

CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂 的制备及光催化性能

王韵芳, 焦爱峰, 丁光月, 樊彩梅

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘要:采用硬脂酸法制备了 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂, 采用 XRD 及 TG-DTA 分析对其物相和热稳定性进行了表征, 并通过苯酚的光催化降解行为对所制备催化剂的活性进行了评价。结果表明, 经 500 ℃ 热处理的 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂属于单一的锐钛矿相, 且铜、锡氧化物的引入抑制了 TiO₂ 的结晶和晶粒的生长。当催化剂组成为 Cu: Sn: Ti = 0.25: 5: 100 (物质的量比), 焙烧温度为 500 ℃, 催化剂投加量为 0.5 g·L⁻¹, 溶液 pH 为 4.0 时, 经 3 h 光催化反应苯酚的降解率达 97.1%。

关键词: CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂; 光催化; 硬脂酸法

中图分类号: TQ034

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2010)02-0401-06

Preparation and Photocatalytic Properties of CuO/SnO₂/TiO₂ Composite Photocatalysts

WANG Yun-fang, JIAO Ai-feng, DING Guang-yue, FAN Cai-mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 22 September 2009, accepted 12 January 2010)

Abstract: CuO/SnO₂/TiO₂ composite photocatalysts were prepared by stearic acid method, the crystalline and the thermo-stability of the photocatalyst samples were characterized by X-ray diffraction, differential thermal and thermogravimetric analysis. The photocatalytic oxidation properties were examined by the degradation of phenol in the water. The experimental results show that the CuO/SnO₂/TiO₂ composite samples are in anatase phase at calcined temperature of 500 ℃, and introduction of CuO and SnO₂ inhibits the crystallization and growth of TiO₂ grain. When the molar rate of Cu: Sn: Ti = 0.25: 5: 100, the amount of catalyst is 0.5 g·L⁻¹ and calcination temperature at 500 ℃, the degradation rate of phenol (*C*₀ = 20 mg·L⁻¹, *V*₀ = 50 mL, pH = 4) reached 97.1% after 3.0 h photocatalytic reaction.

Key words: CuO/SnO₂/TiO₂ composite photocatalyst; photocatalysis; stearic acid method

1 引言

近年来, 纳米 TiO₂ 材料的制备一直是半导体光催化领域的研究重点^[1-4]。但是, 由于纯 TiO₂ 光催化剂

收稿日期: 2009-09-22; 修订日期: 2010-01-12

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20876104); 山西省科技攻关项目 (No. 20090311082)

作者简介: 王韵芳 (1972-), 女, 山西省人, 博士研究生。E-mail: wyfwy53540708@sina.com

通讯作者: 樊彩梅, 教授。E-mail: Fancm@163.com

的光生电子-空穴对复合率高,光催化活性比较低^[5,6],致使水处理过程中有机物的降解效率较低。为了解决这一问题人们已采用了许多不同的方法来改善 TiO_2 的光催化活性,其中对 TiO_2 进行半导体复合是常用的方法之一。复合半导体光催化剂是借助于两种半导体能带结构的不同而形成的导电势差,使其中电势较低半导体的光生电子转移到电势较高的半导体上,空穴则向相反的方向移动,这样可使光生电子-空穴得到有效分离,从而提高了半导体的光催化效率^[7-10]。

有研究报道 p 型半导体 CuO 中的光生空穴可在 n 型半导体的价带上累积,充当光生电子的接收器从而增加电荷的分离效率^[11,12]。为此,本研究拟采用硬脂酸法制备 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂,利用 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合半导体促进光生载流子有效输运与分离的同时,借助 CuO 提高电荷的分离效率,充分发挥半导体复合及半导体掺杂改性的综合优势,以制备出性能优良的光催化剂。采用 X 光衍射分析法和差热-热重分析法对所制备样品的物相和热稳定性能进行表征,并通过苯酚的光催化降解评价其光催化活性。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

除钛酸四丁酯为化学纯外,实验中所用的氯化铜、四氯化锡、硬脂酸均为分析纯;所用主要仪器:20W 石英紫外线杀菌灯,美国瓦里安公司 Cary-50 紫外分光光度计,CHJ-1 磁力恒温搅拌器,S-25C pH 测定仪,LDZ4-0.8A 离心机。

