

微波强化 TiO_2/AC 光催化剂的制备及其 光催化活性的研究

李亚峰¹, 于佳辉¹, 张大庆², 刘 莎¹

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 桓仁满族自治县环境保护局, 辽宁 本溪 117200)

摘 要 目的 研究微波强化活性炭负载型 TiO_2 催化剂的光催化活性, 确定催化剂的最佳制备条件. 方法 在自制的紫外光催化反应器中, 以活性艳红 X-3B 染料水样的脱色率为参数, 设计并讨论了微波辐射时间、微波功率及催化剂负载次数等单因素对光催化剂制备及其物理化学性质的影响. 结果 微波强化 TiO_2/AC 光催化剂的最佳制备条件为微波功率 520 W, 微波辐射时间 1.5 min, 负载次数 3 次, 其处理活性艳红 X-3B 染料水样的脱色率可达 95.6%. 结论 微波辐射制备的光催化剂表面存在较多的缺陷和较丰富表面羟基, 提高了 TiO_2 表面电子-空穴对的分离效率, 提高了光催化降解的效率.

关键词 微波强化; 活性炭负载; 二氧化钛; 光催化氧化

中图分类号 X703.1

文献标志码 A

Preparation of Microwave-Enhanced TiO_2/AC Photocatalyst and its Photocatalytic Activity

LI Yafeng¹, YU Jiahui¹, ZHANG Daqing², LIU Sha¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;

2. Environmental protection bureau of Huanren Manchu Autonomous County, Benxi, China, 117200)

Abstract: The photocatalytic activity of microwave-enhanced activated carbon supported TiO_2 catalyst was studied to determine the optimal preparation conditions of the catalyst. In the self-made ultraviolet catalytic reactor to reactive brilliant red X-3B dye water decoloring rate as a parameter, design and discusses the microwave radiation time, microwave power and catalyst loading times of single factors such as light the influence of catalyst preparation and its physical and chemical properties. The optimum conditions for the microwave-enhanced TiO_2/AC photocatalyst were as follows: microwave power 520 W, microwave irradiation time 1.5 min, load frequency 3 times, and the decolorization rate of the treated brilliant red X-3B dye water sample was 95.6%. The surface of the photocatalyst prepared by microwave irradiation has many defects and abundant surface hydroxyls, which improves the separation efficiency of electron-hole pairs on the surface of TiO_2 and

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108277)

作者简介: 李亚峰(1960—), 男, 教授, 博士, 主要从事水污染控制理论与技术方面研究.

improves the efficiency of photocatalytic degradation.

Key words: microwave-enhanced; activated carbon; TiO₂; photocatalytic oxidation

为了有效地治理不同污染物对环境的破坏,开发研究污染物无害化新技术备受专家学者青睐,其中活性炭负载型 TiO₂ 光催化技术具有光化学性能好、氧化能力强^[1]等特点,解决了传统催化剂分离难、易失活、透光率低等问题,在废水净化处理方面广泛应用^[2-3]. 但光催化剂在制备过程中也存在不足之处,一般用溶胶-凝胶法制备光催化剂时,反应时间长,多孔性的和表面不平整的活性炭使 TiO₂ 溶胶难以在载体外表面分布均匀,且沉积在活性炭内的部分 TiO₂ 会使载体负载过厚,负载性差,光催化性能不能充分发挥^[4],为制备具有更好去除效果的催化剂,引入其他强化辅助作用是必要的. 微波是一种超高频电磁波,当其作为传输介质或其他改性源有着特殊的优势,逐渐形成了一项高效交叉工艺,称为微波化学^[5]. 近年来不少研究学者将微波应用于化学工业实际生产中,其中将微波应用于制备催化剂中^[6],可以强烈促进物质的理化反应,提高其反应活性,因此利用微波强化方式有望改善制备的光催化剂的性能. 王雷清等^[7]采用微波辐射干燥法制备铈掺杂的纳米二氧化钛光催化剂 TiO₂-Ce,结果表明微波辅助强化了 TiO₂-Ce 催化剂对甲基橙的催化氧化作用. 李慧杰等^[8]采用微波强化水热法及单一水热法两种方式制备了 TiO₂,研究表明微波辅助水热法制备样品的特征衍射峰强度更大,晶体生长更规整,易获得结晶度高、晶相单一、晶体生长良好的纳米 TiO₂. 徐文国等^[9]在低温环境下通过微波辅助作用快速高效地制备了粒径小且分布均匀的纳米二氧化钛,实验结果表明此条件下制备的二氧化钛是具有微纳结构的金红石和锐钛矿的复合体,明显提高了二氧化钛的催化效率.

