

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2016.11.024

# Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO 复合物的制备及其降解甲基橙的研究

郭玉玮, 刘文芳, 丁永萍

(包头师范学院化学学院, 包头 014030)

**摘要:** 采用银氨辅助法合成了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 超声波分散法制备 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO 复合物, 利用 X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对催化剂进行了表征. 在超声照射下, 讨论了煅烧温度、煅烧时间、照射时间和染料浓度等对甲基橙降解率的影响. 结果表明: Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO 在煅烧温度为 450 °C, 煅烧时间为 60 min, 超声照射 180 min 时, 甲基橙降解率可达 85.36 %, 高于纯 ZnO 时的降解率.

**关键词:** 磷酸银; 氧化锌; 声催化; 降解率; 甲基橙

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2016)06-1329-06

## Preparation of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO and investigation on degradation of methyl orange

GUO Yu-Wei, LIU Wen-Fang, DING Yong-Ping

(Department of Chemistry, Baotou Normal College, Baotou 014030, China)

**Abstract:** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> was synthesized by silver ammonia auxiliary method, and Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO was mixed by ultrasonic dispersion, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO were characterized by XRD and SEM. The influence of preparation conditions, such as irradiation time, heat-treated temperature, heat-treated time and the concentration of methyl orange on the degradation efficiency were investigated under ultrasound irradiation. The results revealed that the degradation ratio of methyl orange dye in the presence of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO reaches 85.36 % at the 450 °C, 60 min and 180 min, which is obviously higher than the corresponding degradation ratio in the presence of un-doped nanometer ZnO.

**Keywords:** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; ZnO; Sonocatalytic; Degradation ratio; Methyl orange

## 1 引言

随着工业化和城市化的向前发展, 局部的环境污染逐渐发展成大面积的环境污染, 全球的生态系统都在遭受严重的破坏, 人们逐渐意识到到环境问题是至关重要的, 其中之一就是消耗的水量日益增加, 为了增加粮食的产量而施用过量的化肥和农药, 使得地表水和地下水资源遭受到了严重破坏, 水体污染与防护已成为当今世界上迫切需要解决的问题之一. 为此, 科学家研究一系列用于环境污

染物治理的新方法. 当今, 水处理技术主要包括物理法、化学法和生物法三类. 物理法是将污染物从一种状态转变为另一种状态, 污染物本身没有发生降解<sup>[1]</sup>, 所以很容易造成二次污染; 化学法是利用强化学氧化试剂, 完全降解污染物, 效率很高, 但是在这个过程中消耗大量的化学试剂, 非常浪费能源, 也就等于变相的污染环境; 生物法是模拟自然界中微生物对水中污染物降解而进行治理的技术, 虽然这个方法可以大规模的应用, 但是微生物需要较长的周期, 污染物的降解具有选择性, 一些难降

收稿日期: 2016-01-04

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究(NJZC16239); 包头师范学院青年科学基金(BSYKJ2014-25, BSYKJ2015-24)

作者简介: 郭玉玮(1981-), 男, 内蒙包头人, 博士, 讲师, 研究方向为无机功能材料.

通讯作者: 丁永萍. E-mail: 444823901@qq.com

解的有机物无法实现降解,有是还会产生有毒副产物<sup>[2]</sup>,对人的身体健康更是有一定的危害性.所以说声催化氧化技术近些年受到越来越广泛的关注是因为它是环保的绿色的治理技术,且声催化的利用率很高<sup>[3]</sup>,通过添加声催化剂,超声波下可以将水中的有机污染物实现完全的转化,生成最终产物二氧化碳和水等,产物无害无污染,是一种非常好的降解方法.

