

Fe改性TiO₂光催化氧化涂料降解 有机气体效能评价

周士科, 刘琪瑶, 周雨阳, 李玉华*

湖北大学资源环境学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年9月14日; 录用日期: 2022年10月13日; 发布日期: 2022年10月20日

摘要

挥发性有机物广泛存在于室内外环境中。其不仅会在大气环境中生成有机气溶胶和臭氧, 影响能见度和地球辐射水平。还会在室内外环境中对人体健康造成危害。基于此, 本研究拟应用Fe掺杂TiO₂光催化剂制备涂料, 模拟室内挥发性有机气体的降解。研究表明, Fe的加入增强了光催化剂对可见光的利用, 可有效降解挥发性有机气体。但室内湿度过高会抑制光催化反应, 影响挥发性有机物的降解。挥发性有机气体向催化剂涂料涂层表面的扩散是光催化降解环境空气挥发性有机物的瓶颈问题之一。本研究结果可推广应用至室外环境。为室内外环境空气中挥发性有机物的降解提供技术和数据支持。

关键词

光催化, 挥发性有机物, 可见光, 涂料, 空气

Assessment of Photocatalytic Oxidation Degradation of Volatile Organic Gaseous with Paint Made of Fe-Doped TiO₂

Shike Zhou, Qiyao Liu, Yuyang Zhou, Yuhua Li*

Faculty of Resources and Environmental Science, Hubei University, Wuhan Hubei

Received: Sep. 14th, 2022; accepted: Oct. 13th, 2022; published: Oct. 20th, 2022

Abstract

Volatile organic compounds are widely distributed in indoor and outdoor environments. Not only

*通讯作者。

does it generate secondary organic aerosols and ozone in the atmosphere, it affects visibility and radiation levels on earth. It can also cause harm to human health in indoor and outdoor environments. Therefore, the Fe-doped TiO₂ photocatalyst was used to prepare paint which was applied to decompose the indoor volatile organic gases. The results showed that the addition of Fe enhanced the visible light absorption of the photocatalyst. The paint could effectively degrade the volatile organic gases. However, high indoor humidity inhibited the photocatalytic reaction and reduced the degradation efficiency of volatile organic compounds. The diffusion of volatile organic gases to the surface of the paint was one of the serious problems for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in ambient air. The conclusions attained from this study can be extended to the outdoor environment, which provide technical and data support for the degradation of volatile organic compounds in indoor and outdoor ambient air.

Keywords

Photocatalysis, Volatile Organic Compounds, Visible Light, Paint, Air

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机气体在环境空气中普遍存在。其在室内外环境中都有散发源，室外的植物、机动车、油品储运、溶剂使用等，以及室内的家具、日用品使用等都会散发挥发性有机物。挥发性有机物在室内外环境中都具有一定的浓度水平。范慧君等对大连市挥发性有机物进行监测研究，发现体积浓度较高的前五位组分依次为丙烷、乙烷、正丁烷、乙炔和乙烯，关键活性组分排名前五的组分为乙烯、甲苯、丙烷、间/对二甲苯和正丁烷[1]。杨燕萍等对兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源进行解析[2]。发现烷烃占比最大，其次是芳香烃和含氧性挥发性有机物(OVOCs)，烯炔烃和卤代烃占比较小，各组分浓度呈现早晚高，中午低的日变化特征。郑锸等以华北平原为研究对象，研究冬季持续大雾对挥发性有机物(VOCs)的影响[3]。发现乙醛(3.94 ± 2.62 ppbv)和丙酮(3.45 ± 2.70 ppbv)是醛酮类化合物中浓度最高的两个物种。唐巍等对上海市内 114 户居民住宅室内空气中典型 VOCs 进行监测，发现甲醛超标率为 25.8%，TVOC 超标率为 24.2% [4]。且夏季室内甲醛浓度较高，春季室内 TVOC 浓度较高。朱超等于 2016~2021 年对合肥市新装修的 178 户 719 个独立房间的室内空气监测，发现甲醛的超标率为 31.4%，苯为 1.5%，甲苯为 2.4%，二甲苯为 6.7% [5]。

