

纳米 TiO_2 光催化技术在生态道路中的应用研究进展

吴 蕾 陈 慧 李学硕 陈华鑫

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘 要 近年纳米 TiO_2 光催化技术在生态道路中的应用备受关注。因路面材质的不同, 纳米 TiO_2 光催化路面材料的制备方法也有所差异, 影响该材料尾气降解效率的主要因素包括纳米 TiO_2 的掺量、污染物浓度、光源与光照强度等。目前纳米 TiO_2 光催化技术在水泥混凝土路面、沥青路面和道路附属设施中已得到了应用, 但还存在光催化效率不足、在沥青基的负载技术研究不足等诸多问题, 有待进一步的深入研究开发。

关键词 纳米 TiO_2 , 光催化, 尾气降解, 生态道路

Research progress of nano TiO_2 photocatalysis technology applied in ecological road

Wu Lei Chen Hui Li Xueshuo Chen Huaxin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064)

Abstract The research progress of nano TiO_2 photocatalysis technology applied in ecological road was described. Firstly, the general preparing methods of nano TiO_2 photocatalytic pavement material and the influence factors of degradation efficiency were summarized. Then the application status of nano TiO_2 photocatalytic technology in ecological road, including the application in cement concrete pavement, asphalt pavement and ancillary facilities of roads, were discussed in detail. Its existing shortcomings and problems as well as the corresponding improvement measures were put forward. Finally, the application of material in the ecological road in the future was prospected.

Key words nano TiO_2 , photocatalysis, exhaust degradation, ecological road

随着我国经济的迅猛发展, 国民机动车保有量高速增长, 给人们带来便捷生活的同时, 汽车尾气的排放也造成了日益严重的环境污染。据报道, 全球每年汽车尾气排放有害气体 CO 25 亿 t、 HC 4.5 亿 t 和 NO_x 2.2 亿 t^[1], 不仅严重危害人类的身体健康, 同时也会对生态环境造成严重污染。尽管各国政府和研究人员采取了诸多应对措施, 但仍未能彻底解决这一问题。

1972 年, 日本东京大学教授 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上报道了利用 TiO_2 薄膜电极成功光解水的实验结果^[2], 开启了光催化材料的研究大门。近几年, 纳米光催化材料在汽车尾气净化领域的开发应用越来越受重视。其中, 纳米 TiO_2 因具有高催化活性、耐酸碱、化学腐蚀、无毒、性价比高等优点成为应用最广泛的光催化材料。国内外路面

材料负载纳米 TiO_2 光催化降解汽车尾气的研究工作陆续被报道, 并已有部分成果应用于实际工程中, 取得了一定的成效。目前, 汽车尾气的“路面降解技术”已被公认为是最有前途的城市汽车尾气治理措施。

1 纳米 TiO_2 光催化路面材料的制备

1.1 纳米 TiO_2 的制备

1.1.1 气相沉积法

气相沉积法是将气态的反应物原料在反应室中混合生成所需产物, 然后冷却聚集长大为纳米颗粒。该方法的优点是产品纯度高、粒径小、组分可控、分散性好, 但存在沉积速率低、产率低、制备成本高等问题。

1.1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将前驱体分散到非极性或弱极

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划-青年项目(2017JQ2005); 中国博士后科学基金面上项目(2017M613037)

作者简介: 吴蕾(1983-), 女, 讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为功能交通材料。

性有机溶剂中形成均匀的溶液,控制条件使溶质发生水解(或醇解)和缩聚反应得到稳定溶胶体系;再经过陈化,胶粒聚合形成三维网络结构;最后蒸发干燥或久置形成凝胶。溶胶-凝胶法的前驱体常用无机钛盐,如 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 TiCl_4 等;有机溶剂常用醇类;催化剂常用 NH_4OH 、 HNO_3 、 HCl 等^[3]。溶胶-凝胶法的优点是产品纯度较高、粒径均匀、反应温度低、操作简单,是制备纳米 TiO_2 的常用方法,但陈化时间长。

1.1.3 水热合成法

水热合成法是在高压反应釜中以水溶液作为反应介质,将反应体系加热至临界温度,借助于高温高压,使难溶或不溶物溶解后再重结晶制备 TiO_2 。水热合成法的优点是产品纯度较高、粒径均匀、分散性好、晶型可控,但对设备要求高,工业化生产较难。

