

# 可见光响应杀菌功能活性炭的制备及表征

张慧书,王自强,王锐,刘守新\*

(东北林业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

**摘要:**以  $\text{TiCl}_4$  为钛源,采用酸催化水解法在椰壳炭表面合成  $\text{TiO}_2$  先驱体,在  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  气氛中程序升温处理制得可见光响应杀菌功能活性炭(TiN/GAC).以大肠杆菌(*E. coli*)为实验菌种,考察了功能活性炭在可见光下的杀菌活性.采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)及低温液氮物理吸附对杀菌功能活性炭进行晶相结构、表面形貌、光谱特征和孔结构进行表征.结果表明,负载活性炭对  $\text{TiO}_2$  的晶相结构没有影响,负载  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸为 9.8 nm.载体的非晶相层和强吸附力能够抑制  $\text{TiO}_2$  晶粒增长,二者以 Ti—O—C 键牢固结合,使  $\text{TiO}_2$  在活性炭表面形成致密的膜层.经 500 °C 煅烧 5 h 的样品对 *E. coli* 的杀菌率最高,4 h 后杀菌率可达 67%,效果优于相同条件下自然光杀菌率(39%).

**关键词:**可见光响应;杀菌;氮掺杂;二氧化钛;活性炭

中图分类号:X52; TQ424.1 文献标识码: 文章编号:0250-3301(2011)01-0140-05

## Preparation and Characterization of Visible-Light Response Activated Carbon with Antibacterial Behavior

ZHANG Hui-shu, WANG Zi-qiang, WANG Rui, LIU Shou-xin

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** A visible-light response activated carbon with antibacterial activity was prepared by calcinations of the mixture of  $\text{TiO}_2$  precursor obtained by acid catalyzed hydrolysis method and commercial granular activated carbon(GAC) in  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  atmosphere. The antibacterial activity of the prepared activated carbon towards *E. coli* was investigated under the visible-light irradiation. X-ray diffraction(XRD), Scanning electron spectroscopy(SEM), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and  $\text{N}_2$  adsorption analyser were used to characterize the crystal phase structure, surface morphology, spectral characteristics and pore properties. The results show there is no influence for crystal phase structure of  $\text{TiO}_2$  supported AC. The crystal size of  $\text{TiO}_2$  is 9.8 nm. Non-crystal phase layer and strong adsorption force of carrier can inhibit the grain growth of  $\text{TiO}_2$ , and AC combines with  $\text{TiO}_2$  in Ti—O—C so that  $\text{TiO}_2$  formestight film on AC. The sample calcinated at 500 °C for 5 h exhibites the highest bactericidal performance, and the bactericidal rate reached up to 67% after 4 h irradiation, which was better than that of nature light(39%) in the same condition.

**Key words:** visible-light response; antibacterial; nitrogen-doping; titanium dioxide; activated carbon

颗粒活性炭(granular activated carbon, GAC)具有高比表面积、优异的吸附性能以及发达的孔结构,被广泛应用于水的净化.活性炭在净水过程中吸附、富集水中的有机物,由于炭材料本身良好的生物相容性,吸附有机物活性炭极易于细菌的生长繁殖,从而导致水体中微生物数量增加,并生成致突变物质亚硝酸盐,造成出口水质变坏.为解决微生物繁殖引起水质变坏问题,人们将载银活性炭引入饮用水深度净化领域.银离子接触细菌细胞时,与细胞机体中酶蛋白的巯基(—SH)反应,使蛋白质凝固,细菌失活<sup>[1-4]</sup>.但  $\text{Ag}^+$  杀菌是与其本身的消耗为代价的.经  $\text{Ag}^+$  杀死的细菌可释放出一种有毒物质——内毒素,而  $\text{Ag}^+$  只能杀死细菌,却不能分解内毒素.另外,银离子的可控缓释问题目前仍难以实现<sup>[5]</sup>.

