

弹药库房挥发性有机物吸附-光催化降解复合材料研究进展

蔺波涛, 施冬梅

(军械工程学院弹药工程系, 石家庄 050003)

摘要: 综述了弹药库房中有毒有害气体的来源和危害, 以及去除挥发性有机物的技术方法, 介绍了光催化降解理论基础、光催化剂的结构和改性措施、吸附剂的种类和吸附-光催化复合材料的制备方法, 指出了当前光催化降解挥发性有机物存在的主要问题, 结合弹药库房实际环境, 提出了未来主要的研究方向。

关键词: 弹药库房; 挥发性有机物; 吸附; 光催化

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.03.023

中图分类号: TJ55 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)03-0121-06

Research Progress of Composite Materials for Adsorption and Photocatalytic Degradation of VOCs in the Ammunition Room

LIN Bo-tao, SHI Dong-mei

(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

ABSTRACT: This paper mainly summarizes the source and harm of poisonous and harmful gases in the ammunition room, and the methods to remove the volatile organic compounds, and introduces the theoretical basis of photocatalytic degradation, the structure of photocatalysts, the modification measures, the type of adsorbents, and the preparation methods of photocatalytic composite materials. The paper points out the problems existing in the current photocatalytic degradation of volatile organic compounds and puts forward the main orientation of this research.

KEY WORDS: ammunition room; VOCs; adsorption; photocatalysis

后方弹药仓库是我军弹药的储备和供应基地, 是我军装备保障系统的重要组成部分^[1]。为了保证弹药储存的安全性以及延长弹药储存寿命, 弹药一般储存在洞库里, 同时采取密闭的措施来减少外界大气环境对弹药质量的影响。在华南、四川以及长江中下游地区的弹药库房, 全年密闭时间长达9个多月^[2]。由于弹

药库房每年通风时间有限, 库内外空气不能形成对流, 再加上弹药在库房内储存时间较长, 尤其是战略储备仓库, 弹药储备数量大, 弹药的发射药、炸药、包装和涂料释放的 NO_x 、CO、VOCs(挥发性有机物)等有毒有害气体得不到及时消除。随着这些气体的聚集, 对弹药库房的安全以及库房中作业人员的身体健康

收稿日期: 2015-01-06; 修订日期: 2015-02-16

Received: 2015-01-06; Revised: 2015-02-16

作者简介: 蔺波涛(1987—), 男, 硕士, 主要研究方向为防护材料与特种能源技术。

Biography: LIN Bo-tao(1987—), Male, Master, Research focus: fence material and special type energy.

构成威胁。因此,研究如何去除这些有毒气体,特别是挥发性有机物,对于保证弹药在长期储存过程中的安全稳定和官兵在仓储作业过程中的人身安全具有重要意义。

1 弹药库房挥发性有机物的来源及危害

弹药在长期储存过程中,弹药的发射药、炸药具有缓慢自行分解的特征。主要化学变化有自行分解、水解、自催化分解以及热分解等。弹药包装箱板材使用的各种黏合剂、弹药内包装材料的基料、箱体和弹体上的涂料等都可挥发出醛类、苯类、烯类、酚类等有机物^[3]。

部分挥发性有机物有毒,并伴有刺激性气味,具有致癌性和遗传中毒性,长期处于挥发性有机物污染的环境中,会给人的眼睛、呼吸、血液、神经系统造成暂时性或永久性的病变^[4]。另外,一些挥发性有机物具有易燃易爆的特点,它们的存在给弹药的质量、安全管带来一定的威胁。如云爆剂的成分之一硝酸异丙酯,与空气混合后遇明火易爆炸,爆炸极限范围为2%~100%(V/V),尽管长储条件下存放云爆弹的库房硝酸异丙酯的含量较低,但弹丸失封后,包装筒内的硝酸异丙酯浓度很容易达到爆炸下限水平,极可能对库房安全造成危害。同时硝酸异丙酯与密封油、橡胶、密封漆等不相容,可引起橡胶溶胀、溶解各种密封漆、降低火工药剂的性能,造成弹药失封、失效,电点火头、电雷管在硝酸异丙酯环境中的变化分别如图1、图2所示。

