文章编号:1673-5005(2013)02-0158-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2013.02.026

可见光响应复合高效光催化剂的制备及应用

刘 倩,郑经堂,刘萌萌,吴明铂,江 波,朱海云

(中国石油大学 重质油国家重点实验室,山东 青岛 266580)

摘要:采用溶胶-凝胶法将过渡金属离子 Fe 和稀土离子 Sm 共掺杂改性纳米 TiO₂,首次将其负载在具有大比面积、微 孔结构丰富的活性炭纤维载体上,制备出新型复合高效光催化剂。以甲基橙模拟染料废水为降解目标,考察催化剂 的光催化活性。通过 XRD、SEM、BET 等手段表征其性质。结果表明:共掺杂改性复合光催化剂的光催化活性要明 显优于空白炭纤维、纯二氧化钛负载活性炭纤维和单掺杂改性复合光催化剂的光催化活性,当煅烧温度 500 ℃、n (Fe):n(Sm):n(Ti)为0.05:0.1:1、TiO₂ 在活性炭纤维上的负载量为45%时,光催化效果最好;将光催化剂重复 利用 7 次后,再次降解高质量浓度甲基橙溶液,降解率仍然超过 95%;新型复合光催化剂对工业 RO 浓缩水中 COD 去除率可达 37.12%。

关键词:光催化剂;可见光响应;铁钐共掺杂;活性炭纤维;甲基橙;工业 RO 浓缩水 中图分类号:X 791 文献标志码:A

Preparation and application of a high efficient composite photocatalyst of visible light activity

LIU Qian, ZHENG Jing-tang, LIU Meng-meng, WU Ming-bo, JIANG Bo, ZHU Hai-yun

(State Key Laboratory of Heavy Oil in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The samarium ions and iron ions were used to codope the modified titanium dioxide, and ACF was used as the carrier with enormous surface area. The photocatalytic activity was evaluated by studying decomposition of the methyl orange (MO) solution under different light source. A high efficient composite photocatalyst was prepared by the sol-gel method and characterized by various techniques including X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET. The results show that the new composite photocatalysts have higher photocatalytic activity than Fe/TiO₂/ACF Sm/TiO₂/ACF TiO₂/ACF and original ACF. When n(Fe) : n(Sm) : n(Ti) = 0.05 : 0.1 : 1, the loading of the TiO₂ is 45% and the calcination temperature is 500 °C, the new photocatalyst has the highest photocatalytic activity. Photocatalyst also can degrade high concentration methyl orange solution and can remain high activity by reusing it for seven times. Through the degradation of the RO condensed water, the removal rate can reach 37. 12%.

Key words: photocatalyst; visible-light-driven; Fe-Sm codoping; ACF; methyl orange; RO condensed water

TiO₂具有成本低、无毒、光催化稳定性好、氧化能力强等特点,是良好的光催化剂^[1-2]。但TiO₂带隙较宽,只能吸收太阳光谱中的紫外和近紫外的光线,其电子-空穴极易复合,导致光催化效率低等^[3]。近年来通过对稀土金属离子的掺杂改性研究表明,由于稀土元素易产生多电子组态,具有特殊的光学

性质,氧化物也具有晶型多、吸附选择性好、电子导电性和热稳定性好等特点,所以将其掺杂到 TiO₂ 中可以进一步扩大对可见光的光谱响应范围^[4-7]。而过渡金属离子掺杂能够抑制样品中 TiO₂ 晶相的转变、细化样品颗粒、引起晶格畸变和膨胀,其光吸收范围也比 TiO₂ 宽^[8-11]。笔者将稀土元素 Sm 和过渡

收稿日期:2012-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(20776159;21176260;51172285;20876176);中央高校基本科研业务专项(09CX05009A);国家重点基 础研究发展计划(2011CB605703)

作者简介:刘倩(1985-),女,博士研究生,研究方向为光催化及水处理。E-mail:wfliuqian@163.com。

金属离子 Fe 共掺杂到 TiO₂ 中,以具有大比表面积的活性炭纤维作为载体,考察其协同效应^[12]。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