声催化剂是一种新兴的材料,它能利用超声波来处理环境许多污染物,为人类有效的治理环境开辟了捷径.比如说  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有很多功效,比如催化活性好、化学性质比较稳定等特点,目前它是用得比较广泛的绿色环保催化剂之一.现在,以  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  为代表的很多声催化剂在超声波下就能产生催化活性.超声波利用率太低导致很大程度的限制了声催化剂在净化环境和新能源开发等方面的应用.所以,发展声催化剂具有十分重要的意义.例如以  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  为原料,采用离子交换和超声辅助光致还原法制备的  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂在降解乳酸左氧氟沙星中表现出了很高的活性<sup>[4]</sup>;采用超声辅助沉淀法制备的一系列不同质量比的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合光催化剂,在降解甲基橙过程中表现了较高的光催化活性<sup>[5]</sup>,等等.然而目前还没有人报道以  $\text{Ag}_3\text{PO}_3$  为基底,形成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  纳米晶复合物光催化剂的报道.

本工作采用银氨法合成了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,首次以超声波分散法制备了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  纳米晶复合光催化剂,并利用 X-射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对合成的催化剂进行了表征,以甲基橙为模拟污染物研究  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  纳米复合物的光催化降解活性,找到了最佳的催化条件.

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

氧化锌( $\text{ZnO}$ ,分析纯,北京化学试剂厂,中国);磷酸钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,分析纯,天津市化学试剂厂,中国);硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ,分析纯,北京化学试剂厂,中国);柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,分析纯,北京市化学制药厂,中国);X-射线粉末衍射仪 D-8A 型(XRD, Bruker-axs GMBH, Germany);扫描电子显微镜 JSM-6510LV 型(SEM,日本电子株式会社,Japan);马弗炉(SRJX-4-13,沈阳市长城工业电炉厂,中国);电热鼓风干燥箱(101-0,上海阳光实验仪器有限公司,中国);实验用水为去离子水,其它

试剂均为分析纯直接使用.

### 2.2 试剂的制备

2.2.1  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的制备 首先配制银氨溶液,将 3 mmol 硝酸银溶解到 90 mL 去离子水中,然后以一滴每秒的速度向上述溶液中逐滴加入稀氨水,边滴加边搅拌,待最开始生成的棕色沉淀完全溶解时,停止滴加氨水.然后向上述溶液中逐滴加入事先配备好的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (1 mmol/L) 溶液,在剧烈搅拌下反应 5 min. 离心分离出样品,用去离子水和无水乙醇清洗 3 次.以上所有过程都是在常温下进行的.最后将样品放入真空干燥箱(80 °C)中干燥,干燥 10 h 后取出样品<sup>[6]</sup>.

### 2.2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ 复合物以及纯 $\text{ZnO}$ 的制备

制备  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  复合物通过超声分散和液体沸腾的方法制得.将适量的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与纳米  $\text{ZnO}$  按照质量比 3:7 运用分析天平称量,混合并充分研磨,将所得的混合物加入到蒸馏水中,并在室温下超声分散 30 min,置于烘箱内 130 °C 干燥 24 h 至溶剂全部蒸干为止.冷却至室温后,将混合物充分研磨,得到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  固体粉末.作为对照实验,用同样的方法制取纯  $\text{ZnO}$ ,并分别装入试剂瓶中密封保存.

### 2.3 实验方法

降解甲基橙过程中的紫外-可见光谱在 190 nm-650 nm 范围内被检测<sup>[7]</sup>.降解的程度通过最大吸收峰的改变被检测.甲基橙的浓度是 10 mg/L,用量为 100 mL,0.1 g 催化剂进行实验,并在染料的自然酸度下(pH = 6-7)进行实验.将催化剂加入到染料溶液中并充分搅拌后在暗处放置 30 min.然后在超声波震荡下,震荡 3 h,并每隔一定时间取样测试.取得的样在离心机中离心 3 次,每次 5 分钟.后用紫外-可见分光光度计检测.降解率的计算公式:降解率(%) =  $[(C_a - C_t)/C_a] \times 100$ ;吸附率(%) =  $[(C_0 - C_a)/C_0] \times 100$ ;其中  $C_0$  是甲基橙溶液的初始浓度, $C_a$  是甲基橙溶液被催化剂降解 30 min 后的浓度, $C_t$  是甲基橙溶液被超声波震荡 3h 后的浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ 和 $\text{ZnO}$ 的 XRD 分析

