

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022081604

邴吉帅, 陈丽. Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化水中布洛芬[J]. 环境化学, 2024, 43(3): 828-833.

BING Jishuai, CHEN Li. Catalytic ozonation of ibuprofen by Fe-Al₂O₃/SBA-15 in water[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (3): 828-833.

Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化水中布洛芬*

邴吉帅^{1,2,3}** 陈丽¹

(1. 连云港市环境科技服务中心, 连云港, 222005; 2. 江苏省海洋资源开发研究院, 连云港, 222002;
3. 清华大学环境学院, 北京, 100084)

摘要 以嵌段共聚物为模板剂, 在酸性条件下水热合成 SBA-15. 将铁、铝负载于 SBA-15 表面制备 Fe-Al₂O₃/SBA-15 介孔分子筛催化剂, 并将其用于催化臭氧氧化水中布洛芬 (IBU). 透射电子显微镜、X 射线衍射、氮气吸附-脱附表征结果表明, 铁、铝均匀负载于 SBA-15 表面, 保持 SBA-15 有序的介孔结构, 具有较大的比表面积. 不同催化剂活性评价结果表明, 铁、铝的负载显著提高 SBA-15 催化臭氧氧化水中布洛芬的活性, 反应 60 min 后, Fe-Al₂O₃/SBA-15 的 TOC 去除率为 90%, 而 Al₂O₃/SBA-15、Fe/SBA-15 和 SBA-15 的 TOC 去除率分别为 65%、50% 和 36%, 单独臭氧氧化仅为 26%. 实验结果表明, 铁、铝的协同作用有利于臭氧分解为羟基自由基、超氧自由基和活性原子氧, 布洛芬和小分子有机酸吸附于催化剂表面从而有利于有机物的矿化. 催化剂重复利用 6 次后仍保持较高的催化活性和稳定性.

关键词 Fe-Al₂O₃/SBA-15, 催化臭氧氧化, 布洛芬, 活性氧.

Catalytic ozonation of ibuprofen by Fe-Al₂O₃/SBA-15 in water

BING Jishuai^{1,2,3}** CHEN Li¹

(1. Lianyungang Environmental Science and Technology Service Center, Lianyungang, 222005, China; 2. Marine Resources Development Institute of Jiangsu, Lianyungang, 222002, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract SBA-15 was synthesized hydrothermally in acidic conditions using block copolymer as template. Fe-Al₂O₃/SBA-15 mesoporous molecular sieve catalyst was prepared by loading iron and aluminum on the surface of SBA-15, and it was used for catalytic ozonation of ibuprofen in water. The characterization results of transmission electron microscope, X-ray diffraction and nitrogen adsorption desorption showed that iron and aluminum were uniformly loaded on the surface of SBA-15, maintaining the ordered mesoporous structure of SBA-15, and having a large specific surface area. The activity evaluation results of different catalysts showed that the loading of iron and aluminum significantly improved the catalytic activity of SBA-15 for ozonation of ibuprofen in water, and iron and aluminum had a synergistic effect. After 60 min of reaction, the TOC removal rate of Fe-Al₂O₃/SBA-15 was 90%, while that of Al₂O₃/SBA-15, Fe/SBA-15 and SBA-15 were 65%, 50% and 36%, respectively, and that of ozonation alone was only 26%. The experimental results showed that the synergistic effect of iron and aluminum was beneficial to the decomposition of ozone into hydroxyl radicals, superoxide radicals and active atomic oxygen. Ibuprofen and small molecule organic acid were adsorbed on the surface of the catalyst, which was conducive to the mineralization of organic matter. The catalyst remains high catalytic activity and stability after being reused for 6

2022 年 8 月 16 日收稿 (Received: August 16, 2022).

* 江苏省博士后基金 (ZKK201904) 资助.

Supported by the Jiangsu Postdoctoral Fund Project (ZKK201904).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: jshbing@126.com

times.

Keywords Fe-Al₂O₃/SBA-15, catalytic ozonation, ibuprofen, active oxygen.