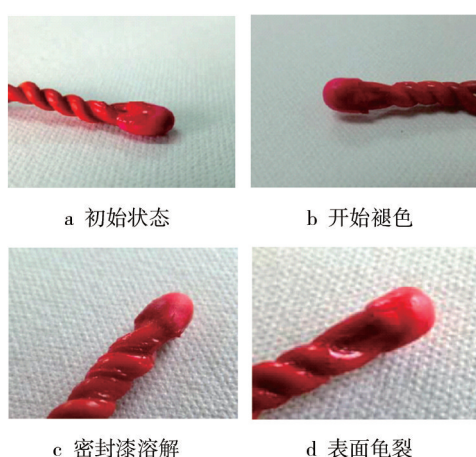


图1 电点火头在硝酸异丙酯环境中的变化

Fig.1 Changes of electric ignition head sealed in NPN

2 挥发性有机物去除方法

挥发性有机物不仅对军事领域弹药库房的安全

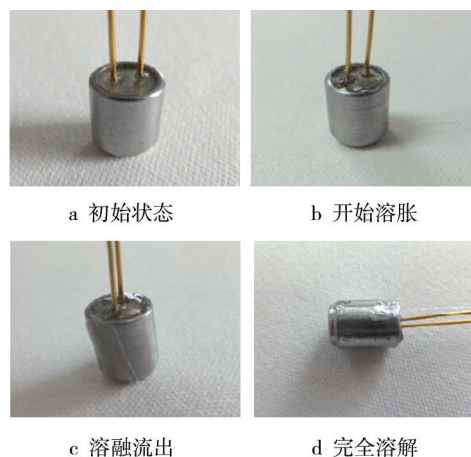


图2 电雷管在硝酸异丙酯环境中的变化

Fig.2 Changes of electric detonator sealed in NPN

管理带来危害,随着社会经济的发展,现代化学合成的装饰和建筑材料更是造成室内挥发性有机物污染的罪魁祸首,如何高效去除挥发性有机物已成为近年来急需研究和解决的热点问题。目前,人们对低浓度挥发性有机物的处理技术研究已取得较大进展,并开发出多种有效方法,主要有吸附法、光催化氧化法和生物法^[5]。

1) 吸附法是利用多孔性材料与挥发性有机物接触时,利用吸附剂表面的分子吸引力或化学键力把挥发性有机物组分吸附在其表面,是当前比较成熟也是使用较多的处理技术,但是该方法存在吸附饱和失效,容易吸附胶粒物质或杂质而导致中毒失效,可能存在二次污染等缺点。

2) 光催化氧化法是近20年发展起来的空气治理技术,利用TiO₂光催化剂的光催化活性,在紫外光的照射下,使其表面的挥发性有机物发生氧化还原反应。TiO₂本身吸附性差,库房内挥发性有机物浓度比较低,光催化剂降解挥发性有机物反应速率较慢,以及中间产物可能造成二次污染。另外,光的穿透深度易受影响,而且难于回收重复利用。

3) 生物法是指附着在滤料介质上的微生物利用有机物作为维持生命活动的碳源和能源,从而将有机物分解为CO₂和H₂O。该法处理设备比较简单、生成二次污染物较少,但对温度、pH值等运行条件要求严格。

3 吸附-光催化复合材料降解挥发性有机物的研究

研究表明^[6-8],将吸附法与光催化技术相结合,将

光催化剂负载到吸附性物质,制备成吸附-光催化复合材料,利用吸附剂的吸附能力,加速挥发性有机物向光催化剂表面的扩散,从而在光催化剂表面形成局部高浓度环境,进而提高光催化反应速率,对实现大规模应用和工业化生产具有重大意义。

