

## 二氧化钛纳米管阵列光电催化同时降解苯酚和 Cr(VI)

王后锦<sup>1,2</sup>, 吴晓婧<sup>1,2</sup>, 王亚玲<sup>1,2</sup>, 焦自斌<sup>1</sup>, 颜声威<sup>1</sup>, 黄浪欢<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>暨南大学化学系, 广东广州 510632

<sup>2</sup>暨南大学纳米化学研究所, 广东广州 510632

**摘要:** 采用电化学阳极氧化法在纯钛箔基底上制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 并运用 X 射线衍射、扫描电镜和电化学工作站对其进行了表征. 结果表明, 所制样品是锐钛矿相, 管径约为 100 nm, 管长约为 2 μm, 在 0.5 V 偏压下光电流最大. 以苯酚和 Cr(VI) 混合溶液为目标污染物, 考察了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电催化同时去除苯酚和 Cr(VI) 的反应性能, 探讨了催化方式、溶液 pH 和污染物初始浓度对其催化性能的影响. 结果表明, 采用光电催化方式, 苯酚和 Cr(VI) 的去除率分别达 86.7% 和 96.9%, 而光催化方式下则分别为 48.2% 和 65.2%. 酸性条件下有利于 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光电催化同时去除苯酚和 Cr(VI), 且在 pH=2 时, 效果最佳. Cr(VI)-苯酚共存体系中, Cr(VI) 及苯酚的去除率均较单一组分体系的高; Cr(VI) 的还原与苯酚的氧化之间产生了协同效应, 共同促进了苯酚与 Cr(VI) 的去除.

**关键词:** 二氧化钛; 光电催化; 共去除; 苯酚; 铬

**中图分类号:** O643/X7      **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-22. 接受日期: 2010-11-26.

\*通讯联系人. Tel: (020)85220597-802; E-mail: thuanglh@jnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20801023); 暨南大学青年基金 (51208024); 本科生国家创新工程 (51023031).

## Simultaneous Removal of Phenol and Cr(VI) by TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrocatalysis

WANG Houjin<sup>1,2</sup>, WU Xiaojing<sup>1,2</sup>, WANG Yaling<sup>1,2</sup>, JIAO Zibin<sup>1</sup>, YAN Shengwei<sup>1</sup>, HUANG Langhuan<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China

<sup>2</sup>Institute of Nano-chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were prepared by electrochemical anodization on pure Ti surfaces. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical workstation. The results showed that the prepared sample was anatase with a diameter of about 100 nm and a tube length of about 2 μm. The maximum photocurrent could be achieved when the bias potential of 0.5 V was applied on the TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode. The photoelectrocatalytic properties of the TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode were evaluated by the simultaneous removal of phenol and Cr(VI). The effects of catalytic processes, pH values, and various initial concentrations of Cr(VI) and phenol on the removal efficiency of phenol and Cr(VI) were investigated. The results indicated that in the photoelectrocatalytic mode, phenol and Cr(VI) removal ratios were 86.7% and 96.9%, respectively, while in the photocatalytic mode they were 48.2% and 65.2%, respectively. The removal efficiency by photoelectrocatalysis was higher than that by photocatalysis. The acidic solutions were favorable for the photoelectrocatalytic simultaneous removal of Cr(VI) and phenol, and the optimum pH was 2. In the phenol-Cr(VI) co-existed system, phenol and Cr(VI) were more efficiently eliminated than in the single phenol or Cr(VI) system. The reduction of Cr(VI) and the oxidation of phenol produced a synergistic effect, which promoted the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol.

**Key words:** titania; photoelectrocatalysis; simultaneous removal; phenol; chromium

Received 22 December 2010. Accepted 21 January 2011.

\*Corresponding author. Tel: +86-20-85220597-802; E-mail: thuanglh@jnu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20801023), the Youth Grants of Jinan University (51208024), and the Innovation Project for College Student of China (51023031).

