

Mo-TiO₂/AC 光催化剂的制备及可见光降解 L-酸的研究

王玉萍^{1,2}, 袁俊秀², 李杰², 彭盘英², 王连军^{1*}

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了 Mo⁶⁺ 掺杂 TiO₂ 光催化剂, 并将其负载于粒状活性炭上, 以 1-萘酚-5-磺酸(L-酸)为模型反应物, 研究了对 L-酸的光催化作用并讨论了不同光源以及负载次数对 L-酸的去除率和溶液的总有机碳去除率的影响. 结果表明, Mo⁶⁺ 掺杂扩大了 TiO₂ 催化剂的光谱响应范围. 负载于活性炭上的掺杂二氧化钛为锐钛矿相, 粒径约为 17.8 nm. 负载次数增多, 催化剂的活性下降. Mo⁶⁺ 的掺杂不影响负载催化剂的紫外光活性及对 L-酸的吸附能力. 100 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液加 0.4 g 催化剂, 在可见光下反应 4 h, 掺杂催化剂对 L-酸和溶液总有机碳的去除率分别为 57% 和 53%, 而未掺杂的催化剂去除率分别为 13% 和 10%. 催化剂反复使用 4 次, 催化活性没有变化.

关键词: 可见光; 光降解; 负载型催化剂; Mo⁶⁺ 掺杂; L-酸

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1746-06

Preparation of Mo-TiO₂/Activated Carbon and Degradation of L-acid Under Visible Light

WANG Yu-ping^{1,2}, YUAN Jun-xiu², LI Jie², PENG Pan-ying², WANG Lian-jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The photocatalyst of Mo⁶⁺ doped TiO₂ was prepared by a sol-gel method and immobilized to granular activated carbon by coating. The photodegradation of 1-naphthol-5-sulphonic acid (L-acid), and the effects of the loading numbers of the photocatalyst on activated carbon and the light sources on the removal efficiency of L-acid and TOC of solution were investigated. The experimental results show that the Mo⁶⁺ doping can help TiO₂ to extend the active scope to the visible-light region. The doped TiO₂ supported on activated carbon is anatase with the average particle diameter 17.8 nm. It has been found that the activity of catalyst is reduced with its loading number, and the Mo⁶⁺ doping does not affect the catalyst activity in the ultraviolet region and adsorption of L-acid. The removal efficiency of L-acid and TOC of solution is 57% and 53% respectively when 0.4 g doped photocatalyst is applied in 100 mg·L⁻¹ L-acid solution illuminated by visible light for 4 hours, while it is 13% and 10% respectively in the case of the undoped photocatalyst. The catalyst can be reused for 4 times to keep the degradation efficiency hardly changed.

Key words: visible light; photodegradation; supported catalyst; Mo⁶⁺ doped; L-acid

TiO₂ 活性高、化学稳定性好、对人体无害, 是理想的环保型光催化剂, 在环境污染治理方面的应用越来越广泛. 但是 TiO₂ 是宽禁带 ($E_g = 3.2$ eV) 半导体化合物, 对应的激发光波长在 387 nm, 属于紫外光区, 而这部分紫外线 (300 ~ 400 nm) 只占到达地面上的太阳光能的 4% ~ 6%^[1], 太阳能利用率很低, 且纯的 TiO₂ 光催化效率较低. 因此, 人们对 TiO₂ 进行了大量的改性研究^[2,3], 以提高其光催化活性和催化效率, 扩大 TiO₂ 的光响应范围. 已有的研究表明, 金属离子掺杂、贵金属修饰、表面敏化及半导体复合等方法都能提高 TiO₂ 的光催化活性, 扩大其光响应范围. 但这些研究大多采用光催化剂的悬浮体系^[4~6]. 悬浮态的 TiO₂ 在使用过程中存在分离和回

收困难的问题, 而有机污染物一般浓度低, 在 TiO₂ 光催化剂表面的吸附性差, 实际应用中存在光催化降解速度慢, 需要较长时间才能达到完全降解的缺点. 采用具有大比表面积、多孔的惰性吸附剂 (沸石、氧化硅、氧化铝、活性炭等) 作为载体, 对水中极低浓度的污染物进行快速的吸附净化和表面富聚, 加快光催化降解反应速度, 是提高光催化活性的有效途径之一^[7~9]. 本研究采用溶胶-凝胶技术制备了 Mo⁶⁺

