

The Construction of Flower-Shaped ZnCr Layered Double Metal Hydroxide and Photocatalytic Performance

Libin Yi

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: ylbtx2@163.com

Received: Jun. 25th, 2020; accepted: Jul. 1st, 2020; published: Jul. 8th, 2020

Abstract

As a green and sustainable technology, photocatalytic technology can realize the decomposition of water to produce hydrogen and degrade organic pollutants by using light, which is of great significance for maintaining the global environment and achieving sustainable development. Layered double hydroxides (LDHs) have been studied as photocatalysts due to their unique intercalation structure with highly dispersed metal cations, large specific surface area, and excellent adsorption capacity. In this paper, we prepared two flower-shaped LDHs with zinc-chromium ratio of 1:1 and 2:1 by hydrothermal method, and tested their performance in degrading methylene blue under visible light. And try to improve the performance of ZnCr-LDHs by adding sacrificial oxidant H_2O_2 solution. When the degradation reaction of Zn₂Cr₁-LDHs is carried out to 390 minutes, the degradation of methylene blue exceeds 95%. After adding a small amount of H_2O_2 solution as a sacrificial oxidant, it can degrade more than 80% of methylene blue in 90 minutes, the methylene blue solution added with Zn₁Cr₁-LDHs and H_2O_2 solution degrades by more than 95% within 30 minutes. In the experiment of photocatalytic reduction of CO_2 , the final output of CO in Zn₁Cr₁-LDHs within 6 hours was 0.039 μmol , and the average precipitation rate in 6 hours was 0.065 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Keywords

Zinc-Chromium Layered Double Hydroxide, Photocatalytic Degradation, CO_2 Reduction

花状锌铬层状双金属氢氧化物的制备及其光催化性能的研究

易礼彬

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: ylbtx2@163.com

收稿日期: 2020年6月25日; 录用日期: 2020年7月1日; 发布日期: 2020年7月8日

摘要

光催化技术作为一项绿色可持续的技术, 利用光照可以实现水分解产生氢气, 降解有机污染物等, 对维护地球环境, 实现可持续发展具有重大意义。层状双氢氧化物(LDHs)由于其独特的插层结构具有高度分散的金属阳离子, 较大的比表面积和出色的吸附能力, 而被研究用作光催化剂。本文中, 我们通过水热法制备了锌铬比例分别为1:1和2:1的两种片花状LDHs, 并测试了其在可见光下降解亚甲基蓝的性能。并尝试通过添加牺牲氧化剂 H_2O_2 溶液, 提升ZnCr-LDHs的性能。单纯的 Zn_2Cr_1 -LDHs降解反应进行到390分钟时, 亚甲基蓝降解超过95%, 加入微量 H_2O_2 溶液作为牺牲氧化剂后, 90分钟可以降解80%以上的亚甲基蓝, 加入 Zn_1Cr_1 -LDHs和 H_2O_2 溶液的亚甲基蓝溶液在30分钟内, 降解超过95%。在光催化还原 CO_2 的实验中, Zn_1Cr_1 -LDHs还原6小时, CO的最终产量为 $0.039 \mu\text{mol}$, 6小时平均析出速率为 $0.065 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

关键词

锌铬层状双金属氢氧化物, 光催化降解, 二氧化碳还原

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球化石能源的迅速消耗和环境污染问题的日益严重, 实现绿色可循环能源技术的需求更加的急迫。光催化技术所需能源为光能, 利用催化剂进行氧化还原反应, 可将有机物降解为 CO_2 和 H_2O , 或将二氧化碳还原成CO或甲烷等小分子燃料, 因此受到广泛的关注和大量的研究[1]。目前, 光催化技术面临的重大难题是理想催化剂的缺失。现有的催化剂, 如 TiO_2 , 其带隙为3.2 eV [2], 可见光下不敏感, 需要紫外光激发, 而紫外光在太阳光能中能量的占比低于4%, 因此其能源利用率堪忧[3] [4]。理想的催化剂应当具备足够窄的带隙, 能够在可见光区间被激发, 且成本较低, 以保证大规模工业生产的可能。

