

# 超声分散法制备 $WS_2/TiO_2$ 复合 光催化剂及其光催化性能

杜意恩, 白 杨, 刘毓芳, 蔡雪梅, 郭彦青

(晋中学院化学化工学院, 晋中 030619)

**摘 要:** 本文采用超声分散方法制备  $WS_2/TiO_2$  复合物, 在光照条件下, 对罗丹明 B 的降解效果进行了一系列研究. 在确定  $WS_2$  与  $TiO_2$  的混合比例后, 同时又对  $WS_2/TiO_2$  煅烧温度、煅烧时间、催化剂的用量、光照时间、光照功率、染料浓度等影响因素分别进行了讨论. 实验结果表明, 催化剂的量为 1.00 g/L、染料的初始浓度为 10.00 mg/L,  $WS_2/TiO_2$  (1 : 11)、煅烧温度为 350 °C、煅烧时间为 90 min 时, 对罗丹明 B 染料的降解效果最佳.

**关键词:** 二氧化钛; 二硫化钨; 催化性能; 罗丹明 B; 降解率

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2017)04-0829-06

## Ultrasonic dispersion method preparation and photocatalytic performance of $WS_2/TiO_2$ composite photocatalyst

DU Yi-En, BAI Yang, LIU Yu-Fang, CAI Xue-Mei, GUO Yan-Qing

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China)

**Abstract:**  $WS_2/TiO_2$  composite was prepared by using the ultrasonic dispersion method, and the effect of degradation of Rhodamine B was studied under irradiation conditions. The influence factors on the degradation efficiency, such as calcination temperature and time of  $WS_2/TiO_2$ , the amount of catalyst, illumination time, irradiation intensity, and initial concentration of Rhodamine B were discussed, respectively. The experimental results revealed that the best degradation efficiency of Rhodamine B can be obtained at the amount of catalyst 1.00 g/L, the initial concentration 10.00 mg/L, the  $m(WS_2) : m(TiO_2)$  being 1 : 11, temperature 350 °C and the calcination time 90 min.

**Keywords:**  $TiO_2$ ;  $WS_2$ ; Catalytic performance; Rhodamine B; Degradation rate

## 1 引 言

自从 1972 年日本科学家 Honda 和 Fujishima 发现  $TiO_2$  可以光解水制氢气以来<sup>[1]</sup>, 由于其在空气净化、水源杀菌消毒和危害废弃物治理等方面的潜在应用,  $TiO_2$  受到了研究者的广泛关注<sup>[2]</sup>. 然而, 由于  $TiO_2$  较高的带隙能(金红石 3.0 eV, 锐

钛矿 3.2 eV) 以及光生电子-空穴的重组率较高, 使其在实际应用中受到了限制<sup>[3]</sup>. 因此, 近年来, 为了提高  $TiO_2$  材料的光催化性能, 除了研究单相  $TiO_2$  光催化剂外, 研究者更多的集中在多相半导体体系<sup>[4]</sup>. 为了抑制光生电子-空穴的重组, 研究者常常将不同带隙能的半导体, 如  $WO_3/TiO_2$ <sup>[5]</sup>、 $SnO_2/TiO_2$ <sup>[6]</sup>、 $ZnO/TiO_2$ <sup>[7]</sup> 等耦合改性, 以提高光

生电子-空穴的分离效率,从而提高光催化活性。 $WS_2$  是一种层状半导体材料,属于六方晶系, $P6_3/mmc$  空间群,其禁带宽度为 1.35 eV。Ma 等以氧代硫酸铟和层状  $WS_2$  为原料,利用水热法制备了  $WS_2/TiO_2$  复合纳米粉体<sup>[8]</sup>。本研究则采用超声分散方法制备  $WS_2/TiO_2$  复合物,为提高可见光利用率,改善降解效率,对罗丹明 B 的降解进行了一系列研究获得了达到最佳降解效率的条件。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

