

Co²⁺/AgNbO₃ 复合海泡石材料的制备 及对甲苯的光催化性能研究

马影利, 郭振华*, 兴 益, 刘中桃, 张 聪

(河北工业大学, 天津 300401)

摘要: AgNbO₃ 是一种可见光光催化剂, 将其掺杂一定量的 Co²⁺, 可显著提高其光催化效率。Co²⁺/AgNbO₃ 与海泡石复合制备新型复合光催化材料, 并利用扫描电镜 (SEM) 和傅里叶红外光谱 (IR) 对 Co²⁺/AgNbO₃/海泡石纤维复合材料的结构及活性进行表征分析, 研究其复合机理。通过气相甲苯去除实验, 验证其光催化-吸附性能。研究表明: 可见光 (400~760 nm) 照射下, 当甲苯初始质量分数为 50 μg/g, 投加 1 g 复合材料, Co²⁺/AgNbO₃ 质量比为 30% 时, 对甲苯的去除效果最佳, 2.5 h 时反应完成后, 去除率高达 87.876%。

关键词: 光催化; 吸附; 复合材料; 可见光; 甲苯

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0142-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.031

Preparation of Co²⁺/AgNbO₃/sepiolite composite and its photocatalysis performance on toluene

MA Ying-li, GUO Zhen-hua*, XING Yi, LIU Zhong-tao, ZHANG Cong

(Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: AgNbO₃ is a kind of visible light photocatalyst. Its photocatalytic efficiency can be significantly improved by doping a certain amount of Co²⁺. A novel photocatalytic composite material is prepared by complexing Co²⁺/AgNbO₃ with sepiolite. The structure and activity of the prepared Co²⁺/AgNbO₃/sepiolite fiber composites are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (IR), and the complex mechanism is also studied. The photocatalytic-adsorption performance of the composites is verified by toluene removal in gas phase. The results show that the removal efficiency of toluene can achieve the best when the initial concentration of toluene is 50 μg·g⁻¹, 1g of composites is added, and the mass ratio of Co²⁺ to AgNbO₃ is 30% under visible light (400-760 nm) irradiation. The removal rate of toluene is as high as 87.876% when the reaction is completed after 2.5 hours.

Key words: photocatalysis; adsorption; composite materials; visible light; toluene

随着工业的不断发展, 各种各样装修材料对室内空气产生严重污染^[1]。其中最主要的污染物是以苯系物为代表的挥发性有机物 (VOC)^[2-3], 苯系物超标会导致人体造血功能紊乱、胎儿先天性缺陷等危害^[4-5], 苯系物中甲苯占有最大比重, 目前为止国内外研究机构均对甲苯的去除进行了一系列的研究^[6-8]。

高效光催化复合材料是室内污染物控制的研究热点。天然海泡石具有空间网状结构, 吸附性较强, 对挥发性有机化合物 (VOC) 具有强烈吸附性能^[9-11]。而光催化复合材料也被广泛应用于室内环境治理, 其特点是氧化性能高、反应速度快、成本低、无二次污染等。AgNbO₃ 带隙为 2.8 eV, 在可见光

条件下, 可将绝大多数污染物光催化分解, TiO₂ 并不具备此性能^[12]。笔者将一定质量的 Co²⁺ 掺杂到 AgNbO₃ 中, 有效地提高了 AgNbO₃ 光催化性能; 将 Co²⁺/AgNbO₃ 和改性海泡石纤维按一定质量比复合, 可制得新型 Co²⁺/AgNbO₃ 复合海泡石纤维材料, 并将其应用于气相甲苯的吸附及光催化分解, 取得良好的去除效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 硝酸银 (AgNO₃, AR)、五氧化二铌 (Nb₂O₅, AR)、甲苯 (C₇H₈, AR)、硝酸钴 ((CoNO₃)₃·6H₂O, AR)、海泡石纤维 (河北易县)。

收稿日期: 2017-08-08

基金项目: 河北省教育厅基金资助项目 (402038); 河北省科委公关资助项目 (06215122)

作者简介: 马影利 (1991-), 女, 研究生, 研究方向为热力系统节能及污染物处理技术, 2324313814@qq.com; 郭振华 (1963-), 男, 博士后, 副教授, 硕士生导师, 水处理技术, 通讯联系人, guozhh2259@aliyun.com。

