

TiO₂/ACF 复合光催化去除水中有机污染物研究进展

姬慧民¹, 刘国光^{1,2}, 张万辉¹, 黄锦勇¹, 张敏利²

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006
2. 河南师范大学化学与环境科学院, 河南新乡 453007

摘要 论述了二氧化钛(TiO₂)在活性碳纤维(ACF)上的负载方式,总结了 TiO₂/ACF 复合光催化剂的表面形态特征和结构特点,介绍了 TiO₂/ACF 复合光催化剂光催化氧化水中有机物吸附、富集、光催化、原位再生的过程。活性碳纤维可富集目标物、捕获中间产物,还可抑制中间有害产物的生成及热处理过程中 TiO₂ 的相变。讨论了目标物、负载方法、负载量等因素对有机物氧化速率的影响。TiO₂、ACF 的复合将对光催化剂的应用技术产生积极影响,指出了研究中应该解决的问题。

关键词 活性碳纤维; 二氧化钛; 复合光催化剂; 反应速率

中图分类号 O643.36

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)16-0104-06

Research Progress on the TiO₂/ACF Composite Photocatalytic Removal of Organic Pollutants in Water

Ji Huimin¹, Liu Guoguang^{1,2}, Zhang Wanhui¹, Huang Jinyong¹, Zhang Minli²

1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China
2. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, China

Abstract The preparation methods of TiO₂/ACF composite photocatalysts are reviewed. The surface morphology, structural characteristics of TiO₂/ACF composite photocatalysts and the effect of concentration, adsorption, photocatalysis and recovery of TiO₂/ACF catalyst are analyzed. It is shown that the carbon fiber in the composite affects the concentration of the targeted pollutant and the capture of intermediate products, and may reduce the harmful products of the middle generation. In addition, it has the advantage of suppressing the phase transformation from anatase to rutile. The mechanism of the synthetical effect of activated carbon fibers and

titanium dioxide is studied based on the morphology and structure of the composite photocatalyst, and the targets, the preparation methods, the loading of TiO₂ and other factors which influence the oxidation rate are discussed. A beneficial effect is shown in a practical application of photocatalysis technology to TiO₂/ACF composite photocatalysts. The problems that should be solved in future studies are pinpointed.

Keywords activated carbon fiber; titanium dioxide; composite photocatalyst; reaction rate

二氧化钛(TiO₂)是常用的、具有较高催化活性和稳定性的光催化剂,利用悬浮或固载的 TiO₂ 作为催化剂光催化降解有机污染物已成为一个广泛研究的课题。悬浮态 TiO₂ 粉末不利于从水溶液中分离和回收,因此负载型 TiO₂ 在应用领域受到极大关注。许多多孔材料,例如陶瓷泡沫、多孔氧化铝、氧化硅、沸石、活性炭等被用作催化剂的载体^[1-7]。但大多数载体仍以颗粒形式存在,从反应媒体中分离、回收催化剂的问题仍然存在。

活性碳纤维(ACF)^[8]具有比表面积大、吸附速度快、微孔分布均匀、易于脱附等优点。与颗粒状载体相比,毡状或布状的活性碳纤维更易于处理,因此使 TiO₂ 在活性碳纤维表面形成薄膜具有很多优点:①可防止 TiO₂ 粉末粒子的流失并易于回收利用,克服了粉末状或悬浮状粒子易流失的缺点;②ACF 可提高 TiO₂ 的利用率,增加 TiO₂ 的比表面积,增加有效 TiO₂ 的量;③形成的薄膜不存在 TiO₂ 颗粒之间的遮蔽问

收稿日期: 2009-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20677012)

作者简介: 姬慧民,研究方向为环境化学,电子信箱:jhm1207@163.com

题,受到光的催化剂粒子数目增加,有利于提高光催化活性,能提高光源的利用率^[9]。选择活性碳纤维作为负载 TiO_2 的载体具有广阔的应用前景。本文综述 TiO_2/ACF 复合光催化剂去除水中有机污染物的研究进展,预测其应用前景,分析今后在研究中应该解决的问题。

1 TiO_2/ACF 材料形态分析

活性碳纤维 (ACF) 从产品的外形上分为活性碳纤维毡 (针刺无纺布、熔喷复合无纺布等)、活性碳纤维布 (梭织物、编织物)、活性碳纤维丝束、活性碳纤维纸、活性碳块等。目前用于制备 TiO_2/ACF 复合材料的主要是活性碳纤维毡、活性碳纤维布、活性碳纤维束^[10]。