层状双金属氢氧化物正具备了这样的优点。层状双金属氢氧化物是一种具有独特板层结构的氢氧化物[5] [6]。对LDH样品的结构表征和周期性密度泛函理论(DFT)计算的系统研究表明, 部分LDHs的带隙间于2.0和3.0 eV之间, 对可见光敏感, 是十分优秀的光催化剂材料[7] [8] [9] [10]。且用于合成LDHs的金属盐和碱源大多较为廉价, 合成方法有水热法等操作简单, 合成条件需求较低的方法。层状双氢氧化物受到了科研人员的关注, 成为了光催化技术中常见的催化剂之一。

本文中, 我们利用了一种简单直接的合成方法, 水热法, 将锌盐和铬盐放入碱性水溶剂中, 在高温高压的条件下, 使其结晶形成锌铬层状双金属氢氧化物(ZnCr-LDHs)。使用该方法的优势有: 1) 一步到位, 没有繁琐的步骤, 所需的原料易获取, 合成所需的条件低, 有利于大规模的合成应用; 2) 水热法制备的样品具备结晶性高, 晶粒大小相近, 分散均匀等优良特性, 这些特性对样品的光催化性能具有积极影响。另外实验还使用了 H_2O_2 溶液作为牺牲氧化剂来提高样品性能, 使 ZnCr-LDHs 在 H_2O_2 溶液的协同作用下对亚甲基蓝的分解速度极大程度的提高[11] [12]。

2. 实验步骤

2.1. ZnCr-LDHs 的合成

所有分析纯化学药品和试剂均可直接使用, 无需进一步提炼纯化。通过水热法, 制备 ZnCr-LDHs 样品。具体步骤: 在 50 ml 的反应釜内胆中加入总量为 1 mmol 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 比例分别为 1:1 和 2:1。再加入 30 ml 去离子水, 后加入 3 mmol 的 HMT。常温下搅拌半小时, 待溶液混合。后将反应釜放置在 120 度的烘箱中加热 12 小时取出。待反应釜降至室温, 将内胆中的产物取出, 用去离子水在离心机内清洗离心 5 次, 最后将所得在低温(60°C)烘箱内烘干。

2.2. 结构表征

使用 XRD (Rigaku D/max 2500) 表征制备的两种金属阳离子比例的 ZnCr-LDHs 的物相, 并分别使用扫描电子显微镜(SEM, FEI Helios Nanolab 600i)和透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)表征其形貌和结构。

2.3. 光催化降解性能测量

利用可见光照射下亚甲基蓝(MB)的降解速率来评价光催化剂的性能。将 350 W 氙灯作为光源。将 0.05 g ZnCr-LDHs 加入到亚甲基蓝溶液浓度为 5 mg/L 的 200 ml 的溶液中, 并放置在循环冷凝水系统的玻璃反应容器内。在开灯光照前, 先进行暗反应处理, 在黑暗中搅拌 30 min, 催化剂和有机染料成吸附-脱附平衡状态后, 打开光源, 由于冷凝水系统降温, 反应一直保持在 10°C 左右进行。光照之后每隔一定时间取样 3 ml, 经高速离心后, 分离催化剂和上清液, 用 Shimadzu UV-2600 型紫外可见分光光度计测定溶液吸光度值。

2.4. 光催化 CO_2 还原性能测量

使用水作为电子给体, 在大气压下在气固体系中进行光催化 CO_2 转化。将 350 W 氙气灯用作光源, 并放置在距样品 10 厘米处。将 100 mg 样品放置在 500 ml 的自制玻璃反应器中, 并在密封后抽空。然后, 在存在饱和水蒸气的情况下, 将高纯 CO_2 输送到反应器中以确保大气压。照明一小时后, 通过 Shimadzu GC 气相色谱仪和火焰离子化检测器对析出的气体成分进行分析和定量。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1 为 120°C 反应温度下反应 12 小时, 不同锌铬比例的原料通过水热反应制得的 ZnCr-LDHs 的 X 射线衍射图, 可以从图中看到实验制备所得的 1:1 和 2:1 的 ZnCr 层状双氢氧化物峰位与已之前报道过的锌铬层状双氢氧化物峰位一致, 说明此次实验成功合成了锌铬比例为 1:1 和 2:1 的 ZnCr 层状双氢氧化物。在谱图附近 12°, 23° 和 34° 处出现较强的衍射峰, 这两个角度对应(003)晶面, (006)晶面和(012)晶面的衍射峰, XRD 图谱中没有检测到其它峰, 说明产物较纯。