光催化杀菌是指在催化剂存在的条件下以紫外光作为光源的一种杀菌技术.紫外光照射到催化剂表面,产生电子  $e^-$  和空穴  $h^+$ ,  $h^+$  进一步反应生成具

有强氧化性的  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  通过氧化细菌体内的辅酶 A,破坏细菌细胞壁(膜)的渗透性和 DNA 的结构等方式,使电子传输中断进而杀灭细菌<sup>[6-9]</sup>.但  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2 eV,只能吸收 < 385 nm 的紫外光,而紫外线本身即具有杀菌功能,为实现日光杀菌,需对其改性使其具有可见光杀菌活性; $\text{TiO}_2$  微粒细小,回收困难,固定化条件苛刻,且吸附性能较差<sup>[10-12]</sup>,限制了其应用范围.

N 掺杂被认为是提高  $\text{TiO}_2$  可见光活性的有效手段之一. Asahi 等<sup>[13]</sup>采用磁控溅射法制备了掺氮  $\text{TiO}_2$  薄膜,并在 550 °C 氮气中加热 4 h 得到黄色透明薄膜.该薄膜的吸收波长可扩展至 520 nm; Irie

收稿日期:2010-01-28; 修订日期:2010-04-12

基金项目:黑龙江省杰出青年基金项目(JC200801);黑龙江省科技攻关计划项目(GB06B501-3)

作者简介:张慧书(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为光催化、活性炭, E-mail: zhanghuishu0214@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: liushouxin@126.com

等<sup>[14]</sup>将锐钛矿  $\text{TiO}_2$  在  $\text{NH}_3$  流中经不同温度处理 3 h 得到  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  粉末,光谱实验表明该粉末的吸收边向可见光方向移动;Ihara 等<sup>[15]</sup>的研究表明, $\text{TiO}_2$  的临界尺寸(13 nm)对实现其可见光催化活性至关重要.以  $\text{TiCl}_4$  为钛源、采用酸催化水解法合成的纳米  $\text{TiO}_2$  的粒子(10~13 nm)分布均匀,且在紫外光区和可见光区均表现出较高的催化活性<sup>[16,17]</sup>.

活性炭载体具有较高的比表面积和发达的孔结构,能将水中微生物快速富集到其表面形成微细范围内的局部高浓度,为  $\text{TiO}_2$  提供高浓度的微生物反应环境,提高光催化反应速率.吸附剂活性炭的存在还能改善  $\text{TiO}_2$  的分离性能,抑制晶粒增长,提高相转变温度<sup>[18-20]</sup>.

本研究采用酸催化水解法在椰壳炭表面合成  $\text{TiO}_2$  前驱体,在  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  气氛中程序升温焙烧,在完成  $\text{TiO}_2$  晶格转变的过程中同时引入掺杂元素 N,进而制得可见光响应杀菌功能活性炭(TiN/GAC),并结合表征结果和活性测试结果对其相关机制进行了分析.

## 1 材料与方 法

### 1.1 $\text{TiN/GAC}$ 的制备

取 250 mL 蒸馏水和 10 g 活性炭(10~20 目,唐山建新活性炭厂)于 1 000 mL 四口瓶中,在冰水浴和强力搅拌的条件下,用干燥移液管移取 25 mL 的滴加到 250 mL(5 °C)水中,以  $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度搅拌 1 h 后滴加  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和浓 HCl 溶液反应 0.5 h,反应过程中保持  $\text{TiCl}_4:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4:\text{HCl}$  的物质的量比为 1:2:10,然后升温至 98 °C 并保持 1 h,再以浓氨水调节 pH 至 8,继续反应 1 h.将固相产物于室温下陈化 10 h,然后用蒸馏水洗涤,至无  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  检出,再用乙醇洗 2 次.洗涤后的样品经抽滤、洗涤、干燥后,移入石英管式反应器.将  $\text{N}_2$ ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )通入氨水中,携带  $\text{NH}_3$  进入石英管式反应器,以  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度升至指定温度并煅烧制得 TiN/GAC, $\text{TiO}_2$  负载量为 7.6%.

$\text{TiO}_2$  负载量以质量差法进行计算,即  $\text{TiO}_2$  负载量 = (负载后体系质量 - 载体活性炭质量)/载体活性炭质量  $\times 100\%$ .