收稿日期: 2006-09-27; 修订日期: 2006-11-14

基金项目: 江苏省环保科技专项基金项目 (2005005); 江苏省教委自然科学基金项目 (05KJD6010110); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20060288008)

作者简介: 王玉萍 (1963 ~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为光催化氧化, E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

掺杂的 TiO₂ 溶胶, 利用浸渍-烧结法将其负载在活性炭上, 制成 Mo-TiO₂/AC 负载型光催化剂, 并对其性能进行了表征, 以 1-萘酚-5-磺酸(L-酸)为目标降解物, 考察了催化剂的可见光光催化性能.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

正钛酸丁酯化学纯; 活性炭 (0.42 ~ 0.84 mm)、钼酸铵、聚乙二醇(PEG)2000 均为分析纯. 所有溶液都用去离子水配制.

X-射线粉末衍射仪(D/max-rc, Rigaku 公司, 日本), 扫描电子显微镜(JSM-5610LV, JEOL 公司, 日本), 氮吸附仪(ASAP2010MC, Micromeritics 公司, 美国), 紫外-可见分光光度计(Cary5000, Varian 公司, 美国), 总有机碳测定仪(TOC-VCSN, Shimadzu 公司, 日本).

1.2 Mo-TiO₂/AC 光催化剂制备

活性炭经过硝酸(1 mol·L⁻¹)溶液处理后用蒸馏水洗涤, 烘干备用.

将 7.5 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到 30 mL 的无水乙醇中, 加入 0.75 mL 的冰醋酸, 用浓硝酸调节溶液的 pH 为 3.0, 在剧烈搅拌下加入 1.2 mL 含 0.092 6 g 钼酸铵的水溶液, 在反应结束时加入 5 mL 含 1.0 g PEG2000 的甲醇溶液, 继续反应 1 h, 然后加入已处理过的活性炭 5 g, 将反应溶液超声振荡一定时间, 用旋转蒸发器蒸干溶剂, 静止陈化后, 在烘箱中 100℃ 烘干, 将制得的干凝胶在程序控温炉中于 400℃ 下焙烧 3 h(升温速度为 2 ℃/min), 再经研磨即得到含钼质量分数(相对 TiO₂)为 4.5% 的 Mo-TiO₂/AC 光催化剂. 钛酸丁酯在酸性条件下直接水解制得纯的 TiO₂ 光催化剂.

1.3 活性炭载体性质测定和 Mo-TiO₂/AC 光催化剂表征

采用 D/max-rc X-射线粉末衍射仪确定所制备负载性催化剂粒子的物相; 采用 ASAP2010MC 氮吸附仪测定样品的比表面积(BET); 利用 Varian 的 Cary5000 紫外-可见分光光度计, 以高纯 BaSO₄ 为标准试剂, 测定漫反射光谱; 按文献[10]进行活性炭亚甲基蓝值的测定.

1.4 Mo-TiO₂/AC 光催化剂中 TiO₂ 负载量的测定

Mo-TiO₂/AC 光催化剂中 TiO₂ 负载量用分光光度法测定^[11]. 将 0.3 g Mo-TiO₂/AC 光催化剂加入到 20 mL H₂SO₄(12 mol·L⁻¹)和 1 g (NH₄)₂SO₄ 的混合液中, 加热溶解其中的 TiO₂, 分离、定容后, 用 5% H₂O₂ 显色, 在波长为 410 nm 处测定 TiO₂ 的质量百分含量. 以钛标准液(GSB G62104-90)为标准样绘制标准曲线.

1.5 光催化活性的测试

将 0.4 g 负载 Mo-TiO₂/AC 催化剂与 200 mL 的 L-酸溶液混合, 置暗处吸附平衡后, 取 2 mL 稀释到 50 mL, 测定该溶液的吸光度. 其余溶液置于 250 W 的高压汞灯下或其它光源下, 在空压机鼓入空气搅拌下进行光催化降解实验. 光照一定时间后, 取样测定溶液的吸光度, 根据 L-酸在 239 nm 处吸收峰的吸光度, 用 $D_c = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$ (c_0 为初始浓度, c_t 为不同反应时间的浓度)计算 L-酸的去除率, 用 $D_T = \frac{(\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t)}{\text{TOC}_0} \times 100\%$ (TOC_0 为初始总有机碳的含量, TOC_t 为不同反应时间总有机碳的含量)计算溶液总有机碳的去除率.

