

· 环境矿物学 ·

# 坡缕石/磁性铁氧化物/TiO<sub>2</sub>复合光催化剂性能实验研究

高薇, 陈天虎, 庆承松, 彭书传, 谢晶晶

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009)

**摘要:** 用醇盐水解法、硫酸亚铁-硝酸钾氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 光催化剂、坡缕石/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂和坡缕石/磁性铁氧化物/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂。通过 XRD、TEM、UV-Vis 和 MS 分析光催化剂的物相组成、形貌特征、对紫外可见光的漫反射以及磁化率, 并以甲基橙为处理对象, 对比研究了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂、坡缕石/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂和坡缕石/磁性铁氧化物/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的光催化效果。结果表明: 坡缕石/磁性铁氧化物的复合能降低复合光催化剂中锐钛矿的平均粒径, 提高锐钛矿的分散性。铁的复合是否提高光催化剂的光催化效率与催化剂的煅烧温度有关。坡缕石的复合对光催化剂的最佳煅烧温度有影响。

**关键词:** 坡缕石; 磁性铁氧化物; TiO<sub>2</sub>; 光催化剂; 光催化效果;

中图分类号: P578.967; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)02-0185-06

## A study of the photocatalytic properties of palygorskite/ magnetic iron oxide/ TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst

GAO Wei, CHEN Tian-hu, QING Cheng-song, PENG Shu-chuan and XIE Jing-jing

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> photocatalyst, palygorskite/ TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst and palygorskite/ magnetic iron oxide/ TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst were prepared by hydrolyte tetrabutyl titanate and loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the system of ferrous sulfate and potassium nitrate. The composite photocatalyst was studied by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis diffuse reflectance and magnetic susceptibility (MS). The effects of doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and doped palygorskite on photocatalysis and a comparative study of the photocatalytic decolorization rate between TiO<sub>2</sub> in composite photocatalyst and TiO<sub>2</sub> on the market were evaluated by the decolorization of methyl orange. The results indicate that doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and palygorskite can decrease the average size of anatase in composite photocatalyst and improve the dispersion of anatase. Whether the doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> can improve photocatalytic activity or not is related to calcination temperature of the photocatalyst. Doped palygorskite can affect the best calcination temperature of photocatalyst.

**Key words:** palygorskite; magnetic iron oxide; TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; photocatalytic activity

在多相光催化反应所用的半导体光催化剂中, TiO<sub>2</sub> 以其无毒、催化活性高、稳定性好以及抗氧化能力强等优点而倍受青睐。当纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂以分散悬浮方式应用于水处理时, 比表面积比较大, 光催化效率较高 (Bekbölet *et al.*, 1996; Assabane *et*

*al.*, 2000; Habibi *et al.*, 2001; Curri *et al.*, 2003; Fernández-Ibáñez *et al.*, 2003; Sarria *et al.*, 2004), 但由于纳米颗粒难于自由沉降与水分离, 造成催化剂难以回收 (胡春等, 1995; 吴海宝等, 1998; 王怡中等, 1999; 魏子栋等, 2001)。

收稿日期: 2008-08-19; 修订日期: 2008-12-01

基金项目: 科技部 863 计划资助项目 (2007AA06Z118); 国家自然科学基金资助项目 (40772031, 50774027)

作者简介: 高薇 (1982-), 女, 硕士, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: gaowei410@sohu.com; 通讯作者: 陈天虎, 男, 教授, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com.

为了解决催化效率和回收之间的矛盾,Chen 和 Zhao(1999)、Beydoun 等(2000)首先提出了制备磁分离型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的方法,其基本原理是把磁性基体颗粒进行包覆纳米 TiO<sub>2</sub> 处理,使其在具有高效光催化性能的同时,具有强磁性,再通过磁分离回收催化剂,这为纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在水处理中以悬浮体系应用开辟了新的思路。由此,以磁性载体为基础、与纳米 TiO<sub>2</sub> 复合的光催化剂研究在最近几年内受到极大的关注(Chen *et al.*, 2001; Beydoun *et al.*, 2002; H el ene *et al.*, 2004; Zhang Hui *et al.*, 2004)。

