

钟福新 林莎莎 朱义年 等. 2011. La/Fe 共掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列光催化降解制糖废水 [J]. 环境科学学报, 31(7): 1450-1455  
Zhong F X , Lin S S , Zhu Y N *et al.* 2011. Photocatalytic degradation of sugar wastewater catalyzed by La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(7): 1450-1455

# La/Fe 共掺杂 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列光催化降解制糖废水

钟福新<sup>1,\*</sup> 林莎莎<sup>1</sup> 朱义年<sup>2</sup> 郭冬冬<sup>1</sup>

1. 桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004

2. 桂林理工大学环境科学与工程学院 广西环境工程与保护评价重点实验室 桂林 541004

收稿日期: 2010-09-13 修回日期: 2010-10-19 录用日期: 2010-10-20

**摘要:** 利用阳极氧化法在 0.5% (质量分数) HF 电解液中 20V 电压下 对抛光处理过的钛片进行阳极氧化 20 min 制得有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列. 同时, 以甲基橙为目标降解物 20 W 紫外灯 ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ) 为光源, 探讨了制备 La/Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的最优工艺条件, 并利用 SEM、XRD 对 La/Fe 掺杂前后  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的表面形貌和结构进行了表征. 研究了 La/Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列对制糖废水的光催化降解条件. 结果表明, 将  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列依次在 0.006 mol $\cdot$ L $^{-1}$   $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、0.018 mol $\cdot$ L $^{-1}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  中超声 10 min 条件下可获得理想、稳定的 La/Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列. La/Fe 的掺杂不会影响  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的表面形貌和晶型, 但可显著提高  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列对甲基橙和制糖废水的紫外光催化降解效率. 光照时间和 pH 是影响 La/Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列光催化降解制糖废水的主要因素. 在强碱性条件下, La/Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列对制糖废水的光催化降解效率最高, 光照 20 h 时可达 97% 以上.

**关键词:** La/Fe 掺杂;  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列; 光催化降解; 制糖废水

文章编号: 0253-2468(2011)07-1450-06 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

## Photocatalytic degradation of sugar wastewater catalyzed by La/Fe-doped $\text{TiO}_2$ nanotube arrays

ZHONG Fuxin<sup>1,\*</sup>, LIN Shasha<sup>1</sup>, ZHU Yinian<sup>2</sup>, GUO Dongdong<sup>1</sup>

1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004

2. College of Environmental Science and Engineering, the Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin University of Technology, Guilin 541004

Received 13 September 2010; received in revised form 19 October 2010; accepted 20 October 2010

**Abstract:** Highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were firstly fabricated via electrochemical anodic oxidation of polished titanium sheets in 0.5% HF electrolyte solution at 20 V for 20 min. The preparation process of the La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays was monitored using methyl orange as an object pollutant under irradiation of a 20 W ultraviolet lamp ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ). The morphology and structure of the un-doped and La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The photocatalytic degradation of sugar wastewater was then studied using the La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays as catalyst under irradiation of a 20 W ultraviolet lamp ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ). The result shows that best La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube array catalyst could be obtained by doping the  $\text{TiO}_2$  nanotube in succession in 0.006 mol $\cdot$ L $^{-1}$   $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  and 0.018 mol $\cdot$ L $^{-1}$   $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  under ultrasonic treatment for 10 min. The La/Fe-doping did not change the morphology and structure of the  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays, but could significantly increase the photocatalytic degradation efficiency of methyl orange and sugar wastewater. The photocatalytic degradation of sugar wastewater using the La/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays as catalyst was mainly affected by the irradiation time and pH. Under strong alkaline conditions and irradiation for 20 h, the photocatalytic degradation efficiency of sugar wastewater reached the highest value of >97%.

