

孙剑辉, 孙胜鹏, 乔利平, 等. 2006. 负载型纳米 TiO_2/AC 对偶氮染料的光催化降解研究 [J]. 环境科学学报, 26(3): 420 - 425

Sun J H, Sun S P, Qiao L P, *et al*. 2006. Photocatalytic degradation of azo dyes using nanometer - sized TiO_2 photocatalyst immobilized on activated carbon [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(3): 420 - 425

负载型纳米 TiO_2/AC 对偶氮染料的光催化降解研究

孙剑辉*, 孙胜鹏, 乔利平, 王晓蕾, 祁巧艳

河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 新乡 453007

收稿日期: 2005-09-29 修回日期: 2006-01-11 录用日期: 2006-01-14

摘要: 以钛酸四丁酯和粒状活性炭 (AC) 为主要原料, 采用溶胶-凝胶浸渍法制备出负载型纳米 TiO_2/AC 催化剂。在流化床反应器中分别对 2 种典型的偶氮类染料橙黄 G、活性艳红 X-3B 模拟废水进行了光催化降解研究, 探讨了 pH 值、外加氧化剂对光催化降解率的影响, 并对催化剂进行了回收再生利用试验。结果表明, TiO_2/AC 催化剂具有良好的光催化活性、吸附特性及可再生性, 60 min 后对 2 种染料反应的光催化降解率分别可达到 99.71% 和 97.12%, 反应 180 min 后的 TOC 去除率分别达到 81.54% 和 81.99%; 反应后 TiO_2/AC 催化剂回收率大于 95%, 经焙烧再生后对橙黄 G 反应 60 min 的光催化降解率仍高达 95.93%。

关键词: TiO_2/AC ; 溶胶-凝胶浸渍; 偶氮染料; 光催化

文章编号: 0253-2468(2006)03-0420-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Photocatalytic degradation of azo dyes using nanometer-sized TiO_2 photocatalyst immobilized on activated carbon

SUN Jianhui, SUN Shengpeng, QIAO Liping, WANG Xiaolei, QIQIAO Yan

College of Chemistry and Environmental Sciences, Henan Normal University, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007

Received 29 September 2005; received in revised form 11 January 2006; accepted 14 January 2006

Abstract: Using tetrabutyl titanate and granular activated carbon as the raw material, nanometer - sized TiO_2 photocatalyst immobilized on activated carbon (TiO_2/AC) was prepared by sol-gel-dip method. The photocatalytic degradation of 2 azo dyes orange G and reactive brilliant red X-3B in simulated wastewater were studied in a fluidized photocatalytic reactor. The influences of pH value, additive oxidants to the photocatalytic degradation rate were investigated. The recovered efficiency and catalytic activity of the regenerated photocatalyst was also tested. The results indicated that TiO_2/AC photocatalyst showed high photocatalytic activity, absorbability and regenerating property. The photocatalytic degradation rates of orange G and reactive brilliant red X-3B were achieved 99.71% and 97.12% in 60mins, the TOC removal rates were achieved 81.54% and 81.99% after 180mins reaction respectively. The recovery rate of TiO_2/AC photocatalyst was more than 95%, and the photocatalytic degradation rates of orange G was achieved 95.93% by calcination regenerated TiO_2/AC especially.

Keywords: TiO_2/AC ; sol-gel-dip; azo dye; photocatalytic

印染废水具有色度大、可生化性差的特点, 常规的水处理方法难以达到满意的效果。偶氮类染料占总染料使用量的 50% 以上, 且其在有氧状态下不易分解矿化, 厌氧降解产物通常为致癌的芳胺, 因此, 近年来偶氮类染料废水的处理研究引起了环境科学工作者的极大重视 (Bauer *et al*, 2001; Razo-Flores *et al*, 1997)。采用光催化氧化法能快速、高效彻底地降解水体中的各类有机污染物, 且不产生

二次污染。有关偶氮类染料废水的纳米 TiO_2 光催化降解研究已有报道 (孙振世等, 2003; Tanala *et al*, 2000; Mozia *et al*, 2005; Hung *et al*, 2001), 但大多数工作直接采用纳米 TiO_2 粉体作为催化剂; 因其粒径小, 难分离回收, 造成了资源的浪费, 不利于工业化应用。纳米 TiO_2 负载技术可以实现反应与分离的一体化, 从而促进光催化技术成为一种实用的水处理技术 (魏宏斌等, 2002)。