TiO₂ 光催化技术是高级氧化法中的新

型热门技术,在目前的环境生态保护中可起到重要作用,近年来为进一步提高它的催化氧化能力,将其负载于某种载体上以固定相的方式进行反应是学者们研究的热点. 活性炭在废水的处理中作为吸附剂或载体的运用较多,且与微波共同作用时,会转变为“敏化剂”. 微波是近些年国内外学者研究的热门处理方法,但关于它与其他技术相结合的作用方式以及其对有机物的降解影响规律研究还不够深入. 鉴于此,笔者采用微波强化辅助法制备活性炭负载型 TiO₂ 光催化剂,通过单因素试验研究各反应因素对活性艳红 X-3B 染料水样脱色率的影响,研究表明微波强化负载型 TiO₂ 光催化剂对催化氧化处理染料废水具有较高的去除率,加速推广了光催化剂应用到实际污水处理中.

1 试 验

1.1 试验仪器和试剂

试验仪器设备见表 1,试剂及药品见表 2.

表 1 试验主要仪器设备

Table 1 The main equipment and apparatus of the experiment	
名称	型号
紫外-可见分光光度计	UV-9100
酸度计	HI 98127
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140A
马弗炉	HH-4
电子分析天平	FA1004N
磁力搅拌器	GSP-77-03
空气压缩机	ACO-318
气体转子流量计	LZBJ 6
X-衍射仪	D/Max-III A
紫外杀菌灯	20W
美的 Midea 微波反应器	MM721NG1-PW

表2 试验主要试剂及药品

Table 2 The main reagents and medicines of the experiment

名称	级别
30% H ₂ O ₂ 溶液	分析纯
钛酸正四丁酯	分析纯
重铬酸钾	分析纯
乙酰丙酮	分析纯
无水乙醇	分析纯
硝酸	分析纯
浓硫酸	分析纯
活性炭	颗粒
活性艳红 X-3B 染料	分析纯
蒸馏水	—
盐酸	分析纯
冰醋酸	分析纯
氢氧化钠	分析纯

1.2 微波强化 TiO₂/AC 光催化剂的制备

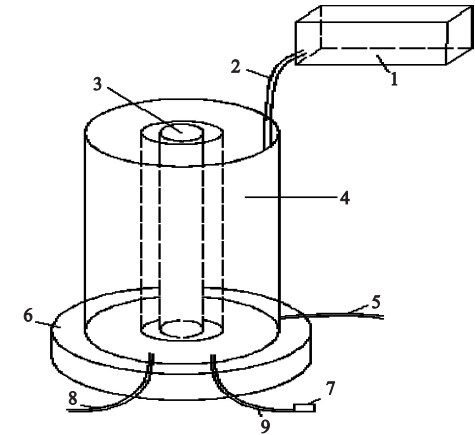
在室温下,量取 20 mL 的钛酸四丁酯(Ti(OH)₄)于烧杯中作为前驱体,在剧烈磁力搅拌的条件下加入 40 mL 无水乙醇(C₂H₅OH),恒温恒速搅拌 1h 后加入一定量的乙酰丙酮作为抑制剂,持续恒温恒速搅拌 30 min,形成 A 溶液. 在 A 溶液剧磁力拌下用滴定管逐滴加以 $m_{(乙醇)}:m_{(水)}:m_{(硝酸)}$ 为 10:6:1 的混合溶液,控制滴速为每秒钟 2 滴,继续恒温恒速搅拌 2 h 后得到淡黄色透明溶胶. 避光密封陈化 24 h 变为橙黄色溶胶. 将经过预处理的干燥活性炭颗粒,搅拌后浸渍于已陈化的 TiO₂ 溶胶中,匀速磁力搅拌 4 h 使其充分吸附溶胶,均匀负载得到TiO₂/AC 催化剂^[10].

