

基于光催化性能的 Cu-Ce/ TiO₂ 湿性能

Cu-Ce/TiO₂ Moisture Performance Based on
Photocatalytic Performance

张 浩

(安徽工业大学 建筑工程学院,安徽 马鞍山 243032)

ZHANG Hao

(School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University
of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China)

摘要: 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为改性剂,采用溶胶-凝胶法制备 Cu-Ce/TiO₂。探讨 Cu-Ce 负载量、Cu 与 Ce 摩尔比和煅烧温度对 Cu-Ce/TiO₂ 性能的影响。利用 SEM, LPSA, BET 和 UV-Vis 测试 Cu-Ce/TiO₂ 的表面形貌、粒度分布、孔结构和光学性能。结果表明: Cu-Ce 负载量 3%、Cu 与 Ce 摩尔比 1 : 1、煅烧温度 500℃ 时,制备的 Cu-Ce/TiO₂ 具有良好的光催化性能与湿性能。Cu-Ce/TiO₂ 呈近似球体,具有较好的均匀化和分散性,其粒径分布为 1202.98~5364.48nm,其中 d_{50} 为 2437.57nm。Cu-Ce/TiO₂ 具有狭小瓶颈的“墨水瓶”型孔结构,其比表面积为 105.55m²/g,孔体积为 0.1200~0.1246mL/g,平均孔直径为 3.44~4.02nm。Cu-Ce 掺杂促使 Cu-Ce/TiO₂ 内部形成新的能级,提高捕获 e⁻ 和 h⁺ 的能力,增强光子的利用效率,促使吸收边带发生红移。

关键词: Cu-Ce 掺杂;光-湿性能;TiO₂;湿性能;光催化性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001100

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)01-0114-05

Abstract: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as modifier to make Cu-Ce/TiO₂ by sol-gel method. The influences of Cu-Ce loading capacity, Cu and Ce molar ratio, sintering temperature on Cu-Ce/TiO₂ performance were explored. Then, surface morphology, particle size distribution, pore structure and optical property of Cu-Ce/TiO₂ were characterized by SEM, LPSA, BET and UV-Vis, respectively. The results show that: prepared Cu-Ce/TiO₂ shows good photocatalytic-moisture performance when Cu-Ce loading capacity is 3%, Cu and Ce molar ratio is 1 : 1 and sintering temperature is at 500℃. Cu-Ce/TiO₂ presents approximate sphere, with better uniformity and dispersibility and the particle size distribution is 1202.98-5364.48nm, with d_{50} 2437.57nm. Cu-Ce/TiO₂ has pore structure, approximate to an “ink bottle” with a narrow bottleneck, with the specific surface area 105.55m²/g, hole size 0.1200-0.1246mL/g, and average pore diameter 3.44-4.02nm. Cu-Ce doping promotes to form a new energy level inside Cu-Ce/TiO₂ so as to improve the ability to capture e⁻ and h⁺, enhance the efficiency of photon utilization, and promote red shift of absorption sideband.

Key words: Cu-Ce doping; photocatalytic-moisture performance; TiO₂; moisture performance; photocatalytic performance

随着社会的发展与经济的进步,人们对于室内环境舒适度的要求,不仅仅只局限于温度与湿度,而是越来越关注室内环境空气品质^[1]。TiO₂ 作为一种 N 型半导体材料,因具有化学稳定性高,耐腐蚀性强,对人体无毒无害的特性,被广泛应用于降解室内有害气体,以达到提高室内环境空气品质的目的^[2-5]。但是由于 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2eV,所以只能吸收紫外光且在

紫外光照射下发生光降解,所以导致应用成本较高,从而限制了 TiO₂ 材料的发展,极大地限制其在室内环境领域的应用^[6-7];因此,研究在可见光源下具有光催化降解性能的 TiO₂ 基材料势在必行,其中元素掺杂是提高 TiO₂ 光催化性能的重要途径之一,主要合成方法有溶胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法等^[8-9]。Yu 等^[10]研究了水热时间和水热温度对具有介孔结构的