**Keywords:** La/Fe doping;  $\text{TiO}_2$  nanotube array; photocatalytic degradation; sugar wastewater

### 1 引言( Introduction)

$\text{TiO}_2$  半导体光催化氧化技术因具有效率高、能耗低、操作简便、反应条件温和、适用范围广等优点

而成为环境污染防治领域的研究热点 (Zhang *et al.*, 2007; 潘湛昌等 2006; Zanoni *et al.*, 2003). 但由于粉末状和薄膜状  $\text{TiO}_2$  光催化剂分别存在易失活、难回收和比表面积小等缺点, 使其广泛应用

基金项目: 广西自然科学基金(桂科自 0728216, 桂科自 00832020Z)

Supported by the the Natural Science Foundation of Guangxi Province( No. 0728216, 00832020Z)

作者简介: 钟福新(1964—), 女, 教授, E-mail: zfxin@glite.edu.cn; \* 通讯作者(责任作者)

Biography: ZHONG Fuxin(1964—), female, professor, E-mail: zfxin@glite.edu.cn; \* Corresponding author

受到限制。因此,自2001年Grimes等发现TiO<sub>2</sub>纳米管以来(Gong et al., 2001),这种具有整齐管状形貌的纳米TiO<sub>2</sub>,由于具有良好的吸附能力、较大的比表面积及独特的结构,得到了广泛的研究和应用。在TiO<sub>2</sub>半导体纳米阵列膜中掺入不同价态的金属离子是提高光催化活性的有效方法之一(Xiao et al., 2008)。以往的研究均是对TiO<sub>2</sub>进行单一元素的掺杂,最近的研究发现,对TiO<sub>2</sub>进行双元素的共掺杂,得到的光催化剂具有比单一元素掺杂更高的光催化活性(王铁等,2008)。掺杂少量的离子可在TiO<sub>2</sub>导带中引入受主能级,其位置靠近价带顶,使禁带宽度变窄,同时会在TiO<sub>2</sub>晶格中引入捕获阱,使光生电子和空穴得到有效的分离,从而使制得的掺杂TiO<sub>2</sub>纳米阵列膜成为高活性的光催化剂。稀土元素镧(La)独特的电子结构决定了其具有特殊的吸光、发光性能,而铁(Fe)是具有半充满电子构型的过渡金属,可使捕获的电子从溶液中释放出来,形成浅势捕获进而延长光生电子-空穴对的寿命。因此,利用La和Fe对TiO<sub>2</sub>纳米管阵列等光催化剂进行共掺杂后,有望提升催化剂的性能。基于此,本文利用阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列(TNTs),用超声浸渍法制备La/Fe掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列(La/Fe-TNTs),并研究La/Fe-TNTs对制糖废水的降解性能。以期将含有高浓度有机物的制糖废水最终分解为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O和其他无机小分子,达到有效降解的目的。

## 2 实验(Experimental)

### 2.1 主要试剂和仪器

试剂:甲基橙、丙酮、氢氟酸、无水乙醇、浓硝酸、硝酸镧、硝酸铁等均为分析纯;工业纯钛板购自宝鸡钛业股份有限公司。

仪器:WWL-LDX精密线性直流稳流稳压电源,KSW5129马弗炉,722型分光光度计,SK2210LHC超声波清洗器,X'Pert Pro X射线衍射仪(XRD),GSM-6380LV扫描电子显微镜(SEM),CJJ78-1磁力加热搅拌器。

### 2.2 实验方法

2.2.1 阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列 将工业纯钛板剪切成5 cm×1 cm的钛片,再依次用丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗10 min,以除去表面的油污。然后将钛片迅速风干,放入HF/HNO<sub>3</sub>

(体积比1:1)抛光液中抛光约1 min,取出后立即用清水冲洗,再在去离子水中超声清洗10 min。采用两电极体系,钛片为阳极,铂丝为阴极,20 V电压下将钛片带电置入0.5%(质量分数)HF电解液中,同时采用磁力搅拌氧化20 min。然后迅速将钛片取出,并立即用大量去离子水冲洗,干燥后放入马弗炉中在500 ℃下灼烧2 h,冷却至室温后即可得到TNTs。

