

磷钨酸/二氧化钛光催化降解酸性大红 3R 催化效能研究^{*}

王 信^{1,2} 岳 琳³ 马啸宙² 万 琼¹ 周 雯² 伍高燕²贺 涛² 魏东洋² 许振成² 桑燕鸿^{2#}

(1.西安科技大学建筑与土木工程学院,陕西 西安 710054;2.环境保护部华南环境科学研究所,广东 广州 510535;

3.河北科技大学环境科学与工程学院,河北 石家庄 050018)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了磷钨酸(PW₁₂)掺杂二氧化钛(TiO₂)纳米粉末光催化剂(PW₁₂/TiO₂),催化降解偶氮染料酸性大红 3R,并运用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对催化剂进行表征。通过单因素实验、紫外光谱分析与催化效能分析,对 PW₁₂/TiO₂的最优催化条件及催化效能机制进行了研究。结果表明:PW₁₂掺杂TiO₂后,两者表现为协同促进作用,催化效果优于两者单独催化;当 PW₁₂/TiO₂在最优催化条件时,即 PW₁₂与TiO₂质量比为 0.46,PW₁₂/TiO₂投加量为 0.20 g/L,pH=3,酸性大红 3R 溶液质量浓度为 100 mg/L时,其脱色率达到 97.0%;紫外光谱分析表明,催化过程中,特征峰出现蓝移,偶氮双键发生破裂,是导致溶液脱色的原因;动力学研究表明,PW₁₂/TiO₂催化反应表现为一级反应。

关键词 酸性大红 3R 光催化 磷钨酸 二氧化钛

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.09.005

The catalytic efficiency research of PW₁₂/TiO₂ photocatalytic degradation on acid scarlet 3R WANG Xin^{1,2}, YUE Lin³, MA Xiaozhou², WAN Qiong¹, ZHOU Wen², WU Gaoyan², HE Tao², WEI Dongyang², XU Zhencheng², SANG Yanhong². (1. College of Civil and Architectural Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an Shaanxi 710054; 2. South China Institute of Environmental Sciences, MEP, Guangzhou Guangdong 510535; 3. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018)

Abstract: Nanopowder photocatalyst (PW₁₂/TiO₂) was prepared by phosphotungstic acid (PW₁₂) doped titanium dioxide to catalytically degrade azo dyestuff acid scarlet 3R and investigated by SEM and XRD. The optical PW₁₂/TiO₂ catalytic condition and catalytic efficiency analysis were studied by single factor experiment and ultraviolet-visible spectrum analysis. The results showed that the actions were synergistic effect when PW₁₂ doped with TiO₂, and the PW₁₂/TiO₂ catalytic effect was better than each of the two. There was an optimal catalytic condition for PW₁₂/TiO₂ and the decolorization rate of 97.0% when the acid scarlet 3R solution mass concentration was 100 mg/L, catalyst added 0.20 g/L, pH=3, mass fraction of PW₁₂ on TiO₂ was 0.46 and isopropyl alcohol did not add. By UV spectral analysis, characteristic peak appeared at 507 nm in the process of degradation, and the blue shift phenomenon of characteristic peaks showed that the rupture of azo double bond led to solution decolorization. The kinetics study indicated that PW₁₂/TiO₂ catalytic degradation performance was conformed to the first order reaction.

Keywords: acid scarlet 3R; photocatalysis; phosphotungstic acid; titanium dioxide

印染废水作为工业废水排放大户,每天排放量为 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$ ^[1],具有水量大、有机污染物含量高、色度深等特点^[2-4],因其含有多种偶氮染料,属典型难处理工业废水,其中如何高效经济脱色成为国内外学者长久持续关注的问题。传统上印染废水脱色处理主要集中在物理吸附方面^[5-9],如使用活性煤或活性炭进行吸附脱色;新型脱色技术诸如

Fentons 试剂氧化法、臭氧、电化学降解和絮凝沉淀法等国内外均深入进行了大量研究^[10-11],相关结论及优缺点均有报道,因此研究并开发新型廉价实用的偶氮染料脱色技术具有重要的现实意义。