3.2. 形貌与结构表征

图 2 分别是经过 120°C, 12 小时反应得到的 Zn, Cr 比例为 1:1 和 2:1 的层状双氢氧化物的扫描电镜图片。通过图 2(a)和图 2(c)可知所得的 Zn_1Cr_1 样品和 Zn_2Cr_1 样品都较为均匀且形貌统一。通过图 2(b)和图 2(d)观察可知两种样品均为不规则薄片卷成的花状结构堆叠而成, 尺寸在 1 μm 左右。这种花状 ZnCr-LDHs 比普通的块状的 LDHs 具有更高的比表面积。在催化反应中, 有更大的接触面积, 有利于吸附反应物, 因此可能具有更好的催化性能。

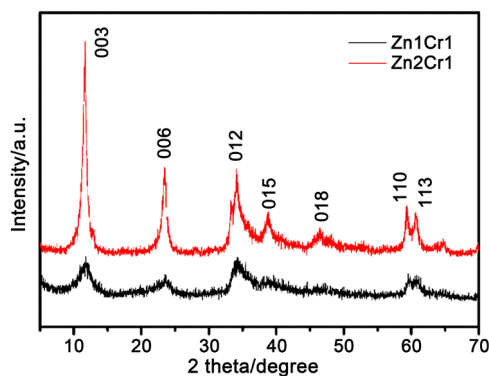


Figure 1. XRD pattern of flower-like ZnCr-LDHs with different zinc-chromium ratios
图 1. 不同锌铬比例的花状 ZnCr-LDHs 的 XRD 图谱

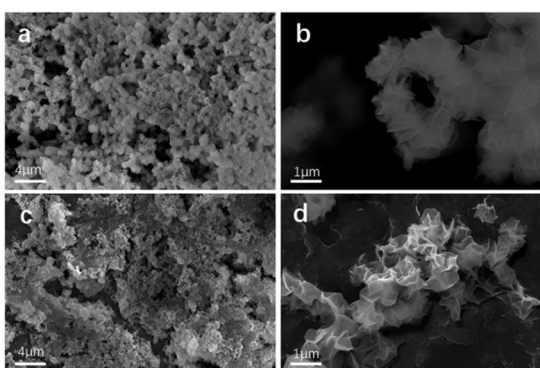


Figure 2. SEM pictures of Zn1Cr1-LDHs (a), (b) and Zn2Cr1-LDHs (c), (d)
图 2. Zn1Cr1-LDHs 的 SEM 图片(a), (b)和 Zn2Cr1-LDHs 的 SEM 图片(c), (d)

图 3 分别是 Zn, Cr 比例为 1:1 和 2:1 的 ZnCr 层状双氢氧化物的透射电镜图片。观察图 3(a)和图 3(c)可以得知组成样品的不规则薄片状双氢氧化物组成, 尺寸在 100 nm 左右, 观察样品的边缘可以发现这些薄片的尺度非常薄, 通过纳米片自身扭曲以及片与片之间堆叠连接, 形成了大的花状样品。图 3(b)和图 3(d)分别为不同比例 ZnCr-LDHs 的高分辨图, 通过测量, 可以得知图中的晶面间距皆为 0.309 nm, 与层状双氢氧化物的(100)面匹配。