TiO<sub>2</sub>因具有较高的光催化性能而被广泛用于环境治理<sup>[1-4]</sup>,但所采用的TiO<sub>2</sub>通常为粉体难以回收重复利用,从而限制了其应用.近年来,采用阳极氧化法制备的TiO<sub>2</sub>纳米管分布均匀,以整齐的阵列形式排列,与金属钛导电基底结合牢固,且制备方法简单,因此受到广泛关注<sup>[5-8]</sup>.TiO<sub>2</sub>纳米管阵列独特的管状结构,为光生电子的转移提供了一个单向通道,具有优异的光催化性能和光电转换效率<sup>[9,10]</sup>,人们对此分别进行研究<sup>[16-22]</sup>.与光催化不同,光电催化需施以外加偏压,有利于光生电子有效地从外环路导出,减少电子与空穴复合几率,从而可提高光催化反应速率.

人们在研究TiO<sub>2</sub>用于环境污染处理时,往往以单一的有机物或无机物重金属离子污染物为考察对象<sup>[9-24]</sup>,但在实际中往往面临的是比较复杂的污染体系,其中既可能含有机污染物,又可能含无机重金属离子污染物,如皮革废水中就同时含有Cr(VI)及有机染料.当TiO<sub>2</sub>用于处理污染物时,在光照条件下产生的电子与空穴对复杂体系中有机的氧化和金属离子的还原均起作用.Cr(VI)是常见的无机金属离子污染物,具有极强的致癌性,苯酚是毒性较强的有机污染物,因此本文以电化学阳极氧化法在纯钛箔基底上制备高度有序的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列为催化剂,考察了其光电催化共去除苯酚和Cr(VI)过程中,Cr(VI)的还原与苯酚的氧化间的协同行为.这在理论和实际应用上都具有重大意义.

## 1 实验部分

### 1.1 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的制备

将钛箔(0.1 mm,纯度≥99.6%,宝鸡鹏盛鑫)用金相砂纸逐级打磨至表面无明显划痕,然后依次用丙酮(AR,广州市化学试剂厂)、无水乙醇(AR,天津市北联精细化学品开发有限公司)和去离子水超声清洗以去除油脂,每次15 min.实验装置采用两电极体系,以钛箔为阳极,铂片为阴极.在0.5% NH<sub>4</sub>F水溶液(AR,天津福晨化学试剂厂)和乙二醇(AR,广州市化学试剂厂)的混合溶液中,在40 V电压下于25 °C阳极氧化12 h,然后用大量去离子水清洗样品表面,干燥,最后在450 °C退火2 h(升温速率3 °C/min)即得到TiO<sub>2</sub>样品.

### 1.2 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的表征

X射线衍射(XRD)分析在MSAL-XRD2型全

自动X射线粉末衍射仪上进行,Cu靶,K<sub>α</sub>射线(λ=0.154056 nm),管压40 kV,管流20 mA,扫描速率4.0°/min.样品形貌由PHILIPS MODEL XL-30扫描电镜(SEM)观察.

### 1.3 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光电性能测试

采用北京赛凡光电仪器有限公司的71LX150氙灯光源和71SW301型三光栅扫描光谱仪,荷兰IVIUM公司的电化学工作站组成的光电联用测试系统对TiO<sub>2</sub>纳米管阵列进行光电性能测试.采用三电极体系,以饱和Ag-AgCl电极为参比电极,铂片为对电极,钛基TiO<sub>2</sub>纳米管阵列(10 mm×10 mm)为工作电极,0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR,上海化学试剂厂)为支持电解质.

### 1.4 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光电催化实验

光电催化实验在XPA-II型光化学反应仪(南京胥江机电厂)上进行,采用三电极体系,以饱和Ag-AgCl电极为参比电极,铂片为对电极,钛基TiO<sub>2</sub>纳米管阵列(15 mm×15 mm)为光阳极,0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为辅助电解质.外加偏压由HDV-7C型晶体管恒电位仪提供,光源为500 W高压汞灯(光照强度为13.5 mW/cm<sup>2</sup>).以苯酚和Cr(VI)共存溶液为目标污染物(100 ml反应液),用适当浓度的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaOH调节反应体系的初始pH值.先在暗态下搅拌1 h以达到吸附平衡(苯酚与Cr离子的吸附率分别为1.6%和1%),接着开灯进行光电催化实验.TiO<sub>2</sub>纳米管阵列距光源12 cm,在开灯的同时计时,定时取样.

