

文章编号:1000-582X(2009)06-705-06

# CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光催化体系中亚甲基蓝脱色机理

吉芳英,徐璇,范子红,邱雁,袁云松

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400030)

**摘要:**采用水解法制备了具可见光响应能力的 CuO/TiO<sub>2</sub> 光催化剂。通过对不同光源和 pH 条件下体系中 ·OH 存在量和脱色率的考察,提出了亚甲基蓝光催化脱色的机理。紫外光照射时,酸性条件下体系中有大量 ·OH 生成,·OH 扩散至液相中起主要脱色作用;碱性条件下 ·OH 生成量较少,·OH 通过与吸附于催化剂表面的亚甲基蓝作用来实现脱色;中性时两者协同作用。该 3 种条件下脱色率均远高于弱酸和弱碱时。光源为可见光时,光催化体系中电子传递产生回路,各种 pH 条件下体系中均只有少量 ·OH 生成。酸性和中性条件下 ·OH 必须扩散至液相中与亚甲基蓝反应,脱色率极低;碱性条件下亚甲基蓝被吸附于催化剂表面,·OH 利用效率提高,同时由于光敏化作用的存在,使得脱色率极高。

**关键词:**光催化;羟基自由基;CuO/TiO<sub>2</sub>;亚甲基蓝

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

## The decoloration mechanism of Methylene Blue in a CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalytic system

Ji Fang-ying, XU Xuan, FAN Zi-hong, QIU Yan, YUAN Yun-song

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment,  
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China)

**Abstract:** A CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst is prepared using the hydrolysis method. It exhibits excellent photocatalytic activity under both UV and Vis light. After investigating the quantity of hydroxyl radicals and the decoloration rate under different pH situations irradiated by UV or Vis light, a new methylene (MB) blue photocatalytic decoloration mechanism is proposed. Under UV light irradiation, methylene blue is decolorated by mass hydroxyl radicals which diffuse into the liquid phase in acidic conditions. A few hydroxyl radicals are generated in alkaline conditions, and these radicals affect the MB which is absorbed on the photocatalyst surface. There is a synergistic effect of the above in neutral conditions. The removal rate under strongly acidic, strongly alkaline or neutral conditions is much higher than in weak acid or alkaline conditions. Under Vis light irradiation, fewer hydroxyl radicals exist in this system for an electron-transfer formation loop, and the hydroxyl radicals must diffuse into liquid to react with MB, so the decoloration rates are extremely low under acidic and neutral conditions. A high decoloration rate is achieved under strongly alkaline conditions because MB is absorbed on the surface of the photocatalyst which increases the hydroxyl radical utilization efficiency. Photosensitization also accelerates the decoloration.

**Key words:** photocatalysis; hydroxyl radical; CuO/TiO<sub>2</sub>; methylene blue

收稿日期:2009-02-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50278101);教育部博士点基金资助项目(20070611009);重庆大学研究生科技创新基金资助项目(200904A1B0010316)

作者简介:吉芳英(1964-),女,重庆大学教授,博士生导师,主要从事水污染控制研究,(E-mail)jfy@cqu.edu.cn.  
欢迎访问重庆大学期刊社网 <http://qks.cqu.edu.cn>