2.2.2 TNTs掺杂La/Fe及其性能测试 将上述2.2.1节中制得的TNTs依次放入0.006 mol·L<sup>-1</sup>La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和0.018 mol·L<sup>-1</sup>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中,在超声条件下浸泡10 min,自然晾干后即可得到La/Fe-TNTs。采用20 W紫外光灯管(λ=253.7 nm)作为光催化的光源,样品距离光源5 cm,以25 mL浓度为20 mg·L<sup>-1</sup>的甲基橙为目标降解物考察La/Fe-TNTs的制备条件对其光催化性能的影响。以稀释6倍的制糖废水代替甲基橙,改变制糖废水的酸度和紫外光照射时间,探讨La/Fe-TNTs对制糖废水的光催化降解条件。在350 nm下测定光照前后甲基橙的吸光度,在295 nm下测定光照前后制糖废水的吸光度,按式(1)计算降解率(η),通过降解率可以判断光催化剂的活性。

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中A<sub>0</sub>和A分别为光照前和光照后的吸光度。

### 2.3 TNTs和La/Fe-TNTs表征方法

用扫描电子显微镜(SEM)表征TNTs和La/Fe-TNTs样品的形貌,利用X射线粉末衍射仪(XRD)对它们进行晶相分析。

## 3 结果(Results)

### 3.1 TNTs和La/Fe-TNTs的结构表征

从图1可以看出,TNTs与La/Fe-TNTs的形貌相似,均具有有序的纳米管状结构特征,管径约为125 nm。说明纳米TiO<sub>2</sub>结构稳定,经过超声浸泡掺杂后并不会影响其阵列构型。La/Fe-TNTs的部分表面有堆积物,初步断定是掺杂后形成的La/Fe纳米粒子(图1b),而且孔径大的La/Fe-TNTs表面的堆积物比较少,这可能是因为小孔径的La/Fe-TNTs表面能量比较大,对La/Fe的吸附能力比较强。另外,在超声条件下,借助超声的机械作用、空化作用、热效应和化学效应,可使La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液在TNTs上分布均匀,并促进La<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>被TNTs表面物理吸附的氧吸附。

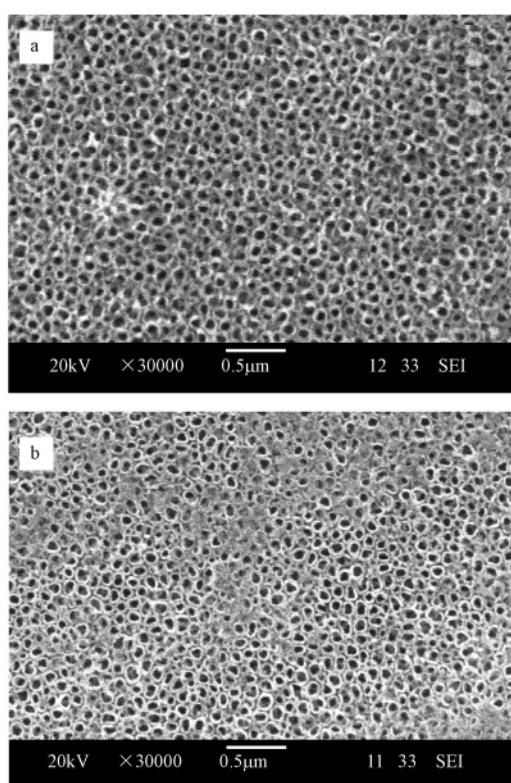


图1  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列掺杂前后的 SEM 形貌( a. TNTs; b. La/Fe-TNTs)

Fig. 1 SEM photographs of samples( a. TNTs; b. La/Fe-TNTs)

图2为TNTs和La/Fe-TNTs的XRD图谱。由图2可知,La/Fe-TNTs样品的Ti特征峰及锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 衍射峰A的位置与TNTs样品基本一致,它们在 $2\theta$ 角分别为 $25.5^\circ$ (101)、 $48.2^\circ$ (200)和 $54.8^\circ$ (211)上均有锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 衍射峰A。说明La/Fe掺杂前后 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的结构基本不变。同时在 $22.75^\circ$ (100)、 $30.07^\circ$ (110)和 $34.98^\circ$ (110)分别观测到 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰,说明La和Fe

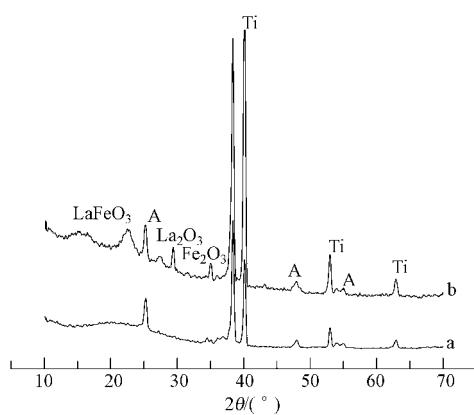


图2 样品的 XRD 图( a. TNTs , b. La/Fe-TNTs)