将 TiO₂/AC 光催化剂置于改装后的带有回流装置的微波炉反应器中,在一定功率下微波辐射一定时间,将活性炭与 TiO₂ 溶胶分离后置于干燥箱内,在 110 ℃ 条件下干燥 2 h,然后在高温箱式电阻炉中煅烧处理 2 h. 重复以上过程,即可得到微波强化 TiO₂/AC 催化剂.

1.3 试验装置

试验装置为自制的以气-液-固三相体

系为研究对象的紫外光催化氧化装置. 由进水部分、出水部分、加药部分、配光区、曝气装置及附件组成. 利用紫外线杀菌灯为光源,并将紫外灯至于顶端开口的环状有机玻璃柱套管内部,垂直配置,可增加紫外光的透过率,以充分利用光源. 为防止紫外光外泄,装置外壁包裹一层锡箔纸. 紫外线杀菌灯功率为 20 W,特征波长为 253.7 nm. 柱状套管外径为 100 mm、内径为 90 mm、高为 600 mm,反应区有效容积约为 2.6 L. 试验装置见图 1.

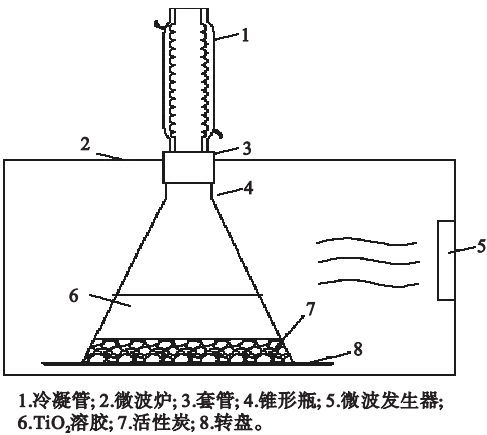


1.水箱;2.进水管;3.紫外灯;4.石英套管;5.取样管;6.支架;7.空压机;8.排气管;9.曝气管。

图1 紫外光催化氧化装置示意图

Fig. 1 Schematic of ultraviolet photocatalytic degradation reactor

微波强化试验装置如图 2 所示.



1.冷凝管;2.微波炉;3.套管;4.锥形瓶;5.微波发生器;6.TiO₂溶胶;7.活性炭;8.转盘。

图2 改装微波炉装置示意图

Fig. 2 Schematic of modified microwave device

微波试验装置为改装后的美的家用微波炉 MM721NG1-PW,频率 50 Hz,磁控管最

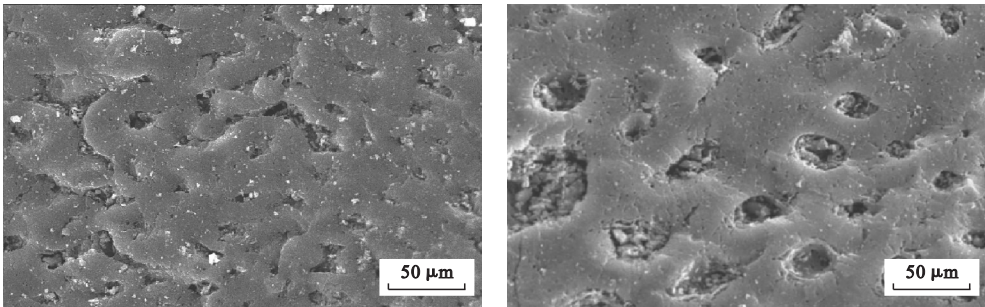
大输出功率 1.15 kW,腔体有效容积约为 21 L.微波功率及时间都可以根据反应的需要进行调节,反应时间可由定时装置控制.微波炉的改造方式:在微波炉的腔体顶层中心位置开一个直径 40 mm 的孔,旋入一段长度为 30 mm、内径 30 mm 的铜管,铜管外部留有 20 mm、直径 50 mm 的一段长度.

笔者主要考察不同负载次数、微波辐射功率、微波辐射时间 3 个单因素对催化剂活性的影响.试验基准条件:活性艳红 X-3B 染料废水水样取 2.6 L,质量浓度为 50 mg/L,pH 值为 3,加入 100 mL 体积分数为 30% 的外加氧化剂 H_2O_2 ,置于 20 W 紫外灯照射条件下的光催化反应器中,再加入 500 mL 质量浓度为 10 g/L 的光催化剂,曝气量为 $0.6\text{ m}^3/\text{L}$,试验反应时间 120 min.通过比较水样的脱色率来检验其活性,并作 SEM 电镜、XRD 衍射考察其晶格结构.