试剂:去离子水(实验室自制),硝酸钐(AR), 硝酸铁(AR),冰醋酸(AR),钛酸四正丁酯(AR),秦 皇岛紫川炭纤维有限公司生产的 ACF(黏胶基)。

仪器:上海比朗仪器有限公司生产的光催化反 应仪(BL-Π)型,美国 Hach 公司生产的分光光度计 (DR/2500型),德国 Sartorious 公司生产的分析天 平(A200S型),上海市安亭科学仪器厂生产的冷冻 离心机(GL-12B型),中科院山西煤化所生产的高 温活化炉,山东省先科仪器公司生产的箱式电阻炉, 江苏省金坛医疗仪器厂生产的集热式磁力加热搅拌 器(DF-Π型),上海市第二五金厂生产的电热干燥 箱(202-1型)。

实验装置如图1所示。





1.2 光催化剂的制备

将无水乙醇 30 mL 加入到钛酸四正丁酯(17 mL),得混合液,将混合液磁力搅拌一段时间得淡黄 色透明溶胶 a,称取一定量的硝酸铁晶体、硝酸钐晶 体并加入适量去离子水、适量冰醋酸和 28.8 mL 无 水乙醇混合均匀得混合溶液 b,然后将溶液 b 以每 秒一滴的速率在持续搅拌下缓慢加入到溶液 a 中, 滴完后继续搅拌一定时间得淡黄色溶胶。然后将此 淡黄色溶胶在恒温箱中(30 ℃)中陈化1~3 d,将水 蒸气活化后的活性炭纤维毡裁成 100 mm×25 mm, 平放于表面干净的表面皿中,将陈化后的凝胶均匀 倒在 ACF 毡上,吸附饱和后,放入真空干燥箱中 80 ℃烘干,反复3次,实现TiO₂前驱体在活性炭纤维 上的负载。将负载过的ACF毡置于炭化炉中在氮 气保护下以2~3℃/mim的升温速率升温到500℃ 后煅烧2h,之后氮气保护下自然冷却至常温,即得 到新型复合高效光催化剂Fe/Sm/TiO₂/ACF。重复 上述过程,制备混合溶液b时,分别不加两种晶体、 只称取一定量硝酸铁晶体、只称取一定量硝酸钐晶 体,经煅烧后制得TiO₂/ACF、Fe/TiO₂/ACF和Sm/ TiO₂/ACF 三种不同的复合光催化剂作为对比考察 其光催化活性。

1.3 性能测试

光催化活性测试在多功能光化学仪上进行,紫 外光源为高压汞灯(500 W),可见光源为高压氙灯 (1 kW),反应器中加入的催化剂质量浓度为 16 g/L (即将4片经负载后的 ACF,用细线以均匀对称的 方式悬挂在反应液中),反应器底部通入的压缩空 气流量为2 L/h.维持反应中需要的氧气。以甲基 橙溶液为目标污染物,每次间隔5~15 min 取10 mL 反应液,离心分离并过滤后取上清液。在最大波长 为465 nm 处,采用分光光度计测吸光度。在低质量 浓度下,吸光度与质量浓度成正比,所以可由甲基橙 溶液质量浓度的变化来表示吸光度的变化: ρ_1/ρ_0 = $A_{1}/A_{0}(\rho_{0},\rho_{1}, \beta_{1})$ 分别为初始时刻和 t 时刻溶液甲基橙溶 液质量浓度;A₀、A₁分别为初始时刻和 t 时刻甲基橙 溶液的吸光度)。循环使用次数以降解 100 mg/L 的甲基橙溶液作为目标污染物,光催化反应结束后, 移走反应器内的溶液置换为新鲜的甲基橙溶液继续 进行光催化反应。最后将新型光催化剂用于处理实 际工业污水,以 COD 作为主要降解指标,对 RO582 浓缩水(初始 COD 质量浓度为 74.82955 mg/L),在 紫外光源照射下进行光催化降解,检测其处理工业 污水的能力。