仪器:DF-101型集热式恒温加热磁力搅拌器;pHS-3C型数显酸度计;SHZ-D(Ⅲ)空气循环泵;DGG-101-2型电热恒温鼓风干燥箱;SX-2.5-12马弗炉;Nova Nano SEM 450型扫描电镜;AW220电子分析天平;PLO-A型真空抽滤机;GC-2010气相色谱仪; Nicolet Nexus型 FTIR 光谱仪;DK-98-1型恒温水浴锅;F-P1000型高能行星式球磨机。

1.2 样品的制备

1.2.1 AgNbO_3 的制备

将硝酸银(AgNO_3)和五氧化二铌(Nb_2O_5)按照摩尔比为2:1混合,用球磨机充分研磨后置于马弗炉中,880℃焙烧5 h,取出后继续充分研磨^[13-14],即得到 AgNbO_3 光催化剂。

1.2.2 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 的制备

称取不同量的(CoNO_3)₃·6H₂O试剂溶解到2 mL去离子水中。并将1 g AgNbO_3 粉末加入其中,恒温水浴锅40℃加热,并用玻璃棒不断搅拌至水分完全蒸发,将样品放入马弗炉中,300℃焙烧3 h,随马弗炉冷却至室温,研磨,即得到 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 光催化剂^[15]。

1.2.3 海泡石纤维的改性

首先用去离子水将海泡石纤维洗涤5~6次后进行真空抽滤,然后置于干燥箱中90℃干燥24 h,充分研磨;取一定量洗涤后的海泡石纤维加入到1 mol/L的盐酸溶液中,磁力搅拌10 h,静置24 h,用去离子水洗涤至中性,干燥,然后放入马弗炉中

250℃烧结2 h,即得到改性海泡石纤维。

1.2.4 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维的制备

将不同量的 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 加入到一定量的改性海泡石纤维中,去离子水浸泡,恒温水浴锅40℃加热,同时磁力搅拌5 h,之后在80℃恒温干燥箱干燥8 h,即得到 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石新型复合材料^[16]。

1.3 实验过程

光催化反应试验在自制的气体反应瓶(250 mL)中进行,用200 W的高压汞灯作外照光源。首先在反应器内加入1 g复合材料,然后在不同位置处加入14.5 μL甲苯溶液。密封后常温静置,使其充分挥发成气体后打开循环泵。反应过程中每隔30 min取1次样^[17]。利用日本岛津GC-2010型气相色谱仪测定甲苯浓度,采用毛细管色谱柱BR-SWax(Carbowax[®] polyethylene glycol),检测条件:总流量为53 mL/min,氢气流量为47 mL/min,空气流量为400 mL/min,进样室温度为195℃,氢火焰检测器温度为200℃,柱温为40℃,停留时间为4 min。

1.4 样品的表征

利用扫描电镜(SEM)对 AgNbO_3 、 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 、天然海泡石纤维、改性海泡石纤维、 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石纤维复合材料进行表面结构分析;利用傅里叶红外光谱(IR)对材料的活性基团进行表征。

(上接第141页)

