

TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的光催化氧化脱硫性能研究

张柏慧¹, 闫 锋^{1*}, 邵立久², 冉 艳², 李 昊¹, 王 颖¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司石油二厂, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 通过饱和浸渍法制备 TiO₂/Ni-ZSM-5 光催化剂, 并利用 XRD、N₂ 吸附-脱附、UV-Vis、EIS、PL 等方法对其进行表征, 结果表明, 镍高度分散在 ZSM-5 表面上, 镍的引入能够加快电子迁移速率, 有效降低光生电子空穴的复合几率, 拓宽光的响应范围, 提高光催化活性。考察了光催化剂的钛与镍负载量、焙烧温度、焙烧时间与光催化剂脱硫性能的关系, 结果表明, 焙烧温度为 550℃、焙烧时间为 4 h、TiO₂ 负载量(质量分数)为 15% 和 NiO 质量分数为 1.2% 时, 光催化剂脱硫效果最佳, 对模拟柴油的脱硫率最高达 88.36%。该催化剂具有很好的稳定性和再使用性。

关键词: TiO₂/Ni-ZSM-5; 光催化; 氧化; 脱硫

中图分类号: TQ426.62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0104-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.022

Preparation of TiO₂/Ni-ZSM-5 catalyst and its performance for photocatalytic oxidative desulfurization

ZHANG Bai-hui¹, YAN Feng^{1*}, SHAO Li-jiu², RAN Yan², LI Hao¹, WANG Ying¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2. The Second Petroleum Plant, PetroChina Fushun Petrochemical Company,

Fushun 113001, China)

Abstract: TiO₂/Ni-ZSM-5 catalyst is synthesized by the supersaturation impregnation method. The samples are characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, UV-Vis, EIS and PL. Characterization results show that nickel is only highly dispersed on the surface of ZSM-5, and the addition of nickel can accelerate the migration rate of electrons, effectively reduce the composite probability of photo-generated electron holes, widen the response range of light and improve the photocatalytic activity. It is shown that O₂ and holes play an important role in photocatalytic oxidation desulfurization, which further proves the photocatalytic desulfurization mechanism. The photocatalytic desulfurization effects of photocatalyst are investigated in terms of the loading amount of titanium and nickel, the roasting temperature and the roasting time. The catalyst that is made at a calcination temperature of 550℃, a roasting time of 4 h, 15% (w) of TiO₂ loading amount and 1.2% (w) of NiO loading amount can give the best desulfurization effect that the highest desulfurization rate for simulated diesel can reach 88.36%. The catalyst also exhibits good stability and reusability.

Key words: TiO₂/Ni-ZSM-5; photocatalysis; oxidative; desulfurization

随着人们对环境污染的日益关注, 各国都颁布了严格限制汽柴油等燃料的硫质量分数^[1-2]。因此, 开发有效的脱硫技术已成为一个重要的研究领域^[3-4]。光催化脱硫技术是一种以半导体材料为催化剂进行催化氧化的光化学反应过程。与传统油品脱硫工艺相比, 光催化在各个方面表现出其自身的优越性^[5]。

TiO₂ 因具有较好的光敏性和光稳定性、高活性、光腐蚀性、可重复使用等优点而成为光催化剂的典型代表。但 TiO₂ 的比表面积较小、带隙较宽, 只

能为紫外光激发, 故太阳能的利用受限制, 同时光激发产生的光生电子与空穴复合快^[6], 导致光量子效率低, 限制了其实际应用。因此, 寻找合适的载体提高 TiO₂ 的光催化活性, 开发新型清洁高效的光催化剂, 是当前光催化基础研究的焦点^[7-8]。Zhang 等^[9]用湿浸渍法首次将 TiO₂ 负载到竹炭上考察光催化脱硫效果, 结果表明脱硫效果明显。ZSM-5 分子筛因其合适的孔口尺寸、特殊的孔道结构、较高的热稳定性及良好的耐酸性等, 在石油化工领域成为重要的催化材料之一^[10]。

收稿日期: 2018-11-06; 修回日期: 2019-05-06

基金项目: 国家科技重大专项课题任务(2016ZX05010-004-005)

作者简介: 张柏慧(1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 1589681852@qq.com; 闫锋(1965-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为清洁燃料生产技术, 通讯联系人, yfstar65@126.com。