图 1 为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  和  $\text{ZnO}$  的 XRD 图谱.从图 1 (a)中可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的特征衍射峰分别位于 20.86°(110)、29.66°(200)、33.26°(210)、36.54°(211)、47.76°(310)、52.66°

(222)、 $54.98^\circ(320)$ 、 $57.24^\circ(321)$ 、 $61.62^\circ(400)$ 、 $71.86^\circ(421)$ , 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的标准卡片 JCPDS # 06-0505 上的衍射峰完全一致, 说明所合成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  为纯相. 所合成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的衍射峰很尖, 说明结晶度很高. 从图 1 (c) 中可以看出, ZnO 的特征衍射峰分别位于  $31.80^\circ(111)$ 、 $34.41^\circ(002)$ 、 $36.26^\circ(101)$ 、 $47.54^\circ(102)$ 、 $56.58^\circ(110)$ 、 $62.84^\circ(103)$  和  $67.96^\circ(112)$  处, 与 ZnO 的标准卡

片 JCPDS # 36-1451 上的衍射峰完全一致, 说明所合成的 ZnO 为纯相, 峰很窄, 说明合成样品的结晶度很高. 从图 1 (b) 中可以看出, 在  $36.28^\circ(101)$ 、 $47.62^\circ(102)$ 、 $56.62^\circ(110)$ 、 $62.84^\circ(103)$ 、 $67.96^\circ(112)$  处对应的衍射峰为 ZnO 的特征衍射峰. 除此之外, 在  $20.94^\circ(110)$ 、 $29.76^\circ(200)$  和  $33.24^\circ(210)$  处对应的衍射峰为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的特征衍射峰, 说明所合成的为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  复合物.

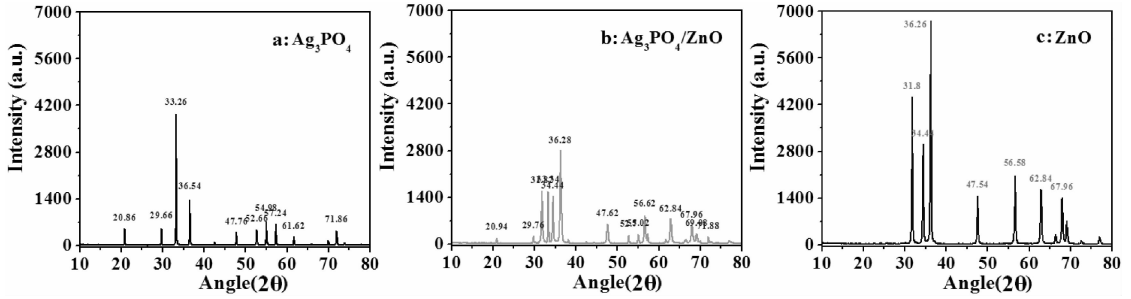


图 1  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  (b) 和 ZnO (c) 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  (b) 和 ZnO (c)

### 3.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ 和 ZnO 的 SEM 分析

图 2 显示了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  和 ZnO 的 SEM 图像. 从图 2 (a) 中可以看出, 所合成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  样品的形貌主要呈近似球形, 直径大约为  $10\ \mu\text{m}$ , 除此之外还有少量的棒状颗粒. 2 (b) 中可

以看到所合成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  复合物为纳米颗粒, 既有球状、棒状, 还有其他一些不规则的形貌, 由于颗粒尺寸小, 发生了团聚. 从 2 (c) 中可以看出, 所合成的 ZnO 为碟子状, 其直径为几个  $\mu\text{m}$ , 厚度为纳米级, 并发生了较大的团聚.

