第35卷第1期 河北科技大学学报 Vol. 35, No. 1
2014年2月 Journal of Hebei University of Science and Technology Feb. 2014

文章编号:1008-1542(2014)01-0058-06 doi:10.7535/hbkd.2014yx01011

提高 TiO_2 光催化处理废水效率的研究进展

刘 莹,杨毅华,刘守信

(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘 要:简述了纳米 TiO_2 光催化反应原理以及目前存在的问题,讨论了提高光催化活性的主要途径以及国内外的研究现状。提高光催化氧化活性主要通过2个途径:抑制电子-空穴对的复合以及拓宽光催化光谱响应范围。通过进一步的简化处理手段,有效利用太阳能,在解决环境污染问题尤其是废水处理方面具有广阔的发展前景。

关键词:光催化;TiO_2;废水处理

中图分类号:TQ319;X787 **文献标志码**:A

Ways to enhance the efficiency of TiO_2-photocatalytic in wastewater treatment and the research progress

LIU Ying, YANG Yihua, LIU Shouxin

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: This paper introduced the basic principle of photocatalytic oxidation and the existing problems. Discussed how to improve the photocatalytic activity as well as the main way to research status. Improving the photocatalytic oxidation activity in two major ways: Suppress the electron-hole pairs composite as well as broaden the spectral response range of photocatalytic composite. By means of further simplification: effective use of solar energy. Photocatalytic in solving wastewater treatment has broad prospects for development.

Key words: photocatalysis; titanium dioxide; wastewater

高浓度有机废水一般是指由造纸、皮革及食品等行业生产排出的COD在2 000 mg/L以上的废水,这些废水中含有大量的碳水化合物、脂肪、蛋白质等有机物,如果直接排放会造成严重污染。水污染是中国当前面临的主要环境问题之一,以前有许多处理废水的方法[1],但也存在很多问题。

自从1972年日本FUJISIMA等报道了 TiO_2 光电解水现象后[2],半导体光催化研究引起了国际化学、物理学和材料学等领域科学家的广泛关注。1976年,CAREY等在光催化氧化降解水中污染物方面进行了开拓性的工作,显示出光催化氧化技术在环保领域的应用前景[3]。目前,光催化广泛应用于杀菌消毒、太阳能电池、医疗卫生、环境净化等诸多方面[4-6]。1993年,TENNAKONE根据月球上紫外光辐射强的特点,提

收稿日期:2013-10-30;修回日期:2013-11-25;责任编辑:张士莹
基金项目:河北省重点基础研究项目(12966737D)
作者简介:刘 莹(1986-),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事化学工程与技术方面的研究。
通信作者:刘守信教授。E-mail:chlsx@hebust.edu.cn

刘 莹,杨毅华,刘守信.提高 TiO_2 光催化处理废水效率的研究进展[J].河北科技大学学报,2014,35(1):58-63.
LIU Ying, YANG Yihua, LIU Shouxin. Ways to enhance the efficiency of TiO_2-photocatalytic in wastewater treatment and the research progress[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2014, 35(1): 58-63.

出了利用光催化技术，以稳定的宽带隙半导体为光催化剂净化月球基地生活用水的可能性[7]。

随着光催化氧化技术在处理降解污染物领域的发展，出现了太阳能利用率低和催化活性低的技术瓶颈，本文着重介绍目前的研究焦点及提高半导体光催化效率几种途径的研究进展。

1　TiO_2 光催化处理废水的基本原理

光催化氧化技术处理废水的基本原理是当光波辐射半导体光催化剂，获得的能量大于或等于半导体的带隙能时，形成导带光生电子(e^-)，同时在价带留下光生空穴(h^+)，如图 1 所示。半导体光催化氧化技术主要依赖于高度活性电子-空穴对与吸附在半导体表面的 OH^- 和 H_2O 等发生氧化还原反应，生成羟基自由基 · OH，羟基自由基具有很强的氧化性，可氧化降解有机污染物，对降解物几乎没有选择性。同时，其本身也可与吸附在半导体表面的有机物直接氧化分解，向半导体水系加入臭氧、双氧水等电子捕获剂，可加快有机物的降解速率。因为当溶液中的电子捕获剂存在时，电子-空穴对中的电子与电子捕获剂反应，抑制电子-空穴对的无效复合几率，生成 O_2 · ，并进而与 H^+ 作用生成 HO_2 · ，最终生成羟基自由基，氧化降解有机物[8]。除此之外，电子-空穴对中的电子具有很强的还原能力，可发生还原反应，能去除废水中的金属离子。

