Co/ZnO; catechol; photocatalytic degradation

近年来,人类社会的快速发展造成环境污染日益严重,其中水体污染对人类的健康具有一定的威胁^[1-2]。在治理水污染的众多方法中,半导体光催化降解有机污染物具有能耗低、适用范围广、无二次污染及效率高等优点,成为环境保护科学研究的热点^[3-5]。

纳米 ZnO 具有无毒、价格低廉、易得、比表面积大、能带宽(约 3.3 eV)等优点,在光致发光、传感器、光催化等方面具有广泛应用^[6-8]。在光催化降解有机污染物方面,由于 ZnO 的能带较高,只能被波长低于 378 nm 的紫外光激发,因而可见光利用效率偏低^[9-10]。研究发现,采用金属离子掺杂可使 ZnO 能带宽度变窄,吸收光波长范围扩大,从而提高了 ZnO 的光催化活性^[11-13]。如 Kumaresan 等^[11]采用一步微波照射合成法制备了 Cu/ZnO 和 Al/ZnO

光催化剂,实验结果显示掺杂 Cu 提高了 ZnO 的光催化活性。王芳等^[12]发现掺杂适量 Fe 可明显拓展 ZnO/凹凸棒石复合材料的光谱响应范围,增强对光的利用效率。李莎莎等^[13]制备的 La/ZnO 可使亚甲基蓝的降解率达 96.57%。

笔者采用水热法制备 Co/ZnO 光催化剂,以邻苯二酚为光催化降解对象,研究了掺杂 Co 离子对 ZnO 的形貌、结构及光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:邻苯二酚、六水合硝酸锌、六水合硝酸钴、氢氧化钠等均为国产分析纯试剂。

仪器:紫外-可见分光光度计,UV-2550 型,日

收稿日期:2018-01-06;修回日期:2018-06-07

基金项目:国家自然科学基金(21766039);陕西省教育厅重点实验室项目(17JS140);国家级大学生创新创业训练计划项目(201610719028);延安大学青年项目(YDQ2016-32);省级大学生创新创业训练计划项目(1558)

作者简介:牛凤兴(1985-),女,硕士,讲师,主要从事工业催化和能源化工的研究,通讯联系人,niufengxing@163.com。

本 SHIMADZU 公司生产;扫描电子显微镜, TM3000 型, 日本 HITACHI 公司生产;全自动 X 射线衍射仪, XRD-7000 型, 日本 SHIMADZU 公司生产;光化学反应仪, XPA 系列, 南京晋江机电厂生产。

1.2 Co/ZnO 的制备

称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至 20 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 搅拌使其溶解, 然后将 10 mL 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液加到上述溶液中, 继续搅拌 30 min。将混合液转入到聚四氟乙烯反应釜中, 并将反应釜放入一定温度的鼓风干燥箱内恒温 12 h, 之后自然冷却, 并将所得沉淀用蒸馏水、无水乙醇洗涤数次, 9 000 r/min 离心分离, 置于 60℃ 鼓风干燥箱干燥 3 h 即得所需样品。

1.3 Co/ZnO 的表征

利用日本 SHIMADZU 公司生产 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对 Co/ZnO 样品进行 XRD 分析, Cu 石墨单色器 (Ni 滤波片滤波, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 40 kV/40 mA, 步长为 0.02° , 扫描范围为 $20 \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 。利用日本 SHIMADZU 公司生产的 UV-2550 型 UV-Vis 吸收光谱仪测定样品的 UV-Vis 吸收光谱, 扫描范围 200 ~ 800 nm, 标准 BaSO_4 作参比校正仪器基线, 扫描速度为中速。利用日本 HITACHI 公司生产的 TM3000 型电子显微镜观测样品的粒子形貌。

