

酚醛树脂改性磁载 TiO_2 复合材料的制备及太阳光催化性能的研究

杨晓艳, 张金源, 李惠娟*, 李 榕, 杨东海, 梁 坤

(西南林业大学, 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 云南 昆明 650224)

摘要:以 Fe_3O_4 为载体, 采用溶胶-凝胶法制备酚醛树脂改性磁载 TiO_2 复合光催化剂, 考察其太阳光催化降解苯酚的性能。探讨了 Fe_3O_4 和 PF 的负载量、焙烧温度、苯酚质量浓度、溶液的 pH 等对光催化降解苯酚活性的影响。通过 FT-IR、XRD、SEM、UV-Vis 等手段对复合光催化剂进行物相表征。结果表明, 复合材料中 TiO_2 为锐钛矿相, PF 改性和 Fe_3O_4 负载促进 TiO_2 可见光吸收。当苯酚质量浓度为 10 mg/L、pH 为 6、太阳光照射 180 min 时, 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (200℃, 4 h) 复合材料对苯酚的降解率为 92.51%。 Fe_3O_4 的负载提高了各催化剂的磁回收性能。

关键词:磁载二氧化钛; 酚醛树脂改性; 含酚废水; 光催化降解

中图分类号: O613

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)09-0118-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.024

Preparation and photocatalytic properties of PF modified magnetic loaded TiO_2 composites

YANG Xiao-yan, ZHANG Jin-yuan, LI Hui-juan*, LI Rong, YANG Dong-hai, LIANG Kun

(Key Laboratory of China's National Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Using Fe_3O_4 as carrier, phenol formaldehyde resin (PF) modified TiO_2 composite photocatalyst is prepared via sol-gel method, and its photocatalytic efficiency in phenol degradation is investigated. Influences of the loading amounts of Fe_3O_4 and PF, calcination temperature, phenol concentration and pH value on the performance of the catalyst in photocatalytic degradation of phenol are investigated. The composite photocatalyst is characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and solid ultraviolet (UV-Vis). It is shown that TiO_2 exists with anatase phase in the composite, and the visible light absorption capacity of TiO_2 can be enhanced by PF modification and Fe_3O_4 loading. The degradation rate of phenol solution over 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (200℃, 4 h) can achieve 92.51% when the concentration of phenol is 10 mg·L⁻¹, pH is 6, and sunlight has irradiated for 180 min. The magnetic recovery performance of the catalysts is improved by Fe_3O_4 loading.

Key words: magnetic loaded TiO_2 composite; phenol formaldehyde resin modified; phenol-containing wastewater; photocatalytic degradation

酚类废水具有毒性大、生物难降解等特点。目前处理含酚废水的方法包括吸附法、液膜分离法、光催化法等^[1-2]。其中 TiO_2 光催化剂具有强氧化性、无二次污染、化学性质稳定等优点^[3]; 但存在 TiO_2 太阳光的利用率较低、难回收等问题。故将 TiO_2 负载于磁性材料增强磁回收性能以及通过非金属离子掺杂的方式提高 TiO_2 对可见光吸收能力是当前研究的热点。

Fe_3O_4 具有超顺磁性、原料易得等优点, 被广泛用作磁性载体。酚醛树脂价格低廉、性质优良, 成为非金属掺杂的重要物质^[4-5]。以 Fe_3O_4 为磁性载体

制备 PF/ TiO_2 复合光催化剂, 可使 TiO_2 便于回收并增强可见光的吸收能力。Mohamed 等^[6] 制备 TiO_2 纳米复合材料, 结果发现碳材料与 TiO_2 结合提高了光催化活性; 陈立静等^[7] 以水溶性 PF 为改性剂制备出碳改性的 TiO_2 可见光催化剂。Sarunas Varnagirius 等^[8] 制备了磁载 TiO_2 复合材料在可见光区产生明显吸收, 并通过光敏化作用将电子转移到 TiO_2 导带, 提高了 TiO_2 光催化活性。