TiO_2 负载在 ACF 表面不能形成光滑致密的 TiO_2 薄膜,易成团簇,有高温焙烤的 TiO_2 薄膜还有龟裂现象。徐敏等^[11]用浸渍法负载 TiO_2 后,发现光催化剂在活性碳纤维上的负载呈现不均匀分布,多形成一些块状的团聚物附着于碳纤维表面。且随着浸渍液中 TiO_2 浓度的增加,负载量明显增加,团聚现象加重。H. Yamashita 等^[12]发现,与在光滑基底上形成的致密 TiO_2 薄膜不同,沉积在 ACF 上的 TiO_2 以分子簇形式出现。造成这种现象的主要原因可能有两个:① 由于 ACF 表面的微孔具有吸附作用,使沉积的粒子束难以迁移;② 由于纳米 TiO_2 的高表面能,使其产生相互粘附、聚集的趋势,团聚物的产生是这一趋势的必然结果。 TiO_2 颗粒的团聚现象因为 ACF 吸附作用的弥补, TiO_2/ACF 光催化材料降解有机污染物的效率并没有降低。R. S. Yuan 等^[13]认为,沉积在 ACF 表面的 TiO_2 薄膜有裂缝,更有利于污染物的吸附和光催化降解。

与 ACF 相比, TiO_2/ACF 光催化材料的比表面积和总孔体积减少到原来的 1/2 左右,吸附性能稍有减弱。与 ACF 相比, TiO_2/ACF 的孔结构仍是微孔结构,空间结构也与 ACF 保持一致,本质没有改变。P. F. Fu 等^[14]用 TiCl_4 和 H_2O 蒸汽在高温下反应使 TiO_2 沉积在 ACF 上,制得复合光催化材料。 TiO_2/ACF 与 ACF 保持相同的空间分布,使灯光可穿透整个空间照射到整个 TiO_2/ACF 上,这与玻璃纤维、硅胶体、钢板、陶瓷材料不同,它们只能提供反应的二维空间,而 TiO_2/ACF 可提供反应的三维空间。

TiO_2 与 ACF 结合的紧密度和催化活性,与光催化材料的具体制备方法直接相关。制备负载型光催化剂的方法主要有溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、阴极电沉积法、涂覆法、浸渍法^[15-16]等。简单机械混合法^[17]、直接浸涂法^[18]、水解法^[19]制备的光催化材料, TiO_2 由于液相或气相的流动可能会比较容易从活性碳纤维上脱落,两者结合状态不稳定,不利于 TiO_2/ACF 的循环使用,应用上难以推广。高能离子束法 (ICB 法)^[19]虽能得到大面积 TiO_2/ACF 材料,但 TiO_2 涂层和纤维表面基本上为点接触,结合得极不牢固,放置一段时间后容易脱落。溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)^[20]是目前最常用和具有前景的方法,其工

艺简单、条件温和,负载的 TiO_2 比较均匀,可将纳米 TiO_2 的制备与负载一次完成,但存在制膜厚度和质量易受外界环境影响、镀膜过厚、 TiO_2 薄膜在活性碳纤维表面容易发生龟裂等缺点。偶联法^[21]使用有机物质如环氧树脂为黏合剂,制备的 TiO_2/ACFs 复合催化剂新品结合状态稳定,牢固性比较好。但随着环氧树脂的进一步消耗, TiO_2 与 ACF 的结合强度会降低。因为有机黏合剂不耐 TiO_2 光催化剂的强氧化作用,所以有研究采用耐 TiO_2 光催化分解的无机黏合剂涂覆,但大量无机黏合剂包覆在 TiO_2 表面会导致其光催化活性大幅下降,用黏合剂的方法不能使光催化剂的耐久性和光活性兼顾。分子沉积法^[22]制得的 TiO_2/ACF 复合催化剂,经 EDS 分析钛元素已经进入 ACF 微孔,因此这种沉积的 TiO_2 薄膜有较高的稳定性和牢固性。