### 1.2 样品表征

SEM 测试在 QUANTA200 型扫描电子显微镜(德国里奥)上进行;XRD 测试在日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行,室温,  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,根据 Scherrer 公式计算晶粒大

小;FTIR 测试在 Nicolet-560 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力)上进行, KBr 压片;比表面积测定在美国麦克公司的 ASAP2020 自动吸附仪上进行,采用低温液氮(77 K)吸附法,相对压力( $p/p_0$ )范围为 0.01~1.0,所有样品测试前均在 300 °C 脱气 10 h.亚甲基蓝值的测试标准采用 GBT 12496.10-1999、碘吸附值测试采用 GBT 12496.8-1999 规定的方法.

### 1.3 细菌培养

选取大肠杆菌为实验菌种,牛肉膏蛋白胨为培养基.配置方案:牛肉膏 3 g,蛋白胨 10 g,氯化钠 5 g,蒸馏水 1 000 mL,琼脂 10~20 g,调节溶液 pH 为 7.0~7.2,进行高压蒸汽灭菌.在无菌条件下,将保存的菌种以划线法接种到适宜的新鲜琼脂平板培养基中,并倒置于 37 °C 培养箱内培养 48 h,进行活化.将活化的细菌接种于经灭菌的蒸馏水中,采用 10 倍稀释法稀释菌悬液,调整其浓度约为  $8.0 \times 10^5$  CFU/mL.

### 1.4 细菌灭活实验

在光催化灭菌实验前对实验仪器进行高温灭菌,整个实验过程在无菌条件下进行.大肠杆菌(*E. coli*)的光催化杀菌过程:移取 50 mL 适当浓度的大肠杆菌菌悬液放入 100 mL 锥形瓶中,依次加入不同温度和时间煅烧的 TiN/GAC 颗粒 1.0 g,在 18 W 日光灯照射下进行反应,每隔 1 h 取一次样,通过平板菌落计数法测定细菌存活率<sup>[21]</sup>.

### 1.5 空白实验

实验方法同 1.4,但在实验过程中不加入 TiN/GAC 或载体活性炭,单纯考虑时间及自然光对细菌的杀灭作用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 杀菌活性及抗流失性能测试

$\text{TiO}_2$  的光催化杀菌活性是通过光照产生的活性物种氧化细菌组成成分而实现的.锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  具有较高的光催化活性.图 1 为不同条件制备 TiN/GAC 的杀菌活性.从图 1(a)中可以看出,由于载体活性炭很好的生物相容性,在其加入到水中 3 h 后水中微生物数量反而增加.500 °C 煅烧的样品在日光灯照射 4 h 后对 *E. coli* 的灭活率达 67%,空白实验证实光照 4 h 杀菌率只达到 39%.300 °C 煅烧的样品杀菌率呈先升高后下降的趋势.可能是由于 300 °C 煅烧得到的  $\text{TiO}_2$  为无定形态,不具有光催化活性,前一段时间杀菌率升高是因为载体活性炭的物理吸附作用导致.600 °C、700 °C 煅烧样品的杀菌

率均低于 500 °C 煅烧的样品,是由于温度升高使 TiO<sub>2</sub> 的晶型由锐钛矿转化为金红石相,光催化活性降低. 比较 500 °C 煅烧不同时间的样品对 *E. coli* 的灭活率,发现煅烧 5 h 的样品杀菌率最高,4 h 后灭活率达 62.5%. 可能是煅烧时间短 TiO<sub>2</sub> 由无定形态向锐钛矿相转化不完全,导致其光催化活性降低,杀菌率下降.