1.4 催化剂的光催化活性评价

分别配制浓度为 2 ~ 10 mg/L 的一系列邻苯二酚溶液, 利用日本 SHIMADZU 公司生产的 UV-2550 型紫外-可见分光光度计对邻苯二酚溶液在 200 ~ 800 nm 范围内进行扫描, 找出邻苯二酚最大吸收峰波长 ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$), 测定其吸光度 A , 以吸光度 A 为纵坐标, 浓度 c 为横坐标, 线性拟合得标准曲线, 结果表明, 浓度和吸光度在 2 ~ 10 mg/L 范围内线性较好, 其拟合方程为:

$$A = 0.0227c - 0.0047 (R^2 = 0.9998)$$

称取一系列催化剂于 50 mL 石英试管中, 之后移取 40 mL 质量浓度为 10 mg/L 的邻苯二酚溶液, 并将其置于光化学反应仪中, 400 W 金卤灯光照反应 180 min, 每隔 30 min 取 1 次样, 离心分离。利用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2550 型紫外分光光度计在邻苯二酚溶液最大吸收峰的波长 ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) 处记录数据, 计算邻苯二酚的降解率:

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$$

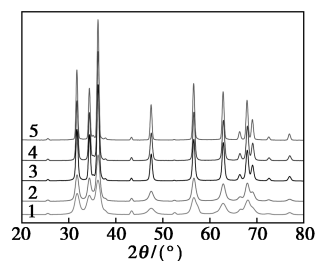
式中: η 为邻苯二酚溶液降解率; C_0 为邻苯二酚起始质量浓度, mg/L; C_t 为处理后邻苯二酚剩余质量

浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 和 SEM 分析

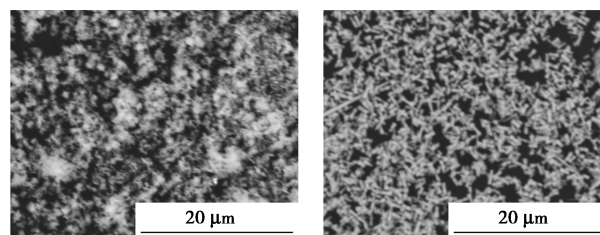
在 120℃ 下制备的不同掺杂量的 Co/ZnO XRD 图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 所有样品都具有相似的衍射峰, 其 2θ 依次是 31.53° 、 34.24° 、 36.20° 、 47.40° 、 56.57° 、 62.80° 、 66.47° 、 67.89° 、 69.19° 、 72.56° 、 76.76° , 这与六方晶型 ZnO (JCPDS No. 36-1451) 的特征峰吻合。此外, Co/ZnO 的 XRD 图谱上没有出现其他物相的特征衍射峰, 说明 Co 的掺杂没有改变 ZnO 的六方晶型, 但掺杂 Co 的 ZnO 样品的衍射峰强度明显高于纯 ZnO, 且峰型比较尖锐, 表明经过 Co 掺杂后样品晶型发育完整, 结晶度更高。



1—0%; 2—2%; 3—4%; 4—6%; 5—8%

图 1 不同 Co 掺杂量的 Co/ZnO 的 XRD 图谱

120℃ 下制备的纯 ZnO 和 4% Co/ZnO 的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出, 纯 ZnO 颗粒团聚比较严重, 而掺杂 Co 后, Co/ZnO 颗粒呈短棒状, 粒径分布较均匀, 分散度好。



(a) 纯 ZnO

(b) 4% Co/ZnO

图 2 纯 ZnO 和 Co/ZnO SEM 图

2.2 样品的 UV-Vis 分析

在 120℃ 反应 14 h 的条件下制备的不同掺杂比的 Co/ZnO 的 UV-Vis 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 各样品在 250 ~ 400 nm 之间均有较强的吸收, 且掺杂 Co 元素后, 催化剂的吸收边界相比纯 ZnO 发生了红移, 且 Co/ZnO 的 UV-Vis 光谱明显高于 ZnO, 即相对于纯的 ZnO, Co/ZnO 对可见光的吸收强度增大。