采用分光光度法测定Cr(VI)离子的浓度,显色剂为二苯碳酰二肼(AR,上海化学试剂厂),测定波长为540 nm.苯酚的浓度由Waters 2695型高效液相色谱仪测定,色谱柱为Waters symmertry shield RP18(4.6 mm×250 mm,5 μm),流动相为甲醇与水(v/v=4:1,1 ml/min).

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形貌与物相

图1和图2分别为阳极氧化法制备的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的SEM照片和XRD谱.由图1可以看出,样品表面呈现纳米管阵列排列,管径大小均一,约为100 nm,管长约为2 μm(见插图).由样品XRD谱可见,在没有退火处理的情况下,制得的样品是无

定形的, 于  $2\theta=38.34^\circ$ ,  $40.08^\circ$ ,  $53.13^\circ$  和  $70.14^\circ$  处出现钛基底特征峰; 经  $450^\circ\text{C}$  退火后, 于  $2\theta=25.25^\circ$ ,  $48.05^\circ$  和  $62.8^\circ$  处出现锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征峰<sup>[25]</sup>, 表明样品为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ .

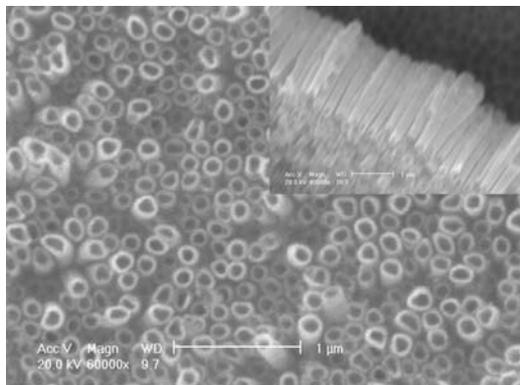


图 1  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的 SEM 照片

Fig. 1. SEM image of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays.

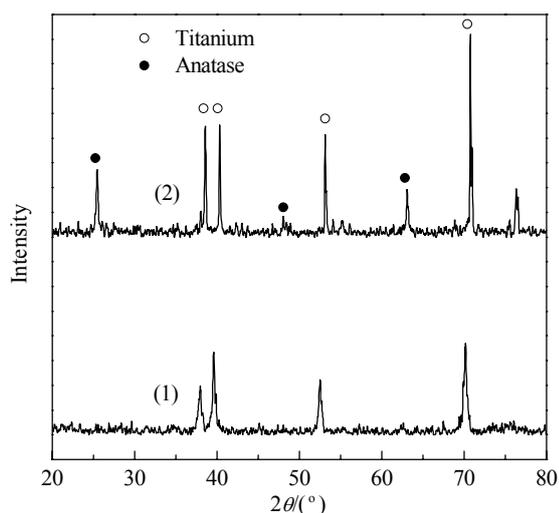


图 2  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. (1) Unannealed; (2)  $450^\circ\text{C}$  annealed.

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的光电性能

图 3(a) 为外加偏压下,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的光电流与入射波长之间的关系. 可以看出, 在  $0.5\text{ V}$  外加偏压下, 在  $250\sim 400\text{ nm}$  范围内样品具有光电响应, 最大感应值为  $350\text{ nm}$ . 图 3(b) 为不同偏压下,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在光源开-关情况下的感应光电流. 由图可见, 感应光电流随着外加偏压的增加而逐渐增加, 至  $0.5\text{ V}$  时, 达最大. 由于  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列表面受光照后产生电子和空穴, 在施加偏压的作用下, 迫使