基金项目: 河南省重点科技攻关项目 (No. 0523032200)

Supported by the Key Science and Technology Research Project of Henan Province (No. 0523032200)

作者简介: 孙剑辉 (1957—), 男, 教授, E-mail: sunjh_hj@yahoo.com.cn; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: SUN Jianhui (1957—), male, professor, E-mail: sunjh_hj@yahoo.com.cn; * Corresponding author

早期纳米 TiO_2 负载技术的研究,主要是将纳米 TiO_2 负载到固定的载体上,如玻璃板、玻璃纤维网、玻璃弹簧、石英、钢板、陶瓷等 (Hofstadler *et al*, 1994; Fernandez *et al*, 1995),虽然能够实现催化剂与水体的有效分离,但由于传质速率较低,对污染物的降解效率通常不高.为了增大传质速率和提高污染物的去除率,一系列能够在搅拌或曝气条件下悬浮的微粒载体受到众多研究者的青睐,例如氧化铝、空心玻璃珠、硅胶、沸石以及活性炭 (AC) (Sakthivel *et al*, 2002; Hisanaga *et al*, 2002; Yoneyama *et al*, 2000)等.与其它悬浮型的微粒载体相比,AC具有良好的吸附特性,一方面能够有效的吸附污染物,使得 TiO_2 分子表面保持高的污染物的吸附量,有助于提高光催化反应速率;另一方面,降解的中间产物能够被 AC有效的吸附并进一步降解,可以避免二次污染 (Yoneyama *et al*, 2000).因此,以 AC为载体的负载型 TiO_2 有很好应用研究前景.本文拟采用溶胶-凝胶-浸渍法制备负载型纳米 TiO_2/AC 催化剂,并在自制的流化床反应器中,分别对 2种典型的偶氮类染料橙黄 G、活性艳红 X-3B (分子结构式如图 1 所示)模拟废水进行光催化降解处理研究,以期为难降解印染废水的处理提供依据.



图 1 橙黄 G与活性艳红 X-3B分子结构式

Fig. 1 The Molecular structures of orange G and reactive brilliant red X-3B

1 实验部分 (Experiments)

1.1 试验材料与仪器

试剂:钛酸四丁酯、无水乙醇、乙酰丙酮、浓硝酸、粒状活性炭 (20~40目)、30%过氧化氢、氢氧化钠、橙黄 G等均为分析纯;活性艳红 X-3B为工业级;P25型纳米 TiO_2 购自德国 Degussa公司.

废水样品:采用去离子水,分别配置 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的橙黄 G和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性艳红 X-3B废水水样,水样的初始 pH值采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠调节为 2.0~6.5.

主要仪器: D8型 X射线粉末衍射仪 (德国 Bruker公司); Lambda17型 UV-VIS分光光度计

(美国 PE公司);高压汞灯 (上海亚明灯泡厂); BT00-300T型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司); KQ-50DB型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); DRZ-12型电阻炉 (天津华光仪器有限公司); pHS-2C型酸度计 (上海伟业仪器厂); 光学读数分析天平 (湘仪天平仪器厂); Apo1b 9000型 TOC分析仪 (美国 Tekmar-Dohmann公司)

1.2 TiO_2/AC 催化剂的制备与表征方法

量取 15 mL 钛酸四丁酯,在搅拌状态下慢慢加入到 75 mL 无水乙醇中,快速添加浓硝酸 2 mL 调 pH 值约为 2.5,然后加入少量乙酰丙酮和去离子水. 30 min 后停止搅拌,静置陈化 5 h,得到淡黄色 TiO_2 溶胶.称取活化后的活性炭 (粒径为 0.8~0.4 mm) 20 g,添加至制备好的溶胶中,搅拌 30 min 后静置,达到活性炭与溶胶间的吸附平衡.将活性炭滤出,于 373 K 下干燥,然后将其置于电阻炉中,以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 773 K 后焙烧 2 h,自然冷却至室温.重复上述过程 3 次后,超声清洗 10 min,干燥后制得负载型 TiO_2/AC 催化剂 (以下简称 TiO_2/AC).

