

直流电弧等离子体制备纳米 SiC 及其催化特性

余洁意¹, 黄昊^{1,2}, 高见¹, 周雷¹, 高嵩¹, 董星龙¹, 全燮³

(大连理工大学 1. 教育部三束材料改性重点实验室, 材料科学与工程学院; 2. 能源材料及器件实验室, 材料科学与工程学院; 3. 工业生态与环境工程实验室, 环境学院, 大连 116024)

摘要: 利用工业块体硅为硅源, CH₄ 为碳源, 在含有 H₂ 和 Ar 混合气氛中, 采用直流电弧等离子体法制备 SiC 纳米粒子。CH₄ 含量影响 SiC 纳米粒子的化学组成和形貌。结果显示: 产物中含有 3C-SiC 和 6H-SiC 两种物相, 而在 CH₄ 压力为 0.005 MPa 条件下制备的 SiC 纳米粒子还含有 Si/SiC 核壳结构。利用制备的 SiC 纳米颗粒作为催化剂, 在恒光强下光电催化还原脱除 2,4-二氯酚中的 Cl 原子。结果显示在 -1.02 V 偏压下光电催化 180 min 后, 对 2,4-二氯酚的去除效率达 92.5%, SiC 纳米粒子的吸附效率为 19.6%。因此, SiC 纳米颗粒可取代贵金属, 作为低成本光电催化候选材料用于污水处理。

关键词: 碳化硅; 直流电弧等离子体; 光电催化; 2,4-二氯酚

中图分类号: X703 文献标识码: A

Synthesis and Catalytic Performances of SiC Nanoparticles by DC Arc-discharge Plasma

YU Jie-Yi¹, HUANG Hao^{1,2}, GAO Jian¹, ZHOU Lei¹, GAO Song¹, DONG Xing-Long¹, QUAN Xie³

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Energy Materials & Devices Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (The Ministry of Education, China), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: SiC nanoparticles were synthesized by direct current (DC) arc-discharge plasma method, using bulk Si as silicon source and in a mixed atmosphere of CH₄, H₂ and Ar. The chemical composition and morphology of the SiC nano product were affected by the pressure of CH₄ obviously. These products were characterized by Transmission electron microscopy (TEM), Raman spectra, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the product contains the main phases of 3C- and 6H-SiC, while prepared at low CH₄ pressure of 0.005 MPa, which exists few Si/SiC core-shell structures in the product. The SiC nanoparticles, prepared at 0.01 MPa CH₄, were used as the catalyst to remove the Cl atoms in persistent 2,4-dichlorophenol through photoelectric catalytic reduction. The results show that the SiC nanoparticles have good photoelectric catalytic reductive dechlorination ability under ultraviolet illumination at a constant optical intensity of 500 mW/cm². The removal efficiency reaches about 92.5% and the adsorption efficiency is 19.6% at an appropriate bias potential of -1.02 V after 180 min of photoelectric catalysis. Hence, SiC nanoparticles are identified as a kind of low-cost photoelectrocatalysis candidates to replace noble metals in wastewater treatments.

收稿日期: 2016-06-13; 收到修改稿日期: 2016-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(51171033, 51271044); 国家中央高校基本科研业务费专项资金(DUT15LAB05, DUT16LAB03)
National Natural Science Foundation of China (51171033, 51271044); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT15LAB05, DUT16LAB03)

作者简介: 余洁意(1984-), 女, 博士研究生. E-mail: yu.jie.yi@hotmail.com

通讯作者: 黄昊, 教授. E-mail: huanghao@dlut.edu.cn; 董星龙, 教授. E-mail: dongxl@dlut.edu.cn

Key words: silicon carbide; DC arc-discharge plasma; photoelectric catalysis; 2,4-dichlorophenol