挥发性有机气体在室外大气环境中会参与大气化学反应，从而进一步生成臭氧和二次有机气溶胶，导致空气污染。同时，挥发性有机气体本身会影响大气能见度和地球辐射平衡[6]。挥发性有机气体还会引起过敏、哮喘和中毒等症状，在室内外环境中对公众身体健康造成潜在的危害[7] [8]。因此，对于挥发性有机气体的治理势在必行。

对于挥发性有机气体的治理，采用较多的方法有吸附法和燃烧法[9]。这些方法经常应用于工业有机废气的治理。其中吸附法可通过吸附作用捕集气体中的挥发性有机物。但在其应用过程中吸附剂易饱和，且需对吸附后的吸附剂进行脱附处理，并对脱附下来的挥发性有机气体进行后续收集。燃烧法对待处理的挥发性有机气体的浓度和热值有一定的要求，且需对处理气体进行预热，增加了能源消耗。光催化氧化法是目前研究较多，且已有部分应用的一种挥发性有机气体的处理技术。该技术可将多种有机物质转

化为无机物, 氧化反应比较彻底, 且反应速度快, 对人体健康无害。可挥发性有机气体极易挥发, 散布于环境空气中, 难以收集。大量散布于室外和室内环境中的挥发性有机气体成为空气污染治理的重点和难点问题。

基于以上分析, 针对挥发性有机气体多为空间散布的情况, 本文拟将光催化剂制备成涂料, 应用于室内外散布挥发性有机物的降解。但常规的 TiO_2 光催化剂对可见光吸收效率较低。因此, 本研究拟对 TiO_2 光催化剂进行改性, 使其适用于可见光条件。并将改性后的光催化剂制备成涂料, 应用于可见光条件下, 模拟室内环境挥发性有机物的降解。以期提供一种空间散布挥发性有机气体处理方法和研究思路, 为挥发性有机气体的进一步治理提供数据和理论支持。

2. 实验方法

2.1. 光催化剂的制备

本研究综合溶胶-凝胶和水热法, 制备掺杂不同比例的 Fe/TiO_2 光催化剂。制备过程中将四丁基氧钛和正丁醇加入分离式反应槽中, 经高速搅拌使其混合均匀。然后将摩尔比分别为 0%、1%、3%和 5%的铁基化合物加入反应器内均匀搅拌, 再利用磁石搅拌器将正丁醇与冰醋酸混合均匀后, 以每秒 1 滴的速率加入反应槽中。最后将去离子水以每秒一滴的速率滴定加入, 并使用加热包加热及控温, 加热至 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$, 并搅拌 2 h 待其反应完成。待反应完全后, 将生成物置于 105°C 烘箱中, 待其干燥后, 以 500°C 煅烧 2 h。煅烧后的产物经由研磨即得 Fe/TiO_2 粉末。

2.2. 光催化涂料的制备

将自制的光催化剂粉末与水性树脂混合液按一定比例放入不透明的黑色塑料瓶内, 并加入研磨珠, 盖好瓶盖。使用翻转式振荡器, 将塑料瓶震荡 10 h, 利用网筛滤出研磨珠。可得含有光催化剂的涂料。为模拟涂料室内使用效果, 选 $30 \times 30 \text{ cm}$ 的玻璃板作为涂敷载体。因玻璃表面过于光滑, 会降低光催化剂涂料的附着量。因此, 将玻璃板用氢氧化钠溶液浸泡, 做蚀刻处理。处理过后的玻璃表面呈现凹凸状。用毛刷沾取涂料, 刷在处理后的玻璃板的上半部分表面。放置于室内通风干燥处, 让其自然风干。风干后放入柜中备用。根据玻璃板涂敷涂料前后的重量差, 可确定涂料的用量。

