

光降解催化剂及其应用研究进展

李子成 杨 涛 陆丽晨 周维君 韩书广*

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘 要 光降解催化剂在降解空气和水体中有机物污染方面具有低能耗、高效率、可循环使用和处理过程中无二次污染等优异性能, 展现出符合可持续发展战略的应用前景。简述了各种新型光降解催化剂及其应用, 分析了光降解催化剂未来发展中需要解决的问题, 指出纳米复合型光降解催化剂在现实污染体系治理方面具有很大的发展潜力。

关键词 光降解催化剂, 光催化剂种类, 应用

Current research status of photo-degradation catalyst and its application

Li Zicheng Yang Tao Lu Lichen Zhou Weijun Han Shuguang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Photo-degradation catalysts have many advantages in the application of degrading organic pollutants in air and water; low cost, high efficient, can be recycled and processed with no secondary pollution, etc. and show the application prospects in the strategy of sustainable development. A variety of new photodegradation catalysts and their applications were briefly described, and the problems that need to be solved in the future development of photodegradation catalysts were analyzed. It was pointed out that photo-degradation nano-composite catalysts had great potential to deal with actual pollution system.

Key words photodegradation catalyst, photo-catalyst type, application

随着工业的发展, 由难降解有机物引起的水体污染^[1]和大气污染^[2]问题日益严峻, 如何解决水体及大气污染, 已成为社会可持续发展的关键。近年来, 作为解决空气和水体污染的一种有效手段, 光催化氧化降解污染物的相关研究得到了广泛的关注^[3]。

光催化氧化是超氧化处理有机污染物众多方法(包括光催化氧化、臭氧化、光分解氧化和电化学氧化)^[4-8]中更高效环保的一种方法。相对于光催化氧化降解, 其他超氧化处理都具有难以克服的缺陷。赵国华等^[9]开发的臭氧化法, 存在臭氧发生设备和运行费用较高、臭氧产量低和浓度过低等问题。Baran 等^[10]研究的直接光分解氧化法, 存在降解效率低、降解程度低等问题。Sirés 等^[11]报道的电化学氧化法, 存在能耗高、电极材料消耗大等问题。

而光催化氧化用于降解有机污染物, 具有以下优点: 光降解催化剂能循环利用, 光能源廉价易得,

降解条件温和, 催化降解效率高^[12], 光催化降解产物是无毒害的 CO₂ 和 H₂O。因此, 光催化氧化降解是处理有机污染物的理想手段。

1972 年, Fujishima 等^[13]首次报道了采用二氧化钛(TiO₂)为电极, 在紫外光照射条件下可催化降解水分解出氢气。1977 年, Frank 等^[14]首次报道了采用 TiO₂ 光降解催化剂降解水体污染物中的氰化物。1978 年, Kraeutler 等^[15]首次研究了光降解催化剂对光催化降解有机物的应用。自此光催化降解水体和空气污染物中的有机物成为研究的热门课题。

多年来, 研究较多的半导体型光降解催化剂有二氧化钛(TiO₂)、三氧化二铋(Bi₂O₃)、三氧化钨(WO₃)、氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)和氧化亚铜(Cu₂O)等^[16]。这些以 p 型和 n 型半导体材料为主的光降解催化剂, 在紫外光和可见光照射下能够将水和空气中的有机污染物(苯、甲醛、抗生素和有机

基金项目: 国家自然科学基金项目(31470590)

作者简介: 李子成, (1993-), 男, 硕士, 主要从事光催化降解单宁及其树脂化研究。

联系人: 韩书广, 博士, 副教授, 研究方向为植物多酚光催化降解及其树脂化利用。

染料类等)降解为无机物小分子 H_2O 和 CO_2 ^[17]。笔者综述了近年来光降解催化剂的种类和应用情况。

1 光降解催化剂的种类及其特点

光催化降解有机物的催化剂种类繁多,包括 TiO_2 、 WO_3 、 Bi_2WO_6 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 CdS 、 ZnS 和 p 型和 n 型半导体金属氧化物或硫化物,也包括碘化银/三氧化钨 (AgI/WO_3)、氧化锌/二硫化钼 (ZnO/MoS_2) 和膨胀珍珠岩负载 TiO_2 等复合型光降解催化剂。

