

外负载 Ce-TiO₂/活性炭复合体 对亚甲基蓝光催化

陈伟 李佑稷* 李雷勇 曾梦雄 李俊

(吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

摘要 用超临界流体沉积法处理过的活性炭(AC)为载体,钛酸丁酯为前驱物,硝酸铈为掺杂剂,乙醇为溶剂,制备了外负载 TiO₂-Ce/C_{surf} 复合材料。在紫外灯照射下,以亚甲基蓝溶液为标准模拟降解物,研究了复合体不同热处理温度、不同浓度、不同亚甲基蓝浓度、不同铈掺杂量以及不同反应温度对光催化性能的影响。结果表明:外负载催化剂的催化性能要高于纯 TiO₂ 和体负载催化剂。铈离子掺杂能抑制 TiO₂ 晶粒生长,阻碍了 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型的转变。当铈离子掺杂量为 1.5%,热处理温度为 600℃,亚甲基蓝溶液初始浓度为 5.5 mg/L,样品浓度为 1.5 g/L 时,光催化性能最好。

关键词 活性炭 铈掺杂 二氧化钛 亚甲基蓝 光催化活性

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)06-1895-06

Photocatalysis of Methylene Blue by composites of cerium doped TiO₂-outerloaded activated carbon

Chen Wei Li Youji Li Leiyong Zeng Mengxiong Li Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract Cerium doped TiO₂-outerloaded activated carbon were prepared by using supercritical fluid deposition with activated carbon (AC), butyl acetate titanate, nitric acid cerium and ethanol as the carrier, precursors, doping agent and solvent, respectively. The photocatalytic activity was evaluated by the photocatalytic oxidation of Methylene Blue (MB) under UV irradiation. Meanwhile, the effects of preparing conditions including the different heat treatment temperature, different concentrations, different concentration of MB and different cerium doped quantity on the photocatalytic activity of composites were studied. The results show that TiO₂-outerloaded composites have a higher degradation efficiency than pure TiO₂ and TiO₂-loaded composites in MB degradation. Ce sustains crystalline growth and the doped Ce hindered the process of phase transition of TiO₂ particles from anatase to rutile. The photocatalytic degradation rate constant of MB was highest under the optimum conditions that the concentration of cerium doped quantity was 1.5% with heat treatment temperature of 600℃ and concentration of MB solution of 5.5 mg/L when composites concentration was 1.5 g/L.

Key words activated carbon; Ce-doped; titania; Methylene Blue; photocatalytic activity

光催化技术在环境保护、太阳能利用和新功能材料的开发等方面具有广阔的应用前景,二氧化钛作为一种新型催化剂,它具有高活性、高稳定性和没有二次污染和无毒性等优点^[1-4],可用于在液相中有机污染物降解和处理^[5]。但是,由于 TiO₂ 光催化剂带隙较宽,只能被波长小于 387 nm 的紫外光激发,对太阳光的利用率很低;而且光激发产生的电子与空穴容易复合,导致光量子效率很低^[6,7]。通过一些表面修饰手段^[8],如:与其他半导体复合^[9],与金属离子掺杂^[10],或与贵金属沉积^[11]等,都可以提高 TiO₂ 光响应范围,减少电子和空穴的复合,提高

光催化效率。另外有研究表明采用稀土离子掺杂是提高 TiO₂ 光催化活性的最有效手段之一^[12-14]。活性炭(activated carbon, AC)具有均匀的孔道结构,可为反应提供场所,同时具有良好的吸附性能,弥补了单一使用 TiO₂ 的不足^[15]。因此,被广泛用于光

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50802035);湖南省自然科学基金资助项目(2009JJ6101)