1.1.4 微波合成法

微波合成法是利用微波对高介电常数介质之间的耦合作用合成纳米 TiO_2 。与传统的合成方法相比,微波合成法加热迅速、均匀、不存在温度梯度,产品晶型好、尺寸更小、粒径分布范围更窄^[4]。韦庆婷等^[5]与薛寒松等^[6]结合溶胶-凝胶法与微波合成法分别获得了 TiO_2 纳米颗粒与 TiO_2 纳米管,结构表征结果表明,微波合成法能有效控制纳米 TiO_2 的晶型和结晶度。

1.2 纳米 TiO_2 光催化路面材料的制备

1.2.1 水泥基路面

水泥基光催化路面材料的制备方法主要有 3 种:①将纳米 TiO_2 粉末按一定比例与水泥均匀混合,进行路面铺设;②铺设路面时,在一定深度处掺入纳米 TiO_2 ;③直接在路面涂覆纳米 TiO_2 薄膜。由于第二种方法是在路面铺设过程中直接掺入纳米 TiO_2 粉末,操作困难,实际应用中多采用其他两种方法。叶青等^[7]将氮改性纳米 TiO_2 粉末掺入到水泥材料中进行路面铺设,当掺量为 10% 时光催化效率可达到 60% 以上。关强等^[8]在水泥混凝土路面喷涂纳米 TiO_2 光催化涂料,在 2mm 磨损范围内,该路面具有良好的尾气净化效果。

1.2.2 沥青基路面

沥青的光吸收作用强、透光性差,内部纳米 TiO_2 接受到的光强较弱,降低了光催化性能。因此,纳米 TiO_2 的负载方式对沥青路面影响很大,目前主要采用 3 种方法:(1)涂覆法,以粘结剂为载体,将纳米 TiO_2 粉末与载体混合均匀,涂覆于沥青路

面上;(2)改性法,以沥青为载体,将纳米 TiO_2 作为改性剂加入沥青中分散均匀;(3)掺入法,以矿粉为载体,将纳米 TiO_2 作为添加剂与矿粉混合均匀,再与混合料进行搅拌。徐世法等^[9]采用涂覆法制备了纳米 TiO_2 负载沥青路面,当 TiO_2 掺量为 2% 时尾气降解效果最佳,但涂层对沥青路面的抗滑性能影响较大。刘成虎等^[10]分别采用改性法和掺入法制备纳米 TiO_2 沥青混合料,结果显示,以沥青为载体比以矿粉为载体的尾气降解效果更佳。

2 纳米 TiO_2 光催化路面材料尾气降解效率的影响因素

2.1 纳米 TiO_2 的掺量

纳米 TiO_2 在路面材料中掺量过少,降解效果不明显;掺量过多,则 TiO_2 易团聚,降解效率也会下降。匡亚川等^[11]分析了不同 TiO_2 掺量对水泥基光催化路面材料尾气降解效率的影响,结果表明随着纳米 TiO_2 掺量的增加,对 NO_2 的降解效率先增加后减小,当掺量为 8%~12% 时达到最佳。都雪静等^[12]发现,纳米 TiO_2 掺量对汽车尾气中各因子的降解效能不同,当掺量分别为 4%、2%、4% 时,分别对汽车尾气中 NO_x 、 HC 、 CO 有最佳的降解效果。

2.2 污染物浓度

光催化反应符合一级反应动力学,反应速率与反应物浓度成正比。因此,在一定浓度范围内,污染物浓度越高,降解速率越快。石惠等^[13]研究了尾气初始浓度对纳米 TiO_2 光催化路面材料降解效率的影响,结果表明喷涂有 4% 纳米 TiO_2 掺量的光催化涂料的路面, NO_x 浓度在 $30 \times 10^{-6} \sim 180 \times 10^{-6}$ 时,净化率随浓度的增长逐渐提高。雷雨滋等^[14]在分析掺有纳米 TiO_2 光催化剂的沥青材料的尾气降解效率时发现,当通气浓度在标准浓度范围内时, CO 、 HC 和 NO 分解速率均随着污染物浓度的增加而升高。但当污染物浓度超出催化剂的能力范围时,由于催化剂的用量一定,单位时间降解污染物的量一定,污染物初始浓度升高,净化率反而下降。