SiC 是一种重要的半导体化合物, 由 C-Si 相图^[1]可知 C 与 Si 间不存在固溶体, SiC 中 Si 和 C 原子严格遵循化学计量比, 也就是 Si 和 C 元素各占 50%。SiC 具有宽带隙、高强度、高导热性和良好化学稳定性等特性。SiC 价带位于高能位置, 光生电子具有足够还原能力来还原 H^+ , 因此 SiC 可用于光电催化分解水产氢^[2-6]。Dorp 等^[3]研究了 4H-SiC 晶体薄膜在 KOH 溶液中光电催化分解水分子性能, 发现 4H-SiC 虽然对水分子具有一定的光电催化分解特性, 但其带隙(3.26 eV)太宽, 不适用于实际光解产氢。Liu 等^[4]利用制备的 β -SiC 纳米线阵列在紫外光照射下光催化分解水, 其光电流比暗电流约高 1000 倍。SiC 还能光催化降解乙醛^[7]或光诱导脱卤^[8]。对有机物进行脱卤是污水处理中一个重要应用, 目前用于脱卤的催化剂大部分为贵金属及其复合材料, 价格昂贵, 因此需要寻求低成本可替代贵金属的有效催化剂^[9]。Schnabel 等^[8]研究了 6H-SiC 对二氯乙酸的脱氯和二溴乙酸的脱溴性能, 结果显示 6H-SiC 具有很好的光电催化脱溴特性, 但脱氯则较为困难, 因为一氯乙酸中氯的脱去速率很慢。

SiC 主要采用溶剂热^[10]、电化学刻蚀^[11-12]和固态复分解反应^[13]等传统化学法进行制备。这些方法操作复杂, 反应会产生副产物。物理方法制备 SiC 产物纯净, 操作简便, 如热等离子体法^[14-15]。本工作利用块体硅为硅源, CH_4 为碳源, 在含有 H_2 和 Ar 混合气氛中, 采用直流电弧等离子体法制备 SiC 纳米粒子。利用制得的 SiC 纳米颗粒作为催化剂, 用光电催化还原去除 2,4-二氯酚(2,4-DCP)中的 Cl 原子, 拓宽 SiC 纳米材料在光电催化领域的应用。

1 实验方法

1.1 纳米 SiC 制备

前期研究工作中利用块状硅(99.99%)为原料, 采用直流电弧等离子体法制得多形态单质 Si 纳米结构^[16]。本工作也使用块状硅为等离子体设备阳极原料, 钨电极为设备阴极, 充入所需反应气体(各反应气体分压如表 1 所示)后, 引弧反应, 设置电弧电流为 90 A。反应腔温度降至室温后, 向腔室放入少量空气进行钝化, 收集 SiC 纳米粉体样品。

表 1 SiC 样品制备条件

Table 1 Preparation conditions of SiC samples

Sample	Pressure /MPa			Arc voltage /V	Arc current /A
	H_2	Ar	CH_4		
SiC-0.005	0.01	0.02	0.005	20~40	90
SiC-0.01	0.01	0.02	0.01	20~40	90

1.2 纳米 SiC 形貌和结构表征

采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai² 20 S-TWIN, 200 keV)观察样品形貌。取适量样品放入无水乙醇中超声分散 30 min 形成稀悬浮液, 将其滴在微栅铜网上。采用拉曼光谱仪(Raman, Renishaw InVia)测试样品拉曼光谱, 激发波长为 632.8 nm。采用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean)测试样品相组成, $Cu K_{\alpha}(\lambda = 0.15416 \text{ nm})$ 为辐射光源。利用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, EQUINOX55)表征样品表面官能团。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Escalab 250xi)表征样品表面化学键合状态, $Al K_{\alpha}(h\nu = 1486.6 \text{ eV})$ 为辐射光源, 光谱使用烃类 C1s 发射(284.4 eV)校正。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-550)测试固态样品的紫外-可见吸收特性。

1.3 纳米 SiC 光电催化性能表征

电极制备: 依次使用去离子水、无水乙醇、去离子水、丙酮、无水乙醇超声清洗 ITO 导电玻璃各 10 min, 低温干燥。将 SiC 样品分散于异丙醇中配成含有 0.2 g/L SiC 和 5 mmol/L $Mg(NO_3)_2$ 的电泳沉积液。以 ITO 导电玻璃为基体, 300 V 下恒电压沉积 2 min, 制得电极。