自1976年Cary<sup>[1]</sup>报道紫外光照射下TiO<sub>2</sub>可使难生物降解的多氯联苯脱氯后,纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂作为一种水处理技术引起了各国众多研究者的广泛关注<sup>[2-9]</sup>。由于光催化反应过程中产生的高活性自由基能够将多数有机污染物彻底氧化矿化,最终生成H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等无机小分子,使得光催化技术成为一种非常有前途的污染治理技术。Hoigne<sup>[10]</sup>系统地提出高级氧化技术和机理,认为高级氧化的机理是通过不同途径产生羟基自由基从而氧化和降解有机物的过程。由于·OH的反应活性大、寿命短、存在浓度低,因此在废水处理过程中要研究其状态具有一定困难。近年来由于仪器分析技术的发展,开发了许多检测·OH的新技术<sup>[11-12]</sup>,为进一步研究光催化反应机理提供了可行性。笔者在不同光源照射下,以亚甲基蓝模拟难脱色染料废水,采用荧光法较系统地研究了光催化反应体系中的·OH变化情况,并以此为基础对光催化反应机理给出了新的解释。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验所用的主要试剂有:亚甲基蓝生物染色剂(分析纯);钛酸四正丁酯(分析纯);对苯二甲酸(化学纯);丁醇,硝酸铜和氢氧化钠(分析纯);30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。实验所使用的主要仪器设备有:F-7000型荧光分光光度(Hitachi);ASAP2010型比表面及孔隙度分析仪(美国麦克);X射线衍射仪(日本岛津);721E型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);PHS-3C型精密pH计(上海精密科学仪器有限公司);ZY3-150型高压汞灯(福建源光亚明电器有限公司,发射峰365 nm)。

### 1.2 CuO/TiO<sub>2</sub>的制备及表征

室温下将一定量的钛酸四正丁酯Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>溶于丁醇中(溶液A);另将一定量的蒸馏水和冰醋酸也溶于丁醇中(溶液B)。在机械搅拌器搅拌下将溶液B加入溶液A。混合液中,钛酸四正丁酯、蒸馏水和冰醋酸的含量分别为0.5 mol/L、4.0 mol/L和1.5 mol/L,老化2 d后产物为凝胶状。将凝胶烘干,研磨,空气气氛下在马弗炉中600℃下焙烧5 h,得到白色TiO<sub>2</sub>粉末。取一定量硝酸铜与TiO<sub>2</sub>粉末溶于水,在100℃水浴中加热至水份蒸干,碾磨,最后于马弗炉中500℃下空气气氛焙烧4 h,得到CuO负载型TiO<sub>2</sub>光催化剂,记为CuO/TiO<sub>2</sub>。CuO负载量根据TiO<sub>2</sub>的BET比表面积确定,比例为0.1 mol CuO/100 m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>。

采用比表面及孔隙度分析仪分析催化剂的比表面积和孔径分布情况。其BET比表面积为

181 m<sup>2</sup>/g,孔径主要分布在5~8 nm之间。采用X射线衍射仪表征催化剂晶型,XRD图如图1所示。将衍射图谱与Jcpds卡比对可知制得的TiO<sub>2</sub>属于锐钛矿型。由谢乐公式计算催化剂的平均粒径为19.83 nm。对比图1中a、b曲线发现,负载型CuO/TiO<sub>2</sub>光催化剂的衍射峰是由完好的TiO<sub>2</sub>衍射峰和CuO衍射峰组合而成的。CuO晶体的形成有利于利用CuO晶体的窄禁带宽度,使催化剂的激发光谱红移。图2为Degussa P25、自制TiO<sub>2</sub>和CuO/TiO<sub>2</sub>光催化剂的紫外-可见漫反射图谱。从图中可以看出自制TiO<sub>2</sub>与Degussa P25的激发波长范围基本一致,均在紫外光区,而改性后的CuO/TiO<sub>2</sub>光催化剂则红移至可见光范围,其吸收边为890 nm。紫外-可见漫反射表征证明CuO晶体负载改性对TiO<sub>2</sub>可见光响应性能的提高具有极其显著的意义。