TiO₂ 粉末的光催化性能的影响。郑玉婴等^[11]以二氧化硅为模板采用溶胶-凝胶法制备了锌离子和铈离子掺杂的二氧化钛空心微球,不仅形貌良好,空腔得到了有效的控制,并且表现出了良好的光催化活性。根据上述研究可知,目前对改性 TiO₂ 的研究主要集中在合成方法的创新与掺杂元素的选择,但是对改性 TiO₂ 自身的网络孔隙结构可能具有的湿性能极少关注,忽视室内环境湿度对改性 TiO₂ 性能的影响,这就导致所制备的改性 TiO₂ 实际应用效果一般。

本工作利用 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 为改性剂,采用溶胶-凝胶法制备 Cu-Ce/TiO₂。探讨 Cu-Ce 负载量、Cu 与 Ce 摩尔比和煅烧温度对 Cu-Ce/TiO₂ 性能,即湿性能与光催化性能的影响。利用 SEM、LPSA、BET 和 UV-Vis 测试 Cu-Ce/TiO₂ 的表面形貌、粒度分布、孔结构和光学性能,为进一步系统研究 Cu-Ce/TiO₂ 的光-湿性能提供一定的理论基础和技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

钛酸丁酯(Ti(C₄H₉O)₄),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铜(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸铈(Ce(NO₃)₃ · 3H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸(HNO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氨水(NH₃ · H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

按照体积比 1 : 4 配比钛酸丁酯(Ti(C₄H₉O)₄)与无水乙醇(C₂H₅OH)。将钛酸丁酯 Ti(C₄H₉O)₄ 剧烈搅拌下滴加到 3/4 用量的无水乙醇 C₂H₅OH 中,搅拌 45min 后得到均匀透明溶液,再将溶有 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 的稀盐酸溶液(pH=3)于剧烈搅拌下缓慢加入上述溶液,剧烈搅拌 30min,再于剧烈搅拌下将剩余 1/4 用量的无水乙醇 C₂H₅OH 缓慢滴加,10min 滴完,剧烈搅拌 30min,所得液体溶胶于室内成化 5d 形成干凝胶,抽滤、洗涤后用鼓风干燥箱(80℃)烘干 10h,取出放在室内自然冷却、研碎,然后将试样放入中温实验炉中以 2℃/min 升到所需温度,恒温 1h,自然冷却至室温,得到 Cu-Ce/TiO₂。

1.3 性能测试及表征

湿性能测试采用等温吸放湿法,具体实验方法和测试步骤同文献[12],相对湿度选取 32.78%~

75.29%。光催化性能测试根据 GB18580—2001《室内装饰装修材料人造板及其制品中甲醛释放限量》,采用环境测试舱法^[13],每 1h 采样一次,共 4h。采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜测试 Cu-Ce/TiO₂ 的表面形貌。采用 NANOPHOX 型激光粒度分析仪测试 Cu-Ce/TiO₂ 的粒度分布。采用 Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪测试 Cu-Ce/TiO₂ 的孔结构。采用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测试 Cu-Ce/TiO₂ 的光学性能。

2 结果与分析

2.1 Cu-Ce 负载量对性能的影响

在 Cu 与 Ce 摩尔比 1 : 1、煅烧温度 500℃ 条件下,研究不同 Cu-Ce 负载量对 Cu-Ce/TiO₂ 性能的影响,见表 1 与表 2。从表 1 与表 2 可以看出,随着 Cu-Ce 负载量的增加,Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率与平衡含湿量的变化趋势基本一致,均出现先增加后减少的现象。这是因为掺杂 Cu-Ce 可以诱导锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 的生成,且形貌良好,从而提高 Cu-Ce/TiO₂ 的甲醛降解效率与平衡含湿量;但是掺杂 Cu-Ce 过量导致 Cu 形成新的电子-空穴复合中心,并且 Ce 以 CeO₂ 形式高度分散在表面^[14-15],从而降低 Cu-Ce/TiO₂ 的甲醛降解效率与平衡含湿量。所以适量的 Cu-Ce 负载量,即 Cu-Ce 负载量为 3%,Cu-Ce/TiO₂ 的光催化性能与湿性能最优。