成功掺杂到TNTs中,并且以 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形式稳定存在于TNTs中。

### 3.2 超声沉积法制备La/Fe-TNTs最佳条件的确定

3.2.1 超声时间的确定 按照2.2.2节的实验方法,取光照时间为10 h,改变超声时间,得到La/Fe-TNTs对甲基橙光催化降解效率与超声时间的关系(图3)。从图3可以看出,超声5~10 min,甲基橙降解率随超声时间的增加而增大,当超声时间为10 min时降解率达到最大值。超过10 min后,随着超声时间的增加,降解率总体逐渐下降。这可能是因为超声浸泡掺杂La/Fe是一个以物理吸附为主的过程,在超声时间小于10 min时,La/Fe吸附在TNTs上的量随超声时间的增加而增大,使La/Fe-TNTs对甲基橙的催化活性增强;当超声时间大于10 min后,新增加的La/Fe可能会覆盖TNTs的催化活性位点,超声浸泡时间越长,被吸附的La/Fe会越多,TNTs的催化活性位点被覆盖得越多,因而使La/Fe-TNTs对甲基橙的光催化降解率下降。因此,本实验的最佳掺杂超声时间为10 min。

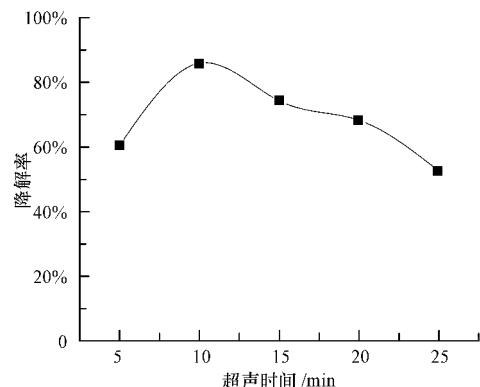


图3 超声时间对La/Fe-TNTs降解甲基橙的影响

Fig. 3 The effect of the ultrasonic time on degradation of methyl orange over La/Fe-TNTs

3.2.2  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  浓度的确定 按照2.2.2节的实验方法,分别改变 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度进行掺杂处理,并对甲基橙进行光催化降解,光照时间为10 h,所得结果如图4所示。从图4a可以看出,当 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 $0.001\sim0.006\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增加,甲基橙降解率不断提高;当 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度大于 $0.006\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,甲基橙降解率随着 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增大反而降低。从图4b可以看出,当 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 $0.010\sim0.018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,甲基橙降解率随着 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的增加而增大,且 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为

0.018 mol·L<sup>-1</sup> 时降解率最大; 当 Fe( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 浓度大于 0.018 mol·L<sup>-1</sup> 时, 甲基橙降解率随着 Fe( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 浓度的增加反而下降。故本实验取 La( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 和 Fe( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 的最佳浓度分别为 0.006 mol·L<sup>-1</sup> 和 0.018 mol·L<sup>-1</sup>。

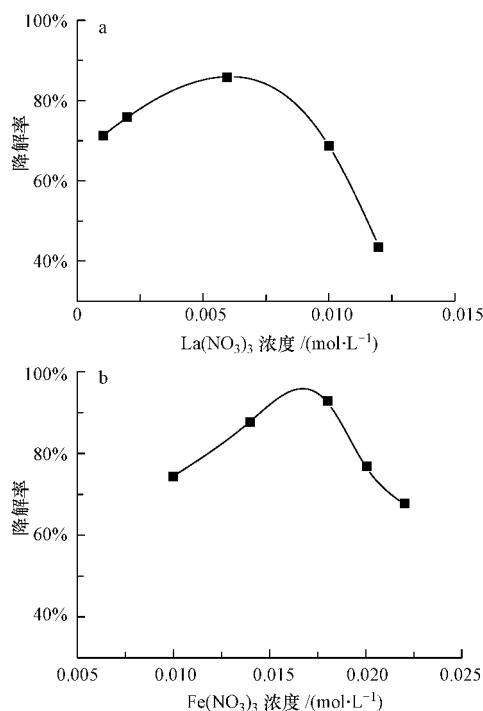


图 4 La( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 和 Fe( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> 浓度对 La/Fe-TNTs 降解甲基橙的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of La( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> and Fe( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> on degradation of methyl orange over La/Fe-TNTs