目前磁载 TiO_2 复合材料的研究较多, 而以非金属掺杂磁载 TiO_2 制备复合材料降解苯酚的研究较少。笔者以磁载 PF/ TiO_2 为光催化剂, 利用 IR、

收稿日期: 2020-10-07; 修回日期: 2021-07-13

基金项目: 云南省农业联合基金 (2018FG001-051); 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室开放基金 (2019-KF17)

作者简介: 杨晓艳 (1997-), 女, 本科生, 研究方向为光催化, yang5xiaoyan@163.com; 李惠娟 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为环境催化和光催化, 通讯联系人, muzilihuijuan@163.com。

XRD、SEM、UV-Vis 等方法对催化剂进行物相表征,考察了溶液的 pH、溶液的浓度等对太阳光催化降解苯酚的活性影响及太阳光下各催化剂磁回收性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

铁氰化钾 ($K_3[Fe(CN)_6]$)、4-氨基安替比林 ($C_{11}H_{13}N_3O$)、苯酚 (C_6H_5OH)、四氧化三铁 (Fe_3O_4)、钛酸四正丁酯 [$(C_4H_9O)_4Ti$], 上海强顺化学试剂有限公司生产。

Bruker 傅里叶变换红外光谱仪、48002S- Unic 紫外分光光度计、WFJ7200 可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司生产; 300 W 紫外线高压汞灯镇流器, 上海亚明灯泡厂有限公司生产。

1.2 实验过程

1.2.1 磁载 PF/TiO₂ 复合催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备磁载 TiO₂。钛酸四正丁酯和无水乙醇按照体积比 1:1 配制 A 液; 等体积去离子水加入醋酸溶液中配制成 B 液。按照质量比称取一定量 Fe_3O_4 加入到 A 液中, 搅拌 30 min, 将 B 液以 3~4 滴/s 的速度滴加到 A 液中, 当溶液形成凝胶状时停止搅拌得到磁载 TiO₂。磁载 PF/TiO₂ 按照质量比称取一定量的 PF 于烧杯中, 加入 5 mL 去离子水将其溶解, 将 PF 溶液倒入制备的磁载 TiO₂ 悬浮液中, 机械搅拌 30 min, 老化 24 h, 110℃ 烘干 24 h, 200℃ 焙烧 4 h, 得到 $w\%$ PF/ $w'\%$ Fe_3O_4 /TiO₂ 光催化剂, 其中 w 和 w' 分别为 PF 和 Fe_3O_4 相对于 TiO₂ 的质量分数。

1.2.2 光催化降解苯酚性能表征

以苯酚为模拟降解分子、太阳光为光源, 在苯酚用量为 100 mL、初始质量浓度为 10 mg/L、pH 为 6、催化剂质量为 0.2 g 的条件下磁力搅拌反应 150 min, 间隔 30 min 取样。苯酚降解率为:

$$\text{苯酚降解率} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

式中: C_0 为初始苯酚质量浓度; C_t 为反应 t 时刻时溶液中苯酚的质量浓度, mg/L; A_0 为初始苯酚溶液的吸光度值; A_t 为反应 t 时刻时苯酚溶液的吸光度值。

1.3 催化剂的磁回收性能测定

将磁铁置于装有反应后溶液的烧杯一侧, 倒去清液, 用去离子水冲洗回收的催化剂, 110℃ 干燥 4 h, 称重, 计算磁回收率:

$$\eta = (m_t/m_0) \times 100\%$$

其中: m_0 和 m_t 分别为光催化剂初始质量和反应 t 时刻回收的质量。

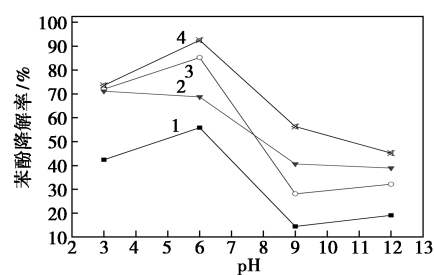
采用与新鲜光催化剂降解苯酚相同的方法测定回收后光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 光催化活性表征