3.1 作用机理

3.1.1 光催化剂的作用机理

半导体能带结构由充满电子的低能价带和空的高能导带两部分构成,价带和导带之间的区域大小称为禁带宽度,以TiO₂光催化剂为例,结构如图3所示。

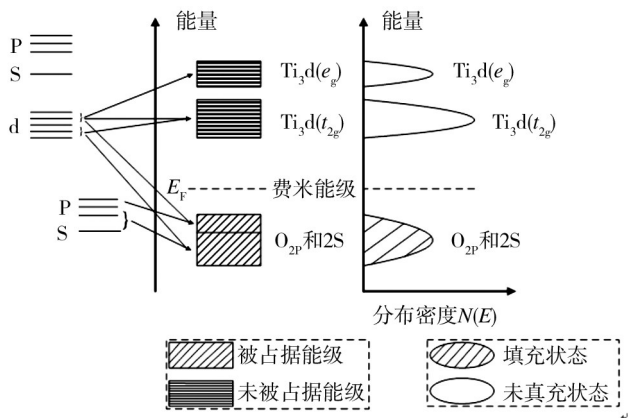


图3 氧化钛的能带结构
Fig.3 Band structure of TiO₂

半导体的光吸收阈值(λ_g)与禁带宽度(E_g)的关系式为:

λ_g=1240/E_g (1)

当用能量(hν)大于或等于能隙(E_g)的光照射TiO₂时,价带中的电子就会被激发到导带,形成具有强还原性带负电的电子(e⁻),价带上产生具有强氧化性带正电的空穴(h⁺),即形成光生电子-空穴对^[9]。这些电子-空穴对转移到TiO₂表面,一方面,具有强氧化性的空穴可以直接与有机物作用,另一方面,电子-空穴对可与吸附在TiO₂表面的H₂O, O₂反应生成氧化能力极强的H₂O₂, —OH基团和HOO—基团等,可以将挥发性有机物最终氧化成CO₂和H₂O。半导体催化原理如图4所示。

具体反应式为^[10]:

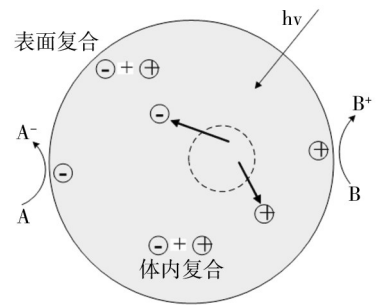
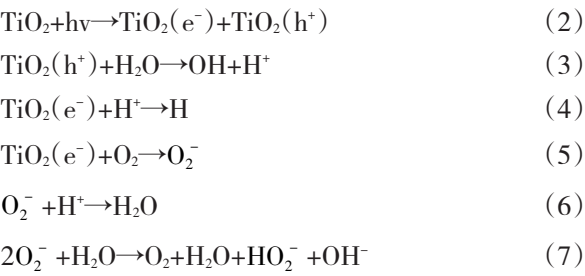
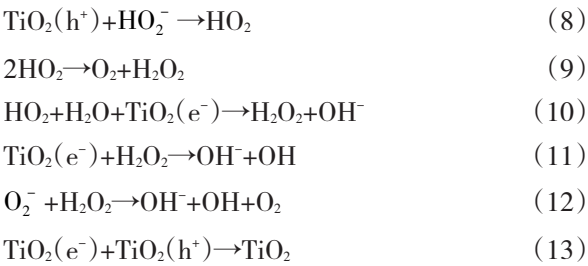


图4 光催化反应原理
Fig.4 Photocatalytic mechanism of TiO₂



3.1.2 光催化剂与吸附剂的协同作用

光催化降解挥发性有机物,是气相反应物与固相光催化剂的表面接触,发生在两相界面上的一种反应,属于多相催化反应。将光催化剂负载到吸附剂上,制备出吸附-光催化复合材料,该材料同时具备吸附和光催化功能。一方面光催化剂把吸附在吸附剂上的挥发性有机物及时降解,形成吸附剂上内外质的浓度差,实现吸附剂的原位再生能力,增加其吸附量^[11];另一方面,吸附剂利用自身的吸附能力对挥发性有机物进行富集、浓缩,增加局部浓度。同时可以捕获中间产物,提高矿化率^[12]。

3.2 TiO₂光催化的研究

TiO₂有锐钛矿、金红石和板钛矿三种晶型,这些晶型都是以[TiO₆]八面体为基本结构单元,但锐钛矿晶型的八面体主要以共边方式连接,而金红石和板钛矿晶型以共顶点方式^[13]。由于锐钛矿型和金红石型二者的八面体的连接方式和畸变程度的不同,导致了两种晶型具有不同的质量密度和电子能带结构,以致它们的光催化活性也有所不同^[14]:一方面锐钛矿型的TiO₂的表面活性态中心较金红石型多;另一方面金红石型TiO₂对O₂的吸附能力差,而且比表面积较小,光生电子和空穴容易复合,从而锐钛矿型TiO₂有更好的光催化活性^[15]。