2 TiO_2/ACF 降解水中有机污染物的机制

2.1 吸附富集作用

活性碳纤维 ACF 是一种典型的微孔碳,相同比表面积中 ACF 比 GAC (颗粒活性炭) 能够产生吸附作用的面积更大,因而吸附、脱附速度更快,吸附量更大。ACF 的吸附能力取决于其表面积、孔体积、表面化学结构等。ACF 的表面具有一系列活性官能团 (酸性或碱性基团),主要是含氧官能团,如羟基、羧基、羰基、内酯基等,有的 ACF 还含有胺基、亚胺基、磺酸基等官能团。ACF 的表面官能团对吸附有明显影响。特别是羟基的存在,使其不仅具有吸附能力,还具有催化作用。ACF 对气体的吸附一般能在几十或几分钟内达到吸附平衡,对液体的吸附也仅需几十分钟就达到平衡;脱附一般在 1~2 min 内便可完成^[23]。由 TiO_2/ACF 光催化材料的形态分析可知,ACF 负载 TiO_2 后的比表面积、总孔体积虽有所减少,但其微孔结构和空间结构并没有改变。经等离子体修正后的复合光催化剂 TiO_2/ACF 表面的活性官能团发生了重大变化,特别是吸附氧化中, O_2 的增加能有效加速复合光催化剂光催化过程中的吸附和降解^[24]。因此, TiO_2/ACF 材料去除水中有机污染物时,这种强吸附作用仍可很好地完成对目标物的富集,增加有机物分子向 TiO_2 光催化剂周围扩散和转移的可能性。

2.2 TiO_2 光催化氧化作用

TiO_2 是一种 N 型半导体材料,具有光催化活性的主要是金红石结构和锐钛矿结构,其中以锐钛矿晶形的催化活性最高^[25]。 TiO_2 半导体禁带宽度约 3.0 eV,该能量相当于波长为 387.5 nm 的紫外光的能量,波长小于 387.5 nm 的紫外光能激发 TiO_2 半导体价带上的电子跃迁到导带上,价带上形成带正电的空穴 h^+ ,导带上形成高活性的电子 e^- ,在没有电子受体和供体的情况下形成空穴电子对 (h^+-e^-)。 TiO_2 半导体在水溶液中能产生具有高活性、强氧化性的氢氧自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- ,有机污染物吸附在 TiO_2 表面被氧化降解^[26]。 TiO_2/ACF 复合材料也是由于 TiO_2 半导体的光催化作用使有机污染物降解矿化,以降解 1,2-二氯乙烷^[27]为例 (图 1) 加以说明。

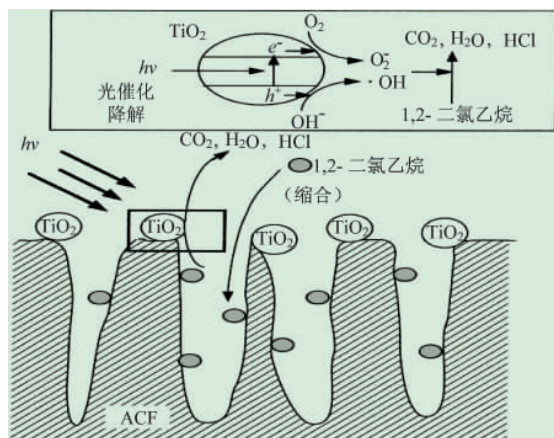


图 1 TiO_2/ACF 降解 1, 2-氯乙烷机制示意
Fig. 1 Schematic diagram of the adsorption and photocatalytic degradation of 1, 2-dichloroethane diluted in water on the TiO_2/ACF photocatalyst

2.3 TiO_2 与 ACF 的协同作用

2.3.1 增强液-固传质能力, 提高光催化效率

在固定的光催化反应过程中, 反应速率通常会因固-液传质限制而降低^[28]。各种不同的光催化反应都有 5 个必经步骤: ① 反应物通过扩散作用到达催化剂表面; ② 反应物被催化剂吸附; ③ 反应物与催化剂反应产生产物; ④ 催化剂释放出反应产物; ⑤ 反应产物通过扩散作用从催化剂表面脱离^[29]。对于低浓度有机污染物的降解, 第②步吸附富集过程是慢反应, 决定着整个光催化降解的反应速率, 是控制步骤。在光催化的液相反应中, 吸附富集过程即为固-液传质过程, 要提高低浓度有机物催化反应的产率, 关键是提高第②步吸附速率, 充分保证催化剂与有机物的有效接触面积。 TiO_2/ACF 的光催化材料中, ACF 强的吸附作用就补偿了这种固-液传质限制, 其吸附性能使有机物分子浓缩在 TiO_2 表面, 使 TiO_2 周围有更高的污染物浓度环境, 增加了自由有机分子的扩散和在浓度梯度下向 TiO_2 光催化剂表面转移的可能性, 因而可大大提高废水中有机物的降解效率, 降解速率取决于吸附力^[30]。步骤④脱附的速率影响催化剂的再生能力, 当光催化产物 CO_2 、 H_2O 等从 TiO_2 表面迁移后, TiO_2/ACF 体系的吸附和光催化作用得到恢复。其吸附-脱附的光催化降解过程如图 2 所示^[31]。