2.3 光源与光照强度

对光催化反应来说,光源种类和光强是重要影响因素。目前报道的纳米 TiO_2 材料有效激发光源均以紫外光为主。谭忆秋等^[15]分别在紫外线直接照射、白天室内和黑暗 3 种光照条件下测试 TiO_2 尾气降解能力,结果显示,在紫外线照射条件下,降解效能可达 87%;在白天室内条件下,降解效率降

至 45%;在黑暗条件下,基本没有降解作用。乔晓军等^[16]在同样的 3 种光照条件下研究分析了 TiO₂ 光催化环保涂料对 NO_x 降解效率,得出与谭忆秋课题组相同的结论。

在一定光照强度的范围内,随着光照强度的增强,催化活性位点数目提高,进而提高光催化效率。钱春香等^[17]分析了不同光照强度对水泥基 TiO₂ 光催化材料降解效率的影响,结果表明,当 NO₂ 浓度超出光催化剂催化反应饱和值时,催化效率随着光照强度的增强显著提高。

2.4 湿度

在尾气降解这类气-固相光催化反应中,水分子既可以提供强氧化性的羟基自由基·OH,同时自身也参与反应。但当环境湿度过高时,水分子会与 NO₂ 产生竞争吸附,使光催化效率下降。此外,也有相关报道表明^[18-19],水分子促进催化剂表面的电子-空穴复合,降低光催化效率。钱春香等^[17]发现当相对湿度在 60%~72% 范围内,水泥基 TiO₂ 光催化材料对 NO₂ 降解效率随湿度增加显著下降;而当相对湿度为 0 时,NO₂ 降解效率随着反应时间的延长急剧下降,证明湿度在光催化反应中是不可或缺的,但不宜过高。

3 纳米 TiO₂ 光催化路面材料在生态道路上的应用

日本和意大利是最早将光催化剂应用于道路材料中降解气相污染物的国家。早在 2002 年,意大利在米兰市铺设了一条 7000m² 的光催化水泥道路,可将尾气污染指数降低 60%~70%,且长期使用后催化效率仍可达到 20% 以上^[20]。日本在千叶县的一条高速公路上使用纳米 TiO₂ 光催化路面材料^[21],对尾气中 NO_x 污染物降解率可达到 25% 以上。这些开创性的工作有力地推动了纳米 TiO₂ 光催化路面材料在生态道路上的发展。近年来,将光催化技术作为一种新兴污染防治手段应用于汽车尾气降解已成为世界各国生态道路建设的一个研究热点,很多研究成果也已逐步实现了应用。

3.1 水泥混凝土路面

2005 年,东南大学李丽等^[22]在南京长江三桥桥北收费站广场,采用外部渗透法,将纳米 TiO₂ 水性浆液喷洒于水泥混凝土路面,喷涂面积近 6000m²。通车 1 年的检测结果显示,该路面对 NO_x 有明显的降解效果,这是我国第一条纳米光催化水泥混凝土

生态道路。2006 年,上海复兴东路下立交和河南南路交界处路面铺设了一层长达 120m 的“光触媒生态路面铺层”,可降解近 45% 的汽车尾气污染物。黑龙江省在位于 111 国道和收费站的旧水泥混凝土路面上喷涂纳米 TiO₂ 光催化涂料,对尾气中 NO_x 污染物起到了很好的降解效果。

除了直接铺设于水泥混凝土路面,研究人员还将 TiO₂ 光催化剂应用到水泥混凝土路面砖中。2008 年,比利时在安特卫普市的一个停车道上铺设了 10000m² 掺有 TiO₂ 光催化剂的混凝土路面砖^[23],检测结果显示,气体中 NO_x 含量明显减少。2013 年,深圳市实地应用了由西班牙图德拉公司研制的掺有纳米 TiO₂ 的 eco Granic 光催化水泥混凝土路面砖,通行 5 天后,NO、NO₂ 和 NO_x 浓度分别降低了 30%、35% 和 33%^[24]。

另一方面,为了改进光催化路面材料的施工工艺,东北林业大学马永财等^[25]根据喷洒要求及喷洒时所需的工作特点,研制出了利用动力机械牵引工作的光催化降解汽车尾气路面喷洒机,可将喷洒系统直接安装在微型面包车的车厢内进行作业,有效提高了施工效率。