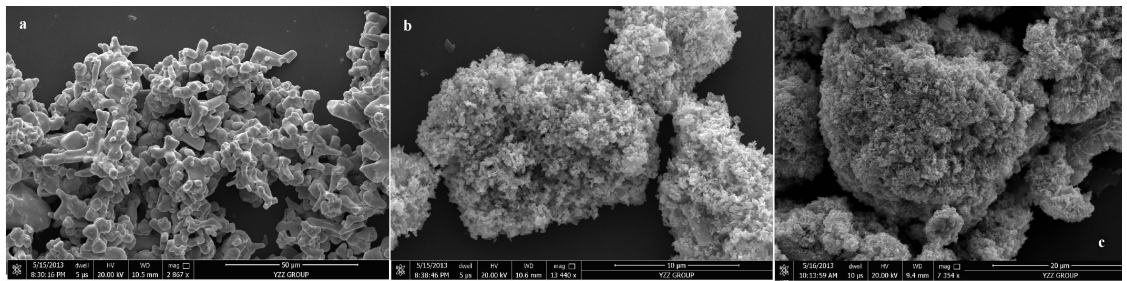


图 2  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  (b) 和 ZnO (c) 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  (b) 和 ZnO (c)

### 3.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4:\text{ZnO}$ 质量比甲基橙对降解率的影响

将  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  分别按 1:9、3:7、5:5、7:3、9:1、纯 ZnO 的比例, 混合并充分研磨, 按着上述试验方法进行实验. 实验数据如图 3 所示,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  比例为 9:1 时, 催化剂活性为最低, 降解率仅为 59.98%, 最高降解率与最低降解率相差很大, 在 3:7 比例中出现峰值, 达到 84.97%, 从而确定 3:7 比例为最佳比例结果. 由此看出, 复合催化剂的比例对降解率有很大的影响, 混合比例是  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对甲基橙降解率的一项重要的指标.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  一个适合的比例, 会对甲基橙

的降解率产生影响.

### 3.4 煅烧温度对甲基橙降解率的影响

将纯 ZnO 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  (3:7 比例) 混合物每次各取样品 0.1 g, 分别在  $350^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$  下煅烧, 均煅烧 60 min 按照上述方法进行实验, 使用分光光度计进行测量, 根据降解率检验温度对催化剂性能的影响. 根据实验数据图 4 可以看出,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  混合物的降解率比相对应温度的纯 ZnO 的降解率明显要高.  $450^\circ\text{C}$  时, 60 min 时甲基橙水溶液的降解率最高为 86.45%, 纯 ZnO 在  $450^\circ\text{C}$  对甲基橙染液的降解率为

75.45%，混合的催化剂比单纯的氧化锌对甲基橙染液的降解率高出 10% 以上。所以，煅烧温度对催化剂的活性有较大影响。处理温度从 300 ~ 450 °C 时，催化剂活性随温度升高而增加，450 °C 时  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  的催化活性达到最高。当热处理温度高于 450 °C 时，催化活性反而降低<sup>[8]</sup>。

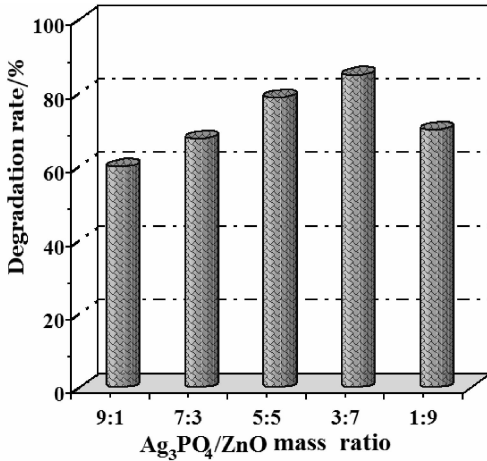


图 3  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  质量比对甲基橙降解率的影响  
Fig. 3 Influence of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  mass ratio on degradation ratio of methyl orange