收稿日期:2011-06-09;修订日期:2011-08-16

作者简介:陈伟(1986~),男,硕士研究生,主要从事功能材料的研究工作。E-mail:chenwei2653865@163.com

* 通讯联系人, E-mail: bcelyj@163.com

催化剂的载体。在溶胶中加入活性炭,通过热处理的方法,增强了 TiO_2 与载体之间的结合力,又不影响 TiO_2 的光催化活性,这种方法是解决 TiO_2 复合体光催化剂载体与 TiO_2 结合不牢固的有效途径。亚甲基蓝(MB)作为一种碱性染料,在印染废水中很具代表性,常作为光催化降解中的模型反应^[16]。以 $\text{TiO}_2\text{-Ce}/\text{C}_{\text{surf}}$ 为光催化剂的光催化降解动力学研究尚未见报道。本文以超临界流体沉积法处理的活性炭(AC)为载体,钛酸丁酯为前驱物,硝酸铈为掺杂剂,乙醇为溶剂,通过盐酸抑止水解溶胶-凝胶法制备了外负载型复合光催化材料。研究了亚甲基蓝不同初始浓度、不同复合体初始浓度及复合体不同热处理温度对光催化的影响,并建立了动力学方程。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

管式煅烧炉(中国上海益丰电炉有限公司,SK2-1-12型);6-005 高压反应釜(大连通达反应釜厂);马沸炉(天津天有利科技有限公司);Lambda-6 紫外可见分光光度计;DHG-9071A 型电热恒温干燥箱;S-3400N 型扫描电镜;FA2104N 电子分析天平;KQ-250E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);钛酸丁酯为分析纯(天津市科密化学试剂开发中心);硝酸铈为分析纯(上海沪宇生物科技有限公司);活性炭(邵武鑫森炭业有限公司);浓盐酸为分析纯(北京益利精细化学品有限公司产品);无水乙醇为分析纯(徐州长青化工有限公司);二次蒸馏水;亚甲基蓝为分析纯(上海盈元化工有限公司)。

1.2 外负载 $\text{TiO}_2\text{-Ce}/\text{C}_{\text{surf}}$ 复合光催化材料的制备

将载体活性炭用蒸馏水反复清洗后,在超声波清洗器中超声 30 min。放在恒温干燥箱中 70°C 下干燥 1 h。然后用超临界流体沉积法对多孔活性炭进行封堵,方法是取适量活性炭置于高压反应釜内,然后加入适量乙醇,通入 CO_2 在超临界状态下使其温度达到 200°C 反应 5 h,冷却后取出作为载体备用。

将 20 mL 钛酸丁酯放入三口瓶中,在搅拌下加入 60 mL 无水乙醇,一段时间后加入一定量的硝酸铈进行强烈搅拌,记为溶液 A。在 60 mL 无水乙醇中加入 5.5 mL 蒸馏水和 1 mL 浓盐酸混合后的溶液记为 B。在搅拌下将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中,搅拌一段时间后出现微黄色的溶胶。取上述溶胶 20 mL,加入备用活性炭 10 g,搅拌 3 h 形成均匀的混合物,超声 2 h。然后放在恒温干燥箱中 100°C 下

干燥 12 h。复合体先在 200°C 下马沸炉中煅烧 2 h,最后在管式炉中氮气保护下,在不同温度下进行煅烧。

1.3 实验方法

光催化反应器如图 1 所示,由耐热玻璃构成,高为 400 mm,体积为 958 mL,40 W 紫外灯作为光源垂直插入光催化反应器中,波长范围 320 ~ 400 nm,反应过程中,通入空气进行搅拌,空气流量为 10 mL/s。量取 100 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液,准确称取一定量的催化剂加入反应器中,光催化过程中溶液的 pH 为 6.5。取在不同热处理温度下制备的 $\text{TiO}_2\text{-Ce}/\text{C}_{\text{surf}}$ 复合体为催化剂,首先在没有光照时对它们的吸附率进行测定,达到吸附平衡后(需 30 min),再在紫外光下进行亚甲基蓝的光催化降解。光催化反应每隔 20 min 用吸量管量取 5 mL 反应液放入紫外分光光度计中,在 665 nm 处测定其吸光度值,由吸光度与浓度的线性关系,最后计算出降解率(D)

$$D = \frac{C_0 - C - C'_0}{C_0 - C'_0} = \frac{A_0 - A - A'_0}{A_0 - A'_0} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C 、 C'_0 、 A_0 、 A 和 A'_0 分别表示溶液的初始浓度,降解后浓度,吸附平衡后浓度,初始吸光度,降解后吸光度和吸附平衡后吸光度。