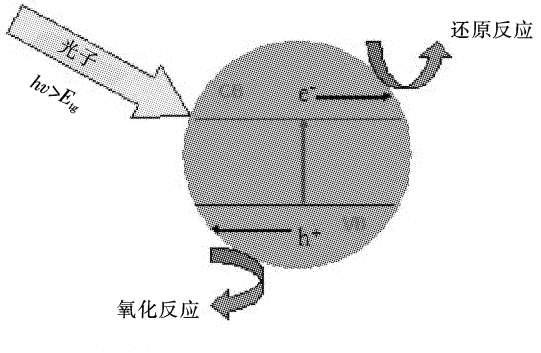

图 1　光催化氧化技术原理

Fig. 1　Principle of photocatalytic oxidation technology

2　提高 TiO_2 光催化效率的途径以及国内外研究进展

2.1　抑制电子-空穴对的复合

2.1.1　添加金属离子 Fe^{3+}，Ag^+，Cu^{2+} 等

金属离子是电子的有效接受体，可捕获导带中的电子(e^-)。金属离子对电子的争夺，减少了光致空穴 h^+ 与 TiO_2 表面光致电子 e^- 的复合，从而有利于在 TiO_2 表面产生更多的 OH · 和 O^{-2}，提高催化剂的活性。

研究人员最早于 1990 年发现在半导体中掺杂不同价态的金属离子后，半导体的催化性质被改变[9]。谭湘萍等采用自制的载银 TiO_2 催化剂，与 TiO_2 进行比较，对直接耐酸大红、直接耐晒翠蓝和直接黑染料溶液进行了光降解，自制的载银 TiO_2 催化剂催化活性明显比 TiO_2 大，达到同样降解效果的时间可缩短 15～20 min[10]。

除此之外，在文献中提到添加金属离子除了可以抑制电子-空穴对的复合，还可以在催化剂表面引入缺陷位或者引起晶型畸变，抑制电子与空穴的复合，延长载流子的寿命[11]。

2.1.2　在 TiO_2 表面担载惰性金属

惰性金属修饰是将惰性金属沉积于 TiO_2 表面上，通过改变 TiO_2 的晶型结构以及电子分布[12]，来影响 TiO_2 的表面性质，进而改善其光催化活性。在目前的研究中，常用的贵金属是第Ⅷ族的 Pt，使用 Pt 的报道最多[13-17]，其次是 Pd，Ag，Au，Ru 等。实验数据表明，适量的惰性金属沉积于 TiO_2 的表面后，惰性金属的功函数高于 TiO_2 的功函数，在两者的 Fermi 能级相等之前，电子就会从 TiO_2 的表面向惰性金属迁移，有利于光生电子和空穴的有效分离，降低还原反应的超电位，提高催化剂的活性[18]。但是，如果惰性金属沉积量过大，则会使 TiO_2 光催化性能下降。其原因与所沉积的贵金属包裹 TiO_2 表面太多而阻隔了降解物与 TiO_2 表面接触、增强了电子与空穴的复合几率有关[19]。Pd 沉积于 CdS 后，减小了 CdS 的光腐蚀，使 CdS 的吸收波长扩大到 517 nm[20]。可见，加入惰性金属后可以更好地响应可见光，但是使用贵金属成本较高。

2.1.3　氧化剂的影响

抑制电子-空穴对的复合是提高光催化效率的重要途径，一种有效的方法是向反应液中加入氧化剂即电子捕获剂。在光催化溶液体系加入一些电子捕获剂，就能有效地降低光生电子-空穴对的无效复合，强化光

催化反应过程，增快反应速率，常用的电子捕获剂有氧气、臭氧、双氧水等。

使用ZnO为光催化半导体催化剂降解造纸废水，添加双氧水为电子捕获剂时，添加量为235.3 mmol/L废水的COD_{Cr}去除率达到最大值98.8%。可见，电子捕获剂可以有效地抑制电子-空穴对的复合[21]。