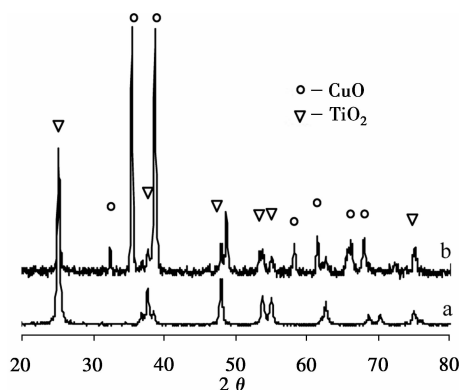


图1 TiO<sub>2</sub>和CuO/TiO<sub>2</sub>的XRD衍射图

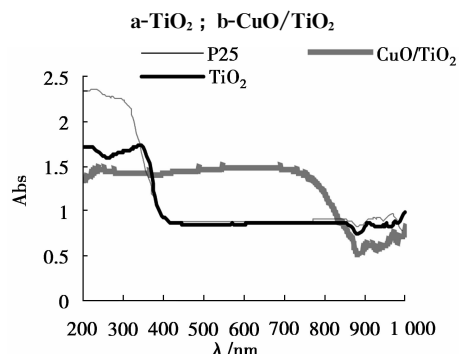


图2 CuO/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>和P25催化剂的紫外可见漫反射图谱

### 1.3 实验方法

光催化反应容器为1 000 mL烧杯,反应液为1 000 mL亚甲基蓝溶液。采用日光灯模拟可见光源,高压汞灯模拟紫外光源,反应均进行2 h,30 min取样1次。

实验选用的亚甲基蓝属于氧化还原型指示剂,实验pH值在3~11内,最大吸收波长和吸光度几乎不随pH变化,最大吸收波长为665 nm。因此,试验过程中直接用665 nm处吸光度的变化值来表

示亚甲基蓝的光催化脱色转化度。体系中·OH生成量采用荧光法检测<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同体系中亚甲基蓝的光催化脱色率

在初始色度为 1 000 倍的 1 000 mL 亚甲基蓝溶液中分别加入 0.1 g TiO<sub>2</sub> 和 0.1 g CuO/TiO<sub>2</sub> 催化剂,同时加入 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分别采用 UV 和 Vis 照射 2 h。反应开始前用盐酸或氢氧化钠将 pH 值调至预定值。脱色效果如图 3~图 6 所示。

