

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.05.006

H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土光催化降解 甲基橙的催化性能

张琳叶^{1,2}, 夏帆¹, 魏光涛^{2,3}, 叶瑞翠¹, 莫继华², 李仲民¹, 黎铨海¹

(1. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004; 2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 南宁 530004;
3. 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 南宁 530004)

摘要:通过溶胶凝胶制得 H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ 凝胶, 并柱撑于膨润土层间制备了复合光催化剂 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土。由 XRD、SEM、EDS 对制备的复合光催化剂进行表征测试表明, 固载的 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ 使膨润土层状结构发生明显变化, 柱撑体 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ 呈弥散状态, 且 TiO₂ 为锐钛结构, 催化剂为颗粒粒径大小不一、分布松散的复合材料。对甲基橙的 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土光催化降解应用表明, 掺杂的杂多酸使所制备的复合催化剂光催化活性得到了极大提高, 在光催化体系下有较广的 pH 适应范围, 且制备的催化剂具有良好的催化稳定性。在表征分析及应用实验的基础上, 提出了 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的强化催化作用原理。

关键词:膨润土; 磷钨酸; TiO₂; 光催化; 甲基橙

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2013)05-0030-06

Catalytic Performance of H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/bentonite in Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

Zhang Linye^{1,2}, Xia Fan¹, Wei Guangtao^{2,3}, Ye Ruicui¹, Mo Jihua², Li Zhongmin¹, Li Xuanhai¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;
2. Ministry-province Jointly-constructed Cultivation Base for State Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning 530004, P. R. China; 3. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004, P. R. China)

Abstract: H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ hydrogel was prepared by the sol-gel method, and then H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/bentonite was prepared through the intercalation of H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ into interlayer space. The characterization of XRD, SEM and EDS showed that H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ species were successfully immobilized on bentonite, and the layer structure of bentonite was changed. The discrete anatase TiO₂ existed on the bentonite. H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/bentonite was a composite material with the different particle size and the loose structure. The photocatalytic degradation of methyl orange showed that the photocatalytic activity of catalyst had been better by doping H₃PW₁₂O₄₀, and the H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂/bentonite had a wide applicable range of pH value. Moreover, H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/bentonite had a good catalytic stability. Based on the results of characterization analysis and catalytic performance, the schematic procedure for the action

收稿日期: 2013-03-09

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金联合资助项目(20114501120001); 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ12-22); 广西高等学校科研项目(桂教科研 201203YB005); 广西自然科学基金项目(2013GXNSFAA019296)

作者简介: 张琳叶(1981-), 女, 博士生, 主要从事功能材料及其绿色化工技术研究, (E-mail) yezi@gxu.edu.cn。
魏光涛(通信作者), 男, 教授, 硕士生导师, (E-mail) gtwei@gxu.edu.cn。

mechanism of H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/Bentonite in photocatalysis was presented.

Key words: bentonite; phosphotungstic acid; titanium dioxide; photocatalysis; methyl orange

半导体 TiO₂ 作为非均相光催化剂,广泛的应用于废水中各类有机污染物的光催化降解^[1-3]。但是粉末 TiO₂ 光催化在处理废水剂的实际应用中仍存在一些问题,如 TiO₂ 易于流失、难于分离回收等。这些问题通过 TiO₂ 的有效固载,制备复合催化材料得以克服^[4-8]。膨润土是一种硅酸盐粘土矿物,具有 TOT 型的层状结构,因其独特的结构特性与优良的物化性能,广泛用做催化剂载体与吸附剂^[9-10]。由膨润土固载光活性组分 TiO₂ 所制备的 TiO₂/膨润土催化剂能够提高 TiO₂ 的应用性能^[11-13]。

然而,单一光活性组分 TiO₂ 的催化剂在光利用效率和活性上仍存在一定的缺陷,具体表现为 TiO₂ 的光量子效率低^[14],针对此缺陷开展有效降低光生电子-空穴对复合率的新方法,是提高催化剂光量子效率的有效措施。杂多酸是由中心杂原子与配位原子通过氧原子桥联方式进行空间组合形成的多氧簇金属配合物,具有氧化还原性和高催化活性^[15],存在 HOMO-LUMO 的能带隙,可有效的作为光活化 TiO₂ 过程中产生的光生电子的存储转化体^[16]。已有文献报道了杂多酸/TiO₂ 复合材料的制备及光催化性能实验,并发现杂多酸的复合使 TiO₂ 的光催化能力得到极大提高^[17-19]。虽然这些报道提高了 TiO₂ 的光催化活性,但此类催化剂仍存在类似于 TiO₂ 应用的活性组分不稳定、易流失、难分离回收等问题。