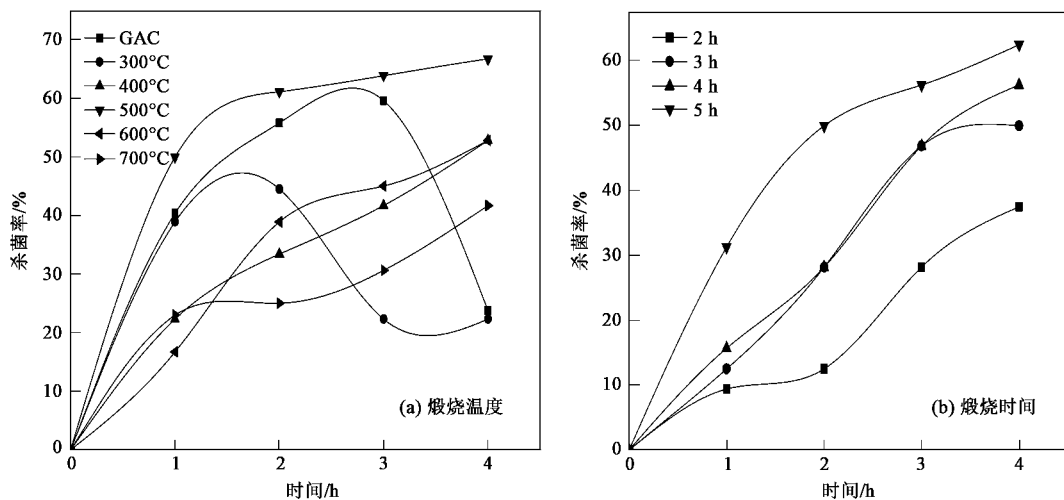


图 1 不同条件制备 TiN/GAC 的杀菌活性

Fig. 1 Bactericidal activity of TiN/GAC prepared by different conditions

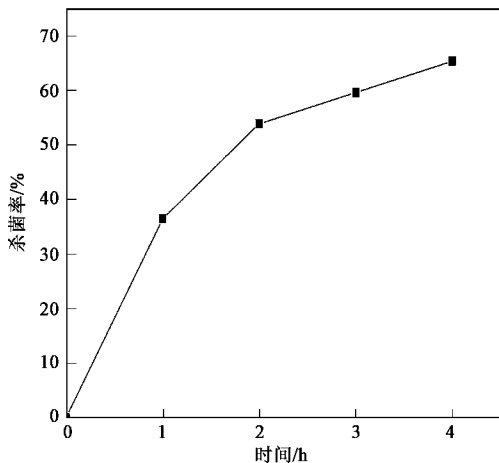


图 2 TiN/GAC 的抗流失杀菌活性

Fig. 2 Bactericidal activity of TiN/GAC after surging in the water

## 2.2 晶形结构分析

图 3 为经 500 °C 煅烧 5 h 的 TiN/GAC 和 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图. 其中  $2\theta$  值在  $20^\circ \sim 30^\circ$  之间和  $40^\circ \sim 50^\circ$  之间的宽峰均为活性炭的衍射峰. 其中  $20^\circ \sim 30^\circ$  之间的衍射峰对应的是石墨微晶 (002) 乱层结构. 在

对 TiN/GAC 进行 TiO<sub>2</sub> 的抗流失实验. 在 250 mL 锥形瓶中加入 100 mL 蒸馏水和 2.0 g TiN/GAC, 于 25 °C 下以  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率恒温振荡 24 h 后放烘箱烘干, 以 1.4 节的方法进行杀菌实验, 测试杀菌率, 结果如图 2 所示. 在蒸馏水中振荡 24 h 后样品的杀菌率仍高达 65.4%. 证明其并不像银系杀菌剂那样随使用而流失.

$20.3^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $48.0^\circ$ 、 $53.9^\circ$ 、 $55.1^\circ$  和  $62.7^\circ$  处对应的是 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿衍射峰<sup>[22]</sup>, 发现活性炭的负载并没有引起 TiO<sub>2</sub> 晶型结构的改变. 由 Scherrer 公式计算负载 TiO<sub>2</sub> 的粒径为 9.8 nm. 可见, 活性炭载体的存在抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶粒增长, 提高相转变温度. 由于负载的 TiO<sub>2</sub> 量较小, 在图中无法检测到因 N 掺杂而引起的衍射峰.