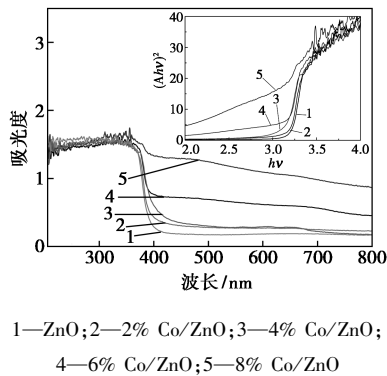


图3 Co/ZnO 的 UV-Vis 吸收光谱图
[内插图为 $(Ah\nu)^2$ 与光子能量关系图]

图3内插图的线性关系是根据 Kubelka-Munk 方程 $Ah\nu=c(h\nu-E_g)^n$ (其中, $n=2$, c 为常数, A 为吸光度, E_g 为禁带宽度, h 为普朗克常量, ν 为光频率) 绘出, 从图3可以看出, 样品 ZnO、2% Co/ZnO、4% Co/ZnO、6% Co/ZnO 和 8% Co/ZnO 的禁带宽度分别为 3.14、3.11、3.05、2.96、2.55 eV, 掺杂金属 Co 可使 ZnO 的禁带宽度明显变窄。禁带宽度越窄, 可见光的利用率就越高, 其催化活性就越高。综上所述, Co/ZnO 具有较高的可见光的利用率。

2.3 光催化性能研究

2.3.1 Co 的掺杂量对光催化效果的影响

在邻苯二酚溶液中分别加入 0.6 g/L Co/ZnO (水热反应温度为 120°C, 水热反应时间为 14 h), 考察 Co 的掺杂量(2%、4%、6%、8%) 对邻苯二酚光催化降解效果的影响, 结果如图4所示。

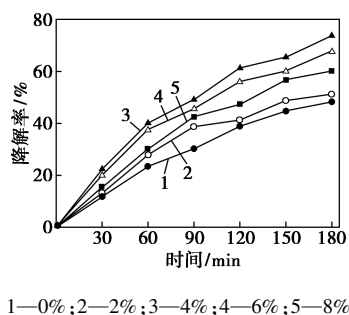


图4 Co 的掺杂量对邻苯二酚降解效果的影响

由图4可以看出, 当 Co 的掺杂量由 2% 增加至 8% 时, 其降解率呈现出先增加后降低的趋势, 但均高于纯 ZnO 的降解率(48.29%)。说明适当的 Co 掺杂量能增强 ZnO 的光催化活性, 这是由于金属/光催化剂界面光生电子-空穴对的有效分离所致。但过多的金属 Co 又会覆盖 ZnO 的表面活性位中心, 从而使其催化活性下降。

光催化降解有机污染物的反应为多相表面反应

过程, 其动力学降解过程一般采用一级反应动力学方程 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 来描述^[14]。不同掺杂比条件下制备的 Co/ZnO 降解邻苯二酚的一级反应动力学曲线如图5所示。

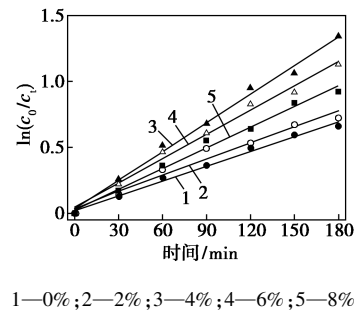


图5 Co/ZnO 光催化降解邻苯二酚
一级反应动力学

由图5可以看出, 所有 Co/ZnO 样品降解邻苯二酚一级动力学曲线都近似为一条直线, 回归系数均大于 0.96, 说明邻苯二酚的降解满足准一级动力学方程, 其动力学方程及相关系数如表1所示。从表观速率常数可以看出, Co 的掺杂量显著影响 Co/ZnO 的光催化活性, Co 的掺杂量由 2% 增加至 8% 时, 其表观速率常数分别为 0.004 1、0.007 2、0.006 1、0.005 2 min^{-1} , 要比纯 ZnO 的速率常数高(0.003 7 min^{-1}), 当 Co 掺杂量为 4% 时 Co/ZnO 对邻苯二酚的光催化降解速率最高, 是纯 ZnO 的 1.95 倍。