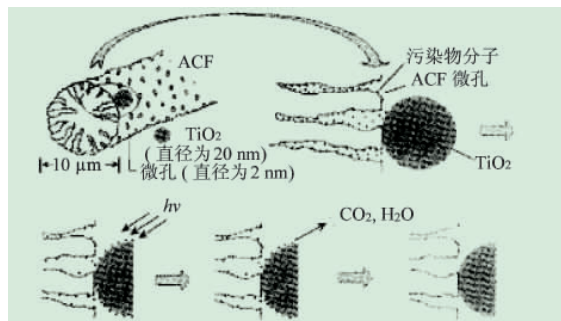


图 2 TiO_2/ACF 光催化剂的吸附光催化降解过程示意
Fig. 2 Schematic diagram of adsorption, photocatalysis and regeneration of TiO_2/ACFs catalyst

2.3.2 抑制 TiO_2 相变

J. H. Liu 等^[31]用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2/ACF 光催化剂, 在氮气保护下的煅烧温度为 500°C 。被负载之前的 TiO_2 粉末有锐钛矿相、金红石相 2 种晶相, 其中锐钛矿相占 34.4%; 所制得的 TiO_2/ACF 光催化剂也有这 2 种晶相, 但其中锐钛矿相占 57.8%, 表明 ACF 可能会抑制锐钛矿向金红石相的转化。负载后 TiO_2 的晶粒有所长大: 负载前锐钛矿相为 14.3 nm, 金红石相为 21.5 nm; 负载后锐钛矿相晶粒为 20.1 nm, 金红石相晶粒为 28.7 nm。 TiO_2/ACF 的微晶比纯 TiO_2 的大, 说明钛离子迁移到 ACF 表面要比迁移到光滑的物质如玻璃、陶瓷、石英等上困难。这与碳包覆的 TiO_2 晶粒大小不变的结果不同^[32]。

2.3.3 抑制中间有害产物生成, 提高有机物矿化率

与分散的 TiO_2 相比, TiO_2/ACF 光催化复合材料降解有机污染物的效率大大提高, 而且整个光催化体系中产生中间产物的量大大减少, 减少了中间有害产物的生成。J. H. Liu 等^[31]研究发现, TiO_2/ACF 光催化降解甲苯最终产物有 CO_2 、 H_2O , 还有一些中间产物如苯甲醛、苯甲醇, 随着光催化时间延长, 中间产物能完全矿化。中间产物苯甲醛、苯甲醇的量也比用 TiO_2 光催化降解少。这可能是因为 ACF 的吸附浓缩作用加大了中间产物在固-液间的传质效率, 使中间产物被进一步光降解, 从而中间产物的量减少, 也提高了矿化率。

3 影响 TiO_2/ACF 光催化氧化水中有机物的主要因素

近年来国内外的研究表明, 影响 TiO_2 光催化反应的主要因素^[26]有: ① 催化剂本身。例如锐钛型的 TiO_2 活性优于金红石型, 国外一般采用 Degussa P-25 型 TiO_2 作催化剂; 在 TiO_2 中掺杂某些金属如 Ag、Pt、Nb 等, 其光效率明显提高; 也可用半导体对其表面进行改性达到较好的电子、空穴分离效果。② 溶液的 pH 值。光催化反应与溶液的 pH 值有一定的因数关系, 随着溶液 pH 值增大, 光催化氧化的速率有一定程度的增加, 增加的程度与光强有关。当光强较大时, 随着 pH 值的增加, 反应速率略有增加; 光强较小时反应速率随 pH 值的增大急剧增大。③ 光强和反应物浓度。在低光强下, 降解速率与光强成线性关系; 中等强度光强下, 降解速率与光强的平方根存在线性关系; 当光强大于一定强度时, 增大光强几乎不影响降解速率。反应物浓度对降解速率的影响类似于光强的影响。