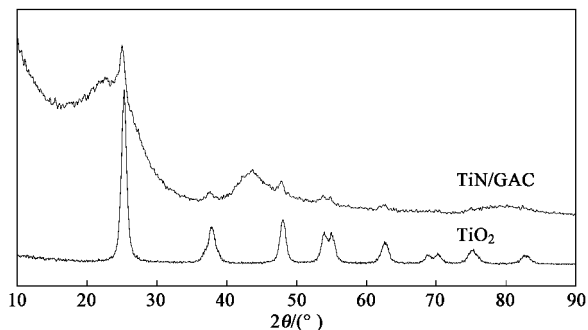


图 3 TiN/GAC 及 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the prepared TiN/GAC and TiO<sub>2</sub>

## 2.3 表面形貌分析

负载 TiO<sub>2</sub> 主要分布在 AC 的大孔和表面凹陷

处(图4). 400 °C 煅烧的 TiN/GAC 样品, TiO<sub>2</sub> 颗粒在活性炭的大孔入口处有明显的团聚, 但并未完全堵塞. 随煅烧温度的升高, 负载体系的表面分布变均匀, 600 °C 煅烧的样品, 其表面有一层连续、均匀的 TiO<sub>2</sub> 膜层. 活性炭的存在能够阻碍 TiO<sub>2</sub> 前驱体之间的交联, 破坏其凝胶的网状结构, 并且活性炭的高比表面积, 强吸附力及其非晶相层等对 TiO<sub>2</sub> 晶粒生长产生阻力, 使复合体 TiO<sub>2</sub> 晶粒生长缓慢, 纳米尺寸变小<sup>[23,24]</sup>.

## 2.4 FTIR 分析

样品主要在 3 450 ~ 3 420、1 640 ~ 1 630 和 1 060

~ 510 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 3 个吸收带. 其中 3 450 ~ 3 420 cm<sup>-1</sup> 和 1 640 ~ 1 630 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰分别归属为催化剂表面 O—H 伸缩振动和变形振动峰, 位于 600 ~ 510 cm<sup>-1</sup> 间的谱峰归属为 Ti—O 的伸缩振动峰. 由于体系中 TiO<sub>2</sub> 占整体的质量分数较小, 导致负载后样品的 Ti—O 吸收峰明显减弱. 由图 5 可以看出, N 掺杂后 Ti—O 伸缩振动峰向低波数移动. 负载后的 TiN/GAC 在 1 060 cm<sup>-1</sup> 处出现微弱的吸收峰, 该峰可归结为体相 AC 与 Ti—O 的键合, 即 TiO<sub>2</sub> 与 AC 的接触界面处有 Ti—O—C 键生成, 即 AC 修饰后 TiO<sub>2</sub> 形成晶格缺陷<sup>[25]</sup>, 这与 SEM 分析结果一致.

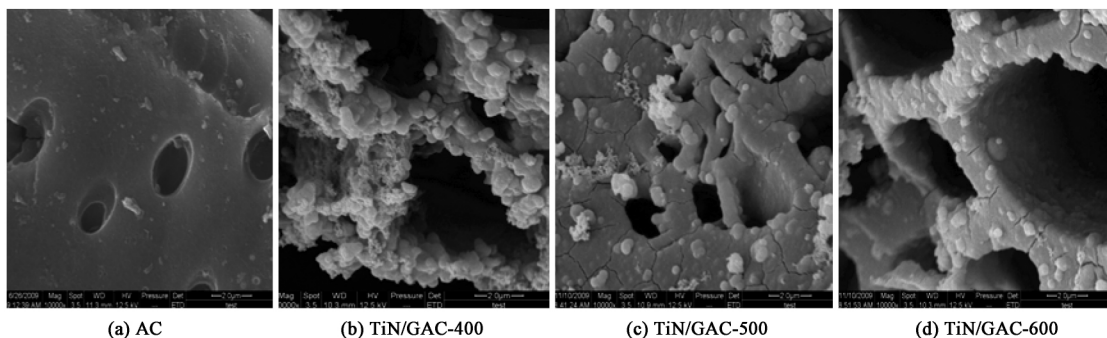


图 4 AC 及 TiN/GAC 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of AC and TiN/GAC