表1 Co/ZnO 光催化降解邻苯二酚
一级反应动力学方程及相关参数

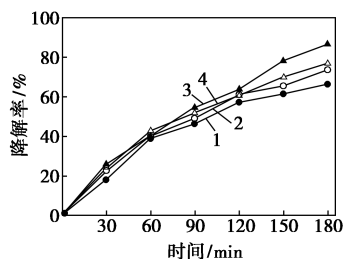
Co 的掺杂量/%	动力学方程	k/min^{-1}	R^2
0	$\ln(C_0/C_t) = 0.0037t + 0.0206$	0.0037	0.9906
2	$\ln(C_0/C_t) = 0.0041t + 0.0452$	0.0041	0.9607
4	$\ln(C_0/C_t) = 0.0072t + 0.0345$	0.0072	0.9923
6	$\ln(C_0/C_t) = 0.0061t + 0.0465$	0.0061	0.9877
8	$\ln(C_0/C_t) = 0.0052t + 0.0274$	0.0052	0.9865

2.3.2 水热反应温度对光催化效果的影响

在邻苯二酚溶液中分别加入 0.6 g/L Co/ZnO (Co 的掺杂量为 4%, 水热反应时间为 14 h), 考察水热反应温度对邻苯二酚光催化降解效果的影响, 结果如图6所示。

由图6可以看出, 当 Co/ZnO 的水热反应温度为 100°C 时, 其降解效果比较差, 降解率为 66.49%。这是由于合成温度低, 催化剂为无定形粉末, 微晶不成熟, 故 Co/ZnO 光催化活性低。随着温度的上升, Co/ZnO 催化剂微晶逐渐成熟, 光催化活性有所上升, 当水热反应温度为 140°C 时, 其降解率为

86.66%,之后水热反应温度上升,Co/ZnO 光催化活性又有所下降,这是由于高温下催化剂发生团聚所造成的。

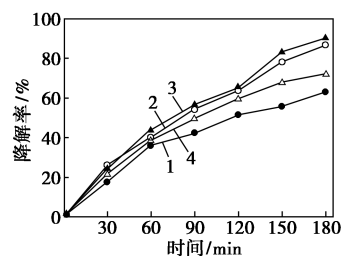


1—100℃;2—120℃;3—140℃;4—160℃

图 6 水热反应温度对邻苯二酚降解效果的影响

2.3.3 水热反应时间对邻苯二酚降解率的影响

在邻苯二酚溶液中分别加入 0.6 g/L Co/ZnO (Co 的掺杂量为 4%,水热反应温度为 140℃),考察水热反应时间对邻苯二酚光催化降解效果的影响,结果如图 7 所示。



1—12 h;2—14 h;3—16 h;4—18 h

图 7 水热反应时间对邻苯二酚降解效果的影响

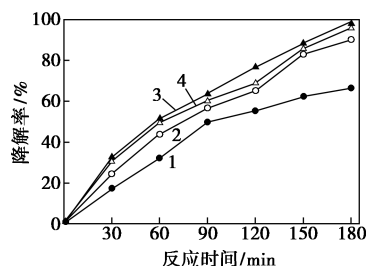
由图 7 可以看出,当 Co/ZnO 水热反应时间由 12 h 延长至 16 h 时,邻苯二酚的降解率从 62.94% 上升至 90.27%。之后随着水热反应时间的延长降解率有所下降。这是由于长时间在高温下催化剂发生团聚造成的。