乙醇(95%)、二硫化钨、二氧化钛、无水乙醇、罗丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙、孔雀石绿、酸性红(以上试剂均为分析纯);马弗炉(SRJX-4-13,沈阳市长城工业电炉厂);MBE 数显鼓风干燥箱(GZX-9076,上海博迅实业有限公司医疗设备厂);紫外可见分光光度计(7230G,惠普上海分析仪器有限公司);循环水式多用真空泵(SHB-III,郑州长城科工贸有限公司)。

### 2.2 实验方法

**2.2.1  $WS_2/TiO_2$  复合物的制备**  $WS_2/TiO_2$  通过超声分散法制备,用电子分析天平称取  $WS_2$  与  $TiO_2$  质量比分别为 1:11、3:9、5:7、9:3、11:1 的混合物各 2 g,加入到 5 个 100 mL 烧杯中并给其编号,然后向每个烧杯中加入 30 mL 乙醇,置于超声波清洗器中,超声分散 30 min。将烧杯取出后静置五分钟左右,用真空泵进行抽滤,抽滤过程中依次用蒸馏水和乙醇各洗涤三次;将滤饼在 80 °C 下干燥 24 h,用玛瑙研钵研细后得固体粉末;将研细的固体粉末放在马弗炉中分别在 350、400 和 450 °C 下焙烧 90 min,同时在 350 °C 时控制不同的保温时间(30、60 和 90 min),可以得到  $WS_2/TiO_2$  光催化剂。作为对照实验,纯  $WS_2$  和纯  $TiO_2$  也在相同的条件下进行制备和处理。

**2.2.2 光催化实验** 罗丹明 B 的降解程度通过利用紫外-可见光谱在波长 200~800 nm 范围内测定其最大吸收峰的改变检测。分别称取 0.20 g 上述制备的催化剂加入到盛有 200 mL 罗丹明 B (10 mg/L)溶液的 250 mL 烧杯中,在避光条件下搅拌 30 min,然后置于三基色灯下光照,每隔 30 min 取样一次(3 mL),进行光催化实验。将取得的溶液以 4000 r/min 的速度离心 3 次,每次 5 min,得到的澄清溶液用紫外-可见分光光度计检测。

降解率的计算公式:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

其中  $c_0$  是罗丹明 B 溶液被催化剂吸附后的浓度, $c_t$  是罗丹明 B 溶液被光照射后的浓度, $\eta$  是罗丹明 B 降解率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 衍射图谱分析

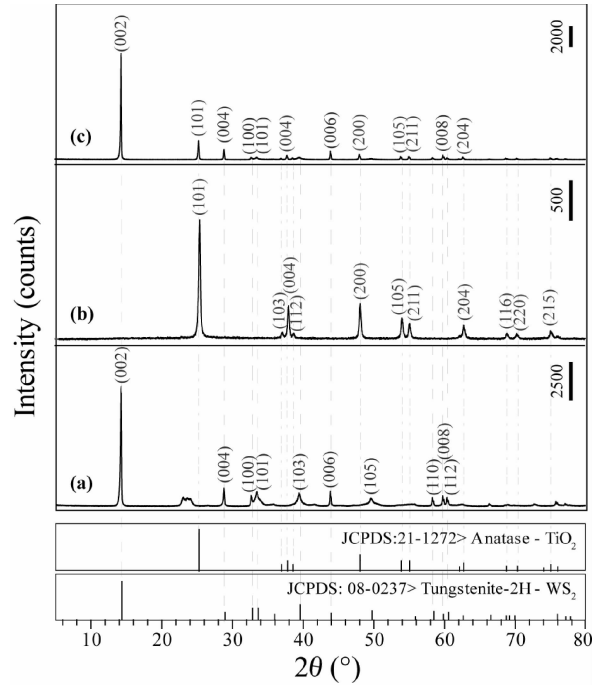


图 1 (a)  $WS_2$ , (b)  $TiO_2$  和 (c)  $WS_2/TiO_2$  复合物(质量比 1:11)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a)  $WS_2$ , (b)  $TiO_2$  and (c) the composite of  $WS_2/TiO_2$  (mass ratio = 1:11).