2.1.4 半导体材料的复合

另一种提高光催化反应效率的有效手段是半导体材料的复合。半导体复合本质是一种半导体催化剂对另一种半导体催化剂的修饰，利用能级差使光生载流子由一种半导体的能级注入到另一种半导体能级上，实现长期和有效的电荷分离。半导体复合方式有很多，主要包括简单的组合、掺杂、多层结构和多相组合等。为了提高催化剂的活性，采用带隙能较窄的硫化物、硒化物以及其他半导体来与TiO_2复合，以达到混晶的效应。同时利用窄禁带的半导体(Fe_2O_3[22])敏化宽禁带的半导体，扩大光催化材料的光谱响应范围，有利于更趋向于可见光。

在实验过程中，研究人员一般会选择合适的n型和p型半导体，使电荷更好地分离。电化学法制备TiO_2-Cu_2O异质结(n-p)薄膜电极，发现不仅提高了TiO_2的太阳光利用率，还提高了氧化亚铜的稳定性。

YANG等使用乳胶-凝胶法将WO_3加入TiO_2中，对其研究表明掺杂WO_3可以降低催化剂的能隙，进而可以改变吸收光波长至可见光区，作为可见光催化剂使用[23]。KE等用水热法制备WO_3/TiO_2复合纳米光催化剂，通过检测得知该催化剂相比于纯TiO_2表现出较高的光催化活性[24]。本质上半导体复合是一种半导体催化剂对另一种半导体催化剂的修饰[25]。

2.1.5 稀土元素的添加

稀土元素具有光谱特性和复杂的能级结构。研究发现稀土元素的配位数、4f电子结构及其电子构型对纳米TiO_2的催化性能有着重要的影响[26]。掺杂稀土离子可以在TiO_2原有能隙中形成附加能级，由于杂质能级位于TiO_2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，降低电子-空穴对的复合几率，延长载流子的寿命。除此之外，稀土元素的掺杂也增加了载流子的扩散长度，从而延长电子和空穴的复合时间，提高光催化性能[27]。

稀土元素的加入可以抑制TiO_2晶型转变和粒径增大，降低在制备过程中温度波动对催化剂制备的影响，可使TiO_2光催化活性得到显著提高。除此之外，Nd^{3+}改性可以提高光催化剂TiO_2表面Ti^{3+}的含量和对反应物的吸附能力。

稀土元素掺杂是非常具有希望解决可见光利用率的技术之一。现在已经有很多使用Fe，Cr，V，Cu，Co和稀土金属元素等进行掺杂改性的报道[28-30]。丁鹏使用Bi_2O_3光催化降解苯，苯的降解率明显高于单纯使用TiO_2光催化剂的催化降解活性[31]。

2.1.6 电场耦合

在1972年光催化氧化技术被发现后，有学者提出可以通过对半导体光催化氧化系统外加偏压，使电子-空穴对有效分离。

李国亭等以商品化金属阳极电极为光电极，光电催化降解1，4-苯醌，总碳的去除率是单独光催化氧化和电催化氧化过程之和的1.25倍[32]。这说明电催化氧化和光催化氧化过程的耦合产生了一定的协同作用。近几年，电场耦合光催化处理废水已经成为一个新的分支——光电催化技术。

2.1.7 表面超强酸修饰

提高光催化活性的有效手段还可以进行表面超强酸修饰，电荷诱导效应加速了电子从TiO_2导带向表面酸中心的转移速度，抑制了电子与空穴的重新结合[33]。

有学者报道了SO_4^{2-}/M_xO_y固体超强酸体系，超强酸催化剂不仅对烷烃的异构化和裂解具有极高的催化活性，光催化活性也较高[34]。有学者研究了超强酸对光催化反应的影响，超强酸处理TiO_2后，光催化活性明显提高。秦旭等用磷酸进行修饰，纳米锐钛矿相TiO_2热稳定性显著提高，光催化降解罗丹明B过程中活性良好[35]。P25-TiO_2是德国Degussa公司用气相法工艺生产的TiO_2，广泛应用于光催化氧化实验技术中。

2.2 提高催化剂光催化光谱响应范围

2.2.1 非金属元素掺杂

将非金属掺杂到TiO_2中，可以使吸收波长红移到可见光范围内，能有效地提高光催化氧化技术在可见光下的响应。其起作用的原理因使用的元素不同而不同。比如掺杂N元素到TiO_2中，形成的Ti—O—N