由于光催化材料的催化性能与催化剂的比表面积和吸附性能紧密相关(Chatterjee *et al.*, 2001),近年来以强吸附性材料作为载体与纳米 TiO<sub>2</sub> 复合制备催化剂成了 TiO<sub>2</sub> 光催化研究领域中的一个重要发展趋势和方向(Hsien *et al.*, 2001; Matos *et al.*, 2001; Reddy *et al.*, 2003; 王长平等, 2004; Peng *et al.*, 2006)。在保持光催化剂具有强磁性和光催化性能的同时,赋予此类材料优良吸附性能是进一步提高其催化性能的途径,对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂研究和应用具有重要意义。

本文用硫酸亚铁-硝酸钾氧化法在坡缕石表面负载四氧化三铁,用醇盐水解法在坡缕石/磁性铁氧化物表面负载 TiO<sub>2</sub>,制备了坡缕石/磁性铁氧化物/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂,并着重研究了坡缕石/磁性铁氧化物/TiO<sub>2</sub> 纳米复合光催化剂的结构和光催化性能。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

沉积型坡缕石粘土取自安徽明光官山坡缕石粘土矿,粉碎 100 目备用。其他实验材料钛酸四丁酯(上海美兴化工有限公司)、无水乙醇(宿州化学试剂厂)、硝酸钾(上海金山化工厂)、氢氧化钾(宿州市化学试剂厂)、硫酸亚铁(上海金山化工厂)为分析纯,甲基橙,实验用水为二次蒸馏水。测试仪器有 SHY-2 型水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)、HJ-3 型数显恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司)、TDW 系列马弗炉(上海飞龙仪表有限公司)。

### 1.2 光催化剂的制备

称取 0.719 g FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 溶于 100 mL 蒸馏水中,配制成溶液 A。称取 4.8 g 坡缕石粘土放入 500

mL 锥形瓶中,加入 200 mL 蒸馏水,加入 50 mL 5.752 g/L KOH 溶液,磁力搅拌 1.5 h,再加入 50 mL 0.4314 g/L KNO<sub>3</sub> 溶液,得到混合悬浮液 B。将上述 A、B 两种溶液水浴加热到 75℃ 后,将 A 溶液倒入 B 溶液中,其中  $m(\text{Fe}^{2+}):m(\text{OH}^{-}):m(\text{NO}_3^{-})=1:0.4:0.03$ ,在 90℃、200 r/min 的水浴振荡箱中振荡反应 1.5 h。悬浮液冷却后,过滤、洗涤、80℃ 烘箱中干燥,得到坡缕石/磁性铁氧化物合成样品,碾磨后备用。

量取 35 mL 无水乙醇,放入 150 mL 烧杯中,再向其中慢慢滴入 12.77 mL 钛酸四丁酯,磁力搅拌 1 h,称取 7 g 坡缕石或坡缕石/磁性铁氧化物粉末加入上述溶液中再继续磁力搅拌 2 h。慢慢向其中滴加蒸馏水,滴加蒸馏水的过程中会迅速形成凝胶,再继续滴加一定量蒸馏水,使转子能在溶液中继续搅拌。继续搅拌 0.5 h 后放入 80℃ 烘箱中烘干,得到 TiO<sub>2</sub> 光催化剂、坡缕石/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂和坡缕石/TiO<sub>2</sub>/磁性铁氧化物复合光催化剂。该复合光催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的理论含量为 30%。碾磨后在马弗炉中分别于 200、300、400、500、600 和 700℃ 下煅烧 2 h。

调节钛酸四丁酯的加入量,同样方法制备 TiO<sub>2</sub> 理论含量为 10% 的复合催化剂。

### 1.3 光催化剂的表征

上述步骤制备的光催化剂样品,用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析样品的物相组成,铜靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 4°/min;用日立公司 H-800 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察样品的形貌、TiO<sub>2</sub> 粒径、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒径及坡缕石与 TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的界面关系;磁化率用英国 Bartington MS2 型双频磁化率仪测定,用于评价光催化剂的磁性大小。用日本岛津紫外可见漫反射分析仪(Sahimadzu 3700, Japan)对不同组成光催化剂进行紫外可见漫反射分析。用 722E 型可见分光光度计在最大吸收波长  $\lambda = 457 \text{ nm}$  处测定甲基橙的浓度。