采用 D8 型 X 射线粉末衍射仪,在以 CuK (辐射、步速为 3°min^{-1} (2)、扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 的条件下,对 TiO_2/AC 作物相分析和平均粒度的测定. TiO_2 的负载量采用过氧化氢分光光度法 (方佑龄等, 1997)测定.

1.3 实验装置

实验均在自制的流化床光催化反应器 (见图 2) 中进行.该流化床反应器高 450 mm,有效容积 2 L,外层用铝箔包裹,采用 300 W 高压汞灯 (主波长为 365 nm) 为光源.

实验过程中, TiO_2/AC 催化剂装填在石英冷阱与反应器壁之间.反应器底部设布气板使曝气均匀,曝气速率为 $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, TiO_2/AC 在曝气与重力作用下在反应器内达到充分的流动.反应器顶部放大段为沉降分离区, TiO_2/AC 与粉体 TiO_2 相比,具有较大的粒径与比重,在反应器沉降分离区能很好的自由沉降.反应过程中样品溶液经反应器出水口流出,气体经排气口排出,反应结束后,由放空口回收 TiO_2/AC .

1.4 实验方法

暗态吸附试验:取 2000 mL 染料水样直接注入反应器,投加 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO_2/AC 催化剂,开启空气泵并开始计时,每隔 10 min 取样分析.

光催化降解试验:取 2500 mL 染料水样,调节

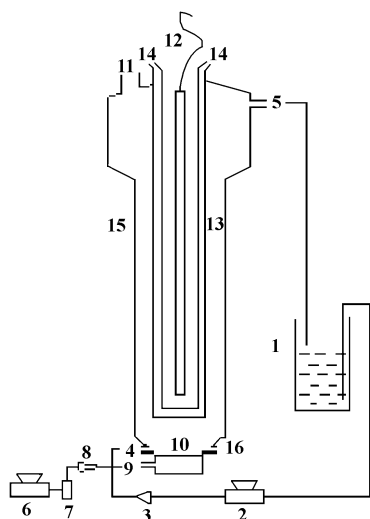


图2 试验装置示意图 (1. 给水瓶, 2. 蠕动泵, 3. 液体流量计, 4. 进水口, 5. 出水口, 6. 空压机, 7. 缓冲瓶, 8. 气体流量计, 9. 进气口, 10. 布气板, 11. 排气口, 加料口, 12. 高压汞灯, 13. 石英冷阱, 14. 冷凝水进出口, 15. 反应器, 16. 放空口)

Fig 2 Schematic diagram of the experimental setup (1. Feeding tank, 2. Peristaltic pump, 3. Water flowmeter, 4. inlet, 5. Effluent, 6. Air compressor, 7. Buffer bottle, 8. Gas flowmeter, 9. Gas inlet, 10. Aerate board, 11. Gas outlet, 12. High - pressure mercury lamp, 13. Quartz cooling hydrazine, 14. Cooling water inlet and outlet, 15. Fluidized reactor, 16. Discharge outlet)

pH值为 2.00, 分别注入反应器和给水瓶中, 向反应器中加入 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 经相同浓度染料水样浸泡饱和后的 TiO_2/AC 催化剂和 $2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 开启空气泵及蠕动泵, 使催化剂颗粒在反应器中分布均匀. 然后

开启紫外光源并开始计时, 每隔 10min 在反应器出水口取样分析. 以水样中染料的降解率和 TOC 去除率为指标, 考察 TiO_2/AC 对偶氮染料的降解效果. 并在相同的实验条件下, 进行 P25 型纳米 TiO_2 的对比实验.

TiO_2/AC 再生: 反应结束后, 在反应器放空口回收 TiO_2/AC , 于 373K 下干燥, 将干燥后的 TiO_2/AC 置于电阻炉中于 773K 下焙烧 2h, 自然冷却, 称量并计算回收率.

