

文章编号:0253-9721(2010)04-0001-06

# 碳纤维负载 $\text{TiO}_2$ 光催化薄膜的制备及其性能

朱曜峰, 丁艳杰, 傅雅琴

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 以 PAN 基碳纤维 (CF) 为基体, 钛酸丁酯为前驱体, 通过溶胶-凝胶浸渍涂覆法将  $\text{TiO}_2$  负载于经过表面修饰的 CF 上, 制备 CF 负载的  $\text{TiO}_2$  光催化薄膜。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 表征了制备材料的形态结构, 通过超声振荡清洗测试了 CF 对  $\text{TiO}_2$  的负载牢度, 以质量浓度为 80 mg/L 的酸性橙 II 溶液为目标降解物, 测试了材料在紫外线光照下的催化性能。结果表明: 溶胶浓度影响制备材料的形态结构、CF 对  $\text{TiO}_2$  的负载率及负载牢度; 溶胶浓度和退火温度对制备材料的催化活性有明显的影响。Ti 浓度为 0.5 mol/L 的溶胶制备的  $\text{TiO}_2$ /CF 负载牢度好, 负载率高, 催化活性好。

**关键词** 碳纤维; 二氧化钛薄膜; 溶胶-凝胶法; 负载牢度; 光催化

中图分类号: TB 331 文献标志码: A

## Preparation and performance of photocatalysed titanium dioxide thin film deposited on polyacrylonitrile based carbon fiber

ZHU Yaofeng, DING Yanjie, FU Yaqin

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** Photocatalysed titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) thin film was prepared and deposited on polyacrylonitrile based carbon fiber (PAN-CF) substrates with tetrabutyl titanate as precursor through a facile sol-gel dip coating technique. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to investigate the morphologies and structures of the photocatalysed  $\text{TiO}_2$ /CF film. The load fastness of  $\text{TiO}_2$  on CF was evaluated by ultrasonic vibration method and the photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$ /CF film were investigated by degrading acid orange II (80 mg/L) under UV irradiation. The results suggest that the concentration of the sol have significant effects on the morphologies and structures of  $\text{TiO}_2$ /CF film, the load rate of  $\text{TiO}_2$  and load fastness. It is also shown that the catalytic activity of  $\text{TiO}_2$ /CF film was remarkably influenced by the concentrations of the sol and annealing temperature. As the results indicated, the  $\text{TiO}_2$ /CF prepared from the Ti sol with concentration of 0.5 mol/L displayed better load fastness, higher load rate and excellent catalytic performance.

**Key words** carbon fiber; titanium dioxide film; sol-gel; load fastness; photocatalysis

二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 是一种具有优异光电性能的功能材料, 广泛应用于光催化、光电转换、光化学转换等领域<sup>[1-2]</sup>。由于  $\text{TiO}_2$  具有相对光催化活性高, 氧化能力强, 化学稳定性好等特点而成为最常用的

光催化剂。 $\text{TiO}_2$  在紫外线光照下可使有机污染物降解生成无毒无味的无机小分子物质, 该技术逐渐工业化<sup>[3]</sup>。由于粉末状光催化剂在使用过程中存在难分离和难回收等问题, 从而限制了  $\text{TiO}_2$  光催化

收稿日期: 2009-04-12 修回日期: 2009-06-07

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (Y406310); 长江学者和创新团队发展计划资助项目 (IRT0654)

作者简介: 朱曜峰 (1984-), 男, 硕士生。研究方向为纺织复合材料及先进复合技术。傅雅琴, 通讯作者, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn

剂实现工业化的进程,因此,固定化光催化剂的制备是其实用化的一个决定性因素。近年来,不少国内外学者对固定化光催化剂展开了研究工作。Yuan 等<sup>[4]</sup>采用浸渍烧结法制备了 TiO<sub>2</sub>/ACF 负载型光催化材料,并以 β-环糊精为目标降解物,研究表明材料对 β-环糊精具有良好的吸附性能及光催化性能,但是粉末型 TiO<sub>2</sub> 主要以范德华力、氢键结合等物理作用负载于载体表面,结合牢度较弱。陈士夫等<sup>[5]</sup>采用溶胶-凝胶法制备玻璃纤维负载 TiO<sub>2</sub> 光催化薄膜,认为溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化材料可提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜与基体的结合牢度。显然,负载方法对 TiO<sub>2</sub> 与载体间的界面结合性能有很大的影响。对于溶胶体系的浓度,普遍认为,只要能够制备稳定的溶胶就可以了,而有关溶胶浓度对结合牢度、催化性能影响的研究很少。本文在前期研究的基础上<sup>[6]</sup>,选用力学性能好,与 TiO<sub>2</sub> 有良好协同效应的 PAN 基碳纤维 (PAN-CF) 为载体,以 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系的全相图<sup>[7]</sup>为依据,采用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>/CF 固定化光催化材料,探讨溶胶浓度和退火温度对其晶型、负载牢度、催化性能的影响,为制备具有更好负载牢度和催化性能的 TiO<sub>2</sub>/CF 提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

PAN 基碳纤维, T300C, 直径为 5~6.5 μm, 日本东丽公司; 钛酸丁酯 (化学纯), 无锡市展望化工试剂有限公司; 冰乙酸 (分析纯), 上海申翔化学试剂有限公司; 65%~68% 的浓硝酸 (分析纯), 无锡市展望化工试剂有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 上海申翔化学试剂有限公司; 乙酰丙酮 (分析纯), 无锡市展望化工试剂有限公司。

### 1.2 碳纤维表面处理

为提高碳纤维对二氧化钛的负载牢度, 需要对碳纤维的表面进行氧化处理<sup>[6]</sup>。将碳纤维剪成 0.1 g/束的试样若干份, 在 115 °C 油浴中用 65%~68% 的硝酸氧化处理 4 h。然后用去离子水反复清洗碳纤维, 至清洗液 pH 值大于 6。

### 1.3 碳纤维负载 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

溶胶-凝胶制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜时极易发生涨裂, 甚至从载体上剥落, 而溶胶的原始配比与凝胶体的开裂密切相关。依据 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体

系的全相图, 薄膜的制备应处于相图的浸渍区。此区域 Ti 的摩尔浓度在 0.2~0.8 mol/L 之间, 可制得稳定、均匀的 TiO<sub>2</sub> 溶胶。

以钛酸丁酯为前驱体, 乙醇为溶剂配制 TiO<sub>2</sub> 溶胶。具体步骤如下: 在 x mL (x=157、69、61 mL) 的乙醇中加入 2.86 mL 的冰乙酸, 混合均匀后缓慢倒入 17.08 mL 钛酸丁酯中, 并加入 0.5 mL 乙酰丙酮, 搅拌 1 h, 然后再将 0.9 mL 水与 10 mL 乙醇的混合溶液缓慢滴加到上述溶液中, 滴加时间控制在 60 min 左右, 陈化一定时间, 得到钛浓度分别为 0.3、0.5、0.7 mol/L 的淡黄色透明溶胶, 备用。

将硝酸氧化处理后的碳纤维浸渍于溶胶中, 10 min 后匀速从溶胶中提拉出, 并在自然条件下晾干, 最后放入电阻炉中, 在氮气氛围下, 经不同温度退火, 其中升温速率为 3 °C/min, 保温时间为 2 h。在钛浓度为 0.3、0.5、0.7 mol/L 溶胶中浸渍涂覆后制备的碳纤维负载 TiO<sub>2</sub> 复合材料 (TiO<sub>2</sub>/CF), 分别记为 M3TiO<sub>2</sub>/CF、M5TiO<sub>2</sub>/CF、M7TiO<sub>2</sub>/CF。取等体积的 3 种溶胶, 在烘箱中经 80 °C 干燥制得干凝胶粉末, 在相同条件下制得 M3TiO<sub>2</sub> 粉体、M5TiO<sub>2</sub> 粉体、M7TiO<sub>2</sub> 粉体。