2.2 催化剂的制备

将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到熔融的硬脂酸中,80 ~ 100 °C 下磁力搅拌,待脱水完全后加入一定量的钛酸四丁酯,强烈搅拌 3h 即可形成半透明的溶胶,然后自然冷却形成凝胶后于马弗炉中 500 °C 焙烧 2 h,自然降温后研磨得 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂。控制 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸四丁酯的加入量,分别制得不同物质的量比的复合 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂。催化剂的命名 $\text{F}_{\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Ti}}$ 以催化剂中 $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Ti}$ 的物质的量比为依据。

2.3 催化剂的表征

采用日本理学 Rigaku, D/max-2500 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶型进行分析,操作条件为:辐射源为 $\text{Cu-K}\alpha$ 靶射线,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 8 °/min。采用美国 PERKEN ELMER1700 型差热-热重分析仪对所制备的复合 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂进行分析,通过测量样品在煅烧过程中的 TG 和 DTA 曲线,分析前驱体的失重情况以及热分解的相变温度。差热-热重分析仪操作条件为:空气介质,升温速度为 15 °C/min,升温范围在室温 ~ 850 °C 之间。

2.4 苯酚的光催化降解实验

光催化降解实验在直径为 4 cm,高 10 cm 的石英玻璃管反应器中进行。以 20 W 的紫外灯作为光源,反应所需空气由微型空气泵供给。每次实验先开启气泵,然后装入 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液 50 mL,催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,每隔 30 min 取一次样,离心分离后取上层清液,用紫外-可见分光光度计在 270 nm 处测定苯酚溶液的浓度。苯酚的降解率由下式计算:降解率 = $[(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$,式中 C_0 和 C 分别为苯酚的初始浓度和光照 t 时刻的浓度。

3 结果与讨论

3.1 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂的 XRD 表征

焙烧对催化剂的晶相和颗粒大小等具有决定性的影响^[13]。为了考察焙烧温度对复合催化剂晶体结构的影响,对 $\text{F}_{0.25/5/100}$ 催化剂分别在 300 °C、400 °C、500 °C、650 °C 及 800 °C 下焙烧 2 h 的样品进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着焙烧温度的升高,锐钛矿相的特征衍射峰强度越来越强;当焙烧温度小于 300 °C 时催化剂的晶粒发育不完全;在 400 ~ 650 °C 时,样品中 TiO_2 均为锐钛矿相,且随着焙烧温度的升高催化剂的晶化程度不断增大;当焙烧温度达到 650 °C 时开始出现少量的金红石相,继续升温至 800 °C 时

基本上全为金红石相。

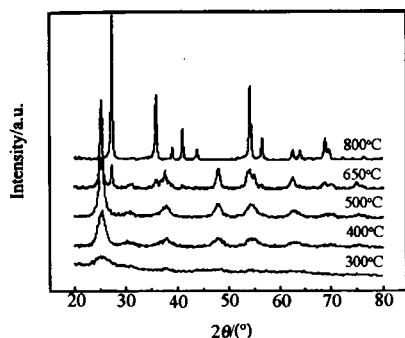


图1 不同温度焙烧的 CuO/SnO₂/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CuO/SnO₂/TiO₂ photocatalysts calcined at different temperatures

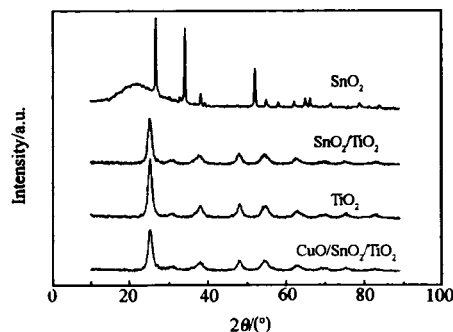


图2 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts at 500 °C

为了对比说明复合催化剂 F_{0.25/5/100} 的结晶状况,实验中对纯态 TiO₂、SnO₂ 及 SnO₂/TiO₂ 催化剂(热处理温度均为 500 °C)也进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,实验所制备的 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂的衍射峰与锐钛矿相 TiO₂ 的标准图谱完全一致,说明复合光催化剂为纯锐钛矿相 TiO₂。在 CuO/SnO₂/TiO₂ 的 XRD 图谱上未发现 SnO₂ 和 CuO 的衍射峰,这可能是由于 Sn、Cu 的掺杂量过少所致。从图中还可看出,CuO/SnO₂/TiO₂ 复合催化剂的(101)衍射峰强度比纯 TiO₂ 有所降低,说明铜锡氧化物的引入抑制了 TiO₂ 的结晶和晶粒的生长。根据 Scherrer 公式: $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ (其中 D 为晶粒尺寸, $K = 0.89$, $\lambda = 0.1542$ nm, β 为半峰宽, θ 为衍射角),以垂直于(101)晶面的平均晶粒度 D_{101} 为基准,计算出催化剂的晶粒大小见表 1。

