

## 磁场辅助对掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响

尹荔松, 范海陆, 周克省, 陈永平, 谭敏

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 利用外加匀强磁场辅助掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化降解偶氮胭脂红 B 溶液, 通过实验探讨外加磁场对 Fe<sup>3+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化活性的影响。研究表明: 外加磁场使掺杂 Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性降低, 在磁感应强度为 7 mT 时, 催化剂几乎完全失活, 光催化降解率低于 2.0%; 而对于掺杂 1.0% La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜, 在磁感应强度为 30 mT 时, 光催化降解率达 47.4%, 比无外加磁场时高 12%; 磁场辅助对掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响与掺杂离子的磁导率有关。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 光催化; 磁场; 掺杂

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)06-1175-06

## Effect of permanent magnetic field on photo-catalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> films

YIN Li-song, FAN Hai-lu, ZHOU Ke-sheng, CHEN Yong-ping, TAN Min

(School of Physics and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Effects of magnetic field on photo-catalytic degradation of azocarmine B with Fe<sup>3+</sup> or La<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> films were investigated. The results indicate that the photo-catalytic activity of Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> films is deactivation and the activity of La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> films is reactivation in magnetic field. The degradation rate of Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> films is less than 2.0% at 7 mT of magnetic induction. The degradation rate of doped La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> (1.0%) film achieves 47.4% at 30 mT of magnetic induction, which is more than 12% compared with that without applied magnetic field. The effect of permanent magnetic field on the photo-catalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> films is determined by the doping ion's magnetic permeability and the magnetic intensity.

**Key words:** titanium dioxide; photochemical catalysis; magnetic field; doping

自 Carey 等<sup>[1]</sup>发现在紫外光照射下纳米 TiO<sub>2</sub> 可以使水中难以生化降解的多氯联苯实现完全脱氯以来, 利用纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化技术降解有机污染物受到研究者的密切关注<sup>[2-3]</sup>。该技术处理有机染料废水的氧化能力强, 无二次污染, 设备简单, 操作条件容易控制, 能直接利用太阳能, 从而降低运行费用, 对于保护环境, 维持生态平衡, 实现可持续发展具有重大意义, 但光催化氧化法降解有机污染物效率低, 这限制了其在有机废水处理中的应用。为了提高光催化氧化反应

的量子产率, 研究者们利用半导体复合<sup>[4]</sup>、金属离子掺杂<sup>[5-7]</sup>、非金属掺杂<sup>[8]</sup>、表面改性<sup>[9-10]</sup>、离子注入<sup>[11]</sup>、外场辅助<sup>[12-15]</sup>等方法提高催化剂的性能。张雯等<sup>[16]</sup>利用外加磁场辅助的方法改变了中间体的转化率, 有效地提高了光催化降解的量子效率。目前, 人们对外加磁场辅助下掺杂离子磁导率对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响研究较少。在此, 本文作者选用磁导率相差很大的铁磁材料(铁)与弱磁性材料(钬)分别对 TiO<sub>2</sub> 进行掺杂改性, 定性分析磁导率对磁场辅助下掺杂 TiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2008-01-26; 修回日期: 2008-03-20

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20060390878); 湖南省博士后基金资助项目(2007RS4024)

通信作者: 尹荔松(1971-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 教授, 从事纳米功能材料开发与应用研究; 电话: 13750326725; E-mail: yinlisong2004@163.com

光催化活性的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

实验中所用的试剂均为分析纯。仪器为：紫外-可见分光光度计(尤尼卡 WFZ UV-2100 型)；玻璃比色皿；紫外灯(启东市海联，激发波长为 253.7 nm)；永久磁铁；高斯计；Nt-Mdt 生产的 Solver p47 型原子力显微镜(AFM)；Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪。

### 1.2 催化剂的制备

用 200 mL 无水乙醇与 3 mL 乙酰丙酮(抑制剂)充分混合。加入 25 mL 钛酸丁酯，制得溶液 A；将 150 mL 无水乙醇与 2.5 mL 蒸馏水充分混合，制得溶液 B。滴入盐酸调节 B 溶液的 pH 值至 2~3，称取适量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，控制  $n(\text{M}):n(\text{TiO}_2)=0.5\%$ (M 为  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{La}^{3+}$ ； $n$  为物质的量，mol)，将所称量的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别加入溶液 B 后充分溶解。再将 A 与 B 混合并用无水乙醇调节将溶液的总积到 480 mL，制得 0.15 mol/L 不同掺杂离子的  $\text{TiO}_2$  溶胶。将溶胶倒入自制的拉膜瓶中，调节瓶底阀门，让液面以 5 cm/min 的速度匀速下降，再将载玻片放入烘干箱中，在 80 °C 烘干 10 min。重复以上步骤，制备出层数为 5 的薄膜，整个膜厚为 100~200 nm。最后，将镀上薄膜的玻璃基片放入马弗炉中以 5~6 °C/min 的速率升温到 500 °C 并恒温 2 h。将镀膜所用凝胶于 100 °C 干燥制备干凝胶，再将干凝胶粉碎后以同样的条件退火制备掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉。