2 结果与讨论

2.1 Mo-TiO₂/AC 催化剂的表征

图 1 是不同催化剂样品的紫外-漫反射光谱.

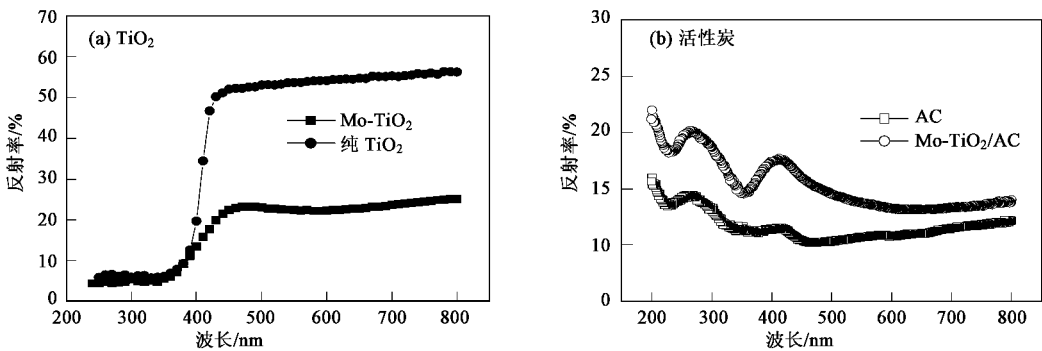


图 1 不同样品的紫外-漫反射光谱

Fig.1 UV-visible diffuse reflection spectra of TiO₂ and activated carbon

锐钛矿型的 TiO_2 是 1 种 n 型半导体,其禁带宽度 E_g 为 3.2 eV, 通过对图 1(a)中 2 条曲线的分析^[12]可知,溶胶-凝胶法制备的纯 TiO_2 经过 400℃ 焙烧 3 h 后,其吸收带边界约为 410 nm, 禁带宽度 E_g 约为 3.03 eV. 掺杂 Mo^{6+} 的 TiO_2 吸收带边移至 440 nm, 禁带宽度 E_g 为约 2.81 eV. 这表明一定量 Mo^{6+} 的掺杂降低了带隙能. 图 1(a)中 2 条曲线相比, 掺杂 Mo^{6+} 后 TiO_2 对波长大于 400 nm 的光的反射率明显降低, 表明样品对光的吸收能力提高, 可吸收波长范围更宽的光, 从而提高其光催化性能. 这是因为 Mo^{6+} ($r = 62 \text{ pm}$) 和 Ti^{4+} ($r = 68 \text{ pm}$) 的离子半径很接近, 可以取代 TiO_2 晶格上的 Ti^{4+} 离子, 伴随 Mo^{6+} 进入 TiO_2 晶格并替代 Ti^{4+} 的同时, 在 TiO_2 能隙中引入能级, 扩大了 TiO_2 光谱吸收范围. 图 1(b)中 2 条曲线相比, 负载 Mo-TiO_2 催化剂后, 活性炭对光的吸收范围发生了改变.

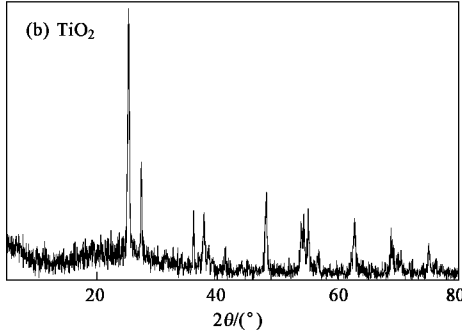
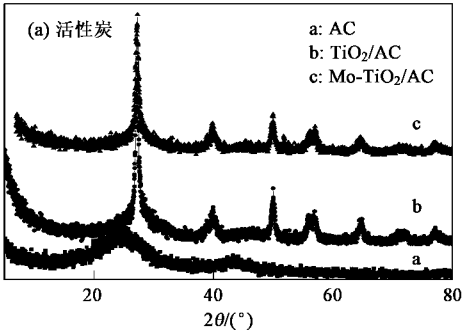


