

DOI: 10.3969/j.issn.1006-4729.2013.01.023

## 二氧化钛光催化剂掺杂改性的研究进展

张卓磊, 王罗春, 朱孟奇, 武文燕, 邢 灿

(上海电力学院 环境与化学工程学院, 上海 200090)

**摘 要:** 半导体材料  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂得到了广泛的研究和应用. 介绍了  $\text{TiO}_2$  光催化反应机理以及光催化剂掺杂改性的研究进展, 包括金属离子、非金属以及金属/非金属共掺杂, 并且指出了  $\text{TiO}_2$  光催化剂改性的研究热点和研究方向.

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  光催化剂; 掺杂改性; 金属/非金属

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 1006-4729(2013)01-0092-05

## Research Progress on Modification of $\text{TiO}_2$ Photocatalytic

ZHANG Zhuolei, WANG Luochun, ZHU Mengqi, WU Wenyan, XING Can

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** Semiconductor materials  $\text{TiO}_2$  as the photocatalyst has been widely studied and applied. Mechanism of photocatalytic reaction and modification of photocatalyst  $\text{TiO}_2$  are introduced, including the metal ions, nonmetal and metal/nonmetal co-doping. The research aspect and hotspot on modification of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic is pointed out.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  photocatalytic; modification; metal/nonmetal

1972 年, FUJISHIMA A 发现锐钛矿型纳米二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 微粒在紫外光照射下能使水持续光解生成氢气和氧气<sup>[1]</sup>; 1976 年, CAREY J H 等人首先采用  $\text{TiO}_2$  光催化降解难降解的有机化合物联苯和氯代联苯<sup>[2]</sup>. 由此, 有关  $\text{TiO}_2$  等半导体光催化剂的研究成了近 30 年来材料化学以及环境科学领域的热点.  $\text{TiO}_2$  半导体光催化剂具有催化活性高、化学性质稳定、禁带宽度合适、环境友好、成本低廉, 以及对有机物降解无选择性等特点, 被广泛地应用于有机污染物的光催化降解、太阳能电池的组装, 以及光分解水制氢气或氧气等领域的研究<sup>[3,4]</sup>. 但是  $\text{TiO}_2$  由于其禁带宽度的限制, 只能利用太阳光

中的紫外线部分, 因此对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行掺杂改性, 使其对太阳光的响应范围拓展至可见光区, 成为近年来光催化研究的热点.

### 1 $\text{TiO}_2$ 光催化反应机理

在自然界中,  $\text{TiO}_2$  主要以锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶型存在. 板钛矿是煅烧过程中锐钛矿向金红石相转化的一个过渡相, 在自然界中的量很少, 因此对其的研究也极少. 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高于金红石相  $\text{TiO}_2$ , 但也有研究指出, 含有少量金红石相的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  具有更高的活性<sup>[5,6]</sup>. 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2 eV,

收稿日期: 2012-07-09

通讯作者简介: 张卓磊 (1987-), 女, 在读硕士, 陕西咸阳人. 主要研究方向为温室气体甲烷的减排. E-mail: snow1987zzl@126.com.

基金项目: 上海市教育委员会重点项目 (12ZZ171).

其能量相当于波长为 387.5 nm 的紫外光,当所用能量等于或者大于禁带宽度的光照射,即要在紫外光的激发下才能显示催化活性。 $\text{TiO}_2$  的光催化特性是由其特殊的能带结构决定的。在紫外光的作用下, $\text{TiO}_2$  的价带电子被激发到导带,产生高活性的电子-空穴对,电子-空穴对转移到本体表面后能被不同的点捕获,进而使空气中的氧及水活化产生活性氧自由基( $\text{O}_2^-$ )和( $\text{OH}\cdot$ )自由基, $\text{O}_2^-$ 与 $\text{H}^+$ 作用生成 $\text{HO}_2^-$ 自由基, $\text{HO}_2^-$ 自由基和 $\text{OH}\cdot$ 自由基羟基具有很高的反应活性,当污染物吸附于基表面时,就会与自由电子和空穴结合,发生氧化反应,从而分解污染物<sup>[7]</sup>。

光催化剂表面的光催化反应基本包括以下 4 个步骤<sup>[8]</sup>:

- (1) 光激发催化剂表面形成电子-空穴对;
- (2) 电子-空穴对可以有效分离;
- (3) 电子-空穴对在催化剂表面与被吸附物质发生氧化还原反应;
- (4) 光催化剂表面产物发生脱附与再吸附。

## 2 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的掺杂改性

单纯的  $\text{TiO}_2$  光催化剂因其禁带宽度的限制,只有在紫外光的照射下才能显示较好的催化活性。然而在到达地球的太阳光中,紫外光能量仅占 4% 左右,而可见光能量约占 45%。因此,如何提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性、拓宽其对太阳光的响应范围具有重要的应用价值。依据光催化的反应机理,提高  $\text{TiO}_2$  光催化剂的催化效率主要有两个方面:一是抑制光生电子-空穴对的重组以提高电荷分离的效率,进而提高光催化效率;二是通过拓宽光催化剂的光谱响应范围,将光催化从紫外光拓展至可见光区,以提高太阳光的有效利用率。

目前,改善  $\text{TiO}_2$  的光催化性能主要有以下两个途径:

(1) 场效耦合 即从光生载流子的波粒二象性出发,在反应体系中引入热场、电场、微波场、磁场等附加外部能量,在光催化反应条件下将外部能量与光场耦合叠加并直接作用于半导体光催化剂;

(2) 改性修饰 即从催化剂的制备出发,用化学改性修饰催化剂,如光敏化、贵金属或金属氧化物的沉积、半导体的复合、离子的掺杂等<sup>[9,10]</sup>。

此外,光催化反应器的合理设计也相当重要,

光催化反应器的设计会影响光催化反应的传质和传热过程。

### 2.1 非金属元素的掺杂

对非金属元素掺杂的研究主要集中在元素周期表中氧附近的元素,如 B、C、N、S 等。非金属元素的掺杂一般是在  $\text{TiO}_2$  中引入晶格氧空缺,或部分氧空位被非金属元素取代,使  $\text{TiO}_2$  的禁带窄化,从而拓宽其对光的响应范围。

非金属元素 C 和 N 掺杂的研究较多。GAO Hongtao 等人<sup>[11]</sup>用钛酸四丁酯作为沉淀剂合成了 N- $\text{TiO}_2$  纳米晶体。研究表明,阴离子 N 的掺杂能够降低  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度(其禁带宽度为 2.92 eV),激发较长波长的光,加强可见光区域的光催化活性。YUN Hyeongjin 等人<sup>[12]</sup>通过溶胶-凝胶法合成 C- $\text{TiO}_2$  纳米颗粒,通过在 7~11 的范围内调整 pH 值,来控制 C 的掺杂量;C- $\text{TiO}_2$  纳米颗粒由于较低的带隙能和光敏化的协同效应,能加强光激发以提高可见光的光催化活性,在长波长(甚至超过 600 nm)可见光辐射下具有明显的光催化活性,与 N- $\text{TiO}_2$  相比具有较强的优势,原因主要是 C 元素不具有光敏化的效果。另外,管耀华等人<sup>[13]</sup>研究了 B 掺杂对  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响,以硫酸钛和硼酸为前驱体,通过水热法合成具有高可见光催化活性的 B 掺杂  $\text{TiO}_2$ ,当 B 的掺杂量为 0.003 mol/L 时,在汞灯(紫外光)和氙灯(太阳光)照射下降解甲基橙溶液,其光催化活性最高,比纯  $\text{TiO}_2$  催化效果好,特别是在可见光区域。孙海身等人<sup>[14]</sup>用水热法合成 S 掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$ ,从保温时间、pH 值,以及表面活性剂的影响等方面来研究 S- $\text{TiO}_2$  光催化性能。研究表明,S- $\text{TiO}_2$  能延长保温时间,有助于晶体的增长,且晶型的发育良好,但是当反应物消耗完后,随着保温时间的延长,晶体颗粒开始变大,不利于光催化活性的提高。实验结果表明,最佳保温时间为 6 h,pH 值为 3 时晶体颗粒较小,催化活性较高。为了得到分散性好的纳米颗粒,添加表面活性剂,聚乙二醇的含量为 0.03% 的 S- $\text{TiO}_2$  样品,其吸收边缘逐渐向长波长方向移动,光催化效果较好。