3.2.1 TiO₂光催化存在的不足

虽然TiO₂光催化技术已被众多科研工作者研究几十年,但依然没有实现产业化运用。目前主要存在

的问题如下所述。

1) 量子效率较低,光生电子-空穴对的复合率高,导致光催化活性比较低。由于 TiO_2 的禁带宽度为3.2 eV,只能吸收波长小于387 nm的紫外光,而这种紫外光只占太阳能的4%~6%,导致太阳的利用率极低。在弹药库房相对密闭的环境中,在紫外光的照射下,部分具有光化学反应性^[16]挥发性有机物,会与其他化学物质(如 NO_x 等)反应,造成次生污染。

2) TiO_2 的选择吸附性差,气固反应中生成的 H_2O 和 CO_2 极易吸附在 TiO_2 表面,从而造成光催化反应速度的降低^[17]。

3) 负载的 TiO_2 在载体表面分布不均匀、光催化面积小以及易脱落,导致 TiO_2 的活性低及耐用性差。

4) TiO_2 光催化降解挥发性有机物的机理研究还不够系统,缺乏验证手段。

5) 目前关于光催化反应器的研究设计较少,缺乏能应用于实际环境的光催化反应装置。

3.2.2 改性措施

1) 金属离子掺杂。将金属离子引入到 TiO_2 晶格中,通过取代 Ti^{4+} 或间隙掺杂,在晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格结构,影响光生电子和空穴的运动状况,调整其分布状态,降低电子和空穴复合几率。使 TiO_2 吸收阈值波长发生红移,提高光吸收能力^[18],如图5所示。Meera Sidheswaran等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了Ce掺杂的二氧化钛催化剂,在可见光的激发下,表现出较好的化学稳定性,可以用来降解挥发性有机物。孙剑等^[20]以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,制备La掺杂 TiO_2 膜,考察在可见光的照射下降解气相甲苯的性能。研究发现,La掺杂可以诱发 TiO_2 的可见光催化活性,抑制 TiO_2 的晶型转变,提高相变温度,减小晶粒尺寸,增大比表面积。罗沙等^[21]采用水解法,以 TiCl_4 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了Gd掺杂的 TiO_2 光催化剂,并通过浸涂法负载在活性炭纤维表面,降解气相苯。结果表明,Gd掺杂可以抑制 TiO_2 晶粒生长,减缓 TiO_2 失活。

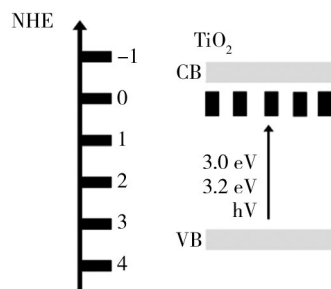


图5 金属离子掺杂 TiO_2 的能级

Fig.5 Band level of metal ion impurities in TiO_2

2) 非金属离子掺杂。非金属掺杂后,由于O的2P轨道和非金属中能级与其能量接近的P轨道杂化后,价带宽化上移,禁带宽度相应减小,从而可吸收可见光,产生光生载流子而发生氧化还原反应^[22],如图6所示。杨文秀等^[23]以钛酸丁酯为钛源,硼酸和氨水为掺杂剂,采用溶胶-凝胶法制备B,N共掺杂 TiO_2 光催化剂。研究表明,B和N以间隙方式进入 TiO_2 晶格中,形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}$, $\text{Ti}-\text{O}-\text{B}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{B}-\text{N}$ 结构,催化剂吸收带边明显红移,对可见光吸收增强。

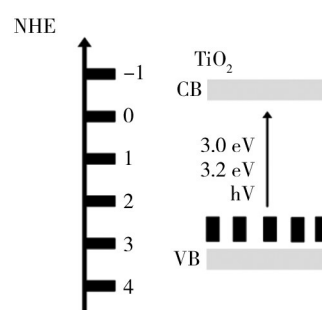


图6 非金属掺杂 TiO_2 的能级

Fig.6 Band level of nonmetal ion impurities in TiO_2

3) 复合半导体。半导体复合是将禁带宽度不同的两种半导体复合在一起,利用半导体之间的能级差,抑制电子-空穴对的复合。通过界面异质结构,促进光生载流子的分离,从而提高光催化活性^[24-25],如图7所示。