图 2 活性炭样品和纯 TiO_2 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of different activated carbon and pure TiO_2

根据 XRD 谱图中最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公式 $d = K\lambda / \beta \cos \theta$ 计算催化剂平均粒径, 用 1.4 节的方法分别测定各样品的 TiO_2 负载量、BET 比表面积、亚甲基值, 结果见表 1. 从表 1 的结果可见, 经过醋酸和聚乙二醇修饰的负载于活性炭上 TiO_2 的平均粒径小于溶胶-凝胶法直接制成的粉体 TiO_2 的平均粒径. 而 Mo^{6+} 掺杂的负载催化剂中 TiO_2 的平均粒径小于未掺杂的 TiO_2 . 这可能是由于活性炭的大比表面积、强吸附力及其非晶相层等对 TiO_2 晶粒生长的阻力使复合体 TiO_2 晶粒生长减慢, 同时 Mo^{6+} 的存在改变了二氧化钛纳米粒子表面的结构, 使晶粒扩散势垒升高, 粒子也得不到正常生长^[14], 因而导致催化剂的粒径减小. 对于半导体粉末催化剂来说, 由于量子化效应, 随着尺寸减少, 半导体带

图 2 为活性炭载体及负载催化剂的 XRD 谱, 其中 2θ 为 $25.28^\circ, 48.06^\circ, 37.76^\circ$ 处出现的峰分别对应于 TiO_2 锐钛矿相的 (101), (200), (004) 晶面的衍射峰, 2θ 为 $27.40^\circ, 54.32^\circ, 36.04^\circ$ 处出现的峰分别对应于 TiO_2 金红石相的 (110), (211), (101) 晶面的衍射峰. 图 2(a) 中曲线 a 为活性炭载体的 XRD 谱, 该曲线可观察到很宽的活性炭的衍射峰. 曲线 b 为 TiO_2/AC 光催化剂的 XRD 谱, 曲线 c 为 $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂的 XRD 谱, 曲线 b 和 c 除了有宽的活性炭的衍射峰外, 还有一些较窄的衍射峰, 它们对应于锐钛型 TiO_2 的衍射峰, XRD 中没有出现 Mo^{6+} 的特征峰, 可能是由于其含量较低的缘故. 与纯 TiO_2 的 XRD 谱图[见图 2(b)]相比, 掺杂 Mo^{6+} 的 TiO_2 只有锐钛矿的特征峰. 这是因为 Mo^{6+} 掺杂引起 TiO_2 晶格畸变, 阻止了金红石相的晶粒生长^[13], 从而延缓了 TiO_2 由锐钛矿型向金红石型的转变.

隙变宽, 在激发态时其导带和价带分别具有更强的氧化和还原能力, 因此催化活性也随之提高. 从比表面积的测定结果可见, 修饰后得到的催化剂比表面积均小于基体活性炭. 说明负载后 TiO_2 在活性炭表面及孔道内成膜, 且有部分进入吸附孔道内部^[15]. 根据文献[10], 活性炭的吸附性可用其对亚甲基蓝的吸附值表示. 从表 1 的数据结果可知, TiO_2/AC 光催化剂对亚甲基蓝的吸附性是活性炭基体和纳米 TiO_2 协同作用的结果. 例如负载有 TiO_2 的活性炭与载体相比较, 比表面积小于活性炭基体, 但由于其表面上 TiO_2 的吸附作用, 使其对亚甲基蓝的吸附值大于基体活性炭. Mo^{6+} 的掺杂使得负载量稍有降低, 但从比表面积和亚甲基蓝的吸附值来看, 结果变化很小, 说明 Mo^{6+} 掺杂对活性炭基质的性质没有影响.