2 结果与讨论

2.1 微波强化 TiO_2/AC 与常规 TiO_2/AC 光催化剂的表征比较

催化剂载体扫描电镜图见图 3.从图中可以看出,活性炭炭粒间结合蓬松炭表面孔隙结构发达,而经微波强化负载 TiO_2 后的活性炭孔隙粗糙,没有被全部填满,为光催化剂的再吸附提供了条件,确保了制备的光催化剂的吸附性能.微波强化负载的 TiO_2/AC 催化剂晶体结构均匀分散,只有较轻微团聚现象的发生^[11],负载后的催化剂的粒径尺寸均较负载前的粒径尺寸相比差别不大,但负载抑制了表面半导体晶粒的增长,由此可见以活性炭作为载体,除体现活性炭本身的吸附活性外,由于微波在活性炭内部产生的共同作用,其表面微波强化 TiO_2 的晶格结构也有所改变,提高了光催化活性.

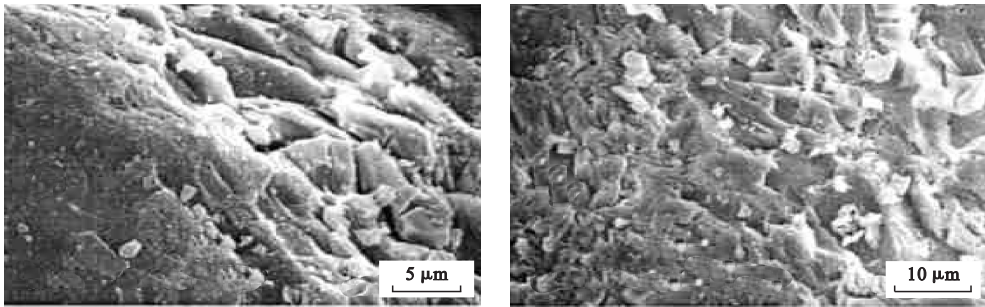


(a) 颗粒活性炭扫描电镜图 (b) 微波强化 TiO_2/AC 催化剂扫描电镜图

图 3 催化剂载体扫描电镜图

Fig. 3 SEM photographs of catalyst support

不同制备工艺下催化剂表面负载的扫描电镜图如图 4 所示.



(a) 微波辐射 (b) 常规方式

图 4 不同制备工艺下催化剂表面负载的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photographs of the photocatalytic surface coating under different preparation technology

从图中可以看出,微波辐射法制备的 TiO_2/AC 催化剂粒径较小,约 100 ~ 400 nm,分布均匀. 常规溶胶凝胶法制备的 TiO_2/AC 催化剂负载不均匀,平均粒径约 200 ~ 8 000 nm,微粒有团聚现象. 两种方法制备的催化剂孔隙结构与载体活性炭的孔隙结构类似,均呈多孔状,分散状况均匀,体现极佳的吸附性. 微波辐射辅助的方式很大程度地减少了光催化剂制备过程中凝胶的干燥时间,降低了溶剂蒸发时的团聚发生率. 干燥后的微粒粒径较小,比表面积大,减少了 TiO_2 在活性炭表面的团聚现象,尺寸分布较均匀,降低电子-空穴对在粒子内的复合几率,有效提高到达表面的载流子数量^[12],进而提高了光催化活性,因此微波辐射法制备的 TiO_2/AC 催化剂光催化氧化效果比常规溶胶凝胶法制备的 TiO_2/AC 催化剂好.

不同样品的 XRD 测试结果见图 5.

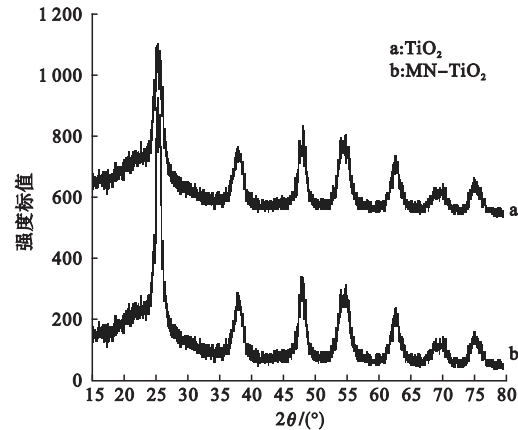


图 5 TiO_2 和微波强化的 TiO_2 在 450 °C 时 XRD 图
Fig. 5 The XRD patterns of TiO_2 and microwave irradiation- TiO_2 at 450 °C