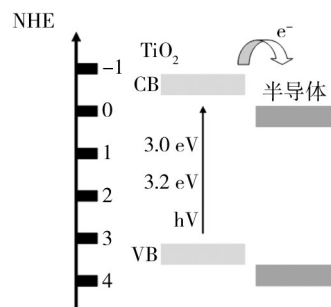


图7 半导体复合 TiO_2 能级

Fig.7 Band level of the coupled TiO_2

3.3 吸附剂的选择

吸附剂分为无机和有机类,以无机吸附剂应用较多。常见的无机吸附剂有活性炭、活性炭纤维、活性氧化铝、硅胶、沸石分子筛等。常用吸附剂的主要性质见表1。

理想的挥发性有机物吸附剂应具备以下特性^[26]:具有密集的细孔结构,较大的比表面积;可逆吸附,吸附量大;表面疏水性强,热稳定好,化学性质稳定,耐

表1 常用吸附剂的主要性质^[27]
Table 1 Main properties of commonly used adsorbents

吸附剂类型	热容/(kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	堆积密度/(kg·m ⁻³)	操作温度上限/K	再生温度/K	平均孔径/μm	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
活性炭纤维	0.836~1.254	200~600	423	373~413	15~25	600~1600
沸石分子筛(5A)	0.794	800	873	473~573	5	——
硅胶	0.92	800	673	393~423	22	600
活性氧化铝	0.836~1.054	750~1000	773	473~523	18~48	210~360

酸碱;易再生,成本低廉,便于设计成形,对空气阻力小;透光性好,负载的催化剂尽可能多的被照射激活;挥发性有机物在吸附剂上的吸附强度应小于在光催化剂上的吸附强度,便于吸附剂上的有机物向光催化活性中心迁移。

活性炭纤维(ACF)是一种多孔性吸附材料,其结构如图8所示。其微孔占总体积的90%以上,直接分布于纤维的表面,孔径小且是单分散,具有比表面积大、吸附力强、吸附容量大和吸脱附速率快等优点。同时ACF表面含氧极性官能团丰富,以ACF作为载体负载TiO₂时,两者间除了物理结合作用外,还存在含氧极性官能团与TiO₂以共价键结合作用,负载牢度明显增强^[28]。ACF特殊的宏观结构,不仅对气体的流动阻力较小,而且有利于增加TiO₂接受光照的有效面积,提高光源的利用率,适合用于对气相有机物吸附降解。

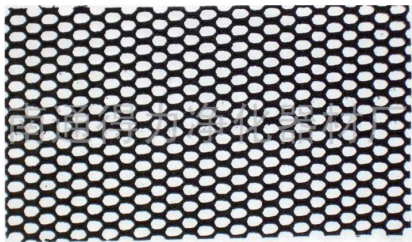


图8 网状活性炭纤维结构
Fig.8 The structure of ACF

4 吸附-光催化复合材料的制备方法

吸附剂负载TiO₂光催化剂主要有两种方式:一种是直接将TiO₂粉末通过物理法固定在合适的吸附剂上;另一种是将TiO₂的前驱体通过化学变化形成TiO₂而沉积在吸附载体上。

4.1 物理法

物理法是指直接将TiO₂粉末通过物理方法固定在吸附剂载体上,不涉及化学反应,主要有粉体烧结

法、偶联法和浸渍法。
粉体烧结法是将TiO₂纳米粒子置于水或醇类中形成悬浮液,将载体浸入其中,一定时间后取出,使载体表面负载上TiO₂粉体。将负载TiO₂粉体的载体干燥、脱水(或醇),然后在300~500℃烧结即得产物。此法操作简单,制得的复合材料光催化活性也较高,但存在牢固性较差、分布不均匀、透光性较低等不足。Yuan Rusheng^[29]等采用烧结法制备了TiO₂/ACF光催化材料,以β-环糊精为降解物。结果表明,复合材料对β-环糊精有良好的吸附光催化性能,但是TiO₂是以物理作用负载于ACF表面,结合牢度较弱。