1.1 TiO_2 光降解催化剂

TiO_2 催化剂作为最常用的 n 型半导体光降解催化剂,具有廉价易得、适用范围广、光稳定和化学稳定等优点。同时, TiO_2 也存在带隙能量高 (3.2 eV) 导致对于日光的利用率不足 5%、反应活性因为一些无机物离子 (如氯, 硫酸根等离子) 的存在而催化降低等缺点^[17-18]。Bickley 等^[19] 发现锐钛矿型与金红石型 TiO_2 以 80:20 的配合比制得的混晶型 TiO_2 具有比单一晶型具有更高的光催化活性。

表面沉积贵金属、p-n 异质结复合结构和染料敏化 3 种改性方法可降低 TiO_2 的禁带宽度, 实现 TiO_2 在可见光照射条件下催化降解有机物。研究结果表明离子掺杂改性可减少光生电子-空穴复合^[20]。

1.2 Bi_2WO_6 光降解催化剂

Bi_2WO_6 催化剂属于 n 型半导体光降解催化剂,除了具有耐光腐蚀,化学稳定性好等优点外,还具有光生电子-空穴易分离以及可见光吸收的优点。

相比 TiO_2 , Bi_2WO_6 在可见光照射的实验条件下对特定有机污染物有较高的催化降解活性。Fu 等^[21] 研究发现钨酸铋 (Bi_2WO_6) 在可见光照射 20h 就能完全催化降解溶液中罗丹明 B。He 等^[22] 制备的 3D 分层团状 Bi_2WO_6 , 在可见光照射 3h 条件下对酸性橙黄 II 的降解率达到 55%。

1.3 WO_3 光降解催化剂

WO_3 作为光降解催化剂使用时,具有易于制备、光稳定性好、紫外光和可见光下具有较高的催化活性^[23-24]、可吸收更大波长范围的太阳光^[25]。然而,纯的 WO_3 在光催化降解有机物时,存在导带电位太高而引起的光生电子不能还原氧气以及光生电子-空穴极易复合等问题,使得 WO_3 被认为是不活泼的光催化剂^[26-27]。

针对 WO_3 的改性, Wang 等^[28] 制备了一种无

氧化还原介质的 Z 体系型碘化银 (AgI)/三氧化钨 (WO_3) (AgI/WO_3) 复合光降解催化剂,使得 WO_3 产生的光生电子转移到 AgI 材料上,减少了 WO_3 光生电子-空穴对的复合。

1.4 ZnO 光降解催化剂

ZnO 作为光降解催化剂具有高表面活性、高光敏特性以及化学稳定性等优点,但是也存在的带隙能量高 (3.37 eV)、光生电子-空穴对易复合等缺点。此外, ZnO 催化剂在光催化过程中还容易发生光腐蚀现象而降低光催化活性。这些缺陷极大地制约了 ZnO 作为光降解催化剂的应用^[29-30]。

针对 ZnO 的三大缺陷, Awasthi 等^[31] 制备了氧化锌 (ZnO)/二硫化钼 (MoS_2) (ZnO/MoS_2) 复合光降解催化剂,将 ZnO 与另一种带系能量低 (1.7 eV)、光稳定性好的 MoS_2 光降解催化剂复合改性,并验证了 MoS_2/ZnO 的光降解催化剂在紫外光和可见光照射条件下,对酚红的降解率分别达到 93% 和 90%。

1.5 α 型三氧化二铁 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 光降解催化剂

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 常作为 n 型半导体光降解催化剂使用,除了具有良好的化学稳定性、优异的机械硬度、经济效益高和可见光催化活性等优点外,还因为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特有的磁性使其具有与反应物易分离的优点^[32]。同时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 也存在对可见光利用率低、光催化活性低和光生电子-空穴易复合以及催化剂成本高等问题。

其他的半导体光降解催化剂,如硫化镉 (CdS)、二氧化铈 (CeO_2), 尽管具有较小的带隙能量,但是单独使用时存在光量子利用效率低和物理或化学稳定性差等问题^[33]。

1.6 复合型光降解催化剂

上述各种光降解催化剂在性能上各具优缺点,为了克服单一催化剂在使用时存在的缺陷和问题,一般都采用与其他催化剂复合或无机物相互掺杂或负载,从而制备出复合型光降解催化剂,以实现性能上的改进。