从图中可以看出,经微波辐射后,没有金红石特征峰的出现,主要生成锐钛矿相,衍射峰的强度逐渐增加,晶面衍射峰趋于明显,产物的晶化程度增大,与纯 TiO_2 的相变温度相同,且在相变过程中,只在 $2\theta = 25.3^\circ$ 附近出现一个锐钛矿的衍射峰,其他地方均没有明显的峰存在^[13],说明微波辐射条件并没有改变 TiO_2 的相变温度,仅影响了 TiO_2 的晶化

程度,在 TiO_2 晶格空隙中引入杂质能级或缺陷能级,使 TiO_2 带隙能变小^[14],用微波强化辅助溶胶法,使其所得的粉末结晶效果依次增强.

2.2 微波辐射时间的影响

试验中调节辐射时间分别为 0.5 min、1.0 min、1.5 min、2.0 min、2.5 min、3 min,保持其他设备条件相同. 微波辐射时间与活性艳红 3-XB 脱色率的关系曲线见图 6.

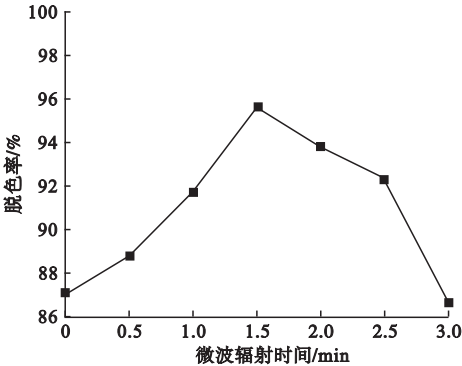


图 6 微波辐射时间对强化型光催化剂活性的影响
Fig. 6 The influence of effect on microwave irradiation time about enhanced photocatalytic activity

由图 6 可知,当没有进行微波辐射时,活性艳红 X-3B 染料的脱色率为 87% 左右. 逐渐增加微波辐射时间,脱色率先增大后减小. 当微波辐射时间 1.5 min 时,活性艳红 X-3B 染料的脱色率最高,为 96% 左右. 当照射时间小于或超过 1.5 min 后,降解效率都会明显下降. 分析原因是因为辐射时间短时,不能较好地发挥微波辐射的作用;微波辐射时间过长时,会导致 TiO_2 溶胶凝胶过快而过早产生凝胶现象,偏干的溶胶不利于活性炭负载,且辐射会使 TiO_2 晶格发生改变. 微波能使溶胶中的活性炭产生“高温热点”效应^[15],能够增强溶胶负载作用,微波辐射提高了 TiO_2 的电子-空穴的跃迁几率,增加了光催化剂的缺陷浓度,有效地抑制了电子-空穴的复合^[16]. 故选择最佳微波辐射时间为 1.5 min.

2.3 微波辐射功率的影响

试验中在微波辐射时间 1.5 min 的条件下,调节微波功率分别为 160 W、320 W、

400 W、520 W、680 W、800 W,其他制备及反应条件保持不变,分析微波功率对催化剂催化活性的影响. 试验结果见图 7.

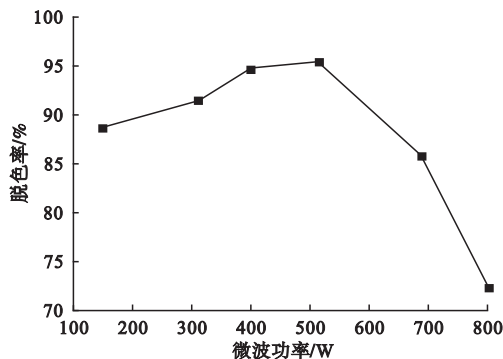


图 7 微波辐射功率对强化型光催化剂活性的影响

Fig. 7 The influence of effect on microwave irradiation power about enhanced photocatalytic activity