表 1 Cu-Ce 负载量对 Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率的影响
Table 1 Influences of Cu-Ce-doped loading on Cu-Ce/TiO₂ formaldehyde degradation rate

Cu-Ce-doped loading/%	Degradation rate/%			
	1h	2h	3h	4h
1	2.8	14.4	21.3	28.3
2	7.6	18.0	25.7	32.3
3	13.4	27.2	36.0	45.2
4	11.7	23.6	33.9	42.6

表 2 Cu-Ce 负载量对 Cu-Ce/TiO₂ 平衡含湿量的影响
Table 2 Influences of Cu-Ce-doped loading on Cu-Ce/TiO₂ equilibrium moisture content

Cu-Ce-doped loading/%	Equilibrium moisture content/(g · g ⁻¹)				
	32.28%	43.16%	52.89%	64.92%	75.29%
1	0.0112	0.0271	0.0664	0.0817	0.0838
2	0.0127	0.0299	0.0659	0.0819	0.0835
3	0.0155	0.0493	0.0869	0.0939	0.0971
4	0.0161	0.0394	0.0705	0.0748	0.0753

2.2 Cu 与 Ce 摩尔比对性能的影响

在 Cu-Ce 负载量 3%、煅烧温度 500℃ 条件下,研

究不同 Cu 与 Ce 的摩尔比对 Cu-Ce/TiO₂ 性能的影响,见表 3 与表 4。从表 3 与表 4 可以看出,随着 Cu 与 Ce 摩尔比的减少,Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率与平衡含湿量的变化趋势相同,均出现增加的现象;但是 Cu 与 Ce 摩尔比从 1 : 1 到 1 : 2 的 Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率与平衡含湿量增加趋势明显变缓。这是因为稀土金属离子的 Ce 比过渡金属离子 Cu 具有更强诱导 TiO₂ 晶体转变的能力,从而形成粒径均匀的锐钛矿型 TiO₂ 与金红石型 TiO₂ 混合晶体^[16],一方面光生电子和空穴处不同的相能够更加有效地抑制光生载流子的复合,提高 Cu-Ce/TiO₂ 的光催化性能,另一方面均匀的粒径,增加了比表面积,提高 Cu-Ce/TiO₂ 的湿性能。同时考虑到经济性的问题,所以 Cu 与 Ce 摩尔比应选取 1 : 1。

表 3 Cu 与 Ce 摩尔比对 Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率的影响

Table 3 Influences of Cu and Ce molar ratio on Cu-Ce/TiO₂ formaldehyde degradation rate

Cu and Ce molar ratio	Degradation rate/%			
	1h	2h	3h	4h
3 : 1	9.8	21.5	30.1	37.6
2 : 1	8.7	19.7	27.3	35.1
1 : 1	13.4	27.2	36.0	45.2
1 : 2	12.7	27.7	37.4	47.2

表 4 Cu 与 Ce 摩尔比对 Cu-Ce/TiO₂ 平衡含湿量的影响

Table 4 Influences of Cu and Ce molar ratio on Cu-Ce/TiO₂ equilibrium moisture content

Cu and Ce molar ratio	Equilibrium moisture content/(g · g ⁻¹)				
	32.28%	43.16%	52.89%	64.92%	75.29%
3 : 1	0.0142	0.0421	0.0760	0.0816	0.0828
2 : 1	0.0119	0.0377	0.0765	0.0885	0.0895
1 : 1	0.0155	0.0493	0.0869	0.0939	0.0971
1 : 2	0.0177	0.0511	0.0970	0.1092	0.1104