光降解催化剂性能上的改进有时仅仅利用被负载物的光吸收特性或可悬浮等特性。Maciej 等^[3] 采用膨胀珍珠岩的悬浮特性,将 TiO_2 负载在其表面提高 TiO_2 对光的吸收。Hui 等^[34] 利用多壁碳纳米管的高比表面积和可见光吸收特性,将 TiO_2 负载在其表面,提高了 TiO_2 在可见光照射下对 2,4-二硝基酚的光催化降解率。林立等^[35] 利用漂珠在水面悬浮的特性,制备溴化氧铋 (BiOB)/碘化氧铋

(BiOI)-粉煤灰漂珠(FACs)二氧化铋(BiOBr/BiOI -FACs CeO_2)复合光降解催化剂,使 BiOBr/BiOI 光降解催化剂可以悬浮于水面,更易于接收光照;练涛等^[36]利用 Fe_2O_3 具有磁性,制备三氧化二铁/石墨烯-氯化铋二氧化铋($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{G}-\text{BiOCl CeO}_2$)复合光降解催化剂,赋予光降解催化剂磁性,有利于光降解催化剂与反应液分离。

光降解催化剂性能上的改进更多是利用掺杂或负载物能改变催化体系中的电子分布或在催化体系中引入较低能级,从而提高光降解催化剂的光响应范围和减少光生电子-空穴的复合。采用银粒子作为电子捕获陷阱,刘谋圳等^[37]制备了类石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)/银(Ag)/氯化银(AgCl)/二氧化钛($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TiO}_2$)光降解催化剂,降低 TiO_2 光生电子-空穴对复合率。孙钰锟等^[38]制备了具有 p-n 异质结的氧化镍(NiO)/氧化铟(In_2O_3)($\text{NiO}/\text{In}_2\text{O}_3$)复合光降解催化剂,提高了 In_2O_3 光降解催化剂的光生电子-空穴的分离和 In_2O_3 对可见光的响应。叶林静等^[39]合成了氧化锌(ZnO)/硫化镉(CdS)(ZnO/CdS)复合光降解催化剂, CdS 明显降低了 ZnO 的带系能量(由 3.37 eV 降为 2.87 eV),在日光照射下可降解盐酸四环素、土霉素和强力霉素 3 种四环素类抗生素。

复合型光降解催化剂能体现各组分优异性能,同时又能克服各组分自身存在的缺陷。在这种 1+1>2 的模式下,研究复合型光降解催化剂是未来催化剂研究及应用中的热门方向。

2 光降解催化剂的应用

2.1 光降解催化剂处理废水

经过众多科研人员的探索,光降解催化剂在处理水体中有机污染物的应用具有普适性,可处理水体中残留的酚类、酸类、染料、农药和医药等造成水体污染的有机物。而且,同一种光催化剂可降解不同的有机污染物,通过调节光催化降解的条件(温度、pH、光降解催化剂用量、有机污染物的浓度、光照强度和时间)即可达到最大光催化降解效率,达到净化水体的目的。

2.1.1 光降解催化剂处理工业废水

Jamali 等^[40]研究了碳纳米管(CNTs/TiO_2)复合光降解催化剂,在紫外(UV-LED)光照条件下降解苯酚溶液,4h 后苯酚溶液的降解程度可达到 87%。Lachheb 等^[41]研究了型号为 Degussa P-25 TiO_2 光降解催化剂,在 UV 光照

射条件下能够完全降解染料厂废水中的 5 种染料(茜素红 S、栀子黄色素 G、甲基红、刚果红和亚甲基蓝),产物为无毒无二次污染的 CO_2 和 H_2O 小分子。Sun 等^[12]研究了 TiO_2 纳米管光催化降解 X-3B 偶氮染料,首次报道了 TiO_2 催化剂光生空穴可直接氧化降解有机物,降解程度可达 92.77%。邱天等^[42]制备了 Ag 负载量为 10%(wt,质量分数)的银/钒酸铋(BiVO_4)(Ag/BiVO_4)光降解催化剂,光照 2h 即可降解 90%的罗丹明 B。刘谋圳等^[37]制备了类石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)/银/氯化银(AgCl)/二氧化钛($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TiO}_2$)复合型光降解催化剂,对甲基橙的降解率达 99.35%。Levchuk 等^[43]研究了型号为 Degussa P-25 的 TiO_2 光降解催化剂对造纸厂废水中的甲酸、单宁酸等有机污染物的光催化降解,降解程度可达到 70%。

