

负载型 TiO_2 光电催化降解孔雀石绿的动力学研究

张小娜¹, 周少奇^{1, 2, 3*}, 周晓¹

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510641; 3. 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广州 510006)

摘要: 以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源, 硝酸镧为镧源, 尿素为氮源, 采用溶胶-凝胶法合成了 La-N 共掺杂的 TiO_2 光催化剂, 并探究了其对孔雀石绿氧化降解的性能。结果表明该反应遵循一级动力学, 得到动力学模型; 其中外加偏电压的反应分级数(0.935 8)高于 pH 的反应分级数(0.611 9)以及初始浓度的反应分级数(0.335), 表明外加偏电压对反应的影响最大。模型值与实验值吻合良好(R^2 为 0.910 ~ 0.996 1), 说明该反应动力学模型能较好地描述光电催化降解孔雀石绿过程。

关键词: 孔雀石绿; La-N 共掺杂; TiO_2 ; 光电催化; 动力学

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)01-0188-06

Study on Kinetics of Photoelectrocatalytic Degradation of Supported TiO_2 on Malachite Green

ZHANG Xiao-na¹, ZHOU Shao-qi^{1, 2, 3}, ZHOU Xiao¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. Key Laboratory of Environmental Protection and Eco-Remediation of Guangdong Regular Higher Education Institutions, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: La-N co-doped TiO_2 photocatalyst was synthesized by a sol-gel method, which used tetrabutyl titanate (TBOT) as the Ti resource, lanthanum nitrate as the La resource and urea as the N resource. The performance in the photocatalytic oxidation degradation of malachite green was investigated. The results showed that the reaction could be reasonably represented by first order kinetics, and a kinetic model was established; the reaction order of voltage (0.935 8) was higher than that of pH (0.611 9) and that of initial concentration (0.335), indicating that voltage has the greatest impact on the reaction. The model data fitted well with experimental data (R^2 0.910–0.996 1), which indicates that the kinetic model can well describe the process of photocatalytic degradation of malachite green.

Key words: malachite green; La-N co-doped; TiO_2 ; photoelectrocatalytic; kinetic

染料废水一直是工业中难处理的废水之一^[1, 2], 其成分复杂、色度高、可生化性差, 即使是染料组分很低的废水排到水体中也会导致生态系统的破坏^[3], 国内外学者长期致力于寻找新型、价格低廉的去除方法^[4~7]。目前对于染料废水的处理方法主要有吸附法、生物法、高级氧化法, 其中光催化技术以其氧化能力强、设备简单、操作条件容易控制、无二次污染等特点, 已成为环境治理工作中的一个热点。

目前以金属氧化物 TiO_2 为催化剂的光催化技术报道较多^[8~11], 由于纳米 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 只有入射光波长不大于 387.5 nm 时才能被激发, 而这部分波长的光只是太阳光谱中的很小一部分^[12], 因此国内外的学者都致力于对 TiO_2 进行改性^[13~15], 研究表明, 掺入金属离子可以扩展 TiO_2 的

光响应范围^[16], 而掺入非金属离子可以抑制光生载流子的复合^[17, 18]。故本研究选用掺入金属离子 La 和非金属离子 N 二者协同作用对 TiO_2 进行改性, 并以泡沫镍为载体^[19], 以孔雀石绿(malachite green, MG)为目标降解物, 研究改性后的催化剂的催化活性; 同时考察了该光电催化过程中的溶液初始浓度、pH 值、外加偏电压、反应温度等影响因素, 拟合了实验数据并建立了动力学模型, 得到了该动力学方程的参数, 以期对染料废水降解的工程实施提供理论参考和工程依据。

收稿日期: 2012-03-19; 修订日期: 2012-05-16

基金项目: 广州市重大科技项目(2008DLB2080500); 广东省教育厅高层次人才计划项目; 亚热带建筑科学国家重点实验室项目(2012ZB06, 2013ZC03)

作者简介: 张小娜(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: 535917937@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验药品与仪器