3.2 沥青路面中

目前沥青基纳米 TiO₂ 光催化路面材料的研究处在起步阶段,实际工程应用尚不成熟。2009 年,上海市交通部门在浦东中环线采用拌和法铺设了长 180m 的纳米 TiO₂ 光催化沥青试验路面,对 CO 和 HC 具有持续的降解效果^[26]。沥青基光催化路面材料实际应用更多采用喷涂的方式。美国路易斯安那州立大学将纳米 TiO₂ 水性浆液喷洒至校园内的沥青路面上,建成了美国第一条纳米光催化沥青路面^[27]。2016 年,浙江省安吉县将纳米 TiO₂ 溶胶喷洒在 306 省道安吉杭垓黄岭至黄金坝段长 3000m、面积近 4.1 万 m² 的沥青路面上^[28],可有效降解 10%~20% 的 NO_x。2017 年,上海市采用同样的喷洒方法在奉贤区 2000m 长的茂园路进行了纳米 TiO₂ 溶胶的覆盖^[29]。北京市在南三环西路辅路和京开辅路两段试验路段喷涂纳米 TiO₂ 雾封层材料,不仅保留了雾封层的预养护功能,还可以有效地降解汽车尾气中的 CO 和 NO₂^[30]。

3.3 道路附属设施中的应用

目前,纳米 TiO₂ 光催化材料在生态道路上的应用已经由路面延伸到了道路附属设施。孙立军等^[31]将纳米 TiO₂ 光催化水性浆液涂刷在水泥防撞

墙上,对 CO、HC 和 NO 均有优异的降解效果。刘小强等^[32]将纳米 TiO₂ 光催化涂料应用于隧道内照明灯罩玻璃上,可有效降低隧道内尾气含量。在日本东京,由 Kawasaki 重工有限公司生产的 Folium 光催化剂产品已成功应用于高速公路隔音板、防护栏、隧道侧墙、建筑物外墙等,起到了光催化降解汽车尾气、自清洁等作用。2016 年,欧洲 Light2CAT 研发团队成功研制出新一代可见光响应光敏 TiO₂ 复合材料,用于道路公共基础设施建设中,可有效降解大气中的 NO_x^[33]。

4 存在问题与改进措施

虽然纳米 TiO₂ 光催化材料在生态道路建设方面具有广阔的应用前景,但是在实际应用过程中还存在着不足之处,有待进一步优化。

4.1 光催化效率不足

纳米 TiO₂ 催化效率不足是影响其应用的重要因素。主要表现在:(1)光生电子和空穴易复合,量子产率较低;(2)太阳能利用率低,TiO₂ 只能被仅占太阳光 4%~6% 的紫外光激发;(3)TiO₂ 对有害气体的吸附能力不足;(4)纳米 TiO₂ 表面张力大,易团聚。针对以上问题,当前主要的改性方法有以下几种:

(1)利用混晶效应。自然界中 TiO₂ 主要有锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶型。研究表明,混合晶相时 TiO₂ 催化效果更好。高伟等^[34]通过实验证明,当锐钛矿相和金红石相以质量比 9:1 混合时,TiO₂ 催化效果最显著。

(2)利用元素掺杂。将 TiO₂ 晶体结构中的金属(Ti)或非金属(O)被其他元素取代,形成缺陷或改变晶格类型,影响电子-空穴的运动及分布,进而改变 TiO₂ 光催化性质。Choi 等^[35]用 21 种与 Ti⁴⁺ 半径相近的金属离子对 TiO₂ 实现掺杂,当 Fe³⁺ 掺量为 0.1%~0.5% 时可以将 TiO₂ 的催化效率提高 15 倍以上。Asahi 等^[36]用非金属 N 进行掺杂,可以将光响应范围成功拓展到可见光区。

(3)利用贵金属沉积。将贵金属离子沉积在 TiO₂ 晶体表面,电子不断由费米能级较高的 TiO₂ 迁移到金属上,从而加速电子转移,降低电子-空穴对的复合几率,提高光催化效率。目前这方面研究多集中于 Au、Ag、Pt 等。但显然,贵金属沉积方法的成本太高。