2.1.1 苯酚溶液初始 pH 对各催化剂降解活性的影响

苯酚溶液初始 pH 对各催化剂降解活性的影响如图 1 所示。



1—TiO₂; 2—8% PF/TiO₂; 3—5% Fe₃O₄/TiO₂; 4—8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂

图 1 初始苯酚溶液 pH 对各催化剂太阳光催化苯酚降解活性影响

由图 1 可知, 太阳光下催化剂对反应前 pH 不同的苯酚溶液均表现出 pH 为 6 时光催化活性最佳。苯酚溶液的 pH 过高或过低, 降解率都有所降低, 说明该系列催化剂在中性与弱酸性条件下具有较好的光催化活性。在 pH 为 9 的碱性条件下催化活性较低, 这是由于催化剂表面带负电, 一方面, 使光生电子 (e^-) 逸出功变大, 不利于其达到催化剂表面与受电体结合, 从而增大与空穴 (h^+) 复合的几率; 另一方面, $\cdot OH$ 主要是由空穴 (h^+) 和表面吸附的 OH^- 产生, 苯酚在碱性条件下主要以酚氧离子存在, TiO_2 表面吸附 OH^- 的活性位被 ArO^- 取代, 不利于 $\cdot OH$ 的产生, 使苯酚降解率降低^[9]。故在实验过程中调整溶液 pH 为 6。采用 $F = [(X_{max} - X_{min}) / X_{max}] \times 100\%$ 来考察 pH 对各光催化剂降解活性的影响, 其中: F 为影响因子, X_{max} 、 X_{min} 分别为某光催化剂的最高和最低苯酚转化率, 计算得出, F_{TiO_2} 、 $F_{5\% Fe_3O_4/TiO_2}$ 、 $F_{8\% PF/TiO_2}$ 和 $F_{8\% PF/5\% Fe_3O_4/TiO_2}$ 分别为 74.07%、67.01%、45.28% 和 51.24%。说明酚醛树脂的包覆使得光催化剂具有较好的酸碱适应性, 提高了光催化剂的太阳光催化苯酚活性。同时 Fe_3O_4 的负载不仅增加了其磁性, 同时促进了光催化剂活

性。酚醛树脂与 Fe_3O_4 的共同作用导致 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 具有较好的太阳光催化活性及广泛的酸碱溶液耐受性。

2.1.2 苯酚溶液初始质量浓度对各催化剂降解活性的影响

苯酚溶液初始质量浓度对各催化剂降解活性的影响如图 2 所示。

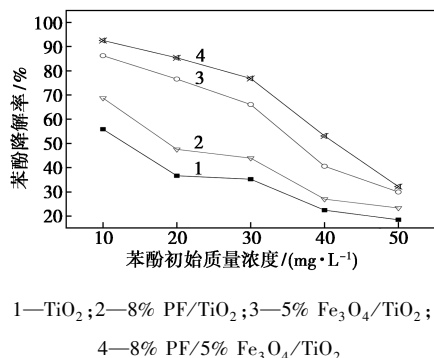


图 2 苯酚初始质量浓度对各催化剂太阳光催化苯酚降解活性影响图

由图 2 可知,同一光催化剂对苯酚的降解率随初始苯酚质量浓度的升高而逐渐降低;在同一质量浓度下,8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 具有最高的光催化降解苯酚活性。当苯酚初始质量浓度分别为 10 mg/L 和 50 mg/L 时,反应 180 min 后对苯酚的降解率分别为 92.51% 和 32.17%。高质量浓度苯酚活性较差是因催化剂表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量有限所致^[10]。在高质量浓度的苯酚溶液中,8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的活性也明显优于纯 TiO_2 ,说明改性后的磁载 PF/ TiO_2 复合材料在太阳光下具有较好的光催化活性,当苯酚溶液的初始质量浓度一定时, Fe_3O_4 与 PF 的负载提高了 TiO_2 光催化性能。