表 1 不同催化剂的粒径尺寸

Table 1 The crystal size of different catalysts

Sample	TiO ₂	SnO ₂ /TiO ₂	CuO/SnO ₂ /TiO ₂
Crystal size D /nm	19.1	13.4	11.8

由表 1 可见,复合催化剂的晶粒比纯 TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂ 的晶粒小些,可能的原因是由于引入了 Cu、Sn 氧化物,使 TiO₂ 晶胞收缩导致粒径的减小。

3.2 CuO/SnO₂/TiO₂ 光催化剂的 TG-DTA 分析

硬脂酸法合成的 CuO/SnO₂/TiO₂ 生坯粉的热重-差热曲线如图 3 所示。图中差热曲线(DTA)在 50 °C 左右形成的吸热峰是由硬脂酸熔融吸热引起的。曲线中 335 °C 处出现了一个明显的放热峰,同时热重曲线(TG)上对应的温度位置处曲线急剧下降,这说明固相重量有很大损失,据此推断此峰为有机物燃烧引起的放热峰。至 500 °C 左右有机物已基本完全分解,样品的重量基本保持不变,说明固相反应在这一温度区内基本完成,即 CuO/SnO₂/TiO₂ 的晶化温度在 400 ~ 600 °C 之间。随着温度的继续升高,DTA 曲线呈现出一个缓慢的晶型转变过程,这说明 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂并不是在某个温度发生晶型突变。因此,500 °C 为合适的热处理温度。

3.3 CuO/SnO₂/TiO₂ 光催化剂的光催化反应性能

3.3.1 不同反应条件对苯酚去处效果的比较

光和催化剂是光催化过程中的两大基本要素,为了弄清光、催化剂各自在光催化过程中发挥的作用,以

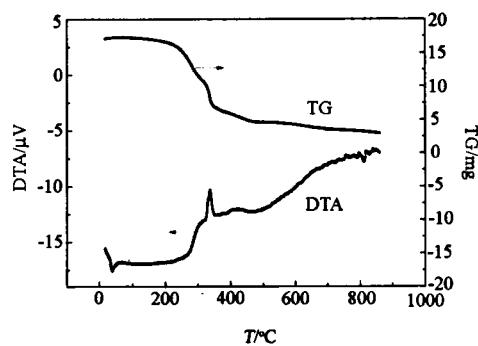


图3 CuO/SnO₂/TiO₂ 生坯粉的差热-热重曲线图

Fig. 3 TG-DTA curves of CuO/SnO₂/TiO₂ photocatalyst

苯酚溶液为研究体系设计了一组对比实验,其中包括光氧化过程(仅有光)、催化剂吸附(仅有催化剂)和光催化氧化(光和催化剂同时存在)。实验是在初始 $\text{pH} = 4$, $C_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_0 = 50 \text{ mL}$, $\text{Catalysts} = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下进行的,结果如图4所示。图4结果表明,仅有催化剂无光照的情况,经过3 h的反应,水体中苯酚的浓度基本不发生变化,由此可推断复合催化剂对苯酚无吸附作用;仅有光照射的光氧化过程随着反应的进行苯酚的浓度反而呈增加趋势,反应3 h后,溶液中苯酚的浓度反而增加了30%,其中可能的原因是在光的照射下使苯酚转化为中间产物对苯二醌,而其在该波长处也有吸收所致^[14]。但是对于光催化过程-光和催化剂的结合过程,苯酚的去除率达97.1%,由此可见所制备的复合催化剂对水中苯酚的去除是十分有效的。