(4)表面光敏化。光敏剂在可见光照射下可以

产生自由电子,并转移给 TiO₂,从而将 TiO₂ 光响应范围拓展至可见光区,提高其光催化活性。王振领等^[37]以叶绿素为光敏剂对 TiO₂ 薄膜的表面进行光敏化改性,大大提高了 TiO₂ 的光催化活性。

(5)利用半导体复合。将纳米 TiO₂ 与其他不同带隙的半导体复合,提高催化剂的活性。近年来,TiO₂ 复合体系有大量报道,如 CdS/TiO₂、ZnO/TiO₂、SiC/TiO₂、石墨烯/TiO₂ 等,都表现出高于单一光催化剂的光催化活性,且一般都服从 Spanhel 所提出的“夹心原则”^[38]。

4.2 沥青基纳米 TiO₂ 光催化路面材料的研究不足

如前所述,沥青透光性差,导致沥青基纳米 TiO₂ 光催化路面材料降解效率不高。然而目前许多高速公路和国家一级公路均采用沥青混合料路面,因此,如何有效提高沥青基光催化路面材料的尾气降解效率,具有重大的现实意义。研究表明,涂覆式涂层材料比掺入式材料的降解效果好,但涂覆式涂层与沥青基之间的附着能力对路面材料的耐久性和抗磨损性能有显著影响,同时涂层对路面抗滑性的负面影响也不容忽略。因此,目前纳米 TiO₂ 光催化材料在沥青基的负载技术是亟待进一步突破的环节。

4.3 催化产物对路面的影响有待深入研究

汽车尾气经过光降解后将产生 NO₃⁻、SO₄²⁻ 等酸性物质,对水泥和混凝土具有一定的侵蚀作用,主要依靠雨水的冲刷和稀释来解决,但光降解后产物对路面各种性能的长期影响仍不明确。目前已有一些课题组开展了相关的研究,但由于纳米 TiO₂ 光催化路面材料本身发展并不成熟,实际应用研究有限,后续的跟踪数据分析更为匮乏,因此有待进一步深入研究。

5 结语

纳米 TiO₂ 光催化路面材料是一种非常理想的生态道路环保材料,利用自然界中的光源和大气条件就可以有效净化汽车尾气中的有害污染物,且对环境不造成二次污染,符合人与社会可持续发展的环保理念,展现出广阔的应用前景。但该材料目前仍处于研究阶段,当前开发的产品也未能完全达到最优的净化效果,其中最为核心的问题是如何有效提高纳米 TiO₂ 本身的光催化效率。随着科学技术的不断发展、光催化技术的不断提高,纳米 TiO₂ 光催化材料势必会更好地应用在生态道路建