### 1.3 实验方法

实验在图 1 所示的反应装置中进行，目标降解物是质量浓度为 10 mg/L 的偶氮胭脂红溶液。反应器位于永久性磁铁之上，通过改变磁铁与催化剂表面之间的距离及永久磁铁数量来调节反应区域内的磁感应强度并用高斯计进行测量。实验中催化剂表面的磁感应强度的可调范围为 0~40 mT，光源是功率为 35 W 的紫外灯，激发波长为 253.7 nm，灯管与液面的平均距离为 15 cm，搅拌速度为 120 r/min，整个光催化降解时间为 150 min。偶氮胭脂红 B 溶液在波长 520 nm 处具有最大吸光度，且在锐钛矿的最大激发波长(380 nm)附近没有明显吸收，其吸光度与浓度呈线性关系。每隔 30 min 进行取样，测定吸光度  $A_t$ ，再由式(1)计算降解率。

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中： $\eta$  为降解率； $A_0$  为溶液的初始吸光度； $A_t$  为溶液经光催化降解时间  $t$  后的吸光度。

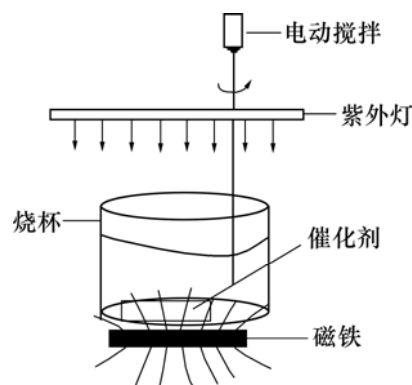


图 1 光催化反应器

Fig.1 Photocatalytic reactor

### 1.4 催化剂的表征

图 2 所示为掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 图谱。由标准 PDF 卡(#73-1764)可知，锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  特征峰的  $2\theta$  分别为 25.367°，38.666°，48.157° 和 62.865°。将样品特征衍射峰的相关数据(见表 1 和表 2)与  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相的 PDF 卡中所示特征衍射峰的位置及相对强度对比可知，在 500 °C 退火 2 h 后， $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体物相均为锐钛矿相，未出现金红石相，也没发现相应掺杂金属氧化物物相，这说明掺杂物质在  $\text{TiO}_2$  粉体中以弥散态存在，或者掺杂金属氧化物以  $\text{TiO}_2$  为基质，以离子形态固溶入  $\text{TiO}_2$  晶体中形成新的物质  $\text{La}_n\text{Ti}_{(1-n)}\text{O}_2$ <sup>[17]</sup>，或在晶体界面处形成 Ti—O—La 和 Ti—O—Fe 键，从而引起晶格畸变。由表 1 和表 2 可知，不同物质( $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ )掺杂后，相应的晶面间距  $d$  相差较大，说明掺杂不同对  $\text{TiO}_2$  晶格畸变的影响程度较大。

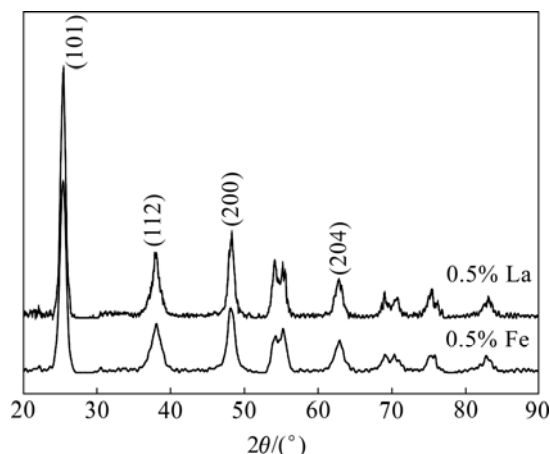


图 2 掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of doped  $\text{TiO}_2$

表 1 掺杂 Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的 XRD 测试结果

**Table 1** Results of XRD for Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> powder

2θ/ (°)	半高宽/ (°)	晶面间距/ 10 <sup>-10</sup> m	相对强 度/%	粒径/ 10 <sup>-10</sup> m	晶面指数 (hkl)
25.393 (25.367)	0.945	3.504 7 (3.508 3)	100	87	101
38.014 (38.666)	1.366	2.365 1 (2.326 7)	20.4	62	112
48.224 (48.157)	1.144	1.888 5 (1.888 0)	28.9	26	200
62.817 (62.865)	1.259	1.478 1 (1.477 1)	13.2	74	204