首先以 TiO₂ 与杂多酸 H₃PW₁₂O₄₀ 通过溶胶凝胶法制得 H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ 凝胶交联剂,并交联柱撑于膨润土层间制备了复合催化剂 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土,在对催化剂表征分析的基础上,以甲基橙废水为光催化处理对象考察了 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的光催化性能,探讨了复合催化剂 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的强化催化作用原理。

1 实验部分

1.1 原料、试剂

膨润土购于上海试四赫维化工有限公司,经提纯后测定其阳离子交换容量(CEC)约为 0.6 mmol/g;无水乙醇、钛酸四丁酯、硝酸、氢氧化钠、H₃PW₁₂O₄₀、甲基橙等试剂均为分析纯。

1.2 仪器

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);UV-1201 紫外可见分光光度计(北

京瑞丽分析仪器公司);2601 型马弗炉(北京科伟永兴仪器有限公司);UltimaIV X-射线衍射仪(日本理学公司);S-3400N 扫描电镜(日本 Hitachi 公司)。

1.3 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的制备与表征测试

按所制备 TiO₂ 与膨润土质量比为 1:1 所需理论量移取钛酸四丁酯,并置于 10 mL 无水乙醇中充分搅拌 20 min 以形成透明的淡黄色溶液。将该溶液逐滴滴加到 20 mL HNO₃ (1 mol/L)和 H₃PW₁₂O₄₀ (含量为 TiO₂ 摩尔量的 0.5%)的混合液中,剧烈搅拌 1.5 h 生成透明的溶胶。将溶胶以 1 mol/L 的 NaOH 调至 pH 为 1.5 形成透明 H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ 凝胶交联剂。将 2 g 膨润土以 70 mL 蒸馏水制浆后搅拌 0.5 h 再加入到 H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ 凝胶体系,充分搅拌 3 h 后进行陈化过夜,最后将陈化物进行离心,水洗直至上清液接近中性,所得混合物于 105 °C 烘干后在 200 °C 焙烧 2 h,即得 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土复合光催化剂,将得 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土研磨至 0.15 mm 备用。

XRD 表征测定:在 Cu 靶、管电压为 40 kV、管电流为 40 mA、扫描速度为 8 °/min 测试条件下,由 X-射线衍射仪对样品进行 XRD 表征测试;SEM-EDS 测定:用液氮冷却 EDS 探针器,把样品喷金后放入扫描电镜器中,设加速电压为 20 kV,选择合适的视域进行拍照,并利用扫描电镜功能附件能谱仪进行元素能谱分析。

1.4 光催化降解甲基橙实验

将 10 mg/L 甲基橙废水置于自制的光催化反应器,并在溶液中投加一定量的 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土催化剂,搅拌的同时打开两 ZW15D15W-Z303 型 15 W 紫外灯(雪莱特公司)进行光照反应。一定时间后,反应液进行离心后取上清液,用紫外可见光度计在 464 nm 波长处测定甲基橙浓度,并按下式计算其去除率(η)。

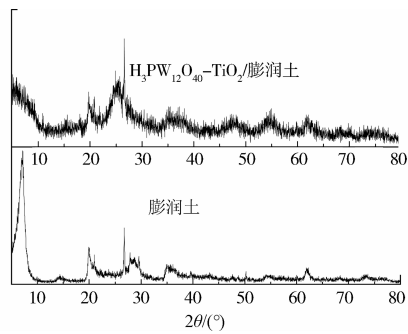
$$\eta = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$$

式中 c₀ 为甲基橙的初始浓度,mg/L; c_t 是反应后甲基橙的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的表征分析

图 1 为 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土和膨润土的 XRD 图谱。从图 1 可知,膨润土在 7.161° 出现很强