2.3 煅烧温度对性能的影响

在 Cu-Ce 负载量 3%、Cu 与 Ce 摩尔比 1 : 1 条件下,研究不同煅烧温度对 Cu-Ce/TiO₂ 性能的影响,见表 5 与表 6。从表 5 与表 6 可以看出,随着煅烧温度的增加,Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率与平衡含湿量的变化趋势基本一致,均出现先增加后减少的现象。这是因为随煅烧温度升高,无定型 TiO₂ 转变为锐钛矿型 TiO₂ 与金红石型 TiO₂,结晶化程度与结构性提高,光生电子与空穴复合中心减少,从而增加 Cu-Ce/TiO₂ 的甲醛降解效率与平衡含湿量;但是煅烧温度过高时,一方面促使锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变,破坏 Cu-Ce/TiO₂ 中混合晶体体系,另一方面导致 Cu-Ce/TiO₂ 引起微晶结构畸变^[17],从而降低 Cu-Ce/TiO₂ 的光

催化性能与湿性能。所以合适的煅烧温度,即当煅烧温度为 500℃,Cu-Ce/TiO₂ 的光催化性能与湿性能最优。

表 5 煅烧温度对 Cu-Ce/TiO₂ 甲醛降解效率的影响

Table 5 Influences of sintering temperature on Cu-Ce/TiO₂ formaldehyde degradation rate

Sintering temperature/℃	Degradation rate/%			
	1h	2h	3h	4h
450	12.8	26.2	34.6	42.4
500	13.4	27.2	36.0	45.2
550	8.8	23.2	32.2	39.1
600	7.9	20.9	28.4	34.3

表 6 煅烧温度对 Cu-Ce/TiO₂ 平衡含湿量的影响

Table 6 Influences of sintering temperature on Cu-Ce/TiO₂ equilibrium moisture content

Sintering temperature/ ℃	Equilibrium moisture content/(g · g ⁻¹)				
	32.28%	43.16%	52.89%	64.92%	75.29%
450	0.0119	0.0349	0.0724	0.0853	0.0865
500	0.0155	0.0493	0.0869	0.0939	0.0971
550	0.0139	0.0332	0.0689	0.0801	0.0833
600	0.0126	0.0307	0.0661	0.0781	0.0808

2.4 Cu-Ce/TiO₂ 表征分析

综上所述,当 Cu-Ce 负载量 3%、Cu 与 Ce 摩尔比 1 : 1、煅烧温度 500℃时,制备的 Cu-Ce/TiO₂ 具有良好的光催化性能与湿性能。所以对此条件制备的 Cu-Ce/TiO₂ 进行表征分析,如图 1 所示。

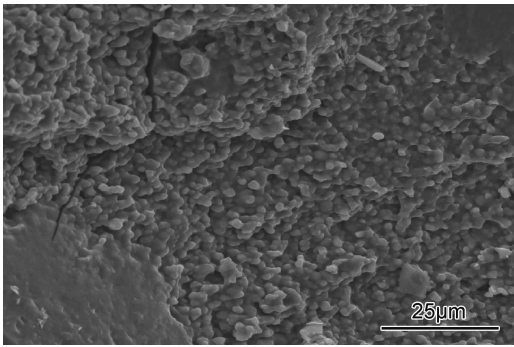


图 1 Cu-Ce/TiO₂ 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of Cu-Ce/TiO₂

可以看出,Cu-Ce/TiO₂ 呈近似球体,颗粒粒径较为均匀,分散性一般,在局部出现团聚现象,说明 Cu-Ce/TiO₂ 具有较好的均匀化和分散性。同时,结合图 2 可以看出,Cu-Ce/TiO₂ 的粒径分布为 1202.98 ~ 5364.48nm,其中 *d*₅₀ 为 2437.57nm,进一步说明 Cu-Ce/TiO₂ 具有良好的粒径分布,有利于提高比表面积,提高 Cu-Ce/TiO₂ 的湿性能与光催化性能。