2.1.2 光降解催化剂处理农业废水

Dai 等^[44]采用介孔 TiO_2 纳米颗粒在紫外光照下催化降解甲胺磷,4h 后降解率达到 95%。Gar 等^[45]制备了 Ru 和 ZrO_2 掺杂改性的 WO_3 复合光降解催化剂,对农药残留的呋喃丹成分光催化降解效率为 100%。Vulliet 等^[46]采用 TiO_2 光降解催化剂在紫外光照射下催化降解醚苯磺隆和醚磺隆的溶液,发现在 30min 后对醚苯磺隆的降解率达到 100%,60min 后对醚磺隆的降解率达到 90%。

2.1.3 光降解催化剂处理医药废水

Maciej 等^[3]制备了膨胀珍珠岩负载 TiO_2 光降解催化剂,悬浮于含有磺胺甲噁唑废水的表面,可降解磺胺甲噁唑等抗生素。孙钰锟等^[38]制备氧化镍(NiO)/氧化铟(In_2O_3)($\text{NiO}/\text{In}_2\text{O}_3$)复合光降解催化剂,在紫外-可见光区对盐酸强力霉素的光催化降解率为 93%。安小英等^[47]制备了埃洛石纳米管(HNTs)含量为 20%的类石墨相氮化碳/埃洛石纳米管($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{HNTs}$)复合型光降解催化剂,紫外光照射条件下对盐酸四环素溶液的降解率达到 96.31%。林立等^[35]制得的溴化氧铋(BiOBr)/碘化氧铋(BiOI)-粉煤灰漂珠(FACs)(BiOBr/BiOI -FACs)复合光降解催化剂,在日光照射条件下实现了对水体中抗生素污染物的去除。叶林静等^[39]利用 ZnO/CdS 复合型光降解催化剂,在日光照射条件下对盐酸四环素、土霉素和强力霉素 3 种抗生素的光催化降解率分别为 81.65%、70.68% 和 54.61%,在紫外光照射条件下实现完全降解。

2.2 光降解催化剂处理废气

光催化降解废气可以降低废气处理的成本和能

耗,具有操作便捷安全、无二次污染和废气光降解效率高等优点。相较于光催化处理液体污染物,气相反应具有反应速度快、体积流量大、光的利用效率高、容易实现完全氧化和催化过程不受溶剂分子影响等特点。

2.2.1 光降解催化剂处理工业废气

洪伟等^[48]研究在紫外光照射条件下,负载在纤维上的 TiO_2 光降解催化剂可削减 69% 的臭气(各类有机物的混合气体),结合布袋除尘器,对臭气的去除率达到 90%。黄勇等^[49]采用生物滴滤塔与光催化一体化联用工艺处理电子垃圾拆解现场的废气,研究结果表明:对挥发性有机污染物中的芳香烃类、含氮氧类、卤代烃类和脂肪烃类的去除率分别为 97.0%、92.4%、83.4% 和 100%。邵振华等^[50]研发出等离子体联合光催化处理 $5000\text{m}^3/\text{h}$ 涂装废气装置,使木门制造喷涂时产生的总挥发性有机物和二甲苯的光催化降解程度分别达到 70% 和 60% 以上。鱼惟铭等^[51]采用光催化氧化与吸附组合工艺,处理 C5 树脂生产时污水产生的废气(C5 树脂、异戊烯、DMF 和助剂类物质等),对非甲烷总烃、恶臭的去除率分别达到 95% 和 80%。

2.2.2 光降解催化剂处理非工业废气

Tongon 等^[52]研究了银/二氧化钛/介孔分子筛(MCM-41)($\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$)纳米复合体系薄膜光降解催化剂,对室内苯等有机物的降解率可达到 98.2%。匡亚川等^[53]研究纳米 TiO_2 在紫外线的照射条件下,可将汽车尾气中有害的氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)及氮氧化合物(NO_x)氧化为 CO_2 、 H_2O 和硝酸等无害物质,实现空气的净化。

2.3 光降解催化剂在其他领域的应用

光降解催化剂在光诱导下可生成一系列氧化能力强的自由基,这些自由基团能氧化降解细菌和病毒体内有机物,从而达到抑制细菌、杀菌和灭活的目的。

Chen 等^[54]将 Ag/TiO_2 /聚丙烯酸树脂复合的光降解催化剂掺入外墙涂料中,可显著抑制霉菌的生长,并使建筑外墙具有自清洁特性。Sekiguchi 等^[55]将 TiO_2 负载在硅胶导尿管内壁上,持续光照可以降低导尿管内液体中大肠杆菌、金黄色酿脓葡萄球菌、绿脓假单胞菌和粘质沙雷氏菌的存活率至可以忽略的水平。Awasthi 等^[31]制备了 MoS_2/ZnO 光降解催化剂,对革兰氏阴性大肠杆菌的破坏率为 45%。