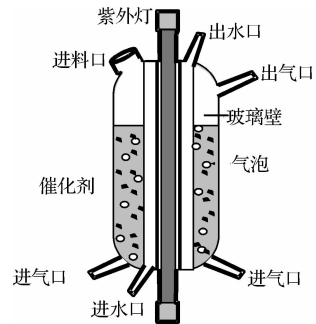


图 1 光催化反应装置示意图

Fig. 1 Experimental setup for photocatalytic reaction

2 结果与讨论

2.1 样品的扫描电镜分析

图 2 为外负载 $\text{TiO}_2\text{-Ce}/\text{C}_{\text{surf}}$ (见图 2(a)、(b)) 和溶胶-凝胶法制备的体负型催化剂 $\text{TiO}_2\text{-Ce}/\text{AC}$ (见图 2(c)),以及 TiO_2 (见图 2(d)) 在 250°C 时空气中热处理 1 h,再在氮气保护下温度 600°C 时热处理 2 h 的扫描电镜照片。从图中可知外负载型催化剂活性炭的孔穴没有被 TiO_2 堵塞;而用溶胶-凝胶

法制备的体负载型催化剂大部分的孔穴已经被 TiO₂ 堵塞,导致其比表面积小于外负载型催化剂。另外涂覆在活性炭上的 Ce-TiO₂ 的纳米颗粒的平均粒径比 TiO₂ 颗粒平均尺寸要小,其原因是活性炭的大比面积,强吸附力及其非晶相层等对 TiO₂ 晶粒生长的阻力使复合体 Ce-TiO₂ 晶粒生长慢,纳米尺寸减小。对于半导体粉末催化剂来说,由于量子化效应,随着尺寸减少,半导体带隙变宽,在激发态时其导带和价带分别具有更强的氧化和还原能力,因此,催化活性也随之提高^[17]。从图 2(a)可反映出 Ce-TiO₂ 复合体上的 TiO₂ 纳米颗粒分布均匀,不易发生彼此粘结,而 TiO₂(图 2(d))粉体具有明显的团聚现象。

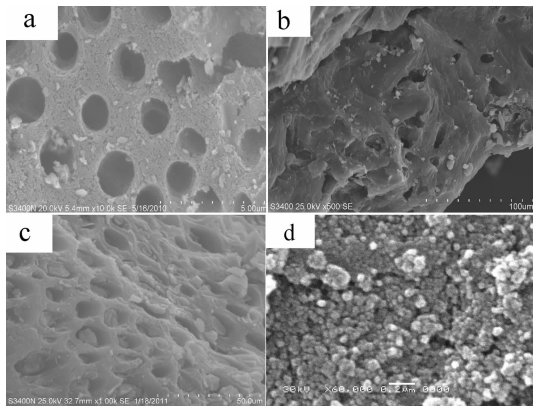


图 2 外负载 TiO₂-Ce/C_{surf}复合体,体负载复合体和 TiO₂ 粉体的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of the TiO₂-outerloaded composites, TiO₂-loaded composites and TiO₂

2.2 不同热处理温度对亚甲基蓝光催化降解的影响

分别将不同热处理温度下制备的外负载型 TiO₂-Ce/C_{surf}复合体和溶胶-凝胶法制备的体负载型催化剂 TiO₂-Ce/AC 进行光催化降解相同条件下的亚甲基蓝溶液。假定复合体降解亚甲基蓝符合一级动力学方程,其表达式:

$$\ln C_0/C = kt \quad (3)$$

对实验数据进行处理,最后发现外负载型催化剂和体负载型催化剂都是在热处理温度为 600℃ 时光催化降解亚甲基蓝效果最好。以 $\ln C_0/C \sim t$ 作图,曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出 $\ln C_0/C \sim t$ 有很好的线性关系,说明符合一级动力学规律。负载型催化剂在热处理温度为 600℃ 时降解亚甲基蓝的速率最快,其主要原因是:热处理温度直接影响到催化剂中 TiO₂ 的晶型、催化剂的比表面积,从而影响到复合体光催化性能。TiO₂ 的晶型由锐钛矿型向金红石型转