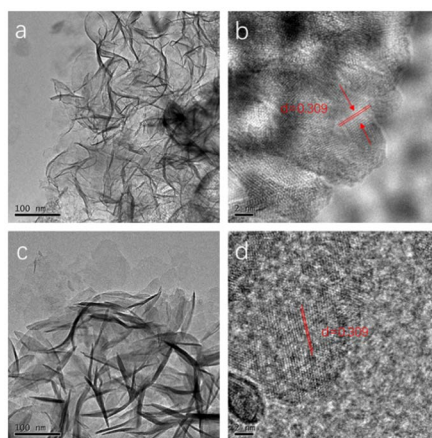


Figure 3. TEM pictures of Zn1Cr1-LDHs (a), (b) and Zn2Cr1-LDHs (c), (d)
图 3. Zn1Cr1-LDHs 的 TEM 图片(a), (b)和 Zn2Cr1 的 TEM 图片(c)和(d)

3.3. 降解性能分析

通过理论计算得出的带隙宽，可以预见锌铬层状双氢氧化物作为一种光催化剂应当会具有一定的催化性能，Zn 含量的不同或许也会对性能有所影响。通过降解亚甲基蓝的实验，可以用降解速率来测定 ZnCr-LDHs 的性能。

图 4(a)为在可见光照射下，加入了 Zn₂Cr₁-LDHs 作为催化剂的亚甲基蓝溶液持续降解的吸收光谱。在制冷机维持的稳定 10℃ 环境中，随着降解的进行，亚甲基蓝的特征峰强度一直在缓慢下降。在反应进行到 390 分钟时，亚甲基蓝的吸收峰才基本消失，此时亚甲基蓝的浓度降到了 5% 以下，基本降解完成。可以看出，虽然 Zn₂Cr₁-LDHs 拥有较窄的禁带宽度，拥有比表面积较大的花状形貌，理论上应该拥有不错的性能，实际在实验中的表现性能却一般，原因是电子/空穴分离效率低以及快速的电荷复合，这使 ZnCr-LDHs 的光催化活性表现无法令人满意。

如何减少光电子 - 空对的复合几率是提高 ZnCr-LDHs 性能的关键，目前比较普遍用到的方法是加入牺牲氧化剂，来俘获导带电子，从而减少电子与空穴的复合，无法与光电子复合的空穴才会大量的直接氧化目标污染物，或先间接生成羟基，羟基再氧化目标污染物。目前常用的牺牲氧化剂可以选择臭氧，过氧化氢，过硫酸盐以及氯酸盐等。我们尝试在其它实验条件均相同的情况下加入微量 30% 浓度的 H₂O₂ 溶液当作牺牲氧化剂再观察 ZnCr-LDHs 的降解性能。