图 1(a~c)分别为  $WS_2$ ,  $TiO_2$  和  $WS_2/TiO_2$  复合物的 XRD 衍射图谱,从图 1(a)可以看出,在  $2\theta$  值为 14.38°、28.92°、32.76°、38.56°、39.52°、43.96°、49.68°、58.38°、59.24°、60.46° 处的衍射峰分别对应于  $WS_2$  的 (002)、(004)、(100)、(101)、(103)、(006)、(105)、(110)、(008) 和 (112) 晶面,其空间群为  $P6_3/mmc$ ,与  $WS_2$  的标准卡 08-0237 的特征衍射峰基本一致。除此之外,在  $2\theta$  值为 23.16°、23.70° 和 24.26° 处还存在杂质衍射峰,对应于  $WO_3$  的 (002)、(020) 和 (200) 晶面。从图 1(b) 可以看出,在  $2\theta$  值为 25.48°、37.18°、38.04°、38.78°、48.18°、54.08°、55.18°、62.78°、68.94°、70.42° 和 75.12° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿型  $TiO_2$  的 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面,其空间群为  $I4_1/$

*amd*, 与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的标准卡 21-1272 的特征衍射峰一致. 图 1(c) 是  $\text{WS}_2$  与  $\text{TiO}_2$  以质量比 1 : 11 时在 350 °C 时煅烧 30 min 制得的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物. 从图中可以看出, 在  $2\theta$  值为 14.38°、28.92°、32.76°、38.56°、43.96° 和 59.24° 处存在  $\text{WS}_2$  的特征衍射峰, 分别对应于  $\text{WS}_2$  的 (002)、(004)、(100)、(101)、(006) 和 (008) 晶面; 在  $2\theta$  值为 25.48°、38.04°、48.18°、54.08°、55.18° 和 62.78° 处存在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰, 分别对应于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面. 说明  $\text{WS}_2$  和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  很好的复合在一起, 形成了  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物.

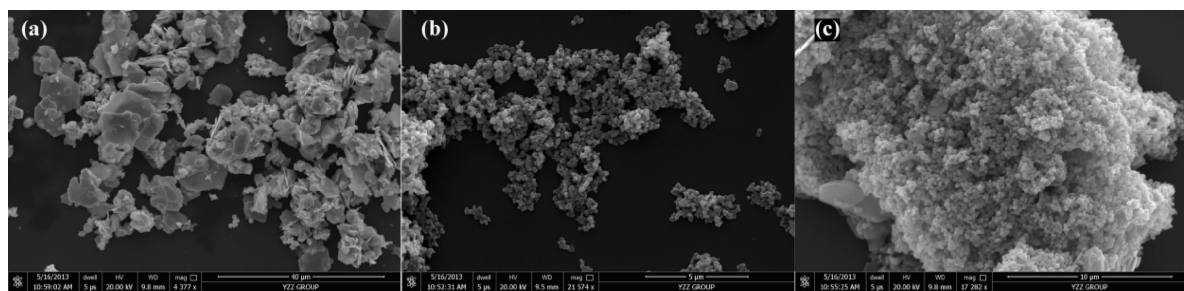


图 2 (a)  $\text{WS}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  和 (c)  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物(质量比 1 : 11)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a)  $\text{WS}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2$  and (c) the composite of  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  (mass ratio = 1 : 11).