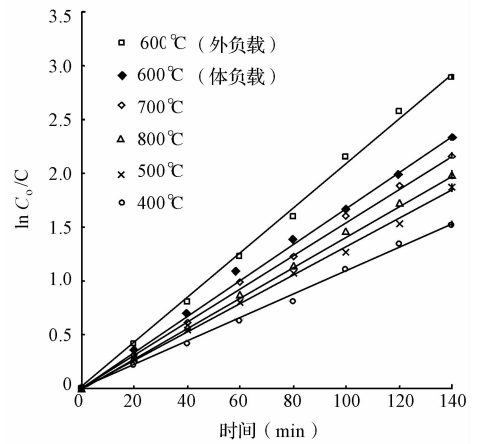


图 3 Ce-TiO₂/AC 在不同热处理温度下对亚甲基蓝的光催化降解

Fig.3 Photocatalytic degradation of MB by Ce-TiO₂/AC composites at different heat treatment temperatures

变,温度越高,二氧化钛晶型转变率越高,随着煅烧温度的提高,样品的比表面积呈下降趋势,结果导致催化剂所能提供的活性位也急剧减少;另一方面比表面积的减少直接影响了催化剂的吸附性能,由于锐钛矿型的光催化活性比金红石型的大,而一定比例的混晶具有更高的光催化活性;由图 4 可知 700℃ 时样品中已经含有大量金红石,且此时晶粒长大较大,所以催化活性又降低。另外由于铈离子的掺杂可以有效降低 TiO₂ 粒子半径,使得 600℃ 下制备的复合体中金红石含量明显少于 TiO₂ 粉体中的含量。故催化剂热处理温度控制在 600℃,从而在微粒的晶型上确保催化剂具有最佳的光催化活性。由方程(3)线性回归得到不同热处理温度下的复合体降解亚甲基蓝溶液的速率常数见表 1。

表 1 不同热处理温度对光催化速率常数的影响
Table 1 Effect of different heat treatment temperatures on photocatalytic rate constant

T(℃)	一级反应动力学方程	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
400	$\ln(C_0/C) = 0.0118t$	0.0118	0.9739
500	$\ln(C_0/C) = 0.0139t$	0.0139	0.9917
600(外)	$\ln(C_0/C) = 0.0325t$	0.0325	0.9782
600(体)	$\ln(C_0/C) = 0.0177t$	0.0177	0.9928
700	$\ln(C_0/C) = 0.0161t$	0.0161	0.9875
800	$\ln(C_0/C) = 0.0148t$	0.0148	0.9897