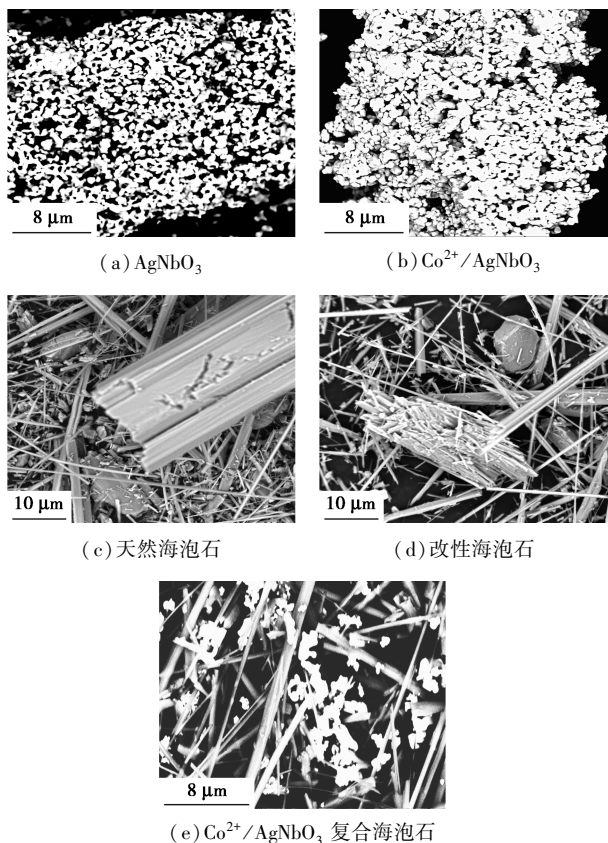
- [8] Park S, Ruoff, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. Nature. Nanotech, 2009, 4: 217-224.
- [9] Jeon K J, Lee Z, Pollak E, et al. Fluorographene: A wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence [J]. ACS Nano, 2011, 5 (2): 1042-1046.
- [10] He L M, Jing L Q, Luan Y B, et al. Enhanced visible activities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by coupling N-doped graphene and mechanism insight [J]. ACS Catal, 2014, (4): 990-998.
- [11] Guo B D, Liu Q, Chen E D, et al. Controllable N-doping of graphene [J]. Nano Letters, 2010, 10: 4975-4980.
- [12] Jiang B J, Tian C G, Wang L, et al. Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction [J]. Applied Surface Science, 2012 (8): 3438-3443.
- [13] Khaled P, Shubin Y, Yenny H, et al. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. ACS Nano, 2012, 6 (11): 9541-9550.
- [14] Wang Y, Shao Y Y, Matson D W, et al. Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing [J]. ACS Nano, 2010, 4 (4): 1790-1798.

- [15] Wakeland S, Martinez R, Grey J K. Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent [J]. C. C. Carbon, 2010, 48: 3463-3470.
- [16] Sun L, Wang L, Tian C G, et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage [J]. RSC Adv, 2012, 2: 4498-4506.
- [17] Liang J, Jiao Y, Jaroniec M, et al. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. International Edition, 2012, 124: 11664-11668.
- [18] Xu L, Chen H, Shu K. Ni(OH)₂/RGO nanosheets constituted 3D structure for high-performance supercapacitors [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 77 (2): 463-469.
- [19] 闪星, 张密林, 董国君, 等. 纳米 MnO_2 的制备及在超大容量电容器中的应用 [J]. 电源技术, 2002, 26 (2): 92-94.
- [20] Nam K W, Kim K B, et al. A study of NiO_x electrode via electrochemical route for Supercapacitor applications and their charge storage mechanism [J]. Electrochim Soc, 2002, 149 (3): A346-A354. ■

2 结果与分析

2.1 扫描电镜结构表征

AgNbO₃、Co²⁺/AgNbO₃、天然海泡石纤维、改性海泡石纤维、Co²⁺/AgNbO₃/改性海泡石纤维复合材料的 SEM 图如图 1 所示。



(a) AgNbO₃ (b) Co²⁺/AgNbO₃

(c) 天然海泡石 (d) 改性海泡石

(e) Co²⁺/AgNbO₃ 复合海泡石

图 1 材料的 SEM 图

由图 1(a) 可以看出, 制备的 AgNbO₃ 光催化剂呈不规则形状, 由大量小颗粒团聚而成。由图 1(b) 可以看出, Co²⁺/AgNbO₃ 光催化材料表面依然是不规则形状, 但是表面聚集了一层物质, 粗糙度增加, 说明 Co²⁺ 通过浸渍法成功地与 AgNbO₃ 复合, 增加了颗粒尺寸和团聚度。

由图 1(c) 可以看出, 海泡石纤维呈束状结构, 表面较为光滑且孔隙微小。经酸改性和热改性后的海泡石纤维在微观结构上发生了改变。由图 1(d) 可以看出, 纤维结构很好地保持了海泡石原有的束状结构, 但是束状本体变得疏松, 说明内部孔道被打开, 束状结构之间杂质变少, 说明改性过程成功地将杂质分解, 拓宽了孔容。