光催化氧化技术自 1976 年 CAREY 等^[12]利用二氧化钛(TiO₂)在紫外光下催化降解多氯联苯以来,因其在有机染料上的脱色优势成为研究热

第一作者:王 信,男,1990 年生,硕士研究生,研究方向为水污染控制技术,*通讯作者。

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2012ZX07206-004-002);中央级公益性科研项目(No.PM-zx021-201211-128)。

点^[15-17]。李克斌等^[16]研究发现,磷钨酸(PW₁₂)对AR3R具有明显的还原脱色性能。刘淑芝等^[17]进一步研究了PW₁₂负载SiO₂用于催化脱硫性能实验,催化剂经过多次回收利用,仍保持较高的活性。刘士荣等^[18]研究报道了利用溶胶-凝胶法制备PW₁₂修饰的TiO₂催化剂薄膜,在对氯苯酚催化降解过程中两者表现为明显协同促进作用。然而将PW₁₂掺杂TiO₂纳米粉末光催化剂(PW₁₂/TiO₂)应用于催化降解偶氮染料酸性大红3R却鲜有报道,笔者利用PW₁₂/TiO₂,在自制反应器下催化降解偶氮染料酸性大红3R,研究了其催化降解优势性能及最优催化条件,并进行紫外光谱及光催化效能分析^[19-20]。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验模拟印染废水采用配置的偶氮染料酸性大红3R(C₂₀H₁₁N₂O₁₀S₃·3Na)溶液。实验药品:PW₁₂(H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O);无水乙醇;钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄);冰醋酸;三乙醇胺;异丙醇;超纯水为实验室自制。以上药品均为分析纯。

实验仪器:UV-1800紫外-可见分光光度计;飞利浦TUV型石英紫外灯管(6W 2个);PHS-3C型精密酸度计;CIJ-2000型磁力搅拌机(2个);YZB/京0401-2008型离心机;FA2204B型电子天平;XL-1-4KW型马弗炉;S-3700N型扫描电子显微镜(SEM,日本日立仪器公司)、D/max-III A型X射线衍射仪(XRD,日本理学仪器公司)。

1.2 PW₁₂/TiO₂的制备

采用溶胶-凝胶法^[21-22]制备PW₁₂/TiO₂。制备方法如下:室温下,量取20 mL钛酸丁酯缓慢滴加到50 mL无水乙醇中,在60~120 r/min缓慢搅拌下加入3 mL冰醋酸和2 mL三乙醇胺,形成淡黄色透明溶液A,静置;室温量取30 mL无水乙醇、5 mL蒸馏水和2 mL冰醋酸,在80~100 r/min缓慢搅拌下混匀,分别加入不同质量PW₁₂继续搅拌至完全溶解,形成溶液B;在60~120 r/min搅拌下将溶液B以一定的速率滴加到溶液A中,继续搅拌1 h,得到均匀透明溶胶,静置2 h得到凝胶。将凝胶在100℃水浴锅内干燥4 h,得到黄色晶体,研磨后放入马弗炉中500℃煅烧2 h,冷却后所得黄色粉末即为不同质量TiO₂掺杂下的PW₁₂/TiO₂。

1.3 实验设计

模拟印染废水在紫外灯照射下进行光催化降解

实验。实验采用250 mL培养皿作为反应器,放置于磁力搅拌器上并配以大小均匀磁力转子,盖上锡箔纸伴随紫外光照射进行实验;每次实验均添加100 mL模拟印染废水,每次取样10 mL,每15 min取样1次,在507 nm处测定吸光度,在相同实验条件下,控制4个单因素,即酸性大红3R溶液浓度、pH、PW₁₂/TiO₂投加量和异丙醇投加量,进行光催化降解实验,催化降解90 min,获得PW₁₂/TiO₂的最优催化条件,并在200~600 nm波长下做PW₁₂/TiO₂催化降解酸性大红3R的全波长扫描。其脱色率计算公式如下:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_1)}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为酸性大红3R初始质量浓度,mg/L; c_1 为实验结束后酸性大红3R质量浓度,mg/L; η 为脱色率,%。

2 结果与分析

2.1 PW₁₂/TiO₂的表征

为便于催化剂样品分析和探究催化反应效能,对PW₁₂/TiO₂做了SEM扫描与XRD表征。由图1可看出,光催化剂PW₁₂/TiO₂表面光泽一致,能观察到明显的立面体结构,但是晶型并不整齐,这有利于扩大TiO₂晶粒的比表面积^[23,78-79],增加固液接触面,从而促进光催化降解反应^[24-25]。

