

可见光响应 Pt 沉积 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 制备及其对甲苯的光热催化去除

仲 鑫, 孙 剑, 刘守新

(东北林业大学 生物质材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘 要: 以钛酸四丁酯和硝酸镧为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 通过光沉积法在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 表面负载纳米 Pt 粒子. 采用 XPS、FTIR、XRD、DRS、TEM 和低温氮物理吸附对光催化剂的晶体结构、光谱特征和表面结构进行表征. 考察了催化剂在可见光下对甲苯的去除性能和温度对催化剂去除甲苯的影响. 结果表明, 沉积的 Pt 以单质和吸附氧的形式存在, 其中以吸附氧的形式为主. Pt 的掺入没有引起 TiO_2 相结构的变化, 减小了晶粒尺寸并增大了催化剂的比表面积. 纳米 Pt 均匀地分布在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 上, 尺寸分布比较均一, 大约为 5~10nm. Pt- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的表面羟基官能团伸缩振动明显增强, 比 TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 具有更高的可见光催化活性. Pt- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对甲苯的降解率, 随着温度的升高而增大, 产生了与光催化作用平行的热催化作用. 气相甲苯光热催化过程不是光催化与热催化的简单叠加, 而是存在协同作用.

关 键 词: 可见光; Pt 沉积; La 掺杂; TiO_2 ; 甲苯

中图分类号: TB333

文献标识码: A

Preparation of Visible Light Response Pt-doped $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and Thermo-photocatalytic Degradation of Toluene

ZHONG Xin, SUN Jian, LIU Shou-Xin

(Key Laboratory of Biological Materials of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Pt- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst was prepared by Sol-Gel and photodeposition methods using $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw material. The catalyst was characterized by XPS, FTIR, XRD, DRS, TEM, and $\text{N}_2(77\text{K})$ adsorption. The performance of photocatalytic in the removal of toluene under visible light and the influence of temperature on removal of toluene were investigated. The results showed that doped-Pt existed as the forms of single Pt and oxygen-adsorption. Pt loading had no influence on the phase composition of TiO_2 , but decreased TiO_2 particle size and increased the surface area. Nano-Pt was uniformly dispersed on $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ with diameter of 5–10 nm. Pt- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ has much more hydroxyl group than TiO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. The rate of photocatalytic oxidation gaseous toluene on Pt- $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ increased with the temperature increasing, and thermal catalytic reaction taken place in parallel with photocatalytic oxidation reaction. There is a synergetic effect between photocatalysis and thermal catalysis in the thermo-photocatalysis degradation of toluene.

Key words: visible light; Pt loading; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; TiO_2 ; toluene

收稿日期: 2010-12-23; 收到修改稿日期: 2011-03-10

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(DL09DB01); 博士点基金(20100062110003)

Fundamental Research Fund for the Central Universities (DL09DB01); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20100062110003)

作者简介: 仲 鑫(1986–), 女, 硕士研究生. E-mail: zhongxinmagic@163.com

通讯作者: 刘守新, 教授. E-mail: liushouxin@126.com

由挥发性有机物 VOCs(Volatile organic compounds)造成的室内空气污染已引起人们广泛关注^[1]. TiO_2 微粒界面的光诱导电子转移过程所诱发的光化学反应对于消除环境中有机污染物质, 具有显著效果, 可望发展成为直接利用空气中氧和太阳能降解有毒有害污染物的绿色氧化技术^[2-5]. 但是 TiO_2 光催化技术在 VOCs 污染防治领域商业化应用以前, 仍然存在以下亟待解决问题: 光谱响应范围窄, 只能利用太阳光中的紫外部分; 不能保证一些有机污染物完全矿化; 光催化反应速度慢、光催化氧化 VOCs 的活性不高; 在气相条件下, 光催化降解中间产物极易在催化剂表面积累, 光催化剂失活快.