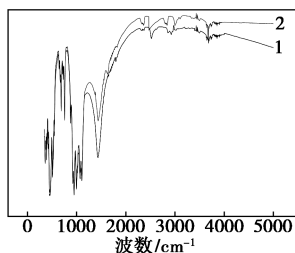
由图 1(e) 可以看出, Co²⁺/AgNbO₃ 光催化剂均匀地分布在改性海泡石纤维周围, 并未改变海泡石纤维原有结构, Co²⁺/AgNbO₃ 光催化剂也保持原有

的形态, 3 种材料成功地复合在一起。

2.2 傅里叶红外光谱分析

2.2.1 海泡石纤维改性前后的红外光谱分析

海泡石纤维改性前后 IR 图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在 1 435 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CaCO₃ 中的 CO₃²⁻, 经过改性的海泡石纤维的振动峰变小, 说明改性后, CaCO₃ 被分解, 去除了海泡石纤维中的杂质, 拓宽了孔容; 在 3 672 cm⁻¹ 处为 Si—OH 基的振动吸收峰, 经过改性后, 振动峰增强, 说明活化过程中 H⁺ 置换了海泡石纤维层间的 Mg²⁺、Zn²⁺ 等金属阳离子, 并与 Si—O 结构形成了 Si—OH 基。因此, 经过改性的海泡石纤维晶体发生了改变, 进而提高了纯度。

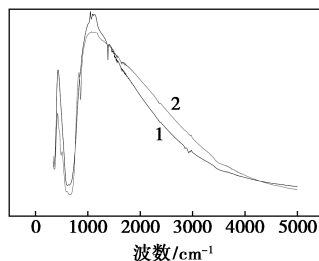


1—改性前; 2—改性后

图 2 海泡石纤维改性前后 IR 图

2.2.2 AgNbO₃ 复合 (CoNO₃)₃·6H₂O 前后的红外光谱分析

AgNbO₃ 复合 (CoNO₃)₃·6H₂O 前后 IR 图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 670 cm⁻¹ 为 Nb—O 键的振动吸收峰, 在 860 cm⁻¹ 处出现了 Co²⁺ 的特征峰, 在 1 141 cm⁻¹ 处出现的 NO₃⁻ 特征峰逐渐变小, 说明在制备过程中 NO₃⁻ 离子已经完全分解, 即 (CoNO₃)₃·6H₂O 以 Co²⁺ 形式附着在 AgNbO₃ 的表面。在以前的研究中, Xu 等^[18] 通过浸渍法合成的 CuO/BiVO₃ 中, CuO 与 BiVO₃ 形成复合异质结构, 由此可以推断, 在 Co²⁺/AgNbO₃ 中, Co²⁺ 与 AgNbO₃ 形成复合异质结构, 两者间的相互作用有利于 AgNbO₃ 基体中



1—AgNbO₃; 2—Co²⁺/AgNbO₃

图 3 AgNbO₃ 复合 (CoNO₃)₃·6H₂O 前后 IR 图

电子的转移和捕获,达到更好的电子-空穴分离效果,进而可以提高光催化效率。

2.2.3 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维红外光谱分析

$\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维红外光谱如图4所示。由图4可以看出,3 670~3 680 cm^{-1} 波段为改性海泡石纤维中 OH^- 的伸缩振动带,1 130 cm^{-1} 附近为 Si-O-Si 的吸收峰,复合之后该峰的波数红移至 1 070 cm^{-1} 附近,原因是部分 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 进入改性海泡石纤维,导致其层间距增大即 Si-O-Si 的键长增长。760 cm^{-1} 为 Si-O-Mg 的吸收峰,但在复合材料中并未出现,说明在复合材料制备过程中, Ag^+ 置换了海泡石中的 Mg^{2+} ,由此可知,海泡石纤维和 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 通过 Si-O-Ag 复合。1 384 cm^{-1} 处为 Nb-N 键的伸缩振动峰;可以确定最终3种物质很好地复合在一起,并验证了SEM的分析结果。