2.3 亚甲基蓝不同初始浓度对光催化降解的影响

固定催化剂的用量,将不同浓度的亚甲基蓝溶液 100 mL 置于光催化反应装置中(图 1),加入 0.15

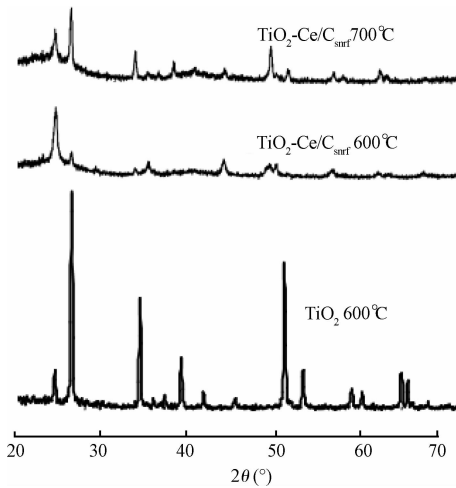


图4 样品的XRD图谱

Fig. 4 XRD spectra of samples

g 催化剂进行光催化降解。对实验数据进行处理, 并进行线性拟合, 所得结果如图5所示。由图可知, 在较小浓度范围内, 浓度越小光催化降解速率越快, 主要原因是, 溶液吸收的有效光子能量较少, 增加了光催化剂对有效光子能量的利用, 导致反应速率常数较大。但 MB 溶液达到一定浓度后, 与羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 作用的 MB 分子数量也相应增加, MB 分子对紫外线照射的阻挡影响也越大, 同时也阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 降低催化剂吸收的辐射能; 另外, 浓度越高, 需降解的发色基团越多, 而电子空穴数一定, 从而所需的脱色时间也变长。因此初始反应速率会随着初始浓度的增大而减小。综上分析, 本实验催化剂用量为 5.5 mg/L。不同亚甲基蓝溶液浓度对速率常数的影响见表 2。

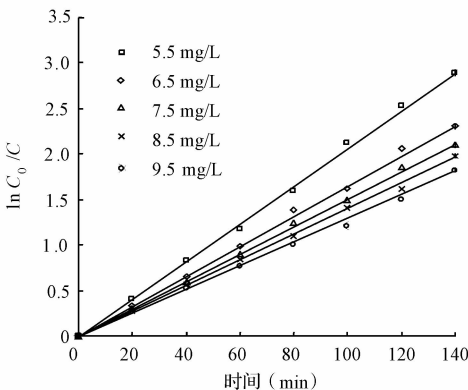
图5 Ce-TiO₂/AC 降解不同浓度亚甲基蓝溶液的光催化效果Fig. 5 Photocatalytic degradation of MB with different concentrations by Ce-TiO₂/AC composites

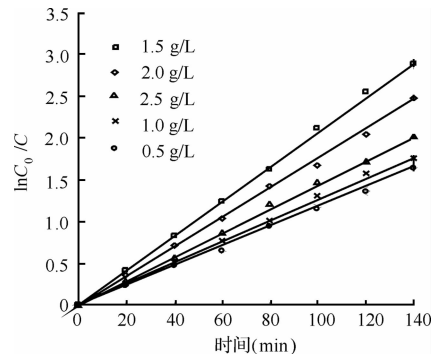
表2 亚甲基蓝初始浓度对光催化速率常数的影响

Table 2 Effect of different concentrations of MB on photocatalytic rate constant

C(mg/L)	一级反应动力学方程	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2
5.5	$\ln(C_0/C) = 0.0325t$	0.0325	0.9782
6.5	$\ln(C_0/C) = 0.0160t$	0.0160	0.9218
7.5	$\ln(C_0/C) = 0.0152t$	0.0152	0.9517
8.5	$\ln(C_0/C) = 0.0141t$	0.0141	0.9384
9.5	$\ln(C_0/C) = 0.0116t$	0.0116	0.9384

2.4 不同催化剂浓度对亚甲基蓝光催化降解的影响

将浓度为 5.5 mg/L 亚甲基蓝溶液置于光反应器中, 加入不同浓度的催化剂, 对实验数据进行处理, 并进行线性拟合, 所得曲线见图 6。由图可知光催化剂浓度对有机物降解降解速率影响很大, 随着催化剂浓度从 0.5 g/L 增加至 2.5 g/L, 溶液中 MB 的光催化降解速率常数先增大后减小, 表明随着催化剂投入量的增加, 光催化降解亚甲基蓝溶液的速率增加; 当继续向溶液中增加催化剂投入量至 2.0 g/L 时, 溶液中 MB 光催化降解速率常数又降低了, 因此催化剂浓度并不是与光催化降解 MB 的速率成正比而是存在一个最佳浓度。原因是当催化剂投入量过小, 有效光子不能被完全转化为化学能, 并且有一部分催化剂中的 TiO₂ 没有得到光的活化, 而吸附在上面的 MB 分子必须通过表面扩散传递到那些活化的 TiO₂ 周围, 才能发生降解; 另外, 由于 TiO₂ 颗粒为不溶性物质, 浓度太高时, 会使溶液的浊度增加, TiO₂ 颗粒对光的散射增强, 透光度减小, 阻挡紫外线的透射深度, 导致某些催化剂得不到光照而失去光催化活性, 无法发挥催化作用, 因此, 光催化降解反应速度降低了。综上分析, 本实验催化剂用量