2 表征与分析

2.1 XRD 分析

制备的光催化剂经400、500、600、700℃煅烧后 XRD分析见图2(其中A表示锐钛矿相)。可以看 出,XRD图谱中均为锐钛矿相,没有金红石相产生, 且未发现Fe、Sm的衍射峰,说明元素在晶格中固溶 未饱和且分散程度高。过低的煅烧温度会导致杂质 较多,颗粒分散排列堆积的有效性低,催化剂的结晶 度低,极易导致光生电子-空穴对的复合,使光催化 剂的活性降低,而过高的煅烧温度又会导致样品团 聚程度高,进一步增大晶粒尺寸。实验中,当温度上



Fig. 2 XRD patterns of Fe/Sm/TiO₂/ACF calcined

at different temperatures

升为400 ℃时,较为明显的锐钛矿相开始形成,煅烧 温度继续上升至500 ℃时,锐钛矿相的特征衍射峰 变的更为尖锐明显,进一步得出在ACF载体上负载 的 TiO₂ 晶粒的锐钛矿相含量和结晶度增加了。当 温度上升为 700 ℃时,仍只有锐钛矿相存在,说明 ACF 载体具有微孔和沟槽极为丰富的非连续表面 的独特优势,可以进一步抑制 TiO₂ 晶相的转变,提 高相变转化的温度。但若煅烧温过高的话,晶粒粒 径易长大,而且也极易造成薄膜收缩龟裂,会进一步 降低 TiO₂ 在 ACF 上的的固定化效果和催化剂的催 化活性^[13]。因此最佳煅烧温度为 500 ℃。

2.2 SEM 分析

负载前后样品的扫描电镜照片见图 3。其中, (a)为初始 ACF 的表面形貌;(b)为初始 ACF 的横断 面形貌;(c)、(g)和(d)、(h)分别为纯二氧化钛负载 后和经共掺杂改性后样品于 500 ℃煅烧后不同放大 倍数的表面形貌(分别为 TiO₂/ACF-500、Fe/Sm/ TiO₂/ACF-500);(e)、(f)均为共掺杂改性后负载样品 于 700 ℃煅烧后不同放大倍数的表面形貌(Fe/Sm/ TiO₂/ACF-700)。



图 3 不同样品的扫描电镜图 Fig. 3 SEM of different samples

由图 3(a) 看出, 样品表面有条带状的沟槽结构。由图 3(b) 看出, 样品具有丰富的微孔结构。由 图 3(c)、(g)、(d)、(h) 看出, 经改性后的 TiO₂ 高温 煅烧后是以薄膜的形式致密均匀地包裹在 ACF 表 面上的, 基本以平铺的形式与活性炭纤维结合在一

起,当在较高的放大倍数下,负载在活性炭纤维表面 上的改性二氧化钛颗粒基本上没有团聚现象,颗粒 尺寸均一,均匀分散性好;而纯二氧化钛负载后的样 品煅烧后表面薄膜分布不均匀,表面存在明显的大 型块状结构,在较高的放大倍数的电镜照片下看到 未经改性的样品表面负载的二氧化钛颗粒团聚程度 较高,分散性较差,远低于改性之后的。由图 3(e)、 (f)看出,由于 ACF 表面具有的条带状沟槽粗糙结 构,所以导致涂覆的薄膜厚度不太均匀,将此样品进 行高温煅烧后由于横向收缩应力作用,易导致在沟 槽部位的薄膜产生开裂现象。经更高温度 700 ℃的 煅烧后,活性炭纤维表面负载的致密均匀 TiO₂ 薄膜 出现部分脱落,薄膜出现多处开裂现象,薄膜结构也 已经破坏,原因可能是在高温煅烧下薄膜的急剧收 缩导致,薄膜与 ACF 热膨胀系数差异造成的热压力 也极易造成薄膜的脱落^[14-15]。由此可知煅烧温度 的高低对薄膜的结构和表面二氧化钛的负载量也是 至关重要的。

2.3 BET 分析

空白 ACF 和复合光催化剂进行氮吸附测试的

吸附等温线和孔径分布见图 4。可以看出,氮吸附等温线呈现出明显的 IUPAC 分类的 I 型等温线,可知在材料孔结构中微孔占优势地位。验证了实验中所用的黏胶基活性炭纤维具有丰富发达的微孔结构。吸附量能在低相对压力(p/po<0.1)出现骤增现象,可能是微孔相对孔壁力场的叠加进一步造成了微孔内部吸附势的增强。由于非微孔表面的多层吸附作用,在高相对压力(p/po>0.9)时出现了平台斜率,其中非微孔表面包括中孔、大孔、外表面等^[13]。由孔径分布图可以看出,两种样品均有大量集中分布的微孔结构,含有的微孔基本为 2 nm 以下。其中空白 ACF 的在 0.73 nm 处呈强峰分布,而经负载改性后的样品则在 0.80、0.91 和 1.17 nm 处呈现强峰分布,孔径均要宽于空白 ACF 原样的。