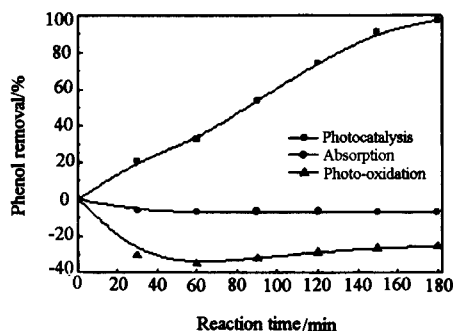


图4 $F_{0.25/5/100}$ 在不同条件下的光催化活性比较
Fig. 4 Comparison of photocatalytic activity of $F_{0.25/5/100}$ at different reaction condition

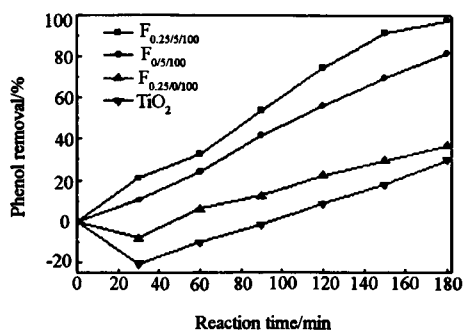


图5 不同催化剂光催化活性的比较
Fig. 5 Comparison of photocatalytic activity of different photocatalysts

3.3.2 不同催化剂光催化活性的比较

图5为 TiO_2 、 CuO/TiO_2 、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 及 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂在紫外光照射下对苯酚的降解曲线,反应条件同3.3.1。由图5可知, TiO_2 经 CuO 或者 SnO_2 复合后光催化活性较纯 TiO_2 均有明显地提高,但在同等条件下 $F_{0.25/5/100}$ 复合光催化剂对苯酚的降解效率最高。 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合催化剂催化活性的提高可归因于不同能级半导体之间的光生载流子的输运与分离。 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合催化剂中的电荷转移过程示如图6所示,其具体过程为:在紫外光照射下, TiO_2 和 SnO_2 中价带上的电子受激发跃迁至各自的导带上, SnO_2 的导带能级 $E_{\text{CB}} = 0 \text{ V}$ (vs. NHE, $\text{pH} = 7$),而 TiO_2 的导带能级 $E_{\text{CB}} = -0.5 \text{ V}$ (vs. NHE, $\text{pH} = 7$),两者的差别导致两者接触后光生电子较容易从 TiO_2 表面向 SnO_2 转移, SnO_2 起到富集电子的作用,而 TiO_2 的价带位置又高于 SnO_2 ,空穴容易从 SnO_2 表面向 TiO_2 转移, TiO_2 起到富集空穴的作用,这种耦合体系减少了电子-空穴对的复合几率,进而提高了催化剂的光催化活性^[15,16]。对于 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 复合催化剂中,半导体 CuO 的掺杂改性导致催化活性提高主要归因于 Cu^{2+} 与 Sn^{4+} 的半径几乎相等($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$, $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.071 \text{ nm}$),在复合催化剂中形成了较佳的异质结;另外光激发到 TiO_2 导带上的电子既可以迁移到 SnO_2 的导带上,又可以迁移到 CuO 上,相对于 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂体系,又增加了附加富集电子的作用,从而更有利于光生电子-空穴对的有效分离^[11]。在 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂体系中,通过 SnO_2 半导体的复合及 CuO 的掺杂改性最大程度地分离了电子-空穴对,因而比任何单一的改性过程具有更优良的光催化性能。

3.3.3 焙烧温度对光催化活性的影响

图7为不同温度焙烧后 $F_{0.25/5/100}$ 光催化剂降解苯酚随时间的变化关系图,反应条件同3.3.1。由图7可知,焙烧温度对催化剂的活性有很大影响,这与催化剂的晶型密切相关。当焙烧温度低于 300°C 时,所制备

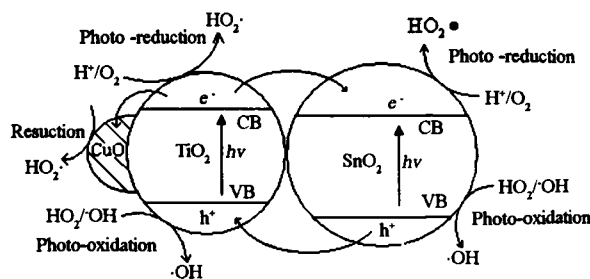


图6 $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化剂中电荷转移过程示意图
Fig. 6 Schematic diagram of the charge-transfer process in $\text{CuO}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ photocatalyst