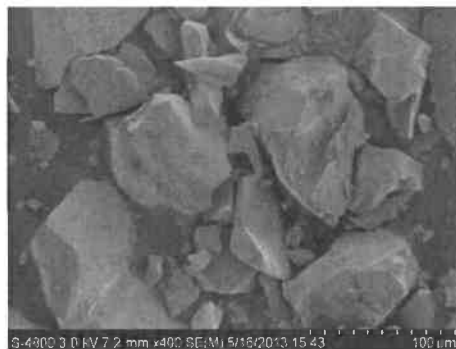


图1 PW₁₂/TiO₂的SEM图
Fig.1 SEM image of PW₁₂/TiO₂

由图2可知,经过500℃煅烧后,溶胶-凝胶法制备的PW₁₂/TiO₂的衍射角(2θ)分别为25.30°、37.80°、48.10°、62.75°、68.84°,分别属于锐钛矿型的(101)、(004)、(200)、(204)、(116)晶面衍射峰,54.08°出现的衍射峰是(105)和(211)晶面衍射峰的综合体现,图谱中并没有发现明显的金红石相TiO₂衍射峰,表明PW₁₂掺杂TiO₂经过煅烧以后,已基本转为锐钛矿型结构^[26],由于PW₁₂已经均匀掺杂在

TiO₂中,并且W原子部分取代TiO₂中Ti原子进入其骨架中,导致图2中并没有出现明显的PW₁₂特征峰,这与盛雪^[27]、张霞等^[28]的研究结果类似。

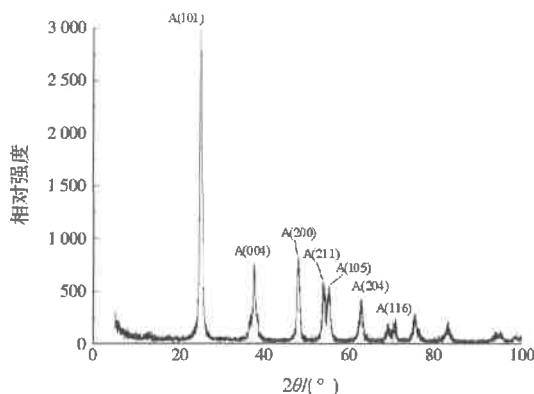


图2 PW₁₂/TiO₂的XRD谱图
Fig.2 XRD pattern of PW₁₂/TiO₂

2.2 PW₁₂与PW₁₂/TiO₂催化活性比较

室温、常压、不调pH条件下,在100 mL质量浓度为100 mg/L的酸性大红3R溶液中,通过投加0.09 g不同种类催化剂,比较PW₁₂与不同TiO₂掺杂量下的PW₁₂/TiO₂催化性能。由图3可知,酸性大红3R的脱色率随着TiO₂掺杂量的增大先升高后降低,当PW₁₂与TiO₂质量比为0.35时,催化效率低于两者单独催化。当PW₁₂与TiO₂质量比为0.46时,催化效果明显优于两者单独催化,催化降解30 min,酸性大红3R脱色率可达91.0%,而在PW₁₂与TiO₂单独催化时脱色率仅分别为55.0%、43.0%;反应进行到45 min时,PW₁₂/TiO₂催化下脱色率达到95.0%;说明PW₁₂经过TiO₂掺杂以后,两者产生了协同促进作用,这与李云霞等^[23]⁸⁰和魏君等^[29]的研究相符合。其原因可能是PW₁₂掺杂TiO₂后,PW₁₂延长了TiO₂表面的光生电子与空穴的复合时

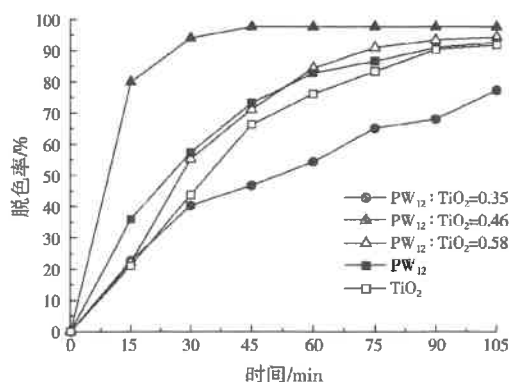


图3 PW₁₂与不同TiO₂掺杂量PW₁₂/TiO₂的催化性能比较
Fig.3 The comparison of catalytic activities between PW₁₂ and PW₁₂/TiO₂ under the different PW₁₂ loaded