2.1.3 液体紫外表征

为考察所制备的各催化剂光催化降解苯酚的过程,对所制备的各催化剂降解苯酚过程进行了液体紫外表征,结果如图 3 所示。由图 3 可知,212 nm 和 269 nm 处的吸收峰为苯酚的特征峰,随着反应的进行,其峰值降低很少且无中间产物生成,表明 TiO_2 的活性较低;5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 、8% PF/ TiO_2 、8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂在 212 nm 和 269 nm 处的峰逐步降低并趋于平缓,8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂在 t 为 30~60 min 时,在 290 nm 处检测到对苯醌、多酚中间产物,在 t 为 90 min 时峰变平缓,说明该催化剂的催化效率高,苯酚的降解率提高,120 min 时苯酚就被完全降解。由从此可以得

出, Fe_3O_4 与 PF 的掺杂增强了催化剂对可见光的吸收,提高了对苯酚的光催化降解活性^[11]。

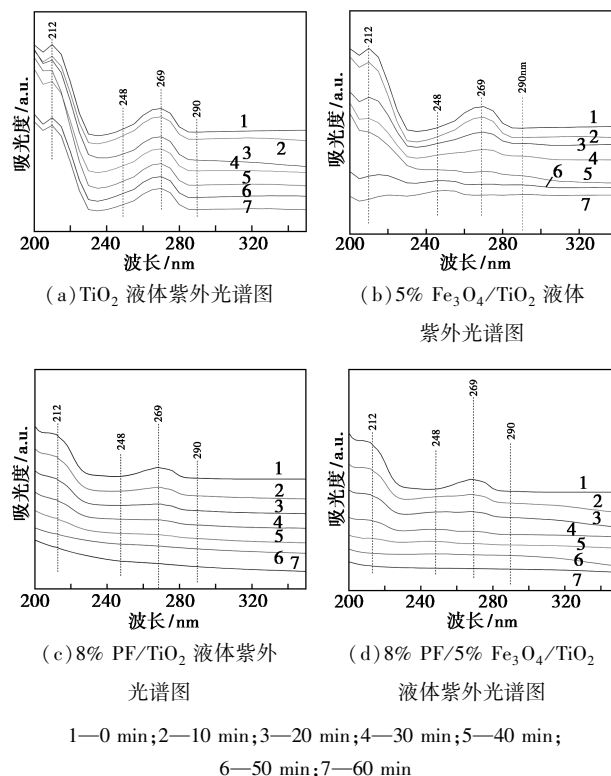


图 3 不同催化剂下苯酚溶液反应不同时间后的紫外光谱

2.1.4 光催化剂磁回收性能的研究

为考察光催化剂的磁回收及循环利用,选取 5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (200℃、4 h) 和 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (200℃、4 h) 2 种催化剂进行表征,结果如图 4 所示。由图 4 可知, Fe_3O_4 的负载提高了 TiO_2 的磁回收性能,8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的催化剂具有较高磁回收性能,重复使用 5 次后,回收率仍达 75.80%。说明 PF 的负载不仅提高了催化剂的可见光响应,增加催化剂的活性,同时对磁载 TiO_2 起到一定的包覆作用,从而减少催化剂的损失^[12]。 TiO_2 和 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁回收性能对比如图 5

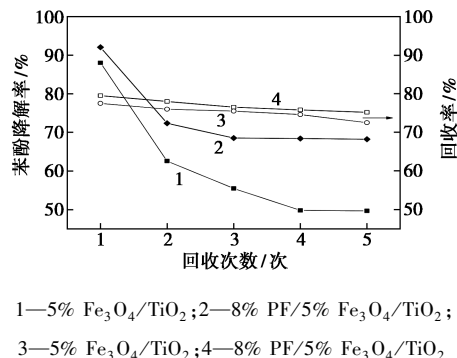


图 4 回收次数与各催化剂活性及回收率图

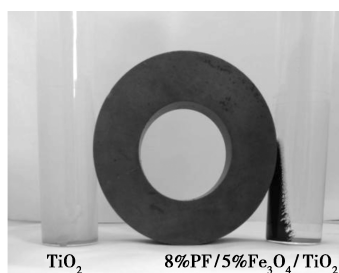


图5 催化剂磁回收性能对比图

所示。由图5可知,8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂ 具有明显的磁回收性能。

2.1.5 光催化氧化过程中的活性物质

以乙醇、碘化钾、对苯醌作为·OH、h_{vb}⁺、·O₂⁻的猝灭剂,探索光催化降解苯酚反应中主要活性物质^[13]。不同活性物质对光催化降解苯酚的影响如表1所示。