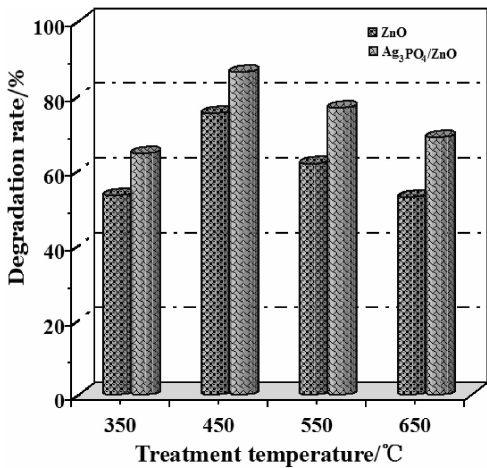


图 4 改变煅烧温度对甲基橙降解率的影响  
Fig. 4 Influence of heat treatment temperature on degradation ratio of methyl orange

### 3.5 煅烧时间对甲基橙降解率的影响

将纯  $\text{ZnO}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  混合物每次各取样品 0.1 g，在 450 °C 下，分别煅烧 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 按照上述实验方法进行实验，实验结果如下，从图 5 可看出混合催化剂的声催化活性优于单纯的氧化锌。450 °C 时，煅烧 60 min 的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对甲基橙溶液的降解率最高，为 84.78%，当煅烧时间为 30 min 时，

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  催化剂的活性最低，为 57.68%。对催化剂处理的时间，会影响到催化剂  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对甲基橙染液的降解率。

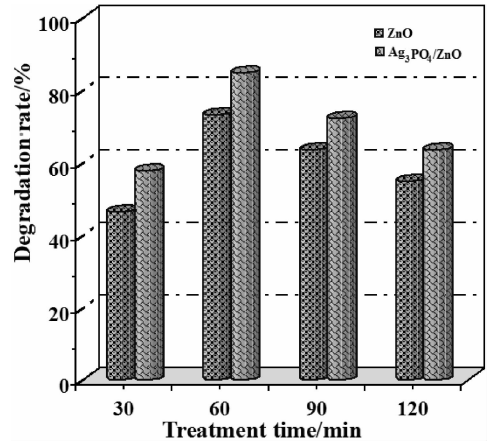


图 5 煅烧时间对甲基橙降解率的影响  
Fig. 5 Influence of heat treatment time on degradation ratio of methyl orange

### 3.6 照射时间对甲基橙降解率的影响

将纯  $\text{ZnO}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  混合物每次各取样品 0.1 g，在马弗炉中 450 °C 煅烧 60 min。避光搅拌 30 min 后，改变超声时间，分别超声 30 min、60 min、90 min、120 min、150 min 和 180 min 测其降解率，测量对应时间试样的分光度，计算催化效率。实验结果表明：纯  $\text{ZnO}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对染液的降解率随着超声时间的增加，降解率不断增大，混合催化剂的活性优于纯氧化锌。超声时间 180 min 为最佳，纯  $\text{ZnO}$  对染液的降解率为 72.87%， $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  催化剂对染液的降解率为 85.36%。30 min 时，降解率最差，纯氧化锌降解率为 9.23%， $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对染液的降解率为 29.08%。

### 3.7 催化剂加入量对甲基橙降解率的影响

将催化剂的量，分别改为 0.00 g、0.25 g、0.50 g、0.75 g、1.00 g、1.25 g、1.50 g 分别加入到 50 mL 甲基橙溶液中，按照上述方法进行实验，实验结果如下，从图 7 数据可看出，0.00 g ~ 1.00 g 之间加大催化剂的量，甲基橙溶液的降解率会大大提高。在 1.00 g 时，降解率已高达 86.46%，但在 1.00 g 以后甲基橙的降解率却开始逐渐降低。这表明，当催化剂含量较低时，超声波不能被充分的利用，大多数散射在溶液中或以热辐射的形式散失。而过高的催化剂含量，会导致催化剂分子间的互相屏蔽<sup>[9]</sup>，降低催化剂表面的活性点。