### 3.3 不同混合比例的 $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的影响

图 3 为不同混合比例的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物对罗丹明 B 的光催化降解对比图. 从图 3 可以看出, 不同混合比例的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物在不同光照时间下对罗丹明 B 的降解程度有很大的影响. 在相同的光照时间下, 当掺入的  $\text{WS}_2$  量为 8.3 wt% ( $m(\text{WS}_2) : m(\text{TiO}_2) = 1 : 11$ ) 时, 对罗丹明 B 溶液的降解效果最好; 随着  $\text{WS}_2$  掺入的量逐渐增加, 降解效果明显降低, 当掺入的  $\text{WS}_2$  量为 91.7 wt% ( $m(\text{WS}_2) : m(\text{TiO}_2) = 11 : 1$ ) 时, 对罗丹明 B 溶液的降解效果最差. 这是由于当掺杂  $\text{WS}_2$  浓度较低时,  $\text{WS}_2$  能有效捕获锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  导带上的光生电子, 使光生电子-空穴对有效分离, 延长电子-空穴复合的时间, 从而达到提高光催化活性的目的; 当掺杂  $\text{WS}_2$  浓度太高时, 复合物中的  $\text{WS}_2$  会形成电子-空穴对的复合中心, 增大电子和空穴复合的机会, 而使光催化活性降低<sup>[9]</sup>. 在相同的混合比例下, 随着光照时间的增加, 对罗丹明 B 溶液的降解率逐渐增加. 结果表明, 混合比例为 1 : 11 的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物在光照时间为 180 min 时, 对罗丹明 B 的降解效果最佳, 其降解率为 90.37 %.

图 4 是最佳混和比例 ( $m(\text{WS}_2) : m(\text{TiO}_2) = 1$

### 3.2 $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的形貌分析

图 2(a) 所示为  $\text{WS}_2$  的 SEM 形貌图, 从图中可以看出  $\text{WS}_2$  的形貌主要为不规则外形的碟子状, 其表面光滑, 直径约为 2~12  $\mu\text{m}$ , 厚度约为 50 nm. 图 2(b) 是锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 SEM 形貌图, 从图中可以看出  $\text{TiO}_2$  的形貌主要为方块状, 其长度大约为 200 nm, 除此以外还有一些球形和六边形的形貌. 图 2(c) 是  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物的 SEM 形貌图, 从图中可以看出, 复合后样品的形貌基本保持着前驱体  $\text{TiO}_2$  的形貌, 其长度大约为 200 nm, 此外还有一些与前驱体  $\text{TiO}_2$  的形貌相似的不规则碟子状形貌.

: 11) 的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物在不同光照时间下的罗丹明 B 溶液的紫外-可见吸收光谱. 从图 4 中可以看出, 原始罗丹明 B 溶液的吸收峰最强, 90 min 光照处理后, 在波长为 554 nm 处的特征吸收峰比罗丹明 B 的初始溶液有明显下降趋势, 随着光照时间持续增加到 120 min, 特征吸收峰持续降低, 同时溶液颜色由粉红色逐渐变浅将近至无色. 且使用  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物都比单一纯物质 (纯  $\text{WS}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$ ) 对罗丹明 B 降解的吸收峰低.

### 3.4 煅烧温度的影响

图 5 为热处理温度对降解罗丹明 B 的影响 (煅烧时间为 90 min). 从图 5 可以看出在 350 °C 下煅烧 90 min 制备的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物的催化性能 ( $\eta = 89.86\%$ ) 比 400 °C ( $\eta = 81.02\%$ ) 和 450 °C ( $\eta = 68.81\%$ ) 下的高, 并且  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  的催化效果始终优越于单一  $\text{WS}_2$  或者  $\text{TiO}_2$  的催化效果. 这是由于在热处理温度为 350 °C 时,  $\text{TiO}_2$  开始由无定形态向锐钛矿型转变, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶格中存在较多的缺陷和位错, 能够产生更多的氧空位来捕获电子, 使得光生电子和空穴较易分离, 从而具有更高的光催化效率<sup>[10]</sup>, 所以在 350 °C 下煅烧制备的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物光催化剂活性最高且降解

效果较好. 另外,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸对催化活性也具有较大的影响,颗粒尺寸越小,比表面积越大,光催化活性越高,尤其是当颗粒尺寸下降到纳米级别时,在环保方面具有广阔的应用前景<sup>[11, 12]</sup>.