多相催化臭氧氧化技术是一种新型的在常温常压下将那些难以用臭氧单独氧化的有机污染物降解的方法^[1-3]。一直以来,高效、廉价和稳定的催化剂研制是催化臭氧氧化技术应用的关键。大量的金属氧化物或复合金属氧化物被合成用于有效的催化臭氧氧化水中的有机物,但存在比表面积小,活性组分价格昂贵等情况^[4-6]。由于不同催化剂的性质差异较大,催化臭氧氧化的机理也不尽相同,目前多相催化臭氧氧化技术尚未大规模应用^[7]。

据报道,Al₂O₃ 催化剂上的 Lewis 酸性位是促进臭氧有效分解的活性位点,在气态条件下,臭氧在 Al₂O₃ 表面分解为活性原子氧,但 Al₂O₃ 的比表面积有限^[8-9]。铁具有多价态,在自然界广泛存在,有利于臭氧有效分解^[10]。本研究通过水热法合成 SBA-15 作为载体,将铁、铝双金属负载于 SBA-15 表面制备 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化剂,用于催化臭氧氧化水中医药污染物布洛芬的研究,通过不同初始 pH 对催化反应的影响和电子自旋共振实验,研究催化反应机理。布洛芬(ibu)是一种抗炎药,估计全球年产量为数千吨,在地表水和废水中检测到的浓度范围为 ng·L⁻¹ 至低 μg·L⁻¹ 水平,ibu 是一种持久性污染物,一些研究人员认为,ibu 可能会改变淡水环境中无尾类动物的胚胎发育。因此,选择 ibu 来评价催化剂的活性和性能^[11]。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与试剂

三嵌段共聚物 EO20PO70EO20(P123, MW 5800, 分析纯, Sigma-Aldrich), 布洛芬(分析纯, 东京化成工业株式会社), 结晶氯化铝(AlCl₃·6H₂O)、结晶氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、正硅酸四乙酯(分析纯, 国药集团化学试剂北京有限公司), 自由基捕捉剂 BMPO(分析纯, 东仁化学科技(上海)有限公司)。超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)由 Milli-Q 超纯水仪制得。溶液的 pH 用 2 mol·L⁻¹ 盐酸和 2 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液调节。

1.2 催化剂的制备

SBA-15 制备^[12]。以 P123 为模板剂,正硅酸四乙酯为硅源,在强酸条件下合成 SBA-15。具体方法:称取 4 g P123 放入烧杯中,加入 125 mL 2 mol·L⁻¹ 盐酸,40 °C 恒温条件下搅拌直至完全溶解,然后缓慢滴加 9.63 mL 正硅酸四乙酯,并继续搅拌 24 h。将白色溶胶装入反应釜中,在 100 °C 水热条件下晶化 48 h,所得白色固体洗涤至中性,在鼓风干燥箱 80 °C 干燥 10 h 后,用马弗炉在空气气氛下 550 °C 焙烧 6 h,得到 SBA-15。

Al₂O₃/SBA-15 制备。称取 0.89 g AlCl₃·6H₂O 溶于 10 mL 水中,溶解后加入 2 g SBA-15,搅拌 1 h,然后 85 °C 烘干 10 h;以上过程再重复 2 次,然后用马弗炉在空气气氛下 550 °C 焙烧 6 h 得到 Al₂O₃/SBA-15。

Fe-Al₂O₃/SBA-15 制备。将适量 FeCl₃·6H₂O 溶于 4 mL 水中,溶解后加入 2 g Al₂O₃/SBA-15,超声 1 h,85 °C 烘干,然后用马弗炉在空气气氛下 300 °C 焙烧 30 min,得到 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化剂。Fe/SBA-15 催化剂的制备和上述类似,以 SBA-15 作为载体。

1.3 催化剂的表征

用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对催化剂晶型结构进行表征,测试条件:操作电压为 40 kV,操作电流为 100 mA,用 Cu Kα(λ=0.154059 nm)辐射为激发源。催化剂的形貌及粒度分布在日本 JEOL-2010 型场发射透射电子显微镜(TEM)上进行分析。以无水乙醇为溶剂,对样品进行超声波振荡,使其颗粒分散良好后,制样、拍摄照片,加速电压为 200 kV。催化剂的比表面积和孔径、孔容分布采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP-2020 比表面积仪测定。孔径、孔容分布用氮气吸附-脱附等温线和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法分析。催化剂表面零电荷点(pH_{pzc})采用马尔文 Nano-ZS90 型 Zeta 电位仪测定^[10]。

1.4 实验装置与分析方法

催化臭氧氧化实验在鼓泡式玻璃反应器中进行,反应器容积 1.2 L。称取 1.5 g 催化剂加到装有

1 L 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 布洛芬溶液的反应器中,用盐酸和氢氧化钠调节 pH 值到 7.0. 臭氧由高纯氧气经过 3S-A5 型臭氧发生器(北京同林科技有限公司)产生, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的臭氧/氧气混合气体经微孔砂心布气头进入反应器,混合气体的流速控制为 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,尾气用 KI 溶液吸收. 所有样品取出后立刻加入几滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠终止溶液中剩余的臭氧,并用 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤.