间,从而提高了催化剂的催化性能。确定PW₁₂/TiO₂中PW₁₂与TiO₂质量比0.46为最佳。

2.3 PW₁₂/TiO₂催化研究

2.3.1 PW₁₂/TiO₂投加量

室温、常压、不调节pH条件下,在100 mL质量浓度为100 mg/L酸性大红3R溶液中,PW₁₂/TiO₂中的PW₁₂与TiO₂质量比为0.46,考察了PW₁₂/TiO₂投加量与脱色率的关系,控制PW₁₂/TiO₂投加量在0.10~0.25 g/L。由图4可知,随着PW₁₂/TiO₂投加量的增加,酸性大红3R溶液脱色率先上升后下降,这说明酸性大红3R溶液脱色的主要原因并不是单纯的物理吸附作用,结合前期实验,脱色是在紫外光下的催化反应的结果。当PW₁₂/TiO₂投加量为0.20 g/L时,脱色率达到最大,反应进行90 min,脱色率为96.6%,其原因是PW₁₂/TiO₂具有一个最佳催化浓度,在紫外光强度一定的情况下,染料分子的电子向催化剂转移,染料显示脱色,当催化剂用量较少时,被转移的电子跟染料分子又重新聚合显色,随着投加量的逐步增加,催化效果增强,但同时被催化剂吸附的也更多^[30]。结合经济角度考虑,催化剂投加量在0.20 g/L时较为合理。

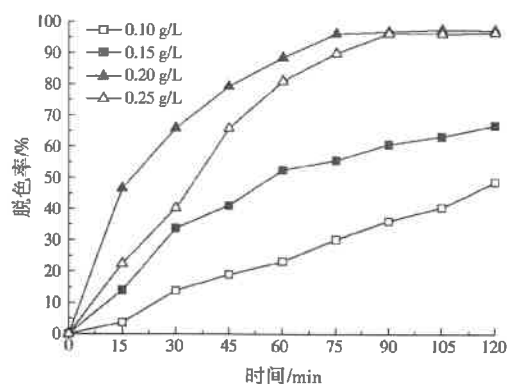


图4 PW₁₂/TiO₂投加量与脱色率的关系
Fig.4 Relation of PW₁₂/TiO₂ additive amount and decolorizing rate

2.3.2 溶液pH

在相同的实验条件下,比较研究了PW₁₂/TiO₂和PW₁₂单独催化下pH对脱色率的影响,两种催化剂用量均为0.20 g/L。从图5(a)可知,在酸性大红3R溶液质量浓度100 mg/L, pH在1~6变化时,随着pH的增大,溶液脱色率先上升后下降,当pH=3时,反应进行90 min时,脱色率高达96.5%,这与夏金红^[31]的研究结果一致。而由图5(b)可知,在PW₁₂单独催化时,最适pH为2。根据实验结果,两种催化剂最适pH不同,但均在溶液偏酸性时,催化

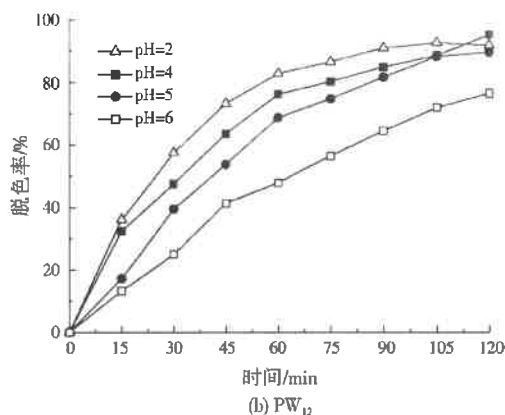
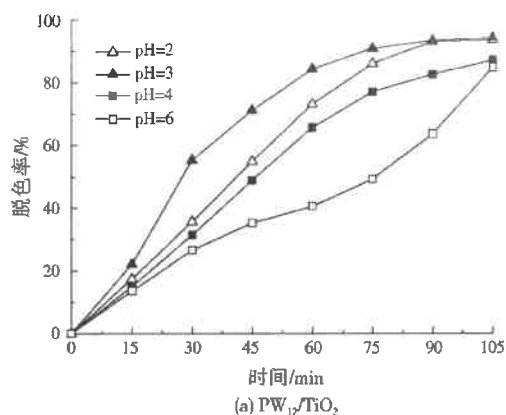