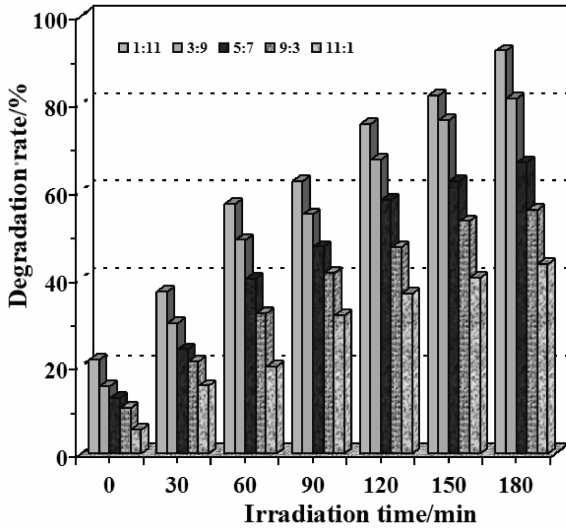


图 3 不同混合比例的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 3 The effects of  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  composites with different mixing proportions on the degradation of Rhodamine B

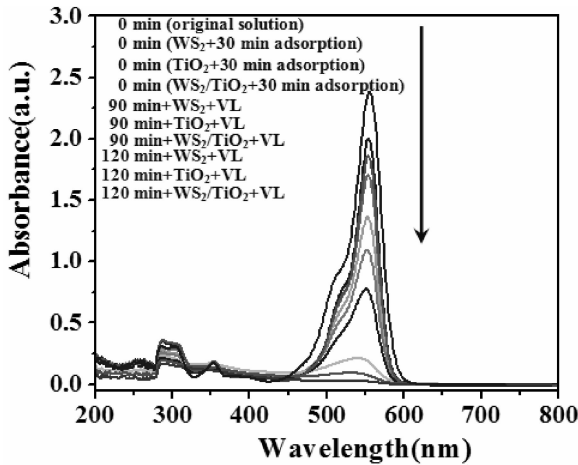


图 4 罗丹明 B 溶液降解的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectrum of Rhodamine B solution degraded under UV-visible light irradiation

### 3.5 煅烧时间的影响

图 6 为在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理时间对降解罗丹明 B 的影响. 从图中可知,不同煅烧时间制备的  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物,在光照射条件下对罗丹明 B 的降解效果不同,当煅烧时间为  $90\text{ min}$  时,罗丹明 B 的降解效果达到最好,降解率为  $89.86\%$ ;而煅烧

时间增加到  $120\text{ min}$  时,罗丹明 B 的降解率反而降低. 这是由于煅烧时间不同会导致锐钛型  $\text{TiO}_2$  的结晶度和颗粒尺寸不同,结晶度高、颗粒尺寸小,光催化活性大. 煅烧时间为  $30\text{ min}$  时,所得复合物的颗粒尺寸小,但结晶度较低,导致催化活性较低. 随着煅烧时间的延长,颗粒尺寸增大,结晶度增加. 因此,只有当颗粒尺寸和结晶度在一个合适的范围时,催化活性最好. 当煅烧时间超过  $90\text{ min}$  后,其结晶度变化趋势较小,而颗粒尺寸增加显著,使得光催化活性降低.

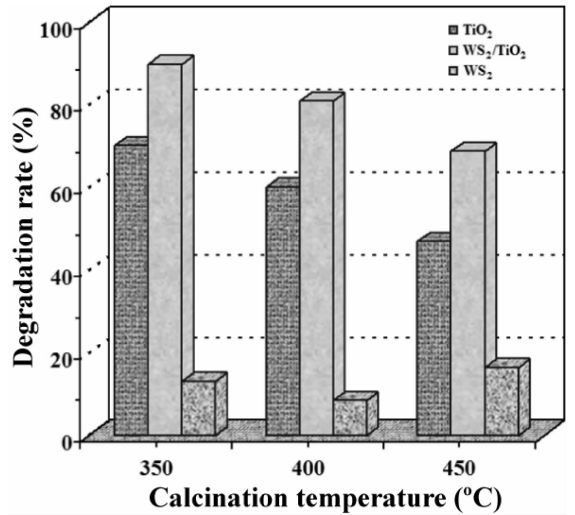


图 5 热处理温度对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 5 The effect of heat treatment temperature on the degradation of Rhodamine B