表1 不同活性物质对于光催化降解苯酚的影响 %

物质	无添加	乙醇	碘化钾	对苯醌
TiO ₂	56	34	51	40
5% Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	85	21	49	28
8% PF/5% Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	96	70.50	52	35

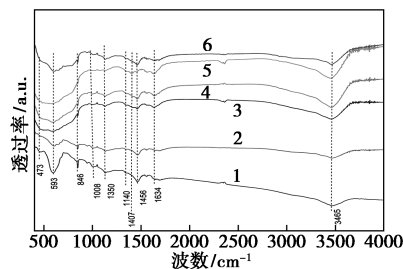
由表1可知,对于TiO₂和5% Fe₃O₄/TiO₂,添加乙醇、对苯醌和碘化钾的苯酚溶液中,光催化降解苯酚的活性明显降低,说明·OH、·O₂⁻和h_{vb}⁺均参与光催化反应;其中添加乙醇后,苯酚降解率显著下降,表明苯酚的降解主要受·OH氧化反应的影响;在TiO₂和5% Fe₃O₄/TiO₂光催化降解苯酚的活性物质能力大小为:·OH>·O₂⁻>h_{vb}⁺。而对于8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂,添加乙醇时下降程度较低,表明苯酚的降解受·OH氧化反应的影响较小;添加碘化钾和对苯醌,苯酚的光催化降解被抑制,表明苯酚的降解受h_{vb}⁺和·O₂⁻的氧化作用的影响;与TiO₂和5% Fe₃O₄/TiO₂催化剂的反应有所不同,在该催化剂条件下,苯酚的降解主要受·O₂⁻的氧化作用的影响。8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂光催化降解苯酚活性物质能力大小为:·O₂⁻>h_{vb}⁺>·OH。

2.2 各光催化剂物相表征

2.2.1 红外表征

各催化剂的红外谱图如图6所示。由图6中可以看出,5% Fe₃O₄/TiO₂、8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂在473 cm⁻¹处有明显的吸收峰,为Fe—O键的倍频峰。8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂在593 cm⁻¹处峰强度降低、峰型变宽。这是由于C—C键、Fe—O键、Ti—O键相互影响所致。846 cm⁻¹处复合催化剂的峰减小,

PF的加入对Fe₃O₄与TiO₂进行了部分隔离,使其倍频峰降低,同时PF与Fe₃O₄、TiO₂复合也使PF的C—H振动减弱。1 008 cm⁻¹处的峰是由—CH₂OH振动引起,由TiO₂制备过程中乙醇引入。1 350 cm⁻¹处为—CH₃引起的振动峰。1 140 cm⁻¹处的峰是由C—O—C的伸缩振动或C—O单键引起的振动。1 464~1 642 cm⁻¹之间的峰和3 465 cm⁻¹处的峰均是由催化剂中的水及PF中的酚羟基引起的^[14]。

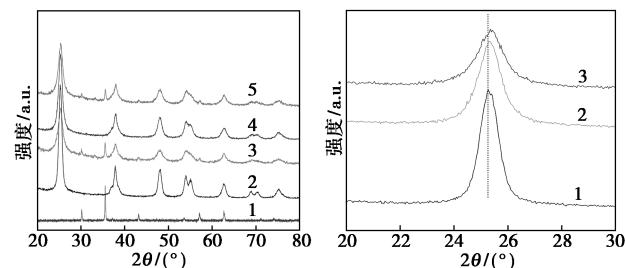


1—Fe₃O₄;2—PF;3—TiO₂;4—8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂;
5—5% Fe₃O₄/TiO₂;6—8% PF/TiO₂