光电催化测试: 配置 0.3 mol/L KOH、0.01 mol/L Na_2SO_4 、0.01 mol/L Na_2SO_4 和 10 mg/L 2,4-DCP 混合水性电解液。采用经典三电极体系测试, SiC 电极为工作电极, Pt 箔片(1 cm^2)为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。采用线性扫描伏安法测试 $I-V$ 曲线, 电压-1.2~0.2 V, 扫描速率为 10 mV/s。采用电流-时间极谱法在恒电压下测试电极在无光照和有光照时对 2,4-DCP 的催化降解性能, 电解液体积均为 40 mL。采用氙灯光源(MicroSolar300, 恒定光强 500 mW/cm^2)紫外区(200~420 nm)照射, 测试电极与光源距离约为 40 cm。用高效液相色谱仪(Waters 2695, Photodiode Array Detector 2996)检测 2,4-DCP, 检测波长 220 nm, Water SunFire C18 型流动柱(250 mm×4.6 mm×5 μm)为色谱柱。流动相甲醇:水=

8:2(*I*/*I*_G), 流动速率 1 mL/min。采用液相色谱/质谱联用仪(1100HPLC/6130MSD)检测产物。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiC 的形貌和结构

在甲烷压力为 0.005 和 0.01 MPa 条件下制备得到的 SiC 纳米颗粒分别命名为 SiC-0.005 和 SiC-0.01, 它们的形貌如图 1 中 TEM 照片所示。图 1(a)显示 SiC-0.005 为无规则颗粒, 其晶面间距约为 0.25 nm (图 1(b))。SiC-0.01 形貌也呈无规则型(图 1(c)), 相应晶面间距也约为 0.25 nm(图 1(d))。图 1 的 TEM 照片还显示 SiC-0.005 和 SiC-0.01 均存在少量游离碳, 图 2 给出了样品的 Raman 光谱, SiC-0.005 和 SiC-0.01 拉曼谱图中都出现碳的 D、G 和 2D 振动峰, 进一步证明样品都含有少量游离碳。在高压等离子体中由甲烷分解得到的 C 原子间迅速互相结合形成低能状态的石墨碳, 以降低体系能量。

SiC-0.005 和 SiC-0.01 纳米颗粒的 XRD 图谱如图 3 所示。SiC-0.005 特征峰显示该样品含有单质硅、3C-SiC 和 6H-SiC 三种相, 说明在 0.005 MPa 甲烷条件下, 从电弧中蒸发出来的硅原子没有完全与碳原子化合。将甲烷压力增加至 0.01 MPa 后, 硅衍射峰消失, 样品中只含 3C-SiC 和 6H-SiC。可见, 适当增加甲烷压力可提高 SiC 纯度。

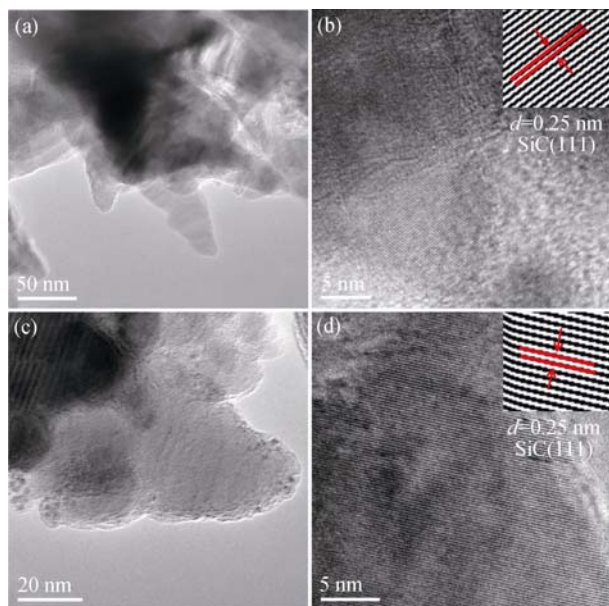


图 1 (a,b)SiC-0.005 和(c,d)SiC-0.01 纳米颗粒 TEM 和高分辨 TEM (HR-TEM)照片

Fig. 1 TEM and high resolution (HR-TEM) images of (a,b) SiC-0.005 and (c,d) SiC-0.01 nanoparticles