水中布洛芬浓度采用高效液相色谱(HPLC, 1200 series; Agilent, Santa Clara, CA)测定,色谱柱为 Eclipse XDB-C18 column($5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm}\times 150 \text{ mm}$; Agilent). 分析条件为:流动相为 60:40(V/V)乙腈:磷酸盐缓冲液($20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 2.5),柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,进样量 $20 \mu\text{L}$,流量为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,紫外检测波长 220 nm . 总有机碳(TOC)采用岛津 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪测定. 电子顺磁共振分析使用德国布鲁克公司 ESP300E 型电子顺磁共振波谱仪,用自由基捕捉剂 BMPO 自旋捕捉方法直接测定反应溶液中的活性氧物种. 仪器中心场强 3480 G ,微波频率为 9.79 GHz ,功率为 5.05 mW .

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 催化剂表征

图 1 是不同催化剂的小角和广角 XRD 图,所有样品在 1° (100 晶面)附近出现强的衍射峰,且在 1.6° 附近出现两个弱的衍射峰(分别为 110 和 200 晶面),说明催化剂经过负载改性后保持了 SBA-15 高度有序的六方孔道结构^[13]. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 和 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 催化剂没有出现氧化铝晶相衍射峰,说明氧化铝均匀涂覆在 SBA-15 的孔壁上. Fe/SBA-15 出现几个典型的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 卡片 01-073-2234)衍射峰^[14],说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 SBA-15 表面发生聚集. 而 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 催化剂没有出现铁氧化物的晶相衍射峰,说明铁氧化物高度分散在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 表面. 这些结果表明氧化铝均匀涂覆在 SBA-15 的孔壁上有利于铁分散.

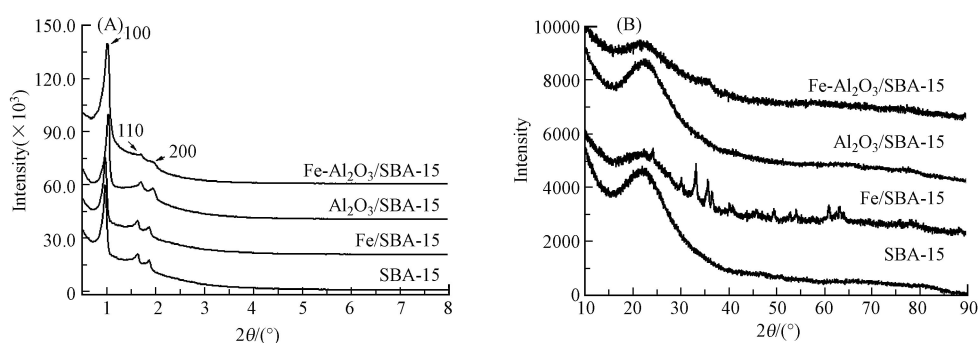


图 1 不同催化剂的小角(A)和广角(B)XRD 图

Fig.1 (A) The low angle and (B) wide angle XRD pattern of different samples

不同样品的 TEM 照片进一步证实了上面的结论(图 2). 所有的催化剂显示出高度有序的六角孔道结构,氧化铝高度分散在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 和 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 表面, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒在 Fe/SBA-15 表面发生聚集,而铁氧化物高分散于 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 表面.