笔者采用浸渍法以 ZSM-5 为载体并引入 TiO₂ 活性组分制备 TiO₂/ZSM-5 催化剂,将二者结合起来尝试提高其光催化性能,加快脱硫效果。并在此基础上引入一种辅助金属氧化物 NiO,旨在进一步提高 TiO₂ 的光催化活性,进而提高 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的脱硫性能,同时考察了催化剂对催化活性及脱硫性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与原料

钛酸四正丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)、双氧水(H₂O₂,质量分数为 30%)、N,N-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO)、ZSM-5 分子筛(抚顺石化催化剂厂生产)、硝酸镍[Ni(NO₃)₂]、无水乙醇(C₂H₅OH)、乙酸(CH₃COOH)、蒸馏水;模拟柴油:将二苯并噻吩(Sigma-Aldrich 公司生产)加入正十二烷中混合均匀,硫质量浓度为 5×10² mg/L。以上试剂及药品均为分析纯。

1.2 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的制备

准确称取一定量的 TBT 溶解于无水乙醇中,室温下磁力搅拌 0.5 h 左右,缓慢加入预先干燥过的 1 g ZSM-5 分子筛;边搅拌边滴加入硝酸镍的醇溶液,室温下搅拌 3 h 直到乙醇完全挥发,产物干燥后进行焙烧,制成不同负载量 xNiO-yTiO₂/ZSM-5 样品,其中,x 表示 NiO 的负载量,%;y 表示 TiO₂ 的负载量,(均为相对于 ZSM-5 的质量分数)。

1.3 光催化氧化脱硫实验

以 500 W 的氙灯为光源,二苯并噻吩为目标脱硫物,对催化剂进行脱硫实验。称取 0.02 g 催化剂,加入模拟油(十二烷和噻吩的混合溶液)并置于三角瓶中,滴入一定量的 H₂O₂,混合均匀后放入反应器中,先在暗环境下搅拌 30 min 再进行光照。每隔 30 min 取样 1 次,在 3 000 r/min 下离心 10 min,反应结束后用萃取剂进行液液萃取。萃取结束后取少量油样用荧光硫氮测定仪测其硫质量分数,计算油样脱硫率(D):

$$D = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100\%$$

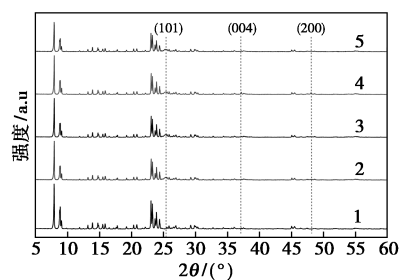
式中:W₀ 为模拟油品中噻吩的质量分数,μg/g;W₁ 为反应后溶液中噻吩的质量分数,μg/g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



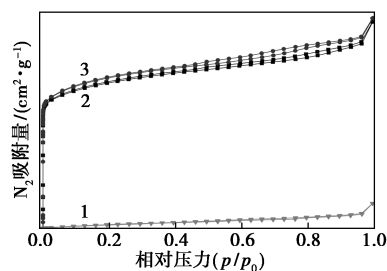
1—ZSM-5;2—10% TiO₂-ZSM-5;3—15% TiO₂-ZSM-5;
4—20% TiO₂-ZSM-5;5—1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5

图 1 样品的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,在 7~9°及 22~25°ZSM-5 分子筛均出现 MFI 结构类型特征峰,且无杂晶^[12]。TiO₂/Ni-ZSM-5 和 xTiO₂-ZSM-5 光催化剂的所有主峰均表现为 ZSM-5 分子筛的典型峰,表明 ZSM-5 的结构在处理后保持完整。但衍射峰强度不同程度的减弱,表明 TiO₂ 的掺入使其骨架有序度降低、孔径变大。当负载量为 20% 时,在 2θ 为 25.3、37.2、48.1°有 3 个可见的衍射峰,分别对应锐钛矿 TiO₂ 的(101)、(004)、(200) 3 个特征峰^[13],说明此时载体表面活性组分发生团聚,对 ZSM-5 本身的结构产生了影响^[14]。掺杂 Ni 后,其特征峰未出现,复合催化剂特征衍射峰减弱甚至消失。主要是由于 NiO 负载量较少且高度分散在 ZSM-5 外表面。

2.1.2 N₂ 吸附-脱附表征

不同样品的 N₂ 吸附脱附曲线如图 2 所示。



1—ZSM-5;2—15% TiO₂-ZSM-5;
3—1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5