1.5 分析方法

采用 UV-VIS 分光光度计测定水样在最大吸收波长处 (橙黄 G 为 476nm, 活性艳红 X-3B 为 536nm) 的吸光度, 根据吸光度-浓度标准曲线求对应浓度. 计算染料的降解率:

$$R = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为初始水样染料的浓度, C_t 为反应时间为 t 时水样中染料的浓度.

水样的 TOC 浓度采用 TOC 分析仪测定.

2 结果 (Results)

2.1 TiO_2/AC 的表征

TiO_2/AC 的 XRD 图谱见图 3, 由图可知, 负载在 AC 上的 TiO_2 晶型为锐钛矿型, 未出现金红石型; 相当尖锐的衍射峰, 说明其结晶性良好; 峰形的宽化程度较大, 说明其颗粒尺寸较细微. 依据 Scherrer 公式 (Chen *et al.*, 1999):

$$D_{hkl} = K / (B_{hkl} \cos \theta) \quad (2)$$

式中, D_{hkl} 为晶体粒径; K 为晶体的形状因子, 取常

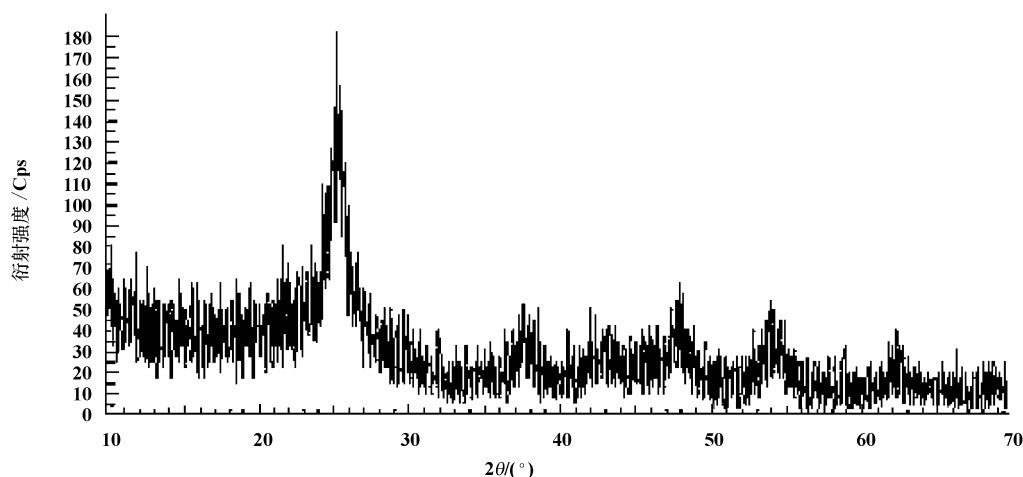


图3 TiO_2/AC 的 XRD 谱

Fig 3 XRD pattern of TiO_2/AC

量 0.89; λ 为辐射波长,对于 Cu 靶 K 辐射, $\lambda = 0.15406\text{nm}$; B_{hkl} 为衍射线半峰的宽化度(弧度). 计算得到负载在 AC 上 TiO_2 的理论粒径为 7~10nm. 经测定, TiO_2 在 AC 上的负载量为 10% (质量分数) 左右.

2.2 TiO_2/AC 对偶氮染料的吸附特性

橙黄 G 和活性艳红 X-3B 的暗态吸附试验发现, 经 60 min 的吸附反应后, 2 种染料的浓度均不再降低, 说明 TiO_2/AC 已基本达到吸附饱和, 此时, TiO_2/AC 对橙黄 G 和活性艳红 X-3B 的吸附去除率分别达到 52.96% 和 55.89%, 说明 TiO_2/AC 对 2 种偶氮染均具有很好的吸附性能.