药品: 无水乙醇(AR); 冰醋酸(AR); 钛酸丁酯(AR); 硝酸镧; 尿素; 孔雀石绿; 实验用水均为蒸馏水。

仪器: Unico 2800 UV/VIS 紫外可见分光光度计; pH S-25 型 pH 计(上海精科雷磁); 恒温水槽。

1.2 催化剂的制备

溶胶-凝胶法制备 TiO₂: 室温下, 向烧杯中加入 25 mL 无水乙醇、10 mL 冰醋酸、10 mL 蒸馏水混合形成 A 液; 并将称好的硝酸镧和尿素放入 A 液, 由 15 mL 钛酸丁酯、25 mL 无水乙醇、10 mL 冰醋酸混合形成 B 液; 将 A、B 溶液放在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 完成后将 B 溶液滴加到 A 溶液中, 继续搅拌 30 min, 完毕后静置得到均匀的溶胶。将预处理过的泡沫镍浸入到溶胶液中, 浸渍提拉 2 次, 置于干燥箱中烘干; 待溶胶干燥后取出, 用玛瑙研钵研磨至粉末, 将粉末和泡沫镍一起放入马弗炉, 于 400℃ 下焙烧 2.5 h 即得 La-N 共掺杂的 TiO₂ 催化剂^[20]。

1.3 实验方法

室温下, 量取一定浓度的孔雀石绿溶液 1 000 mL 于 2 L 烧杯中, 将烧杯置于恒温水槽中以调节反应温度。实验用紫外灯作为光源, 功率为 8 W, 将其悬置在烧杯上, 以制备的 La-N 共掺杂的催化剂为正极, 碳棒为负极, 与恒压稳定电流相连向反应体系施以偏压。实验过程中不断向烧杯中鼓入空气以提供足量的溶解氧。由于孔雀石绿的导电性很差, 因此需要加入一定量的 Na₂SO₄ 做为电解质。

1.4 检测指标与方法 UV₆₁₅ 值

配制浓度为 20 mg·L⁻¹ 的孔雀石绿溶液, 由于孔雀石绿在 615 nm 处有最大的吸收峰, 因此可通过 UV₆₁₅ 的变化来反映孔雀石绿的降解程度, 依据下式计算不同时刻 MG 的降解率^[21]:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为孔雀石绿溶液的初始吸光度; A 为不同反应时刻孔雀石绿溶液的吸光度; c_0 为溶液的初始浓度(mg·L⁻¹); c 为不同反应时刻孔雀石绿溶液的浓度(mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件的影响

为了解光电催化的协同作用对 MG 降解的影响, 对 20 mg·L⁻¹ 的孔雀石绿溶液进行了催化剂吸

附、电催化、光催化和光电催化降解的比较实验, 降解情况如图 1 所示。其中吸附剂吸附脱色率很小, 光 and 电分别单独存在的情况下, MG 都发生比较明显的降解, 其中电解下 MG 的脱色率为 82%, 高于光解下的 44%。而光电共同作用下 MG 的脱色率最大, 达到了 94%, 这说明光电在孔雀石绿的降解过程中起到了协同作用。

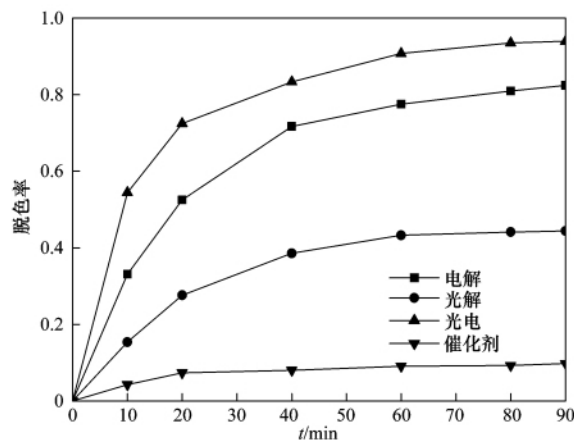


图 1 不同反应条件下 MG 的降解

Fig. 1 Degradation of MG under different reaction conditions

2.2 MG 光电催化降解动力学模型的建立

动力学研究是光电催化降解有机物研究的重要内容之一, 通过对动力学研究, 可以揭示反应的内在规律, 提高对染料废水的处理效率。为研究 MG 光电催化降解的反应动力学规律, 本实验在温度为 303 K, 外加偏电压为 3 V, pH 值为 6, 初始浓度为 20 mg·L⁻¹ 的条件下, 针对电解质投加量分别为 0.1、0.5、1.0 和 1.5 mg·L⁻¹ 的孔雀石绿溶液进行了实验, 结果如图 2 所示。