的催化剂属于无定形态,对苯酚降解基本没有活性;在 400 ~ 500 °C 时催化剂属于锐钛矿相,对苯酚降解有较高的光催化活性;随着焙烧温度的继续升高,催化剂的催化活性反而减小,800 °C 煅烧所得复合催化剂的光催化活性完全消失,催化活性降低的主要原因为:(1) X 射线衍射结果显示,TiO₂ 在 800 °C 煅烧时已经由锐钛矿型完全转变为金红石型,而在 TiO₂ 的三种晶型中金红石的光催化活性最低^[17]; (2) 随煅烧温度的增加催化剂颗粒则迅速增大,且在相同的温度下煅烧时金红石型的生长速率更快一些,因而使催化剂的比表面积迅速增大,也会降低催化剂的光催化活性。此外,TiO₂ 从锐钛型向金红石型的转变过程可以为相转变提供热量而进一步加快晶粒的增长。

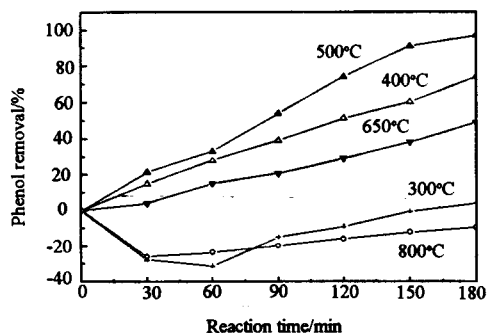


图7 焙烧温度对光催化活性的影响
Fig. 7 Photocatalytic activity of photocatalysts at different calcined temperatures

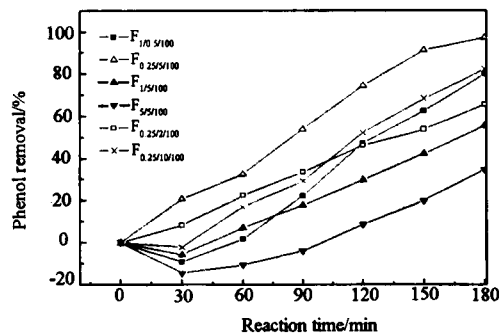


图8 物质的量组成对苯酚降解率的影响
Fig. 8 Effects of the Cu/Sn/Ti molar ratios of the photocatalysts on phenol removal

3.3.4 不同 Cu/Sn/Ti 物质的量比对光催化活性的影响

为了考察氧化物的加入量对 TiO₂ 结构的影响,制备了焙烧温度为 500 °C 的不同 Cu/Sn/Ti 物质的量比的复合催化剂,不同配比催化剂对苯酚的降解行为如图 8 所示,反应条件同 3.3.1。由图 8 可知,Cu/Sn/Ti 物质的量组成对复合光催化剂活性有显著影响,在 TiO₂ 中复合适量的铜锡氧化物对苯酚的光催化降解效率有所提高。在本实验条件下,复合 CuO 与 SnO₂ 的物质的量比为 0.25 : 5 的 TiO₂ 对苯酚的光催化降解效果最好。这是由于 TiO₂ 与 SnO₂ 两种半导体的复合与 CuO 的掺杂改性大大降低了光生电子-空穴对复合率所致。

4 结 论

(1) 采用硬脂酸法成功制备了 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂,CuO 与 SnO₂ 的同时引入不仅强化了反应界面上电子传递的过程,而且最大程度地分离了电子-空穴对,从而使得该催化剂具有较优良的光催化活性;

(2) XRD 图谱表明所制备的 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合光催化剂经 500 °C 热处理为纯锐钛矿相晶型。在 XRD 图谱上未发现铜锡氧化物的衍射峰,这可能是两者掺杂量较少所致。根据 Scherrer 公式计算 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合催化剂的平均晶粒度约为 11.8 nm,较纯 TiO₂ 粒径 19.1 nm 有一定程度减小;

(3) 经对复合催化剂生坯粉的差热-热重分析可知,采用硬脂酸法制备的 CuO/SnO₂/TiO₂ 复合催化剂的晶化温度在 400 ~ 600 °C 之间,且光催化活性很高,因此选择 500 °C 为合适的热处理温度;