热催化即利用催化剂的深度催化氧化活性, 将有机组分在燃点以下的温度与氧结合, 生成无毒的 CO_2 和 H_2O , 达到净化目的^[6-7]. 贵金属在低温热催化氧化 CO 和 VOCs 等污染物方面具有很大潜力, 它可使烃、醛、酮、酸等有机物蒸汽及一氧化碳在较低温度下完全氧化为二氧化碳和水. 将纳米贵金属组装到光催化剂表面, 可以吸附光催化反应的中间产物, 同时向 TiO_2 提供溢流氧, 将其热催化氧化为 CO_2 , 从而有效抑制光催化降解过程中间产物引起的催化剂中毒失活^[6-9]. 本工作采用溶胶-凝胶法和光沉积法制备的复合催化剂, 使光催化和热催化有机的结合在一起, 为室内 VOCs 污染的有效去除提供了新的方法.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以钛酸四丁酯为钛源, 硝酸镧为掺杂前驱体, 通过溶胶-凝胶法合成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. 在恒温水浴和强力搅拌下, 在 70mL 乙醇加入 35mL 的钛酸四丁酯, 再加入 23mL 的冰醋酸, 并搅拌 30min 得到 A 液. 将一定量的硝酸镧(控制 La 对 Ti 的摩尔比为 2.8%)溶于装有 35mL 乙醇和 32.4mL 的蒸馏水的烧杯中, 并用 HCL(催化剂)调节 pH 为 2~3, 得到 B 液. 将 B 液缓慢滴加到 A 液中, 并充分搅拌, 滴加完毕后再搅拌 1h 得溶胶. 陈化 48h 以形成凝胶, 将所制得的凝胶 80℃真空干燥 2h, 研磨, 再移入管式石英反应器中, 以 10℃/min 的速度升至 500℃恒温煅烧 2h, 制得 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂.

Pt 负载的催化剂($\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)通过光沉积法制得. 一定量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在含有 20mL 甲醇和 80mL 蒸馏水的混合溶液中, 将 1g $\text{La}_{0.28}\text{Ti}_{10}\text{O}_2$ 催化剂在搅拌状态下加入, 调节 pH=3, 在磁力搅拌

下混合充分, 悬浮液在紫外光下照射 8h, 反应结束后, 过滤, 用去离子水洗涤数遍, 用 AgNO_3 溶液检测 Cl^- 直至无沉淀产生, 80℃干燥 4h, 即得到 Pt 负载量为 1wt% 的复合催化剂($\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$).

1.2 催化剂表征

利用美国物理电子公司生产的 PHI5700 型光电子能谱仪测试催化剂的表面组成、化学态及元素含量, X 射线源是采用 Al K α ($h\nu=1486.6\text{eV}$)射线, 采用污染碳 C_{1s} ($E_a=284.6\text{eV}$)作能量校正. 利用紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析催化剂粉末的能带结构以及对光的吸收性能, DRS 的测试在装有积分球的 TU-1901 型的紫外-可见分光光度计上进行, 以 BaSO_4 (分析纯)做参比. 利用日本理学 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析催化剂晶型结构. 测定条件为室温 Cu K α 射线, 管电压 45kV, 管电流 40mA. 利用透射电镜(TEM)观察粒子形貌与大小. 利用 ST-2000 比表面孔径测定仪测定催化剂比表面积(S_{BET}), 测定条件为液氮温度(77 K)下 N_2 吸附, 以 Al_2O_3 做参比.

1.3 甲苯去除性能测试

甲苯的去除性能测试在自行设计的静态反应装置($d=60\text{mm}$, $H=300\text{mm}$, $V=690\text{mL}$)中进行^[10]. 整个反应器由石英材料制成, 反应器外置 350W 球型氙灯(主波长 500nm)作为可见光光源. 反应器置于陶瓷加热板上以达到所需反应温度. 整个反应装置置于暗箱中, 避免其它光干扰. 反应器接口均为磨口, 且涂有高真空硅酯. 反应开始前, 将反应器内废气吹出后封闭, 反应器顶部两个端口接微型真空循环泵(流量为 0.1L/min), 使气体在反应系统内循环分布均匀. 将 100mg 催化剂平铺在反应器底部. 以微量进样器由进样口注入纯甲苯 5 μL , 开启循环泵, 待 40min 甲苯完全挥发并达吸附平衡后进行实验, 每隔一定时间取样, 以 7890 II 气相色谱仪检测甲苯浓度变化. 气相色谱条件: 采用毛细管柱 AM-1 (50m \times 0.32mm \times 0.5 μm , Shanghai Techcomp), FID 检测器, 检测器温度 150℃, 柱温 110℃, 进样温度 130℃.