3 结论与展望

光降解催化剂对有机污染物的降解具有效率高、无污染、可重复利用和节能环保等优异性能,成为空气和水体污染治理中最具前景的治理手段。复合型光降解催化剂的运用,在光降解催化剂改性领域,解决了光生电子和空穴易复合问题和对可见光响应的问题,能在保留各组分优点的同时实现光催化性能方面的互补,在降解空气和水体中有机污染物的应用具有广阔的前景。

对光降解催化剂降解污染物的应用研究,大多集中在低浓度且单一模型化合物的光催化降解实验。然而,现实污染体系中存在的污染物复杂多样、浓度大小不均一等。因此,开展光降解催化剂对于现实污染体系样本的光催化降解研究,更具研究和应用价值。

参考文献

- [1] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions [J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3/4): 501-551.
- [2] 王俊, 张景义, 陈双基. 室内空气中总挥发性有机物(TVOCs)的污染[J]. *北京联合大学学报*, 2002, 27(3): 52-56.
- [3] Maciej D, Pawei Z, Anna K, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO_2 -expanded perlite photocatalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298: 146-153.
- [4] Xekoukoulotakis N P, Drosou C, Brebou C, et al. Kinetics of UV-A/ TiO_2 photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices [J]. *Catalysis Today*, 2011, 161(1): 163-168.
- [5] Abellán M N, Giménez J, Esplugas S. Photocatalytic degradation of antibiotics: the case of sulfamethoxazole and trimethoprim [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(1): 131-136.
- [6] Beltrán F J, Aguinaco A, García-Araya J F. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water [J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1359-1369.
- [7] Yang H, An T C, Li G Y, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : a case of sulfa drugs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 153(3/4): 200-207.
- [8] Lin H, Niu J, Xu J, et al. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{Ce-PbO}_2$ anode: kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 97(5): 167-174.
- [9] 赵国华, 谢栋, 耿政松, 等. 高浓度臭氧用于污水处理的研究 [J]. *工业水处理*, 2002, 22(9): 1-5.
- [10] Baran W, Sochacka J, Wardas W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(8):