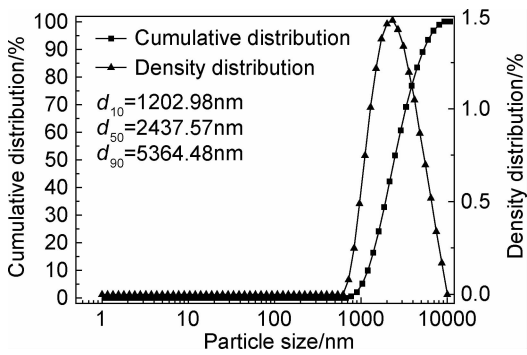


图 2 Cu-Ce/TiO₂ 的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of Cu-Ce/TiO₂

从图 3 可以看出,Cu-Ce/TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线属于 H₂ 型,即在吸附分支上,当相对压力增至与瓶颈半径相对应的值时,凝聚液开始充满瓶颈,随着相对压力的增加,连续充满整个瓶体;在脱附分支上由于瓶颈上的液体将广瓶体中的液体封装,一直到相对压力降低至与瓶颈对应值时便发生迅速的脱附。说明 Cu-Ce/TiO₂ 表面粗糙,存在一定数量大小不一的孔洞通向球体内部,从而形成具有狭小瓶颈的墨水瓶型孔结构。

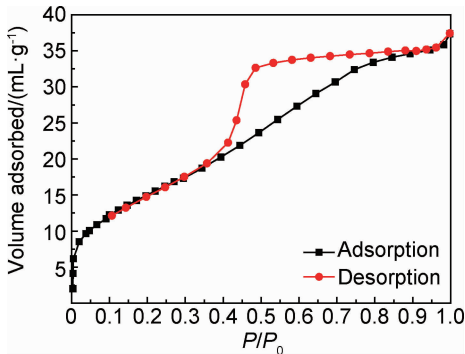


图 3 Cu-Ce/TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms curves of Cu-Ce/TiO₂

表 7 中 S_{BET} 表示采用 BET 多点法测试的比表面积,P_d 表示采用 BJH 法测试的脱附孔体积,P_a 表示采用 BJH 法测试的吸附孔体积,A_d 表示采用 BJH 法测定的脱附平均孔直径,A_a 表示采用 BJH 法测定的吸附平均孔直径。可以看出,Cu-Ce/TiO₂ 的比表面积为 105.55m²/g、孔体积为 0.1200~0.1246mL/g、平均孔直径为 3.44~4.02nm,说明 Cu-Ce/TiO₂ 的孔结构较好,使其具有一定的吸放湿性能。

表 7 Cu-Ce/TiO₂ 的孔结构

Table 7 Pore structure of Cu-Ce/TiO₂

S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	P _d /(mL·g ⁻¹)	P _a /(mL·g ⁻¹)	A _d /nm	A _a /nm
105.55	0.1246	0.1200	3.44	4.02

从图 4 可以看出,Cu-Ce/TiO₂ 在紫外光区和可见光区的交界处虽然出现转折点,但是其下降幅度较小,呈现一个平缓的趋势。说明 Cu-Ce 掺杂促使 Cu-Ce/TiO₂ 内部形成新的能级,提高捕获 e⁻ 和 h⁺ 的能力,增强光子的利用效率,促使吸收边带发生红移。

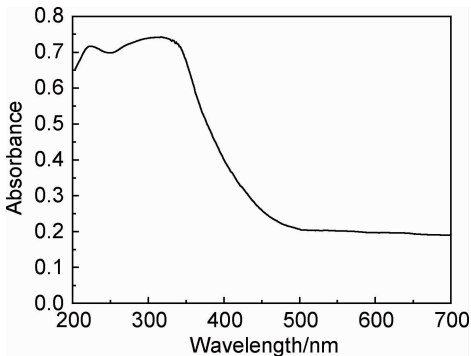
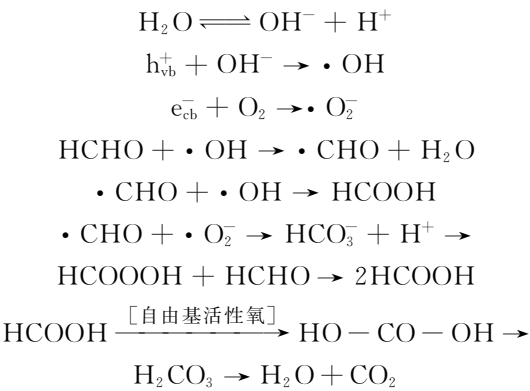