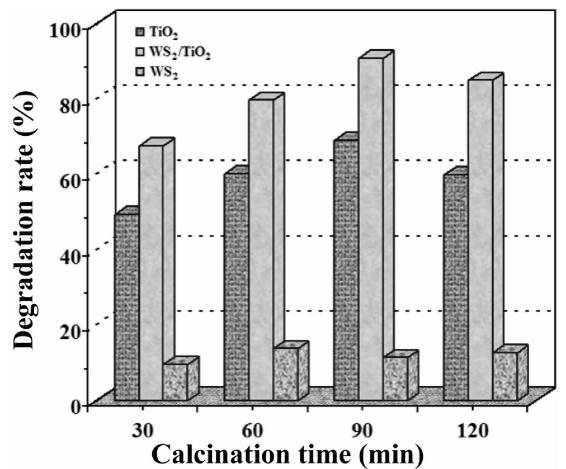


图 6 热处理时间对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 6 The effect of heat treatment time on the degradation of Rhodamine B

### 3.6 催化剂加入量的影响

固定其他条件不变,改变催化剂的加入量,考察其对降解罗丹明 B 的影响,实验结果如图 7 所

示. 未加入催化剂时, 罗丹明 B 的降解率很低 ( $\eta = 3.95\%$ ), 当加入催化剂后, 其降解效率迅速提高, 且  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物的催化效果始终优于单一  $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{WS}_2$  的催化效果. 从图中还可以看出, 随着催化剂用量的增加, 罗丹明 B 的降解率先呈递增趋势, 然后呈递减趋势. 当加入的催化剂用量为  $1.00 \text{ g/L}$  时催化效果达到最佳, 此时纯  $\text{TiO}_2$ 、纯  $\text{WS}_2$  和  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物催化剂对罗丹明 B 的降解率分别为  $68.93\%$ 、 $12.55\%$  和  $90.90\%$  这是由于光催化反应是在催化剂表面进行的, 催化反应过程中需要足够多的催化剂与氧形成活性氧基团 (如  $\text{O}^{2-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  和  $\text{O}\cdot$  等), 这些活性氧基团起到转移氧到反应底物的作用. 当加入催化剂量较少时, 不能有效的利用紫外光的能量, 使反应不能充分进行, 因而降解率较低. 当加入的催化剂量较多时, 会增加催化剂分子之间相互屏蔽作用, 亦不能有效地利用紫外光的能量, 而使催化剂表面的活性氧基团减少, 使得催化效率降低<sup>[13]</sup>. 由实验可知, 合理的催化剂用量既能增加对有机染料的降解效率, 又能减少了不必要的浪费.

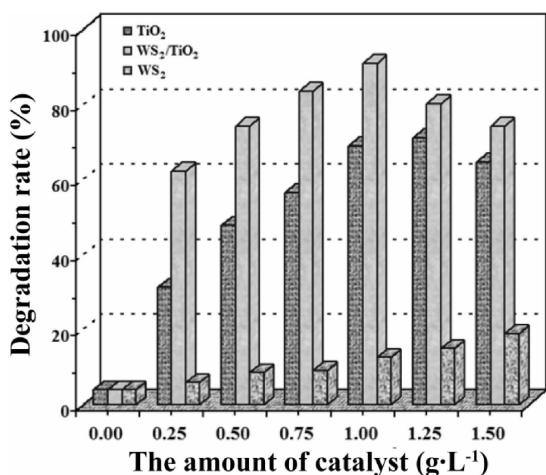


图 7 催化剂加入量对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 7 The influence of the amount of catalyst on the degradation of Rhodamine B

### 3.7 光照强度的影响

图 8 为光照时灯的功率不同对降解罗丹明 B 的影响, 从图中可以看出, 光照强度对光催化影响很大, 因为光照强度与光照面积决定了入射光光子的数量, 从而增加了光生电子-空穴的产生, 随着灯功率的增强, 对罗丹明 B 的降解效果增加, 当光照强度达到  $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,  $\text{WS}_2/\text{TiO}_2$  复合物的降解率是  $91.07\%$ . 实验结果表明光照强度越大, 则降解效果越好.