图 1 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土、膨润土的 XRD 图谱

的 001 衍射峰,固载 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 后膨润土所特有的明显 001 衍射峰消失,表明固载的 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 破坏了膨润土 001 晶面的有序性,膨润土的层间结构由于 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 柱撑受到一定程度的破坏^[20]。此外,复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土在 25.218° 、 47.897° 、 55.168° 等处出现了强度不等的锐钛结构的 TiO_2 特征衍射峰^[21-22],而且特征峰呈现高度弥散状态。从 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土的 XRD 图谱中并未发现 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的特征衍射峰,这可能是由于实验所用 $H_3PW_{12}O_{40}$ 掺杂量少,且所合成的 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 在载体均匀分散、高度弥散所致。

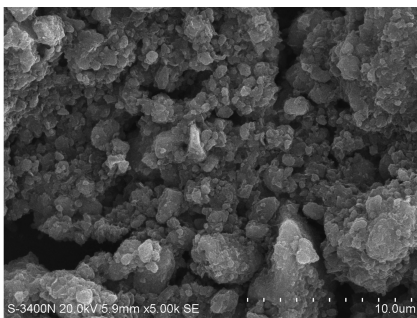
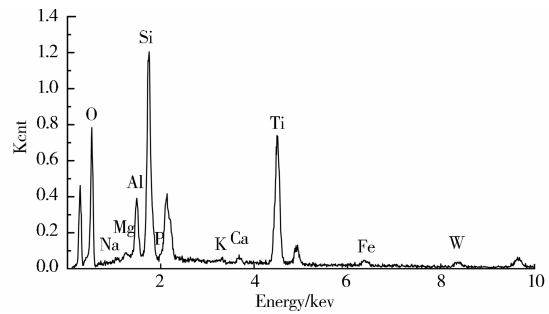
图 2 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土的 SEM 形貌图

图 2 为 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土 SEM 形貌图。由图 2 可知, $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土呈现颗粒状结构,颗粒粒径大小不一且分布松散,同时也出现大小不一分布不均的孔结构。这些结构及活性组分的弥漫保证了所制备的 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土具有良好的光催化和吸附能力。

图 3 为 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土的 EDS 图谱。由 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土 EDS 图谱可知 Ti 元素吸收峰极为明显,元素 W、P 也存在较弱的吸收峰。所对应的元素质量百分含量报告数据为:Ti 元素百分含量为 23.22%,W 元素百分含量为 11.28%,P 元素百分含量为 0.97%。EDS 图谱及元素含

图 3 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土的 EDS 图

量数据进一步证明 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ 成功固载在膨润土。

2.2 催化性能对比实验

为了考察 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土催化剂的光催化活性,在室温、原始 pH、催化剂投加量为 1 g/L、反应时间为 2 h 条件下,设计了不同组合因素的催化降解甲基橙对比实验,实验结果如表 1 所示。由表 1 可知, $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土对甲基橙的吸附去除率仅为 26.9%, TiO_2 /膨润土对甲基橙光催化去除率为 45.4%,而同等条件下 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土对甲基橙光催化去除率却达到 82.7%,表明杂多酸的掺杂使所制备复合催化剂的光催化活性得到极大的提高。

表 1 对比实验结果

序号	处理过程	$\eta/\%$
1	$H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土	26.9
2	TiO_2 /膨润土 + UV	45.4
3	$H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土 + UV	82.7

备注: TiO_2 /膨润土的制备除不添加 $H_3PW_{12}O_{40}$ 外,其余均同 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土制备条件。

2.3 反应时间对甲基橙去除率的影响

室温、原始 pH、复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量为 1 g/L 时,考察不同反应时间对甲基橙去除率的影响,结果如图 4。由图 4 可知,复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土对甲基橙的去除率随反应时间的增加而增大。在反应初期,尤其是反应时间 1 h 内甲基橙去除率随反应时间延长而急速增加;反应时间 1 h 后,由于反应体系中甲基橙浓度的减少,造成了光催化反应速率的减缓,在反应时间 2 h 后甲基橙去除率几乎不再增加。

2.4 复合光催化剂投加量对甲基橙去除率的影响

室温、原始 pH、反应时间为 2 h 时,考察复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量对甲基橙去除率的影响,结果如图 5。由图 5 可知,在一定范