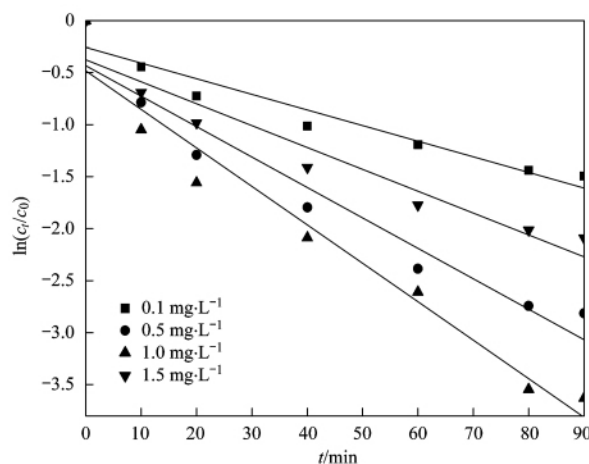


图 2 MG 光电催化降解反应动力学

Fig. 2 Kinetics of MG photocatalytic degradation

从图2中可以看出, $\ln(c_t/c_0)$ 与 t 之间存在着良好的线性相关性, 其相关系数分别为 0.908、0.927、0.906 和 0.948。说明 MG 光电催化降解反应遵循一级动力学, 可初步表达为:

$$\ln(c_t/c_0) = kt \quad (2)$$

表1 不同操作条件对初始反应速率的影响

Table 1 Effect of various operating conditions on the initial degradation rate of MG

编号	初始 pH	初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	偏电压 /V	温度 /K	拟合的一级动力学方程 $\ln(c_0/c_t) (y) = -kt$	反应速率常数 $(k) / \text{min}^{-1}$	相关系数 (R^2)	$\ln k(y) - \ln k_0(x)^{1)}$
P-3	3	20	3	303	$y = -0.019t - 0.2745$	0.019	0.925	$y = 0.6119x - 4.6342$ ($R^2 = 0.9961$)
P-4	4	20	3	303	$y = -0.0229t - 0.3704$	0.0229	0.9267	
P-5	5	20	3	303	$y = -0.0256t - 0.322$	0.0256	0.9471	
P-6	6	20	3	303	$y = -0.0293t - 0.4334$	0.0293	0.9393	
P-7	7	20	3	303	$y = -0.0262t - 0.4311$	0.0262	0.9263	
C ₀ -1	6	10	3	303	$y = -0.0212t - 0.3735$	0.0212	0.9235	$y = 0.3358x - 24.6004$ ($R^2 = 0.9101$)
C ₀ -2	6	20	3	303	$y = -0.0293t - 0.4334$	0.0293	0.9393	
C ₀ -3	6	30	3	303	$y = -0.0301t - 0.3193$	0.0301	0.9698	
C ₀ -4	6	40	3	303	$y = -0.0197t - 0.214$	0.0197	0.9628	
E-1	6	20	0	303	$y = -0.0067t - 0.0737$	0.0067	0.9273	$y = 0.9358x - 4.6429$ ($R^2 = 0.9115$)
E-2	6	20	1	303	$y = -0.0085t - 0.1281$	0.0085	0.9356	
E-3	6	20	2	303	$y = -0.0233t - 0.3042$	0.0233	0.9488	
E-4	6	20	3	303	$y = -0.0293t - 0.4334$	0.0293	0.9393	
E-5	6	20	4	303	$y = -0.0307t - 0.3233$	0.0307	0.9728	
E-6	6	20	5	303	$y = -0.0227t - 0.2651$	0.0227	0.9552	
T-1	6	20	3	283	$y = -0.0125t - 0.1951$	0.0125	0.9318	
T-2	6	20	3	293	$y = -0.0204t - 0.3513$	0.0204	0.9253	
T-3	6	20	3	303	$y = -0.0293t - 0.4334$	0.0293	0.9393	
T-4	6	20	3	313	$y = -0.0302t - 0.5709$	0.0302	0.9206	
T-5	6	20	3	323	$y = -0.0309t - 0.3684$	0.0309	0.9652	