### 2.2 金属离子的掺杂

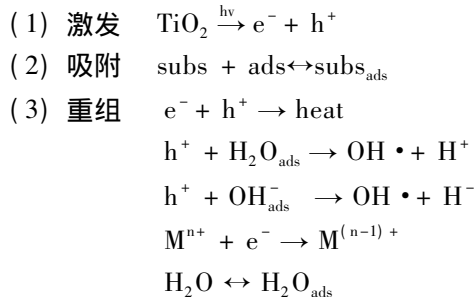
#### 2.2.1 金属离子掺杂机理

过渡金属离子、稀土金属离子、贵金属离子和

无机离子以及其他离子的掺杂均可有效改善催化剂的催化性能. 研究表明, 将金属离子引入  $\text{TiO}_2$  晶格中, 可在其禁带中引入杂质能级, 减小禁带宽度, 使价带中的电子接受波长较长的光激发后, 先跃迁到杂质能级, 通过再次吸收能量, 由杂质能级跃迁至导带, 这样就降低了受激所需的能量. 适当的离子掺杂可以加强  $\text{TiO}_2$  在可见光范围的扩展程度和吸收强度, 使其可见光活性得到提高.

可掺杂的金属种类很多, 在研究过程中发现, 金属掺杂量的确定非常重要, 适量的金属阳离子掺杂能有效地阻止电子-空穴对的重组, 而过多的金属阳离子会在光催化剂表面形成新的重组中心, 反而不利于光催化反应.

$M/\text{TiO}_2$  光催化降解有机污染物的基本反应式( $M$ 代表金属离子)如下<sup>[15]</sup>:



### 2.2.2 过渡金属掺杂

AWATE S V 等人<sup>[16]</sup>研究了 Cr 掺杂的  $\text{Ti}/\text{MCM-41}$  和  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  在可见光照射下降解曙红溶液, 结果表明, Cr 的掺杂能使吸收谱带红移, 保持 Si/Ti 摩尔比为 10, Cr 的掺杂量为 0% ~ 10%, 随着 Cr 含量的增加, Cr-Ti/MCM-41 和 Cr/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 对曙红的光降解活性均有所增强, 相比而言 Cr-Ti/MCM-41 的降解活性更好.

CHAND Rumi 等人<sup>[17]</sup>研究了 Cu 掺杂对加强  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化活性的影响, 研究表明, Cu 的最佳掺杂量为 0.1% (摩尔比), 在紫外光和可见光照射下光催化降解苯酚, 降低煅烧气氛制备的 Cu 掺杂催化剂对苯酚的降解率高于未掺杂的催化剂, 或是在空气气氛下制备的 Cu 掺杂的催化剂, 这可能是由于可见光吸收的增加和光生电子-空穴对的重组时间的延长造成的.

此外, V, Co, Fe, Mn 等金属的掺杂, 都能有效地对  $\text{TiO}_2$  光催化薄膜进行改性, 使其光吸收谱带向可见光区移动. YAMASHITA H 等人<sup>[18]</sup>结合离子辅助沉积法 (IAD) 和金属离子注入法在硅珠上

制备金属掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 研究表明, V 的掺杂改性最有效. 刘欢等人<sup>[19]</sup>采用溶胶-凝胶法制备 V 掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 结果表明, V 由前驱体中的 3 价转变为 4 价和 5 价两种价态, 薄膜仍为锐钛矿结构, 属深能级掺杂, 引入 V 后  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度由 3.28 eV 减小至 3.15 eV, 吸收带边红移至可见光范围. 王志坚等人<sup>[20]</sup>研究发现, Fe 的掺杂能明显提高  $\text{TiO}_2$  的紫外光催化活性; 紫外漫反射分析显示, Fe 掺杂的  $\text{TiO}_2$  发生蓝移, 粒径变小.