将光催化剂用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液加热溶解后,用 5% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 显色,然后用 722E 型可见分光光度计测定其在  $\lambda = 410 \text{ nm}$  处的吸光度,根据标准曲线换算后可得 TiO<sub>2</sub> 负载量。本实验所制备的 TiO<sub>2</sub> 理论含量为 30%、10% 的光催化剂实际 TiO<sub>2</sub> 负载量为 18.11%、6.04%,实际负载量约为理论负载量的 60% 左右。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图1是自制 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱。图谱中的特征峰对应的基本都是锐钛矿的特征峰,表明未经煅烧、经 200、300、400 和 500 °C 煅烧的样品均为锐钛矿。煅烧温度越高,锐钛矿的特征峰越尖锐、强度越大,说明随着煅烧温度的升高,锐钛矿晶体变大,结晶度变好。从未经煅烧到经 500 °C 煅烧,由 Sherrer 公式  $D = k\lambda/\beta\cos\theta = k\lambda/(b - b_0)\cos\theta$  (曾昭权等, 2000) (其中  $D$  为晶粒的平均粒度,  $\beta$  为最强衍射峰值半高宽的宽化程度,  $\theta$  为布拉格 Bragg 角,  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $k$  为 Scherrer 常数,与晶粒形状、 $\beta$ 、 $D$  的定义有关,取 0.89;  $b$  为最强衍射峰的半高宽;  $b_0$  为粒度大于 5 ~ 10  $\mu\text{m}$  的同一样品在相同条件下的半高宽) 求出样品中锐钛矿的平均粒径分别为 6.3、6.4、7.8、10.1 和 24.3 nm。

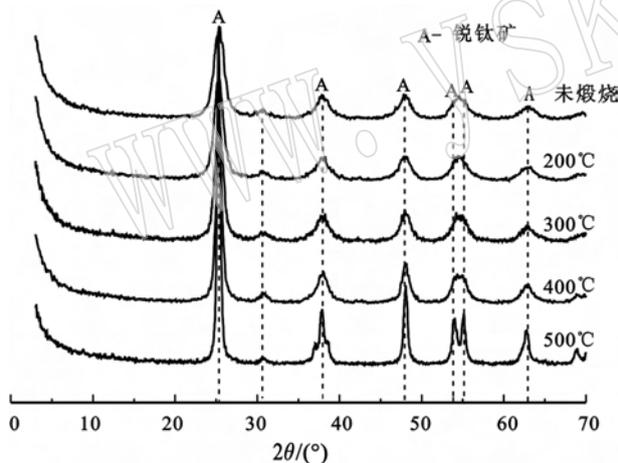


图1 TiO<sub>2</sub> 在不同温度下煅烧后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

图2是复合光催化剂在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱。随着煅烧温度的增加,坡缕石的衍射峰发生变化,一方面是坡缕石特征衍射峰(110)面网衍射峰强度随温度升高而降低,煅烧温度超过 400 °C, (110) 面网衍射峰消失,其他衍射峰向高角度方向偏移,强度降低,这是由于坡缕石经过高温煅烧以后晶体结构发生变化引起的(陈天虎等, 2006)。石英是坡缕石粘土中带的杂质,其性质稳定,经煅烧衍射峰没有什么改变。

XRD 图谱(图2)中还有磁铁矿的微弱衍射峰,

因为光催化剂中磁铁矿的负载量少(理论上只有 2.8%),所以磁铁矿的衍射峰很弱。随着煅烧温度的升高,磁铁矿逐渐转化成磁赤铁矿,由于磁铁矿与磁赤铁矿特征峰很接近,加之其他物相的存在,导致它们的特征峰可能会有略微的偏移,所以在 XRD 谱图上很难区分磁铁矿和磁赤铁矿,但观察复合材料颜色可以看出铁氧化物物相的变化。复合材料未煅烧前为灰色,经过煅烧变为土黄色,这是由于铁矿物相变引起的,由此可以判断铁氧化物由磁铁矿转变成了磁赤铁矿。经 700 °C 煅烧以后,有部分磁铁矿先氧化成磁赤铁矿然后再转化成了赤铁矿,由于量很少,所以谱图中表现不出来,磁化率的变化可以很好地指示这变化。