键可以使吸收红移至可见光区，这是 N 掺杂 TiO_2 光催化活性提高的主要原因[36-37]。

ASAHI 等制备了非金属元素 N 掺杂的 TiO_2，可见光响应程度和亲水性大幅度提高[38]。在可见光的激发下，以 C，N，S 等为掺杂剂制备不同类型的催化剂，显示了很好的光催化活性[39]。

1986 年，SATO 发现含氮化合物的引入可使 TiO_2 具有可见光活性[40]。2001 年，ASAHI 等报道了氮替代少量晶格氧可使 TiO_2 的带隙变窄，在不降低紫外光活性的同时使 TiO_2 具有可见光活性[37]，从而引发了 TiO_2 非金属元素掺杂改性的研究热点。研究人员成功制备出 N 掺杂型光催化剂，提高了催化剂的可见光活性，吸收光波长拓展至 468 nm[41]。

2.2.2　利用磁场的协同作用

一些学者提出可利用磁场与 TiO_2 光催化氧化反应系统的协同效应提高废水中污染物的降解效率。水中的有机物分子和 TiO_2 催化剂在流经磁场时吸收了能量，有机物分子从稳定态向不稳定的激发态靠近，发生化学反应的机会增多；而 TiO_2 吸收磁场能量后，提高了催化活性，化学反应速率相应提高，因而磁处理可以在较短时间内降解有机物，与 TiO_2 光催化产生协同作用。

除此之外，磁处理促进氧气在水中溶解[42]，并可能在水中产生活性氧。活性氧（又称游离基或自由基或氧自由基）是直接或间接地由分子氧转化而来，具有未配对电子，其化学反应活性比分子氧更活泼，具有强氧化能力、能进行链式反应、不稳定、寿命极短以及顺磁性等特点[43]。提高溶液中氧含量，可提高光催化反应效率。

2.2.3　表面光敏化

光敏化是提高 TiO_2 光量子效率的有效途径之一[44]，经过光敏化的催化剂的响应光谱范围拓展到可见光区，使 TiO_2 的激发波长向长波长延伸。其定义是指在低于半导体带隙能量的光照下，激发态的光敏化剂与半导体发生电子转移的过程。光活性敏化剂通常是通过物理或者是化学的方法添加光活性敏化剂到 TiO_2 表面的。

光敏化原理是在 TiO_2 的激发波长范围，利用粒子对光活性物质的强吸附作用，在可见光下这些光敏化剂的光活性具有较大的激发因子。光活性分子具有吸附性，能吸附光子激发产生自由电子，激发态的光活性分子的电子注入到 TiO_2 导带中，这样 TiO_2 的激发波长范围就拓宽了，在可见光区下能降解有机物，使 TiO_2 响应光谱红移，提高能源利用率[45-47]。

在可见光活性分子吸附光子激发产生自由电子。因此，使用可见光降解的有机物，TiO_2 响应光谱红移。

但是，光敏化具有一定的局限性。光敏化的物质容易和催化剂分离并且自身被氧化分解；除此之外，对于红外区的吸收率很低，这样其吸收光谱和太阳光谱就不能很好地匹配。

3　结　语

目前，TiO_2 光催化氧化处理废水有着不容忽视的潜力，但是此方法还停留在实验性阶段，还需要长时间进一步的研究。如何降低电子-空穴对的复合以及提高太阳能的利用率还需要更进一步的研究。

虽然 TiO_2 光催化处理废水技术还不算完善，且催化剂重复使用效率低，但是其具有反应条件温和、无二次污染、操作简单、氧化选择性低等优点，仍具有广泛的处理废水的应用前景。

参考文献/References：

[1]　王　晴. 混凝-Fenton 法在制药废水生化处理后出水深度处理中的研究[J]. 河北工业科技，2011，28(1)：33-36.
WANG Qing. Study on coagulation-Fenton reagent method in advanced treatment of pharmaceutical wastewater[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology，2011，28(1)：33-36.

[2]　FUJISHIMA A，HONDA K. Electrochemical photolysis of water at asemiconductor electrode[J]. Nature，1972，37(1)：238-245.

[3]　罗　云. 安全经济学[M]. 北京：化学工业出版社，2004.
LUO Yun. Security Economics[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2004.