1) k_0 分别为 $t=0$ 时溶液的 pH、初始浓度、外加偏电压和温度的初始值

2.2.1 溶液 pH 的影响

调节溶液 pH 值分别为 3、4、5、6、7, 在温度为 303 K, 外加偏电压为 3 V, 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下进行实验, 实验结果如图 3 所示。从图 3 和表 1 可以看出, 初始 pH 值对 MG 光电催化降解有较大的影响。酸性条件下降解速率随着初始 pH 的增加而增加, pH 为 6 时达到最大值 0.0293 min^{-1} 。然而当 pH 继续增加到 7 时, 反应速率常数下降为 0.0262 min^{-1} , 这是因为 TiO_2 的等电点为 6.3^[22], 当溶液的初始 pH 为 6 时, TiO_2 的表面电荷为中性, 有利于对降解产生的超氧负离子等活性物质的吸附^[22], 而溶液初始 pH 为 7 时, TiO_2 的表面电荷呈现为碱性, 与绿色碱性染料孔雀石绿之间存在静电排斥, 影响孔雀石绿分子在 TiO_2 表面的吸附, 进而影响光电催化反应的进行。

2.2.2 初始浓度的影响

为了探究初始浓度对 MG 光电催化降解反应的影响, 分别配制浓度为 10、20、30 及 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MG 溶液进行 4 组对比实验, 同时控制反应温度为

式中 c_0 为溶液的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_t 为溶液在 t 时刻的 MG 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k 为反应速率常数。通过建立线性回归模型得到反应速率 k (见表 1), 从而建立 MG 光电催化降解反应动力学模型。

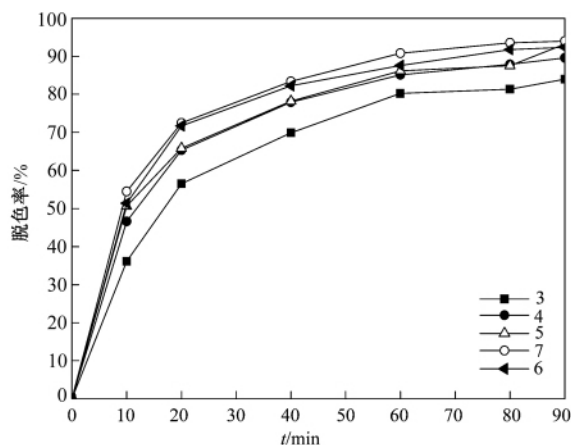


图3 初始 pH 值对 MG 降解的影响

Fig. 3 Effects of initial pH on the degradation rate of MG

303 K, 外加偏电压为 3 V, pH 值为 6, 电解质 Na_2SO_4 的投量为 0.5 g, 实验结果如图 4 所示。由图 4 和表 1 可知, 随着 MG 初始浓度的增加, 反应速率常数 k 先增大后减小, 分别为 0.0212、0.0293、0.0301 和 0.0197 min^{-1} 。由于光催化反应主要发生在催化剂表面^[23], 随着溶液浓度的增大, 越来越多的孔雀

石绿分子聚集在催化剂表面,反应速率和降解率也不断增加,但是当吸附达到饱和后,继续增加孔雀石绿的浓度并不会继续增加反应速率.染料颜色的加深,会对紫外光产生掩蔽和散射作用,影响对光的吸收,同时处于激发态的 MG 分子也会互相作用而导致其淬灭^[24].因此到达一定值后继续增加溶液浓度其反应速率常数和脱色率反而会下降.