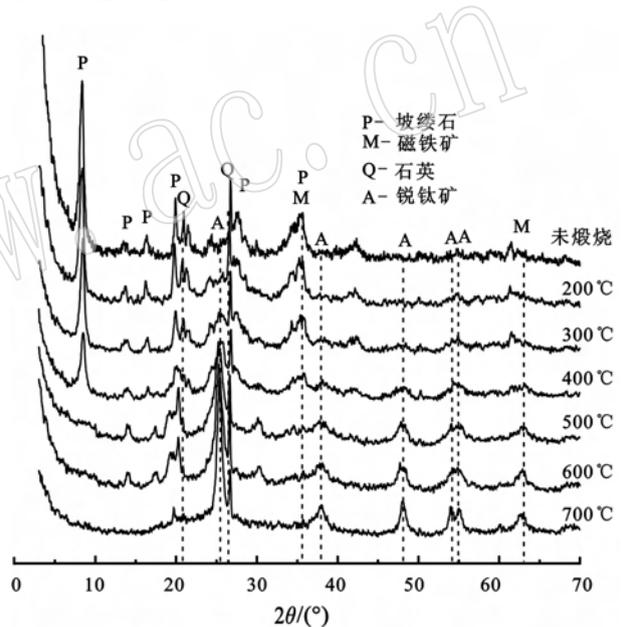


图2 复合光催化剂在不同温度下煅烧的 XRD 图谱 (TiO<sub>2</sub> 的理论含量是 30%)

Fig. 2 XRD patterns of photocatalyst calcined at different temperatures (theoretical content of TiO<sub>2</sub> being 30%)

煅烧温度为 300 °C 时,图谱中出现了锐钛矿的特征衍射峰,且随着煅烧温度的升高,锐钛矿的特征衍射峰越来越明显,且越来越尖锐,说明锐钛矿的结晶度随着煅烧温度的升高而提高。由 Sherrer 公式求出该粉体晶粒尺寸,通过计算得到,经 300 ~ 700 °C 煅烧,样品中锐钛矿的平均粒径分别为 1.6、2.2、5.5、7.9 和 11.5 nm。与 TiO<sub>2</sub> 光催化剂相比,相同煅烧温度下锐钛矿的平均粒径明显减小,说明坡缕石/磁性铁氧化物的复合能降低锐钛矿的平均粒径。未煅烧、经 200 °C 煅烧的催化剂中没有锐钛矿的衍射峰,

可能是因为样品中的钛是以非晶态存在的,也可能是锐钛矿的粒径太小,衍射峰变成了漫散峰而消失。

## 2.2 TEM 分析

图3是未煅烧的自制TiO<sub>2</sub>的电镜照片,从中可以看出TiO<sub>2</sub>具有很强的团聚性,电子衍射图显示TiO<sub>2</sub>是多晶,结合XRD结果可知,未煅烧的TiO<sub>2</sub>是由平均粒径为6.3 nm的锐钛矿团聚在一起形成的大小不一的团聚体。

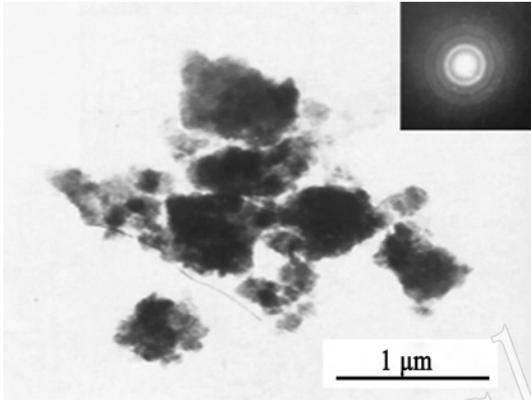


图3 未煅烧TiO<sub>2</sub>的TEM图像,电子衍射图呈现TiO<sub>2</sub>多晶环

Fig. 3 TEM images of uncalcined TiO<sub>2</sub>, with inserted electronic diffraction pattern showing TiO<sub>2</sub> polycrystalline ring