[4]　王　智，唐　笑，钱觉时，等. TiO_2 介孔薄膜电阻对染料敏化太阳能电池光电转换性能的影响[J]. 功能材料，2009，40(5)：799-782.
WANG Zhi，TANG Xiao，QIAN Jueshi，et al. Influence of resistance of TiO_2 mesoporous films onphotoelectric properties of dye sesitized solar cells[J]. Functional Materials，2009，40(5)：799-782.

[5]　朱馨乐，谢一兵，李　萍，等. 纳米 TiO_2 光催化降解水中有机物机理研究进展[J]. 化学通报，2003，66(2)：1-8.
ZHU Xinyue，XIE Yibing，LI Ping，et al. Research progress in the mechanism of nano-photocatalytic degradation of organics in water

[J]. Chemistry,2003,66(2):1-8.

[6] 许 娟,陈智栋,孙 毅,等. Au 改性 TiO_2 纳米复合物对人结肠癌细胞的光催化杀伤作用[J]. 化学学报,2008,66(10):1163-1167.
XU Juan,CHEN Zhidong, SUN Yi,et al. Photocatalytic killing effect of gold-doped TiO_2 nanocomposites on human colon carcinoma LoVo cells[J]. Acta Chimica Sinica,2008,66(10):1163-1167.

[7] TENNAKONE K. Semiconductor photocatalysis for life-support systems on the moon[J]. Photochem Photobiol A:Chemistry,1993,71:199-200.

[8] 周志强. 纳米 TiO_2 光催化剂制备及其可见光响应改性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2006.
ZHOU Zhiqiang. Modification of Visible-light Activated Nanosized TiO_2 for Photocatalysis [D]. Harbin: Harbin University of Science,2006.

[9] 刘宇明,蔡河山. 光催化氧化处理有机废水分析与改进[J]. 广东化工,2005(6):54-56.
LIU Yuming, CAI Heshan. Analysis and improvement of photocatalytic oxidation treatment organic wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry,2005(6):54-56.

[10] 谭湘萍,蒋伟川,徐 红,等. 载银 TiO_2 导体催化剂对印染废水的光降解研究[J]. 环境污染与防治,1994,16(5):5-7.
TAN Xiangping, JIANG Weichuan, XU Hong, et al. Research of silver loaded TiO_2 semiconductor catalyst light of dyeing wastewater degradation[J]. Environmental Pollution and Control,1994,16(5):5-7.

[11] MINER O. Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor in terface[J]. Catalysis Today,1999,57:205-213.

[12] MATTHEWS R W. Hydroxylation reaction induced by near-utraviolet photocatalysis of aqueous titanium dioxide suspenions[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions,1998,80(2):457-468.

[13] TERUHISA O, FUMIHIRO T, KAN F, et al. Photocatalyticoxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder[J]. Photochem Photobio A,1999,127:107-110.

[14] DAWSON A, KAMAT P V. Semiconductor metananocom posites:Photo induced fusion and photocataysis of gold capped TiO_2 (TiO_2/gold) nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry B,2001,105(5):960-966.

[15] 程沦沦,李太友,李华禄,等. 载银 TiO_2 光催化降解 2,4-二氯苯酚水溶液的研究[J]. 环境科学研究,1998,11(6):212-215.
CHENG Lunlun, LI Taiyou, LI Hualu, et al. Reseach of silver loaded TiO_2 photocatalytic degradation of 2,4 - dichlorophenol in aqueous solution[J]. Research of Environmental Sciences,1998,11(6):212-215.

[16] 刘守新,王 岩,张世润,等. 载银光催化剂 Ag-TiO_2 合成及光催化性能研究[J]. 东北林业大学学报,2001,29(6):456-462.
LIU Shouxin, WANG Yan, ZHANG Shirun, et al. Research of Ag-TiO_2 catalysts containing silver synthesis and photocatalytic properties[J]. Journal of Northeast Forestry University,2001,29(6):456-462.

[17] SCHWARZ P F, TURRO N J,BOSSMANN S H, et al. A new method to determine the generation of hydroxyl radicals in illumine suspensions[J]. Journal of Physical Chemistry B,1997,101(36):7127-7134.

[18] 钮金芬,姚秉华,魏 佳,等. Ag-AgCl 等离子体负载 TiO_2 光催化剂的制备及其对氯霉素的降解研究[J]. 西安理工大学学报,2011,27(4):451-455.
NIU Jinfen, YAO Binghua, WEI Jia, et al. Ag-AgCl plasma load TiO_2 photocatalyst preparation and the research on the degradation of chloramphenicol[J]. Journal of Xi′an Polytechnic University, 2011, 27(4):451-455.