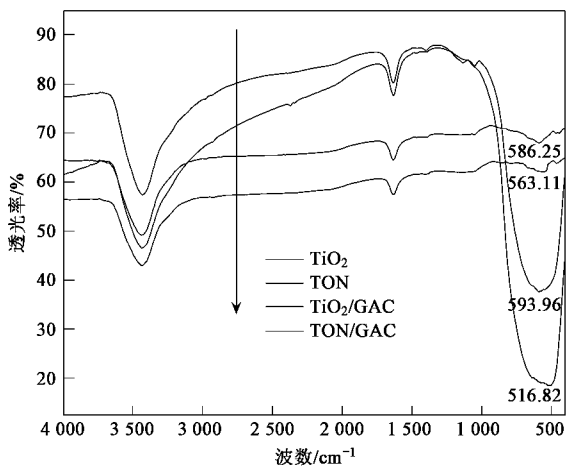


图 5 TiN/GAC 及 TiO<sub>2</sub> 的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectroscopy of TiN/GAC and TiO<sub>2</sub>

## 2.5 样品孔结构特征及吸附性能

表 1 是不同样品的比表面积、孔容孔径, 以及对亚甲基蓝和碘的吸附量. 从表 1 中可以看出, 与原椰壳炭相比, TiO<sub>2</sub> 的负载对活性炭比表面积影响不大, 500 °C 煅烧样品的比表面积变化最大, 比原活性炭下降了 11.5%. 负载后样品的中孔孔容增大, 亚甲基蓝脱色力变化与此相符, 由于 TiO<sub>2</sub> 附着在活性炭的表面和大孔入口, 导致亚甲基蓝分子进入中孔受阻, 负载样品的亚甲基蓝脱色力均小于原椰壳炭, 在煅烧负载样品时, 随温度的升高, 活性炭发生了再活化, 使中孔变发达, 亚甲基蓝脱色力由 130.19 mg·g<sup>-1</sup> 升高到 156.51 mg·g<sup>-1</sup>. 由于碘分子、亚甲基蓝分子大小依次增大, 中孔作为由大孔到微孔的过渡, 所以亚甲基蓝脱色力的微小变化会引起碘吸附

表 1 样品的比表面积及孔的相关数据

Table 1 Special surface area and pore structure data of samples

| 试样          | 比表面积/<br>m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 中孔孔容/<br>cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 微孔孔容/<br>cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 孔径/<br>nm | 亚甲基蓝吸附值<br>/mg·g <sup>-1</sup> | 碘吸附值<br>/mg·g <sup>-1</sup> |
|-------------|--|---|---|-----------|--------------------------------|-----------------------------|
| 椰壳炭         | 876.205 8                                | 0.121                                     | 0.331                                     | 2.066     | 160.66                         | 688.113 2                   |
| TiN/GAC-300 | 822.776 6                                | 0.171                                     | 0.287                                     | 2.226     | 130.19                         | 701.30                      |
| TiN/GAC-400 | 856.801 0                                | 0.246                                     | 0.278                                     | 2.449     | 144.04                         | 775.474 5                   |
| TiN/GAC-500 | 774.978 0                                | 0.159                                     | 0.274                                     | 2.233     | 146.81                         | 786.481 9                   |
| TiN/GAC-600 | 892.598 3                                | 0.199                                     | 0.304                                     | 2.260     | 149.58                         | 788.012 3                   |
| TiN/GAC-700 | 862.728 5                                | 0.193                                     | 0.298                                     | 2.279     | 156.51                         | 811.038 7                   |

值的显著变化. 中孔变发达, 导致吸附质分子进入微孔的传质速率变大, 进而碘吸附值变大. 综合考虑杀菌效果, 选择 500 °C 煅烧样品为最佳.

### 3 结论

(1) 以椰壳炭为原料炭, 采用酸催化水解法制备可见光响应杀菌功能活性炭. N 掺杂可使样品在日光灯照射下即具有杀菌活性. 活性炭与 TiO<sub>2</sub> 结合, 对 *E. coli* 同时进行物理吸附和化学吸附, 加上锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 优良的催化活性, 使 500 °C 煅烧 5 h 的样品可见光杀菌率最高.