- 1295-1299.
- [11] Sirés I, Brillas E, Oturan M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes; today and tomorrow. A review[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2014, 21(14): 8336-8367.
- [12] Sun J, Yan X, Lv K, et al. Photocatalytic degradation pathway for azo dye in $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ system: hydroxyl radical versus hole[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2013, 367(2): 31-37.
- [13] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(238): 37-38.
- [14] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 15(81): 1484-1488.
- [15] Kraeutler B, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. decarboxylative route to alkanes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 100(19): 5985-5992.
- [16] 王晓燕, 冀志江, 王静, 等. 光催化剂新技术及研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(10): 40-44.
- [17] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews*, 2008, 9(1): 1-12.
- [18] Wilke K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 1999, 121(1): 49-53.
- [19] Bickley R I, Gonzalez-carreno T, Lees J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, 92(1): 178-190.
- [20] 王家恒, 宫长伟, 付现凯, 等. TiO_2 光催化剂的掺杂改性及应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 15-18.
- [21] Fu H, Pan C, Wenqing Y, et al. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi_2WO_6 [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 109(47): 22432-22439.
- [22] He D, Wang L, Li H, et al. Self-assembled 3D hierarchical clew-like Bi_2WO_6 microspheres: synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities[J]. *Crystengcomm*, 2011, 13(12): 4053-4059.
- [23] Fraga L E, Franco J H, Orlandi M, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of hair dye basic red 51 at $\text{W}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ bicomposite photoanode activated by ultraviolet and visible radiation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3): 194-199.
- [24] Liu Y G, Ohko Y, Zhang R, et al. Degradation of malachite green on Pd/WO_3 photocatalysts under simulated solar light [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/3): 386-391.
- [25] Ma S S K, Maeda K, Abe R, et al. Visible-light-driven nonsacrificial water oxidation over tungsten trioxide powder modified with two different cocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8390-8397.
- [26] Tsukasa T, Nakamura N, Ikeda S, et al. Discrimination of the active crystalline phases in anatase rutile mixed titanium(IV) oxide photocatalysts through action spectrum analyses[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(23): 5910-5914.
- [27] Miyauchi M. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of WO_3 thin films with underlying Pt nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(41): 6258-6265.
- [28] Wang T, Quan W, Jiang D, et al. Synthesis of redox-mediator-free direct Z-scheme AgI/WO_3 nanocomposite photocatalysts for the degradation of tetracycline with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 300(15): 280-290.
- [29] Shen G Z, Bando Y, Liu B D, et al. Characterization and field-emission properties of vertically aligned ZnO nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 16(3): 410-416.
- [30] Romero M, Blanco J, Sanchez B, et al. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives[J]. *Solar Energy*, 1999, 66(2): 169-182.
- [31] Awasthi G P, Adhikari S P, Ko S, et al. Facile synthesis of ZnO flowers modified graphene like MoS_2 sheets for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity and antibacterial properties[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 682: 208-215.
- [32] Abbasi A, Ghanbari D, Salavati-Niasari M, et al. Photo-degradation of methylene blue: photocatalyst and magnetic investigation of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanoparticles and nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(5): 1-10.
- [33] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. Historical overview and future prospects [J]. *Clinical & Experimental Metastasis*, 1996, 14(1): 9-19.
- [34] Hui W, Wang H L, Jiang W F, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/ TiO_2 composite in aqueous solution under solar irradiation[J]. *Water Research*, 2009, 43(1): 204-210.
- [35] 林立, 袁点, 邓怡玄, 等. $\text{BiOBr}/\text{BiOI-FACs}$ 催化剂的组装与光催化性能[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(12): 3581-3585.
- [36] 练涛, 林远, 梁少强, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{G-BiOCl}$ 纳米复合光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 162-164.
- [37] 刘谋圳, 从宪玲, 蒲锡鹏, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 93-95.
- [38] 孙钰琨, 白波, 王红伦, 等. $\text{NiO}/\text{In}_2\text{O}_3$ p-n 结型光催化剂的制备及其降解盐酸强力霉素研究[J]. *化学工程*, 2016, 44(6): 26-31.
- [39] 叶林静, 安小英, 姜韵婕, 等. ZnO/CdS 复合光催化剂的制备及降解四环素类抗生素[J]. *化工进展*, 2015, 34(11): 3944-3950.
- [40] Jamali A, Vabraes R, Hanselaer P, et al. A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol[J]. *Chemical En-*

- gineering & Processing Process Intensification, 2013, 71(9): 43-50.
- [41] Lachheb H, Puzenat E, Houas A, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2002, 39(1): 75-90.
- [42] 邱天, 杨浩. 银修饰钨酸铋的制备及其催化性能研究[J]. 广东化工, 2016, 43(9): 14-15.
- [43] Levchuk I, Rueda-marquez J J, Suihkonen S, et al. Application of UVA-LED based photocatalysis for plywood mill wastewater treatment[J]. Separation & Purification Technology, 2015, 143(25): 1-5.
- [44] Dai K, Peng T, Chen H, et al. Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(5): 1505-1510.
- [45] Gar A M, Ookawara S, Fukushi D, et al. Improved WO_3 photocatalytic efficiency using ZrO_2 and Ru for the degradation of carbofuran and ampicillin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 302(2): 225-231.
- [46] Vullet E, Emmelin C, Chovelon J M, et al. Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO_2 [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2002, 38(2): 127-137.
- [47] 安小英, 蔡漪, 姜韵婕, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{HNTs}$ 复合光催化剂的制备及其降解盐酸四环素研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(5): 161-163.
- [48] 洪伟, 古国榜, 吴志伟, 等. 光催化氧化法治理恶臭污染的工程应用[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 40-42.
- [49] 黄勇, 陈江耀, 李建军, 等. 生物滴滤塔耦合光催化氧化技术处理电子垃圾拆解车间排放废气的中试研究[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5): 817-823.
- [50] 邵振华, 魏博伦, 叶志平, 等. 等离子体联合光催化治理喷漆废气[J]. 浙江大学学报(工学版), 2014, 48(6): 1127-1131.
- [51] 鱼惟铭. 光催化氧化与吸附组合工艺处理 C5 树脂生产装置污水站废气[J]. 环境与发展, 2014, 2014(1/2): 142-144.
- [52] Tongon W, Chawengkijwanich C, Chiarakorn S. Multifunctional $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ nanocomposite film applied for indoor air treatment [J]. Building & Environment, 2014, 82: 481-489.
- [53] 匡亚川, 张召环, 季小勇, 等. 具有降解汽车尾气性能的纳米 TiO_2 光催化水泥浆体研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 02241-02245.
- [54] Chen H, Tang P, Pan G, et al. Preparation of $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{PA}$ self-cleaning paint by in-suit polymerization and its antimicrobial properties [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2012, 41(11): 254-257.
- [55] Sekiguchi Y, Yao Y Y, Ohko Y, et al. Self-sterilizing catheters with titanium dioxide photocatalyst thin films for clean intermittent catheterization: basis and study of clinical use[J]. International Journal of Urology, 2007, 14(5): 426-430.