[19] OHTANI B, IWAI K, NISHIMOTO S, et al. Role of platinum deposits ontitanium oxide particles:Structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997,101(17):3349-3359.

[20] SATHISH M, VISWANATHAN B, VISWANATH R P. Alternate synthetic strategy forthe preparation of CdS nanopartic lesand its exploitation for water splitting[J]. Int J Hydrog Energy,2006,31:891-898.

[21] 朱亦仁,解恒参,姚 坚,等. ZnO 粉体的制备及在光催化法处理造纸废水中的应用[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2005,27(3):21-25.
ZHU Yiren, XIE Hengcan, YAO Jian, et al. Preparation of ZnO powder and applications of photocatalytic treatment in papermaking wastewater[J]. Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition),2005,27(3):21-25.

[22] KAWAHARA T, YAMADA K, TADA H. Visible lightphotocatalytic decomposition of 2-naphthol by anodic-biasedalpha-Fe_2O_3 film [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2006,294:504-507.

[23] YANG Huaming, SHI Rongrong, ZHANG Ke, et al. Synthesis of WO_3/TiO_2 nanocomposites via solgel method[J]. Journal of Alloys and Compounds,2005,398(1/2):200-202.

[24] KE Dingning, LIU Huajun, PENG Tianyou, et al. Preparation and photocatalytic activity of WO_3/TiO_2 nanocomposite particles[J]. Materials Letters,2008,62(3):447-450.

[25] DU Y,CAI W L,MO C M, et al. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays[J]. Appl Phys Lett,1999,74:2951-2953.

[26] 韩忠霄,贾俊礼,刘新彦,等. CNTs/TiO_2 复合物的水热法合成及其光催化性能[J]. 河北科技大学学报,2010,31(6):2010,31(6):523-541.
HAN Zhongxiao, JIA Junli, LIU Xinyan, et al. Hydrothermal synthesis of carbon nanotubes CNTs/TiO_2 composite and its photocatalytic activity[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology,2010,31(6):523-541.

[27] COLMENARES J C，ARAMENDA M A，MARINAS A，et al. Synthesis，characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems[J]. Applied Catalysis A：General，2006，306(7)：120-127.

[28] 史慧贤，张天永，王　晓，等. 稀土杂多酸改性 TiO_2/分子筛纳米光催化剂的制备及性能[J]. 中国稀土学报，2011，29(1)：55-62.
SHI Huixian，ZHANG Tianyong，WANG Xiao，et al. Modified rare earth heteropoly acid TiO_2/ molecular sieve preparation[J]. Journal of China Rare Earths，2011，29(1)：55-62.

[29] LEE K，LEE N H，SHIN S H，et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterizations of transitionmetals doped nano TiO_2 sols[J]. Materials Science and Engineering：B，2006，129(1/3)：109-115.

[30] DVORANOVA D，BREZOV A，MAZUR M，et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts[J]. Applied Catalysis B：Environmental，2002，37(2)：91-105.

[31] 丁　鹏. 氧化铋系纳米粒子对气相有机污染物光催化氧化性质研究[D]. 长春：吉林大学，2006.
DING Peng. The Studies on Photocatalytic Oxidation Properties of VOCs on Bi_2O_3 Nanoparticles [D]. Changchun：Jilin University，2006.

[32] 李国亭，王海荣，李东颖，等. 紫外光协助下 DSA 电极对 1，4-苯醌的强化开环作用研究[J]. 环境科学，2009，30(7)：1955-1961.
LI Guoting，WANG Hairong，LI Dongying，et al. Enhanced decomposition of 1，4-benzoquinone ring by DSA electrode under ultraviolet irradiation[J]. Environmental Sciences，2009，30(7)：1955-1961.

[33] 刘祥英，邬腊梅，柏连阳. 半导体光催化的特点及提高催化效率的途径[J]. 辽宁大学学报(自然科学版)，2010，35(1)：71-79.
LIU Xiangying，WU Lamei，BAI Lianyang. Characteristics of semiconductor photocatalysis and theways of improving photocatalytic efficiency[J]. Journal of Liaoning University(Natural Science Edition)，2010，35(1)：71-79.