图 2 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线

由图 2 可以看出,ZSM-5 分子筛的孔道单一,呈现出 I 型等温线特征。而其他 2 种光催化剂出现具有 H₂ 型滞后环的典型 IV 型吸附曲线。且在相对压力为 0.5~0.9 N₂ 吸附量小幅度上升,这是由于此时处在多层吸附,N₂ 吸附与脱附可逆不完全,发生了迟滞现象^[15],说明改性后的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂保持了分子筛 ZSM-5 的结构。与纯 ZSM-5 相比,改性后光催化剂的等温线类型发生明显变化。

与 TiO₂-ZSM-5 相比, TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的等温线类型和滞后环形状无明显变化, 突跃点的相对压力(p/p_0)略有变化, 这是由于掺杂钛和镍后比表面积、孔体积及孔径出现变化所致, 如表 1 所示。

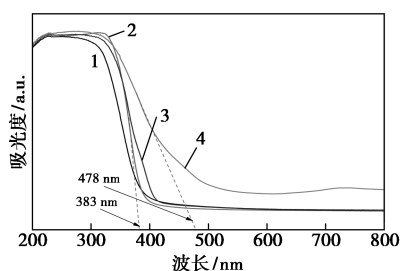
表 1 不同样品的孔结构参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
ZSM-5	385.6	0.27	2.63
TiO ₂ -ZSM-5	313.8	0.20	2.66
TiO ₂ /Ni-ZSM-5	263.7	0.18	2.83

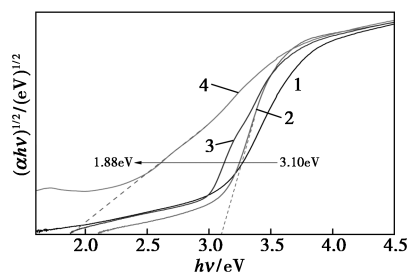
由表 1 中可以看出, 掺杂前后的光催化剂的比表面积和孔体积有不同程度的减小, 孔径有不同程度的增大。可见掺杂镍和钛的过程对 ZSM-5 的骨架结构没有影响。这与 XRD 表征相吻合。

2.1.3 UV-Vis 表征

NiO-TiO₂-ZSM-5 与 xTiO₂-ZSM-5 光催化剂的 UV-Vis 谱图及禁带宽度如图 3 所示。



(a) UV-Vis 漫反射谱图



(b) 禁带宽度

1—10% TiO₂-ZSM-5; 2—15% TiO₂-ZSM-5;
3—20% TiO₂-ZSM-5; 4—1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5

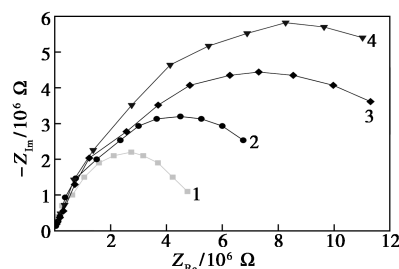
图 3 样品的 UV-Vis 漫反射谱图及禁带宽度

由图 3(a) 可以看出, TiO₂ 的吸收边界为 383 nm, Ni 掺杂后使得可见光吸收范围拓宽至 478 nm。这主要是由于 Ni 掺杂后形成更多表面晶格缺陷^[16], 导致锐钛矿 TiO₂ 的表面结构发生改变, 从而显著改变了 Ti—O—Ti 键的对称性。Ni 掺杂后催化剂的可见光区的吸收明显提高, 吸收边界位移出现较大的红移。催化剂的禁带宽度可使用 Kubelka-Munk 函

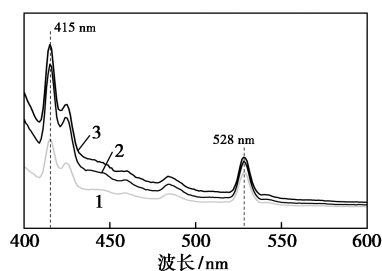
数 $\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}$ 来估算。由图 3(b) 可以看出, TiO₂-ZSM-5 的禁带宽度 E_g 为 3.10 eV, 接近文献 [17] 中报道的值。图 3 中曲线 1、2、3、4 的禁带宽度分别为 3.0、3.1、2.91、1.88 eV, 呈现出递减趋势, Ni 掺杂后表现出最低的禁带宽度 1.88 eV。表明 Ni 掺杂降低了禁带宽度, 拓宽了光响应范围, 太阳光的利用率增加。