### 1.4 分析表征方法

采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (日本电子株式会社 JEOL) 对 TiO<sub>2</sub>/CF 固定化光催化材料表面形貌进行观察。用 D8-Discover 型 X 射线衍射仪 (德国布鲁克 AXS 公司) 对样品进行 XRD 物相分析, Cu Kα 靶, λ=0.154 056 2 nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 35 mA, 扫描速度为 5 (°)/min。

通过 SY3100DH 超声波清洗仪进行超声振荡, 考察材料的负载牢度。首先称量经过氧化处理的碳纤维干态质量, 当碳纤维负载 TiO<sub>2</sub> 后再次称量其干态质量。然后将负载后的碳纤维浸泡于清水中, 用超声波分散仪以 55 kHz 对其超声振荡 1 h, 取出后用去离子水反复冲洗、烘干, 称量干态质量。对各次称量的碳纤维干态质量进行分析, 计算原始负载率 K<sub>1</sub>、负载损失率 L 和清洗后的负载率 K<sub>2</sub>:

$$K_1 = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$L = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: W<sub>0</sub> 为氧化处理的 CF 干态质量; W<sub>1</sub> 为 TiO<sub>2</sub>/CF 干态质量; W<sub>2</sub> 为 TiO<sub>2</sub>/CF 超声振荡后的干态质量。

## 1.5 光催化活性测试

选择酸性橙 II 作为目标降解物(最大吸收波长为 484 nm)。以 Pyrex 试管为反应容器,采用紫外灯光反应仪(XPA 系列),以 500 W 高压汞灯为光源进行光降解反应,考察材料的催化性能。光照后的降解液经高速离心分离,取出上清液通过 U-3310 型紫外分光光度计测其吸光度,对材料催化性能进行

表征。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{CF}/\text{TiO}_2$ 光催化材料形貌表征

图 1 为  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  复合材料经过 600 °C 氮气氛围下热处理得到的表面形貌图。

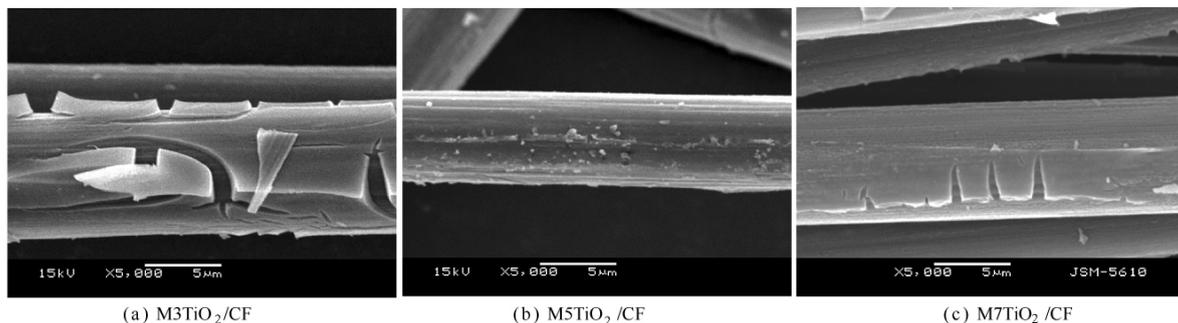


图 1 碳纤维负载二氧化钛薄膜表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of  $\text{TiO}_2$  thin film deposited on carbon fiber

图 1(a)、(c) 分别为  $\text{M3TiO}_2/\text{CF}$  和  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  的表面形貌图。可以看到材料表面均发生了严重的涨裂现象,且  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  部分区域表面分布着较为均匀的  $\text{TiO}_2$  粒子。这可能是由于薄膜在干燥过程中发生严重的涨裂,导致薄膜的剥落,最终残留了部分与基体结合良好的  $\text{TiO}_2$ 。图 1(b) 为  $\text{M5TiO}_2/\text{CF}$  复合材料的表面形貌图,可见材料表面形成了一层连续均匀的  $\text{TiO}_2$  薄膜,使材料具有良好的复合结构。