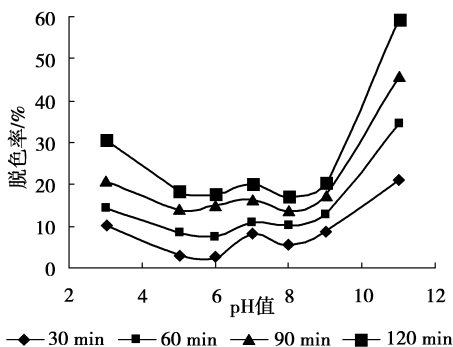


图 3 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系紫外光照射下脱色率随 pH 变化情况

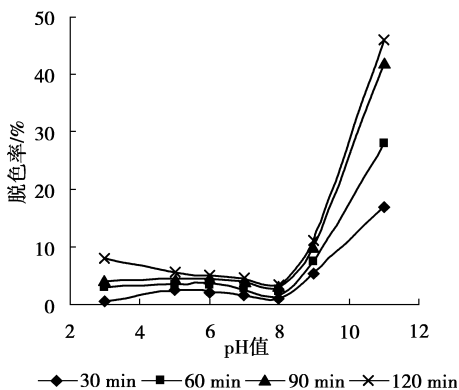


图 4 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系可见光照射下脱色率随 pH 变化情况

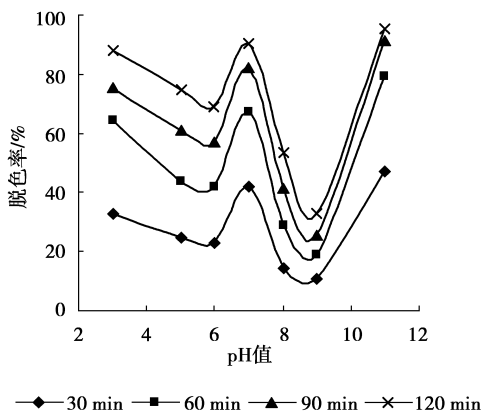


图 5 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系紫外光照射下脱色率随 pH 变化情况

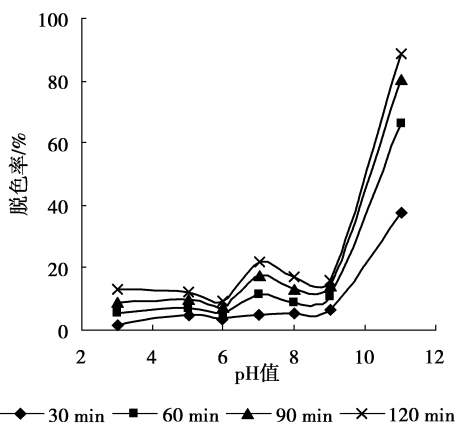


图 6 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系可见光照射下脱色率随 pH 变化情况

从图 3、4 可以看出,CuO 负载改性前,TiO<sub>2</sub> 在紫外和可见光下都表现出了一定的光催化活性。在紫外光照射下体系在强酸(pH=3)和强碱性(pH=11)条件下表现出了较高的催化能力,中性和弱酸碱性条件时较低。在可见光照射下体系只在强碱性(pH=11)条件下表现出较高的光催化能力,这可能是在强碱性条件下 TiO<sub>2</sub> 吸附 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后形成了表面络合物<sup>[13]</sup>,该络合物在可见光范围有吸收,使体系获得了可见光活性。从图 5、6 也可以看出,经过 CuO 改性之后,体系在紫外光照射下亚甲基蓝在强酸强碱(pH=3、11)和中性(pH=7)条件时脱色效果最好,在弱酸弱碱性(pH=5、6、8、9)环境中脱色效果较差,其中弱酸时又好于弱碱。而当光源为可见光时,催化剂只在强碱性条件下表现出极大的催化活性,在其它 pH 条件下时活性很低。

对比图 3、4 和图 5、6 可以发现,在负载改性后体系在紫外和可见 2 种光源下的光催化活性都得到了大幅度提高。紫外光照射条件下光催化活性的提高,说明了通过 CuO 晶体在 TiO<sub>2</sub> 晶体上的负载实现了空穴-电子对的分离,降低了空穴-电子的复合几率,极大地提高了体系的光催化性能。而可见光照射时催化能力的增强,可以认为是改性后催化剂在可见光区吸收能力增强引起的。催化剂可见光催化活性的增加与紫外-可见漫反射表征结果相一致(见图 2)。

### 2.2 不同光催化体系中·OH 的变化规律

在进行亚甲基蓝脱色率实验的同时,采用荧光法测定相应光催化体系中·OH 浓度。·OH 浓度采用荧光强度表示,为相对浓度。各 pH 条件下不同体系中·OH 存在量变化情况见图 7-图 10。从图 7、8 中可以看到,对于 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系,紫外光照射时体系中·OH 存在量随 pH 值变化而剧烈变化,规律为酸性>中性>碱性;可见光照射时·OH

存在量基本保持在较低水平。从图 9、10 中可以看到,在 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中,紫外光照射时体系中 ·OH 存在量在反应开始时就出现明显不同,反应过程中则较为平稳;而当光源为可见光时 ·OH 存在量在反应开始时基本相同,反应过程开始 30 min 后产生明显差别,以后趋于平稳。在 2 种光源下 ·OH 存在量均随 pH 值不同产生了很大差异,且总变化规律均为酸性>中性>碱性。