TiO_2/ACF 因是复合光催化氧化剂, 除上述因素会影响其光催化氧化的速率之外, 以下方面也明显影响其光催化氧化速率。

3.1 目标物分子的影响

目标物分子大小的影响主要是由于 TiO_2/ACF 复合催化剂的微孔吸附性能。与 TiO_2/ACF 材料的孔径分布尺寸相比, 目标物分子 3 个方向的尺寸越小就越容易被吸附, 如果 3 个方向的尺寸都大则无法被大量吸附。J. W. Shi 等^[33]用溶胶-凝胶法, 在不同温度下制备 TiO_2/ACF 光催化材料, 用于降解甲基橙 (MO) 和品红酸 (AF) 溶液, 发现 TiO_2/ACF 能很快将 MO

和 AF 从水中去除,并且对 MO 的去除速率高于对 AF 的去除速率,认为这主要是由于 ACF 对不同染料分子的吸附作用不同造成的。MO 和 AF 的分子尺寸如图 3 所示。

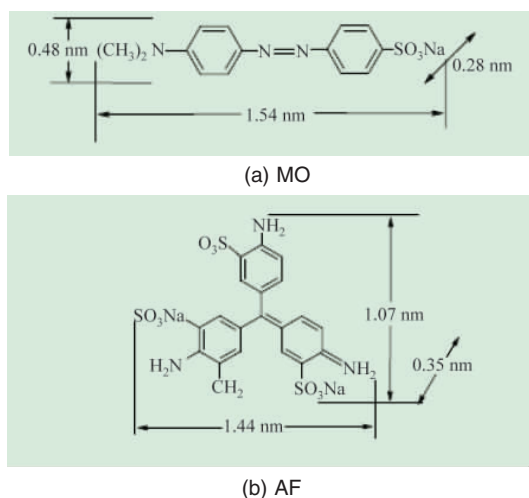


图 3 分子尺寸

Fig. 3 Molecular size

以 MO 分子为例,其正向取向为 $1.54\text{ nm} \times 0.48\text{ nm}$,后方向向 $1.54\text{ nm} \times 0.28\text{ nm}$,侧面取向 $0.28\text{ nm} \times 0.48\text{ nm}$,所制得的 TiO_2/ACF 材料的孔径分布小于 2 nm ,主要分布在 0.82 nm 和 1.17 nm 处。MO 分子正向和后向取向的尺寸均大于 1.17 nm ,无法被 ACF 大量吸附,但是可以通过侧向取向吸附 MO 分子。AF 分子的吸附也是同样道理。MO 分子比 AF 分子侧向取向尺寸要小,更容易被 ACF 分子吸附。所以 TiO_2/ACF 对 MO 的去除速率高于对 AF 的去除速率。可见, TiO_2/ACF 对染料分子的吸附主要取决于两方面的因素,即 TiO_2/ACF 光催化材料的孔径分布、染料分子的大小。

3.2 TiO_2/ACF 复合材料制备方法的影响

TiO_2/ACF 复合材料不同制备过程中的煅烧温度、使用的黏合剂对催化剂的降解能力有影响。H. Yamashita 等^[27]用高能粒子束(Ionized Cluster Beam, ICB)法浸渍还原法(Impregnation Method, IMP)制备了 TiO_2/ACF 光催化复合材料,发现 TiO_2/ACF (ICB)比 TiO_2/ACF (IMP)、 TiO_2 (P-25)吸附降解 1,2-二氯乙烷的速率都高, TiO_2/ACF (ICB)比 TiO_2/ACF (IMP)高出将近 50%。这可能是由于 IMP 法的高温煅烧损坏了 ACF 的结构,降低了 TiO_2/ACF (IMP)的吸附性能和协同作用。由此可见,在 TiO_2/ACF 高温煅烧的过程中,一定要控制适当的温度。R. S. Yuan 等^[13]使用环氧树脂为黏合剂制备 TiO_2/ACF 复合催化剂,由于新制备的样品在反应时有部分环氧黏合剂残留,导致样品的部分降解能力下降。而经过几次使用后,没有了黏合剂的参与,复合样品的降解能力有所提高。