### 2.2 $\text{TiO}_2$ 晶相分析

由于薄膜的信号太弱,采用与薄膜相同组分的干凝胶,在与薄膜相同条件下热处理制得  $\text{TiO}_2$  粉体。样品的晶粒尺寸和晶相组成可由 Scherrer 公式求出:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

$$X_A = \frac{100}{1 + 1.265I_R/I_A} \quad (5)$$

式中: $D$  为晶粒直径; $\lambda$  为 X 射线波长( $\text{Cu K}\alpha$  靶, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ); $\beta$  为半峰宽(弧度值); $\theta$  为衍射角; $I_R$  和  $I_A$  分别为 XRD 图谱金红石相和锐钛矿相的峰高或峰面积。

图 2 为 3 种不同溶胶组分在氮气氛围下经不同退火温度制得样品的 XRD 图。图中锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和金红石型  $\text{TiO}_2$  特征峰位置均与二氧化钛晶型标准卡片 JCPDS NO. 21-1272 和 JCPDS NO. 21-1267

相对应。由图可知,温度为 500 °C 时,3 种粉体都已是结晶完善的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ,随着温度的升高,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰强度逐渐增强,当温度达到 700 °C 时,3 种粉体仍为结晶完善的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 。当温度升高至 800 °C 时, $\text{M3TiO}_2$  和  $\text{M5TiO}_2$  都出现了金红石型  $\text{TiO}_2$  的 (110) 特征衍射峰, $\text{M3TiO}_2$  较  $\text{M5TiO}_2$  具有更为明显的 (110) 特征峰。 $\text{M3TiO}_2$  和  $\text{M5TiO}_2$  的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  质量分数分别降为 89.2% 和 96.7%,而  $\text{M7TiO}_2$  仍为锐钛矿晶型,如图 2(c) 所示。实验结果表明,当退火温度在 700 ~ 800 °C 之间, $\text{M3TiO}_2$  和  $\text{M5TiO}_2$  二氧化钛晶型由锐钛矿型向金红石型转变。这主要是由于热处理和  $\text{TiO}_2$  粒子表面缺陷促使了  $\text{TiO}_2$  晶型发生转变,在高温下处于亚稳态锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的  $-\text{Ti}-\text{O}-$  键易被打破,使原子发生重排,从而转变为金红石型的  $\text{TiO}_2$  [8]。

据文献报道 [9-10], $\text{TiO}_2$  由锐钛矿型向金红石型转变的温度在 550 °C 左右,而从图 2 可知, $\text{M3TiO}_2$  和  $\text{M5TiO}_2$  二氧化钛晶型转变温度在 700 ~ 800 °C 之间,而  $\text{M7TiO}_2$  在 800 °C 时仍为锐钛矿晶型。这是由于在氮气氛围下退火,有机物碳化覆盖在  $\text{TiO}_2$  粒子表面的碳层结构抑制了二氧化钛的晶型转变,保持了良好的热稳定性。在 800 °C 下, $\text{M3TiO}_2$ 、 $\text{M5TiO}_2$ 、 $\text{M7TiO}_2$  之间晶型的差异主要是由于制备 3 种粉体的溶胶中钛酸丁酯浓度不同,因此在等体积下钛酸丁酯浓度越高,有机物含量相对越多,在热处理过程中,因有机物碳化而覆盖于  $\text{TiO}_2$  粒子表面的碳含量就越