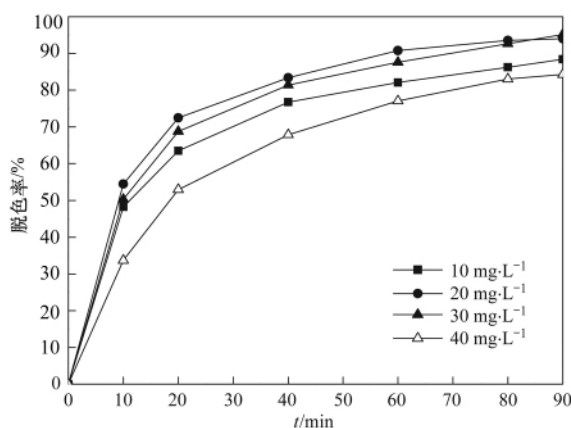


图4 初始浓度对 MG 降解的影响

Fig. 4 Effects of initial concentrations on the degradation rate of MG

2.2.3 外加偏电压对 MG 降解的影响

图5所示为外加偏电压分别为0、1、2、3、4、5 V时MG的降解情况,从图5及表1可以看出,电压<5 V时,反应速率常数和脱色率随外加偏电压的增大而增大.4 V时反应速率常数 k 和降解率分别为 0.0307 min^{-1} 、94.7%,而继续增大到5 V时,反应速率常数 k 和脱色率分别减小到 0.0227 、89.2%.Li等^[25]研究表明外加偏压与表观速率常数之间呈抛物线关系,由表1知 k 的表达式为:

$$k = -0.00183E^2 + 0.01352E + 0.00319 \quad (3)$$

由式(3)可知最佳外加偏电压值为3.7 V,此时 k 达到最大值.这是因为在不改变光强的情况下,光生载流子的数量是一定的,当其充分分离后继续增加电压会导致光催化降解的副反应增强,产生多种中间产物与MG分子竞争活性基团,光催化降解效率随之减小.

2.2.4 温度对反应的影响

在pH值为6,外加偏电压为3 V,初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改变溶液的反应温度以确定温度对MG降解反应的影响,如图6所示.从图6和表1可以看出,反应速率常数 k 和脱色率随着反应温度的增加而增加.从分子动力学角度来说,温度升高可以增加分子的平均动能,提高分子间的碰撞频率,从而加快反应的进行.温度从283 K增加到293 K

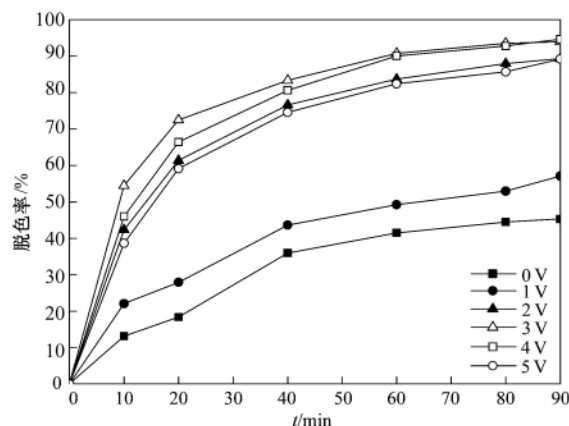


图5 外加偏电压对 MG 降解的影响

Fig. 5 Effects of voltage on the degradation rate of MG

时,反应速率常数 k 从 0.0125 min^{-1} 提高到 0.0204 min^{-1} ,增加了63%,当温度继续增加反应速率常数 k 的增加幅度不断减小.在实际应用中,反应温度并不好控制,而且增加温度会提高处理费用,考虑到工程的可行性,本实验控制反应温度在室温303 K左右.