表1为样品结构参数的实验结果。从表中看出,实验制备的复合光催化剂比表面积和总孔容要明显小于初始 ACF 样品的。因为当薄膜负载在ACF 载体上时,表面的部分孔洞势必会被堵住,从而会进一步导致负载体系的饱和吸附量大大降低,但是平均孔径明显增加了,进一步说明负载后可以 拓宽之前的孔隙结构。

|--|

Table 1	Structure	parameters	of	different	samples
---------	-----------	------------	----	-----------	---------

样品	BET 比 表面积 S/(m ² ・ g ⁻¹)	总孔容 V/(cm ³ ・ g ⁻¹)	平均孔 径 d/ nm	TiO ₂ 含量/ %
ACF	851.5	0.401	2.072	0
Fe/Sm/TiO ₂ /ACF-500	461.3	0.274	2.386	45

3 样品的光催化性能测试

以降解100 mg/L的甲基橙溶液为目标污染物,

样品的光催化性能测试结果见图 5。可以看出,与 纯 TiO₂ 负载后制备的复合光催化剂相比,在紫外光 和可见光源的照射下,掺杂元素改性TiO,后制备的 复合光催化剂可以进一步提高光催化活性,其中共 掺杂改性 TiO, 制备的复合光催化剂光催化效果最 为明显。由此可得 Fe、Sm 两种离子进行共掺杂改 性后,产生了协同作用,可以进一步提高其光催化活 性。刘倩等^[12]采用溶胶-凝胶法制备 Fe、Sm 离子 共掺杂纳米 TiO2 光催化剂发现,产生协同作用的原 因是 Sm³⁺半径要大于 Ti⁴⁺半径,经钐离子掺杂改性 后于半导体表面形成了大量的氧空位和缺陷,可以 进一步降低半导体表面光生电子-空穴对的复合机 率提高光催化性能。而过渡金属离子 Fe³⁺的捕获为 易释放的浅势捕获,可以作为捕获中心,抑制空穴-电子对的复合,而且其可以进一步拓宽 TiO, 光谱吸 收范围。由于两种离子的共同作用,可以使光催化 活性得到进一步提高。





将制备的新型复合光催化剂分别于紫外光下降 解 80、100、200 mg/L 的甲基橙溶液,分别在 11、13、 23 min 内将其彻底矿化,结果见图 6。可以看出,在 反应的初始阶段,降解速率均明显增大,但随着反应 的进行,降解速率逐渐变慢,在 20 min 时降解率均 已超过 95%,整个降解过程是吸附和光催化共同作 用的结果。根据朗伯-比耳定律,光催化反应的反 应速率在低质量浓度时与溶质质量浓度成正比,在 中等质量浓度时两者之间存在着较为复杂的关系, 而在高质量浓度时两者毫无关联^[16]。在本实验中 甲基橙的初始质量浓度均较高,所以甲基橙的初始 质量浓度与光催化速率没有必然的联系。

图 7 为空白 ACF 静态吸附甲基橙溶液以及复 合光催化剂在不同光源下降解不同质量浓度甲基橙



溶液的光催化反应活性对比。



图 6 反应液初始浓度对复合光催化剂 光催化性能的影响

Fig. 6 Influence of origin concentration on photocatalytic activity of composite photocatalyst



图 7 不同光源对复合光催化剂光催化性能的影响

Fig. 7 Influence of different light source on photocatalytic activity of composite photocatalyst