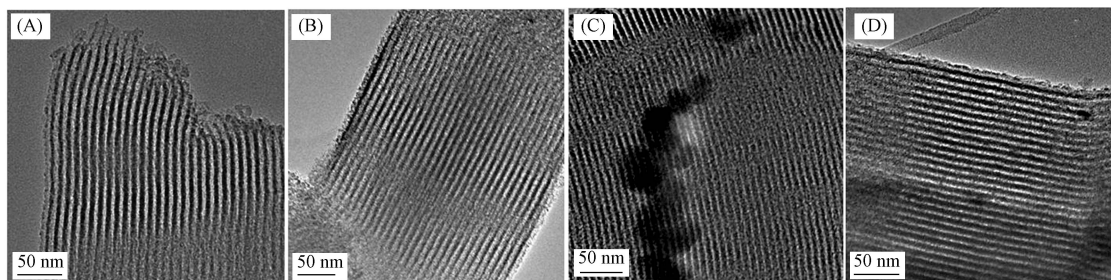


图 2 (A)SBA-15, (B) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, (C) Fe/SBA-15 和(D) $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ 样品的透射电镜图

Fig.2 TEM images of (A) SBA-15, (B) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, (C) Fe/SBA-15 and (D) $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ samples

图 3 是不同催化剂的氮气吸附脱附等温线和孔径、孔容分布图. 所有样品的氮气吸附脱附等温线都符合第 IV 类吸附等温线特征, 表现出集中的孔径分布. 这说明这 4 种催化剂都有介孔结构^[15]. 另外, 从表 1 可以看出, 与 SBA-15 相比, 铁、铝负载于 SBA-15 表面后, 比表面积、孔径、孔容减少, 孔壁厚度增大, 说明铁、铝成功负载于 SBA-15 表面.

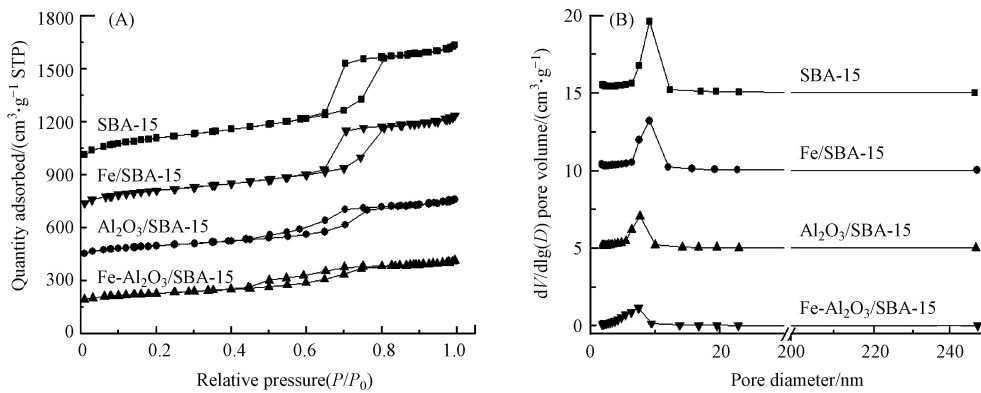


图 3 不同催化剂的氮气吸附脱附等温线(A)和孔径分布曲线(B)

Fig.3 The N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution curves (B) of different catalysts

表 1 不同催化剂的比表面、孔径、孔容和孔壁

Table 1 Surface area, pore diameter, pore volume and pore wall of different catalysts

催化剂 Catalyst	硅铝物质的量比 Si/Al ratio	铁含量/% wt Fe content	比表面积/(m ² ·g ⁻¹) S _{BET}	孔径/nm Pore diameter	孔容/(cm ³ g ⁻¹) Pore volume	孔壁/nm Pore wall
SBA-15	—	—	726.8	6.34	1.12	4.33
Fe/SBA-15	—	12%	564.1	6.29	0.91	4.46
Al ₂ O ₃ /SBA-15	3	—	424.2	6.01	0.56	4.90
Fe-Al ₂ O ₃ /SBA-15	3	12%	359.1	5.36	0.43	4.98

2.2 催化剂催化活性评价

图 4 是不同工艺对布洛芬、TOC 去除率效果图. Fe-Al₂O₃/SBA-15、Al₂O₃/SBA-15、Fe/SBA-15 和 SBA-15 对布洛芬的吸附去除率分别为 2.8%、5.7%、8.0% 和 9.7%. 与单独臭氧氧化工艺相比, 催化臭氧氧化工艺对布洛芬的去除率有所增加, 但显著提高 TOC 去除率, 在反应 60 min, 单独臭氧氧化工艺 TOC 去除率仅有 26%, 而 Fe-Al₂O₃/SBA-15、Al₂O₃/SBA-15、Fe₂O₃/SBA-15 和 SBA-15 催化臭氧氧化工艺的 TOC 去除率分别为 90%、65%、50% 和 36%. 这些结果表明, 催化臭氧氧化有利用布洛芬的矿化, 铁、铝氧化物的负载显著提高 SBA-15 催化臭氧氧化水中布洛芬的活性, 并且铁、铝具有协同作用, Fe-Al₂O₃/SBA-15 具有最佳的催化活性.