表 1 活性炭样品上 TiO₂ 的负载量、比表面积、亚甲蓝吸附值等测定结果

Table 1 TiO₂ loading, specific areas and adsorption valves of methylene blue of different activated carbon

样品	TiO ₂ /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	亚甲蓝吸附值 /mg·g ⁻¹	平均粒径 /nm
载体	0	987.3	128.80	—
TiO ₂ /AC	13.00%	879.0	146.51	19.3
Mo-TiO ₂ /AC	11.69%	862.7	143.31	17.8
TiO ₂	98.8%	60.0	103.10	40.5

2.2 负载催化剂对 L-酸的吸附

取 3 份 100 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液,分别加入 0.4 g Mo-TiO₂/AC、TiO₂/AC 及纯 TiO₂ 催化剂,在暗处进行吸附反应,每间隔 1 h 取一次样品,离心分离后测定溶液的吸光度并计算 L-酸的去除率,结果见图 3。

从图 3 中可见,相同量的 TiO₂/AC 和 Mo-TiO₂/AC 比纯 TiO₂ 对 L-酸的吸附量大,这是因为活性炭载体和 TiO₂ 共同作用的结果^[16]。当吸附时间超过 2 h, TiO₂/AC 和 Mo-TiO₂/AC 催化剂的吸附曲线变得平缓,吸附反应基本达到平衡。掺杂前后催化剂对 L-酸的吸附去除率基本相同,即掺杂没有改变催化剂的吸附能力,这与亚甲蓝吸附值和 2 种催化剂上 TiO₂ 的粒径基本相同的实验结果一致。

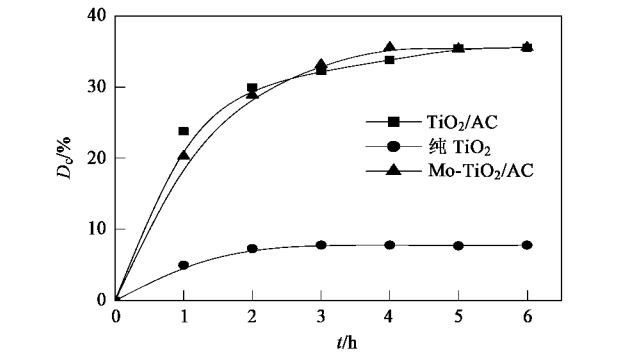


图 3 吸附时间与 L-酸去除率的关系

Fig.3 Relationship of the absorbance time with D_c of L-acid

2.3 不同光源对 L-酸的光催化降解的影响

初始浓度为 60 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液 200 mL,调节溶液的初始 pH 值为 2.0,加入 0.4 g 负载 Mo-TiO₂/C 催化剂,按照 1.5 节的方法实验了不同光源对 L-酸光催化降解效果的影响,结果见图 4。从图 4 可知,250 W 的紫外光光照 4 h 后,L-酸的去除率为 74.6%;用 420 nm 滤光片过滤的紫外光作光源,光照 4 h 后,L-酸的去除率为 62.6%;以太阳光作光源,光照 4 h 后,L-酸的去除率为 25.4%。由此可见,

所制备的催化剂既具有较好的可见光活性,又具有较好的紫外光活性。由于太阳光照射在反应器上的强度比 250 W 的光强低,因而 L-酸的去除率偏低。

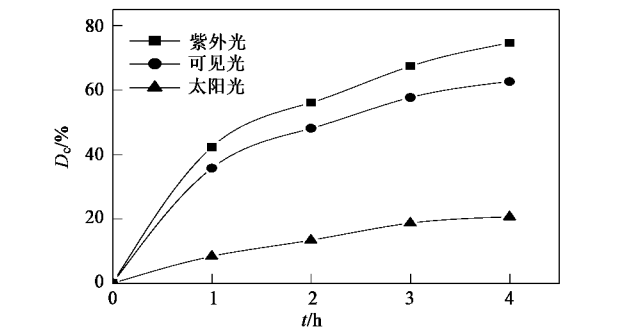


图 4 不同光源对 L-酸去除率的影响

Fig.4 Effect of the different light source on degradation of L-acid

图 5 为 100 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液在不同催化剂、不同光源下,L-酸的去除率以及对溶液总有机碳的去除率随时间的变化。

从图 5 可知,Mo-TiO₂/AC 与 TiO₂/AC 催化剂紫外光活性基本相同,但掺杂前后催化剂对 420 nm 以上可见光的活性相差很大。对于 100 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液采用 420 nm 的滤光片滤除紫外光后,反应 4 h 时的去除率达到 57%,而未掺杂的催化剂在此条件下 L-酸去除率只有 13%。比较图 5(a)和 5(b)可知,有机物的去除率高时,总有机碳的去除率也较高。这主要是由于 Mo⁶⁺ 掺杂使 TiO₂ 吸收光谱产生了红移,Mo-TiO₂/AC 能够吸收 420 nm 以上的光波而具有可见光活性。TiO₂ 在光照条件下产生的电子-空穴对 (e⁻-h⁺) 与溶解氧和水作用,生成了具有高化学活性的 HO· 自由基^[17],能快速降解反应物。同时,Mo-TiO₂/AC 光催化氧化能迅速吸附分解有机物,中间过程很短,中间体较少。