[34] MAKOTO H，KAZUSHI A. Synthesis of solid superacid oftungsten-oxide supported on zirconiaan its catalytic action for reactions of butane and pentane[J]. Journal of the Chemical Society，Chemical Communications，1988，18：1259-1262.

[35] 秦　旭，井立强，薛连鹏，等. 磷酸对 TiO_2 纳米粒子光催化剂的改性[J]. 无机化学学报，2008，24(7)：1108-1112.
QIN Xu，JING Liqiang，XUE Lianpeng，et al. Phosphorous acid modified TiO_2 nanoparticle photo-catalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry，2008，24(7)：1108-1112.

[36] 王子波，陈　彬，管玉江，等. N 掺杂 TiO_2 陶瓷膜的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料，2012，43(20)：2833-2838.
WANG Zibo，CHEN Bin，GUAN Yujiang，et al. N doped TiO_2 preparation of ceramic membrane and the study of photocatalytic performance study[J]. Functional Materials，2012，43(20)：2833-2838.

[37] 高　鑫，崔春翔，戚玉敏. TiO_2 纳米管的光催化性及亲水性的研究[J]. 河北工业大学学报，2010，39(5)：41-45.
GAO Xin，CUI Chunxiang，QI Yumin. Research on the photo catalytie activity and hydrophilicity of TiO_2 nanotubes[J]. Journal of Hebei University of Technology，2010，39(5)：41-45.

[38] ASAHI R，MORIKAWA T，OHWAKI T，et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titaniumoxides[J]. Science，2001，293：269-271.

[39] 陈红霞. 光催化剂的制备及其研究进展[J]. 工业催化，2010(18)：32-36.
CHEN Hongxia. Photocatalyst and its research progress[J]. Industrial Catalysis，2010(18)：32-36.

[40] SATO S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO_2 in the visible light region[J]. Chemical Physics Letters，1986，123：126-133.

[41] 孙秀云，李　欣，段传玲，等. N 掺杂可见光化催化剂的研究[J]. 无机化学学报，2007，23(3)：517-522.
SUN Xiuyun，LI Xin，DUAN Chuanling，et al. N-doped visible light responsive caralysis photocatalysts[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry，2007，23(3)：517-522.

[42] CAI Jun，WANG Li，WU Ping，et al. Study on oxygen enrichment from air by application of the gradient magnetic field[J]. Journal of Magnetic and Magnetic Materials，2007，320：171-181.

[43] 姬文晋，黄慧民，郑育英，等. 磁处理对有机污水降解的影响[J]. 环境科学与技术，2010，33(27)：154-157.
JI Wenjin，HUANG Huimin，ZHENG Yuying，et al. Degradation of organic sewage magnetic field[J]. Environmental Science & Technology，2010，33(27)：154-157.

[44] 龚丽芬，余彬彬，陈　曦. 光敏剂修饰纳米 Ce/TiO_2 在可见光下光催化降解有机氯农药[J]. 厦门大学学报(自然科学版)，2008，47(1)：79-82.
GONG Lifen，YU Binbin，CHEN Xi. Photocatalytic degradetion of the organochlorine pesticides with photosensitization modified Ce/TiO_2 at visible light region[J]. Journal of Xiamen University(Natural Science)，2008，47(1)：79-82.

[45] 裴振昭，王　飞，何顺林，等. 具有可见光响应的改性纳米 TiO_2 研究进展[J]. 河北工程大学学报(自然科学版)，2012，29(2)：85-90.
PEI Zhenzhao，WANG Fei，HE Shunlin，et al. Progress in research on modified nano-TiO_2 with visible light response[J]. Journal of Hebei University of Engeneering(Natural Science Edition)，2012，29(2)：85-90.

[46] ESPINOSA R，ZUMETA I，SANTANAC J L，et al. Nanocrystalline TiO_2 photosensitized with natural polymers with enhanced efficiency from 400 to 600 nm[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells，2005，85：359-369.

[47] 田宝勇，杨晓华. 双氧水分光光度法测定天竹纤维中 TiO_2 含量[J]. 河北科技大学学报，2008，29(3)：200-203.
TIAN Baoyong，YANG Xiaohua. Hydrogen peroxide spectrophotometry TiO_2 content in bamboo fiber[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2008，29(3)：200-203.