### 2.2.3 贵金属掺杂

焦斌权等人<sup>[21]</sup>以钛酸四丁酯为原料, 利用溶胶-凝胶法制备了纯  $\text{TiO}_2$  和 Ru 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粉体, 在模拟太阳光下, 降解含酚水溶液中的苯酚, 以研究  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的光催化活性和 Ru 的掺杂量对光催化活性的影响. 结果表明, Ru 离子的掺杂延缓了  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿相向金红石相的转变, 使其相转变温度升高; Ru 离子掺杂改性后,  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的光响应范围向可见光区拓展; 掺杂适量的 Ru 有助于提高  $\text{TiO}_2$  样品的光催化活性. 此外, 在掺杂 3% Ru 时  $\text{TiO}_2$  样品的光催化活性最佳. SONAWANE R S 等人<sup>[22]</sup>在太阳光照射下研究了溶胶-凝胶法合成的 Au/ $\text{TiO}_2$  薄膜光催化降解苯酚, 结果表明, Au 的最佳掺杂量为 2%, Au 的掺杂可使胶体向锐钛矿转化的温度降低, 锐钛矿向金红石相转化的温度也随之降低 (由 600 ~ 900 °C 变为 400 ~ 600 °C), 这可能归因于 Au 成为结晶的核心 (Au 在 100 °C 开始结晶), 可吸收的光波长红移至 450 nm. 此外, 他们还研究了催化剂的钝化和失活问题, Au/ $\text{TiO}_2$  催化剂经试验证实可长期循环连续使用.

ZHAO Wei 等人<sup>[23]</sup>在聚苯乙烯模板上用水热法合成 Ag 改性的中空  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合微球来降解罗丹明 B 染料, 研究表明, Ag/Ti 摩尔比为 0.089 时为最佳的掺杂量, 但随着 Ag 含量的继续增加, 罗丹明 B 的降解效率反而变低. 究其原因, 一是比表面积有所降低; 二是 Ag 分布在  $\text{TiO}_2$  的表面阻止了  $\text{TiO}_2$  对光和污染物的吸附; 三是多余的 Ag 成为电子-空穴对的重组中心. 但无论是在紫外光还是可见光区域, Ag 改性的中空  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合微球对于罗丹明 B 的降解都具有较好的光催化活性.

### 2.2.4 稀土金属掺杂

徐世华等人<sup>[24]</sup>以钛酸四丁酯作为前驱体, 采

用溶胶-凝胶法制备了 La 掺杂的  $\text{TiO}_2$ 。研究表明, 0.5%  $\text{La}^{3+}$  的掺杂阻止了  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石相的转变, 提高了转变温度, 减小了  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸;  $\text{La}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  光吸收与煅烧温度有关, 500 °C 和 600 °C 烧结下 La 掺杂的  $\text{TiO}_2$  吸收边发生蓝移, 而在 450 °C 和 700 °C 下吸收边红移。郭泉辉等人<sup>[25]</sup> 在  $\text{TiO}_2$  晶格中掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行了掺杂改性研究, 结果表明, 在 365 nm 黑光灯照射下,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂可提高  $\text{TiO}_2$  对甲苯降解的光催化活性, 当  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂量为 0.5% ~ 0.6% 时其光催化剂的催化活性最高。

晏爽等人<sup>[26]</sup> 以钛酸四丁酯为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备了钇掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂。钇掺杂改性前后  $\text{TiO}_2$  的 XPS 分析表明, 样品中确实有钇(Y)的存在, 钇元素进入  $\text{TiO}_2$  晶格导致其局部变形, 但并未改变其晶型(锐钛型); 在波长为 464 nm 的可见光下光照 150 min 降解甲基橙, 钇掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化性能明显好于未掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化性能; 当钇掺杂量为 1.2% 时, 其降解率可达 46%。

### 2.2.5 其他金属掺杂

LI Xiang 等人<sup>[3]</sup> 研究了 Sn- $\text{TiO}_2$  的合成及其光催化活性(降解盘尼西林), 结果表明,  $\text{SnO}_2$  的禁带宽度为 3.6 eV, 只有在光波长小于 345 nm 时才能被激发, 因此在使用 36 W 的紫外灯(波长为 365 nm)进行光照时, 大多数的 Sn- $\text{TiO}_2$  光生空穴都是来自  $\text{TiO}_2$  而不是  $\text{SnO}_2$ ; Sn 掺杂的光催化剂具有较高的比表面积和较强的吸附性能, 使得光催化活性提高, 吸收波长也有一定的红移, 其最佳掺杂量为 3% (摩尔百分比)。

韩蕴华<sup>[27]</sup> 通过溶胶-凝胶法、逐层包覆的方法制备了  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂的磁性纳米催化剂  $\text{Ba-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 研究表明,  $\text{Ba}^{2+}$  的掺杂引起了  $\text{TiO}_2$  晶格的畸变, 使粒径变小, 同时会抑制锐钛矿向金红石相的转变; 适量的掺杂可提高  $\text{TiO}_2$  的可见光催化性能, 并且采用磁分离技术可方便迅速地进行回收利用, 其回收率可达 95% 以上。