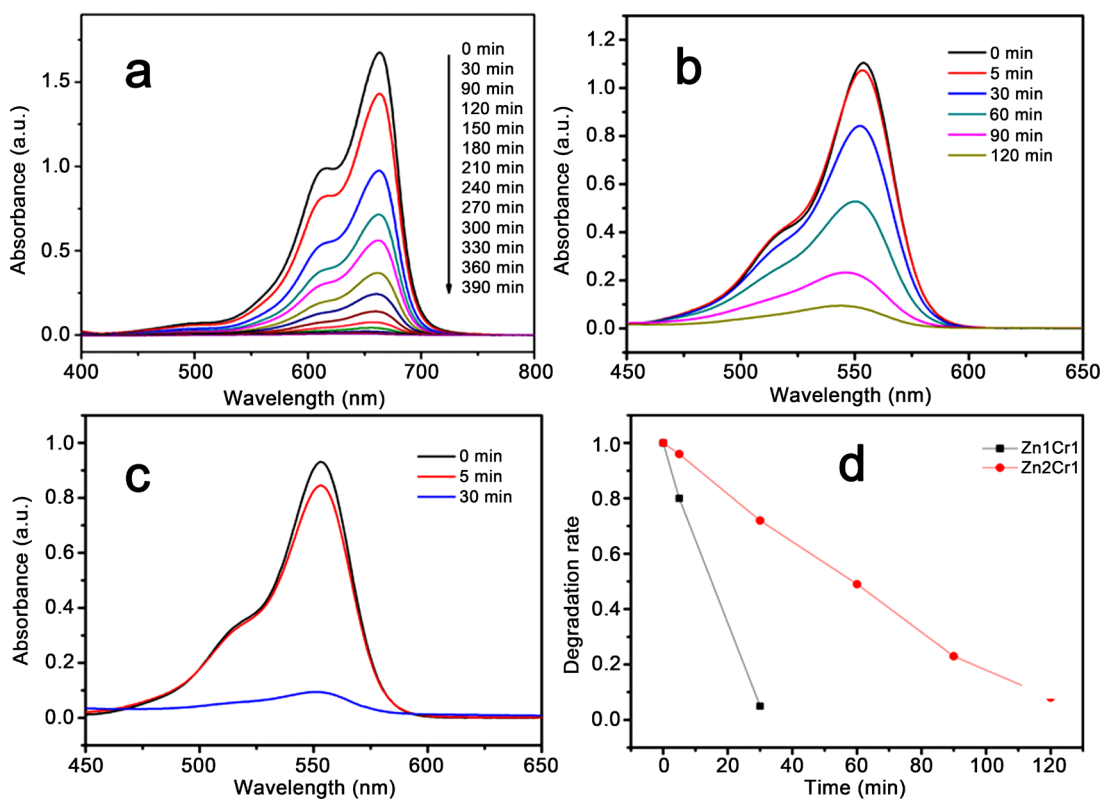


Figure 4. (a) Absorption spectrum of methylene blue solution added with Zn₂Cr₁-LDHs under visible light irradiation; (b) Absorption spectrum of methylene solution added with Zn₂Cr₁-LDHs and H₂O₂ under visible light; (c) Zn₁Cr₁-LDHs added simultaneously with visible light And H₂O₂ methylene solution absorption spectrum; (d) Zn₂Cr₁-LDHs and Zn₁Cr₁-LDHs degradation rate comparison chart

图 4. (a) 可见光照射下，加入 Zn₂Cr₁-LDHs 的亚甲基蓝溶液的吸收光谱；(b) 可见光下同时加入了 Zn₂Cr₁-LDHs 和 H₂O₂ 的亚甲基蓝溶液的吸收光谱；(c) 可见光下同时加入了 Zn₁Cr₁-LDHs 和 H₂O₂ 的亚甲基蓝溶液的吸收光谱；(d) Zn₂Cr₁-LDHs 和 Zn₁Cr₁-LDHs 的降解速率对比图

图 4(b)为可见光下同时加入了 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 和 H_2O_2 的亚甲基蓝溶液在可见光下的吸收光谱, 相比于只有 ZnCr-LDHs 的条件, 催化效率极大的提高。在加入过氧化氢溶液后 90 分钟可以降解 80% 以上的亚甲基蓝, 不加 H_2O_2 溶液, 90 分钟只能降解 45% 的亚甲基蓝。且更为惊人的是, $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 和过氧化氢溶液组合的催化性能要比 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 的性能好更多, 图 4(c)为可见光下同时加入了 $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 和 H_2O_2 溶液的亚甲基蓝溶液在可见光下的吸收光谱。在 30 min 内, 亚甲基蓝被降解超过 95%, 同样的条件下, 只加 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 的实验组只降解了 14%, 而 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1 + \text{H}_2\text{O}_2$ 的实验组也只降解了 30%。性能提升显著。图 4(d)为加入过氧化氢溶液后, $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 的降解速率对比图。为了解释这一现象, 我们测试了两种不同 Zn, Cr 比例的层状双氢氧化物的禁带宽度。

如图 5 所示, 切线与 X 轴的交点对应的数值即为该线代表物质的带隙能量。可以看出虽然形貌相似, 但是由于 Zn 含量的不同, 层状双氢氧化物的催化性能也会不同, Zn_1Cr_1 的带宽比 Zn_2Cr_1 的带宽要更小, 更容易受到可见光的激发产生光电子 - 空穴对, 反应更容易进行, 因此其光催化活性也会更高, 这与我们上面降解实验得到的结果吻合。