(4) 当催化剂物质的量组成为 Cu: Sn: Ti = 0.25 : 5 : 100,焙烧温度为 500 °C,催化剂投加量为 0.5 g · L⁻¹,溶液的 pH 为 4.0 时,经 3 h 光催化反应苯酚的降解率达 97.1% 。

参 考 文 献

- [1] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. Study On Photocatalytic Performance and Degradation Kinetics of X-3B with Lanthanide-modified Titanium Dioxide Under Solar and UV Illumination[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 762-768.
- [2] Xu G Q, Zheng Z X, Wu Y C, et al. Effect of Silica on the Microstructure and Photocatalytic Properties of Titania[J]. *Ceramics International*,

- 2009, **35**(1):1-5.
- [3] Mohamed R M. Characterization and Catalytic Properties of Nano-sized Pt Metal Catalyst on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Synthesized by Photo-assisted Deposition and Impregnation Methods[J]. *Journal of materials processing technology*, 2009, **209**(1):577-583.
- [4] Li X, Xiong R C, Wei G. Preparation and Photocatalytic Activity of Nanoglued Sn-doped TiO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3):587-591.
- [5] Tian G H, Fu H G, Jing L Q, et al. Synthesis and Photocatalytic Activity of Stable Nanocrystalline TiO_2 with High Crystallinity and Large Surface Area[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3):1122-1130.
- [6] Ling Q C, Sun J Z, Zhou Q Y, et al. Visible-light-driven Titania/Silica Photocatalyst Co-doped with Boron and Ferrum[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(21):6731-6735.
- [7] Ohno T, Murakami N, Tsubota T, et al. Development of Metal Cation Compound-loaded S-doped TiO_2 Photocatalysts Having a Rutile Phase under Visible Light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **349**(1-2):70-75.
- [8] Xin B, Wang P, Ding D, et al. Effect of Surface Species on Cu- TiO_2 Photocatalytic Activity[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(9):2569-2574.
- [9] 刘成林, 钟菊花, 李远光, 等. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合氧化物的制备和光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(12):1947-1949.
Liu C L, Zhong J H, Li Y G, et al. Preparation and Spectral Characteristic of $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Composite Oxides[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(12):1947-1949 (in Chinese).
- [10] 梅长松, 钟顺和. Cu/ SnO_2 - TiO_2 催化剂的结构、光吸收性能和催化反应性能[J]. 化学物理学报, 2005, **18**(5):821-826.
Mei C S, Zhong S H. Structure, Photo Absorption and Catalyze Reaction Performance of Cu/ SnO_2 - TiO_2 Catalyst[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, **18**(5):821-826 (in Chinese).
- [11] Xia H L, Zhang H S, Zhang T, et al. Photocatalytic Degradation of Acid Blue 62 over CuO- SnO_2 Nanocomposite Photocatalyst under Simulated Sunlight[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(9):1141-1145.
- [12] Chiang K, Amal R, Tran T. Photocatalytic Degradation of Cyanide Using Titanium Dioxide Modified with Copper Oxide[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, **6**(4):471-485.
- [13] Alemany L J, Banares M A, Pardo E, et al. Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **13**(3-4):289-297.
- [14] 樊彩梅, 郝晓刚, 孙彦平. 苯酚降解中间产物对比色法测量苯酚浓度的影响[J]. 太原理工大学学报, 1999, **30**(2):162-166.
Fan C M, Hao X G, Sun Y P. The Effect of Intermediates on the Analysis of Phenol Concentration Using Colorimetry[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 1999, **30**(2):162-166 (in Chinese).
- [15] Sasikala R, Shirole A, Sudarsan V, et al. Highly Dispersed Phase of SnO_2 on TiO_2 Nanoparticles Synthesized by Polyol-mediated Route: Photocatalytic Activity for Hydrogen Generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(9):3621-3630.
- [16] 李爱昌, 崔志鹏, 李文菊. Ag- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米薄膜的制备及其光催化降解罗丹明 B 的性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, **38**(2):304-307.
Li A C, Cui Z P, Li W J. Preparation and Photocatalytic Activity for Rhodamine B of Ag- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Thin Films[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(2):304-307 (in Chinese).
- [17] Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(50):13871-13879.