图6 不同催化剂红外光谱图

2.2.2 XRD 表征

为考察所制备催化剂的物相结构,对其进行了XRD表征,结果如图7所示。由图7可知,纯TiO₂(200℃、4 h)及其他TiO₂基催化剂中TiO₂均呈锐钛矿相。5% Fe₃O₄/TiO₂、8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂(200℃、4 h)催化剂在2θ=35.58°处出现Fe₃O₄的衍射峰,在2θ=33.17°有微弱的Fe₂O₃峰。说明样品中有部分Fe₃O₄被空气氧化成为Fe₂O₃。从图7(b)中可以看出,相对于TiO₂,含有PF的8% PF/TiO₂、8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂样品的衍射峰均出现小角度的偏移现象。根据Bragg公式可知,这是由于晶格膨胀所致。说明PF的引入导致了TiO₂的晶格膨胀^[15]。



1—Fe₃O₄;2—TiO₂; 1—TiO₂;2—8% PF/TiO₂;
3—5% Fe₃O₄/TiO₂; 3—8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂;
4—8% PF/TiO₂;
5—8% PF/5% Fe₃O₄/TiO₂

(a) XRD 谱图

(b) XRD 的局部放大图

图7 各光催化剂的 XRD 图谱

采用 Scherrer 公式对各催化剂中的 TiO_2 晶粒尺寸进行计算:

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta$$

式中: K 为 Scherrer 常数, 其值 Scherrer 为 0.89; D 为晶粒尺寸, nm; β 为积分半高宽度; θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长, 其值为 0.154 056 nm。

计算各物质中 TiO_2 粒子的晶粒尺寸 (以 $2\theta = 25.31^\circ$ 计算), 结果如表 2 所示。

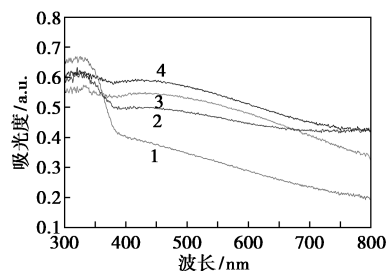
表 2 各催化剂中 TiO_2 的粒径

物质	TiO_2 粒径/nm
$\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$	10.00
5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$	7.16
8% PF/ $\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$	7.83
8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$	7.12

由表 2 可知, Fe_3O_4 、PF 与 TiO_2 复合后, TiO_2 晶粒尺寸有很大降低, 粒径的减小增加了光生电子和空穴的传递速度, 提高了光催化降解苯酚的活性。这与其光催化活性表征数据一致。

2.2.3 UV-Vis 表征

为考查催化剂的光吸收性能, 对所制备的催化剂进行了固体紫外吸收光谱分析, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 在 200~400 nm 处出现明显的吸收带, 是与钛配位的氧原子的电子跃迁到中心钛原子的空轨道, 即 $\text{O}2p \rightarrow \text{Ti}3d$ 电荷转移形成的特征吸收, 其中 248 nm 处为四面体配位钛的特征峰, 300 nm 左右的吸收峰是锐钛矿即八面体配位钛的吸收峰。500 nm 左右的吸收峰为 $\text{Fe}-\text{O}$ 吸收峰。从光吸收性能来看, 掺杂了 Fe_3O_4 和 PF 的 TiO_2 催化剂的光吸收性能均高于纯 TiO_2 , 特别是在可见光区, 其光吸收性能有明显地提高^[16]。8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 在可见光吸收范围内具有较强的光吸收能力。催化剂的光吸收性能与苯酚光催化降解活性正相关, 同时铁离子与 PF 的掺杂降低了 TiO_2 的粒径, 提



1— TiO_2 ; 2—5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; 3—8% PF/ TiO_2 ;
4—8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

图 8 各光催化剂的 UV-Vis 图谱

高了光催化活性, 佐证了采用溶胶-凝胶法制备的 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$ 具有较高的太阳光催化降解苯酚的活性的数据。