由图 7 可知,新型复合光催化剂在紫外光和可 见光下的光催化活性相较于空白 ACF 提高了数倍, 光降解速率也大大加快。尤其在可见光照射下 23 min 可将 100 mg/L 的甲基橙完全降解,可见光照射 下 55 min 内即可将 200 mg/L 甲基橙溶液完全降 解。原因主要是活性炭纤维是具有丰富微孔和孔隙 结构的一种微孔吸附剂,当薄膜负载在 ACF 上时, 其表面的一部分孔洞势必会被堵住,从而进一步导 致负载体系的饱和吸附量大大降低。随着光催化反 应的进行,由于 ACF 的吸附作用,将水中污染物吸 附在其周围,复合光催化剂在不同光源照射下,由于 Fe、Sm 两种离子在活性炭纤维载体上的协同作用可 以进一步扩大光谱响应范围,产生大量的羟基自由 基,所以其光催化降解效果最好^[12]。但当甲基橙分 子对吸附孔的填充使 ACF 达到吸附饱和状态后,光 催化程度逐渐趋于平稳状态。

4 样品的循环使用次数

新型复合光催化剂重复利用 7 次以降解 100 mg/L 的甲基橙溶液为目标污染物的使用寿命(图 8)。可以看出,制备的新型复合光催化剂重复循环 使用率高,使用 7 次后再次降解较高质量浓度的甲 基橙溶液,仍超过 95%,远远优于空白的 ACF。原 因是经多次循环后,活性炭纤维的吸附能力达到饱 和状态,会显著降低吸附速率,而且随着循环使用次 数的增加,负载到活性炭纤维上的 TiO₂ 也会有部分 脱落,会进一步降低光催化活性。



5 样品对实际工业污水的降解能力

将复合光催化剂用于工业 RO582 浓缩水的处 理,实验中处理前的初始 RO 浓缩水偏黄,说明其色 度较大,而经过光催化处理后的水样色度均有了大 幅度下降,尤以经新型光催化剂处理后的水样最接 近无色,即色度去除率最大。由于工业污水成分复 杂多样,本实验选取最具有代表性的 COD 作为降解 指标判断光催化剂的催化活性。图9为不同光催化 剂降解 RO582 浓缩水的光催化性能对比。可以看 出,新型复合光催化剂光催化效果要明显优于其他 两种的,COD的去除率可达37.12%,分析原因是由 于ACF的吸附作用可以将水中污染物吸附在其周 围,经共掺杂改性后负载在 ACF 上的 TiO, 薄膜在 紫外光下产生的羟基自由基远远大于未改性后 的^[12],所以其对目标污染物进行光催化降解程度最 为明显,即 COD 是下降的。当 ACF 达到吸附饱和 后,即当吸附速率与光催化降解速率平衡时,COD

也逐渐趋于一个平衡状态,不再改变。综上所述,新 型复合光催化剂对工业污水的色度和 COD 降解效 果最为明显。



Fig. 9 Photocatalytic performance of RO582 condensed water

6 结束语

采用溶胶-凝胶法,采用过渡金属离子 Fe 和稀 土离子 Sm 共掺杂改性纳米 TiO,,首次将其负载在 具有大比面积、微孔结构丰富的活性炭纤维载体上, 制备出新型复合高效光催化剂,通过 XRD、SEM、 BET 等一系列手段表征后可知,共掺杂改性复合光 催化剂的光催化活性要明显优于空白炭纤维、纯二 氧化钛负载复合光催化剂和单掺杂改性二氧化钛复 合光催化剂的活性,尤以煅烧温度为 500 ℃、n(Fe) :n(Sm):n(Ti)为0.05:0.1:1、TiO,的负载量为 45%时,光催化效果最为显著。新型复合光催化剂 在紫外光和可见光下的光催化活性相较于其他几种 样品均提高了数倍.尤其在可见光照射下 23 min 可 将100 mg/L的甲基橙完全降解,可见光照射下55 min 内即可将 200 mg/L 甲基橙溶液完全降解,将此 复合光催化剂重复利用7次后,再次降解100 mg/L 的甲基橙溶液,降解率仍然超过95%。以工厂中的 工业 RO 浓缩水为目标污染物,以色度和 COD 作为 降解指标,发现制备的新型复合高效光催化剂的光 催化效果最为显著,COD的去除率可达37.12%。

参考文献:

- SREEKANTAN S, LOCKMAN Z, HANZAN R, et al. Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization [J]. J Alloys Compd, 2009, 485: 478-483.
- [2] ZHANG X T, ZHOU G W, ZHANG H Y, et al. Characterization and activity of visible light-driven TiO₂ photo-

catalysts co-doped with nitrogen and lanthanum [J]. Transition Met Chem, 2011, 36:217-222.