2.1.4 EIS 和 PL 表征

xTiO₂-ZSM-5 和 xNiO-xTiO₂-ZSM-5 光催化剂的 EIS 谱图和 PL 谱图如图 4 所示。



(a) EIS



(b) PL

1—1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5; 2—15% TiO₂-ZSM-5;
3—10% TiO₂-ZSM-5; 4—20% TiO₂-ZSM-5

图 4 样品的 EIS 和 PL 图谱

对催化剂的电子迁移速率及光生载流子的分离进行考察。由图 4(a) 可以看出, 当掺杂 Ni 后圆弧半径显著减小, 电化学阻抗降低, 利于电子的传输^[18]。当 TiO₂ 和 NiO 掺杂量分别为 15% 和 1.2% 时弧度最低, 表明 1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5 光催化剂的电子迁移速率最快, 电子和空穴复合几率最小。由图(b)可以看出, 催化剂在 415 nm 和 528 nm 处出现较强的荧光发射峰, 与掺杂 20% TiO₂ 的 UV-Vis 的结果一致。当掺杂 Ni 后, 光催化剂的荧光发射峰明显降低 (其中 1.2% NiO-15% TiO₂-ZSM-5 催化剂的峰最低, 与 EIS 表征结果一致), 这主要是由于适当掺杂 TiO₂ 后, 引入 Ni 可以有效捕获光生载流子, 降低了光生-电子空穴的复合几率, 引发了量子限制效应^[19]。而当 TiO₂ 掺杂量为 20% 时, 光生电子-空穴的复合几率却升高, 这主要是由

于掺杂剂的量过大而形成光生电子-空穴的复合中心导致。

2.2 催化剂反应机理及验证的初步研究

2.2.1 光催化机理

半导体负载分子筛光催化原理示意图(以二苯并噻吩为例)如图5所示。光催化脱硫是指光照下光子能量大于或等于半导体的吸收阈值时,价带(VB)上的电子(e⁻)就会通过禁带跃迁到导带(CB)上,而在价带上形成相应的空穴(h⁺),产生的高活性的光生空穴通过捕获含硫有机物的孤对电子将其吸附在表面生成正离子·[DBT]⁺,催化剂上的电子会转移给O₂生成O₂^{·-}和H₂O₂形成·OH,O₂^{·-}和·OH具有较强的氧化性,能够将催化剂表面的正离子·[DBT]⁺氧化成极性高的砜或亚砜,再用极性溶剂进行液液萃取分离,从而得到低硫油品^[20]。

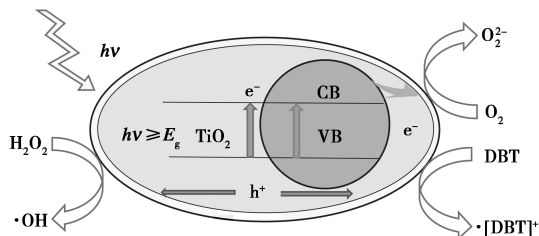
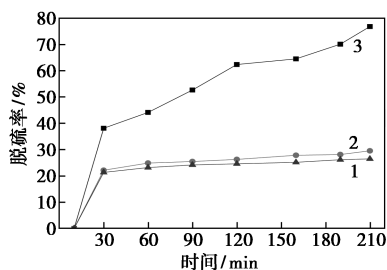


图5 TiO₂在ZSM-5分子筛中的光催化脱硫过程

2.2.2 隔绝O₂和有O₂条件下TiO₂-ZSM-5的光催化性能考察

为了进一步验证TiO₂-ZSM-5光催化脱硫的机理,在其他反应条件不变的情况下,将反应体系在隔绝O₂的情况下进行光照,观察其光催化脱硫效果,结果如图6所示。



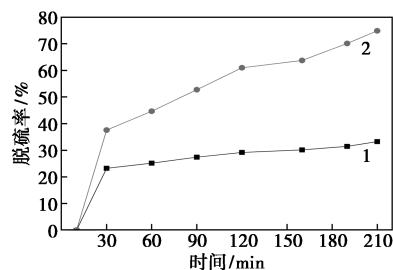
1—滤光片;2—未加入O₂;3—加入O₂

图6 隔绝O₂条件下TiO₂-ZSM-5的光催化性能

由图6可以看出,脱硫率 η 的大小为: $\eta_1 < \eta_2 < \eta_3$ 。在氙灯光源上加滤光片,脱硫率变化微乎其微,可见此反应需要在光照条件下才能进行,属于光催化反应。而且隔绝O₂的条件下对模拟柴油的脱硫率远小于有O₂参加的反应条件,说明在整个光催化氧化脱硫过程中O₂是很重要的影响因素。