2 结果和讨论

2.1 XPS 分析

图 1(a)是 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XPS 全谱图, 从图中可以看出, $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 中除了在 TiO_2 中存在 Ti、O 两种元素外, 还含有少量的 Pt 和 La 元素. 其中 C_{1s} 为有机碳污染峰. 结合图 1(b) $\text{Ti}2p$ 的高分辨率谱图, $\text{Ti}2p$ 在 458.27eV 和 463.88eV 处出现两

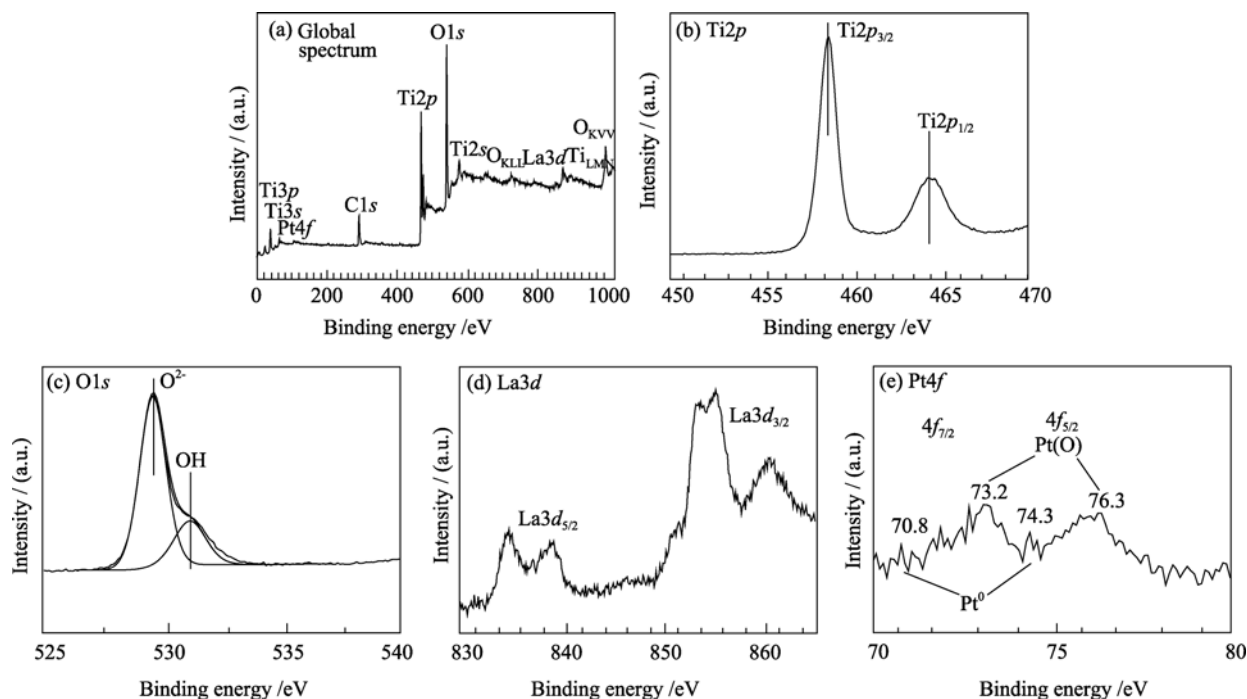


图 1 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 XPS 图谱
Fig. 1 XPS spectra of $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