- [3] CONG Y, XIAO L, ZHANG J L, et al. Carbon and nitrogen-doped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity[J]. Res Chem Intermed, 2006, 32 (8):714-724.
- [4] XIA H L, ZHUANG H S, XIAO D C, et al. Photocatalytic activity of La³⁺/S/TiO₂ photocatalyst under visible light[J]. J Alloys Compd, 2008,465:328-332.
- [5] XU A W, GAO Y, LIU H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earthdoped TiO₂ nanoparticles [J]. J Catal, 2002, 207:151-157.
- [6] GAO H, LIU W, LU B, et al. Photocatalytic activity of La, Y Co-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by ultrasonic assisted sol-gel method [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2012,12(5):3959-3965.
- [7] 齐蕾,郑经堂,曲降伟,等. La-N 共掺杂改性 TiO₂ 光 催化性能研究[J].应用化工,2009,38(7):933-936.
 QI Lei, ZHENG Jing-tang, QU Jiang-wei, et al. Study on performance of the La-N co-doped TiO₂ modification photocatalyst [J]. Applied Chemical Industry, 2009,38 (7):933-936.
- [8] FAN X X, CHEN X Y, ZHU S P, et al. The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂ [J]. J Mol Catal A Chem, 2008, 284: 155-160.
- [9] YUAN Z H, JIA J H, ZHANG L D. Influence of codoping of Zn(II)+Fe(III) on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation [J]. Meter Chem Phys, 2002,73:323-326.
- [10] BAMWENDA G R, ARAKAWA H. Cerium dioxide as a photocatalyst for water decomposition to O₂ in the presence of Ce_{aq}⁴⁺ and Fe_{aq}³⁺ species[J]. J Molecular Catal A:Chem, 2000,161:105-113.
- [11] 刘畅,暴宁钟,杨祝红,等. 过渡金属离子掺杂改性

TiO₂的光催化性能研究进展[J].催化学报,2001,22(2):215-218.

LIU Chang, BAO Ning-zhong, YANG Zhu-hong, et al. Photocatalytic performance of TiO_2 modified by doped transition metal ions [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001,22(2):215-218.

- [12] 刘倩,郑经堂,江波,等. Fe-Sm 共掺杂改性 TiO₂ 高效光催化剂的制备与表征研究[J].现代化工,2012,32(12):69-72.
 LIU Qian, ZHENG Jing-tang, JIANG Bo, et al. Preparation and characterization of Fe-Sm co-doped TiO₂ photocatalyst under UV light[J]. Modern Chemical Industry, 2012,32(12):69-72.
- [13] 员汝胜,郑经堂,关蓉波.活性炭纤维负载 TiO₂ 薄膜的制备及对亚甲基蓝的光催化降解[J].精细化工,2005,22(10):748-751.
 YUAN Ru-sheng, ZHENG Jing-tang, GUAN Rong-bo.
 Preparation of TiO₂ film loaded on activated carbon fibers and its photocatalytic degradation of methylene blue
 [J]. Fine Chemicals, 2005,22(10):748-751.
- [14] 石建稳. 纳米 TiO₂ 光催化剂掺杂改性与负载的研
 [D]. 青岛:中国石油大学化学工程学院, 2007.
 SHI Jian-wen. Study of modification with doping and immobilization of nanometer titanium dioxide photocatalyst
 [D]. Qingdao: College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, 2007.
- [15] 杨哲. 纳米 TiO₂ 光催化剂的掺杂改性及负载研究
 [D]. 青岛:中国石油大学化学工程学院, 2012.
 YANG Zhe. Study of modification with doping and immobilization of nanometer titanium dioxide photocatalyst
 [D]. Qingdao:College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, 2012.
- [16] 高濂,郑珊,张青红.纳米氧化钛光催化材料及应用 [M].北京:化学工业出版社,2002.

(编辑 刘为清)