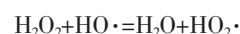
3.3 比表面积和微孔结构的影响

TiO_2/ACF 的比表面积、微孔结构对降解效率有显著影响。表面积增大,降解效率会提高,适当的表面积能使吸附-

降解的动态平衡状态达到最佳,充分发挥其协同光催化降解作用。表面积继续增大却不利于降解效率的提高。R. S. Yuan 等^[30]用不经活化的 ACF_0 与经蒸汽活化的 ACF_1 、 ACF_2 、 ACF_3 分别制备出 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_0$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_1$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_3$ 4 种复合材料的比表面积和总孔体积依次增大。由于高温下的蒸汽活化使炭化过程形成的微孔孔径扩大,提高了产物的孔体积,创造了新的孔,因此所得 ACF 具有理想的微孔结构和更高的比表面积。经活化处理后的 3 种复合催化剂比 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_0$ 在处理造纸废水 COD 时的速率都高。 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_1$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_3$ 在第一次使用时三者的降解速率非常接近,在 3 次循环使用后, $\text{TiO}_2/\text{ACF}_1$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_2$ 对 COD 的去除效果几乎无变化,但 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_2$ 处理的造纸废水 COD 值比 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_1$ 处理的造纸废水要低。具有最大比表面积和微孔体积的 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_3$ 在重复使用中,造纸废水的 COD 有所上升,降解效率下降。可能是 $\text{TiO}_2/\text{ACF}_3$ 对有机物分子有最强的吸附能力,分子转移到 TiO_2 ,进行光催化降解就相对困难,因此一部分吸附较强的分子就不会被降解,而聚集在 ACF 的微孔中,使其吸附能力降低,导致降解效率下降。

3.4 外加氧化剂的影响

适量的外加氧化剂可促进光催化降解。要提高光催化效率,必须有效地使电子和空穴分离。通常的实验方法是加入 H_2O_2 ,也可通入 O_2 ,它们均是电子的良好接受体。贾国政等^[34]研究表明,加入 H_2O_2 对光催化降解苯酚有一定的促进作用。这是因为 H_2O_2 在紫外光照射下能够分解为氧化能力极强的 $\text{HO}\cdot$,同时 H_2O_2 还能与光生电子反应生成 $\text{HO}\cdot$ 和 OH^- , OH^- 的存在又可促使 $\text{HO}\cdot$ 的生成。但 H_2O_2 也不可加入太多,这可能是因为 H_2O_2 也对 $\text{HO}\cdot$ 起清除作用^[35]



闵延琴等^[36]研究表明,加入 H_2O_2 后,254 nm 紫外杀菌灯的光催化效果明显优于 365 nm 高压汞灯的光催化效果,可能是由于不同光强照射下光催化降解苯酚的反应机制不同。

3.5 负载量的影响

负载量对 TiO_2/ACF 的光催化活性有显著影响,负载量存在最佳值,可能的原因^[17]是附在 ACF 上的 TiO_2 量太小时,基本上只有 ACF 的吸附功能起作用, TiO_2 的光催化降解作用没充分发挥出来;相反, TiO_2 太多,因颗粒聚集,相互遮光影响光催化效果,又会堵塞 ACF 的孔隙影响吸附效果,使 ACF 的吸附功能和 TiO_2 光催化功能的协同效应不能有效发挥。黄微等^[37]使用 TiO_2/ACF 光催化降解四氯乙烯的研究表明,二氧化钛负载量由 10%增至 50%时,光催化剂反应活性增加,当 TiO_2 负载量为 50%时,催化活性最高,光照 2 h,四氯乙烯光降解率可达 92%。负载量超过最佳值后,光催化活性降低。这是因为在较高负载量时, TiO_2 易在活性碳纤维表面形成较大晶粒,同时活性碳纤维微孔被 TiO_2 占据,对有机分子富集能力降低,这两种原因均会造成催化剂光催化活性降低。

4 结论

利用 TiO_2 光催化氧化将水中有机物矿化, 对净化水质、保护环境的作用比其他传统方法所不可比拟的。 TiO_2/ACF 复合光催化剂不仅是解决悬浮 TiO_2 光催化剂难以回收和 ACF 吸附容易饱和重复利用需再生的问题的一条出路, 更因其优良的吸附光催化降解性能, 是一种具有广阔应用前景、可循环利用的光催化剂。美国、日本、加拿大等已尝试将 TiO_2/ACF 光催化氧化技术应用于水处理, 国内则大都限于实验室研究水平, 尚未见把该技术投入实际应用的报道。为促进该技术的研 究、应用和推广, 须着力解决好以下问题: ① TiO_2 负载在 ACF 上的牢固性, 应耐水流的冲击, 又不影响其光催化活性; ② 有机污染废水对紫外光有一定的吸收, 在既能减少水对紫外光的吸收又不浪费光能的前提下, 提高对有机污染物的降解效率; ③ 在处理高浓度有机物时抑制催化剂的失活; ④ 设计易于工业放大处理的光催化反应器。