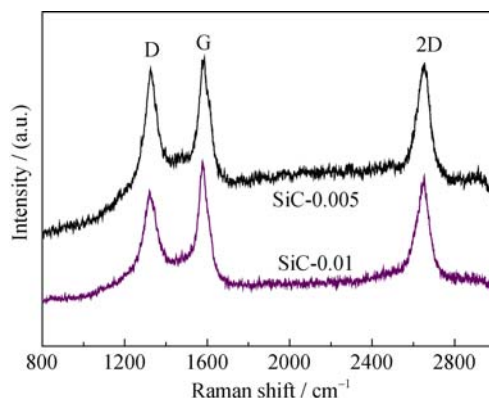


图 2 SiC-0.005 和 SiC-0.01 纳米颗粒 Raman 光谱图

Fig. 2 Raman spectra of SiC-0.005 and SiC-0.01 nanoparticles

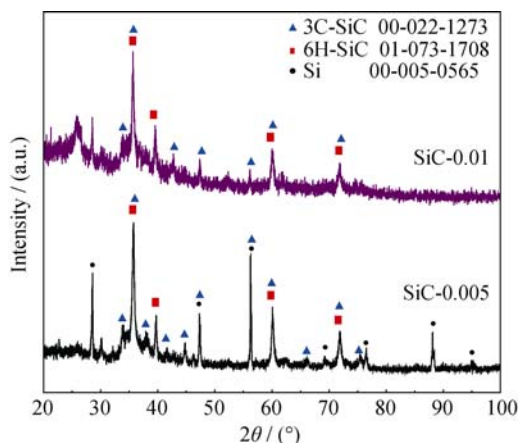


图 3 SiC-0.005 和 SiC-0.01 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiC-0.005 and SiC-0.01 nanoparticles

SiC-0.005 和 SiC-0.01 纳米颗粒表面官能团和化学键合状态分别用 FTIR(图 4)和 XPS(图 5)来表征。815 cm^{-1} 左右处出现尖峰(图 4), 来自 Si-O-Si 对称伸缩振动^[17]。894 cm^{-1} 处出现的肩峰, 来自 Si-C 对称伸缩振动^[17]。Si-O-Si 的出现说明 SiC 样品表面被轻微氧化。SiC 样品表面化学键合状态如

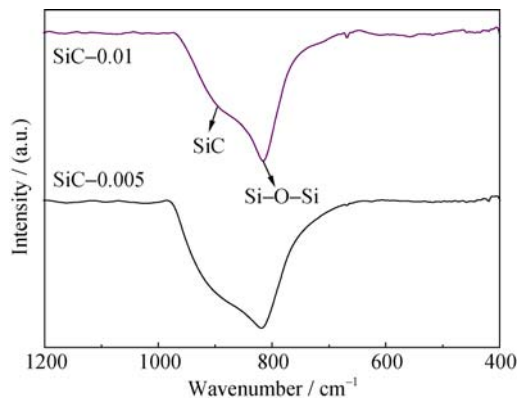


图 4 SiC-0.005 和 SiC-0.01 纳米颗粒的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of SiC-0.005 and SiC-0.01 nanoparticles