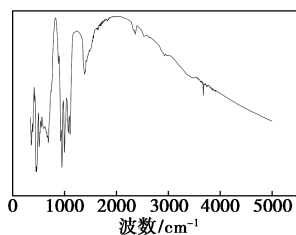


图4 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维 IR 图

2.3 甲苯去除率测定

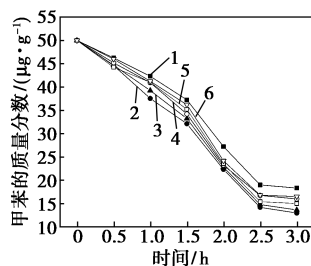
2.3.1 甲苯标准曲线的绘制

气相色谱分析法只能直接测得气体出峰高度或者积分所得面积,需要通过配置标准气体建立浓度与面积的标准关系曲线。首先通过静态体积法配置标准气样^[19],分别配置质量分数为1、10、20、30、40、50、100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的6个标准气样。每个标准气样进样3次,取平均值,使用外标法绘制甲苯标准曲线。

2.3.2 AgNbO_3 及 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 光催化剂去除甲苯性能研究

AgNbO_3 及 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 对甲苯的去除率如图5所示。由图5中可以看出,掺杂 Co^{2+} 后 AgNbO_3 的光催化效率有所提高,掺杂质量分数不同,提高的程度有所不同,其中 Co^{2+} 的掺杂质量分数为1%时,对甲苯的去除效果最好,3 h 的去除率达到73.998%,与单体 AgNbO_3 对甲苯只有63.276%的去除率相比,提高了10.772%。随着 Co^{2+} 的掺杂质量分数的逐渐增大,光催化剂的催化效率逐步下降。主要原因是适量的 Co^{2+} 的掺杂有利于提高 AgNbO_3

中的空穴-电子分离,提高催化效率,而过多的 Co^{2+} 则会覆盖 AgNbO_3 本体的部分活性基团,从而降低其光催化效率。

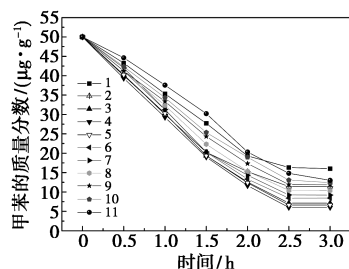


1—0% Co; 2—1% Co; 3—5% Co; 4—10% Co;
5—15% Co; 6—20% Co

图5 AgNbO_3 及 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 对甲苯的去除率

2.3.3 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合改性海泡石纤维对甲苯的去除性能研究

$\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石纤维复合材料对甲苯的去除率如图6所示。由图6可以看出, $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 复合了改性海泡石纤维后,对甲苯的去除率明显高于 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 和单一改性海泡石纤维,但是不同质量比,去除率也有所不同。 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 与改性海泡石纤维的质量比为30%时,对甲苯的去除效果最佳,2.5 h 反应完成,去除率可达87.976%,与单一改性海泡石纤维对甲苯只有67.996%的去除率相比,提高了19.98%;与 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 光催化剂相比,去除率提高了13.978%,反应完成所用时间缩短为2.5 h。因为海泡石纤维多孔结构为 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 异质结进一步提供了的成核位点,这种协同效应导致光催化效率增强^[20]。但是随着 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 与改性海泡石纤维复合质量比的增大,去除率逐渐下降。原因是在光催化过程中,当可见光照射到 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ 光催化剂时,处于价带的电子被激发到导带,电子-空穴对产生 h^+ ,



1—0%; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—40%; 6—50%;
7—60%; 8—70%; 9—80%; 10—90%; 11—100%

图6 $\text{Co}^{2+}/\text{AgNbO}_3$ /改性海泡石纤维复合材料对甲苯的去除率

将吸附催化剂表面的 OH 和 H₂O 分子氧化成 OH· 自由基。OH· 自由基是光催化反应的一种主要活性物质,对光催化氧化起决定性作用。当光催化剂过多时,产生的 h⁺ 过多,易与 e⁻ 结合形成复合带,从而影响了 OH· 自由基的生成,降低了光催化效率。

3 结论

(1) Co²⁺ 的掺杂有效的提高了 AgNbO₃ 的光催化效率,掺杂质量分数为 1%,催化剂投加量 1 g,甲苯初始质量分数为 50 μg/g,可见光照射下对甲苯的去除率效果最佳,3 h 后反应曲线趋于平缓,反应结束,去除率为 73.998%,比单体 AgNbO₃ 对甲苯的去除率提高了 10.722%。