参考文献 (References)

- [1] Twigg M V, Richardson J T. Structured ceramic foams as catalyst supports for highly exothermic processes [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2006, 162: 135-142.
- [2] Ding Z, Hu X J, Po L, et al. Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapor deposition[J]. *Catalysis Today*, 2001, 68: 173-182.
- [3] Anandan S, Yoon M. Photocatalytic activities of the nanosized TiO_2 -supported Y-zeolites [J]. *Photochem Photobiol C: Photochem*, 2003, 4(1): 5-18.
- [4] Hsien Y H, Chang C F, Chen Y H, et al. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO_2 supported on molecular sieves [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 31(4): 241-249.
- [5] Yamashita H, Nishida Y, Yuan S, et al. Design of TiO_2 -SiC photocatalyst using TiC-SiC nanoparticles for degradation of 2-propanol diluted in water[J]. *Catalysis Today*, 2007, 120(2): 163-167.
- [6] Parra S, Stanca S E, Guasaquillo I, et al. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 51(2): 107-116.
- [7] Kim S H, Ngo H H, Shon H K. Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon [J]. *Separation and Purification Technology* 2008, 58(3): 335-342.
- [8] 杨庙祥. 活性碳纤维的物理化学特性及用途 [J]. 上海纺织科技, 2004, 32(3): 7-9.
Yang Miaoxiang. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2004, 32(3): 7-9.
- [9] 黄海燕. 纳米 TiO_2/VACF 光催化层净化室内空气中甲醛的实验研究 [D]. 重庆: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 2006.
Huang Haiyang. The experimental research on nanometre TiO_2/VACF photochemical catalysis folium's purifying formaldehyde pollution in indoor air [D]. Chongqing: Cooege of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, 2006.
- [10] 曾凡龙, 潘鼎. 我国活性碳纤维的研究、工业化及前景(II)[J]. 材料导报, 2003, 17(10): 55-58.
Zeng Fanlong, Pan Ding. China's ACF efforts: Research, commercialization and future prospect [J]. *Materials Review*, 2003, 17(10): 55-58.
- [11] 徐敏, 何满潮, 武成杰, 等. 新型空气净化材料 TiO_2/ACF 的制备与评价[J]. 环境与可持续发展, 2007(1): 27-28.
Xu Min, He Manchao, Wu Chengjie, et al. *Environment and Sustainable Development*, 2007(1): 27-28.
- [12] Yamashita H, Harada M, Tani A, et al. Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam method and their application for the degradation of propanol diluted in water [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 1931-1936.
- [13] Yuan R S, Guan R B, Shen W Z, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO_2 and activated carbon fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282: 87-91.
- [14] Fu P F, Luan Y, Dai X G. Preparation of TiO_2 photocatalyst anchored on activated carbon fibers and its photodegradation of methylene [J]. *China Particuology*, 2004, 2(2): 76-80.
- [15] 黄正宏, 许德平, 康飞宇, 等. 炭与 TiO_2 光催化剂的复合及协同作用研究进展[J]. 新型炭材料, 2004, 19(3): 229-238.
Huang Zhenghong, Xu Deping, Kang Feiyu, et al. *New Carbon Materials*, 2004, 19(3): 229-238.
- [16] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-58.
He Fei, Tang Huaijun, Zhao Wenkuan, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2001, 2(2): 47-58.
- [17] 侯一宁, 王安, 王燕. 二氧化钛-活性炭纤维混合材料净化室内甲醛污染[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2004, 36(4): 41-44.
Hou Yining, Wang An, Wang Yan. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2004, 36(4): 41-44.
- [18] 郭婷, 白志鹏, 吴灿, 等. 环境湿度对 TiO_2 /活性炭纤维气-固光催化氧化甲苯的影响[J]. 催化学报, 2007, 28(12): 1089-1095.
Guo Ting, Bai Zhipeng, Wu Can, et al. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(12): 1089-1095.
- [19] 许德平, 黄正宏, 王永刚, 等. 活性炭纤维布担载纳米 TiO_2 的三种方法[J]. 炭素技术, 2004, 23(5): 12-16.
Xu Deping, Huang Zhenghong, Wang Yonggang, et al. *Carbon Techniques*, 2004, 23(5): 12-16.
- [20] 李波, 李百战, 李娟, 等. ACF 担载 TiO_2 光催化降解甲醛的影响因素研究[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(5): 347-350.
Li Bo, Li Baizhan, Li Juan, et al. *Sciencepaper Online*, 2008, 3(5): 347-350.
- [21] Yuan R S, Zheng J T, Guan R B, et al. Immobilization of TiO_2 on microporous activated carbon fibers and their photodegradation performance for phenol[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(1): 45-50.
- [22] Fu P F, Luan Y, Dai X G. Interposition fixing structure of TiO_2 film deposited on activated carbon fibers [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(4): 965-969.
- [23] 池金萍, 安丽. 活性碳纤维的新进展及在水处理中的应用[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(6): 40-44.
Chi Jinping, An Li. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2003, 28(6): 40-44.
- [24] Mo D Q, Ye D Q. Surface study of composite photocatalyst based on plasma modified activated carbon fibers with TiO_2 [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(9): 1154-1160.