个特征峰, 同时并未出现肩峰, 表明 Ti 主要以 Ti^{4+} 形式存在^[11]. 从图 1(c)中可知, 氧存在两种化学态: (1) TiO_2 的晶格氧. (2) 催化剂吸附的氧. 529.62eV 峰对应于 TiO_2 晶格中的氧, 结合能稍高点的 531.18eV 峰对应于催化剂表面氢氧化物. 由图 1(d)可以看出, 在 850eV 附近出现 La 的特征峰, 表明 La 成功地引入到薄膜中, 有大量的 La 分布在催化剂的表面, 另外, $\text{La}3d_{5/2}$ 和 $\text{La}3d_{3/2}$ 都产生了分裂峰, 表明掺入的 La 是以 La_2O_3 形式存在^[12]. 由图 1(e)可以看出, XPS 谱图中 $\text{Pt}4f$ 区域出现了两对峰, 出现在 70.8 和 74.3eV 的峰是单质 $\text{Pt}(\text{Pt}^0)$ 的存在而引起的^[13-15], 这些沉积在催化剂表面的单质 Pt 在光催化的过程中既是电子的捕获中心, 同时也是氧的吸附中心, 有利于提高催化活性^[16]; 出现在 73.2eV 和 76.3eV 的峰是 Pt 没有被光还原完全而引起的, 以吸附氧 ($\text{Pt}(\text{O})$) 的形式存在^[17], 另外从峰的相对强度可以看出, Pt 主要以吸附氧的形式存在.

2.2 FTIR 分析

TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 FTIR 图谱. 如图 2 所示. 在 3400cm^{-1} 附近的宽吸收峰为催化剂表面羟基官能团 OH—伸缩振动峰; 1600cm^{-1} 对应的吸收峰为催化剂表面物理吸附水的 H—O—H 的弯曲振动峰; 对于 TiO_2 在 520cm^{-1} 附近的吸收峰, 这是由于 Ti—O 键和 Ti—O—Ti 的伸缩振动所产生的^[17], 而对于 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, 在 465cm^{-1} 处产

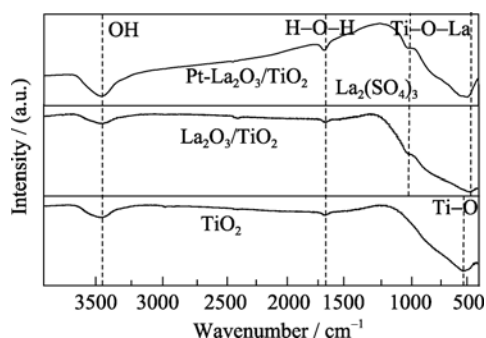


图 2 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of TiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

生的吸收峰则是由于形成的 Ti—O—La 键的振动所引起的^[18], 990cm^{-1} 处产生的轻微吸收峰则是由于存在的杂质 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 而引起的^[19]. 通过光沉积 Pt 制备的 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 催化剂表面羟基官能团 OH—伸缩振动明显增强, 这意味着 Pt 的引入使催化剂具有更多的表面羟基, 这些表面羟基将捕集光生空穴, 形成强氧化能力的羟基自由基^[20-21].

2.3 XRD 及 BET 分析

图 3 为 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图谱, 可以看出图谱中 La 掺杂未引起锐钛矿相 TiO_2 特征峰移动, 表明催化剂仍以锐钛矿相存在, 但 La 的引入使锐钛矿相的衍射峰变宽, 说明 La 的引入影响了 TiO_2 的结晶程度. 在 XRD 图谱中没有观测到 La 相, 说明 La^{3+} 没有进入 TiO_2 的晶格中取