2.3.4 催化剂的质量浓度对光催化效果的影响

在邻苯二酚溶液中分别加入 0.4、0.6、0.8、1.0 g/L Co/ZnO (Co 的掺杂量为 4%,水热反应温度为 140℃,水热反应时间为 16 h),考察 Co/ZnO 的质量浓度对邻苯二酚光催化降解效果的影响,结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出,随着光催化剂 Co/ZnO 质量浓度的逐渐增加,邻苯二酚降解率显著提高,当 Co/ZnO 的质量浓度为 0.8 g/L 时,降解率高达 99.04%。这是因为反应液中·OH 的浓度对光催化氧化反应中的自由基链反应至关重要,增加催化剂的质量浓度,可提高·OH 的产生速率,有利于降解;之后随着 Co/ZnO 质量浓度的持续加大降解率反而

下降,这是因为过多的催化剂粒子产生严重的光散射现象,导致溶液底部的催化剂对光的利用率下降^[15]。



1—0.4 g/L;2—0.6 g/L;3—0.8 g/L;4—1.0 g/L

图 8 催化剂质量浓度对邻苯二酚降解效果的影响

3 结论

(1) 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,利用水热法合成了 Co/ZnO 光催化剂。通过 XRD 表征表明,掺杂金属 Co 后的 ZnO 比纯 ZnO 的结晶度高;SEM 分析结果可以看出,Co/ZnO 呈短棒状结构。UV-Vis DRS 分析结果表明,Co/ZnO 的吸收边带比纯 ZnO 的宽,且对可见光的吸收强度显著增强。

(2) 光催化降解邻苯二酚表明,掺杂金属 Co 后 ZnO 光催化性能比纯 ZnO 显著提高。在 140℃ 下水热反应 16 h 的 4% Co/ZnO 的催化活性较好,400 W 金卤灯光照 180 min 时,可使邻苯二酚的降解率达 99%。

参考文献

- [1] 简绍菊,左甜,杨为森,等.Ce 掺杂 ZnO 复合中空材料的制备及其光催化性能[J].化工新型材料,2017,45(3):58-60.
- [2] 杨辉龙,段家骥,张福长,等.ZnO/石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J].常州大学学报(自然科学版),2017,29(3):13-17.
- [3] Elliott J E, Elliott K H. Tracking marine pollution [J]. Science, 2013,340:556-558.
- [4] 余长林,杨凯,舒庆,等. WO_3/ZnO 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J].催化学报,2011,32(4):555-565.
- [5] 滕乐天,赵康,汤玉斐.静电纺丝制备 TiO_2 纳米纤维的光催化性能[J].硅酸盐学报,2012,40(8):1215-1219.
- [6] 李成希,吴坤坤,孟祖超,等. $\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 的制备及其光助 Fenton 降解苯酚[J].工业水处理,2017,37(2):51-55.
- [7] Khan M I, Muhammad Saleem, Bhatti K A, et al. Comparative study of multilayered ZnO/ TiO_2 /ZnO and TiO_2 /ZnO/ TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating method [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017,28(23):17499-17504.

(下转第 104 页)

功合成了 SnS₂ 纳米花/石墨烯复合材料。将其用作锂离子电池负极材料,研究了其相应的电化学性能。

1 实验

1.1 实验药品

所有合成中使用的药品都是分析纯,未进行进一步纯化;石墨烯粉末(GP),德阳烯碳科技有限公司生产。

1.2 SnS₂ 及 SnS₂/石墨烯复合材料的制备

首先配制 40 mL 水和 30 mL 四氢呋喃的混合溶剂,加入 0.904 g 柠檬酸、0.03 g 石墨烯粉末,搅拌一段时间并超声分散均匀,继续加入摩尔比为 1:2 的五水二氯化锡(SnCl₂·5H₂O)和五水硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O),然后将所得的溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜中,密封之后置于 200℃ 的鼓风烘箱中反应 24 h,然后冷却至室温。分别用去离子水和无水乙醇洗涤样品数次,收集得到沉淀,干燥。最后将样品置于 450℃ 的管式炉中,在氮气的气氛中焙烧 3 h,获得 SnS₂/石墨烯复合材料(SnS₂/GP),收集得到的样品用于后续表征和性能测试。作为对比,在相同的条件下不加入石墨烯粉末制备纯 SnS₂ 样品。