(2) 活性炭载体的非晶相层及强吸附能力能抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的增长, TiN/GAC 中活性炭的表面有一层连续、均匀的 TiO<sub>2</sub> 膜层; XRD 测试结果显示负载体系的 TiO<sub>2</sub> 均为锐钛矿晶型, 由 Scherrer 公式计算负载 TiO<sub>2</sub> 的晶粒尺寸为 9.8 nm; FTIR 分析发现, 载体与 TiO<sub>2</sub> 之间以 Ti—O—C 键形式紧密结合.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Tang H Q, Feng H J, Zheng J H, *et al.* A study on antibacterial properties of Ag<sup>+</sup>-implanted pyrolytic carbon [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(9-11): 5633-5636.
- [ 2 ] Pape H L, Solano-Serena F, Contini P, *et al.* Involvement of reactive oxygen species in the bactericidal activity of activated carbon fibre supporting silver: Bactericidal of ACF(Ag) mediated by ROS[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2004, **98**(6): 1054-1060.
- [ 3 ] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, *et al.* A mechanism study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, **52**(4): 662-668.
- [ 4 ] 万怡灶, 王玉林, 董向红. AC 及 AC(Ag)对细菌的吸附及灭菌功能的对比研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2000, **19**(3): 294-299.
- [ 5 ] 金宗哲. 无机抗菌材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 130-131.
- [ 6 ] Rincon G A, Pulgarin C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* and the bacterial community present in wastewater[J]. *Catalysis Today*, 2005, **101**(3-4): 331-344.
- [ 7 ] Chamorn M, Yasuyoshi H. Antifungal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalysis against *Penicillium expansum* in vitro and in fruit tests[J]. *Food Microbiology*, 2006, **107**(2): 99-103.
- [ 8 ] 雷绍民, 熊毕华, 郝骞, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合抗菌材料抗菌机理与研究进展[J]. *资源环境与工程*, 2006, **20**(4): 459-461.
- [ 9 ] 汪恂, 龚文琪. 铁掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的制备与光催化灭菌作用[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, **29**(7): 50-53.
- [ 10 ] 张金龙, 陈峰, 何斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004. 1-11.
- [ 11 ] 李经. 活性炭负载二氧化钛光催化剂的制备、表征及应用[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [ 12 ] 张金岭, 鲍旭晨, 代晓东, 等. 多孔炭材料在二氧化钛光催化水处理中的应用[J]. *分子催化*, 2009, **23**(6): 574-578.
- [ 13 ] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269-271.
- [ 14 ] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> powders[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(23): 5483-5486.
- [ 15 ] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **42**(4): 403-409.
- [ 16 ] 刘守新, 陈孝云, 陈曦. 酸催化水解法制备可见光响应 N 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂[J]. *催化学报*, 2006, **27**(8): 697-702.
- [ 17 ] 陈孝云, 刘守新. S 掺杂宽光域响应 Ti<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 光催化剂的制备及表征[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(5): 701-708.
- [ 18 ] Liu Y Z, Yang S G, Cheng J H, *et al.* Low-temperature Preparation and microwave photoactivity study of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1-2): 208-215.
- [ 19 ] 陈孝云, 刘守新, 陈曦, 等. TiO<sub>2</sub>/wAC 复合光催化剂的酸催化水解合成及表征[J]. *物理化学学报*, 2006, **22**(5): 571-522.
- [ 20 ] 王韵芳, 樊彩梅. 活性炭负载 TiO<sub>2</sub> 的制备及其杀菌性能研究[J]. *山西化工*, 2008, **28**(2): 1-4.
- [ 21 ] Quiroga E N, Sampietro A R, Vattuone M A. Screening antifungal activities of selected medicinal plants [J]. *Journal Ethnopharmacology*, 2001, **74**(1): 89-96.
- [ 22 ] Wiliam F M. *Alphabetical Index (InorganicMaterial)* [M]. Swarthmore: JCPDS, 1982.
- [ 23 ] 李佑霞, 李效东, 李君文. 活性炭载体对 TiO<sub>2</sub>/活性炭中二氧化钛晶粒生长及相变的影响[J]. *无机材料学报*, 2005, **20**(2): 291-297.
- [ 24 ] 杨珊, 张军营, 赵永椿, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub>-活性炭的制备及光催化脱汞初探[J]. *工程热物理学报*, 2010, **31**(2): 339-342.
- [ 25 ] 陈孝云, 刘守新, 陈曦. 活性炭修饰对 TiO<sub>2</sub> 形态结构及光催化活性的影响[J]. *应用化学*, 2006, **23**(11): 1218-1222.