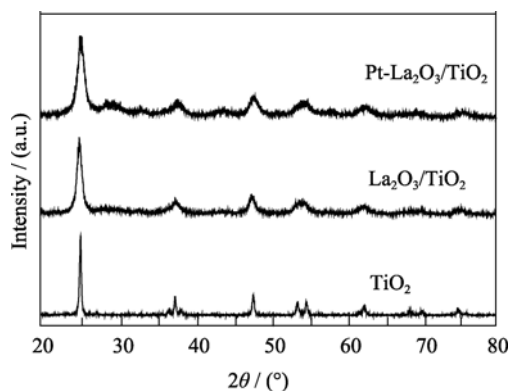


图 3 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

代 Ti^{4+} , 即没有改变晶格结构. 根据谢乐公式计算出 TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的平均粒径分别为 25.8nm 和 12.1nm, 说明 La 掺杂后使粒径明显变小, 因此 La 掺杂能减小催化剂的晶粒尺寸(如表 1 所示), 从而增大了催化剂的比表面积. 结合 XPS 及 FTIR 的分析结果, 表明掺入的 La^{3+} 以 La_2O_3 的形式分布在 TiO_2 的晶格间隙中, 并与 Ti 形成 Ti-O-La 键, 过多的掺杂会使 TiO_2 表面更多的被 La_2O_3 占据, 从而抑制了晶粒的长大、合并及相变. 从 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 XRD 谱图可以看出, Pt 的沉积使锐钛矿相的衍射峰更宽, 但仍是以锐钛矿相形式存在, 没有引起 TiO_2 相结构的变化, 并且谱图中没有观测到 Pt 的衍射峰, 这是由于掺入的 Pt 含量低. 另外, Pt 的掺入减小了

晶粒尺寸, 并增大了催化剂的比表面积(如表 1 所示), 这些都有利于催化剂活性的提高.

2.4 TEM 分析

$\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 TEM 形貌如图 4(a, b)所示, 从图中可以看出, Pt 沉积后催化剂的粒子尺寸变小, 这与 XRD 分析结果基本一致. 对比 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 TEM 照片, $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 TEM 图中出现的大量圆形黑点即为纳米 Pt 粒子, 圆形纳米 Pt 均匀地分布在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 上, 没有发生团聚现象, 尺寸分布比较均匀, 大约为 5~10nm.

2.5 DRS 分析

图 5 为 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 三种催化剂的 DRS 图谱. 可以看出在紫外光区(200~365nm), $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比 TiO_2 对光的吸收稍强, 在可见光区(365~800nm), $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 较 TiO_2 对光的吸收进一步增强. 光沉积法制备的 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂相比于 TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 产生了显著的红移, 吸收波长向长波方向移动. 在紫外区(200~365nm) $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对紫外光吸收比 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 强, 在可见光区(365~800nm), 尤其在 380~570nm 之间对可见光的吸收更强, 可见 Pt 的沉积增加了催化剂对可见光的吸收.

2.6 温度对于催化剂降解甲苯的影响

温度对 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 降解甲苯的影响如图 6 所示. 对于 TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化

表 1 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的晶体结构、晶格尺寸、晶格参数和比表面积

Table 1 Crystal form, crystallite size, *d*-spacing, lattice parameter and the surface area of TiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Catalysts	Crystal form	Crystal size /nm	(d_{101}/d_{110})/nm	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
TiO_2	Anatase only	25.8	3.52	0.3784	0.9515	16.2548
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	Anatase only	12.1	3.52	0.3784	0.9515	50.8936
$\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	Anatase only	8.3	3.51	0.3776	0.9486	62.1424

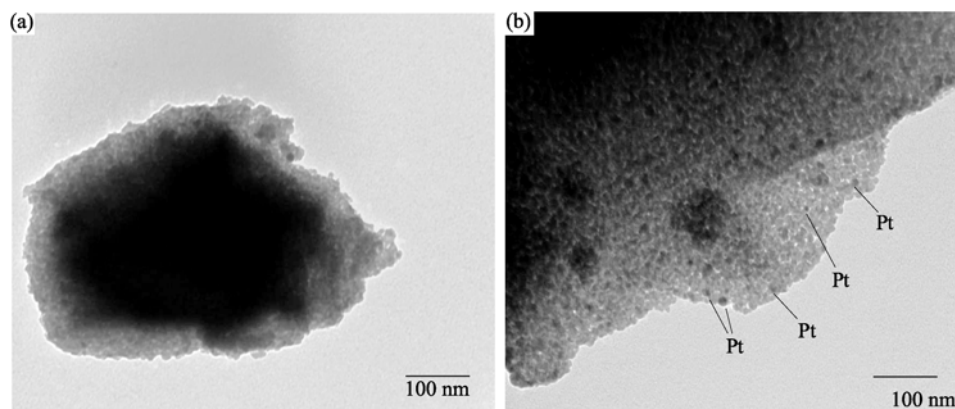


图 4 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (a)和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b)的 TEM 照片
Fig. 4 TEM morphologies of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (a) and $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b)