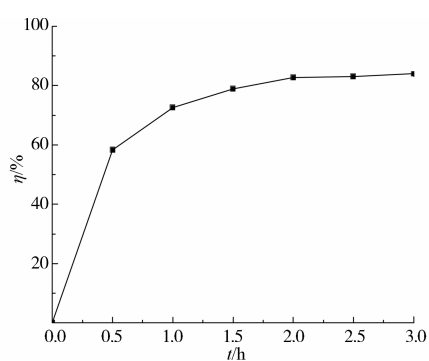


图 4 反应时间对甲基橙去除率的影响

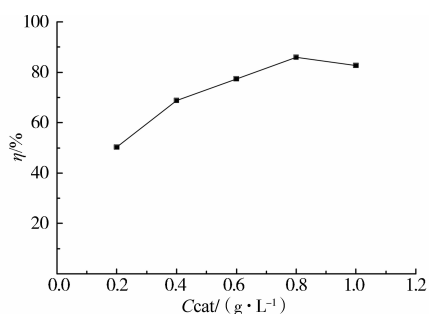


图 5 复合光催化剂投加量对甲基橙去除率的影响

围内,随 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量的增加,甲基橙的去除率升高。当投加量为 0.8 g/L 时达到最大值 86.01% ,再继续增加 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量,去除率反而略有下降。在 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量少时,在光催化过程中形成的氧化活性中心数量少,因而光催化降解性能较低。适当浓度的复合光催化剂可以增加光催化过程中半导体内形成的电子空穴对的数量,导致催化剂活性中心数量增多,从而提高光催化效率。但当浓度过高时,复合光催化剂在一定程度上能够阻挡光线,从而减少了紫外光的有效辐射区域,导致体系中催化剂对光能的整体利用效率下降,进而影响对甲基橙的光催化氧化降解。

2.5 初始 pH 对甲基橙去除率的影响

室温、复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量为 0.8 g/L 、反应时间为 2 h 时,考察甲基橙溶液不同初始 pH 对甲基橙去除率的影响,结果如图 6。由图 6 可知,在酸性条件下甲基橙的去除率要高于碱性条件下的去除率。在酸性状态下,带正电的复合光催化剂表面可以吸引光生电子向其迁移并与表面吸附的氧气反应,从而抑制电子空穴对的复合,同时也增加了光生电子与氧气反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基等活性物质的量;当体系是碱性状态时,复合光催化剂表面呈负电,在一定程度上不利于光生电

子向其表面迁移,半导体 TiO_2 内空穴与电子容易复合,从而不利于光催化降解的进行。虽然酸性条件下的去除率大于碱性条件下的去除率,但在 pH 为 $2\sim 8$ 范围内甲基橙去除率均达到 80% 以上,所以复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土在 pH 广泛范围能够保持较高的催化活性,表明 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土具有广泛的 pH 应用适用范围。

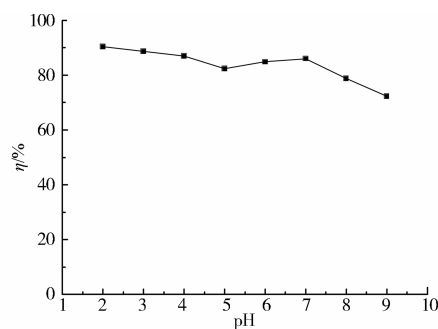


图 6 初始 pH 对甲基橙去除率的影响

2.6 复合光催化剂重复利用效果

室温、原始 pH、复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土投加量为 0.8 g/L 、反应时间为 2 h 时,考察 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土循环使用次数对催化活性与稳定性的影响,结果如图 7。由图 7 可知,复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土循环使用 5 次后甲基橙去除率基本不下降,表明此所制备的复合光催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土具有良好的催化活性和稳定性。

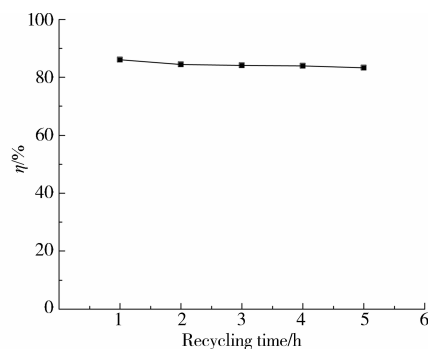


图 7 重复使用效果

2.7 复合光催化剂强化催化作用原理

杂多酸的掺杂使所制备的复合催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}-TiO_2$ /膨润土的光催化活性得到了极大提高,且稳定交联固载制备的复合催化剂具有良好的稳定性。