2.3. 光催化涂料降解有机气体实验系统

本研究模拟室内环境, 设计加工一内部尺寸为 $30 \times 30 \times 30 \text{ cm}$ 的不透明箱体。上部盖板可活动, 且安装有日光灯管, 模拟室内房间顶部的照明设施。同时, 在上部盖板上预留注射孔, 用于注射有机溶液, 生成挥发性有机气体。箱体左右两侧面上开孔, 分别用于通入气体、浓度测定及温湿度控制。

2.4. 光催化氧化降解有机气体实验方案

实验开始前, 将涂覆有光催化剂涂料的 4 块玻璃板放入反应箱, 模拟室内房间的四面墙壁。然后对实验箱进行密闭处理。完成后, 持续将氮气通入反应箱, 对反应箱进行清洗。然后将高纯空气通入反应箱。一定时间后关闭所有阀门。用注射器对箱内空气进行采样, 并进行色谱分析, 以确定箱内无有机气体残留。

降解实验开始前, 先对实验系统进行密闭性、有机气体吸附、光解和催化实验, 以确定系统的稳定性, 以及吸附、光解和催化对有机气体的降解作用。

因甲醛是室内外环境中普遍存在的挥发性有机物, 且对人体健康危害显著。本研究选用甲醛为挥发性有机物的代表性物质, 进行光催化氧化模拟实验。每次光催化降解实验开始前, 都会持续将氮气通入密闭的反应箱, 对反应箱进行清洗后通入高纯的空气。一定时间后, 待反应箱内充满高纯空气, 湿度为

零, 温度为 25℃ 后, 抽取箱内空气样品检测, 确定无有机污染物残留。然后从注射口用微量注射器注入甲醛溶液, 使其挥发为气态, 并慢慢扩散至整个空间。待速测仪浓度基本稳定时, 认为箱内气体中甲醛扩散均匀, 浓度达到稳定值。此时开始计时。考虑到光催化剂涂料、箱体等的吸附作用, 计时 30 min 后开启日光灯, 进行光催化降解实验。然后, 每间隔 10 min 记录甲醛速测仪浓度值, 直至箱内甲醛浓度趋于稳定。研究不同参数对甲醛降解速率的影响时, 通过注射液体量的改变调整初始反应浓度, 通过更换涂渍不同涂料的玻璃板实现不同涂料降解效果的对比, 通过让部分空气通过加湿器实现湿度的升高。

本研究拟模拟室内环境进行降解实验。室内房间中, 靠墙壁下侧多有家具遮挡, 涂料极少暴露在外侧。因此, 本研究中仅对玻璃板的上半部刷涂料。涂料的涂刷过程也与实际房间的涂刷方式一致。室内房间中, 温度相对恒定, 但湿度随季节变化较大。本研究实验过程中温度恒定在 25℃, 湿度分别设定为 10%, 30% 和 50%, 以了解湿度对挥发性有机物降解的影响。此外, 本研究还通过改变实验的初始浓度, 分析了浓度对挥发性有机物降解的影响。

每组实验各进行三次平行实验, 取实验结果的平均值, 进行甲醛降解效率和降解速率的计算。并参考文献计算方法, 采用下列公式计算甲醛的降解效率和降解速率[10]:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$r = (C_0 - C_t) / mt \quad (2)$$

式中: η ——甲醛降解效率, %; r ——甲醛降解速率, $\text{ppm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; C_0 ——反应箱内甲醛初始浓度, ppm; C_t ——反应箱内某时刻甲醛浓度, ppm; m ——涂料质量, g; t ——降解反应时间, min。

3. 实验结果与讨论

3.1. 实验系统稳定性

降解实验开始前, 分别对系统的气密性, 反应箱放置涂敷涂料玻璃板后对甲醛的吸附性以及无涂料时日光灯对甲醛的光解效果、无日光灯时涂料对有机气体的催化效果进行了测试。实验结果表明, 系统气密性较好, 光解及催化对甲醛浓度基本无影响。但反应箱放置了涂敷涂料玻璃板后对甲醛有微弱的吸附效果。因此, 后续实验, 会在系统甲醛浓度稳定后大约 30 min 时开始, 以使系统达到吸附平衡。