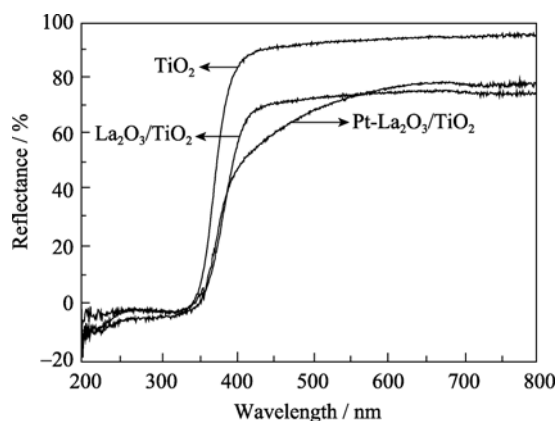


图 5 TiO_2 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 DRS 图谱
Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of TiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

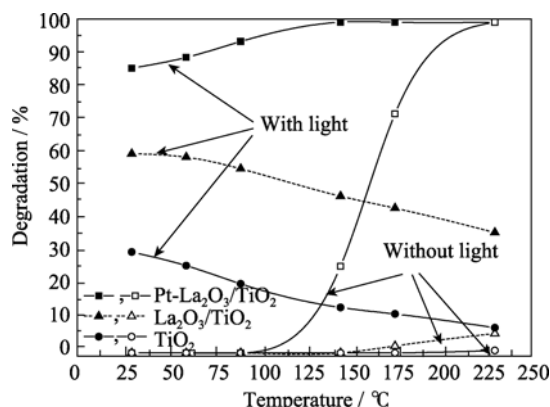


图 6 温度对于 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 降解甲苯的影响
Fig. 6 Effect of temperature on degradation of toluene by $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and TiO_2

剂而言, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的可见光活性相对于 TiO_2 提高很大, 且在各个温度下对甲苯的降解率较 TiO_2 都大. 同时 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在无光条件下对甲苯的降解率较 TiO_2 略有增大, 这可能是由于 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 具有更大比表面积的缘故. 然而随着温度的升高, TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对甲苯的降解率逐渐下降, 对于 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂而言, TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 具有更高的可见光催化活性, 这可能是由于沉积在催化剂表面的 Pt 既是电子的捕获中心, 也是氧的吸附中心, 有利于提高催化活性. 同时有研究表明^[22], 催化剂表面若具有不同价态的 Pt 会比仅仅具有单质 Pt 有更高的光催化活性, 另外 Pt 沉积导致催化剂的比表面积增大, 有利于催化活性的提高. $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂对于甲苯的降解率, 随着温度的升高而增大, 并在无光的条件下对甲苯的降解率也随着温度的升高而增大, 可见沉积贵金属 Pt 后产生了与光催化作用平行的热催化作用. 光热催化活性明显高于单一的光催化和热催化作用, 由此可见,

光热催化过程不是光催化与热催化的简单叠加, 而是产生协同作用. 因此 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂利用了光催化和热催化的协同作用, 从而有效地降解 VOCs.