2.2.3 空穴牺牲剂对TiO₂-ZSM-5的光催化性能的影响

空穴牺牲剂(乙酸)对光催化性能的影响如图7所示。



1—加入乙酸;2—未加入乙酸

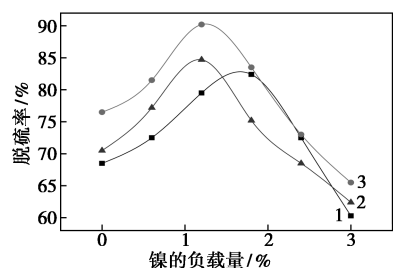
图7 乙酸与H₂O₂对光催化反应性能的影响

由图7可以看出,未加入乙醇的脱硫率大于加入乙酸的脱硫率。这是由于未加入乙酸时产生的高活性的光生空穴较多,空穴参与了噻吩类的氧化,通过捕获含硫有机物的孤对电子将其吸附在表面,因此极大地提高了氧化速率。加入乙酸相当于加入了空穴牺牲剂,导致部分空穴被占领,因而脱硫效能大大降低。符合图5所示的光催化脱硫机理。

2.3 催化剂制备条件对脱硫率的考察

2.3.1 NiO和TiO₂负载量对脱硫率的影响

在TiO₂/Ni-ZSM-5焙烧温度为550℃、焙烧时间为4h的条件下,考察TiO₂/Ni-ZSM-5催化剂中NiO和TiO₂的负载量对油品脱硫率的影响,结果如图8所示。



1—10% TiO₂-ZSM-5;2—20% TiO₂-ZSM-5;

3—15% TiO₂-ZSM-5

图8 TiO₂/Ni-ZSM-5催化剂中NiO-TiO₂

负载量对脱硫率的影响

由图8可以看出,NiO与TiO₂负载量分别为1.2%、15%的TiO₂/Ni-ZSM-5催化剂的脱硫效果最佳。3条负载TiO₂不同质量分数的TiO₂/Ni-ZSM-5脱硫曲线均随着NiO负载量的增加先增加后降低。由于负载的NiO较少,造成NiO不能与TiO₂很好地发生协同作用,致使催化剂活性低、脱

率低。然而当 NiO 负载量超过 1.2% 时,由于 NiO 过多,堵塞分子筛的孔道,不能很好地分散在分子筛表面,使催化剂的孔体积和比表面积大大降低,影响电子-空穴的复合,使活性低,脱硫效果变差。当 NiO 质量分数为 1.2% 时, TiO₂ 负载量对 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂脱硫效果的影响由小到大依次为: TiO₂(10%) < TiO₂(20%) < TiO₂(15%)。综上所述, NiO、TiO₂ 负载量分别为 1.2%、15% 时脱硫效果最佳。

2.3.2 催化剂的焙烧温度对脱硫率的影响

在模拟柴油用量为 20 mL、TiO₂/Ni-ZSM-5 焙烧时间为 4 h 的条件下,考察焙烧温度对制备的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的脱硫率的影响,结果如图 9 所示。