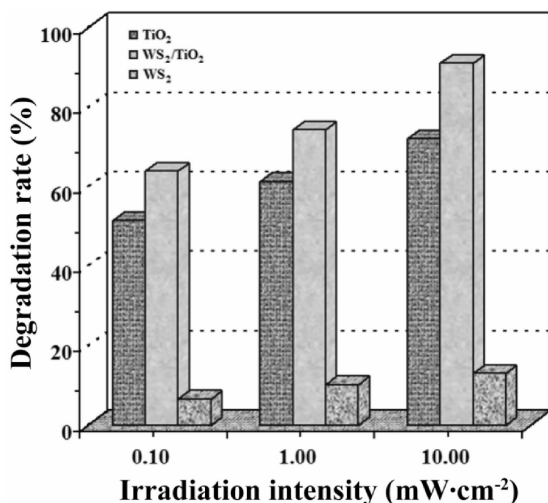


图 8 光照强度对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 8 The effect of light power effect on the degradation of Rhodamine B

### 3.8 染料溶液初始浓度的影响

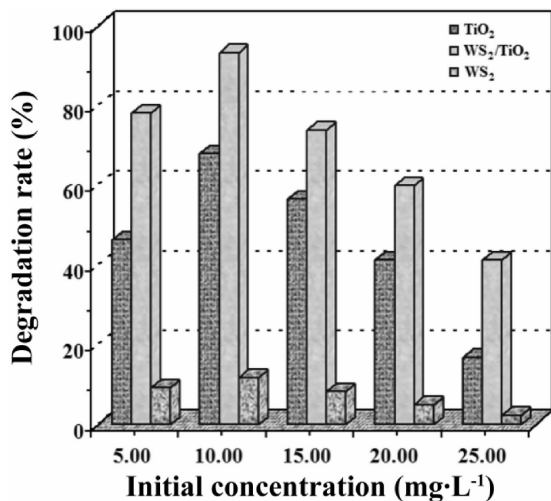


图 9 染料初始浓度不同对降解罗丹明 B 的影响

Fig. 9 The effect of initial concentration of dye on the degradation of Rhodamine B

固定其他条件不变, 改变染料溶液的初始浓度, 考察其对降解罗丹明 B 的影响, 实验结果如图 9 所示. 溶液初始浓度从  $5.00$  增加到  $10.00 \text{ mg/L}$ , 罗丹明 B 的降解率随着增加, 继续增加溶液初始浓度到  $25.00 \text{ mg/L}$ , 降解率呈下降趋势. 这是由于催化剂可吸附反应物中的活性位数是有限的, 而较高浓度的染料会增加催化剂周边染料分子的数量, 导致紫外光不能很好的吸收和传播, 从而影响了降解效果<sup>[14]</sup>. 由此可见, 在光催化降解有机染料的过程中, 选择适当的初始浓度是非常重要的.

### 3.9 催化降解不同有机染料对降解率的影响

图 10 为催化降解不同有机染料对降解率的影

响(光照时间 180 min). 由图 10 可知, 催化剂对不同有机染料具有不同的催化活性, 对亚甲基蓝和罗丹明 B 的降解率相对较大, 而对甲基橙的降解率是最小的. 当  $WS_2/TiO_2$  复合物催化剂对次甲基蓝的进行降解时, 降解率可达到 97.74%, 而用单一纯  $TiO_2$  和纯  $WS_2$  的进行降解时降解率仅为 87.62% 和 12.78%.