### 2.3 金属和非金属共掺杂

相关研究表明, 采用不同离子与阴、阳离子共掺杂等方法可以进一步扩大  $\text{TiO}_2$  光催化剂的吸收范围并提高其光催化活性。

SHEN Yanfang 等人<sup>[28]</sup> 将溶胶-凝胶法和机

械合金法相结合制备的 W 和 N 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粉末, 在可见光范围内具有较强的吸收率, 波长可达到 650 nm。研究表明, W 的掺杂能阻碍  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石相的转变, 同时还可以抑制晶格的生长; 氧空穴作为电子( $e^-$ )捕获体生成活性氧自由基( $\cdot\text{O}^{2-}$ ), 这是提高光催化性能的主要因素。SAKATANI Yoshiaki 等人<sup>[29]</sup> 通过聚合络合法制备了金属离子和 N 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉末, 在  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  共同掺杂的催化剂中,  $\text{Sr}^{2+}$  与 N 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化剂在可见光照射下降解乙醛时显示出最高的催化活性。

王东升等人<sup>[30]</sup> 研究了溶胶-凝胶法制备的 Sm 和 Ag 共掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 结果表明, Sm 离子的引入使催化剂增加了储氧能力、热稳定性和选择性, Ag 离子的掺杂抑制了光催化的促进作用和对氧气还原反应的催化作用; 两种离子的引入使  $\text{TiO}_2$  样品拓宽了光响应范围, 使其可见光的吸收强度有所增大。刘丽丽等人<sup>[31]</sup> 以尿素作为氮源,  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为掺杂的钒源, 用溶剂热法(即水热法)制备了氮钒共掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 并研究其光催化性能。实验结果表明, N 和 V 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉体晶粒尺寸较小, 能达到 10 ~ 20 nm, 当 Ti:N:V 的摩尔比达到 0.01:0.01:0.16 时, 试样在紫外区和可见光区的吸收强度最佳, 亚甲基蓝在紫外灯照射 30 min 后的降解率可达 91.7%。

康华<sup>[32]</sup> 研究了 Zn 和 Si 单掺杂及共掺杂对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响, 结果表明, Zn 和 Si 共掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光催化活性明显高于纯  $\text{TiO}_2$  光催化剂和单掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化剂。究其原因, 主要是  $\text{Zn}^{2+}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶格间隙使导带电子增加, 费米能级向上移动, 表面势垒增加, 空间电荷层变薄, 电子空穴对的复合几率降低, 电荷分离效率增加, 光催化能力提高; 掺 Si 后的光催化降解率提高的幅度不大,  $\text{SiO}_2$  本身不具有光催化活性(其带隙能大于 5 eV), 过多的 Si 掺杂会降低  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。

## 3 结 语

目前,  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术虽然在理论和实践的研究中取得了较大成果, 但绝大多数尚处于实验室和理论探索阶段, 可见光催化或太阳能利用率还普遍较低。因此, 制备光响应范围宽和量子

效率高的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂仍将是今后的研究重点, 而且还应加强其在环保领域的应用研究.