图6 不同浓度的TiO₂-Ce/C_{surf}降解亚甲基蓝的光催化效果Fig. 6 Photocatalytic degradation of MB by TiO₂-Ce/C_{surf} composites with different concentrations

为 1.5 g/L。不同催化剂浓度对降解 MB 溶液的速率常数的影响见表 3。

表 3 不同催化剂浓度对光催化速率常数的影响

Table 3 Effect of different concentrations of catalyst on photocatalytic rate constant

C(g/L)	一级反应动力学方程	K_1 (min ⁻¹)	R^2
0.5	$\ln(C_0/C) = 0.0115t$	0.0117	0.9586
1.0	$\ln(C_0/C) = 0.0127t$	0.0144	0.9548
1.5	$\ln(C_0/C) = 0.0325t$	0.0206	0.9782
2.0	$\ln(C_0/C) = 0.0173t$	0.0177	0.9598
2.5	$\ln(C_0/C) = 0.0146t$	0.0127	0.9756

2.5 Ce 元素掺杂量对光催化性能的影响

图 7 是不同铈掺杂量制备的 TiO₂-Ce/C_{surf} 复合体催化剂降解浓度为 5.5 mg/L 亚甲基蓝溶液 1 h 的降解率与掺杂量的关系图。由图可知当掺杂比例较小时,随着铈离子浓度的增加,复合体光催化活性逐渐增加,当铈离子掺杂浓度为 1.5% 时催化活性达到最大,此时亚甲基蓝降解了接近 72%。随着浓度的继续增加,光催化活性逐渐下降,甚至小于未掺杂的。原因是稀土元素氧化物的带隙能较大,紫外光照射下不会引起光催化反应,当稀土元素掺杂量过多时,过量的稀土元素就会沉积在 TiO₂ 表面阻碍了光催化反应的进行,使得光催化降解率下降^[17]。因此铈离子掺杂对 TiO₂ 的光催化性能的影响是比较明显的,适量的掺杂可以提高二氧化钛的光催化性能。本实验铈的最佳掺杂量为 1.5%。

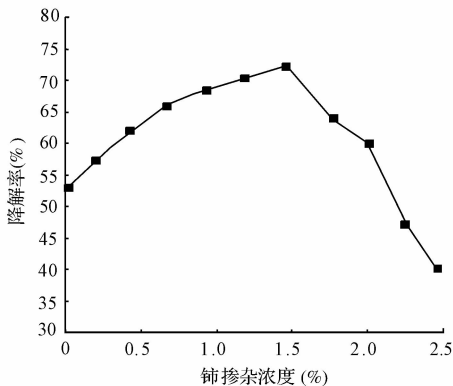


图 7 铈掺杂浓度对光催化性能的影响

Fig. 7 Effect of different concentrations of cerium on photocatalytic performance

3 结 论

(1) 通过超临界预处理和溶胶凝胶法制备了

TiO₂-Ce/C_{surf} 复合体,铈掺杂可以抑制 TiO₂ 晶粒生长,有效降低 TiO₂ 粒子半径,阻碍了 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型的转变。

(2) 在实验条件下制备的 TiO₂-Ce/C_{surf} 降解亚甲基蓝遵循一级动力学规律,当铈离子掺杂量为 1.5%,热处理温度为 600℃,亚甲基蓝溶液初始浓度为 5.5 mg/L,样品加入量为 1.5 g/L 时,光催化降解效率最高。