### 3.3 La/Fe-TNTs 对制糖废水光催化性能的评价

#### 3.3.1 光照时间对制糖废水光催化效果的影响 图 5 是紫外光照射不同时间条件下 La/Fe-TNTs 与

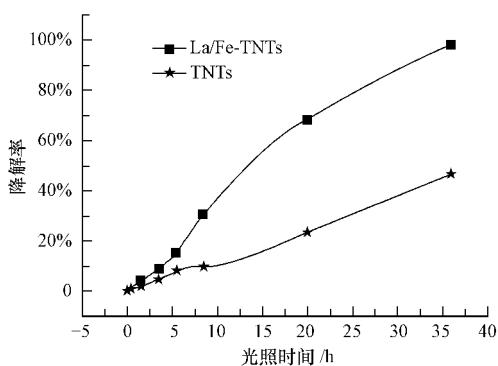


图 5 光照时间对 TNTs 和 La/Fe-TNTs 光催化降解制糖废水的影响

Fig. 5 The effect of the illumination time on photocatalytic degradation sugar wastewater over TNTs and La/Fe-TNTs

TNTs 对制糖废水的光催化性能曲线。从图 5 可以看出, La/Fe 对 TNTs 的掺杂迅速提高了 TNTs 的光催化活性, 经过 36 h 的照射, La/Fe-TNTs 对制糖废水的降解率达 98%, 比 TNTs 提高了约 30%。这是因为掺杂 La/Fe 后可以在 TiO<sub>2</sub> 原有能隙中形成附加能级, 由于杂质能级位于 TiO<sub>2</sub> 的禁带之中, 导带上的电子和价带上的空穴可被杂质能级捕获, 使电子和空穴分离, 从而降低了电子-空穴对的复合几率, 延长了载流子的寿命( 陈俊涛等 2003 )。因此, La/Fe-TNTs 对制糖废水的光催化降解率比 TNTs 有较大的提高。

**3.3.2 pH 值对制糖废水光催化效果的影响** 图 6 是 pH 值对 La/Fe-TNTs 光催化降解制糖废水的影响曲线, 光照时间为 20 h。从图 6 可以看出, 当 pH ≤ 7 时, 制糖废水的降解率较低且变化不大; 当 pH > 7 时, 制糖废水的降解率随着 pH 值的升高而逐渐增大; 在 pH = 13 时, 降解率达到 97.34%。这说明碱性条件更有利于 La/Fe-TNTs 对制糖废水的光催化降解。

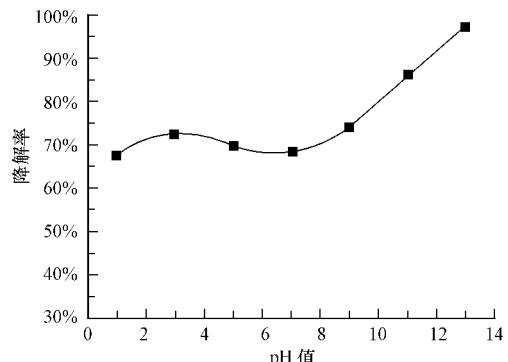


图 6 pH 值对 La/Fe-TNTs 光催化降解制糖废水的影响

Fig. 6 The effect of the pH on photocatalytic degradation of sugar wastewater over La/Fe-TNTs