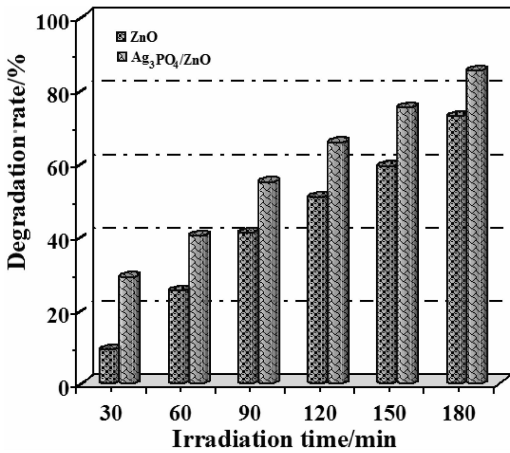


图 6 照射时间对甲基橙降解率的影响  
Fig. 6 Influence of irradiation time on degradation ratio of methyl orange

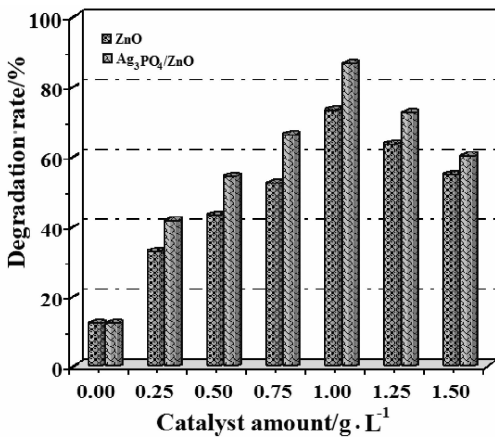


图 7 催化剂加入量对甲基橙降解率的影响  
Fig. 7 Influence of photocatalyst addition amount on degradation ratio of methyl orange

### 3.8 初始浓度对甲基橙降解率的影响

分别配制 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 和 25 mg/L 甲基橙溶液, 各取 100 mL 分别加入 0.1 g, 450 °C, 60 min 煅烧过的纯 ZnO 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  混合物, 按照上述实验方法进行实验, 实验结果如图 8 所示. 10 mg/L 时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  催化活性最高为 86.18 %, 当染液浓度为 25 mg/L 时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对染液的降解率最低为 45.26 %. 所有催化剂的催化活性都是有限的, 当降解能力达到饱和, 有机染料的降解率都随着浓度的增大而降低<sup>[10]</sup>. 因此, 在声催化降解有机染料的过程中, 选择适当的初始浓度是非常重要的<sup>[11]</sup>. 所以, 甲基橙溶液浓度在 10 mg/L 左右较为合适.

### 3.9 不同染料对降解率的影响

分别配制 10 mg/L 的次甲基蓝溶液、甲基橙

溶液、孔雀石绿溶液、酸性红 B 溶液、罗丹明 B 溶液, 按照上述实验方法进行实验, 实验结果如图 9 所示.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  混合物的降解率比纯 ZnO 的降解率均明显有所提高, 其中  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  对次甲基蓝的降解率最低 75.83 %, 孔雀石绿的降解率最高 90.12 %. 不同的染料, 使得催化剂的活性产生了很大的变化, 不同的染液降解率也不相同.

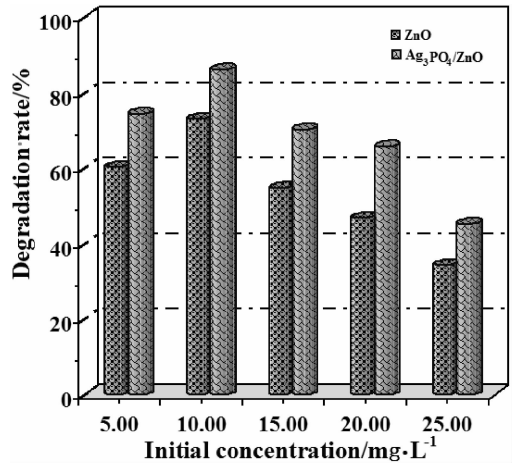


图 8 初始浓度对甲基橙降解率的影响  
Fig. 8 Influence of initial concentration on degradation ratio of methyl orange