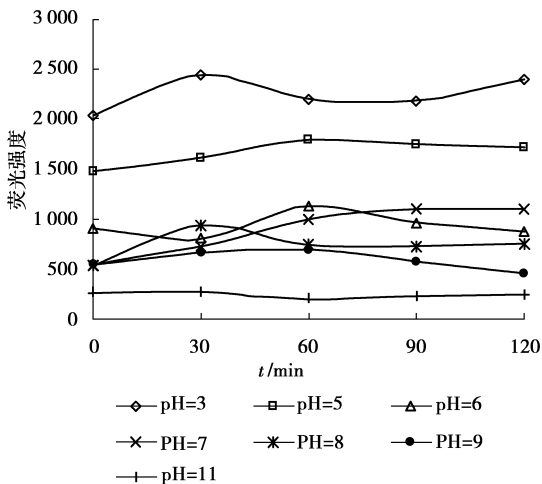


图 7 紫外光照射下 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 ·OH 随 pH 变化图

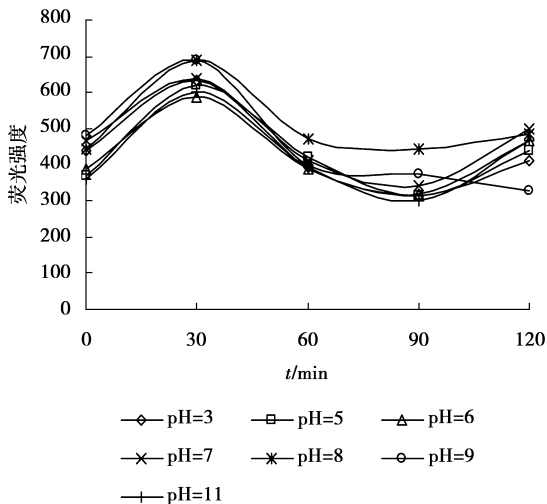


图 8 可见光照射下 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 ·OH 随 pH 变化图

对比 TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系,紫外光为光源时,体系中 ·OH 变化规律基本一致,但后者中存在量高于前者。可见光为光源时,·OH 变化规律和存在量均出现明显区别,高 pH 值时 ·OH 存在量基本相同,低 pH 值时后者远高于前者。另外,对比 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系不同光源时可以发现,紫外光照射时体系中 ·OH 在反应开始时就迅速达到了产生-消耗平衡,而可见光照射时在

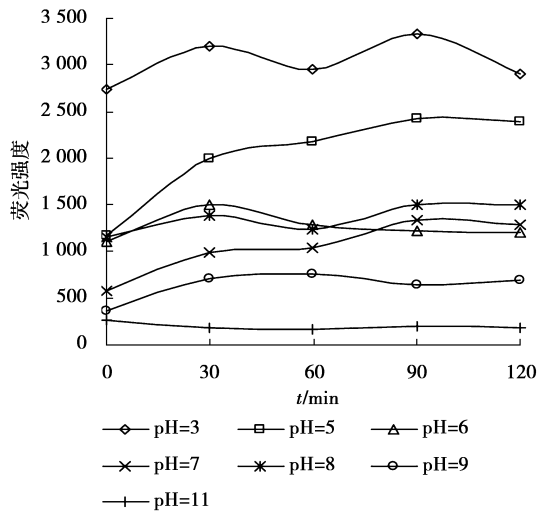


图 9 紫外光照射下 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 ·OH 随 pH 变化图

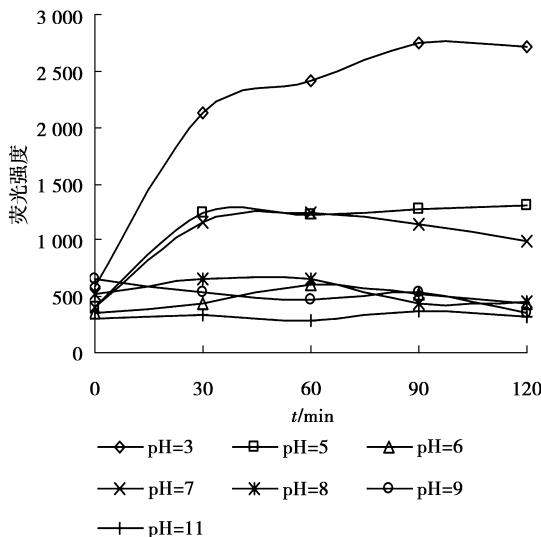


图 10 可见光照射下 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 ·OH 随 pH 变化图

反应开始约 60 min 后达到平衡。这说明紫外光条件下体系中 ·OH 生成速度要远快于可见光时。

### 2.3 亚甲基蓝光催化脱色机理探讨

文献[10]表明 ·OH 是光催化体系中最重要中间物质。研究发现 ·OH 的存在量与污染物的脱色率并不是简单的正比关系。例如图 5 可以看出 pH 为 3、7 和 11 时,亚甲基蓝的 2 h 光催化脱色率基本相同(均在 85%~90%左右),但是 3 种条件下的 ·OH 的存在量却存在显著差异(见图 9)。考虑到处理对象的特性,光催化反应可能存在多条反应途径。