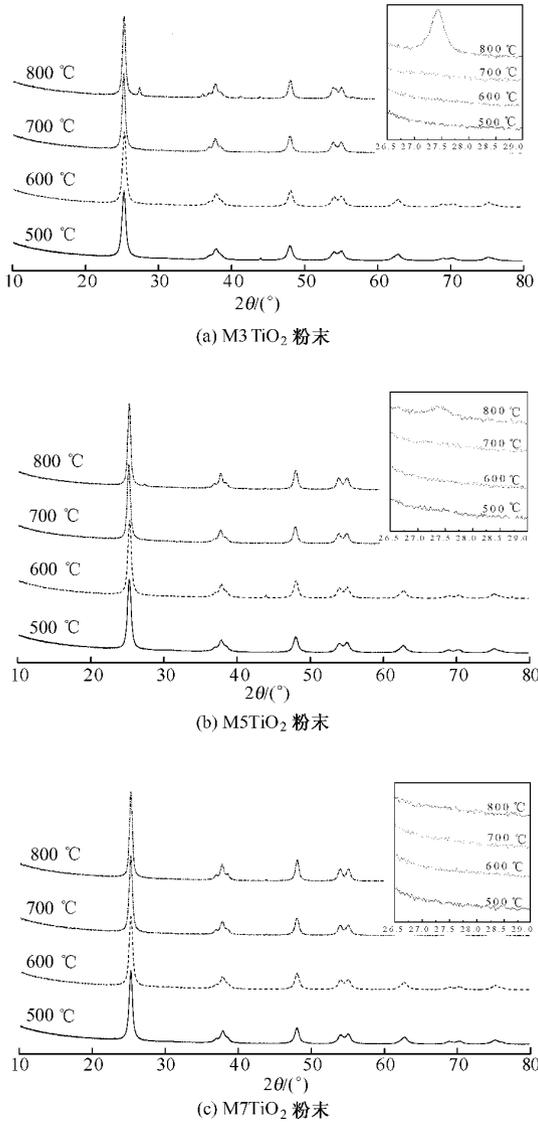


图 2 不同温度退火 2 h 的 TiO<sub>2</sub> 粉体 XRD 图谱  
 Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticles subjected to heat treatment between 500 °C and 800 °C for 2 h.  
 (a) M3TiO<sub>2</sub> powder; (b) M5TiO<sub>2</sub> powder;  
 (c) M7TiO<sub>2</sub> powder

高,从而提高了二氧化钛晶型转变温度<sup>[11]</sup>。  
 图 3 示出退火温度对晶相组成和晶粒尺寸的影响。可知随着温度的升高,3 种 TiO<sub>2</sub> 粉体的晶粒尺寸变大。当温度从 500 °C 升至 600 °C 时晶粒尺寸增长相对较缓慢,之后晶粒尺寸增长相对加快。这主要是 TiO<sub>2</sub> 表面碳层结构的减缓了晶粒的增长,当温度从 600 °C 升至 700 °C 时表面碳层结构逐渐被分解,从而使晶粒增长相对加快<sup>[12]</sup>。而温度从 700 °C 升至 800 °C 时, M3TiO<sub>2</sub> 晶粒未发生变化, M5TiO<sub>2</sub> 晶粒增长也趋于缓和,这与 M3TiO<sub>2</sub> 和 M5TiO<sub>2</sub> 晶型转变和晶体增长热动力学有关<sup>[13]</sup>,

M7TiO<sub>2</sub> 则未发生晶型的转变,锐钛矿型二氧化钛晶粒则继续增长。

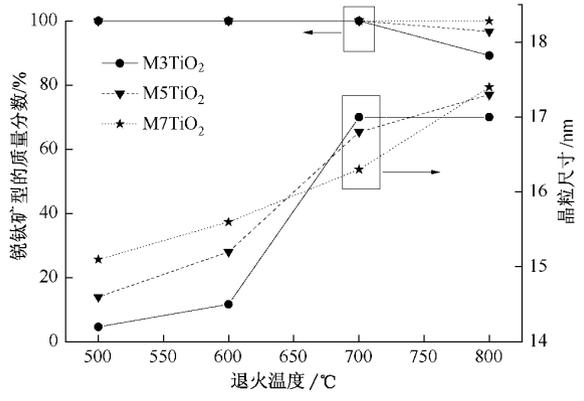


图 3 退火温度对晶相组成和晶粒尺寸的影响  
 Fig. 3 Effect of calcination temperature on phase composition and particle size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

### 2.3 材料的负载牢度测试

采用超声振荡洗涤法表征碳纤维对 TiO<sub>2</sub> 的负载牢度。超声振荡洗涤前后,碳纤维对 TiO<sub>2</sub> 的负载率和负载损失率如图 4 所示。