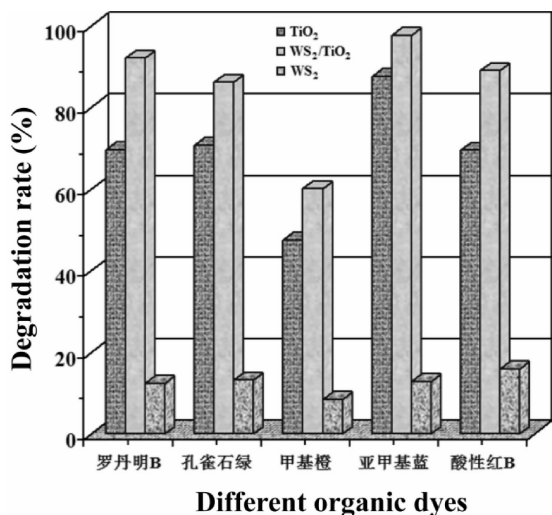


图 10 其它有机染料对降解率的影响

Fig. 10 The effects of the other organic dyes on the degradation rate

## 4 结 论

采用超声分散方法制备了一种新型复合催化剂- $WS_2/TiO_2$ , 用 XRD 对所制备催化剂的结构进行了分析, 并用 SEM 对其形貌进行了表征, 考察了煅烧温度、煅烧时间、催化剂的用量、光照时间、光照功率、染料浓度等一系列因素对罗丹明 B 的降解率的影响. 结果表明, 适量的  $WS_2$  加入可以很大程度的提高  $TiO_2$  的光催化效率. 在本次实验中, 最佳煅烧温度是  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , 最佳煅烧时间是 90 min, 染料的最佳初始浓度是 10 mg/L. 经过 180 min 的可见光照射后,  $WS_2/TiO_2$  催化下罗丹明 B 的降解率可以达到 90.37%, 而单一  $TiO_2$  的仅为 70.12%. 结果可知,  $WS_2/TiO_2$  复合材料催化剂具有更好的光催化活性.

### 参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37.

[2] Tada H, Yamamoto M, Ito S. Promoting effect of  $MgO_x$  submonolayer coverage of  $TiO_2$  on the photo-induced oxidation of anionic surfactants [J]. Langmuir, 1999, 15: 3699.

[3] Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. Mechanistic insight into the  $TiO_2$  photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 5239.

[4] Ho W, Yu J C, Lin J, Yu J, Li P. Preparation and photocatalytic behaviors of  $MoS_2$  and  $WS_2$  Nanocluster sensitized  $TiO_2$  [J]. Langmuir, 2004, 20: 5865.

[5] Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, Choi G J, Do Y R. Photocatalytic behavior of  $WO_3$ -loaded  $TiO_2$  in an oxidation reaction [J]. J Catal, 2000, 191: 192.

[6] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. Nanostructured semiconductor film for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of  $SnO_2/TiO_2$  composite system and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye [J]. Chem Mater, 1996, 8: 2180.

[7] Marci G, Augugliaro V, Lopez-Munoz M J, et al. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline  $ZnO/TiO_2$  systems [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 1026.

[8] Ma W G, Wang L N, Zhang N, et al. Biomolecule-free, selective detection of odiphenol and its derivatives with  $WS_2/TiO_2$  based Photoelectrochemical Platform [J]. Anal Chem, 2015, 87: 4844.

[9] 肖艳丽, 王腾, 李改, 等.  $SnO_2/TiO_2$  纳米复合物的制备及光催化性质 [J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2011, 35: 99.

[10] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘. 提高纳米二氧化钛可见光光催化活性研究的进展 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34: 861.

[11] 赵洁, 邱克辉, 董宏伟. 锐钛型纳米  $TiO_2$  光催化降解与环保应用研究进展 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, 4: 50.

[12] 刘春艳. 纳米光催化及光催化环境净化材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[13] 雷建, 陈华军, 施万胜. 纳米  $Bi_2O_3/TiO_2$  光催化剂的制备及光催化活性评价 [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2010, 23: 562.

[14] 丁永萍, 郭玉玮, 程春萍. 铝酸镱掺杂二氧化钛复合物的制备及光催化降解有机染料的研究 [J]. 稀土, 2014, 35: 92.