由图 7 可知,染料水样的脱色率随着微波功率的增大先逐渐升高,在 520 W 时达到最大,然后迅速降低. 分析原因是因为当微波功率较低时,对溶胶作用小,缩聚时间没有发生明显变化,负载在活性炭上的 TiO_2 微粒不能同步均匀的产生,其光催化活性无法有效提高. 随着微波功率的增大, TiO_2 粒子的缩聚反应时间缩短,有利于 TiO_2 凝胶粒子均匀产生,提高了催化活性. 但当微波功率超过 520 W 时,水解、醇解和缩聚反应剧烈,溶胶将进一步反应生成大量冻状凝胶,大量凝胶的存在不利于半导体在载体表面负载的控制^[17],因此必须控制减少凝胶的形成. 而且微波功率过大时,由于活性炭对微波具有较高的吸收力,会导致载体温度过高,造成活性炭利用率降低,影响 TiO_2 在活性炭载体上的负载量,从而降低催化剂的活性.

2.4 催化剂负载次数的影响

试验中微波功率为 520 W,辐射时间为 1.5 min,以催化剂负载次数为对象,在其他反应条件保持不变的条件下,考察试验负载次数对微波强化 TiO_2/AC 光催化剂活性的影响. 试验结果见图 8. 由图 8 可知,所制备光催化剂的光催化性能不随增加负载次数而提高,当层数较少时,随着 TiO_2 负载层数的增加光催化活性增长迅速. 当负载次数为 3 时,光催化剂催化氧化降解染料废水的脱色

率达到最大值,为 95.6%. 当负载次数再增加后,薄膜活性出现下降的趋势,薄膜层数为 5 时,对染料的脱色率降低至 80.5%. 分析原因是因为较少的负载层数使膜太薄,紫外光很容易穿透导致光的利用效率低;而较多的负载层数,使膜变厚,光散射增强,使光不能通透到薄膜的内部,造成光生电子—空穴对数量的减少,因此光催化活性减弱.

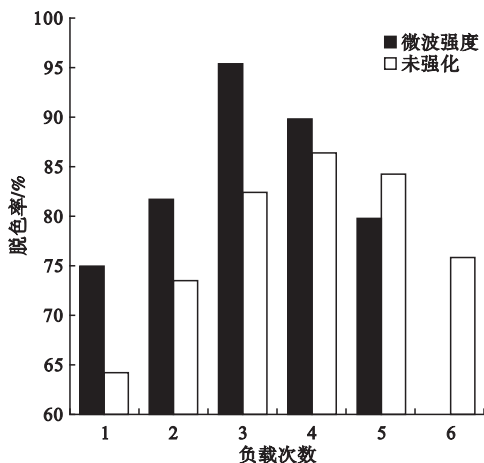


图 8 负载次数对微波强化 TiO_2/AC 催化剂光催化活性的影响

Fig. 8 The effect of the microwave irradiation- TiO_2/AC photocatalytic activity on deposition times

经过多次微波辐射和长时间热处理后,活性炭上的 TiO_2 负载量虽然增多,但由于二氧化钛的晶型结构梯度变化使其易产生“彩虹现象”^[18],减少负载的薄膜表面活性位,降低了光催化剂的活性. 经微波辐射后的溶胶-活性炭混合物,含水量降低,稠度增加,负载降低,相比于常规方式,负载次数虽减少,仍比普通型光催化剂催化效率高^[19].

2.5 不同处理体系对染料废水作用的试验效果

在自制的紫外光催化反应器中,在水样 pH 值为 3 的条件下,向质量浓度为 50 mg/L 的活性艳红 X-3B 加入 100 mL 体积分数为 30% 的外加氧化剂 H_2O_2 ,反应曝气量 0.6 m^3/L ,反应时间 120 min. 分别投加 10 g/L 颗粒活性炭、常规方法制备的 TiO_2/AC 光催化剂、经过微波强化的颗粒活性炭、

微波强化 - TiO_2 光催化剂和微波强化 - TiO_2/AC 光催化剂. 利用分光光度计测量活性艳红 X - 3B 染料在波长 $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ 处的吸光度值 A, 并依据吸光度值的变化情况求出脱色率, 比较 5 种反应体系之间对活性艳红 X - 3B 染料脱色效果的差异, 结果见图 9.