资料显示,在强酸性条件下 TiO<sub>2</sub> 表面质子化,带正电荷,有利于光生电子向催化剂表面转移;在强碱性条件下,由于大量 OH<sup>-</sup> 的存在,TiO<sub>2</sub> 表面带负电荷,不利于光生电子向催化剂表面迁移。同时,亚

甲基蓝有色离子为阳离子<sup>[14]</sup>。光催化体系中污染物的脱色由 3 部分脱色作用共同完成: 第 1 部分为扩散至液相中的 ·OH 对分散于液相中的污染物的脱色; 第 2 部分为催化剂表面的 ·OH 对吸附于催化剂表面的污染物的脱色; 第 3 部分为发生于催化剂表面的光敏化脱色。3 部分作用在不同外部条件下的重要性不同。文中以亚甲基蓝脱色转化为例, 采用具有可见光响应能力的 CuO/TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 进一步探讨紫外光和可见光照射下的详细机理。

### 2.3.1 紫外光照射下脱色机理

在紫外光区亚甲基蓝只在 292 nm 处有吸收峰, 因此在实验条件下亚甲基蓝并不能被激发, 体系中并没有光敏化作用发生。此时体系中只有 TiO<sub>2</sub> 被激发, 电子从 TiO<sub>2</sub> 价带跃迁至导带。由于 CuO 导带能级比 TiO<sub>2</sub> 更负, 光生电子会迁移至 CuO 导带, 价带空穴则保留在 TiO<sub>2</sub> 价带, 实现了空穴-电子对的分离。光生电子和价带空穴都会通过不同途径产生 ·OH, 因此在紫外光照射条件下 ·OH 生成速度非常快, 实验中 ·OH 存在量在反应开始之后就迅速达到了产生-消耗的动态平衡(见图 9)。其反应机理如图 11 所示。

强酸性条件下, 催化剂表面带正电荷, 进一步提高了 ·OH 的生成速度, 有利于液相中亚甲基蓝的脱色转化。但是由于亚甲基蓝分子在溶液中电离后也带正电, 与催化剂颗粒发生排斥作用, 不利于亚甲基蓝在催化剂表面的吸附, 因此发生在催化剂表面的脱色效果很小。在强碱性条件下, 催化剂表面带负电荷, 不利于 ·OH 的生成, 因此发生在反应液液相中由 ·OH 引起的光催化脱色作用较小。但是由于异种电荷的吸引作用, 非常有利于亚甲基蓝在催化剂颗粒表面的吸附, 因此可以极大提高 ·OH 的作用效率, 脱色率仍然很高, 但主要发生在催化剂表面。在其它 pH 条件下的光催化脱色作用均为这两种作用的综合表现, 表现的结果为中性条件脱色较好, 而弱酸弱碱条件时较差。

### 2.3.2 可见光照射下脱色机理

可见光照射条件下亚甲基蓝光催化脱色机理见图 12。在可见光照射下, CuO 和亚甲基蓝同时被激发。激发态亚甲基蓝将光生电子注入 TiO<sub>2</sub> 导带形成正碳自由基(dye<sup>+</sup>·), 这一过程与光敏化作用机理相同, 可能产生正碳自由基。而此时由于 CuO 晶体的存在, CuO 导带会优先于 O<sub>2</sub> 等物质得到电子, 因此 O<sub>2</sub> 通过获得 TiO<sub>2</sub> 导带电子生成 ·OH 这条途径被抑制<sup>[15-16]</sup>。CuO 导带获得的电子也不能传递给 O<sub>2</sub>, 而是由氧化态亚甲基蓝获得。这一过程形成