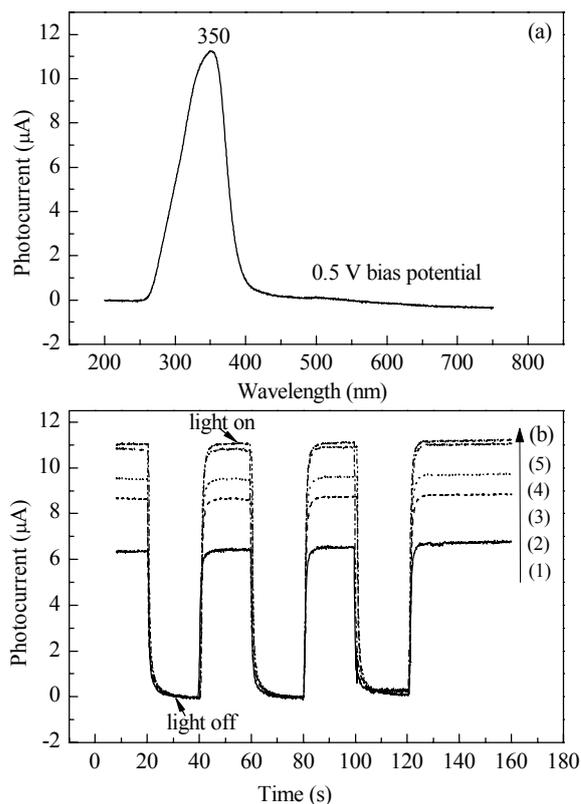


图 3 光电流与入射波长之间的关系 (a) 及不同偏压下  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在光源开-关情况下的感应光电流 (b)

Fig. 3. (a) The relationship between the photocurrent and the wavelength; (b) Photocurrent in the light on-off process of  $\text{TiO}_2$  nanotubes under different bias potentials (wavelength =  $350\text{ nm}$ ). (1)  $0\text{ V}$ ; (2)  $0.1\text{ V}$ ; (3)  $0.3\text{ V}$ ; (4)  $0.5\text{ V}$ ; (5)  $0.7\text{ V}$ .

光致电子向对电极方向移动, 减少了电子与空穴的复合, 产生光电流感应. 因此, 在一定电压范围, 光电流响应随外加偏压的逐渐增大而显著增强. 然而当光强固定时, 光生电子的数量是一定的, 故外加电压达到一定值时, 光生载流子已充分分离, 形成饱和和光电流<sup>[26]</sup>. 这个偏压值可以看成是能够有效控制电子和空穴复合的电压<sup>[25]</sup>. 在下文的光电催化实验中, 外加偏压均采用此电压值.

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光电催化降解苯酚-Cr(VI) 共存体系

### 2.3.1 催化方式的影响

图 4 为以  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列电极为催化剂, 在光电催化、光催化、电催化、电解等四种催化方式下苯酚与  $\text{Cr(VI)}$  的剩余率随时间的变化. 由图可见, 在施加单一偏压条件下, 苯酚不发生降解, 可见单一的电催化对苯酚降解不起作用<sup>[18]</sup>; 在光照条件下,

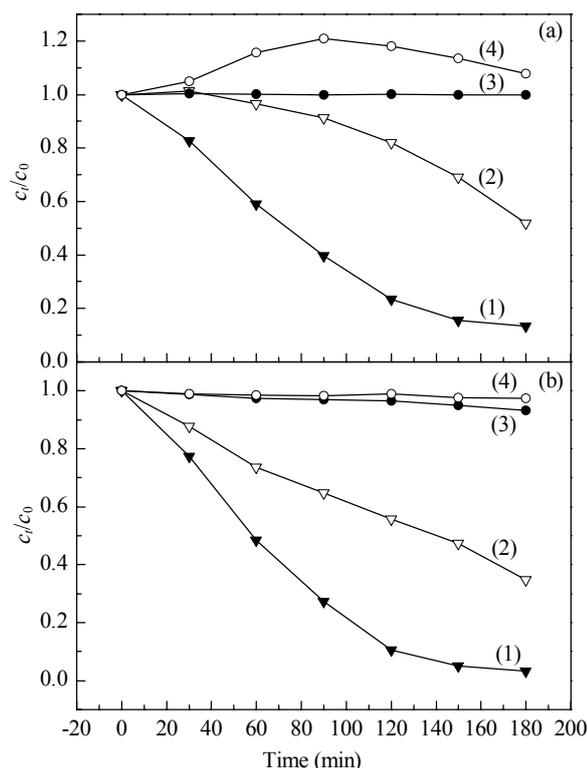


图 4 在不同催化方式中苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化

**Fig. 4.** Remaining rate of phenol and Cr(VI) under different processes. (a) Phenol; (b) Cr(VI). Reaction conditions: phenol = 10 mg/L, Cr(VI) = 10 mg/L, pH = 2, 3 h. (1) Photoelectrocatalysis; (2) Photocatalysis; (3) Electrocatalysis; (4) Photolytic.