1.3 纽扣式电池的封装

将活性材料、导电剂(乙炔黑)、粘合剂(PVDF)按照 8:1:1 的质量比混合,然后研磨均匀。转移到烧杯中,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),然后超声分散,得到一定黏度的浆液。将浆液均匀涂布在铜箔上,置于 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h,压片,称重,转移到充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 纽扣电池。对电极是锂片,电解质采用 1 mol/L 的 LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1)混合溶液,隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard

2400)。

1.4 样品结构、形貌的表征

利用 Bruker D2 PHASER X 射线衍射仪对样品的结构和组成进行分析,使用 Cu 靶放射源(Kα λ = 0.154 18 nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA;利用 JEOLS-3400N 扫描电子显微镜(SEM)观察产物形貌。

1.5 电化学性能测试

在不同电流密度下,采用深圳新威电池性能测试系统(BT5-5 V/500 mA)进行充放电测试(电压范围 0.01~1.2 V);在 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)上进行循环伏安(CV)测试(扫描速度为 0.1 mV/s,扫描电压范围为 0.01~2.0 V)和电化学阻抗谱(EIS)测试(交流电池电位为 0.5 V,频率范围为 100 kHz~0.1 Hz)。所有测量均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌的分析

SnS₂ 和 SnS₂/GP 复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,纯 SnS₂ 样品所有衍射峰都与六方晶系的 Berndtite-2T 型的 SnS₂(JCPD 卡片号:23-0677,空间群:P-3m1)匹配很好,在 2θ 为 15、28.3、32.1、41.9、50.0、52.5、54.9、60.7、67.2° 处的衍射峰分别对应于 SnS₂ 的(0 0 1)、(1 0 0)、(1 0 1)、(1 0 2)、(1 1 0)、(1 1 1)、(1 0 3)、(2 0 1)、(2 0 1)晶面。所有衍射峰窄而尖锐,没有发现其他杂质峰,表明产物为结晶性良好的纯相 SnS₂。2 组 SnS₂/GP 复合材料除了有与纯相 SnS₂ 相对应的衍射峰外,在 26.5° 的位置出现新的衍射峰,这条衍射峰对应于石墨烯在(0 0 2)晶面的特征衍射峰^[11]。结果表明,复合材料由 SnS₂ 和石墨烯组成。

(上接第 102 页)

- [8] Motaung D E, Mhlongo G H, Nkosi S S, *et al.* Shape-selective dependence of room temperature ferromagnetism induced by hierarchical ZnO nanostructures [J]. *Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(12): 8981-8995.
- [9] 梁建,何霞,董海亮,等. ZnO/ZnSe 复合纳米结构的制备及可见光光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(3): 455-460.
- [10] 何霞,刘海瑞,董海亮,等. ZnO/In₂O₃ 纳米异质结的合成及其光催化性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(3): 264-268.
- [11] Kumaresan S, Vallalperuman K, Sathishkumar S, *et al.* Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles

and its structural, optical and photo-catalytic properties [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28(13): 9199-9205.

- [12] 王芳,侯建华,马小华,等. 可见光响应 Fe 掺杂 ZnO/凹凸棒石复合材料的制备和光催化性能[J]. *化学试剂*, 2017, 39(1): 6-10.
- [13] 李沙沙,刘勇,吴刚,等. 稀土 La 离子掺杂 ZnO 复合材料的制备及光催化活性探讨[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 105-107.
- [14] 高晓明,代源,张裕,等. 球形 Bi₄Ti₃O₁₂ 制备及其可见光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(3): 455-462.
- [15] 牛凤兴,付峰,高晓明,等. WO₃/Cu₂O 光催化剂的制备及其光催化降解苯酚的研究[J]. 2014, 31(2): 6-9 ■