#### 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 37(1): 283-245.
- [2] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H W. Photodechlorination of PCB S in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 1976, 16(6): 697-701.
- [3] LI Xiang, XIONG Rongchun, WEI Gang, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 24(1): 587-591.
- [4] 童海霞, 陈启元, 胡慧萍, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化活性向可见光区拓展的研究进展[J]. *功能材料* 2005, 36(9): 1 307-1 311.
- [5] 鞠剑锋, 施磊, 李澄俊, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 的制备及对甲醛的光催化降解[J]. *精细化工* 2004, 21(3): 181-184.
- [6] ADDAMO M, AUGUGLIARO V, PAOLA A Di, *et al.* Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor[J]. *Thin Solid Films* 2008(12): 3 802-3 807.
- [7] 曹雨柱, 吴云. 纳米二氧化钛光催化剂在环保领域中的应用[J]. *科技致富向导* 2011(8): 16.
- [8] 马春蕾. 二氧化钛光催化氧化技术的研究进展[J]. *辽宁化工* 2010, 39(9): 968-971.
- [9] 谭怀琴, 全学军, 赵清华, 等. 二氧化钛光催化技术研究进展[J]. *重庆工学院学报* 2005, 19(3): 79-83.
- [10] 黄雪梅, 王苑娜, 成晓玲, 等. 二氧化钛可见光光催化技术研究进展[J]. *材料导报* 2008, 22(2): 47-51.
- [11] GAO Hongtao, ZHOU Jing, DAI Dongmei, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 2009, 16(6): 701-706.
- [12] YUN Hyeongjin, LEE Hyunjoo, JOO Jibong, *et al.* Facile preparation of high performance visible light sensitive photocatalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010(3-4): 241-247.
- [13] 管耀华, 王志. 硼掺杂对二氧化钛光催化性能影响的研究[J]. *沈阳工程学院学报* 2011(4): 375-376.
- [14] 孙海身, 李国平. 硫掺杂纳米二氧化钛的水热合成及其光催化性能研究[J]. *新技术新工艺* 2011(9): 100-103.
- [15] JIN Sha, SHIRAIISHI Fumihide. Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal* 2004(2-3): 203-211.
- [16] AWATE S V, JACOB N E, DESHPANDE S S, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of aqueous eosin over Cr containing Ti/MCM-41 and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts using visible light [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005(20): 149-154.
- [17] CHAND Rumi, OBUCHI Eiko, KATOH Katsumi, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> by the influence of Cu-doping under reducing calcination atmosphere [J]. *Catalysis Communications* 2011, 13(1): 49-53.
- [18] YAMASHITA H, HARADA M, MISAKA J, *et al.* Application of ion beams for preparation of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts operatable under visible light irradiation: Ion-assisted deposition and metal ion-implantation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003(5-6): 889-892.
- [19] 刘欢, 龚树萍, 刘剑桥, 等. 钒掺杂二氧化钛薄膜制备与材料特性分析[J]. *功能材料* 2011, 42(11): 2 017-2 020.
- [20] 王志坚, 苗玉英, 李扬, 等. Fe 掺杂纳米二氧化钛的光催化活性研究[J]. *长春理工大学学报* 2010, 33(4): 147-149.
- [21] 焦斌权, 徐朝鹏, 孙晓君, 等. 钨掺杂二氧化钛纳米粉体的制备及光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(5): 743-747.
- [22] SONAAWANE R S, DONGARE M K. Sol-gel synthesis of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006(1): 68-76.
- [23] ZHAO Wei, FENG Lili, YANG Rong, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Ag modified hollow SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid microspheres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011(1-2): 181-189.
- [24] 徐世华, 沈风雷. La 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的影响[J]. *稀土* 2010, 31(6): 89-92.
- [25] 郭泉辉, 杨建军, 毛立群, 等. 镧掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. *化学研究* 2002, 13(4): 4-6.
- [26] 晏爽, 江学良, 蔡盛臻, 等. 钇掺杂改性纳米二氧化钛及其光催化性[J]. *武汉工程大学学报* 2010, 32(12): 65-68.
- [27] 韩蕴华. 钨掺杂磁性纳米二氧化钛制备及光催化性能[J]. *21世纪: 理论实践探索* 2010(5): 228-230.
- [28] SHEN Yanfang, XIONG Tianying, LI Tiefan, *et al.* Tungsten and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> nano-powders with strong visible light response [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008(3-4): 177-185.
- [29] SAKATANI Yoshiaki, ANDO Hiroyuki, OKUASKO Kenshen, *et al.* Metal ion and N co-doped TiO<sub>2</sub> as a visible-light photocatalyst [J]. *Materials Research Society* 2004, 19(7): 2 100-2 108.
- [30] 王东升, 廖文云, 何平, 等. 双掺杂二氧化钛的制备及其在降解染料废水中的应用[J]. *西华师范大学学报* 2011, 32(2): 181-183.
- [31] 刘丽丽, 陈守刚, 孙伟伟, 等. 氮钒共掺杂二氧化钛的制备及光催化性能[J]. *现代化工* 2011, 31(1): 137-139.
- [32] 康华. 锌和硅共掺杂二氧化钛纳米晶的光催化性能及其增强机制[J]. *工业催化* 2011, 19(8): 32-35.

(编辑 胡小萍)