图5 酸性大红3R溶液 pH与脱色率的关系

Fig.5 Relation of acid scarlet 3R solution pH and decolorizing rate

效果最好。光催化过程是分散在溶液里面的催化剂吸附转移染料电子的过程, PW_{12}/TiO_2 对 pH 的变化相对敏感: 当 $pH=2$ 时, PW_{12} 的分散性要好于溶胶-凝胶法制备的 PW_{12}/TiO_2 , 更能吸收利用紫外光; 但当 $pH=3$ 时, PW_{12}/TiO_2 催化效果优于 PW_{12} 单独催化。其原因是 pH 改变了 PW_{12}/TiO_2 颗粒表面的带电情况, 进而改变了其在溶液中的分布情况。根据王晓林^[32] 和熊克思^[33] 的研究结果, TiO_2 属于两性金属氧化物, pH 与 TiO_2 在溶液中的等电位点有关联, TiO_2 在水中的等电位点通常为 $pH=6.25$ 。当溶液中 pH 高于等电位点时, TiO_2 表面带有负电荷; 当 pH 小于等电位点时, TiO_2 表面带正电荷; 当 pH 与等电位点相等时, TiO_2 表面呈中性。当 TiO_2 表面带有正电荷时, 有利于光生电子向表面迁移, 从而抑制电子-空穴对 (e^-/h^+) 的复合, 促进光催化氧化反应速率的提高^[34-35]。确定 PW_{12}/TiO_2 的最适 pH 为 3。

2.3.3 溶液浓度

从图 6 可看出, 当 PW_{12} 与 TiO_2 质量比为 0.46, PW_{12}/TiO_2 投加量为 0.20 g/L, $pH=3$, 酸性大红 3R 的脱色率随其浓度的升高先升高后降低。当酸性大红 3R 质量浓度为 100 mg/L 时, 脱色效果最好, 反应进行 90 min, 脱色率可达 97.0%。出现该现象原因是当酸性大红 3R 溶液浓度较低时, 紫外光透射率高, 有机染料分子更多地直接接触 PW_{12}/TiO_2 表面, 紫外光利用率较高; 当溶液浓度继续升高时, PW_{12} 与 TiO_2 表现为明显的协同作用, 促进酸性大红 3R 溶液快速脱色; 但是当酸性大红 3R 溶液质量浓度大于 100 mg/L 时, 在一定反应时间内 (105 min 以内), 脱色率表现为逐渐降低。

2.3.4 异丙醇投加量

从图 7(a) 可看出, 在 PW_{12}/TiO_2 催化下, 酸性

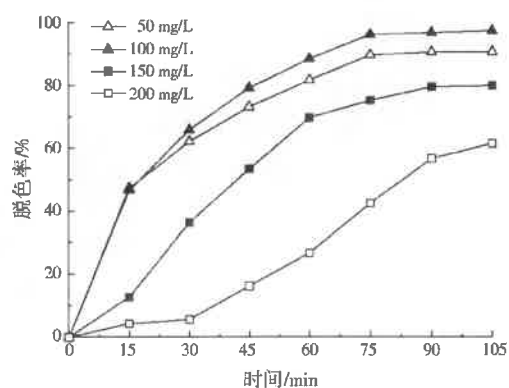


图6 酸性大红3R质量浓度与脱色率的关系

Fig.6 Relation of acid scarlet 3R solution concentration and decolorizing rate

大红 3R 溶液脱色率随异丙醇投加量的升高总体呈先降低后升高趋势, 当异丙醇投加量为 0.20 mol/L 时, 脱色率达到最大, 反应进行 90 min 时, 脱色率为 87.0%。由图 7(b) 可看出, 异丙醇表现出对 PW_{12} 催化过程的明显抑制作用, 这与魏红等^[36] 研究得出异丙醇作为电子供体在一定条件下促进酸性大红 3R 的降解不同, 出现此现象的原因可能是异丙醇作为一种电子供体的同时, 又是羟基自由基 ($\cdot OH$) 的清除剂, 并且在 TiO_2 存在的情况下, 降低了电子供体位点, 突出表现出来的则是异丙醇的存在会大量消耗 $\cdot OH$, 从而延缓酸性大红 3R 溶液的脱色, 实验表明在 PW_{12}/TiO_2 催化降解过程中不应该添加电子供体异丙醇。