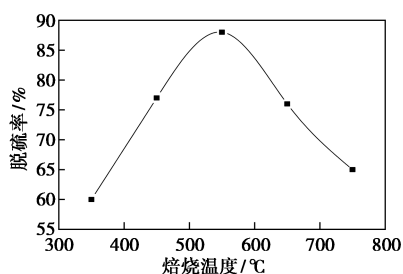


图 9 焙烧温度对制备的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂脱硫率的影响

由图 9 可以看出,随着催化剂焙烧温度的升高,脱硫率先升高后降低。主要是由于焙烧温度较低时,催化剂内部缺陷较多,过多的缺陷成为电子-空穴对的复合中心,光催化活性较低。但随着温度的逐步升高,钛酸四正丁酯与硝酸镍转化为具有光催化活性的金属氧化物 TiO₂ 和 NiO, TiO₂ 不断地由板钛矿转变为锐钛矿晶型,缺陷和缺位减少,较多的氧空位来捕获电子,光催化活性提高,电子-空穴对的分离时间减少,增加了光子利用率,脱硫率不断增加。当焙烧温度达到 550 °C 时,绝大部分转变为锐钛矿晶型,此时 TiO₂ 的光催化活性最强,脱硫率也最高。当焙烧温度高于 600 °C 时,随着温度的升高,锐钛矿晶型逐渐向金红石晶型转变,脱硫率也开始下降,这是由于金红石晶型的 TiO₂ 结晶度较大,作为电子和空穴捕获的氧缺陷缺位较少,电子和空穴容易复合,光催化活性弱^[21]。因此,光催化剂的最佳焙烧温度为 550 °C。

2.3.3 催化剂的焙烧时间对脱硫率的影响

在模拟柴油用量为 20 mL、TiO₂/Ni-ZSM-5 焙烧温度为 550 °C 的条件下,考察焙烧时间对制备的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的脱硫率的影响,结果如

图 10 所示。

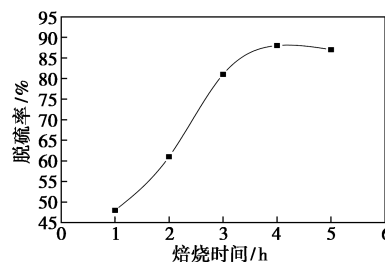


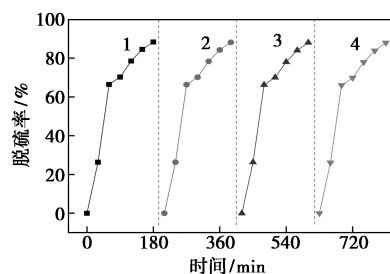
图 10 焙烧时间对制备的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂脱硫率的影响

由图 10 可以看出,随着焙烧时间的增加,制备的 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的脱硫率不断增大,焙烧时间为 4 h 时, TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的脱硫率达到最大;焙烧时间继续增加,脱硫率逐渐平缓下降。这是由于当焙烧时间低于 4 h 时,钛酸四正丁酯等活性组分还未完全分解,焙烧时间的增加,不断地分解生成 TiO₂ 与 NiO,钛酸四正丁酯等活性组分数目不断增加,脱硫率也随之增大。当焙烧时间高于 4 h 时,钛酸四正丁酯等活性组分已经完全分解,此时再增加焙烧时间,样品中的催化活性组分数目不再增加,光催化活性平稳不变,反应的脱硫率无明显变化。因此光催化剂样品的适宜的焙烧时间约为 4 h 左右。

2.4 催化剂的回收利用

催化剂使用后通过离心、洗涤、干燥、焙烧的方式进行回收, TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂重复循环使用 3 次后对二苯并噻吩的脱硫率没有发生明显的变化(其中脱硫率的微降低主要是由于在循环过程中催化剂的活性组分损失)。结果表明掺杂后的催化剂仍然具有极高的稳定性和再利用性。

TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的稳定性评价曲线见图 11。



1—第一次循环;2—第二次循环;3—第三次循环;4—第四次循环

图 11 TiO₂/Ni-ZSM-5 催化剂的稳定性评价曲线

3 结论

(1) 镍只是高度分散在 ZSM-5 表面上,并没有

进入 ZSM-5 晶格里,很好保持 ZSM-5 的结构,Ni 的引入能够加快电子迁移速率,降低光生电子空穴的复合几率,拓宽了光的响应范围,提高了光催化活性,是一种理想的光催化氧化脱硫催化剂。

(2)O₂ 和空穴在光催化氧化脱硫中起到很大的作用,进一步验证了光催化氧化脱硫机理。

(3)TiO₂/Ni-ZSM-5 光催化剂具有良好的光催化活性。最佳的催化剂制备条件:焙烧温度为 500℃、焙烧时间为 4 h、NiO 负载量为 1.2%、TiO₂ 负载量为 15%,此时,模拟柴油的最佳脱硫率 η 高达 88.36%。且有很好的稳定性和再使用性。