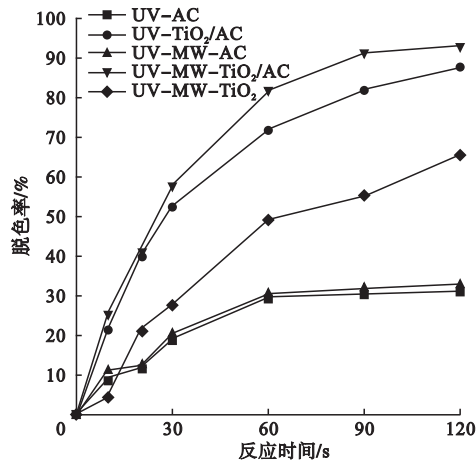


图 9 不同反应体系之间对染料废水处理效果的对比曲线

Fig. 9 Comparison tests of different reaction systems degradation of dyeing waste water

由图 9 可知, 相同光源条件下, 对染料废水水样的降解率由高到低顺序依次为 UV - MW - TiO_2/AC 体系、UV - TiO_2/AC 体系、UV - MW - TiO_2 体系、UV - MW - AC 体系、UV - AC 体系. 其中 UV - AC 与 UV - MW - AC 体系对染料废水的脱色率分别为 32.5% 和 34.9%, 而在 UV - TiO_2/AC 和 UV - MW - TiO_2/AC 体系下, 对染料废水的脱色率分别高达 86.9% 和 95.6%, 是 UV - AC 和 UV - MW - AC 两体系的脱色率的 2 ~ 3 倍. 由此可以说明, 微波辐射方法制备的光催化剂的催化性能得到提高. 经微波强化 TiO_2/AC 光催化剂处理后的脱色效果强于 AC 与微波强化 TiO_2 的加和. 因此, 微波强化 TiO_2/AC 光催化剂在处理低浓度活性艳红染料废水时, 活性炭和微波强化 TiO_2 之间存在着一定的增强光催化活性的协同作用^[20]. 光催化剂在催化反应过程中,

除了 TiO_2 催化氧化作用外, 活性炭载体自身对废水中的化合物也具有一定的吸附作用.

3 结 论

- (1) 微波辐射可明显增强 TiO_2/AC 的光催化性能, 且微波功率、辐射时间及催化剂负载次数对反应影响较大. 微波辐射法制备的光催化剂的质量明显好于传统方式.
- (2) 微波辐射下溶胶 - 溶胶浸渍法制备的光催化剂用于染料废水处理有很好的可行性和操作性, 该方法的最佳制备条件为微波功率 520 W, 微波辐射时间 1.5 min, 负载次数 3 次.
- (3) 微波制备法提高了微波强化 TiO_2/AC 光催化剂的光催化氧化能力.

参考文献

[1] 龙小燕, 涂书新. 活性炭负载纳米二氧化钛对水体中砷的去除 [J]. 工业水处理, 2012, 32 (4) : 29 - 32.
(LONG Xiaoyan, TU Shuxin. Removal of arsenic from water by using activated carbon supported nano-titanium dioxide [J]. Industrial water treatment, 2012, 32 (4) : 29 - 32.)

[2] 周城. 活性炭负载二氧化钛复合材料的制备表征及对活性黄印染废水处理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
(ZHOU Cheng. Preparation and characterization of activated carbon Loaded titanium dioxide composites and treatment of reactive yellow printing and dyeing waste water [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.)

[3] 罗清清. 活性炭负载纳米二氧化钛的制备及其光催化性能的研究 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2015.
(LUO Qingqing. Preparation of activated carbon supported nano- TiO_2 and its photocatalytic properties [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2015.)

[4] TAKASHI T, WHILTEN J L. Configuration interaction study of the ground and excited states of TiO_2 ring structures [J]. The journal of chemical physics, 2011, 134 (11) : 114701 - 114707.