图4是未煅烧的复合光催化剂的电镜照片。图片中,棒状物质是坡缕石,最为细小的颗粒是锐钛矿或者是氢氧化钛,粒晶略微大一点的直径在10 nm左右的是磁铁矿颗粒。钛氧化物和磁铁矿颗粒均很好的负载在坡缕石表面,形成复合材料。

## 2.3 光催化剂紫外-可见光漫反射分析(UV-Vis)

图5为光催化剂的紫外可见光吸收光谱。紫外可见光谱中200~400 nm是紫外光区,400~800 nm是可见光区。由图可知,TiO<sub>2</sub>在紫外光区有很强的吸收,而在可见光区几乎没有吸收,这与TiO<sub>2</sub>只能利用紫外光进行光催化相一致。复合坡缕石后在紫外光区的吸收有升有降,变化不明显,而在可见光区的吸收有所升高。复合坡缕石和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>后,复合光催化剂较纯锐钛矿在紫外光区的吸收有提高,在可见光区的吸收提高明显,这为复合光催化剂提高光催化活性提供了前提。

## 2.4 磁化率(MS)

不同温度煅烧后复合材料的磁化率见图6。从磁化率上看,不高于600℃煅烧的样品均有较高的磁

化率。200℃到600℃煅烧过程中铁由Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>逐步转化为γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>都具有较高的磁性,其磁化率相当,所以其转化过程中光催化剂的磁化率变化不大。而700℃煅烧使得部分γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>变为α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的磁化率较γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>要低得多,所以700℃煅烧后,复合材料的磁化率大幅降低。

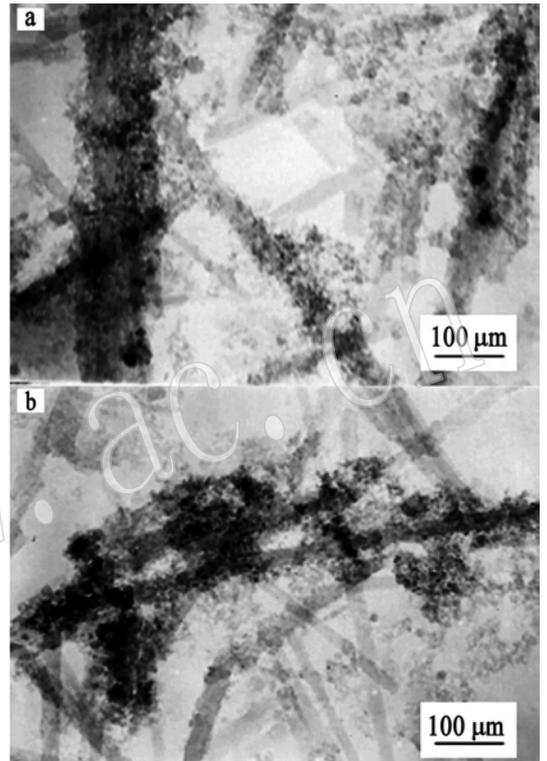


图4 未煅烧的复合光催化剂的TEM图像(TiO<sub>2</sub>的理论含量是30%)

Fig. 4 TEM images of uncalcined photocatalyst (theoretical content of TiO<sub>2</sub> being 30%)

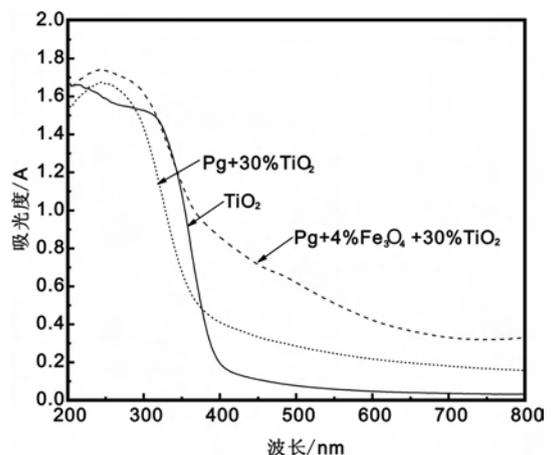


图5 光催化剂的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 5 UV-visual absorption spectra of photocatalyst