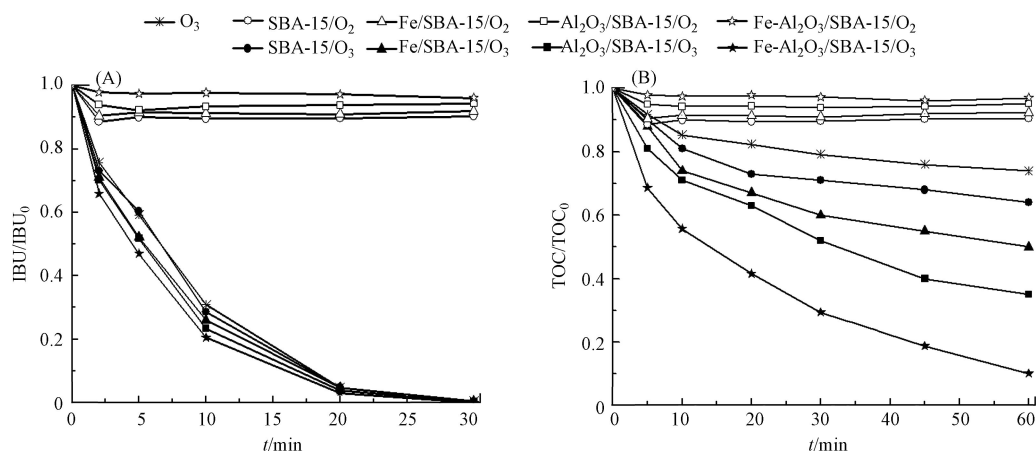


图 4 不同工艺对布洛芬(A)和 TOC(B)的去除率

Fig.4 Removal rate of ibuprofen (A) and TOC (B) by different processes

2.3 催化臭氧氧化机理

图 5 是初始 pH 对单独臭氧氧化和 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化 IBU 和 TOC 去除的影响. 单独臭氧氧化过程, 随着 pH 的增加, IBU 和 TOC 的去除率都增大. Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化过程, 随着 pH 的增加, IBU 去除率增大, TOC 去除率先增大后显著减小. 由于 Fe-Al₂O₃/SBA-15 的 p*H*_{pzc} 是 7.25, 在 pH<7.25 时, 催化剂的表面带正电荷, IBU 和小分子有机酸可通过静电引力吸附在催化剂表面; 在 pH>7.25 时, 催化剂表面带负电荷, 由于电荷排斥作用, 催化剂几乎不会对小分子有机酸有吸附. 结果表明, 小分子有机酸的降解主要发生在催化剂表面, 催化剂表面有更多的活性氧物种生成.

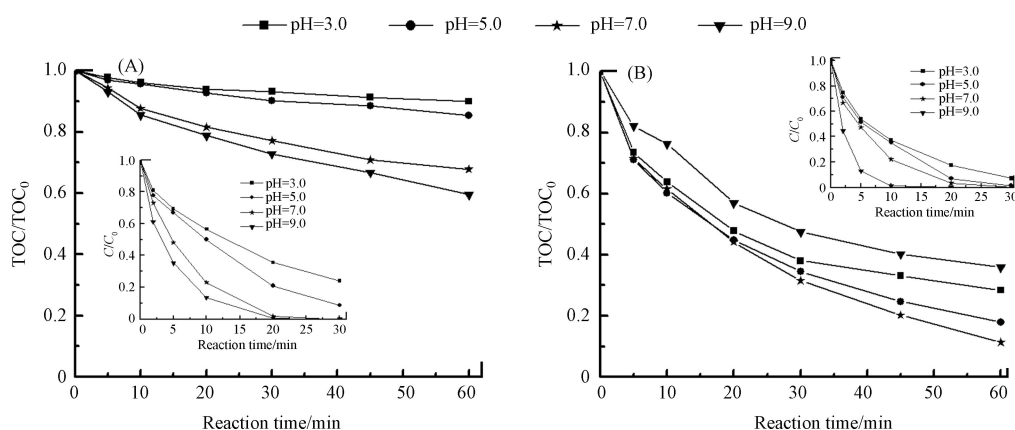


图 5 初始 pH 对 (A) 单独臭氧氧化和 (B) Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化布洛芬的影响