设的实际工程中,给人类环境和社会生活创造更大的价值。

参考文献

- [1] 张忠金,关磊.汽车尾气净化催化剂及载体的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(4):21-23.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] 贾劲松,赵根成,王明朝,等.溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 光催化剂的应用研究进展[J].四川化工,2013,16(3):20-24.
- [4] 李凡修,陆晓华,梅平.微波法制备纳米 TiO₂ 材料的研究进展[J].材料导报,2007,21(f11):61-64.
- [5] 韦庆婷,郭莉,王丹军,等.纳米 TiO₂ 的溶胶-微波法合成及其光催化性能研究[J].环境科学与技术,2009,32(3):1-4.
- [6] 薛寒松,顾铭,曾强,等.微波水热合成法制备 TiO₂ 纳米管的晶型和形貌研究[J].化工新型材料,2015,43(11):182-184.
- [7] 叶青,莫荣辉,余亚超,等.掺氮改性纳米 TiO₂ 光催化材料的聚合物水泥砂浆的应用研究[J].新型建筑材料,2009,36(4):15-17.
- [8] 关强,陈萌.公路水泥混凝土路面喷涂纳米 TiO₂ 净化机动车排放污染物研究[J].公路交通科技,2009,3(26):154-158.
- [9] 徐世法,苑广友,许鹰,等.水基 TiO₂ 涂覆液降解汽车尾气效果评价研究[J].北京建筑大学学报,2016,32(1):27-30.
- [10] 刘成虎,连瑞扬,任冶.纳米 TiO₂ 光催化技术在沥青路面中的应用研究[J].交通运输研究,2015,1(5):75-81.
- [11] 匡亚川,张召环,季小勇,等.具有降解汽车尾气性能的纳米 TiO₂ 光催化水泥浆体研究[J].功能材料,2017,48(2):2241-2246.
- [12] 都雪静,许洪国,关强,等.纳米 TiO₂ 含量对汽车尾气因子降解效能影响试验研究[J].公路交通科技,2007,24(10):155-158.
- [13] 石惠.纳米 TiO₂ 光催化净化汽车尾气中 NO_x 的效率分析[D].黑龙江:东北林业大学,2009.
- [14] 雷雨滋.降解汽车尾气与缓减城市热岛效应的沥青混合料研究[D].陕西:长安大学,2014.
- [15] 谭忆秋,李洛克,魏鹏,等.可降解汽车尾气材料在沥青路面中的应用性能评价[J].中国公路学报,2010,23(6):21-27.
- [16] 乔晓军,李佩,文龙.纳米二氧化钛环保涂料降解汽车尾气氮氧化物效果研究[J].施工技术,2014,43(S):664-666.
- [17] 钱春香,赵联芳,付大放,等.温湿度和光强对水泥基材料负载纳米 TiO₂ 光催化氧化氮氧化物的影响[J].环境科学学报,2005,25(5):623-630.
- [18] 田地,张彭义,余刚.挥发性有机物光催化降解研究进展[J].上海环境科学,2000,19(4):162-166.
- [19] Avila P. Gas-phase photo-assisted mineralization of monolithic titanium catalysts[J]. Application of Catalyst B: Environ, 1998, 17: 75-88.
- [20] Asadi S, Hassan M, Nadiri A. Artificial intelligence modeling to evaluate field performance of photocatalytic asphalt pavement for ambient air purification[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14): 8847-8857.
- [21] 张可喜.日本二氧化钛光催化剂技术的应用现状和前景[N].新华社东京,1999.
- [22] 李丽,钱春香.南京长江三桥光催化功能性混凝土路去除汽车排放氮氧化物的研究[J].河南科技大学学报(自然科学版),2009,30(1):49-52,68.
- [23] Anne Beeldens. “第8届国际混凝土路面砖”论文精选 利用环保型混凝土路面砖净化安特卫普市城区的空气[J].建筑砌块与砌块建筑,2008(3):30-32,34.
- [24] 劳拉.冈萨雷斯. Miqueo.带空气净化功能的新型混凝土路面砖[J].建筑砌块与砌块建筑,2014(2):30-31.
- [25] 马永财,于建国.光催化降解汽车尾气路面喷洒机的研究[J].森林工程,2009,25(4):53-54.
- [26] 徐海铭,刘黎萍,孙立军,等.纳米二氧化钛在实际道路工程中的应用[J].公路工程,2011,36(4):189-192,198.
- [27] Osborn D, Hassan M, Asadi S, et al. Durability quantification of TiO₂ surface coating on concrete and asphalt pavements[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(2): 331-337.
- [28] 谢函.安吉有条能“吃”尾气的公路[J].中国公路,2017(2):90-91.
- [29] 杜晨薇.这条路上,汽车尾气边排边降解[N].解放日报,2017-06-11(001).
- [30] 李思童,李书飞,王超,等.纳米二氧化钛雾封层技术及其在工程中的应用[J].城市道桥与防洪,2018(2):44-47,61.
- [31] 孙立军,徐海铭,李剑飞,等.纳米二氧化钛处治汽车尾气效果与应用方法的研究[J].公路交通科技,2011,28(4):153-158.
- [32] 刘小强,杜仕国,闫军,等.纳米二氧化钛改性及其在涂料中的应用[J].化工时刊,2004,18(11):13-16.
- [33] 姚文静.欧盟研发新一代建筑用二氧化钛材料[J].中国钛业,2017(1):52.
- [34] 高伟,吴凤清,罗臻,等. TiO₂ 晶形与光催化活性关系的研究[J].高等学校化学学报,2001,22(4):660-662.
- [35] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98(5): 13669-13679.
- [36] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(3):301-307.
- [37] 王振领,李敏,刘天学,等. TiO₂ 膜的光敏化及灭菌活性研究[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2002,3(30):87-89.
- [38] Spanhel L, Weller H, Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles[J]. J Am Chem Soc, 1987, 109: 6632-6635.

收稿日期:2018-05-08

修稿日期:2018-08-02