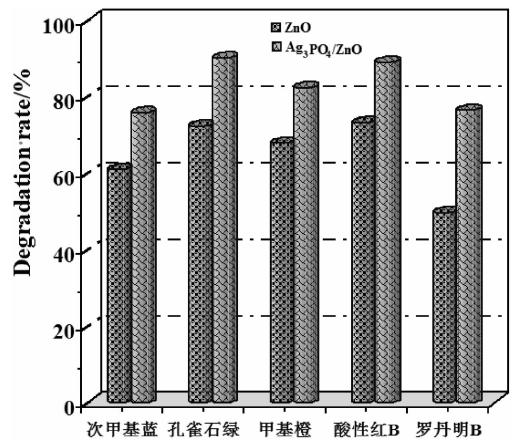


图 9 不同染料对降解率的影响  
Fig. 9 Influence of different dyes on degradation ratio

## 4 结论

光催化净化空气和环境污染是社会研究的热点, 催化材料的研究已成为一种新兴产业研究领域和发展战略. 催化剂可以利用超声处理环境污染物, 为人类治理环境开辟一条行之有效的道路. 在本研究中, 通过使用  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 然后利用超声分散的方法制备了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  复合催化剂, 结果表

明,适当的 ZnO 加入能够大大提高的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  声催化效率. 在本实验中, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  的最佳比例为 30%,最佳处理温度是  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,最佳处理时间是 60 min,染料的最佳初始浓度时 10 mg/L. 经过 180 min 的超声震荡后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$  的降解率分别为 85.36%,而纯的 ZnO 仅为 72.87%. 我们可以发现,制备新型声催化剂可以为声催化降解水溶液提供一种参考和借鉴,它可以为将来实现大规模降解水污染提供一种新的途径.

#### 参考文献:

- [1] 蒲玉英,方建章,彭峰,等. 微乳法合成纳米  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  及其光催化性能[J]. 催化学报, 2007, 28(3): 251.
- [2] 郭旭. 磷酸银光催化剂的固定化及降解水中有机污染物的研究[D]. 博士论文. 中国地质大学, 2013.
- [3] Guo Y W, Li Y, Li S G, *et al.* Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Pt supported potassium niobate ( $\text{Pt-KNbO}_3$ ) by up-conversion luminescence agent ( $\text{Er}^{3+}; \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) for hydrogen evolution from aqueous methanol solution [J]. Energy, 2015, 82: 72.
- [4] 徐秀泉,于小凤,唐燕,等.  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化降解乳酸左氧氟沙星[J]. 硅酸盐学报. 2012, 40(12): 1796.
- [5] 严艳红.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合可见光催化剂的制备、表征及电化学研究[D]. 硕士论文. 华南理工大学, 2014.
- [6] 黄利君. 磷酸银的制备及其光催化性能的研究[D]. 硕士论文. 吉林大学, 2012.
- [7] Guo Y W, Cheng C P, Wang J, *et al.* Detection and comparison of reactive oxygen species (ROS) generated by  $\text{TiO}_2(\text{R})$ ,  $\text{TiO}_2(\text{R/A})$  and  $\text{TiO}_2(\text{A})$  under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192: 786.
- [8] 王君,韩健涛,张向东,等.  $\text{TiO}_2$  催化超声降解甲基橙溶液[J]. 应用化学 2004, 21(1): 31.
- [9] 丁永萍,聂鲁,郭玉玮,等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  和  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  复合物的制备及苋菜红降解性能的研究 [J]. 四川大学学报:自然科学版, 2015, 52(6): 1331.
- [10] Jin X D, Guo Y W, Wang J, *et al.* The preparation of  $\text{TiO}_2/\text{Hydroxylapatite} (\text{TiO}_2/\text{HA})$  composite and sonocatalytic damage to bovine serum albumin (BSA) under ultrasonic irradiation [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2011, 341: 89.
- [11] 程春萍.  $\text{YAlO}_3/\text{Fe}$  掺杂 ZnO 复合物的制备、表征及次甲基蓝的降解[J]. 稀土. 2012, 33(5): 69.