图 4 Cu-Ce/TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection absorption spectrum of Cu-Ce/TiO₂

2.5 Cu-Ce/TiO₂ 光-湿机理分析

根据本研究团队前期成果可知,在 Cu-Ce/TiO₂ 的作用下 H₂O 产生的 ·OH⁻ 自由基能将甲醛氧化生成 ·CHO 自由基,生成的 ·CHO 进一步反应生成中间产物 HCOOH,而后 HCOOH 与自由基活性氧 (·O₂⁻, O₂, ·HO⁻) 发生进一步氧化反应,使甲酸氧化成碳酸,从而分解成水和二氧化碳。该过程的反应步骤可以概括为:



其中 e_{cb}⁻ 为导带电子,h_{vb}⁺ 为价带空穴。

在上述反应步骤中 H₂O 即是反应物也是生成物,同时作为光催化剂的 Cu-Ce/TiO₂ 因而具有湿性能,即吸放湿起到加速光催化甲醛气体的作用。当 H₂O 作为反应物,Cu-Ce/TiO₂ 表面局部的湿度降低,Cu-Ce/TiO₂ 的湿性能表现为放湿,推动 H₂O ⇌ OH⁻ + H⁺ 向右反应,有利于 ·OH⁻ 自由基的产生;当 H₂O 作为生成物,Cu-Ce/TiO₂ 表面局部的湿度升高,Cu-Ce/TiO₂ 的湿性能表现为吸湿,推动 HCOOH

[自由基活性氧] \rightarrow HO—CO—OH \rightarrow H₂CO₃ \rightarrow H₂O+CO₂ 向右反应,从而加速甲酸氧化成碳酸,以及碳酸分解成水和二氧化碳。

3 结论

(1)Cu-Ce 负载量 3%、Cu 与 Ce 摩尔比 1:1、煅烧温度 500℃时,制备的 Cu-Ce/TiO₂ 具有良好的光催化性能与湿性能。

(2)Cu-Ce/TiO₂ 呈近似球体,具有较好的均匀性和分散性,其粒径分布为 1202.98~5364.48nm,其中 d_{50} 为 2437.57nm。

(3)Cu-Ce/TiO₂ 具有狭小瓶颈的墨水瓶型孔结构,其比表面积为 105.55m²/g,孔体积为 0.1200~0.1246mL/g,平均孔直径为 3.44~4.02nm。

(4)Cu-Ce 掺杂促使 Cu-Ce/TiO₂ 内部形成新的能级,提高捕获 e⁻ 和 h⁺ 的能力,增强光子的利用效率,促使吸收边带发生红移。

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDO K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37-38.
- [2] JING L Q, XIN B F, YUAN F L, et al. Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(36):17860-17865.
- [3] ZHAO H M, CHEN Y, QUAN X, et al. Preparation of Zn-doped TiO₂ nanotubes electrode and its application in pentachlorophenol photoelectrocatalytic degradation [J]. *Chinese Science Bull*, 2007, 52(11):1456-1461.
- [4] TOJO S, TACHIKAWA T, FUJITSUKA M, et al. Iodine-doped TiO₂ photocatalysts: correlation between band structure and mechanism [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(38):14948-14954.
- [5] ZHAO D, PENG T Y, LIU M, et al. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of Gd³⁺-doped titania nanoparticles with mesostructure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114(1/2/3):166-174.
- [6] HAMAL D B, KLABUNDE K J. Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysis based on silver, carbon and sulfur-doped TiO₂ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311(2):514-522.
- [7] YU J G, ZHANG L J, BEI C. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of hierarchically sponge-like macro-/mesoporous titania [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(28):10582-10589.
- [8] 陈其凤,姜东,徐耀,等. 溶胶-凝胶-水热法制备 Ce-Si/TiO₂ 及其可见光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(4):617-623.
CHEN Q F, JIANG D, XU Y, et al. Visible region photocatalysis of Ce-Si/TiO₂ synthesized using sol-gel-hydrothermal method