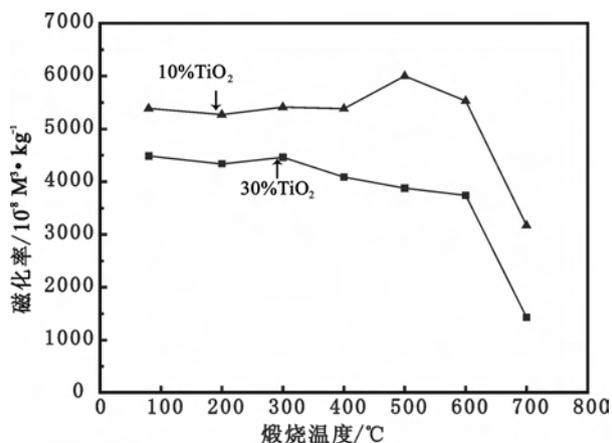


图 6 光催化剂在不同温度下煅烧的磁化率

Fig. 6 Magnetic susceptibilities of photocatalyst calcined at different temperatures

### 2.5 复合光催化剂中各物相对光催化性能的影响

分别称取 0.25 g 复合光催化剂于 250 mL 光催化容器中,加入 250 mL 质量浓度为 100 mg/L 的甲基橙,在 300 W 汞灯下照射 2 h,取样,离心测其吸光度,并计算染料的脱色率。

#### (1) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的复合对光催化剂的影响

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的复合对光催化剂的影响见图 7。由图 7 可知,对于复合铁和未复合铁的光催化剂,均是在未煅烧情况下的光催化效果最好,且在未煅烧情况下,复合铁的光催化剂光催化效率要比未复合铁的高出 10% 左右;而经过煅烧以后,复合铁的光催化剂光催化效率要比未复合铁的低。所以铁的复合是否提高光催化效率与催化剂的煅烧温度有关。

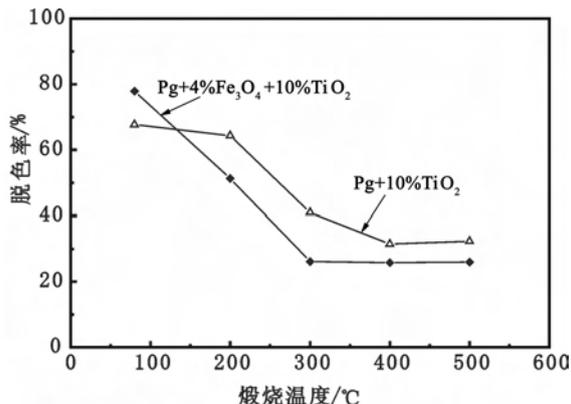


图 7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的复合对光催化剂的影响

Fig. 7 Effect of doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on photocatalytic

#### (2) 坡缕石的复合对光催化剂的影响

自制 TiO<sub>2</sub> 的光催化脱色率见图 8。从图 8 可以看出,自制 TiO<sub>2</sub> 在经 300°C 煅烧后光催化效果最好。而从图 7 可知,复合了坡缕石的光催化剂未经煅烧光催化效果最好,可见坡缕石的复合对光催化剂的