了电子传递回路, 没有 ·OH 的生成, 也抑制了正碳自由基的大量产生。另一方面, CuO 价态空穴则传递至 TiO<sub>2</sub> 价带, 通过与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的作用生成 ·OH, 这一过程与紫外光照射时完全相同。总的说来, 由于少了导带电子的作用, 可见光照射时体系中 ·OH 的生成速度和产生量都远远小于紫外光照射时。这一结果通过检测体系中的 ·OH 存在量和达到产生-消耗平衡的时间得到证实。

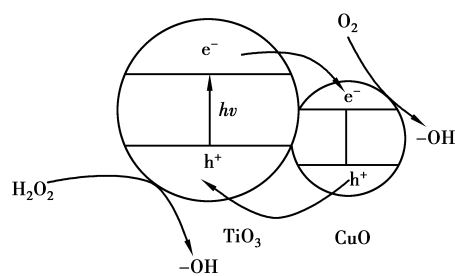


图 11 紫外光照射条件下亚甲基蓝光催化脱色机理

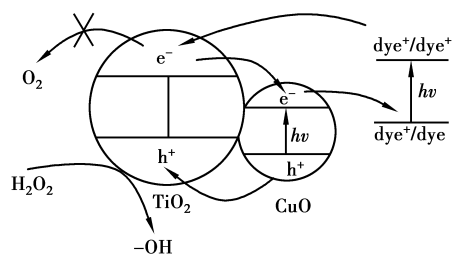


图 12 可见光照射条件下亚甲基蓝光催化脱色机理

在低 pH 值条件下, 由于体系中只有一条产生 ·OH 的途径, 生成的 ·OH 量较少, 同时亚甲基蓝大量分散于液相中并未被吸附于催化剂表面, 光敏化作用并不剧烈, 因此脱色率极低。在高 pH 值条件下由于亚甲基蓝被不断吸附于催化剂表面, 使得生成的 ·OH 可以有效的与其作用, 脱色率得到极大提高。尽管存在电子传递的回路, 由于光敏化作用的剧烈发生, 体系中也会存在一定数量的正碳自由基, 正碳自由基通过一系列作用也能在一定程度上提高脱色率<sup>[17-18]</sup>。

## 3 结 论

1) 在 CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光催化剂体系中, 紫外光照射时, 在强酸性、强碱性和中性条件下都对亚甲基蓝染料有很好的脱色效果, 弱酸性和弱碱性时脱色率较低; 在可见光照射时, 只在强碱性条件下表现出很高的催化活性。

2) CuO/TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光催化剂体系中, 紫外光照射时甲基蓝的脱色由发生在液相中和催化剂表面的 2 部分 ·OH 脱色作用共同决定: 酸性条件下起作用的主要是前者; 碱性条件下主要为后者; 中性时两者

协同作用。可见光照射时电子传递途径产生回路,致使体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 量和生成速度远低于紫外光照射时。中性或低pH条件下由于亚甲基蓝分散于液相,故脱色率极低;强碱性条件,亚甲基蓝吸附于催化剂表面,脱色率较高。

3) 污染物在催化剂表面的吸附对污染物的去除非常重要。碱性条件下亚甲基蓝被吸附于催化剂表面,因此无论在紫外光还是可见光照射时,碱性条件下的脱色率均优于其它条件时。