图 6 为不同浓度的 L-酸水溶液,按 1.5 节中的方法在 420 nm 以上光照射下,进行光降解后得到的不同初始浓度下的 ln(c₀/c_t)-t 关系曲线。实验结果表明 ln(c₀/c_t)-t 基本符合直线关系,说明此时 L-酸溶液的光催化降解反应基本符合一级动力学规律。

2.4 负载次数对光催化活性的影响

活性炭经 Mo-TiO₂ 溶胶多次负载制得的 Mo-TiO₂/AC 的比表面积、TiO₂ 的负载量以及对初始浓度为 60 mg·L⁻¹ 的 L-酸溶液,在 250 W 高压汞灯下光降解 1 h 的去除率的实验结果列于表 2 中。

从表 2 的结果可见,多次负载能够提高 TiO₂ 的

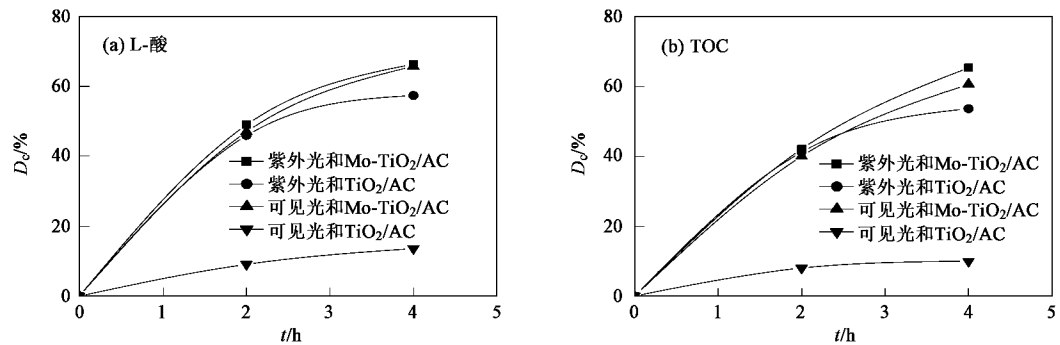


图 5 L-酸的去除率和 TOC 的去除率与时间的关系

Fig.5 Relationship curve between the removal efficiency of L-acid and TOC of solution and time

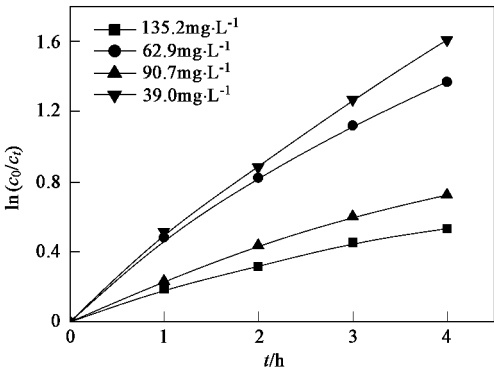


图 6 不同初始浓度的 L-酸的光降解

Fig.6 Effect of the initial concentration of L-acid on its degradation

负载量,但比表面积迅速下降,负载催化剂的光催化活性也迅速下降.其原因主要是随着负载次数的增加,在负载膜内部的 TiO_2 晶粒会发生团聚和长大,引起比表面积和催化反应活性中心的减少,这也可以使负载膜的光催化活性下降^[18].

表 2 活性炭样品上 TiO_2 的负载量、比表面积、L-酸光解 1 h 的去除率

Table 2 TiO_2 loading, specific areas of different activated carbon and degradation rate of L-acid			
负载次数	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	TiO_2 负载量 / $\%$	L-酸的去除率 / $\%$
1	862.71	11.44	42.3
2	843.89	12.69	40.0
3	681.93	14.62	28.4
4	478.29	27.78	20.1

2.5 $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 负载光催化剂的重复使用效果

为考察 $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 负载光催化剂的重复使用效果,以 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L-酸溶液为待降解物,加入 0.4 g 负载 $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂按照 1.5 节中的方法,以 250 W 紫外光为光源加 420 nm 滤光片后,对 L-酸

光催化降解并计算 4 h 的去除率, $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂重复使用前洗涤、烘干.实验结果见表 3.从表 3 可知,在反复使用 4 次时,光催化去除率变化较小(由于反复使用催化剂的数量上有所减少,故多次使用后,去除率略有下降),说明所制备的催化剂可以反复使用.