3 结论

以钛酸四丁酯和硝酸镧为原料, 采用溶胶-凝胶法, 制备出 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 并通过光沉积法在催化剂表面负载纳米 Pt 粒子. 研究表明: 沉积的 Pt 以单质和吸附氧的形式存在, 其中以吸附氧的形式为主. Pt 的掺入没有引起 TiO_2 相结构的变化, 减小了晶粒尺寸并增大了催化剂的比表面积. 纳米 Pt 均匀地分布在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 上, 没有发生团聚现象, 尺寸分布比较均一, 大约为 5~10nm. 通过光沉积 Pt 制备的 $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 催化剂表面羟基官能团伸缩振动明显增强, 比 TiO_2 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 具有更高的可见光催化活性. $\text{Pt-La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对甲苯的降解率, 随着温度的升高而增大, 产生了与光催化作用平行的热催化作用. 气相甲苯光热催化过程不是光催化与热催化的简单叠加, 而是产生协同作用.

参考文献:

- [1] 孙 剑, 李晓辉, 刘守新. 吸附-光催化联用去除室内挥发性有机物. 化学进展, 2009, **21**(10): 2067-2076.
- [2] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **38**(3): 215-225.
- [3] Liu S X, Qu Z P, Han X W, et al. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of silver-loaded titanium dioxide. *Catal. Today*, 2004, **93-95**: 877-884.
- [4] Lichtin N, Sadeghi M. Oxidative photocatalytic degradation of benzene vapor over TiO_2 . *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 1998, **113**(1): 81-88.
- [5] Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1997, **14**(1/2): 55-68.
- [6] Einaga H, Ibusuki T, Futamura S. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO_2 in photooxidation of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(1): 285-289.
- [7] Maira A J, Yeung K L, Soria J, et al. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 2001, **29**(4): 327-336.

- [8] Christian Lettmann, Knut Hildenbrand, Horst Kisch, *et al.* Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis Environmental*, 2001, **32(4)**: 215–227.
- [9] Falconer J L. Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO₂. *Journal of Catalysis*, 1998, **179(1)**: 171–178.
- [10] 刘正峰. TiO₂/ACF 复合材料的溶胶-凝胶法制备及其对苯的去除性能研究. 东北林业大学硕士论文, 2008.
- [11] 李晓辉, 刘守新(LI Xiao-Hui, *et al.*). N、F 共掺杂 TiO₂ 可见光响应光催化剂的酸催化水解法制备及表征. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2008, **24(11)**: 2019–2024.
- [12] Kotani A, Toyozawa Y. Photoelectron spectra of electron in metals with an incomplete shell. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1974, **37(4)**: 912–919.
- [13] Atribak I, Such-Basanez I, Bueno-Lopez A, *et al.* Comparison of the catalytic activity of MO₂ (M=Ti, Zr, Ce) for soot oxidation under NO_x/O₂. *Catal. Commun.*, 2007, **8(3)**: 478–482.
- [14] Ikeda Masashi, Li Ji-Guang, Kobayashi Norio. Phase formation and luminescence properties in Eu³⁺-doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal plasma pyrolysis of aqueous solutions. *Thin Solid Films*, 2008, **516(19)**: 6640–6644.
- [15] Setiawati E, Kawano K. Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **451(1/2)**: 293–296.
- [16] Cho Ki-Chul, Hwang Kyung-Chul, Sano Taizo, *et al.* Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **161(2/3)**: 155–161.
- [17] Ao C H, Lee S C. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, **44(3)**: 191–205.
- [18] Soler-Illia G, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chem. Mater.*, 2002, **14(2)**: 750–759.
- [19] Peralta M A, Ulla M A, Querini C A. SO₂ influence on the K/La₂O₃ soot combustion catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 2008, **133–135(8)**: 461–466.
- [20] Wang X C, Yu J C, Chen Y L, *et al.* ZrO₂-modified mesoporous nanocrystalline TiO_{2-x}N_x as efficient visible light photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40(7)**: 2369–2374.
- [21] Hou Y D, Wang X C, Wu L, *et al.* N-Doped SiO₂/TiO₂ mesoporous nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. *Chemosphere*, 2008, **72(3)**: 414–421.
- [22] Hou Xing-Gang, Gu Xue-Nan, Hu Yan. Enhanced Pt/TiO₂ thin films prepared by electron beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **251(2)**: 429–434.