苯酚剩余率随时间的增加而先上升后下降, 这可归因于苯酚在光照作用下发生自身聚合和光降解所致<sup>[26]</sup>, 此时苯酚去除率仅为 48.2%; 而在光电协同催化下, 苯酚去除率达 86.7%, 可见, 光电催化效率是光催化效率的 1.8 倍. 这是因为施加的外加偏压减少了电子与空穴的复合, 促进了光生载流子的分离, 增加了空穴和羟基自由基的数量. 另外, 光解下 Cr(VI) 不发生降解, 而在电催化、光催化和光电催化条件下, Cr(VI) 的去除率分别为 6.7%, 65.2% 和 96.9%. 可见, 光电催化效率是光催化的 1.5 倍, 综上所述, 光电催化去除效率优于单一的光催化.

### 2.3.2 溶液 pH 值的影响

不同 pH 值时苯酚-Cr(VI) 体系的空白实验表明, 当  $\text{pH} \leq 1$  时, 苯酚与 Cr(VI) 会发生自身氧化还原反应, 而当  $\text{pH} = 2$  时则不会发生. 因此, 在考察溶液初始 pH 值对  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列上降解苯酚-Cr(VI) 体系性能的影响时, pH 值宜采用  $\geq 2$ , 结果见图 5.

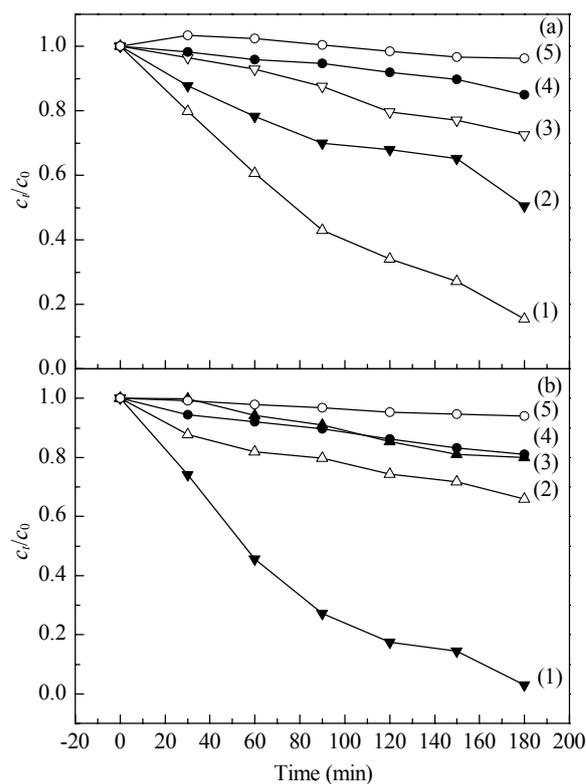


图 5 不同初始 pH 值对苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化

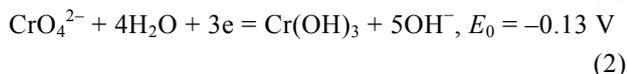
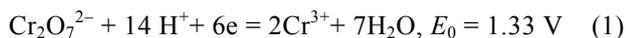
**Fig. 5.** Remaining rate of phenol and Cr(VI) under different initial pH. (a) Phenol; (b) Cr(VI). Reaction conditions: Phenol = 10 mg/L, Cr(VI) = 5 mg/L, bias potential = 0.5 V, 3 h. (1) pH = 2; (2) pH = 4; (3) pH = 6; (4) pH = 8; (5) pH = 10.