Keggin 结构的 $H_3PW_{12}O_{40}$ 与 TiO_2 在制备的催化剂中产生协同作用, $H_3PW_{12}O_{40}$ 具有 HOMO-LUMO 的能带隙, HOMO 与半导体中的价带类似,而 LUMO 则与导带类似。当光照射在 $H_3PW_{12}O_{40}-$

TiO₂/膨润土时,光子被 TiO₂ 吸收,其价带上的电子(e⁻)就被激发,同时在价带上产生空穴(h⁺),从而生成电子-空穴对(h⁺-e⁻)^[16]。掺杂在 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土中的 H₃PW₁₂O₄₀ 能够依靠其 HOMO-LUMO 容纳 TiO₂ 光活化生成的电子,从而有效延缓 TiO₂ 半导体中电子-空穴对的复合,使得半导体中大量光生空穴可以夺取 H₂O 中电子,最终产生氧化能力极强的羟基自由基(OH·)^[23]。接收电子的 H₃PW₁₂O₄₀ 转变为其还原态(HPW⁻),可与溶解在水中的氧等发生反应进一步转化到其初始态,并参与新一轮的接受电子、延缓电子-空穴对复合的循环。接受电子的氧转化为·O₂⁻,·O₂⁻ 再与 H⁺ 发生一系列反应,最终生成 OH· 自由基。此外,所制备的催化剂有极强的吸附能力,能够在催化剂表面吸附富集水中的有机污染物,而光催化氧化反应通常发生在催化剂表面,因此这一吸附作用也有效提高了复合催化剂的光催化性能。整个转化系统中,产生的光生空穴、OH·、·O₂⁻ 等自由基均有很强的氧化能力,可以将吸附富集在催化剂表面的有机物氧化分解。复合催化剂 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的光催化作用机制如图 8 所示。

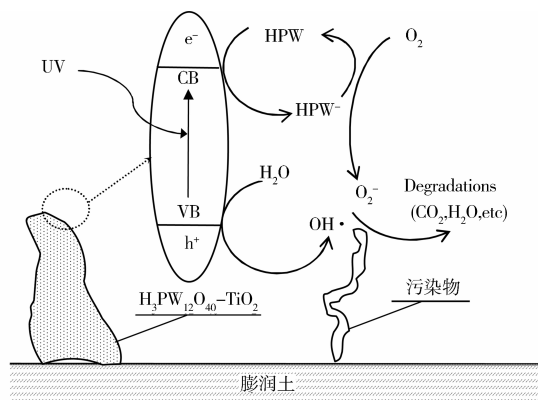


图 8 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的光催化作用机制

3 结论

通过溶胶凝胶法制得 H₃PW₁₂O₄₀-Ti(OH)₄ 凝胶,并交联柱撑于膨润土层间制备了复合催化剂 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土。H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土的表征表明,H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ 成功固载在膨润土,其 TiO₂ 为锐钛结构,柱撑体 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂ 高度弥散状态。H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土为颗粒粒径大小不一、分布松散的固体复合材料。甲基橙光催化降解应用实验表明,杂多酸的掺杂使所制备的复合催化剂光催化活性得到了极大提高,在光催化体系下有较广的 pH 适应范围,且制备的催

化剂具有良好的催化稳定性。H₃PW₁₂O₄₀ 接受电子参与自由基生成,并延缓 TiO₂ 内电子-空穴对复合,复合催化剂的较强吸附能力,使得所制备的 H₃PW₁₂O₄₀-TiO₂/膨润土具有良好的光催化性能。

参考文献:

- [1] Liu G M, Zhao J. TiO₂-photosensitized decomposition of dye pollutant sulforhodamine B under visible light irradiation [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2002, 5(1): 72-76.
- [2] Smith Y R, Subramanian V. Heterostructural composites of TiO₂ mesh-TiO₂ nanoparticles photosensitized with CdS: a new flexible photoanode for solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (16): 8376-8385.
- [3] Smith Y R, Sarma B, Mohanty S K, et al. Light-assisted anodized TiO₂ nanotube arrays [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2012, 4(11): 5883-5890.
- [4] 刘守新,陈曦. TiO₂/活性炭负载型光催化剂的溶胶-凝胶法合成及表征[J]. 催化学报, 2008, 29(1): 19-24.
Liu S X, Chen X. Sol-gel preparation and characterization of activated carbon supported TiO₂ photocatalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(1): 19-24.
- [5] Bi C H, Yue Y, Xiao S C, et al. Preparation and characterization of CdS-TiO₂ nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes [J]. Catalysis Communications, 2010, 11(9): 844-847.
- [6] 许士洪,上官文峰,李登新. TiO₂ 光催化材料及其在水处理中的应用[J]. 环境科学技术, 2008, 31(12): 94-100.
Xu S H, Shang Guan W F, Li D X. TiO₂ Photocatalyst materials and its application in water treatment [J]. Environment Science & Technology, 2008, 31(12): 94-100.
- [7] Nakano R, Chand R, Obuchi E, et al. Performance of TiO₂ photocatalyst supported on silica beads for purification of wastewater after absorption of reflux exhaust gas [J]. Chemical Engineering Journal Volumes, 2011, 176-177: 260-264.
- [8] 陈卫,赵磊,许航,等. TiO₂/AC 光催化剂对卡马西平的降解特性[J]. 土木工程与环境工程, 2012, 34(5): 126-131.
Chen W, Zhao L, Xu H, et al. Photocatalytic degradation characteristics of carbamazepine over activated carbon supported TiO₂ [J]. Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering, 2012, 34(5): 126-131.
- [9] Wei G T, Fan C Y, Zhang L Y, et al. Photo-fenton degradation of methyl orange using H₃PW₁₂O₄₀

- supported Fe-bentonite catalyst [J]. Catalysis Communications, 2012, 17: 184-188.
- [10] Zareh M M, Aldaher A, Hussein A E M, et al. Uranium adsorption from a liquid waste using thermally and chemically modified bentonite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(2): 1153-1159.
- [11] Hamzah N, Nordin N M, Nadzri A H A, et al. Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media [J]. Applied Catalysis A-General, 2012, 419: 133-141.
- [12] Saelim N, Magaraphan R, Sreethawong T. Preparation of sol-gel TiO₂/purified Na-bentonite composites and their photovoltaic application for natural dye-sensitized solar cells [J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(8/9): 2815-2818.
- [13] Rossetto E, Petkowicz D, Santos J H, et al. Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue [J]. Applied Clay Science, 2010, 48(4): 602-606.
- [14] Kaushik A, Dalela B, Kumar S, et al. Role of Co doping on structural, optical and magnetic properties of TiO₂ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 552: 274-278.
- [15] Wei G T, Zhang L Y, Wei T Y, et al. UV-H₂O₂ degradation of methyl orange catalysed by H₃PW₁₂O₄₀/activated clay [J]. Environmental Technology, 2012, 33(14): 1589-1595.
- [16] Li K X, Guo Y N, Ma F Y, et al. Design of ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation [J]. Catalysis Communications, 2010, 11:839-843.
- [17] Shi H, Zhang T, An T, et al. Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO₂ particles co-doped by rare earth elements and heteropolyacids [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 380: 121-127.
- [18] Wu D, Huo P, Lu Z, et al. Preparation of heteropolyacid/TiO₂/fly-ash-cenosphere photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin from aqueous solutions [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18): 7008-7015.
- [19] Marci G, Garcia-Lopez E, Palmisano L, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ impregnated with the heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀: Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 90(3/4): 497-506.
- [20] 朱鹏飞, 刘梅, 李黎明, 等. 铁掺杂 TiO₂/膨润土光催化剂的制备及表征 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1534-1537.
- Zhu P F, Liu M, Li L M, et al. Preparation and characterization of iron-doped TiO₂/bentonite photocatalyst [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(3): 1534-1537.
- [21] Miao L, Tanemura S, Toh S. Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol-gel template process [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1/2/3): 246-252.
- [22] Yang Y, Wu Q, Guo Y, et al. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 225(2): 203-212.
- [23] Sayaka Y, Akira N, Takayoshi Si, et al. Preparation and photocatalytic activity of Keggin-ion tungstate and TiO₂ hybrid layer-by-layer film composites [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(1):148-153.

(编辑 胡玲)