2.3 TiO_2/AC 对偶氮染料的光催化降解

在相同实验条件下, 研究了 TiO_2/AC 和 P25 型纳米 TiO_2 对橙黄 G 和活性艳红 X-3B 的光催化降解效果 (P25 型纳米 TiO_2 投加量为 $1.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 与所加 TiO_2/AC 中 TiO_2 的含量相同), 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, TiO_2/AC 在加入 H_2O_2 和 不加 H_2O_2 的情况下, 对橙黄 G 和活性艳红 X-3B 的光催化降解率均较 P25 型 TiO_2 高. 这可能是由于首先 AC 能够快速将水中的染料吸附富集在催化剂表面, 有效地提高了 TiO_2 周围的反应物浓度, 增大了 TiO_2 与染

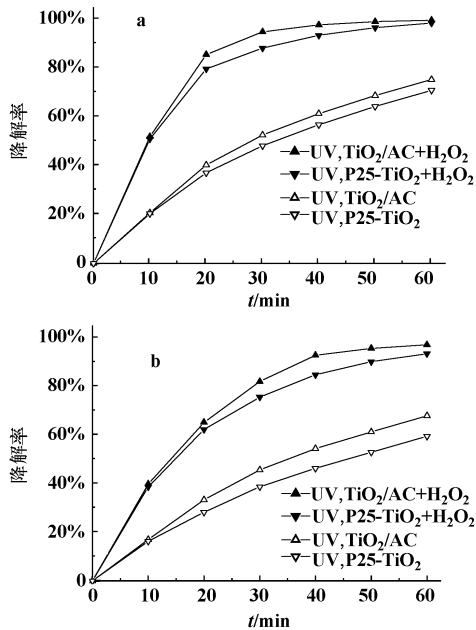


图 4 TiO_2/AC 与 P25 型 TiO_2 对染料的光催化降解 (a 橙黄 G, b 活性艳红 X-3B)

Fig 4 Photocatalytic degradation of azo dyes in presence of photocatalysts TiO_2/AC and P25 - TiO_2 (a orange G; b reactive brilliant red X-3B)

料分子接触的机率; 其次是 TiO_2 光激发产生的高活性 $\cdot\text{OH}$ 自由基使吸附在 TiO_2/AC 表面的污染物快速降解, 从而形成 AC 内部与外部吸附质之间的浓度差, 在这种浓度差的作用下, 被活性炭吸附的污染物由其内部向 TiO_2/AC 表面迁移, 从而使其内的吸附位逐步空出, 可实现活性炭的原位再生.

2.4 水样初始 pH 值和 H_2O_2 投加量对光催化降解率的影响

水样初始 pH 值和 H_2O_2 投加量对染料光催化降解率的影响见图 5. 由图 5a 可以看出, 低 pH 值有利于染料的光催化降解, pH 值为 2.00 时, 2 种染料的降解效最为显著. 这是由于 TiO_2 的等电位点 4.3~6.4 (Tanala *et al*, 2000), 低 pH 时 TiO_2 分子表面的电势为正, 一方面有利于光生电子向 TiO_2 的表面迁移, 从而抑制光生载流子的复合, 同时光生电子与表面吸附的电子受体 O_2 反应, 生成 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ (Daneshvar *et al*, 2003); 另一方面橙黄 G、活性艳红 X-3B 等大多数染料在水溶液中通常电离为带负电的阴离子基团存在, 在异电势吸引作用下, 易向 TiO_2 表面迁移和吸附.

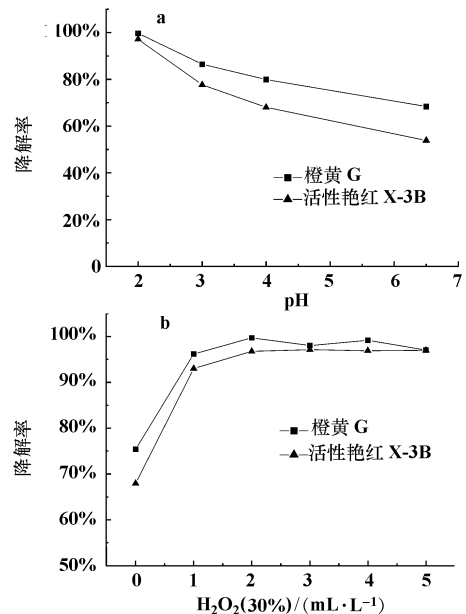


图 5 pH 值与 H_2O_2 投加量对橙黄 G 和活性艳红 X-3B 的光催化降解的影响

Fig 5 Effect of pH value and H_2O_2 on photocatalytic degradation efficiency of orange G and reactive brilliant red X-3B

由图 5b 可以看出, 投加 H_2O_2 能显著提高 2 种染料的光催化降解率, 其最佳投加量为 2~4 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$. 这是由于 H_2O_2 自身是种强氧化剂, 能俘获 TiO_2 分子表面激发出来的电子产生 $\cdot\text{OH}$, 同时通过

UV照射 H_2O_2 也能直接产生 $\cdot OH$ (Daneshvar *et al*, 2003).