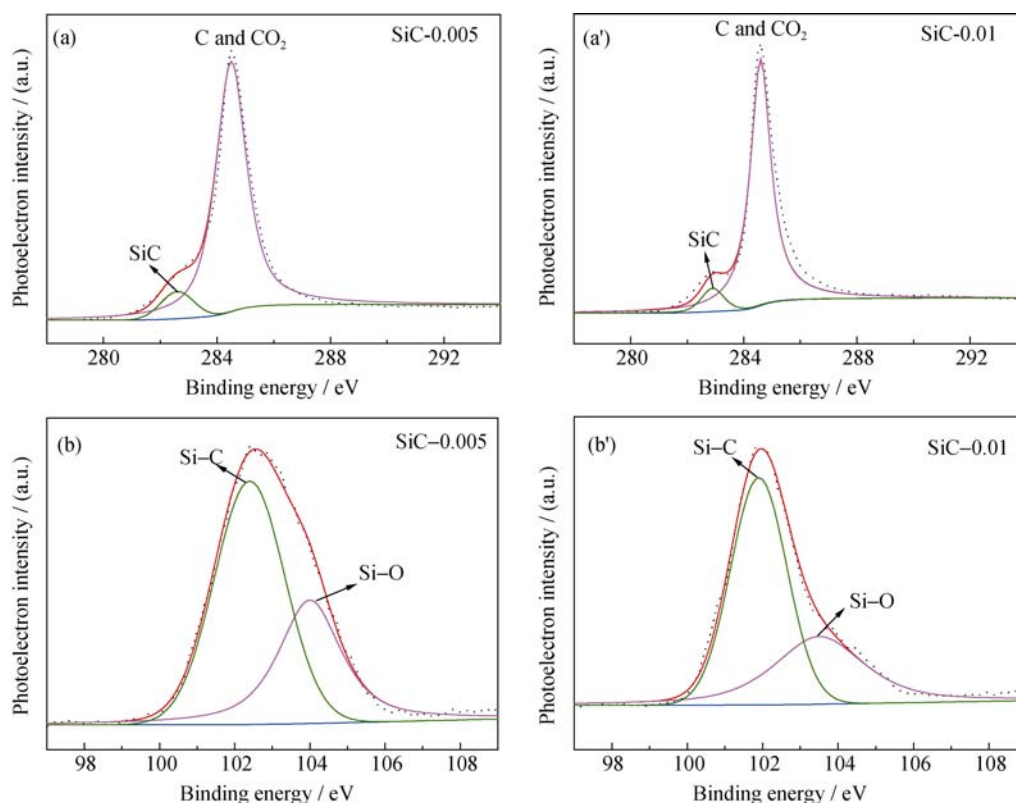


图 5 SiC-0.005 (a, b) 和 SiC-0.01 (a', b') 纳米颗粒 XPS 图谱
Fig. 5 XPS spectra of SiC-0.005 (a, b) and SiC-0.01 nanoparticles
(a, a') C1s; (b, b') Si2p

图 5 所示, 图 5(a) 和 (a') 分别是 SiC-0.005 和 SiC-0.01 C1s 的特征峰, 在 284.5 eV 处出现的特征峰为样品中游离碳和吸附 CO₂ 的 C1s 振动峰。与 Si 原子键合的 C1s 振动峰出现在 282.6 eV 处, 此 Si-C 键的特征峰也在 Si2p 中展现出来 (图 5(b) 和 (b')), 位于 102.4 eV 处^[18]。104 eV 处出现的 Si2p 振动峰来自表面覆盖的 SiO₂^[19], 进一步说明纳米颗粒表面被轻微氧化, 这可能源于钝化操作。新生成的纳米颗粒表面存在大量晶格缺陷和活性位点, 与引入的少量空气反应, 形成氧化物使表面稳定。Si2p 能谱图 (图 5(b) 和 (b')) 中没有出现 Si 单质振动峰 (99.3 eV^[16]), 说明 SiC-0.005 和 SiC-0.01 样品中不存在 Si 单质。对于 SiC-0.005 样品, 结合 XRD 分析结果可以推断 Si 单质被 SiC 覆盖, 形成以 Si 单质为核, SiC 为壳的核壳型结构。

2.2 纳米 SiC 光电催化性能

SiC-0.005 和 SiC-0.01 的紫外-可见吸收光谱图如图 6 所示, 样品在紫外光和可见光区域都具有很强的吸收特性。下面只采用 SiC-0.01 样品作为催化剂, 制成 SiC-0.01 电极催化还原 2,4-DCP, 以去除 2,4-DCP 中难脱除的 Cl 原子。图 7(a) 是 ITO 导电玻璃和 SiC-0.01 电极分别在黑暗和光照下电催化还原 2,4-DCP 的线性伏安图, 图中显示无论在黑暗还是