**3.3.3 La/Fe-TNTs 重复利用对制糖废水光催化效果的影响** 按照 2.2.2 节的试验方法, 当光照时间为 36 h 时, 用同一片 La/Fe-TNTs 样品重复对制糖废水进行 8 次光催化降解试验, 每次试验完后将 La/Fe-TNTs 超声清洗 10 min, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 随着 La/Fe-TNTs 样品使用次数的增加, 其对制糖废水的光催化降解效率略为下降。这是因为随着使用次数的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对有机物有所吸附, 有机物的吸附占据了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的活性点, 从而使降解率降低( 薛峰等 2009 )。但使用第 6 次时的降解率仅由第 1 次时的 98.06% 降为 91.37%, 使用 8 次后的降解率仍达到 87.8%。这说

明 La/Fe-TNTs 有较好的稳定性和可重复利用性,这主要是因为在  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列中 O 以晶格氧、羟基氧和物理吸附氧 3 种化学态形式存在,物理吸附 O 的存在说明 TNTs 具有很强的吸附能力,因此  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在 TNTs 中可以稳定存在(李纲等 2009)。

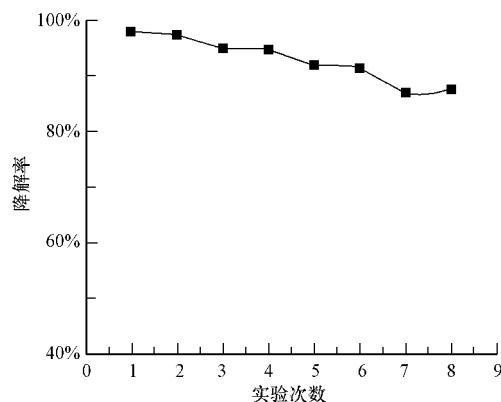


图 7 La/Fe-TNTs 样品的稳定性

Fig. 7 The stability of La/Fe-TNTs

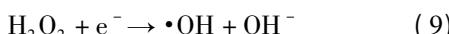
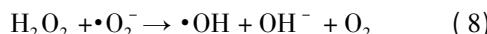
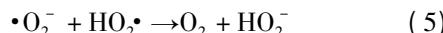
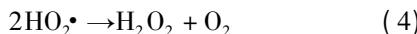
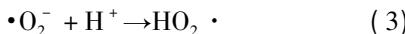
#### 4 讨论( Discussion)

##### 4.1 La/Fe-TNTs 降解制糖废水的机理

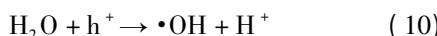
$\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2 eV 相当于 387.5 nm 光子能量的带隙能。当用能量大于 3.2 eV 的光照射到催化剂表面时,其价带上的电子( $e^-$ )被激发跃迁至导带,同时在价带上产生相应的空穴( $h^+$ ),且光生电子和空穴也存在着简单复合的可能:



为使光催化氧化反应顺利进行必须抑制电子与空穴的简单复合。吸附在二氧化钛表面上的氧化镧或氧化铁是光生电子的俘获剂,可使光生电子和空穴对发生分离,在溶液中通过以下一系列反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



空穴的俘获剂是二氧化钛表面吸附的羟基负离子和水分子,它们相互反应也产生羟基自由基:



机理研究证明,羟基自由基是一种活性物种,具有很强的氧化能力,可以将有机物最终分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和其他无机小分子(Liu et al., 2009)。

##### 4.2 溶液 pH 影响降解率的机理

溶液的初始 pH 值在有机物光催化降解中是一个重要的影响因素,且对不同有机物有不同的影响。溶液初始 pH 会影响催化剂表面的很多性质,如表面所带电荷的性质、有机物在催化剂表面的吸附行为、催化剂粒子的能带位置及化合物的存在形态等(方世杰等 2001)。 $\text{TiO}_2$  的等电点为 6 左右,因此,在 pH 小于 6 的环境中催化剂表面带正电荷,而在 pH 大于 6 时催化剂表面带负电荷。由于光催化降解的机理与反应条件有关,反应不同机理就不同,因此 pH 值的影响也可能是多方面的。本实验中在碱性条件下  $\text{TiO}_2$  表面带负电荷,有利于空穴向其表面迁移,并与电子供体反应产生羟基自由基( $h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ ),从而减少光生电子和光生空穴的表面复合机会,同时也提高了溶液中  $\cdot\text{OH}$  的浓度,利于光催化反应的进行,因而有利于提高 La/Fe-TNTs 对制糖废水的光催化降解效率。