由图可见, 在酸性条件下,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列催化剂对苯酚-Cr(VI) 体系具有很好的去除效果, pH = 2 时, 苯酚和 Cr(VI) 的去除率分别为 84.6% 和 97.1%, 但随着 pH 值的增加, 苯酚与 Cr(VI) 的去除率均逐渐降低. 在液相光催化反应中, pH 值是一个非常重要的影响因素. 在苯酚-Cr(VI) 体系中, 其 pH 值不仅影响催化剂本身的活性与稳定性, 而且影响苯酚与 Cr(VI) 在催化剂表面的吸附、Cr(VI) 的存在方式、原电位的高低和电子捕获等.

首先,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列在光照下, 产生的羟基自由基一部分来自  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  与  $\text{TiO}_2$  表面的光生空穴反应, 另一部分来自  $\text{e}^-$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应. 酸性条件下有利于生成大量  $\cdot\text{HO}_2$ , 从而有利于羟基自由基的生成, 因此酸性条件下有利于苯酚的去除<sup>[27]</sup>.

其次, 在酸性条件下, Cr(VI) 离子主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的形式存在, 碱性条件下, Cr(VI) 离子主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  的形式存在, 溶液 pH 值直接影响 Cr(VI) 的

氧化还原电位<sup>[28]</sup>.



显然, Cr(VI) 在碱性条件下的氧化能力远低于酸性环境, 即 pH 值越低, Cr(VI) 氧化能力越强. 可见, 在酸性条件下有利于 Cr(VI) 的还原. 这与 Yoon 等<sup>[29]</sup>采用钛基 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化还原 Cr(VI) 的结果一致.

### 2.3.3 Cr(VI) 浓度的影响

图 6 为不同 Cr(VI) 初始浓度的混合溶液中苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化. 由图可见, 随着 Cr(VI) 离子初始浓度的增加, 苯酚去除率逐渐增加, 至 10 mg/L 时, 达最佳, 为 86.7%; 继续增加 Cr(VI) 初始浓度, 苯酚去除率下降. 这表明适量浓度的 Cr(VI) 有利于苯酚的去除. 这是因为 Cr(VI) 捕获光生电子 (e<sup>-</sup>) 发生还原反应, 减少了光生空穴 (h<sup>+</sup>) 和光生电子 (e<sup>-</sup>) 的复合率, 随着 Cr(VI) 浓度的增加, 其捕获的光生电子越多, 从而增加了苯酚光催

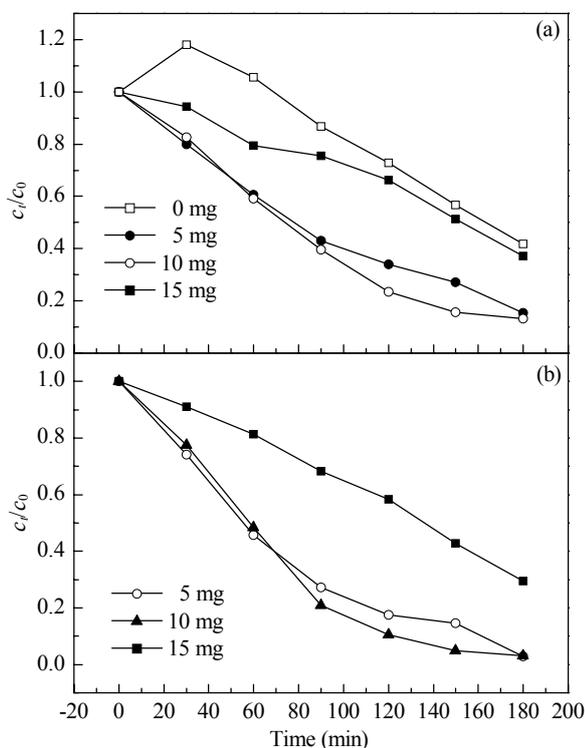


图 6 不同初始浓度 Cr(VI) 下苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化

Fig. 6. Remaining rate of phenol (a) and Cr(VI) (b) under different initial concentrations. Reaction conditions: Phenol = 10 mg/L, pH = 2, bias potential = 0.5 V, 3 h.