在光照下, ITO 导电玻璃的电流密度都较小, 没有明显催化还原峰, 说明 ITO 导电玻璃对 2,4-DCP 没有明显电催化或者光电催化还原特性, 因此实验中可以忽略 ITO 导电玻璃对 2,4-DCP 催化脱氯性能的影响。SiC-0.01 电极电流密度迅速增大, 无光照时其电流密度比 ITO 大很多, 说明该电极具有较好的电催化还原特性。光照后, SiC-0.01 电极在 -0.76 V 处出现的还原峰强度明显增大, 相应峰电流密度从 -37.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增大至 -81.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 增大了 43.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 说明 SiC-0.01 电极的光电催化特性强于电催化特性。

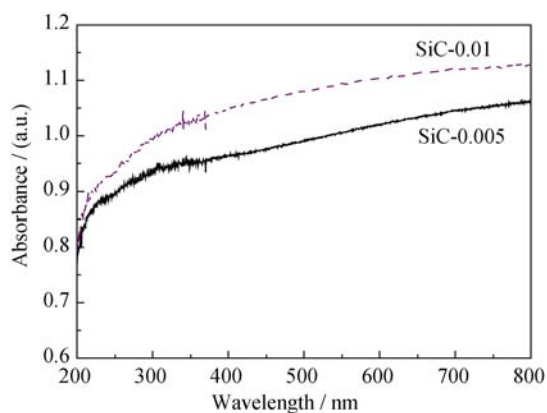


图 6 样品 SiC-0.005 和 SiC-0.01 紫外-可见吸收光谱图
Fig. 6 UV-visible absorption spectra of SiC-0.005 and SiC-0.01

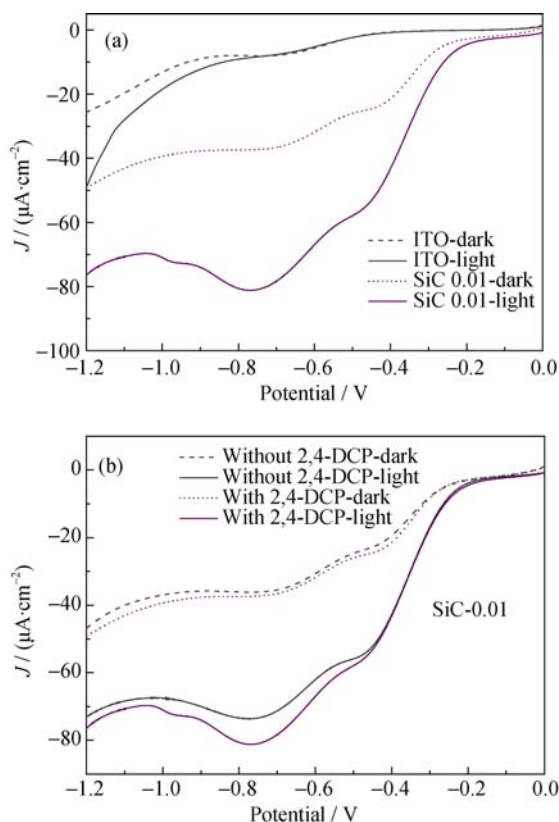


图7 (a) ITO 导电玻璃和 SiC-0.01 电极分别在黑暗和光照下对 2,4-DCP 的线性伏安图, (b) SiC-0.01 电极分别在有/无 2,4-DCP 时黑暗和光照下的线性伏安图, 扫描速率为 10 mV/s

下面将分别在空白和含有 2,4-DCP 的电解液中测试 SiC-0.01 电极的线性伏安曲线, 以确认 -0.76 V 处的还原峰是否为催化还原 2,4-DCP 的反应峰。如图 7(b)所示, 在空白电解液中, SiC-0.01 电极在光照下出现明显的还原行为, 催化分解水分子。加入 2,4-DCP 后, 在黑暗下电流密度比空白溶液中稍大, 说明 SiC-0.01 电极对 2,4-DCP 的电催化还原特性不是很明显; 光照后, 还原峰电流密度明显增大, 表明该电极对 2,4-DCP 具有光电催化还原性能。