2.5 TOC的测定

2种染料水样的 TOC 浓度随光催化反应时间的变化情况如图 6 所示. 由图可知, 光催化降解 60 min 后, 橙黄 G 活性艳红 X-3B 水样的 TOC 去除率仅为 18.15% 和 19.67%, 说明在光催化反应的初始阶段, 2 种染料在光催化作用下, 染料分子的发色基团首先被破坏, 仅有少部分被直接矿化, 大部分可能被分解为多种小分子基团的有机物; 当降解 180 min 时, TOC 的去除率分别达到 81.54% 和 81.99%, 说明随着光催化反应时间的延长, 橙黄 G 活性艳红 X-3B 染料能够在 TiO_2/AC 光催化作用下被逐渐矿化.

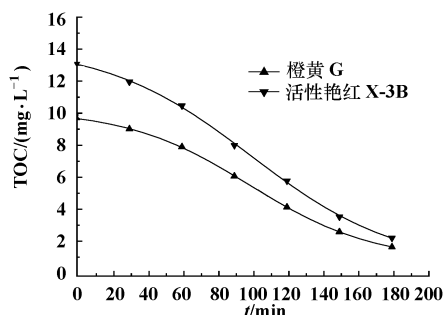


图 6 水样的 TOC 值随光催化反应时间的变化

Fig 6 Changes of TOC concentration for orange G and reactive brilliant red X-3B during photocatalytic degradation

2.6 TiO_2/AC 催化剂的再生

TiO_2/AC 催化剂的再生研究发现其回收率一般在 95% ~ 105% 之间, 并试验了再生的 TiO_2/AC 对橙黄 G 水样的处理效果, 结果如图 7 所示. 由图可以看出, 再生后的 TiO_2/AC 对橙黄 G 的光催化降解率均低于初次使用时的降解率, 且干燥再生的催化剂与直接重复使用的催化剂对橙黄 G 的降解效果差别不大. 但是 3 种再生催化剂仍然均具有较高的光催化活性, 经 1h 反应对橙黄 G 的降解率均在 75% 以上, 特别是焙烧再生后的降解率仍高达 95.93%. 再生 TiO_2/AC 催化活性降低的原因, 可能是少量的 TiO_2 在水流的冲洗下从 AC 上脱落; 或反应过程中生成的一些干扰离子 (SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等) 紧密地吸附在 TiO_2/AC 表面, 它们能够与光生空穴 (h^+) 和 $\cdot OH$ 反应而使 TiO_2/AC 催化活性降低 (Hu *et al*, 2003; Guillard *et al*, 2003), 并且会影响 TiO_2/AC 对染料基团的吸附和对 UV 的吸收. 这些干扰离子只有通过高温焙烧才能够使其从

TiO_2/AC 上解吸或分解, 因此, 经高温焙烧再生 TiO_2/AC 的活性明显高于干燥再生和直接重复使用 TiO_2/AC 的催化活性.

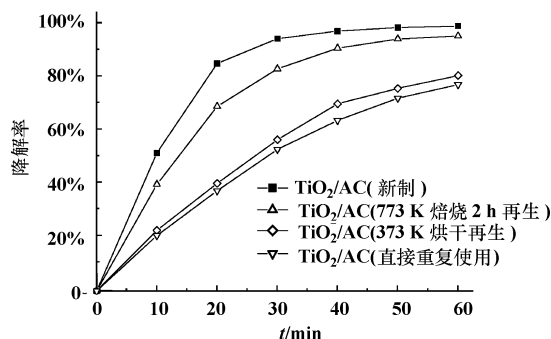


图 7 再生 TiO_2/AC 的光催化活性

Fig 7 The photocatalytic activity of TiO_2/AC in different regenerated conditions

3 结论 (Conclusions)

1) 采用溶胶-凝胶浸渍法制备出的 TiO_2/AC , 负载的 TiO_2 晶型为锐钛矿型, 其理论粒径为 7 ~ 10 nm, 负载量为 10% (质量分数) 左右.