4.2 化学法

化学法包括溶胶-凝胶法、水解法、微乳液法、水热法等,常用的方法是溶胶-凝胶法。
溶胶-凝胶法^[30]是以钛的无机盐类或者钛酸酯类作为钛源,无水乙醇、正丁醇或异丙醇作为溶剂,液体无机钛盐则直接取用,在室温下加入到中强酸度的水溶液中,一般用HNO₃,HCl或CH₃COOH调节(pH值在3.0左右),加入乙酰丙酮作为抑制剂,抑制钛盐过快水解。然后用浸渍法或旋涂法将TiO₂溶胶涂布载体上,干燥形成凝胶,恒温煅烧一定时间即成。制得的TiO₂薄膜,具有较高的光催化活性,分布均匀,牢固性强。这种方法工艺简单,条件温和,可将TiO₂的制备与负载一次完成;缺点是需经煅烧才能形成完善的晶体结构,煅烧过程易造成TiO₂晶粒发生团聚,而且对载体要求较高。

于竹琴等^[31]用溶胶-凝胶法制备了活性炭纤维负载的TiO₂光催化剂,研究表明,ACF的加入有利于锐钛矿相的TiO₂的生成,TiO₂/ACF在200~800nm的范围内对光的吸收显著增强,沉积在活性炭纤维的TiO₂多以裂纹薄膜的形式存在。Arafia等^[32]采用溶胶-凝胶法,将制备的TiO₂负载到活性炭纤维上,在紫外光照射下降解甲醇和乙醇,发现在连续气相反应下催化剂易失活。刘建华等^[33]采用溶胶-凝胶法制备了TiO₂/ACF复合催化剂,以气态苯为目标降解物进行光催化

降解研究,研究表明, TiO_2 在吸附剂表面形成了均匀的薄膜。

5 结语

综合比较室内低浓度挥发性有机物去除手段的优缺点,以及结合弹药库房这种比较特殊的环境,采用吸附-光催化复合材料来降解挥发性有机物是行之有效的一种方法。尽管前人从吸附剂种类的选择、 TiO_2 的制备方法、 TiO_2 的结构形状和改性手段以及吸附剂负载 TiO_2 的方式等方面进行了大量的研究^[34],但是 TiO_2 光催化降解挥发性有机物的机理研究方面还不够完善,负载到吸附剂上的 TiO_2 光催化性能相对较低,而且关于吸附-光催化复合材料配套装置研究较少。因此,对光催化机理的加深研究、设计高效的反应装置、探索更加有效的改性手段以及光催化反应中的载体效应来提高 TiO_2 的可见光催化效率仍然是光催化降解挥发性有机物领域所关注的焦点^[35]。

参考文献:

- [1] 安振涛,高欣宝,祁立雷. 弹药储存与环境控制[M]. 北京:国防工业出版社,2013.
AN Zhen-tao, GAO Xin-bao, QI Li-lei. Storing and Condition control of Ammunition[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013.
- [2] 李勇. 弹药库房密闭期间有害气体分析监测研究[D]. 石家庄:军械工程学院,2002.
LI Yong. Study of Harmful Gas Analysis and Monitor in Ammunition Storeroom[D]. Shijiazhuang: Ordnance Engineering College, 2002.
- [3] 刘建国. 弹药库房有害气体分布及检测技术研究[D]. 石家庄:军械工程学院,2013.
LIU Jian-guo. Study of Harmful Gas Distribution Detection Technology[D]. Shijiazhuang: Ordnance Engineering College, 2013.
- [4] 孙咏梅,戴树桂,裘著革. 香烟烟雾成分分析及其对DNA生物氧化能力研究[J]. 环境与健康, 2002, 18(4): 203—206.
SUN Yong-mei, DAI Shu-gui, XI Zhu-ge. Study of Cigarette Smog Composition Analysis and Oxidation to DNA[J]. Environment and Health, 2002, 18(4): 203—206.
- [5] 郝吉明,马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社,2002.
HAO Ji-ming, MA Guang-da. The Control Project of Air Pollute[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [6] 李太友. 有机污染物的半导体光催化氧化研究进展综述[J]. 江汉大学学报, 1999, 16(3): 12—16.
LI Tai-you. Study Progress of Photolysis of Organic Pollution[J]. Jiangnan University Journal, 1999, 16(3): 12—16.
- [7] ANDREW M, STEPHEN L H. An Overview of Semiconductor Photocatalysis[J]. J Photochem Photobio A Chem, 1997, 108(1): 1—35.
- [8] TSUKASA T, NORIHIKO T, YONEYAMA H. Effect of Activated Carbon Contention TiO_2 Loaded Activated Carbon on Photodegradation Behaviors of Dichloromethane[J]. J Photochem Photobio A Chem, 1997, 103(3): 153—157.
- [9] TAKEDA N, LWATA N, YONEYAMA H, et al. Influence of Carbon Black as an Adsorbent Used in TiO_2 Photocatalyst Films on Photodegradation Behaviors of Propylamide[J]. J Catal, 1998, 177(2): 240—246.
- [10] 刘守新,刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
LIU Shou-xin, LIU Hong. Foundation and Applying of Photocatalysis and Photoelectricity[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [11] 李晓娥,祖庸. 纳米 TiO_2 光催化氧化机理及应用[J]. 化工进展, 1999(4): 35—37.
LI Xiao-e, ZU Yong. Mechanism and Applying of Nano TiO_2 Photocatalysis[J]. Chemical Progress, 1999(4): 35—37.
- [12] 陈芳艳,朱娇,唐玉斌. TiO_2/AC 复合光催化剂的研究进展[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(3): 7—11.
CHEN Fang-yan, ZHU Jiao, TANG Yu-bin. Study Progress of TiO_2/AC composite photocatalysis[J]. Industry Water and Waste Water, 2009, 40(3): 7—11.
- [13] 杨青山,肖新颜,万彩霞,等. 活性炭负载 TiO_2 光催化材料的研究[J]. 材料导报, 2009, 32(5): 71—74.
YANG Qing-shan, XIAO Xin-yan, WAN Cai-xia. Study of AC Loading TiO_2 [J]. Material Journal, 2009, 32(5): 71—74.
- [14] 胡绍争. 纳米二氧化钛的合成、改性及光催化性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2010.
HU Shao-zheng. Study of Nano TiO_2 COMPOSE, Modify and Photocatalysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [15] CHEN Y, CAO Y, BAI Y. Study on Photoelectric Properties of TiO_2 Nanoparticle[J]. J Vac Sci Technol B, 1997(15): 1442—1444.
- [16] TANAKA K, CAPULE M F V, HISANAH T. Effect of Crystallinity of TiO_2 on Its Photocatalytic Action[J]. Chemical Physics Letters, 1991, 187(1—2): 73—76.
- [17] KAO A S. Formation and Removal Reaction of Hazardous Air Pollutants[J]. Air & Waste Asssoc Manage, 1994, 44: 683—696.
- [18] 郭焕祖. 医疗废物蒸汽灭菌装置尾气分析及光催化降解的

(下转第146页)

- [10] JI Z, SARKAR T K, JUNG B H, et al. A Stable Solution of Time Domain Electric Field Integral Equation for Thin-wire Antennas Using the Laguerre Polynomials[J]. IEEE Trans Antennas Propag, 2004, 52(10):2641—2649.
- [11] BENFORD J, SWEGLE J A, SCHAMILOGLU E. High Power Microwaves[M]. Florida: CRC Press, 2007.
- [12] LIU Q F, YIN W Y, XUE M F, et al. Shielding Characterization of Metallic Enclosures with Multiple Slots and a Thin Wire Antenna Loaded: Multiple Oblique EMP Incidence with Arbitrary Polarization[J]. IEEE Trans Electromagn Compat, 2009, 51(2):284—292.