2.2.4 SEM 表征

8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的扫描电镜图如图 9 所示。

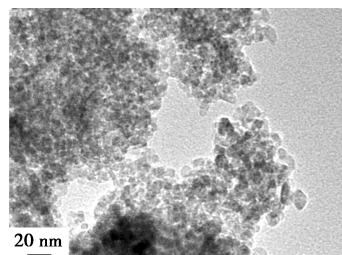


图 9 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的 TEM 图谱

由图 9 中可以看出, 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(200^\circ\text{C}, 4\text{ h})$ 中的 TiO_2 颗粒分布比较均匀, 无明显的团聚现象, 粒径大约为 8 nm。且 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 中负载的 Fe_3O_4 在 TiO_2 上分布均匀, 无明显的团聚现象。

3 结论

以 PF 作为非金属掺杂、 Fe_3O_4 为磁性载体, 通过溶胶-凝胶法制备了 PF/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化材料, 考察复合材料在太阳光照射下对苯酚的降解率。所制备的复合材料中 TiO_2 粒径在 8 nm 左右, 为锐钛矿结构, Fe_3O_4 的负载赋予了复合材料磁回收性能, PF 的包覆提高了样品可见光吸收性能, 减少了复合材料回收损失。太阳光催化降解苯酚的研究表明, 当反应 180 min 后, 8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 对 10 mg/L 苯酚降解率达 92.51%, 优于纯 TiO_2 且具有较好的磁回收性能。8% PF/5% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化降解苯酚过程中, 经历对苯醌、多酚中间产物的生成过程, 中间产物全部矿化为 CO_2 和 H_2O , 达到了光催化降解的目的。

参考文献

- [1] Hameed B H, Rahman A A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 576-581.
- [2] Ali Gundogdu, Celal Duran, Basri Senturk H, et al. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 8: 2733-2743.

(下转第 128 页)

- [4] Bai S, Jiang L, Xu N, *et al.* Enhancement of mechanical and electrical properties of graphene/cement composite due to improved dispersion of graphene by addition of silica fume[J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 164(10):433-441.
- [5] Wang X, Wu M, Zhang B, *et al.* Phase-transfer method synthesis hydroxyethyl cellulose lauryl ether[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2019, 562:383-391.
- [6] 岳远霞, 杨英, 冯庆, 等. 锐钛矿型 TiO₂(101) 面对常见还原性气体 CO, SO₂, H₂S 吸附的微观机制与光学气敏特性研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(6):6088-6092.
- [7] Sharma M, Aljawfi R N, Kumari K, *et al.* Investigation of local atomic structure of Ni doped SnO₂ thin films via X-ray absorption spectroscopy and their magnetic properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 30(1):760-770.
- [8] Sun Hao, Liu Xu, Liu Bingshan, *et al.* Preparation and properties of antimony doped tin oxide nanopowders and their conductivity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 83:354-359.
- [9] Tuyan M, Ahari R S, Erdem T K, *et al.* Influence of thixotropy determined by different test methods on formwork pressure of self-consolidating concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 173(10):189-200.
- [10] Liu H, Jiang Y, Liu D, *et al.* Thermal effect on microstructure vibration of SiO₂ thin films[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2018, 96:101-105.
- [11] None. Technology Trends in the powder coating industry[J]. *Focus on Powder Coatings*, 2018, 2018, (1):05-12.
- [12] Hu X, Sejas S A, Cai M, *et al.* Decadal evolution of the surface energy budget during the fast warming and global warming hiatus periods in the ERA-interim[J]. *Climate Dynamics*, 2019, 52(3-4):2005-2016.
- [13] Pokhodnya K, Anderson K, Kilina S, *et al.* Mechanism of charged, neutral, mono-, and polyatomic donor ligand coordination to perchlorinated cyclohexasilane (Si₆Cl₁₂) [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16):4067-4073.
- [14] 董仁琼, 王晴雯, 沈佳斌, 等. 碳纳米管在热塑性聚氨酯中的交替多层分布及退火处理对复合材料导电性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(7):95-99.
- [15] Wei Y, Solomon M J, Larson R G. Time-dependent shear rate inhomogeneities and shear bands in a thixotropic yield-stress fluid under transient shear[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(39):7956-7967.
- [16] Eberhard U, Seybold H J, Secchi E, *et al.* Mapping the local viscosity of non-Newtonian fluids flowing through disordered porous structures[J]. *Entific Reports*, 2020, 10(1):11733.
- [17] 康艳蓓, 张浩, 许岩. 管内假塑性流体沿程损失数值研究[J]. *区域供热*, 2018, (3):131-135.
- [18] 高蒲, 杨贤. 聚氯乙烯抗石击涂料喷涂扇幅影响因素的研究[J]. *涂料工业*, 2018, 48(5):75-79.
- [19] 杨俊升, 黄多辉. 环状聚合物及其对应的线性链熔体在启动剪切场下流变特性的分子动力学模拟研究[J]. *物理学报*, 2019, 68(13):287-294.
- [20] 张慧. 含短切玻璃纤维的熔模精铸型壳用硅溶胶涂料的流变行为[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2015.
- [21] Perepelkin N V, Kovalev A E, Gorb S N, *et al.* Estimation of the elastic modulus and the work of adhesion of soft materials using the extended Borodich-Galanov (BG) method and depth sensing indentation[J]. *Mechanics of Materials*, 2019, 129:198-213. ■