#### 参考文献:

- [1] CAREY J H, AWRENCE J, TOSINE M H. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions Bull[J]. Environ Contam Toxicol, 1976, 16:697-701.
- [2] BRILMYER, GEORGE H, FUJISHIMA, et al. Photothermal spectroscopy [J]. Analytical Chemistry, 1977, 49(13):2057-2068.
- [3] ENRIC B, EVA M, ROSER S, et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 16(1): 31-42.
- [4] TERUHISA O, MIYAKO A, TSUTOMU U, et al. Preparation of S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. Applied Catalysis, 2004, 265(1):115-121.
- [5] 乔世俊,赵爱平,徐小莲,等. 二氧化钛光催化降解处理氨氮废水[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3):43-45. QIAO SHI-JUN, ZHAO AI-PING, XU XIAO-LIAN, et al. Study on ammonia nitrogen in wastewater degradation by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis [J]. Research of Environmental Sciences, 2005, 18(3):43-45.
- [6] 杨莉萍,刘震炎,施建伟,等. 负载  $\text{TiO}_2$  的泡沫镍网光催化降解甲醛的膜厚优化[J]. 中国环境科学, 2007, 27(3):404-408. YANG LI-PING, LIU ZHEN-YAN, SHI JIAN-WEI, et al. Optimal film thickness of  $\text{TiO}_2$  coated on foam nickels for the photocatalytic degradation of formaldehyde [J]. China Environmental Science, 2007, 27(3):404-408.
- [7] 王玉萍,袁俊秀,李杰,等.  $\text{Mo}_2\text{TiO}_7/\text{AC}$  光催化剂的制备及可见光降解  $\text{L}_2$  酸的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(8):1746-1751. WANG YU-PING, YUAN JUN-XIU, LI JIE, et al. Preparation of  $\text{Mo-TiO}_2/\text{activated carbon}$  and degradation of L-acid under visible light[J]. Environmental Science, 2007, 28(8):1746-1751.
- [8] 徐高田,校华,曾旭,等. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化-SBR 工艺处理印染废水的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1444-1450. XU GAO-TIAN, XIAO HUA, ZENG XU, et al. Dyestuff wastewater treatment by combined photocatalysis and SBR[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(9): 1444-1450.
- [9] 史载锋,任学昌,孔令仁,等.  $\text{TiO}_2$  光催化膜反应器的实验研究[J]. 环境科学研究, 2006, 19(2):95-99. SHI ZAI-FENG, REN XUE-CHANG, KONG LING-REN, et al. Experimental studies on the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic membrane reactor [J]. Research of Environmental Sciences, 2006, 19(2):95-99.
- [10] HOIGNE J, BADER H, HAAG W R, et al. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III inorganic compounds and radicals [J]. Water Research, 1985, 19(8): 993-1004.
- [11] 张雯,王绪绪,林华香,等. 磁场对光催化反应羟基自由基生成速率的影响[J]. 化学学报, 2005, 63(18): 1765-1768. ZHANG WEN, WANG XU-XU, LIN HUA-XIANG, et al. Influence of magnetic field on the formation rate of hydroxyl radical in photocatalysis[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(18):1765-1768.
- [12] LIU G M, ZHAO J C, HIDAKA H, et al. ESR spin-trapping detection of radical intermediates in the  $\text{TiO}_2$ -assisted photooxidation of sulforhodamine B under visible irradiation [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2000, 133(1-2): 83-88.
- [13] LI X Z, CHEN C C, ZHAO J C. Mechanism of photodecomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on  $\text{TiO}_2$  surface under visible light irradiation [J]. Langmuir, 2001, 17(13): 4118-4122.
- [14] NEDOLOUJKO, A, KIWI J.  $\text{TiO}_2$  speciation precluding mineralization of 4-tert-butylpyridine accelerated mineralization via Fenton photo-assisted reaction [J]. Water Research, 2000, 34(13): 3247-3284.
- [15] WU T X, LIU G M, ZHAO J C, et al. Evidence for  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation during the  $\text{TiO}_2$ -assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersion under visible light illumination [J]. Phys Chem B, 1999, 103(23):4862-4867.
- [16] 张胜利,陈小明,罗和安,等.  $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$  对甲基橙的光催化脱色机理[J]. 广州化学, 2004, 29(1): 15-19. ZHANG SHENG-LI, CHEN XIAO-MING, LUO HE-AN, et al. The photodegradation mechanism of dye in the  $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$  suspension using different lights [J]. Guangzhou Chemistry, 2004, 29(1): 15-19.
- [17] FERRY J L, GLAZE W H. Photocatalytic reduction of nitroorganics over illuminated titanium dioxide: Electron transfer between excited-state  $\text{TiO}_2$  and nitroaromatics[J]. Phys Chem B, 1998, 102(12):2239-2244.
- [18] CHO Y, CHOI W, LEE C H, et al. Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(5):966-970.