收稿日期: 2017-06-13

修稿日期: 2018-07-24

(上接第 56 页)

- [5] 益小苏, 李宏运. 航空液态成型复合材料关键技术研究[J]. 新材料产业, 2009(11): 6-15.
- [6] 李小兵, 孙占红, 曹正华. 真空辅助成型技术及其配套基体树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2006, 21(5): 39-43.
- [7] 刘洪政. VARTM 在风电外壳夹芯复合材料中的研究和应用[D]. 上海: 东华大学, 2007.
- [8] 赵晨辉, 张广成, 张悦周. 真空辅助树脂注射成型(VARI)研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(1): 80-83.
- [9] Letterman L E. Resin film infusion process and apparatus: US, 4622091A[P]. 1984-11-29.
- [10] Bruno Krummenacher. Impregnating fibre bundles: GB, 225743A[P]. 1989-10-13.
- [11] Sheppard C H, Lubowitz H R. Liquid moulding compounds: US, 5693741A[P]. 1988-03-15.
- [12] Seemann W H. Vacuum-forming method and apparatus for vacuum-forming fibre reinforced resin composites: EP, 0525263A1[P]. 1991-08-01.
- [13] Mc Donnell Douglas Helicopter Company. Method of transfer molding: EP, 751857A1[P]. 1996-01-29.
- [14] Tunis G C, Haraldsson R K, Seemann W H, et al. Production of large composite structures: EP, 1304211B2 [P]. 1996-06-04.
- [15] Pabsch A, Sigle C, Piening M. Process and device for producing large surface structural elements by resin transfer moulding: EP, 853548B1[P]. 1996-09-26.
- [16] Toray IND INC. Epoxy resin composition and epoxy resin composition for rein transfer moulding: JP, 5320480A [P]. 1992-05-25.
- [17] Lee J, Boyd J, Kuo A. Thermosetting polymers for composite and adhesive applications: CA, 2237331C[P]. 1996-10-30.
- [18] Commonwealth SCI. The aqueous/water-based manufacturing method of a polyimide: JP, 04050458B2[P]. 1998-05-29.
- [19] Ko C U, Hackett S C. Binder resin for resin transfer molding preforms, preforms made therewith, and a method for preparing such preforms: US, 5432010A[P]. 1994-09-23.
- [20] Dow Chemical Co. Process for preparing preforms and molded articles: AU, 199717049D[P]. 1997-01-08.
- [21] 李新华, 王欣, 高克强, 等. 兆瓦级复合材料风电叶片真空导入成型工艺: 中国, 200910076307.9[P]. 2009-01-09.
- [22] TPI 技术公司, 史蒂文·J·温克勒. 用真空辅助树脂传递模制法形成的大型复合芯结构: 中国, 98811073.3[P]. 1998-07-23.
- [23] 钟翔屿, 包建文, 李晔, 等. 一种用液态成型工艺制备蜂窝夹层结构复合材料的方法: 中国, 103862764A[P]. 2013-12-23.
- [24] 刘刚, 包建文, 胡晓兰, 等. 一种液态成型工艺用定型-阻燃纤维织物及其制备方法: 中国, 104018344A[P]. 2014-09-03.
- [25] 黄峰, 刘强, 马金瑞, 等. 一种液态树脂转移模型系统及其成型方法: 中国, 105479773A[P]. 2016-04-13.

收稿日期: 2017-07-19

修稿日期: 2018-06-10