参 考 文 献

- [1] Sasaki T., Koshizaki N., Yoon J. W., et al. Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical behaviors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**, 145 (1/2): 11-16
- [2] Li X. Z., Li F. B., Yang C. L., et al. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2001**, 141(2/3): 209-217
- [3] Styliidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47(3): 189-201
- [4] Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98 (5): 13669-13679
- [5] Pazy, Hellera. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on sodalime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention. *J. Mater. Res.*, **1997**, 12(10): 2759-2766
- [6] 季彩宏,张萍,韩萍芳,等. TiO₂ 膜光催化降解 4,4'-二溴联苯的研究. *环境工程学报*, **2009**, 3(1): 72-76
Ji Caihong, Zhang Ping, Han Pingfang, et al. Study on photodegradation of 4,4-dibrominated biphenyl by TiO₂ thin film. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(1): 72-76 (in Chinese)
- [7] 陈华军,尹国杰,吴春来. 纳米 Bi₂O₃/TiO₂ 复合光催化剂的制备及性能研究. *环境工程学报*, **2008**, 2(11): 1516-1518
Chen Huajun, Yin Guojie, Wu Chunlai. Study on preparation and properties of nanometer Bi₂O₃/TiO₂ composite photocatalyst. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2008**, 2(11): 1516-1518 (in Chinese)
- [8] 王传义,刘春艳,沈涛. 半导体光催化剂的表面修饰.

- 高等学校化学学报, **1998**, 19(12): 2013-2019
Wang Chuanyi, Liu Chunyan, Shen Tao. Surface modification of semiconductor photocatalyst. *Chemical Research In Chinese Universities*, **1998**, 19(12): 2013-2019(in Chinese)
- [9] Bedjai, Kamatpv. Capped Semiconductor colloids synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO₂-capped SnO₂ nanocrystallites. *J. Phem. Chem.*, **1995**, 99(22): 9182-9188
- [10] Wilkek, Breuerhd. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, 121(49): 49-53
- [11] 席北斗, 孔欣, 刘纯新, 等. 加铂修饰型催化剂光催化氧化五氯酚. *环境化学*, **2001**, 20(1): 27-30
Xi Beidou, Kong Xin, Liu Chunxin, et al. Coated catalysis loaded with platinum for photocatalytic oxidation of sodium pentachlorophenate (PCP-Na). *Environmental Chemistry*, **2001**, 20(1): 27-30(in Chinese)
- [12] 岳林海, 水淼, 徐铸德, 等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性. *浙江大学学报(自然科学版)*, **2000**, 27(1): 69-74
Yue Linghai, Shui Miao, XU Zhude, et al. The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO₂ rare earth oxides. *Journal of Zhejiang University (Sciences Edition)*, **2000**, 27(1): 69-74(in Chinese)
- [13] 尹荔松, 周岐发, 唐新桂, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米TiO₂的胶凝过程机理研究. *功能材料*, **1999**, 30(4): 407-409
Yin Lisong, Zhou Qifa, Tang Xingui, et al. The mechanism of nanocrystalline TiO₂ derived by Sol-Gel process. *Journal of Functional Materials*, **1999**, 30(4): 407-409(in Chinese)
- [14] Lin Jun, Yu C. Jimmy. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, **1998**, 18(26): 63-67
- [15] Corma A., Garcia H. Zeolite-based photocatalysts. *Chem. Comm.*, **2004**, 40(13): 1443-1459
- [16] 王俊珍, 付希贤, 杨秋华, 等. Bi₂O₃对染料的光催化降解性能. *应用化学*, **2002**, 19(5): 483-485
Wang Junzhen, Fu Xixian, Yang Qiuhua, et al. Photocatalytic activity of Bi₂O₃ on the decoloration of dyes. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2002**, 19(5): 483-485(in Chinese)
- [17] 吴玉程, 宋林云, 李云, 等. Ce掺杂TiO₂纳米粉体的制备及其光催化性能研究. *人工晶体学报*, **2008**, 37(2): 427-430
Wu Yucheng, Song Linyun, Li Yun, et al. Preparation and photocatalytic activity of Ce-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Synthetic Crystals*, **2008**, 37(2): 427-430(in Chinese)