SiC-0.01 电极对 2,4-DCP 催化降解 180 min 的去除效率如图 8(a)所示。由于 2,4-DCP 在光照下也会发生分解, 纯光照 180 min 后, 2,4-DCP 被去除了 28.8%。由图 8(a)中可知吸附 180 min 后, SiC-0.01 电极的吸附效率约为 19.6%。当降解偏压为 -0.76 V 时, 电催化和光电催化 180 min 后, 去除效率分别为 22.5%和 66.7%。增加降解偏电压至 -1.02 V 后, 电催化和光电催化去除效率则分别为 21.3%和 92.5%。结果显示, 增加降解偏电压有利于提高 SiC-0.01 电

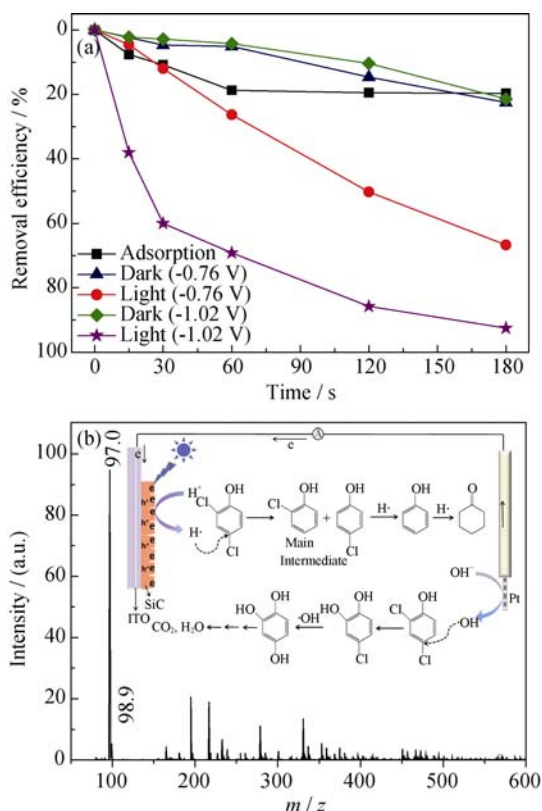


图8 (a) SiC-0.01 电极对 2,4-DCP 吸附曲线、-0.76 V 和 -1.02 V 偏压下的电催化和光电催化去除曲线, (b)降解 180 min 后还原产物的质谱图

Fig. 8 (a) Adsorption curve, removal curves of electric catalysis and photoelectric catalysis of 2,4-DCP by SiC-0.01 electrodes under bias potentials of -0.76 V and -1.02 V, (b) mass spectrum of redzate after 180 min of degradation

极的光电催化去除效率。图 8(b)质谱图显示降解最终产物为环己酮, 这是 2,4-DCP 在光生电子作用下得到的还原产物^[9], 其可能还原过程如图 8(b)插图所示。光生空穴对 2,4-DCP 还具有氧化作用^[20], 其氧化矿化过程如图 8(b)中插图所示。SiC 纳米颗粒吸收光后产生光生电子和空穴对, 光生电子通过外电路迁移至 Pt 电极上, 先将 H^+ 还原成 $\text{H}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 首先取代 4 位上较为活泼 Cl 原子形成 2-氯酚, 这为主要中间产物; $\text{H}\cdot$ 也取代 2 位 Cl 原子形成 4-氯酚, 此产物较少, 因 2 位 Cl 原子活性比 4 位小。2-氯酚和 4-氯酚在 $\text{H}\cdot$ 作用下, 进一步被还原成苯酚, 最后被还原为环己酮。光生空穴迁移至 ITO 表面, 与外加负偏压的电子发生复合。2,4-DCP 在对电极上发生氧化反应^[20], 其氧化矿化过程如图 8(b)中插图所示。Pt 电极先将 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 取代 2 和 4 位 Cl 原子后生成 1,2,4-苯三酚, 最后再被氧化矿化成 CO_2 和 H_2O 。向光电催化降解后的溶液中滴入几滴 AgNO_3 溶液, 产生白色 AgCl 沉淀, 说明 2,4-DCP 中的 Cl 原子已被置换出来。