2.4 PW_{12}/TiO_2 效能分析

2.4.1 PW_{12}/TiO_2 催化动力学

光催化降解有机污染物的反应主要是在液固界面进行, 因此 PW_{12}/TiO_2 催化降解偶氮染料的动力学规律可以用修正过的 Langmuir-Hinshelwood 模型对实验数据进行拟合。该修正公式可表达为:

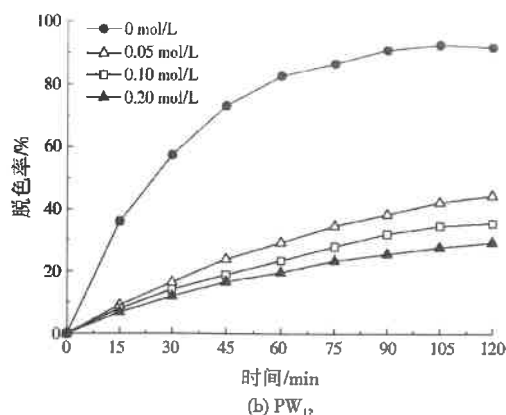
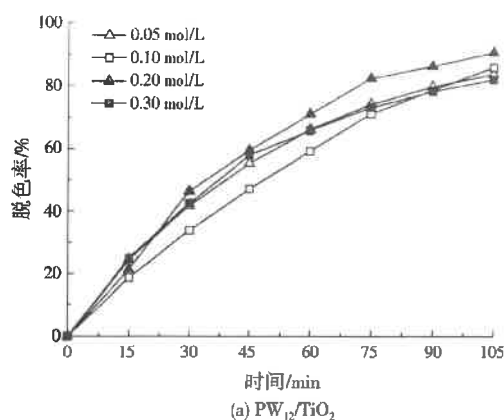


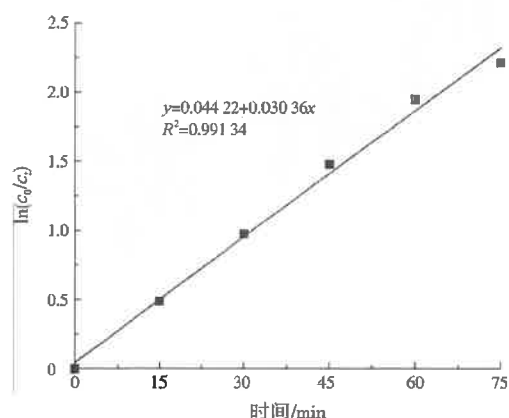
图 7 异丙醇投加量与脱色率的关系

Fig.7 Relation of isopropyl alcohol additive amount and decolorizing rate

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (2)$$

式中: t 为时间, min; c_t 为 t 时刻酸性大红 3R 质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} 。

根据图 8, 由 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化过程中数据拟合表明, 光催化降解反应表现为一级反应。 $\ln(c_0/c_t)$ 与 t 成直线关系。

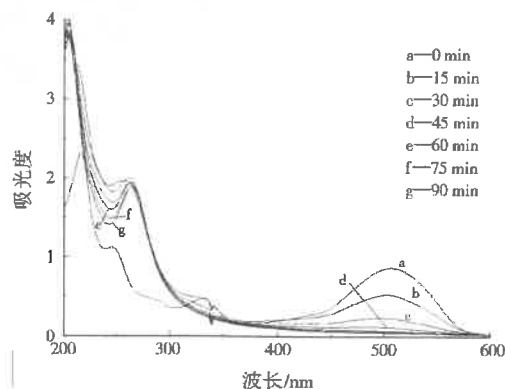
图 8 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化反应数据拟合Fig.8 Date fitting of $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ catalytic reaction