[5] 李海燕, 刘红玉, 代喜斌. 微波 Sol - Gel 制备 TiO_2 的研究及其对活性艳红 X - 3B 的降解 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12 (1) : 53 - 57.
(LI Haiyan, LIU Hongyu, DAI Xibin. Preparation of TiO_2 by microwave Sol-Gel and its degradation of reactive brilliant X-3B [J]. Journal

- of safety and environment, 2012, 12 (1): 53 – 57.)
- [6] ZHANG Hongwei, LIU Danni, XU Yao, et al. Studies on microwave-induced degradation of methylparathion by nano- TiO_2 supported activated carbon [J]. Pesticides, 2013, 12 (3): 36 – 40.
- [7] 王雷清, 李曼弯, 毕先钧. 微波助离子液体中铈掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及微波强化光催化活性[J]. 工业催化, 2014, 22 (4): 277 – 283.
(WANG Leiqing, LI Manwan, BI Xianjun. Preparation of cerium doped titania photocatalyst in microwave assisted ionic liquid and microwave intensification of photocatalytic activity [J]. Journal of industrial catalysis, 2014, 22 (4): 277 – 283.)
- [8] 李慧杰, 谢思源, 詹沾, 等. 微波辅助水热法制备 TiO_2 及其在智能包装中的应用[J]. 包装学报, 2017, 9 (2): 30 – 38.
(LI Huijie, XIE Siyuan, ZHAN Zhan, et al. Preparation of TiO_2 by microwave assisted hydrothermal method and its application in smart packaging [J]. Journal of packaging, 2017, 9 (2): 30 – 38.)
- [9] 徐文国, 卢士香, 王星星, 等. 微波辅助水相合成二氧化钛及其催化活性研究[J]. 科技创新导报, 2014, 11 (19): 20 – 24.
(XU Wenguo, LU Shixiang, WANG Xingxing, et al. Synthesis of titania by microwave assisted aqueous phase and its catalytic activity [J]. Science and technology innovation guide, 2014, 11 (19): 20 – 24.)
- [10] 刘晓波. 溶胶—凝胶法二氧化钛的制备及其光催化性能的研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2011.
(LIU Xiaobo. Preparation of sol-gel method of titanium dioxide and its photocatalytic properties [D]. Shenyang: Liaoning University, 2011.)
- [11] JIANG Wenjian, SUN Jing, BI Xianjun. Preparation of sulfur-neodymium codoped TiO_2 catalyst in microwave assisted ionic liquids and its microwave-enhanced photocatalytic activity [J]. Chinese chemical industry, 2013, 21 (9): 32 – 37.
- [12] 鄂磊. 可见光活性 TiO_2 光催化剂的制备及其光催化性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
(E Lei. Preparation of visible light active TiO_2 photocatalyst and its photocatalytic properties [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.)
- [13] 龚昕. 玻璃纤维负载二氧化钛光催化处理水中腐殖酸的应用基础研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
(GONG Xin. Glass fiber-loaded titanium dioxide photocatalytic treatment of humic acid in water basic research [D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2015.)
- [14] SHI Xiongmin, WANG Fang, HAN Yuqi. An investigation on synthesis and photocatalytic activity of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO_2 composites [J]. Journal of materials science, 2007, 42 (24): 9966 – 9972.
- [15] 吴慧英. 微波辐射联用活性炭强化有毒物质去除及再生活性炭研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
(WU Huiying. Microwave radiation combined with activated carbon to strengthen the removal of toxic substances and activated carbon [D]. Changsha: Hunan University, 2011.)
- [16] 白秀敏, 邹丽霞, 齐文刚, 等. 微波法制备 $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ 光催化剂及其催化氧化甲醛的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22 (4): 361 – 366.
(BAI Xiumin, ZOU Lixia, QI Wengang, et al. Preparation of $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ photocatalyst by microwave method and its catalytic oxidation of formaldehyde [J]. Chemical reaction engineering and technology, 2006, 22 (4): 361 – 366.)
- [17] ADDAMO M, BELLARDITA M, CARRIAZO D, et al. Inorganic gels as precursors of TiO_2 photocatalysts prepared by low temperature microwave or thermal treatment [J]. Applied catalysis B: environmental, 2008, 84: 742 – 748.
- [18] LIU YuZhong, LIU XiaoYu, LI Rui, et al. Effect of preparation conditions on the crystal structure and photocatalytic activity of TiO_2 [J]. Guangdong chemical industry, 2015, 42 (22): 17 – 19, 9.
- [19] CLAUDIO D D, PHANI A R, SANTUCCI S. Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO_2 films using microwave irradiation [J]. Optical materials, 2007, 30: 279 – 284.
- [20] 刘亚兰. 活性炭纤维负载二氧化钛光催化剂的制备及性能评价[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2009.
(LIU Yalan. Preparation and characterization of activated carbon fiber supported titanium dioxide photocatalyst [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2009.)