3.2. 污染物浓度对甲醛降解效率的影响

为初步了解污染物浓度对降解效率的影响, 本研究拟通过改变初始实验浓度, 分析甲醛降解效率的改变情况。由于实验条件限制, 本研究甲醛浓度选择较高的浓度水平。甲醛浓度分别为 10, 20 和 50 ppm。反应箱内温度为 25℃, 湿度为 10%。涂料选用二氧化钛光催化剂涂料。在此条件下, 待系统稳定后, 开启日光灯管, 测定箱内甲醛浓度的变化。

不同时刻甲醛浓度的变化情况如图 1 所示。

由图 1 可知, 随着甲醛浓度的升高, 甲醛的降解效率不断降低。其中初始浓度为 10 ppm 时, 甲醛的降解效率最高, 可达 32%。进一步对甲醛在不同初始浓度时的反应速率进行计算, 发现甲醛的降解反应速率随初始浓度的升高而升高。并且, 在此浓度范围内, 甲醛的降解反应速率与初始浓度基本遵循一级反应规律。

光催化反应通常认为是分三步进行的。首先, 有机物分子被吸附在催化剂的表面; 然后, 反应物在光催化剂表面的光催化氧化反应下被分解; 最后, 反应产物从光催化剂表面脱附离开。光催化反应的速率由这三个步骤中速度最慢的一个来决定。当反应物浓度较低时, 由于能够到达催化剂表面并被吸附的污染物分子较少, 所以光催化反应速率会随着初始浓度的升高而升高。最后, 当反应物分子可以完全覆

盖光催化剂表面活性位时, 反应速率达到一个稳定的状态。本研究中甲醛降解速率随着初始浓度的升高而升高, 说明甲醛在光催化剂表面的氧化反应速率很快。整个光催化反应处于甲醛分子向光催化剂表面扩散速率的控制阶段。这一方面是因为室内外环境中甲醛浓度比较低, 本研究模拟室内环境, 采用的甲醛初始浓度虽高于室内浓度水平, 但相对光催化剂的量而言甲醛处于比较低的浓度水平; 另一方面是因为甲醛分子结构相对来讲比较简单, 易于分解, 其光催化氧化表面反应速率较快。

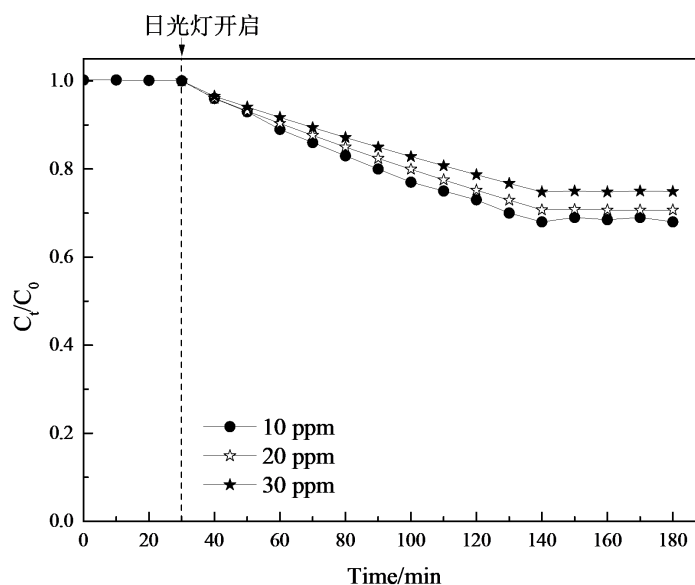


Figure 1. Variation of formaldehyde concentration with time for different initial concentration

图 1. 不同初始浓度下甲醛浓度随时间的变化

因此, 在应用光催化氧化法处理室内外环境中的挥发性有机气体时, 污染物的扩散是我们需要解决的一个瓶颈问题。在室内环境中, 通常气体流通速度较低; 在室外环境中, 若遇小风、静风天气, 污染物扩散较慢, 也不利于有机污染物向光催化剂涂料墙体的扩散。这会导致有机污染气体降解速率的降低, 影响光催化剂涂料墙体的应用效率。