2.4.2 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 紫外光谱分析

以 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 作为光催化剂, 在最优催化条件下, 即: PW_{12} 与 TiO_2 质量比为 0.46, $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 投加量为 0.20 mg/L, 酸性大红 3R 质量浓度为 100 mg/L, pH=3, 无异丙醇参与下进行反应, 每 15 min 取样一次, 在波长为 200~600 nm 下进行全波长扫描, 光催化降解 90 min, 结果如图 9 所示。

偶氮染料的脱色降解主要由偶氮双键 ($-\text{N}=\text{N}-$) 的断开和苯的开环引起。催化初始时, 酸性大红 3R 溶液的特征峰出现在 507 nm 处, 即主要为偶氮双键特征吸收峰, 随着催化时间的延

长, 偶氮双键特征峰值逐渐减小, 并且吸收峰值逐渐蓝移, 说明 $-\text{N}=\text{N}-$ 发生断裂, 表现为溶液脱色; 在蓝移过程中, 200~300 nm 波长处峰值增大, 说明苯开环生成一系列苯系物, 表现为偶氮染料逐渐被降解。

图 9 不同催化时间下 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化降解过程的全波长扫描Fig.9 Full wave scanning of $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ catalytic degradation process under different catalytic time

2.4.3 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 效能机制

根据李云霞等^[37]和刘秀华^[38]的研究, 用 PW_{12} 做 P 的前躯体, 成功将 P 负载到 TiO_2 的晶体结构中: 一方面掺杂后的 TiO_2 粒子具有很大的比表面积, 其禁带宽度比纯 TiO_2 明显增大; 另一方面, P 能够抑制 TiO_2 晶粒的生长并且 W 原子部分取代 TiO_2 中的 Ti 原子, 从而进入 TiO_2 骨架结构中, 这有助于改善 Ti—O 四面体结构, 提高催化效率。柯强^[39]研究发现, 在受到紫外光照射后, $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 能够吸收外界辐射的光能, 在高能导带产生光生电子, 而在价带则会相应生成 e^-/h^+ , 可以引发以下反应: ①使催化剂表面的溶解氧、水分子等与 e^-/h^+ 发生作用, 同时生成 $\cdot\text{OH}$; ② $\cdot\text{OH}$ 无选择性, 与有机污染物通过氢基加合、取代、电子转移等过程, 最终生

成无毒无害的小分子无机物质。

3 结论

(1) 通过实验得出, TiO_2 在掺杂 PW_{12} 得到 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 后, PW_{12} 与 TiO_2 表现为协同促进作用; 常温下 $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 最优催化条件: PW_{12} 与 TiO_2 质量比为 0.46, $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 投加量为 0.20 g/L, pH=3, 酸性大红 3R 质量浓度为 100 mg/L, 无异丙醇参与。在此条件下催化降解 90 min, 酸性大红 3R 脱色率达到 97.0%。

(2) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 作为催化剂, 加入电子供体异丙醇, 相比 PW_{12} 单独催化没有表现出明显的抑制作用, 但仍低于不投加异丙醇时的催化效果, 说明 PW_{12} 负载 TiO_2 以后, 与单纯 PW_{12} 催化相比, $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化剂对异丙醇的浓度范围有一定适应性, 但仍表现为抑制作用, 其催化效果要低于不投加异丙醇。

(3) $\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$ 催化降解酸性大红 3R 的反应属于一级反应; 通过紫外光谱分析得知, 光催化降解偶氮染料脱色的主要原因是一 $\text{N}=\text{N}$ —断开; 吸收峰蓝移, 表明蔡环断开生成了一系列苯系物, 使染料逐渐脱色降解。

参考文献:

- [1] 王大鹏. 出水回流对强化循环高效厌氧反应器 (SCAR) 处理印染废水的影响研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- [2] 史会剑, 朱大伟, 胡欣欣, 等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(2): 74-76, 80.
- [3] 黄丽, 陈文艳, 万玉山, 等. 制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别[J]. 环境科学, 2015, 36(7): 2604-2609.
- [4] SHI Lingdong, BAI Sheying. Degradation of dye wastewater by catalytic wet oxidation at room temperature and atmospheric pressure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(6): 1325-1329.
- [5] 郭丽, 王纯莉, 王宝臣. 活化煤处理印染废水初探[J]. 环境工程, 1993, 11(4): 7-8.
- [6] 胡娟. 活性炭吸附对印染废水深度处理的研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(8): 46-49, 54.
- [7] 沈浙萍, 梅荣武, 韦彦斐. 磁生化法处理印染废水的工程实践[J]. 中国给水排水, 2014, 30(20): 72-76.
- [8] 曾杭成, 张国亮, 孟琴, 等. 超滤/反渗透双膜技术深度处理印染废水[J]. 环境工程学报, 2008, 2(8): 1021-1025.
- [9] 刘伟京, 许明, 吴海锁, 等. 厌氧—好氧—混凝工艺处理印染废水中试研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(4): 478-483.
- [10] ROBINSON T, MCMULLAN G, MARCHANT R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(3): 247-255.
- [11] ALLÈGRE C, MOULIN P, MAISSEU M, et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 269(1/2): 15-34.

- [12] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 1976, 16(6): 697-701.
- [13] LEE J H, KANG M, SUK JIN C, et al. The preparation of TiO_2 nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*[J]. Water Research, 2004, 38(3): 713-719.
- [14] KWON C H, KIM J H, JUNG I S, et al. Preparation and characterization of TiO_2 - SiO_2 nano-composite thin films[J]. Ceramics International, 2003, 29(3): 851-856.
- [15] 徐高田, 校华, 曾旭, 等. 纳米 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.
- [16] 李克斌, 赵峰, 魏红, 等. 磷酸均相光催化还原降解水中偶氮染料酸性大红 3R[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(8): 1812-1818.
- [17] 刘淑芝, 袁云. 二氧化硅载过氧磷酸季铵盐催化剂的制备及脱硫性能研究[J]. 能源化工, 2015, 36(3): 32-35.
- [18] 刘士荣, 毛明富, 倪忠斌, 等. 磷酸修饰的纳米 TiO_2 薄膜的制备及光催化性能[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 346-349.
- [19] 汪言满. 半导体光催化氧化法处理印染废水的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2002.
- [20] ATTIA A, KADHIIM S H, HUSSEIN F H. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater using titanium dioxide and zinc oxide[J]. Journal of Chemistry, 2008, 5(2): 219-223.
- [21] TASBIHI M, STANGAR U L, CERNIGOJ U, et al. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO_2 powders from inorganic precursors[J]. Photochemical & Photobiological Sciences Official, 2009, 8(5): 719-725.
- [22] CAMPOSECO R, CASTILLO S, MUGICA V, et al. Novel $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NTiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanostructured catalysts for enhanced catalytic activity in NO reduction by NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2013, 45(5): 54-58.
- [23] 李云霞, 李东妮, 朱承驻, 等. 复合催化剂磷酸, TiO_2 光催化降解米[J]. 环境科学与技术, 2014(增刊 2).
- [24] 李珊珊. 纳米光催化薄膜的制备及其在印染废水中的应用[D]. 西安: 西安理工大学, 2005.
- [25] CAO S Y, CHEN C S, NING X T, et al. Preparation and photocatalytic property of graphene/ TiO_2 composite powder[J]. Integrated Ferroelectrics, 2013, 145(1): 40-45.
- [26] 盛雪, 余足玲, 刘士荣, 等. 溶胶凝胶法制备磷酸掺杂 TiO_2 薄膜及其光催化性能[J]. 环境工程学报, 2008, 2(8): 1026-1030.
- [27] 盛雪. 杂多酸掺杂 TiO_2 薄膜的制备及光催化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [28] 张霞, 赵岩, 张彩霞, 等. 混晶结构纳米 TiO_2 粉的光催化活性[J]. 材料研究学报, 2006, 20(5): 454-458.
- [29] 魏升, 李志全. 多酸/二氧化钛复合光催化剂的制备及光催化苯胺的研究[J]. 分子科学学报, 2012, 28(1): 84-88.
- [30] 刘梅, 施翔宇, 赵景联. 二氧化钛固载杂多酸光催化耦合降解酸性品红染料的研究[J]. 水工业市场, 2011(9): 68-71.
- [31] 夏金红. 二氧化钛粉体光催化降解印染废水的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(8): 497-499.
- [32] 王晓林. 二氧化钛光催化材料离子掺杂行为及机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2005.
- [33] 熊克思. 掺杂纳米二氧化钛光催化氧化降解印染废水的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2008.

(下转第 35 页)