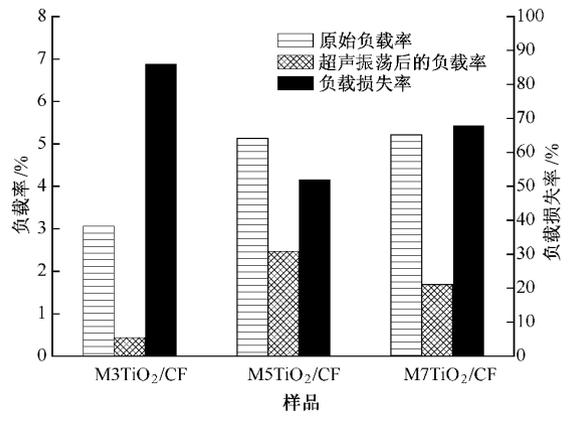


图 4 超声振荡 1 h TiO<sub>2</sub>/CF 负载率变化和损失率  
 Fig. 4 Change of load rate and load loss ratio after ultrasonic vibration for 1 h

可以看到, M3TiO<sub>2</sub>/CF 在超声振荡洗涤前的原始负载质量分数为 3.06%, M5TiO<sub>2</sub>/CF、M7TiO<sub>2</sub>/CF 的原始负载率分别为 5.13%、5.21%。引起负载率差异的主要原因为: 1) 钛溶胶浓度的不同, 浓度越大负载率越大; 2) 热处理过程中, 薄膜的胀裂导致 TiO<sub>2</sub> 从基体上的脱落也会影响碳纤维对 TiO<sub>2</sub> 的负载率。碳纤维对 TiO<sub>2</sub> 的实际负载率是二者协同效应的结果。经超声振荡洗涤 1 h 后, M3TiO<sub>2</sub>/CF、M5TiO<sub>2</sub>/CF、M7TiO<sub>2</sub>/CF 的负载质量分数分别为 0.43%、2.47%、1.69%, 则负载损失率分别为

85.9%、51.9%、67.6%。可见与  $\text{M3TiO}_2/\text{CF}$ 、 $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  相比,  $\text{M5TiO}_2/\text{CF}$  具有最佳的负载牢度及较高的原始负载率。

经过硝酸氧化处理的碳纤维表面接枝含氧极性基团主要发生在缺陷处<sup>[13]</sup>,因此含氧极性基团接枝在碳纤维表面部分区域。当薄膜涨裂时,部分不存在含氧极性基团区域易发生脱落。当薄膜为连续整体时,可以减少脱落,从而提高负载牢度。

## 2.4 $\text{TiO}_2/\text{CF}$ 光催化活性测试

酸性橙 II 具有发色共轭体系、苯环、萘环等难降解结构,是典型的偶氮类染料。3 种不同  $\text{TiO}_2/\text{CF}$

材料经 500、600、700、800 °C 退火后,其对质量浓度为 80 mg/L 酸性橙 II 溶液的催化降解性能如图 5 所示。可知,相同材料随温度的升高,其催化活性逐步提高,只有  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  在 800 °C 时催化活性略有下降。从材料的晶型分析可知,随着退火温度的升高,  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿晶型得到了进一步的完善,并且在 700 ~ 800 °C 之间  $\text{M3TiO}_2/\text{CF}$  和  $\text{M5TiO}_2/\text{CF}$  形成了具有混合晶型的纳米二氧化钛薄膜,使材料具有更高的催化活性<sup>[14]</sup>。  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  在 800 °C 仍为完整的锐钛矿型二氧化钛薄膜,但由于热处理温度升高,膜的晶体颗粒变大,从而使催化活性略有下降。