Fig.5 Effect of initial pH on IBU removal in ozonation alone (A) and Fe-Al₂O₃/SBA-15 catalytic ozonation (B) process

电子顺磁共振波谱进一步分析不同工艺过程产生的活性氧物种. 图 6 是不同催化剂饱和和臭氧水悬浮液以 BMPO 为捕获剂的 ESR 图. 从图 6 中可以看出, 在 SBA-15 的悬浮液中没有检测到超氧自由基 (O₂^{·-}) 和羟基自由基 (·OH) 的信号, 这表明 SBA-15 表面物理吸附的臭氧不分解. 在 Al₂O₃/SBA-15, Fe/SBA-15 和 Fe-Al₂O₃/SBA-15 悬浮液观察到 BMPO·OH 和 BMPO·O₂^{·-} 的特征峰, 并且峰强度按照 Al₂O₃/SBA-15、Fe/SBA-15、Fe-Al₂O₃/SBA-15 的顺序增加. 这些结果说明, 铁的负载能够显著地促进臭氧分解产生超氧自由基和羟基自由基, 说明 Fe²⁺/Fe³⁺ 的电子循环对臭氧的有效分解起重要作用. 另外, 从图 4 可以看出, 与 Fe/SBA-15 相比, Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化过程对布洛芬和 TOC 具有更高的催化活性, 而在不同催化剂饱和和臭氧水悬浮液中 Fe/SBA-15 比 Al₂O³/SBA-15 产生更多的超氧自由基和羟基自由基 (图 6), 这说明 Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化过程有活性原子氧生成, 活性原子氧是主要的活性氧物种^[16]. Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化布洛芬具有最佳的催化活性, 说明 Fe、Al 双金属的协同作用进一步强化了臭氧分解产生羟基自由基、超氧自由基和活性原子氧, 从而具有最高的催化活性.

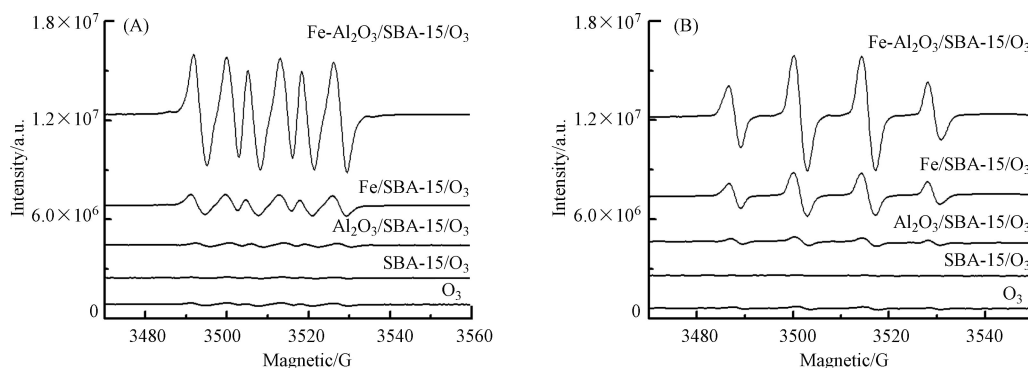


图 6 以 BMPO 为捕获剂的 ESR 波谱
(A) BMPO-HO₂[·]/O₂^{·-}, (B) BMPO·OH

Fig.6 BMPO spin-trapping ESR spectra recorded in methanol dispersion for BMPO-HO₂[·]/O₂^{·-} (A) and aqueous dispersion for BMPO·OH (B) with ozone

2.4 催化剂的活性与稳定性

图 7 是 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化剂的活性与稳定性实验. 催化剂重复使用 6 次后, 布洛芬的降解速率

几乎不变, TOC 的去除率重复 3 次后就基本稳定, 仅下降 5%, 并且反应后溶液中未检测到 Fe、Al 的溶出, 这说明 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化剂具有很好的活性和稳定性。