- [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(4):617-623.
- [9] 王瑞芬,王福明,宋金玲,等. RE-B 共掺杂片层 TiO₂ 的合成及其光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(2):536-542.
WANG R F, WANG F M, SONG J L, et al. Synthesis and photocatalytic activities of rare earth-boron Co-doped slice layer TiO₂ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(2):536-542.
- [10] YU J G, WANG G H, CHENG B, et al. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders[J]. *Applied Catalysis B*, 2007, 69(3):171-180.
- [11] 刘阳龙,郑玉婴,尚鹏博. 铈掺杂的 TiO₂ 空心微球的制备及光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(7):699-705.
LIU Y L, ZHENG Y Y, SHANG P B. Preparation, characterization and photocatalytic property of Eu-doped TiO₂ hollow microspheres[J]. *Journal of Inorganic Material*, 2015, 30(7):699-705.
- [12] 尚建丽,麻向龙,张磊,等. 多孔载体相变材料的热湿综合性能[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2016, 50(5):879-886.
SHANG J L, MA X L, ZHANG L, et al. Comprehensive properties of temperature and humidity of porous carrier phase change material[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2016, 50(5):879-886.
- [13] 张浩,赵江平,王智懿. Cu-TiO₂ 光催化降解甲醛气体的研究及应用[J]. *新型建筑材料*, 2009, 3(9):78-81.
ZHANG H, ZHAO J P, WANG Z Y. Study and application of photocatalytic degradation of formaldehyde by Cu-TiO₂ [J]. *New Building Material*, 2009, 3(9):78-81.
- [14] 张浩,刘秀玉,朱庆明,等. Cu 掺杂 TiO₂ 光催化降解室内甲醛气体的实验研究[J]. *过程工程学报*, 2012, 12(4):696-701.
ZHANG H, LIU X Y, ZHU Q M, et al. Experimental study on photocatalytic degradation of indoor formaldehyde gas over copper-doped titania[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2012, 12(4):696-701.
- [15] 张浩,钱付平. Ce 掺杂 TiO₂ 催化剂的光催化性能[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(3):514-518.
ZHANG H, QIAN F P. Photocatalytic property of TiO₂ catalyst doped with cerium[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(3):514-518.
- [16] 张浩,何兆芳,黄新杰. Cu-Ce/TiO₂ 的制备及其在室内甲醛气体中的光催化性能[J]. *稀土*, 2014, 35(6):72-78.
ZHANG H, HE Z F, HUANG X J. Preparation and indoor formaldehyde photocatalytic property of Cu-Ce/TiO₂ [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(6):72-78.
- [17] 张浩,刘守城,胡义,等. 基于正交设计与 BP 神经网络优化制备 Cu-Ce/TiO₂ 的预测模型[J]. *稀土*, 2015, 36(2):72-77.
ZHANG H, LIU S C, HU Y, et al. Prediction model for optimizing preparation of Cu-Ce/TiO₂ based on orthogonal design and back-propagation neural network [J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(2):72-77.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51206002);高等学校优秀青年人才基金项目(2010SQRL034)

收稿日期:2016-09-12;**修订日期:**2017-04-15

通讯作者:张浩(1982—),男,博士,副教授,从事环保型建筑节能材料研究,联系地址:安徽省马鞍山市雨山区安徽工业大学(东校区)建筑工程学院(243032),E-mail: fengxu19821018@163.com

(本文责编:高 磊)