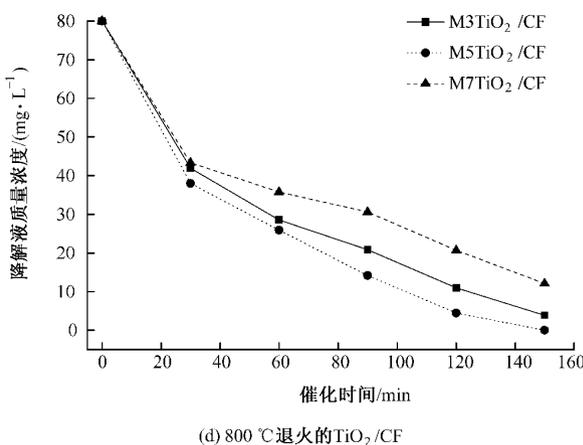
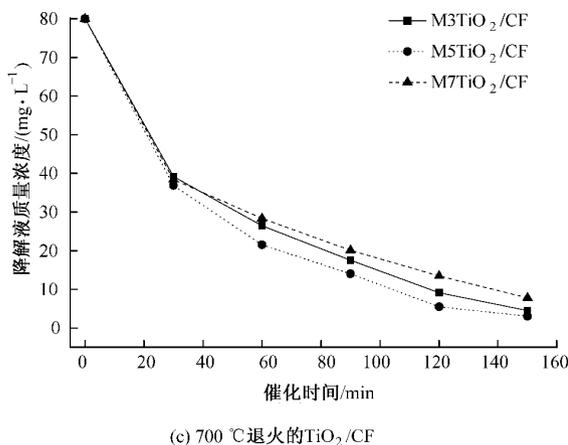
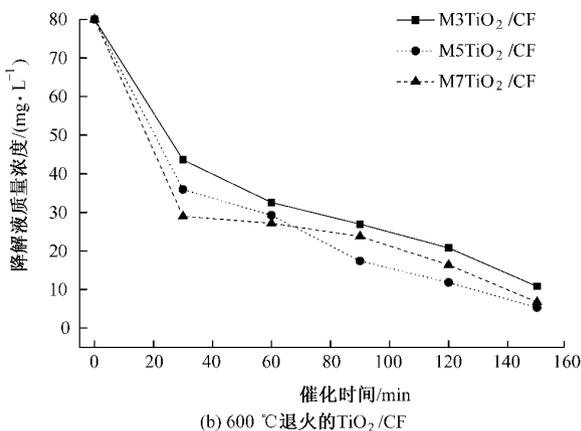
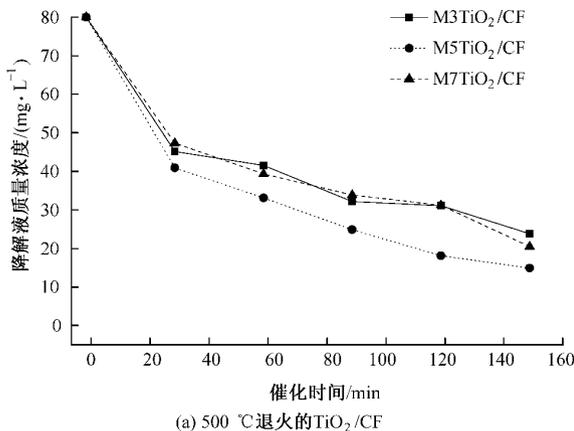


图 5  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  光催化降解酸性橙 II 的性能

Fig. 5  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  photocatalytic degradation of acid orange II solution. (a)  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  annealed at 500 °C ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  annealed at 600 °C ; (c)  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  annealed at 700 °C ; (d)  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  annealed at 800 °C

在相同温度下,对 3 种不同材料的催化性能比较可知,  $\text{M5TiO}_2/\text{CF}$  的催化性能最佳,  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  与  $\text{M3TiO}_2/\text{CF}$  相比,在 500 °C 下二者催化性能基本接近,而在 600 °C 下,  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  明显具有更为优异的催化性能,并且在催化前 60 min 内,比  $\text{M5TiO}_2/\text{CF}$  的催化降解率更高。当温度超过 600 °C 后,  $\text{M3TiO}_2/\text{CF}$  的催化活性高于  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$ 。

影响材料催化活性的因素有很多,如二氧化钛的晶相结构、材料的表面形貌及材料复合结构等。相同温度下,3 种材料间催化活性差异的主要原因为负载量及表面形貌的差异;晶相结构的差异,特别是混晶结构可有效提高材料的催化活性;材料在热处理过程中,由于有机物碳化在二氧化钛表面形成了碳层结构,碳层结构的存

迁移到碳层表面,有效控制了空穴电子对的复合,从而提高了光催化效率。但是当  $\text{TiO}_2$  表面含碳量过多时,碳层结构对吸光率及光量子散射增强,降低了二氧化钛粒子的光量子利用率,所以  $\text{M7TiO}_2/\text{CF}$  的催化效果反而较低<sup>[11]</sup>。