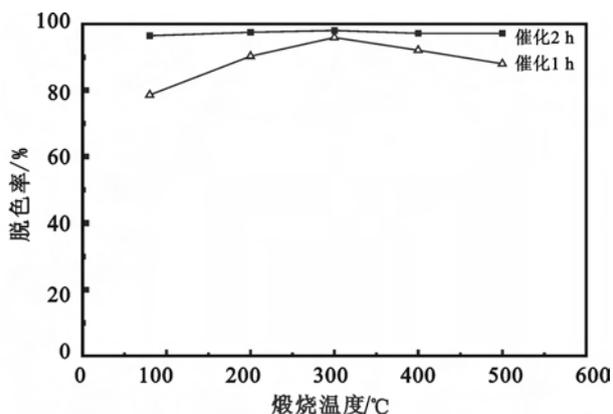


图 8 自制 TiO<sub>2</sub> 的光催化脱色率

Fig. 8 Photocatalytic decolorization rate of TiO<sub>2</sub> made by the authors

最佳煅烧温度有影响。

成分分析测得 TiO<sub>2</sub> 理论含量 30% 的复合光催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的实际含量是 18.11%,即 0.25 g 复合光催化剂含 TiO<sub>2</sub> 0.045 3 g,故分别称取 0.05 g 市场上的两种 TiO<sub>2</sub>(美国纳米型 TiO<sub>2</sub> 和分析纯 TiO<sub>2</sub>) 于 250 mL 光催化容器中,进行光催化实验,其他条件与复合光催化剂进行的光催化实验一致。

复合光催化剂与市场上 TiO<sub>2</sub> 的光催化脱色率的比较见图 9。由图 9 可知,复合光催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率介于两种 TiO<sub>2</sub> 之间。

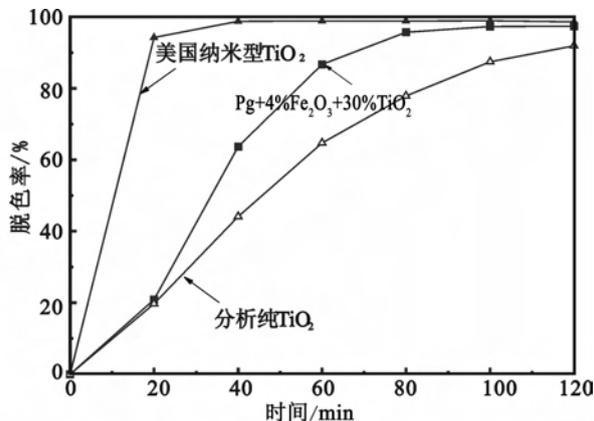


图 9 复合光催化剂与市场上 TiO<sub>2</sub> 的光催化脱色率的比较

Fig. 9 Comparison of photocatalytic decolorization rates between composite photocatalyst and TiO<sub>2</sub> on the market

## 3 结论

(1) 坡缕石/磁性铁氧化物的复合能降低复合光催化剂中锐钛矿的平均粒径,提高锐钛矿的分散性。

(2) 铁的复合是否提高光催化剂的光催化效率与催化剂的煅烧温度有关。在未煅烧情况下,光催化剂光催化效率要比未复合铁的高出 10% 左右。

(3)坡缕石的复合对光催化剂的最佳煅烧温度有影响。自制纯 TiO<sub>2</sub> 在经 300℃ 煅烧后光催化效果最好,而复合坡缕石以后复合光催化剂在未经煅烧时光催化效果最好。