3.3. Fe 添加量对甲醛降解效率的影响

将 TiO_2 以及 1% Fe/TiO_2 、3% Fe/TiO_2 、5% Fe/TiO_2 制成的涂料, 分别涂覆在蚀刻处理后的玻璃板上, 然后分别将其放入反应箱内。在甲醛初始浓度为 10 ppm, 温度为 25°C , 湿度为 10% 的条件下进行光催化降解甲醛实验, 以了解 Fe 添加量对甲醛降解效率的影响。选出最优的 Fe 添加量。

应用不同光催化剂涂料时, 甲醛浓度随时间的变化情况如图 2 所示。

由图 2 可知, Fe 的加入的确增强了 TiO_2 对光的吸收, 提高了甲醛的转化效率。其中 3% Fe/TiO_2 取得了最佳的甲醛降解率为 57%。进一步分析图 2 可知, 甲醛的降解效率随着 Fe 的加入量呈现了先升高后降低的趋势。Fe 的加入, 可以促进电子-空穴对的生成, 并且会延长电子与空穴复合的时间。同时, 还可以导致能隙减小, 使其吸收光线能量范围红移。促进光催化氧化的进行。掺杂 Fe 增强了 TiO_2 簇的纳米颗粒稳定性。这种性质在涂料制备过程中提供了均匀性和稳定性[11], 同时增强了光催化剂的附着力[12]。但另一方面, Fe 也可能是电子-空穴的复合中心[13]。所以, 随着 Fe 含量的增加, Fe 稳定地充当了复合中心, 导致光催化活性降低, 从而导致甲醛降解效率下降。

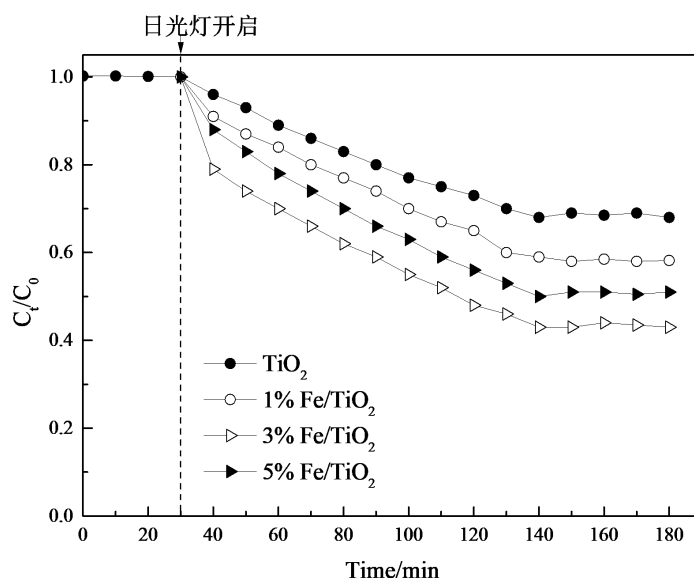


Figure 2. Variation of formaldehyde concentration with time for paints made of different photocatalysts

图 2. 不同光催化剂涂料下甲醛浓度随时间的变化

因此, 适当的加入 Fe 进行 TiO₂ 的改性, 可以增强光催化剂对可见光的吸收, 从而提高有机污染物的降解效率。但过量加入 Fe, 也可能导致电子 - 空穴复合的加速, 从而降低其光催化氧化效率。本研究中 3% Fe/TiO₂ 取得了最佳的甲醛降解效率, 高于 1% Fe/TiO₂ 和 5% Fe/TiO₂, 说明当 Fe 的添加量高于 3% 时, Fe 开始稳定的充当了复合中心, 从而降低了甲醛降解效率。进一步对甲醛降解速率进行计算, 发现 3% Fe/TiO₂ 虽然整个过程的平均反应速率高于 1% Fe/TiO₂ 和 5% Fe/TiO₂, 但相较于 5% Fe/TiO₂, 除最初的 10 min 其反应速率较高外, 其余时间, 均低于 5% Fe/TiO₂ 的反应速率。这种现象还有待进一步的讨论。