### 3 结 论

以  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  体系的全相图为理论依据,通过调节钛溶胶浓度和选用不同的退火温度,制备了碳纤维负载的  $\text{TiO}_2$  光催化材料,并对其晶型、负载牢度、催化性能等进行了研究,得到了如下结论。

1) 溶胶的浓度对  $\text{TiO}_2$  的负载率和负载牢度有明显的影响,其中 Ti 浓度控制在 0.5 mol/L 的溶胶具有良好的负载牢度和较高的负载率。

2) 溶胶的浓度和退火温度对制备材料的催化活性有明显影响;以 Ti 浓度控制在 0.5 mol/L 的溶胶,退火温度为 800 °C 制备的  $\text{TiO}_2/\text{CF}$  具有较佳的催化活性。

FZXB

#### 参考文献:

- [1] MIAH M Y, HIROAKI I, HIROSHI H. Preparation of mesoporous  $\text{TiO}_2$  thin films by surfactant templating [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285:90-95.
- [2] JING Liqiang, LI Shudan, SONG Shu, et al. Investigation on the electron transfer between anatase and rutile in nano-sized  $\text{TiO}_2$  by means of surface photovoltage technique and its effects on the photocatalytic activity [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(9):1030-1036.
- [3] 余家国,赵修健.  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的溶胶-凝胶工艺制备和光催化活性表征 [J]. *中国粉体技术*, 2000, 6(2):7-10.  
YU Jianguo, ZHAO Xiujian. Preparation of  $\text{TiO}_2$  nanometer powder by sol-gel method and photocatalytic activity [J]. *China Powder Science and Technology*, 2000, 6(2):7-10.
- [4] YUAN Rusheng, GUAN Rongbo, ZHENG Jingtang. Effect of the pore size of  $\text{TiO}_2$ -loaded activated carbon fiber on its photocatalytic activity [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(12):1329-1334.
- [5] 陈士夫,赵梦月,陶跃武,等. 玻璃纤维附载  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机磷农药 [J]. *环境科学*, 1996, 17(4):33-35.  
CHEN Shifu, ZHAO Mengyue, TAO Yuewu, et al. Study on photocatalytic degradation of organophosphorous pesticides with  $\text{TiO}_2$  supported on glass fiber [J]. *Environmental Science*, 1996, 17(4):33-35.
- [6] 金旭东,傅雅琴,倪庆清. 碳纤维表面氧化处理对其负载  $\text{TiO}_2$  的影响 [J]. *纺织学报*, 2007, 28(12):1-4.  
JIN Xudong, FU Yaqin, NI Qingqing. Effect of surface oxidation of carbon fiber on its  $\text{TiO}_2$  support [J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(12):1-4.
- [7] SAMUNEVA B, KOZHUKHAROV V, TRAPALIS Ch. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28:2353-2360.
- [8] SU C, HONG B Y, TSENG C M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide [J]. *Catalysis Today*, 2004, 96(3):119-126.
- [9] RONCONI C M, RIBEIRO C, BULHOES L O S, et al. Poreinsights for phase control in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles from polymeric precursors method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 46(1-2):435-438.
- [10] ALEM A, SARPOOLAKY H, KESHMIRI M. Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(4):629-635.
- [11] ZHANG Liwu, FU Hongbo, ZHU Yongfa. Efficient  $\text{TiO}_2$  photocatalysts from surface hybridization of  $\text{TiO}_2$  particles with graphite-like carbon [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(15):2180-2189.
- [12] LI W, NI C, LIN H, et al. Size dependence of thermal stability of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11):6663-6668.
- [13] HIRSCH A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(11):1853-1859.
- [14] 高伟,吴凤清,罗臻,等.  $\text{TiO}_2$  晶型与光催化活性关系的研究 [J]. *高等学校化学学报* 2001 22(44):660-662.  
GAO Wei, WU Fengqing, LUO Zhen, et al. Studies on the relationship between the crystal form of  $\text{TiO}_2$  and its photocatalyzing degradation efficiency [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22(44):660-662.