#### 5 结论( Conclusions)

利用阳极氧化法制备 TNTs 是一种简单易行的方法。将样品进行 500 ℃ 热处理后,用浸泡法依次在 0.006 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液、0.018 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中各超声浸泡 10min,可成功制得 La/Fe-TNTs。TNTs 和 La/Fe-TNTs 的表面形貌和结构、晶型并不因 La/Fe 的掺杂而改变,但 La/Fe-TNTs 的光降解活性远高于 TNTs,经过 36h 的紫外光照射,制糖废水的降解率可达 98.06%。重复利用 8 次后,La/Fe-TNTs 对制糖废水的光催化降解率仍可达 87.8%,说明 La/Fe-TNTs 样品具有较强的稳定性及可重复利用,且易回收、无污染。

责任编辑简介:钟福新(1964—),女,教授,研究方向为纳米材料制备与应用。E-mail: zfxin@glite.edu.cn。

#### 参考文献( References)

- 陈俊涛,李新军,杨莹,等。2003. 稀土元素掺杂对  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化性能的影响[J]. 中国稀土学报 21(增刊):67-70  
 Chen J T, Li X J, Yang Y, et al. 2003. Effect of RE doping for photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  thin films [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society 21(Suppl): 67-70 (in Chinese)

- 方世杰,徐明霞,黄卫友,等. 2001. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙 [J]. 硅酸盐学报, 29( 5) : 439-442
- Fang S J , Xu M X , Huang W Y , et al. 2001. Degradation of methyl orange by photocatalysis of nano TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society ,29 ( 5) : 439-442 ( in Chinese)
- Gong D , Grimes C A , Varghese O K , et al. 2001. Titanium oxide nanotube array spreated by anodic oxidation [J]. Mater Res ,16 ( 12) : 3331-3334
- 李纲,刘中清,张昭,等. 2009. 水热法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 [J]. 催化学报, 30( 1) : 37-42
- Li G , Liu Z Q , Zhang Z , et al. 2009. Preparation of titania nanotube arrays by the hydrothermal method [J]. Chinese Journal of Catalysis 30( 1) : 37-42( in Chinese)
- Liu Y B , Gan X J , Zhou B X , et al. 2009. Photoelectrocatalytic degradation of tetracycline by highly effective TiO<sub>2</sub> nanopore arrays electrode [J]. Journal of Hazardous Materials ,171( 1/3) : 678-683
- 潘湛昌,孔祥晋,肖楚民,等. 2006. 负载型二氧化钛光阳极对碱性紫 5BN 的光电催化降解 [J]. 水处理技术, 32( 8) : 14-17
- Pan Z C , Kong X J , Xiao C M , et al. 2006. Photoelectrocatalytic degradation and color removal of basic violet 5BN on titanium dioxide photoanode [J]. Technology of Water Treatment ,32( 8) : 14-17( in Chinese)
- 王铁,王曰燕,韩志杰. 2008. 铁和镧共掺杂二氧化钛的光催化活性 [J]. 应用化工 37( 8) : 912-916
- Wang T ,Wang R Y ,Han Z J. 2008. Photocatalytic activity of Fe and La co-doped TiO<sub>2</sub> [J]. Applied Chemical Industry ,37( 8) : 912-916( in Chinese)
- Xiao Q ,Si Z C ,Yu Z M ,et al. 2008. Characterization and photocatalytic activity of Sm<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline prepared by low temperature combustion method [J]. Journal of Alloys and Compounds 450( 1/2) : 426-431
- 薛峰,薛建军,王玲,等. 2009. 高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化性能研究 [J]. 环境科学学报 29( 6) : 1252-1257
- Xue F , Xue J J , Wang L , et al. 2009. Photocatalytic properties of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. Acta Scientiae Circumstantiae ,29 ( 6) : 1252-1257 ( in Chinese)
- Zanoni M V B , Sene J J , Anderson M A. 2003. Photoelectro-catalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes [J]. J Photoch Photobio A ,157 ( 1) : 55-56
- Zhang Z H , Yuan Y ,Shi G Y ,et al. 2007. Photoelectrocatalytic activity of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for azo dye degradation [J]. Environ Sci Technol ,41( 17) : 6259-6300