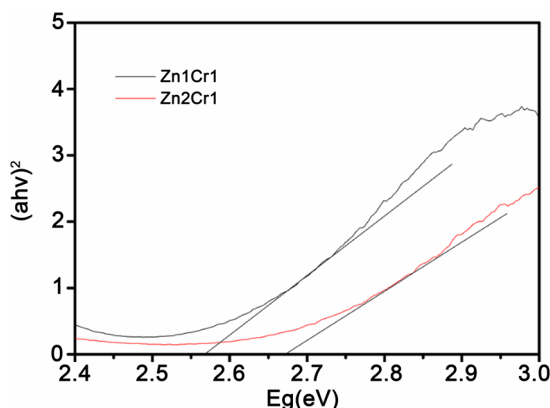


Figure 5. $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ and $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ band gap calculation chart
图 5. $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 的带隙计算图

3.4. CO_2 还原性能测试

光催化剂 CO_2 还原的性能可以使用某些产物的生产速率(以 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 或 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 表示)来确定。通过比较不同产物例如 CO , CH_4 , H_2 的生产速率来确定催化剂的选择性。

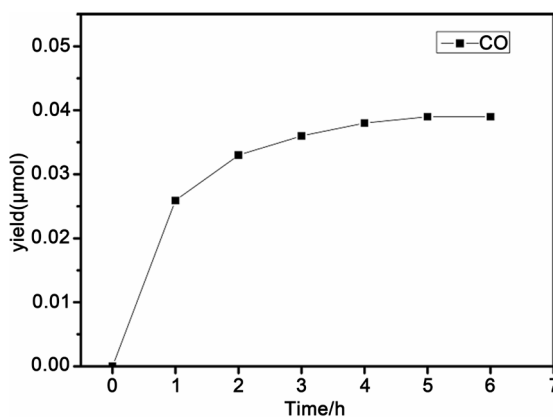


Figure 6. The CO production rate of $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ photocatalytic
图 6. $\text{Zn}_1\text{Cr}_1\text{-LDHs}$ 光催化 CO_2 还原的 CO 生成总量速率图

实验中我们选择禁带宽度较小的 Zn1Cr1-LDH 作为催化剂测试其性能。图 6 为 Zn1Cr1-LDHs 光催化 CO₂ 还原生成 CO 总量的图。由图可知, ZnCr-LDHs 在反应中, 具备一定的催化性能, 可将 CO₂ 还原生成 CO。6 小时内 CO 的最终产量为 0.039 μmol, 6 小时平均析出速率为 0.065 μmol·g⁻¹·h⁻¹, CH₄ 的生成量过低, 可以忽略。在光催化反应后没有发现 H₂, 这表明在反应过程中, 有效地抑制了 H₂O 还原的竞争反应, 有利于 CO₂ 转化为燃料的选择性。ZnCr-LDHs 在第一个小时内生成 CO 的速率较快, 第 1 个小时的生产速率为 0.259 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 约为 6 小时平均速率的四倍。反应过程中, ZnCr-LDHs 的催化活性迅速降低。在没有牺牲氧化剂辅助的情况下, ZnCr-LDHs 的表现受到限制, 其作为催化剂在 CO₂ 还原实验中表现一般, 没有生成 CH₄, 原因还是与其快速的电荷复合和电子/空穴分离效率低有关。