参考文献

- [1] Babich I V, Mouljijn J A. Science and technology of novel processes for deepdesulfurization of oil refinery streams: A review [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [2] Subhan F, Liu B S, Zhang Y, et al. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97(3): 71-78.
- [3] Wang W Y, Pan M X, Qin Y C, et al. Effects of surface acidity on the adsorption desulfurization of Cu (I) Y zeolites [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(5): 1175-1180.
- [4] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [J]. Catalysis Today, 2003, 86(1): 211-263.
- [5] 王超, 陈达, 刘妹, 等. TiO₂ 光催化还原 CO₂ 研究进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(7): 38-46.
- [6] 谢明政, 冯玉杰, 栾鹏, 等. N, S 共掺杂纳米 TiO₂ 水解-溶剂热法合成及可见光催化活性 [J]. 无机化学学报, 2014, 30(9): 2081-2086.
- [7] Yao S H, Wang X X, Guo M, et al. Preparation and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ photocatalyst Co-doped with Fe and H₃PW₁₂O₄₀ [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, 62(2): 163-169.
- [8] Wu J C, Chen C H. A visible-light response vanadium-doped titaniumanocatalyst by sol-gel method [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2004, 163(3): 509-515.
- [9] Zhang J, Zhao D, Wang J, et al. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using TiO₂/bamboo charcoal [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(12): 3112-3117.
- [10] 吉向飞, 赵娇娇, 安转转, 等. 不同形貌 ZSM-5 分子筛的制备及其催化甲醇转化制烯烃性能 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(6): 747-753.
- [11] Na J, Liu G, Zhou T, et al. Synthesis and catalytic performance of ZSM-5/MCM-41 zeolites with varying mesopore size by surfactant-directed recrystallization [J]. Catalysis Letters, 2013, 143(3): 267-275.
- [12] Li X, Wang D, Cheng G, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 81(3): 267-273.
- [13] Wang Lei, Cai Haijun, Li Shuzhen, et al. Ultra-deep removal of thiophene compounds in diesel oil over catalyst TiO₂/Ni-ZSM-5 assisted by ultraviolet irradiating [J]. Fuel, 2012, 105(2): 752-756.
- [14] 王俊丰, 沈健, 任铁强. Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能 [J]. 分子催化, 2016, 30(6): 523-531.
- [15] 陈涌英, 陈平, 李永旺, 等. 催化反应动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 79-89.
- [16] 熊晶晶, 李可心, 黄黎明, 等. 介孔电气石 TiO₂ 复合材料的制备及其模拟太阳光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1481-1489.
- [17] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ [J]. Nature Materials, 2013, 12(9): 798-801.
- [18] Xu Y, Xu H, Wang L, et al. The CNT modified white C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light response photoactivity [J]. Dalton Trans, 2013, 42(41): 7604-7613.
- [19] Zhang Xiaodong, Xie Xiao, Wang Hui, et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase C₃N₄ nanosheets for bioimaging [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(1): 18-21.
- [20] 张璐璐, 詹金友, 孙尧, 等. WO₃-TiO₂/SBA-15 的制备及其光催化氧化脱硫性能 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(6): 754-762.
- [21] 陈英, 刘宝生, 李建忠. 低含量 Ni 掺杂 TiO₂ 光催化剂及其在水溶液体系中的重复使用性能 [J]. 工业催化, 2009, 17(7): 59-65. ■
- [11] 刘学杰. 纳米复合材料修饰电极用于小分子电催化的研究 [D]. 大连: 辽宁师范大学, 2016.
- [12] Sgobbi L F, Razzino C A, Machado S A S. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode [J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 1010-1017.
- [13] Calaça G N, Pessoa C A, Wohnrath K, et al. Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations by square wave voltammetry [J]. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2014, 6(9): 438-442.
- [14] Nagaoka T, Yoshino T. Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon [J]. Analytical Chemistry, 1986, 58(6): 1037-1042.
- [15] Shi K, Shiu K K. Scanning tunneling microscopic and voltammetric studies of the surface structures of electrochemically activation glassy carbon electrode [J]. Analytical Chemistry, 2002, 74(4): 879-884.
- [16] Golabi S M, Zare H R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified electrodeposited film derived from caffeic acid [J]. Electroanalysis, 1999, 11(17): 1293-1300.
- [17] Rajit L, Jissy A K, Kumar K G, et al. Mechanistic study for the facile oxidation of trimethoprim on a manganese porphyrin incorporated glassy carbon electrode [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(44): 21858-21864. ■

(上接第 103 页)