2) TiO_2/AC 对橙黄 G 活性艳红 X-3B 染料具有很好的光催化降解能力. 在进水橙黄 G 活性艳红 X-3B 浓度分别为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值为 2.00、 TiO_2/AC 投加量为 $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $2 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 2 种染料反应 60 min 后的光催化降解率分别可达到 99.71% 和 97.12%, 反应 180 min 后的 TOC 去除率分别达到 81.54% 和 81.99%.

3) TiO_2/AC 具有很好的可再生性和稳定性, 其回收率大于 95%; 焙烧再生后的 TiO_2/AC 对橙黄 G 反应 60 min 的光催化降解率仍高达 95.93%.

References:

- Bauer C, Jacques P, Kalt A. 2001. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 [J]. *J Photochem Photobiol (A: Chem)*, 140 (1): 87—92
- Chen C H, Kelder E M, Schoonman J. 1999. Electrostatic self-spray deposition (ESSD) and characterization of nanostructured TiO_2 thin films [J]. *Thin Solid Films*, 342 (1): 35—41
- Daneshvar N, Salari D, Khataee A R. 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters [J]. *J Photochem Photobiol (A: Chem)*, 157 (1): 111—116
- Fang Y L, Zhao W K, Zhang G H, *et al* 1997. Photocatalytic decomposition of octane using TiO_2 film coatings on the flat surface prepared by the dip-coating technique [J]. *Environ Chem*, 16(5): 413—417 (in Chinese)

- Fernandez A, Lassaletta G, Jimenez V M, *et al* 1995. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification [J]. *Appl Catal (B: Environ)*, 7 (1-2): 49—63
- Guillard C, Lachheb H, Housa A, *et al* 2003. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ [J]. *J Photochem Photobiol (A: Chem)*, 158 (1): 27—36
- Hisanaga T, Tanaka K 2002. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film [J]. *J Hazard Mater*, 93 (3): 331—337
- Hofstadler K, Bauer R 1994. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: Photomineralization of 4-chlorophenol [J]. *Environ Sci Technol*, 28 (4): 670—674
- Hu C, Yu J C, Hao Z, *et al* 2003. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes [J]. *Appl Catal (B: Environ)*, 46 (1): 35—47
- Hung C H, Chiang P C, Yuan C, *et al* 2001. Photocatalytic degradation of azo dye in suspended solution [J]. *Wat Sci Technol*, 43 (2): 313—320
- Mozia S, Tomaszewska M, Morawski A W. 2005. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water [J]. *Appl Catal (B: Environ)*, (1-2): 131—137
- Razo-Flores E, Luijten M, Donlon B A, *et al* 1997. Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 31 (7): 2098—2103
- Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, *et al* 2002. Photocatalytic decomposition of leather dye. Comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads [J]. *J Photoch Photobiol (A: Chem)*, 148 (1-3): 153—159
- Sun Z S, Chen Y X, Ke Q, *et al* 2003. Photocatalytic degradation of azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 23 (1): 129—133 (in Chinese)
- Tanaka K, Padempole K, Hisanaga T 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes [J]. *Wat Res*, 34 (1): 327—333
- Wei H B, Xu D M. 2002. Preparation and photocatalytic properties of TiO₂ fixed phase film [J]. *China Water & Wastewater*, 18 (7): 57—59 (in Chinese)
- Yoneyama H, Torimoto T 2000. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations [J]. *Catal Today*, 58 (2): 133—140

中文参考文献:

- 方佑龄, 赵文宽, 张国华, 等. 1997. 用浸渍法制备漂浮负载型 TiO₂ 薄膜光催化降解辛烷 [J]. *环境化学*, 16 (5): 413—417
- 孙振世, 陈英旭, 柯强. 2003. TiO₂/膨润土纳米复合光催化剂降解偶氮染料的研究 [J]. *环境科学学报*, 23 (1): 129—133
- 魏宏斌, 徐迪民. 2002. 固定相 TiO₂膜的制备及光催化活性 [J]. *中国给水排水*, 18 (7): 57—59