化氧化反应所需的光生空穴. 另外, Cr(VI) 本身的去除率也随着其初始浓度的增加而增加, 至 10 mg/L 时, 达最大, 随后下降. 结果表明, Cr(VI) 的还原与苯酚的氧化产生了协同效应. 这是因为 Cr(VI) 作为电子受体, 苯酚作为空穴受体, 从而有效地抑制了光生电子和空穴对的复合. 这与吕学钧等<sup>[30]</sup>研究 Fe<sup>3+</sup> 与 X3B 共存体系时所得结果一致. 金属离子浓度过高也不利于有机物和自身的降解. 这可能是由于 Cr(VI) 浓度过大时, 会容易形成 Cr<sup>6+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 之间的短路循环, 从而抑制了自身的还原效果乃至苯酚的氧化<sup>[31]</sup>.

### 2.3.4 苯酚浓度的影响

图 7 为不同苯酚初始浓度的混合溶液中苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化. 由图可见, 随着苯酚初始浓度的增加, Cr(VI) 离子去除率逐渐增加, 至 10 mg/L 时达最大, 为 96.9%; 继续增加苯酚初始浓度至 15 mg/L 时, Cr(VI) 去除率下降, 与前文现象相一致. 有机物对金属离子光催化还原的促进作用是

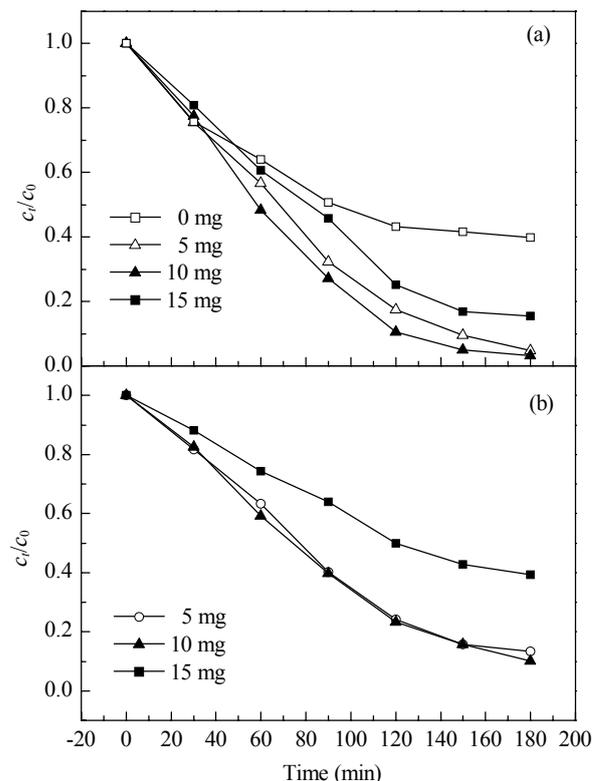


图 7 不同初始浓度苯酚下苯酚与 Cr(VI) 的剩余率随时间的变化

Fig. 7. Remaining rate of Cr(VI) (a) and phenol (b) under different initial concentrations. Reaction conditions: Cr(VI) = 10 mg/L, pH = 2, bias potential = 0.5 V, 3 h.

通过俘获 $\cdot\text{OH}$ 自由基和光生空穴实现的. 苯酚捕获光生空穴( $\text{h}^+$ )发生氧化反应, 减少了光生空穴( $\text{h}^+$ )和光生电子( $\text{e}^-$ )的复合率. 随着苯酚浓度的增加, 其捕获的光生空穴越多, 从而增加了Cr(VI)光催化还原反应所需的光生电子( $\text{e}^-$ ). Schrank等<sup>[32]</sup>在进行光催化处理Cr(VI)和有机染料时发现, 在Cr(VI)体系中加入染料, Cr(VI)还原速率加快, 说明Cr(VI)的还原与染料的氧化间产生了协同效应. 因此不同苯酚初始浓度条件下, 苯酚去除率也因Cr(VI)还原速率的增加而增加(见图7(b)).