表 3 催化剂的使用次数和去除率的测定结果

Table 3 Removal efficiency of L-acid associated with using times of photocatalyst

使用次数	L-酸的去除率/ $\%$
第 1 次	62.3
第 2 次	60.8
第 3 次	59.3
第 4 次	57.8

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶和浸渍法制备的 $\text{Mo-TiO}_2/\text{AC}$ 负载催化剂,具有较好的紫外及可见活性. Mo^{6+} 的掺杂扩展 TiO_2 光吸收波长的范围,提高了 TiO_2 的可见光活性.活性炭负载的 TiO_2 比纯 TiO_2 有较大的吸附能力, Mo^{6+} 的掺杂不影响催化剂的吸附性能.

(2)增加负载次数,能提高活性炭上 TiO_2 的负载量,但比表面积下降,光催化活性下降.

(3) $\text{Mo-TiO}_2/\text{C}$ 负载催化剂对 L-酸有较好的可见光活性,L-酸溶液的光催化降解反应基本符合一级动力学规律,催化剂可反复使用.

参考文献:

[1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69 ~ 96.

[2] 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[J].环境科学进展,1997, 5(3):1 ~ 10.

[3] 程萍,顾明元,金燕苹. TiO₂ 光催化可见光化研究进展[J]. 化学进展, 2005, **17**(1): 8 ~ 13.

[4] Wang Y H. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension [J]. Water Research, 2000, **34**(3): 990 ~ 994.

[5] Tryba B, Morawski A W, Inagki M. A new route for preparation of TiO₂-mounted activated carbon [J]. Applied Catalysis B, 2003, **46**(1): 203 ~ 208.

[6] 高远,徐安武,祝静艳. RE/TiO₂ 用于 NO₂-光催化氧化的研究[J]. 催化学报, 2001, **22**(1): 53 ~ 56.

[7] Shuji Fukahori, Hideaki Ichiura, Takuya Kitaoka, *et al.* Capturing of bisphenol a photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets [J]. Applied Catalysis B, 2003, **46**(3): 453 ~ 462.

[8] Hiroyuki U, Shigeyoshi I, Hiroshi Y. Photocatalytic decomposition of propyzamide using TiO₂ supported on activated carbon [J]. Chem Lett, 1993, (12): 1995 ~ 1998.

[9] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等. TiO₂/活性炭复合体的制备及其表征[J]. 材料科学与工艺, 2005, **13**(5): 537 ~ 540.

[10] GB/T 7702.6-1977, 煤质粒状活性炭试验方法[S].

[11] 马秀燕, 尹琴. 钒钛磁矿中二氧化钛的测定[J]. 南方钢铁, 2000, **116**: 20 ~ 22.

[12] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, **19**(3): 229 ~ 233.

[13] 成英之, 张渊明, 唐渝. WO₃-TiO₂ 薄膜型复合光催化剂的制备和性能[J]. 催化学报, 2001, **22**(2): 203 ~ 205.

[14] 韩维屏, 尹喜林, 李永战. MoO₃ 与 TiO₂ 界面化学分散的研究[J]. 催化学报, 1992, **13**(1): 19 ~ 23.

[15] 崔鹏, 范益群, 徐南平, 等. TiO₂ 光负载膜的制备、表征及光催化性能[J]. 催化学报, 2000, **21**(5): 494 ~ 496.

[16] 王玉萍, 彭盘英, 丁海燕, 等. TiO₂/活性炭负载光催化剂的制备与光催化[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(5): 611 ~ 617.

[17] 张梅, 杨绪杰, 陆路德, 等. 纳米 TiO₂——一种性能优良的光催化剂[J]. 化工新型材料, 2000, **28**(4): 10 ~ 13.

[18] 杨庆, 郭奋, 邢颖, 等. TiO₂ 多孔性薄膜光催化降解低浓度甲醛[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 35 ~ 39.