(2) Co²⁺/AgNbO₃ 与改性海泡石纤维的复合比为 30%,投加量为 1 g,甲苯初始质量分数为 50 μg/g,可见光照射下对甲苯的去除率效果最佳,2.5 h 即可完成反应,去除率高达 87.976%。

(3) 适量的 Co²⁺ 的掺杂有利于提高 AgNbO₃ 中的空穴-电子分离,提高催化效率,过多的 Co²⁺ 则会覆盖 AgNbO₃ 本体的部分活性基团,降低光催化效率。

(4) 改性后的海泡石纤维多孔结构为 Co²⁺/AgNbO₃ 异质结提供了成核位点,这种协同效应导致光催化效率增强,从而有效提高了对甲苯的去除率。

参考文献

[1] Li R. Indoor air pollution and its control measure[J]. Hei longjiang Environmental Journal, 2012, 4(5): 445-450.

[2] Salthammer T. Very volatile organic compounds (VOCs): An understudied class of indoor air pollutants[J]. Indoor Air, 2016, 26(1): 25.

[3] McNamara M L, Thornburg J, Semmens E O, et al. Reducing indoor air pollutants with air filtration units in wood stove homes[J]. The Science of the Total Environment, 2017, 592: 488-494.

[4] Herring W B. Blood and the hematopoietic system[M]//Family Medicine, 1983: 1262-1296.

[5] Wu Y, Qi H, Li B, et al. Novel hydrophobic cotton fibers adsorbent for the removal of nitrobenzene in aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 155: 294-302.

[6] Pham T D, Lee B K. Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO₂/PU under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 493-503.

[7] Kong J, Rui Z, Wang X, et al. Visible-light decomposition of gaseous

toluene over BiFeO₃-(Bi/Fe)₂O₃, heterojunctions with enhanced performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 552-559.

- [8] Li J J, Cai S C, Xu Z, et al. Solvothermal syntheses of Bi and Zn co-doped TiO₂ with enhanced electron-hole separation and efficient photodegradation of gaseous toluene under visible-light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 261-270.
- [9] Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays[J]. Clay Minerals, 2004, 31(4): 443-453.
- [10] Zhang T, He Y. Environmental adsorbing material prepared by sepiolite[J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(4): 46-47.
- [11] Zhou Y, Chen Y. Research development of Composite materials for interior air purification[J]. China Synthetic Resin & Plastics, 2016, 33(4): 98-101.
- [12] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2664-2672.
- [13] Li G, Yan S, Wang Z, et al. Synthesis and visible light photocatalytic property of polyhedron-shaped AgNbO₃[J]. Dalton Transactions, 2009, 40(40): 8519.
- [14] Min Y L, Zhang K, Chen Y C, et al. Synthesis of novel visible light responding vanadate/TiO₂, heterostructure photocatalysts for application of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175(22): 76-83.
- [15] Sun X, Maeda K, Faucheur M L, et al. Preparation of (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid-solution from ZnGa₂O₄ and ZnO as a photocatalyst for overall water splitting under visible light[J]. Applied Catalysis A General, 2007, 327(1): 114-121.
- [16] Wang J, Hong R, Li W, et al. Highly efficient oxidation of gaseous benzene on novel Ag₃VO₄/TiO₂ nanocomposite photocatalysts under visible and simulated solar light irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(26): 13935-13943.
- [17] Zhang T, Cheng R, Shen L, et al. Modification of TiO₂ nanomaterials and their application in photocatalytic degradation of VOCs in indoor air[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(22): 26-31.
- [18] Hui X U, Huaming L I, Chundu W U, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄[J]. Materials Science & Engineering B, 2008, 147(1): 52-56.
- [19] 王璐. 表面活性剂 Tween-20 及 Zn(II) 强化生物滴滤器处理有机废气的性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014: 22-24.
- [20] Priya R, Baiju K V, Shukla S, et al. Enhanced solar-radiation induced photocatalytic activity of surface-modified nanocrystalline anatase-titania[J]. Catalysis Letters, 2009, 128(1): 137-143. ■