### 3 结论

采用电化学阳极氧化法, 在纯钛箔基底上制备了锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列, 管径约为100 nm, 管长约为2  $\mu\text{m}$ , 在0.5 V偏压下光电流最大. 在 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列催化降解苯酚和Cr(VI)共存体系的反应中, 光电催化时, 苯酚和Cr(VI)去除效率明显高于光催化的, 且在酸性, 尤其在 $\text{pH} = 2$ 时去除效果最佳. 结果表明, Cr(VI)的还原与苯酚的氧化反应之间产生了协同效应, 共同促进了苯酚与Cr(VI)的降解. 这充分利用了 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列在光照下产生的电子与空穴, 提高了光能的利用率, 对于提高光催化剂的活性具有重要的意义.

### 参 考 文 献

- Park H, Choi W. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 11667
- Wang X C, Yu J C, Ho C, Hou Y D, Fu X Z. *Langmuir*, 2005, **21**: 2552
- Ryu J, Choi W, Choo K H. *Water Sci Technol*, 2005, **51**: 491
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J Photochem Photobiol C*, 2000, **1**: 1
- Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**: 2100
- Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem Commun*, 2006, **8**: 1321
- Feng X, Macak J M, Schmuki P. *Chem Mater*, 2007, **19**: 1534
- Shankar K, Mor G K, Fitzgerald A, Grimes C A. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 21
- Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, Jin M, Tryk D A, Murakami T, Fujishima A. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 253
- Macak J M, Zlamal M, Krysa J, Schmuki P. *Small*, 2007, **2**: 300
- Xu J C, Lu M, Guo X Y, Li H L. *J Mol Catal A*, 2005, **226**: 123
- Albu S P, Ghicov A, Macak J M, Hahn R, Schmuki P. *Nano Lett*, 2007, **7**: 1286
- Paramasivalm I, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem Commun*, 2008, **10**: 71
- Lai Y K, Sun L, Chen Y C, Zhuang H F, Lin C J, Chin J W. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**: D123
- Yang S G, Liu Y Z, Sun C. *Appl Catal A*, 2006, **301**: 284
- Quan X, Yang S, Ruan X, Zhao H. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 3770
- Zhang Z, Yuan Y, Shi G, Fang Y, Liang L, Ding H, Jin L. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 6259
- Quan X, Ruan X, Zhao H, Chen S, Zhao Y. *Environ Pollut*, 2007, **147**: 409
- Lu N, Quan X, Li J Y, Chen S, Yu H T, Chen G H. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 11836
- Xie Y B. *Electrochim Acta*, 2006, **51**: 3399
- Sohn Y S, Smith Y R, Misra M, Subramanian V. *Appl Catal B*, 2008, **84**: 372
- Cardoso J C, Lizier T M, Zaroni M V B. *Appl Catal B*, 2010, **99**: 96
- Jiang F, Zheng Z, Xu Z Y, Zheng S R, Guo Z B, Chen L Q. *J Hazard Mater*, 2006, **134**: 94
- Yang L X, Xiao Y, Liu S H, Li Y, Cai Q Y, Luo S L, Zeng G M. *Appl Catal B*, 2010, **94**: 142
- 万斌, 沈嘉年, 陈鸣波, 王东, 张新荣, 李谋成. 化学学报 (Wan B, Shen J N, Chen M B, Wang D, Zhang X R, Li M Ch. *Acta Chim Sin*), 2008, **66**: 1301
- 孙岚, 李静, 王成林, 林昌健, 杜荣归, 陈鸿博. 无机化学学报 (Sun L, Li J, Wang Ch L, Lin Ch J, Du R G, Chen H B. *Chin J Inorg Chem*), 2009, **25**: 334
- Chiou C H, Wu C Y, Juang R S. *Sep Purif Technol*, 2008, **62**: 559
- Papadam T, Xekoukoulotakis N P, Poullos I, Mantzavinos D. *J Photochem Photobiol A*, 2007, **186**: 308
- Yoon J, Shim E, Bae S, Joo H. *J Hazard Mater*, 2009, **161**: 1069
- 吕学钧, 许宜铭, 王智, 赵进才, 吴焯铤. 化学学报 (Lu X J, Xu Y M, Wang Zh, Zhao J C, Wu Y T. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 1455
- Lam S W, Chiang K, Lim T M, Amal R, Low G K C. *Appl Catal B*, 2005, **55**: 123
- Schrank S G, Jose H J, Moreira R F P M. *J Photochem Photobiol A*, 2002, **147**: 71