3.4. 湿度对甲醛降解效率的影响

由前面的实验结果可知, 3% Fe/TiO₂ 涂料可取得较佳的甲醛降解结果。因此, 本研究选取 3% Fe/TiO₂ 制备的光催化剂涂料, 甲醛浓度为 10 ppm, 温度为 25℃ 条件下, 进行湿度对甲醛降解效率影响实验。以了解不同湿度下, 甲醛降解效率的变化情况。

不同湿度下, 甲醛浓度随时间的变化规律如图 3 所示。

图 3 中, 随着湿度的增加, 甲醛的降解效率呈现出先增大后减小的趋势。在湿度为 30% 时, 获得了最佳降解效率 60%。在光催化氧化反应中, 水蒸气的作用主要是生成·OH 等具有极强氧化还原能力的高活性基团, 从而降解有机物[14]。在光催化剂活性确定的情况下, 湿度对光催化降解效率的影响, 主要是湿度大小决定着与污染物发生光催化作用的羟基官能团的产生量。虽然水分子的存在是光催化反应的必要条件, 但光催化反应所需水分子的多少却受到光催化剂活性的制约。光催化剂活性一定时, 被光激发所产生的电子 - 空穴对数量一定, 因而与水分子作用生成与污染物作用的活性自由基的数量一定。另一方面, 水分子也会与有机物竞争光催化剂表面的活性位置。因此, 在湿度较低时, 水分子的增加有助于增大·OH 的数量, 从而促进有机物光催化氧化反应的发生; 但当水含量进一步增大时, 水分子的竞争作用变的更为明显, 有机物分子无法到达光催化剂表面的活性位置, 导致参与光催化反应的有机物分子数量降低, 从而降低了甲醛降解效率。

因此, 在应用光催化涂料降解挥发性有机物的过程中, 环境空气的湿度会对降解效果产生影响。在

我国北方室内空气湿度相对较低, 比较接近本研究取得最佳甲醛降解效果的 30% 的相对湿度。但南方室内空气湿度相对较高, 需采取一定的除湿措施, 从而达到更好的有机污染物去除效果。对于室外环境, 空气含湿量较高时, 不仅会对光催化涂料墙体表面的挥发性有机物降解产生一定的影响, 同时空气中也会有更多的化学反应发生, 导致气体成分的改变, 为有机物的降解带来更多的挑战。需进行更深入的综合多种因素作用的研究。

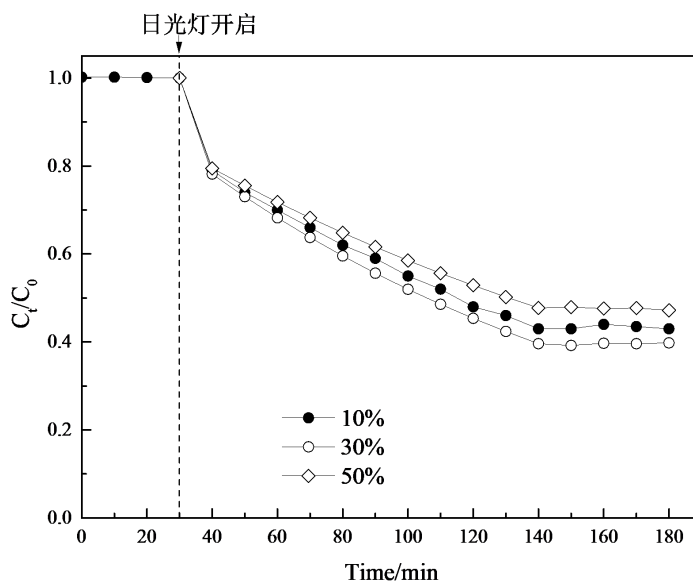


Figure 3. Variation of formaldehyde concentration with time for different relative humidity

图 3. 不同湿度下甲醛浓度随时间的变化

4. 结论

本研究通过掺杂 Fe 对常用光催化剂 TiO_2 进行改性, 促进光催化剂对可见光的吸收。并应用该催化剂制备涂料, 应用于挥发性有机物的降解。实验研究结果表明:

- 1) 室内外环境中挥发性有机物浓度较低, 挥发性有机物向催化剂表面的扩散是光催化反应的瓶颈问题之一;
- 2) Fe 的加入有助于增强 TiO_2 对可见光的吸收, 从而提高挥发性有机物的降解效率。但过量的 Fe 反而会成为复合中心, 从而降低挥发性有机物的降解效率;
- 3) 湿度对光催化剂涂料降解挥发性有机物呈现先促进后抑制的趋势。建议在应用于室内环境时, 尽量将室内湿度控制在百分之五十以下。

基金项目

湖北省自然科学基金项目《批量可见光激发 Fe- TiO_2 构筑及其降解复合挥发性有机气体反应机理》(2020CFB862); 省级大学生创新创业训练计划项目《自制 Ag/ TiO_2 纳米纤维降解家具涂装 VOCs 的实验研究》(S202010512077)。

参考文献

- [1] 范慧君, 阎守政, 陈建宇, 冯诗婧, 张明明. 大连市挥发性有机物组分特征及来源[J]. 环保科技, 2022, 28(3):

45-48.

- [2] 杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽. 兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202201281>
- [3] 郑镗, 袁斌, 何贤俊, 王思行, 叶晨朔, 邵敏. 华北平原冬季持续大雾对挥发性有机物(VOCs)的影响研究[J]. 环境科学学报, 2022. <https://doi.org/10.13671/j.hjkxxb.2022.0118>
- [4] 唐巍飏, 钟义林, 陈希尧, 刘悦, 丁臻敏, 李学辉. 上海市居民住宅室内空气中典型 VOCs 浓度水平与污染特征[J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1038-1047.
- [5] 朱超, 赵彬, 程念政. 2016-2021 年合肥市居民住宅室内空气污染状况调查研究[J]. 绿色科技, 2022, 24(16): 193-197.
- [6] Kampa, M. and Castanas, E. (2008) Human Health Effects of Air Pollution. *Environmental Pollution*, **151**, 362-367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- [7] Paterson, C.A., Sharpe, R.A., Taylor, T. and Morrissey, K. (2021) Indoor PM_{2.5}, VOCs and Asthma Outcomes: A Systematic Review in Adults and Their Home Environments. *Environmental Research*, **202**, Article ID: 111631. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111631>
- [8] Huang, L.H., Wei, Y.R., Zhang, L.Y., Ma, Z. and Zhao, W.P. (2021) Estimates of Emission Strengths of 43 VOCs in Wintertime Residential Indoor Environments, Beijing. *Science of the Total Environment*, **793**, Article ID: 148623. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148623>
- [9] 陈庆演. 表面涂装行业挥发性有机物治理分析[J]. 山东化工, 2021(50): 300-302.
- [10] 李玉华, 王琨, 赵庆良, 袁中新. 球载纳米 TiO₂ 光催化氧化低质量浓度甲醛[J]. 化学工程, 2009, 37(1): 37-40.
- [11] Saqlain, S., Cha, B.J., Kim, S.Y., Ahn, T.K., Park, C., Oh, J.-M., Jeong, E.C., Seo, H.O. and Kim, Y.D. (2020) Visible Light-Responsive Fe-Loaded TiO₂ Photocatalysts for Total Oxidation of Acetaldehyde: Fundamental Studies towards Large-Scale Production and Applications. *Applied Surface Science*, **505**, Article ID: 144160. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144160>
- [12] Dietrich, L.A.S., Sahu, M., Biswas, P. and Fein, J.B. (2012) Experimental Study of TiO₂ Nanoparticle Adhesion to Silica and Fe(III) Oxide-Coated Silica Surfaces. *Chemical Geology*, **332-333**, 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.043>
- [13] Yu, J.G., Xiang, Q.J. and Zhou, M.H. (2009) Preparation, Characterization and Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of Fe-Doped Titaniananorods and First-Principles Study for Electronic Structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, **90**, 595-602. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.021>
- [14] 张金龙, 陈峰, 何斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004.