3 结论

采用直流电弧等离子体法在不同甲烷压力气氛中制得了 SiC-0.005 和 SiC-0.01 两种样品, SiC-0.005 样品中含有 3C-、6H-SiC 和 Si/SiC 核壳纳米颗粒, 而 SiC-0.01 样品中只出现 3C-SiC 和 6H-SiC 纳米颗粒, 样品表面均主要含有 Si-C 键和少量 Si-O 键。将 SiC-0.01 样品用作催化剂, 电催化和光电催化去除难降解的 2,4-DCP, 结果显示 SiC-0.01 的光电催化去除效率达到 92.5%, 具有很好的光电催化还原脱氯性能。

参考文献:

- [1] ASM INTERNATIONAL, Volume 3 Alloy Phase Diagrams, the Materials Information Company: Materials Park, 1992.
- [2] SEBASTIANA P J, MATHEWSA N R, MATHEWA X, *et al.* Photoelectrochemical characterization of SiC. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26**(2): 123–125.
- [3] VAN DORP D H, HIJNEN N, VECE M D, *et al.* SiC: a photocathode for water splitting and hydrogen storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(33): 6085–6088.
- [4] LIU H L, SHE G W, MU L X, *et al.* Porous SiC nanowire arrays as stable photocatalyst for water splitting under UV irradiation. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**(3): 917–920.
- [5] HAO J Y, WANG Y Y, TONG X L, *et al.* Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(20): 15038–15044.
- [6] YANG J J, ZENG X P, CHEN L J, *et al.* Photocatalytic water splitting to hydrogen production of reduced graphene oxide/SiC under visible light. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**(87): 083101–083104.
- [7] ZHOU W M, YAN L J, WANG Y, *et al.* SiC nanowires: a photocatalytic nanomaterials. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(1): 013103–013105.
- [8] SCHNABEL C, WÖRNER M, GONZÁLEZ B, *et al.* Photoelectrochemical characterization of p- and n-doped single crystalline silicon carbide and photoinduced reductive dehalogenation of organic pollutants at p-doped silicon carbide. *Electrochimica Acta*, 2001, **47**(5): 719–727.
- [9] SUN Z, WANG K, Wei X, *et al.* Electrocatalytic hydrodehalogenation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution on palladium-nickel bimetallic electrode synthesized with surfactant assistance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(33): 17862–17869.
- [10] HU J Q, LU QY, TANG K B, *et al.* A new rapid reduction-carbonization route to nanocrystalline β -SiC. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(9): 2369–2371.
- [11] WU X L, FAN J Y, QIU T, *et al.* Experimental evidence for the quantum confinement effect in 3C-SiC nanocrystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(2): 026102–026104.
- [12] FAN J Y, LI H X, WANG J, *et al.* Fabrication and photoluminescence of SiC quantum dots stemming from 3C, 6H, and 4H polytypes of bulk SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **101**(13): 131906/1–5.
- [13] DASOG M, SMITH L F, PURKAI T K, *et al.* Low temperature synthesis of silicon carbide nanomaterials using a solid-state method. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(62): 7004–7006.
- [14] GUO J Y, GITZHOFFER F, BOULOS M I. Induction plasma synthesis of ultrafine SiC powders from silicon and CH₄. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**(22): 5589–5599.
- [15] GITZHOFFER F. Induction plasma synthesis of ultrafine SiC. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**(5): 1113–1120.
- [16] YU J, GAO J, XUE F, *et al.* Formation mechanism and optical characterization of polymorphic silicon nanostructures by DC arc-discharge. *RSC Advances*, 2015, **5**(84): 68714–68721.
- [17] ZHOU J, ZHOU M, CHEN Z, *et al.* SiC nanotubes arrays fabricated by sputtering using electrospun PVP nanofiber as templates. *Surf. Coat. Tech.*, 2009, **203**(20/21): 3219–3223.
- [18] KIM T E, JUON S M, PARK J H, *et al.* Silicon carbide fiber-reinforced composite membrane for high-temperature and low-humidity polymer exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(34): 16474–16485.
- [19] NAKANO H, NAKANO M, NAKANISHI K, *et al.* Preparation of alkyl-modified silicon nanosheets by hydrosilylation of layered polysilane (Si₆H₆). *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(12): 5452–5455.
- [20] LIN H F, RAVIKRISHNA R, VALSARA K T. Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 2002, **28**(2): 87–102.