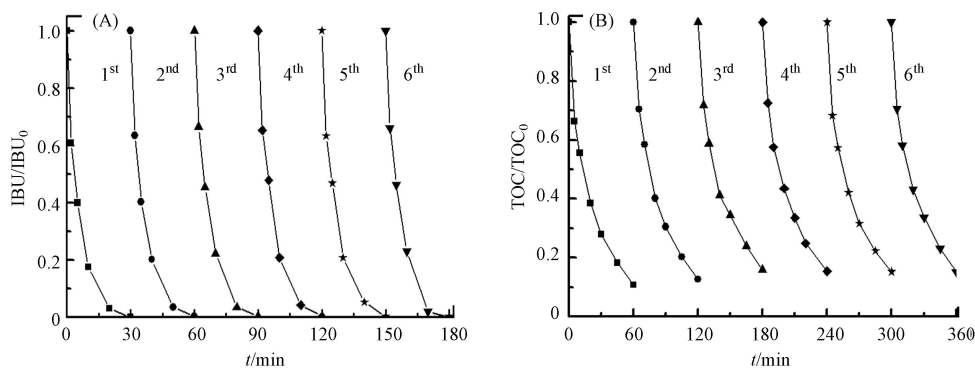


图 7 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化布洛芬的活性与稳定性

Fig.7 Stability of Fe-Al₂O₃/SBA-15 in catalytic ozonation process

3 结论(Conclusion)

成功制备了铁、铝双金属负载 SBA-15 介孔分子筛催化剂. XRD、TEM、氮气吸附脱附表征结果表明, 该催化剂具有大的比表面积, 铁、铝氧化物在 SBA-15 表面高度分散. Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化臭氧氧化布洛芬结果表明, 该催化剂有很好的催化活性和稳定性, 反应 60 min 时, TOC 去除率达到 90%, 而单独臭氧氧化过程 TOC 去除率只有 26%. 不同初始 pH、电子顺磁共振实验结果表明, 布洛芬和小分子有机酸吸附于 Fe-Al₂O₃/SBA-15 催化剂表面, 铁、铝双金属的协同作用促进臭氧有效分解产生超氧自由基、羟基自由基和活性原子氧, 有利于有机物的矿化, 从而表现出最高的催化活性. Fe-Al₂O₃/SBA-15 是一种有前景的臭氧氧化催化剂。

参考文献 (References)

- [1] LEGUBE B, LEITNER N K V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 61-72.
- [2] KASPRZYK-HORDERN B, ZIÓLEK M, NAWROCKI J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2003, 46(4): 639-669.
- [3] WANG J L, CHEN H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [4] ISSAKA E, AMU-DARKO J N O, YAKUBU S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133208.
- [5] JIN X G, WU C Y, FU L Y, et al. Development, dilemma and potential strategies for the application of nanocatalysts in wastewater catalytic ozonation: A review [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 124: 330-349.
- [6] CAI C, DUAN X D, XIE X J, et al. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe₂O₄ catalyst in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124604.
- [7] NAWROCKI J. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 142/143: 465-471.
- [8] ROY S, MPOURMPAKIS G, HONG D Y, et al. Mechanistic study of alcohol dehydration on γ -Al₂O₃ [J]. *ACS Catalysis* 2012, 2: 1846-1853.
- [9] TRUEBA M, TRASATTI S P. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects [J]. *ChemInform*, 2005, 36(44): 3393-3403.
- [10] HUANG R H, YAN H H, LI L S, et al. Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2011, 106(1/2): 264-271.
- [11] VELDHOEN N, SKIRROW R C, BROWN L L, et al. Effects of acute exposure to the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen on the developing North American Bullfrog (*Rana catesbeiana*) tadpole [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17): 10439-10447.
- [12] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [13] SUN Q Q, WANG Y, LI L S, et al. Mechanism for enhanced degradation of clofibric acid in aqueous by catalytic ozonation over MnOx/SBA-15 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 276-284.
- [14] SHU Z, CHEN Y, HUANG W M, et al. Room-temperature catalytic removal of low-concentration NO over mesoporous Fe-Mn binary oxide synthesized using a template-free approach [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 140/141: 42-50.
- [15] GHUGE S P, SAROHA A K. Ozonation of Reactive Orange 4 dye aqueous solution using mesoporous Cu/SBA-15 catalytic material [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 23: 217-229.
- [16] BING J S, HU C, ZHANG L L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous γ -Ti-Al₂O₃ suspension with ozone [J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 202: 118-126.