## References

- Assabane Ali, Ait Ichou Yahia, Tahiri Halima, *et al.* 2000. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. ; Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1,2,4-zene tricarboxylic acid) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2): 71 ~ 87.
- Bekbötlet M and Özkösem G. 1996. A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid[J]. *Water Science and Technology*, 33(6): 189 ~ 194.
- Beydoun D, Amal R, Low G, *et al.* 2000. Novel photocatalyst: titania-coated magnetite-activity and photodissolution[J]. *Phys. Chem. B*, 104 (18): 4 387 ~ 4 396.
- Beydoun D, Amal R, Low G, *et al.* 2002. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide[J]. *Mol. Catal. A: Chem.*, 180: 193 ~ 200.
- Chatterjee D, Mahata and Anima. 2001. Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particulate system[J]. *Catalysis Communications*, 2(1): 1 ~ 3.
- Chen F, Xie Y, Zhao J, *et al.* 2001. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation[J]. *Chemosphere*, 44: 1 159 ~ 1 168.
- Chen F and Zhao J. 1999. Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Catalytic Letter*, 58: 245.
- Chen Tianhu, Wang Jian, Qing Chengsong, *et al.* 2006. Palygorskite heat treatment, morphology and changes in the nature of the surface. *J Chin. Ceram. Soc.*, 34(11): 1 406 ~ 1 410 (in Chinese).
- Curri M L, Comparelli R and Cozzoli P D. 2003. Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 23 (1 ~ 2): 285 ~ 289.
- Fernández-Ibáñez P, Blanco J, Malato S, *et al.* 2003. Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis[J]. *Water Research*, 37(13): 3 180 ~ 3 188.
- Habibi M H, Tangestaninejad S and Yadollahi B. 2001. Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO<sub>2</sub> suspension[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(1): 57 ~ 63.
- Hélène M C, Thierry F V and Marie P K. 2004. Reverse water-in-fluoro-carbon emulsions and microemulsions obtained with a fluorinated surfactant[J]. *Colloid and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 224: 207 ~ 212.
- Hsien Y H, Chang C F, Chen Y H, *et al.* 2001. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves[J]. *Applied Catalysis B*, 31(4): 241 ~ 249.
- Hu Chun, Wang Yizhong and Tang Hongxiao. 1995. Theory and practices in heterogeneous photocatalytic oxidation [J]. *Environmental Sciences Progress*, 3(1): 55 ~ 64.
- Matos J, Laine J and Herrmann J M. 2001. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania [J]. *Journal of Catalysis*, 200(1): 10 ~ 20.
- Peng Shuchuan, Xie Jingjing, Qing Chengsong, *et al.* 2006. Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 34 (10): 1 208 ~ 1 212.
- Reddy E P, Davydov L and Smirniotis P. 2003. TiO<sub>2</sub>-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support [J]. *Applied Catalysis B*, 42(1): 1 ~ 11.
- Sarria V, Péringer P, Cáceres J, *et al.* 2004. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron(III) catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as electron acceptors[J]. *Energy*, 29(5 ~ 6): 853 ~ 860
- Wang Changping, Wang Qi, Dong Hao, *et al.* 2004. Preparation of loading TiO<sub>2</sub> sepiolite powder[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 23(1): 31 ~ 34 (in Chinese).
- Wang Yizhong, Fu Yan and Tang Hongxiao. 1999. Solar photocatalytic oxidation of methyl orange with TiO<sub>2</sub> suspension[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(1): 64 ~ 67 (in Chinese).
- Wei Zidong, Yin Fei, Tan Jun, *et al.* 2001. The research development of the TiO<sub>2</sub> light catalyst oxidation[J]. *Chemistry Online*, (2): 76 ~ 80 (in Chinese).
- Wu Haibao and Dong Xiaolai. 1998. Solar energy TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalytic oxidation for decolorization of dye effluent [J]. *China Environmental Science*, 17(1): 93 ~ 96 (in Chinese).
- Zeng Shaoquan, Li Xiang, Zou Ping, *et al.* 2000. *Modern Analytical Instruments Seeker*[M]. Kunming: Yunnan University Press, 89(in Chinese).
- Zhang Hui, Qi Rong, Evans G, *et al.* 2004. Synthesis and characterization of a novel nano-scale magnetic solid base catalyst involving a layered double hydroxide supported on a ferrite core[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3): 772 ~ 780.

## 附中文参考文献

- 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 2006. 凹凸棒石热处理结构、形貌和表面性质变化[J]. *硅酸盐学报*, 34(11): 1 406 ~ 1 410.
- 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 1995. 多相光催化氧化的理论与实践发展[J]. *环境科学进展*, 3(1): 55 ~ 64.
- 王长平, 王琪, 董浩, 等. 2004. 载 TiO<sub>2</sub> 海泡石粉体的制备[J]. *硅酸盐通报*, 23(1): 31 ~ 34.
- 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 1999. 二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究[J]. *环境科学学报*, 19(1): 64 ~ 67.
- 魏子栋, 殷菲, 谭君, 等. 2001. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化研究进展[J]. *化学通报*, (2): 76 ~ 80.
- 吴海宝, 董晓未. 1998. 太阳能-TiO<sub>2</sub> 非均相光催化氧化染料污水脱色研究[J]. *中国环境科学*, 17(1): 93 ~ 96.
- 曾昭权, 李翔, 邹苹, 等. 2000. *现代分析仪器导引*[M]. 昆明: 云南大学出版社, 89.