- [25] Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S, *et al.* Efficient TiO_2 powder and film photocatalysts rutile crystal structure[J]. *Chemistry Letters*, 1996(1): 69–70.
- [26] 时桂杰. 光催化氧化处理水中污染物的研究现状及发展趋向 [J]. 环境科学与技术, 1998, 82(3): 1–4.
Shi Guijie. *Environmental Science and Technology*, 1998, 82(3): 1–4.
- [27] Yamashita H, Harada M, Tanii A, *et al.* Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for the purification of water [J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(1): 63–69.
- [28] Bideau M, Claudel B, Dubien C, *et al.* On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 91 (2): 137–144.
- [29] Amjad H E, Newman A P, Dafface H A, *et al.* Deposition of anatase on the surface of activated carbon [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187(2–3): 284–292.
- [30] Yuan R S, Guan R B, Liu P, *et al.* Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO_2 loaded on activated carbon fibers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 293: 80–86.
- [31] Liu J H, Yang R, Li S M. Preparation and application of efficient TiO_2/ACFs photocatalyst [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(5): 979–982.
- [32] Inagaki M, Irlrose Y, Matsunaga T, *et al.* Carbon coating of Anatase–type TiO_2 through their precipitation in PVA aqueous solution [J]. *Journal Carbon*, 2003, 41: 2619–2624.
- [33] Shi J W, Zheng J T, Wua P, *et al.* Immobilization of TiO_2 films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size [J]. *Catalysis Communications*, 2008(9): 1846–1850.
- [34] 贾国正, 张林生, 王力友, 等. 活性炭纤维负载 TiO_2 光催化降解苯酚 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2007, 7(2): 41–44.
Jia Guozheng, Zhang Linsheng, Wang Liyou, *et al.* *Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition*, 2007, 7(2): 41–44.
- [35] 高铁, 钱朝勇. TiO_2 光催化氧化水中有机污染物进展[J]. 工业水处理, 2000, 20(4): 10–13
Gao Tie, Qian Chaoyong. *Industrial Water Treatment*, 2000, 20(4): 10–13
- [36] 闵延琴, 樊彩梅, 孙彦平. TiO_2/ACF 光催化降解水中苯酚的研究[J]. 太原理工大学学报, 2002, 33(6): 575–577, 582.
Min Yanqin, Fan Caimei, Sun Yanpin. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2002, 33(6): 575–577, 582.
- [37] 黄徽, 杜玉扣, 戴兢陶, 等. TiO_2/ACF 的制备及光催化降解四氯乙烯性能[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(2): 123–129.
Huang Hui, Du Yukou, Dai Jingtao, *et al.* *Photographic Science and Photochemistry*, 2007, 25(2): 123–129.

(责任编辑 陈广仁)

中国声学学会

2009年青年学术会议

时间: 2009年10月

地点: 湖南·长沙

主办: 中国声学学会

联系电话: 010-62554285

传 真: 010-62561833

电子信箱: asc@mail.ioa.ac.cn

通信地址: 北京市海淀区北四环西路21号中国声学学会办公室 (100190)

会议网站: <http://www.aschina.org/news.asp?id=153>