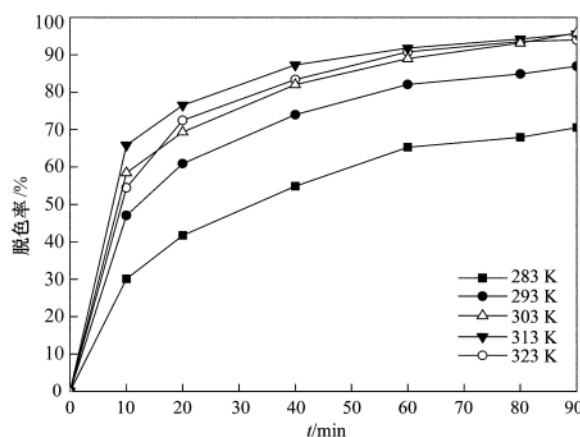


图6 温度对 MG 降解的影响

Fig. 6 Effects of temperature on the degradation rate of MG

2.3 反应动力学模型的建立

式(2)中反应速率常数 k 值大小主要与MG初始浓度(c_0)、外加偏电压(E)、溶液的特定pH值(P)、反应温度(T)有关,经验公式可表达为:

$$k = f(c_0, E, P, T) = A \exp(-E_a/RT) [c_0]^a E^b P^c \quad (4)$$

式中 A 为指前因子(min^{-1}); E_a 为反应活化能($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为普适常数 $[8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$; T 为温度(K); a 、 b 、 c 分别为初始浓度、外加偏电压、溶液pH的反应分级数,均为常数.

由表1的线性方程数据分别确定初始浓度的分级数 a 为0.335,外加偏电压的分级数 b 为0.9358,

pH 的分级数 c 为 0.611 9. 同时由表 1 可知, 在温度为 283 ~ 323 K 时, 反应速率常数 k 分别为 0.012 5、0.020 4、0.029 3、0.030 2、0.030 9 min^{-1} , 对 $\ln k - 1/T$ 作图得:

$$\ln k = -2049.7/T + 3.0233 \quad (5)$$

即 $E_a/RT = 2049.7$ ($E_a = 1.7 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

代入式(4)得:

$$k = A \exp(-E_a/RT) [c_0]^a E^b P^c \\ = A \exp(-17000/RT) c_0^{0.335} E^{0.9358} P^{0.6119} \quad (6)$$

将温度为 283 K 对应的 k 值代入式(6)中得 $A = 1.93$. 将所得数值代入式(2)中进而确定本实验中光电催化降解 MG 的反应动力学模型为:

$$\ln(c_0/c_t) = 1.93 \exp(-17000/RT) \\ c_0^{0.335} E^{0.9358} P^{0.6119} t \quad (7)$$

为验证上述动力学模型的准确性, 将 pH 为 6, 初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 外加偏电压为 4 V, 温度为 318 K 条件下理论数据与实验数据进行比较, 结果如图 7 所示, 从中可以看出实验数据和理论数据吻合良好, 说明此动力学模型很好地描述了 MG 光电催化降解的反应规律.

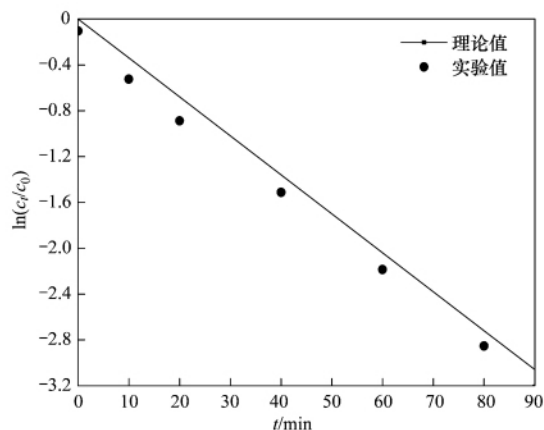


图 7 理论数据与实验数据的比较

Fig. 7 Comparison of theoretical data and experimental data

3 结论

(1) 采用浸渍提拉法制备了 La-N 共掺杂的纳米二氧化钛催化剂, 在以其为电极降解 MG 的过程中光电起到了很好的协同作用, MG 的降解率达到 94%, 比光催化提高了 50%, 比电催化提高了 12%.