4. 结论

我们通过水热法这种简单的合成方法合成了片花状形貌的锌铬层状双金属氢氧化物。相较于以往的合成, 我们在此次实验中通过使用不同阴离子的金属盐, 碱源, 合成物配比以及尝试不同的加热温度和保温时间, 通过大量的对比实验, 合成了具有规整形貌的片花状样品, 较之前无形貌或块状的 LDHs, 具有形貌和比表面积上的优势。并通过 XRD, 扫描电镜和透射电镜对其进行了物相和形貌上的分析和表征。并研究了其在光催化降解亚甲基蓝和 CO₂ 还原两个实验中的性能。在降解实验时发现虽然其禁带宽度处于可见光光催化的理想区间, 但受制于自身光电子空穴对的高复合速度, 性能表现并不理想, 在降解反应进行到 390 分钟, 亚甲基蓝才基本降解完毕, 浓度降到了 5% 以下, 通过添加牺牲氧化剂过氧化氢溶液, 共同催化, ZnCr-LDHs 性能得到了巨大提升, 在相同降解条件下加入微量 H₂O₂ 溶液后 90 分钟可以降解 80% 以上的亚甲基蓝。合成过程中, 通过控制的锌盐和铬盐的比例, 合成不同锌铬比的 LDHs, 不同金属离子比的样品禁带宽度不同, 因此性能也存在差异, 加入 Zn1Cr1-LDHs 和 H₂O₂ 溶液的亚甲基蓝溶液在 30 min 内, 亚甲基蓝被降解超过 95%, 远高于 Zn2Cr1-LDHs 加 H₂O₂ 溶液。在光催化还原 CO₂ 的实验中, ZnCr-LDHs 可以还原 CO₂ 生成 CO, 6 小时内 CO 的最终产量为 0.039 μmol, 6 小时平均析出速率为 0.065 μmol·g⁻¹·h⁻¹。因此我们得出的结论是: 花状锌铬双金属氢氧化物在用作的光催化剂方面具有巨大潜力, 其合成方法简单且经济适用, 使用牺牲氧化剂协同作用, 在可见光下可以展现优秀的光催化性能, 不仅可以降解有机污染物, 同时也具备还原 CO₂ 的能力。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51874357)。

参考文献

- [1] Takei, T., Haramoto, R., Dong, Q., Kumada, N., Yonesaki, Y., Kinomura, N., Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y. and Miyake, M. (2011) Photocatalytic Activities of Various Pentavalent Bismuthates under Visible Light Irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 2017-2022. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.004>
- [2] Sood, S., Mehta, S.K., Umar, A. and Kansal, S.K. (2014) The Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Alizarin Red S Using Bi-Doped TiO₂ Nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, **38**, 3127-3136. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00179F>
- [3] Lu, Z.-X., Shi, Y., Yan, C.-F., Guo, C.-Q. and Wang, Z.-D. (2017) Investigation on IrO₂ Supported on Hydrogenated TiO₂ Nano-Tube Array as OER Electro-Catalyst for Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 3572-3578. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.098>
- [4] Ma, Y., Tang, Q., Sun, W.-Y., Yao, Z.-Y., Zhu, W., Li, T. and Wang, J. (2020) Assembling Ultrafine TiO₂ Nanoparticles on UiO-66 Octahedrons to Promote Selective Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄ at a Low Concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, **270**, Article ID: 118856. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118856>
- [5] Fan, G.L., Li, F., Evans, D.G. and Duan, X. (2014) Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chemical Society Reviews*, **43**, 7040-7066. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>

-
- [6] 刘小鹤, 易礼彬, 陈发坤. 层状氢氧化物的控制合成及应用进展[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2020, 37(1): 1-9.
- [7] Valente, J.S., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J.G.H. and Gomez, R. (2009) Adsorption and Photocatalytic Degradation of Phenol and 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid by Mg-Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **90**, 330-338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.019>
- [8] Yang, K., Yan, L.-G., Yang, Y.-M., Yu, S.-J., Shan, R.-R., Yu, H.-Q., Zhu, B.-C. and Du, B (2014) Adsorptive Removal of Phosphate by Mg-Al and Zn-Al Layered Double Hydroxides: Kinetics, Isotherms and Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, **124**, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.042>
- [9] Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., Witte, K.D., Tendeloo, G.V., Cool, P. and Vansant, E.F. (2008) Zn-Al Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application. *Microporous and Mesoporous Materials*, **113**, 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.029>
- [10] Fang, P., Wang, Z. and Wang, W. (2019) Enhanced Photocatalytic Performance of ZnTi-LDHs with Morphology Control. *CrystEngComm*, **21**, 7025-7031. <https://doi.org/10.1039/C9CE01406C>
- [11] Neyens, E. and Baeyens, J. (2003) A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- [12] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J. and Esplugas, S. (2004) Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 219-256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>