(上接第 122 页)

- [3] Liu Yazhi, Ding Shanshan, Xu Jian, *et al.* Preparation of a p-n heterojunction BiFeO₃@TiO₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 38:1052-1062.
- [4] 杨世迎, 薛艺超, 王满倩. 络合态属废水处理: 基于高级氧化技术的解络合机制[J]. *化学进展*, 2019, 31:1187-1198.
- [5] Marciano Fabiano de Almeida, Carlos Roberto Bellato, Ann Honor Mounter, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:1765-1775.
- [6] Mohamed H H Ali, Afify D Al-Afify, Mohamed E Goher. Preparation and characterization of graphene-TiO₂ nanocomposite for enhanced photodegradation of Rhodamine-B dye[J]. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2018, 44:263-270.
- [7] 陈立静, 王婷, 陈锋, 等. 以酚醛树脂为碳源的碳改性 TiO₂ 可见光光催化剂[J]. *催化学报*, 2011, 122:699-703.
- [8] Sarunas Varnagiris, Arturs Medvids, Martynas Lelis, *et al.* Blackcarbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, 382:1-9.
- [9] 谭万春, 喻辰雪, 胡帅飞, 等. 沸石负载 Fe₃O₄ 光催化氧化去除水中苯酚[J]. *环境工程学报*, 2014, 6:2354-2358.
- [10] He Zhiqiao, Xie Lei, Tu Jinjun, *et al.* Visiblelight-induced degradation of phenol over iodine-doped titanium dioxide modified-withplatinum; Role of platinum and the reaction mechanism[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114:526-532.
- [11] Li Changcheng, Gao Mengyao, Sun Xiaojun, *et al.* Rational combination of covalent-organic framework and nano TiO₂ by covalent bonds to realize dramatically enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266:1-9.
- [12] Eliasda Costa, Patricio P Zamora, Aldo J G Zarbin, *et al.* Novel TiO₂/C nanocomposites: Synthesis, characterization, and application as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368:121-127.
- [13] 姜建辉, 梁鹏举, 刘速, 等. Cu、Ni 共掺杂 ZnO 光催化性能及机理[J]. *无机化学学报*, 2018, 34:499-506.
- [14] Murcia J J, Hidalgo M C, JANavioa, *et al.* Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150:107-115.
- [15] Arana J, Portillo-Carrizoc D, Ortega Méndez J A, *et al.* Effect of Lewis acid centres and H₂O₂-complexes on the photocatalytic degradation of phenol[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2012, 249:61-69.
- [16] 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料的制备及性能[J]. *化学学报*, 2004, 62:2093-2097. ■