(2) 在溶液初始浓度为 10 ~ 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 3 ~ 6, 外加偏电压为 0 ~ 4 V, 温度为 283 ~ 323 K 的实验范围内, MG 的氧化降解符合一级反应动力学模型, 反应总级数为 1.882 7, 其中外加偏电压的反应分级数为 0.935 8, 高于初始浓度和 pH 的分级

数, 表明外加偏电压对光催化反应速率的影响最大.

(3) 经验证 MG 氧化降解反应的模型值与实验值较为接近, 表明上述动力学模型准确性良好; 反应的活化能 E_a 为 $17000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明反应较易发生.

参考文献:

- [1] Şolpan D, Güven O. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 65(4-5): 549-558.
- [2] Chun H, Yizhong W, Hongxiao T. Preparation and characterization of surface bond-conjugated $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and photocatalysis for azo dyes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30(3-4): 277-285.
- [3] Nelson C R, Hites R A. Aromatic amines in and near the Buffalo River[J]. Environmental Science & Technology, 1980, 14(9): 1147-1149.
- [4] Pimol P, Khanidtha M, Prasert P. Influence of particle size and salinity on adsorption of basic dyes by agricultural waste: dried Seagrass (*Caulerpa lentillifera*) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6): 760-768.
- [5] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw[J]. Water Research, 2002, 36(11): 2824-2830.
- [6] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M, et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2): 371-376.
- [7] Eren E, Afsin B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(1): 220-225.
- [8] Esparza P, Borges M E, Diaz L, et al. Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 388(1-2): 7-14.
- [9] Liu Y, Ohko Y, Zhang R, et al. Degradation of malachite green on Pd/WO_3 photocatalysts under simulated solar light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1-3): 386-391.
- [10] Mahapatra S, Madras G, Row T N G. Structural and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr, and Nd) molybdoxovanadates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(17): 6505-6511.
- [11] Liu Z Y, Sun D D, Guo P, et al. An efficient bicomponent $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method[J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1081-1085.
- [12] In S, Orlov A, Berg R, et al. Effective visible light-activated B-doped and B, N-codoped TiO_2 photocatalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(45): 13790-13791.
- [13] Zhou J, Takeuchi M, Ray A K, et al. Enhancement of photocatalytic activity of P25 TiO_2 by vanadium-ion implantation under visible light irradiation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 311(2): 497-501.

- [14] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **216** (1-2): 505-516.
- [15] Anpo M, Kim T H, Matsuoka M. The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the decomposition of undesirable molecules-The role of their excited states and reaction mechanisms [J]. *Catalysis Today*, 2009, **142** (3-4): 114-124.
- [16] Chiou C H, Juang R S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Prdoped TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149** (1): 1-7.
- [17] Marques S M, Tavares C J, Oliveira L F, *et al.* Photocatalytic degradation of C. I. Reactive Blue 19 with nitrogen-doped TiO₂ catalysts thin films under UV/visible light [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, **983** (1-3): 147-152.
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293** (5528): 269-271.
- [19] 苏理成, 储成林, 董寅生, 等. 泡沫镍负载 N 掺杂 TiO₂ 及其可见光催化降解甲醛的性能 [J]. *无机材料学报*, 2010, **25** (7): 753-757.
- [20] Xu A W, Gao Y, Liu H Q, The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **207** (2): 151-157.
- [21] 阎文静, 闫峰, 鹿平, 等. 锐钛型纳米 TiO₂ 光催化性能的研究 [J]. *微纳电子技术*, 2007, **44** (9): 875-877, 891.
- [22] Li X, Li F. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (11): 2381-2387.
- [23] El-Morsi T M, Budakowski W R, Abd-El-Aziz A S, *et al.* Photocatalytic degradation of 1, 10-dichlorodecane in aqueous suspensions of TiO₂: a reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34** (6): 1018-1022.
- [24] 尚汴卿, 陆兆仁, 袁琴华, 纳米氧化锌晶体的制备与光催化性质 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2004, **30** (5): 29-33.
- [25] Li X Z, Li F B, Fan C M, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh photoelectrode [J]. *Water Research*, 2002, **36** (9): 2215-2224.