(上接第126页)

- 研究[D]. 天津:天津大学, 2010.
- GUO Huan-zu. Study of Analysis and Photocatalysis of Medical Treatment Rubbish Steam Sterilization Device Tail Gas[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [19] 王程, 施惠生, 李艳. 离子掺杂改性纳米TiO₂光催化剂的研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(8):688—692.
- WANG Cheng, SHI Hui-sheng, LI Yan. Study Progress of Ion Doping TiO₂[J]. Chemistry Journal, 2011, 74(8):688—692.
- [20] MEERA Sidheswaran. Visible Light Photocatalytic Oxidation of Toluene Using a Cerium-Doped Titania Catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(10):3346—3357.
- [21] 孙剑, 刘守新. La掺杂TiO₂膜的制备及其对甲苯的去除性能[J]. 无机材料学报, 2010, 25(9):928—933.
- SUN Jian, LIU Shou-xin. Preparation of La Doping TiO₂ and Property of Photolytic Toluene[J]. Inorganic Materials Journal, 2010, 25(9):928—933.
- [22] 罗沙, 刘守新. Gd掺杂TiO₂/活性炭纤维复合材料的制备及表征[J]. 应用化学, 2011, 28(1):66—71.
- LUO Sha, LIU Shou-xin. Preparation and Characterization of Gd doping TiO₂/ACF[J]. Apply Chemistry, 2011, 28(1):66—71.
- [23] 黄兰芬, 宋宁, 姚云. 纳米TiO₂光催化剂掺杂改性的研究进展[J]. 钛工业进展, 2009, 26(3):22—24.
- HUANG Lan-fen, SONG Ning, YAO Yun. Study Progress of Nano TiO₂ Doping Modifying[J]. Ti Industry Progress, 2009, 26(3):22—24.
- [24] 杨文秀, 董文, 黄海凤. 硼氮共掺杂TiO₂粉末制备及光催化活性研究[J]. 工业催化, 2013, 21(6):46—50.
- YANG Wen-xiu, DONG Wen, HUANG Hai-feng. Research of B-N Doping TiO₂ Preparation and Photocatalytic[J]. Industry Catalysis, 2013, 21(6):46—50.
- [25] WAGER J F. Transparent Electronics: Schottky Barrier and Heterojunction Considerations[J]. Thin Film Solids, 2008, 516(8):1755—1764.
- [26] SMITH W, ZHAO Y. Enhanced Photocatalytic Activity by Aligned WO₃/TiO₂ Two-layer Nanorod Arrays[J]. Phys Chem C, 2008, 112(49):19635—19641.
- [27] 季学李, 羌宁. 空气污染控制工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- JI Xue-li, QIANG Ning. The Control Engineering of Air Pollution[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [28] 田森林. 有机膨润土吸附挥发性有机物的相关特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- TIAN Sen-lin. Related Character Study of Organobentonite Adsorpting VOCs[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [29] 朱翟峰. 碳纤维负载TiO₂复相光催化材料的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010.
- ZHU Zhai-feng. Research of ACF Loading TiO₂ Photocatalytic Materials[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2010.
- [30] YUAN R, GUAN R. Effect of the Pore Size of TiO₂ Loaded Activated Carbon Fiber on Its Photocatalytic Activity[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(12):1329—1334.
- [31] 于竹芹, 李坚, 金毓. 活性炭纤维负载TiO₂光催化降解甲醛研究[J]. 工业催化, 2008, 16(7):71—74.
- YU Zhu-qin, LI Jian, JIN Yu. Research of ACF Loading TiO₂ Photocatalytic Degradation to Methanal[J]. Industry Catalysis, 2008, 16(7):71—74.
- [32] ARAFIA J, DOFIA R, IGUEZ J M, et al. FTIR Study of Gas Phase Alcohols Photocatalytic Degradation with TiO₂ and AC/TiO₂[J]. Appl Catal B, 2004, 53:221—232.
- [33] 刘建华, 杨蓉, 李松海. TiO₂/ACF光催化再生复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2006(8):61—65.
- LIU Jian-rong, YANG Rong, LI Song-hai. Progress of TiO₂/ACF Photocatalytic Composite Materials[J]. Materials Engineering, 2006(8):61—65.
- [34] LIU S X, LIU Z F. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Removal of Gaseous Benzene over TiO₂/ACF Composite Prepared by Improved Sol-Gel Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24:209—214.
- [35] LU Sheng-yong. Photocatalytic Decomposition on Nano-TiO₂: Destruction of Chloroaromatic Compounds[J]. Chemosphere, 2011, 82(9):1215—1224.