注: 括号内数据为标准卡内对应的数据。

表 2 掺杂 La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的 XRD 测试结果

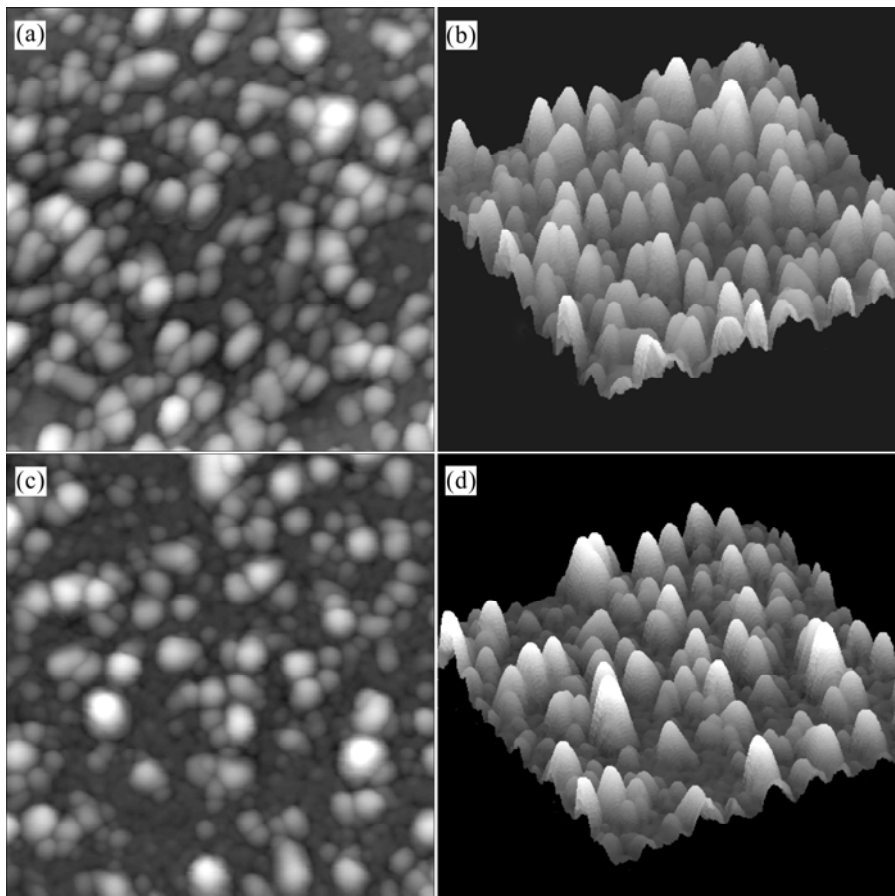
**Table 2** Results of XRD for La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> powder

2θ/ (°)	半高宽/ (°)	晶面间距/ 10 <sup>-10</sup> m	相对强 度/%	粒径/ 10 <sup>-10</sup> m	晶面指数 (hkl)
25.436 (25.367)	0.663	3.498 8 (3.508 3)	100	124	101
37.938 (38.666)	0.914	2.369 7 (2.326 7)	21.5	92	112
48.227 (48.157)	0.650	1.883 6 (1.888 0)	30.7	136	200
62.877 (62.865)	0.717	1.476 8 (1.477 1)	19.3	131	204

注: 括号内数据为标准卡内对应的数据。

图 3 所示为掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的原子力图。从图 3(a) 和 3(c)可以看出, 用 sol-gel 法制备的 Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 和 La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 掺杂薄膜表面比较平整, 结构致密, 薄膜表面起伏较小, 晶粒尺寸分布较均匀, 没有异常的大颗

粒存在, 表面 TiO<sub>2</sub> 粒子横向分布(平行于基底表面)的平均粒径为 40 nm 左右。从图 3(b)可以看出, 薄膜表面高低不一, 颗粒连续堆积, 无明显断层现象, 粒子纵向分布的粒径为 5~15 nm。



(a) Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的二维 AFM 图像; (b) Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的三维 AFM 图像;  
(c) La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的二维 AFM 图像; (d) La<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 薄膜的三维 AFM 图像

图 3 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的原子力图

Fig.3 Surface morphology of doped TiO<sub>2</sub> thin-films

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁场对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

磁场对不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化性能的影响如图 4 所示。磁感应强度在 0~30 mT 范围内进行调节, 实验中  $\text{Fe}^{3+}$  离子的掺杂量为浓度比, 即  $c(\text{Fe}^{3+}):c(\text{TiO}_2)$  为 0.5%, 1.0% 和 1.5%。分析图 4 可知, 在没有外加磁场时, 掺杂浓度为 0.5% 的催化剂活性最强, 随着掺杂浓度的增加,  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性有所下降; 在外加磁场的条件下, 各种不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的催化活性均受到抑制, 催化剂表面的平均磁感应强度为 7 mT 时, 对  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性的抑制作用最强, 其催化活性几乎为零; 当磁感应强度为 7~10 mT 时, 催化剂活性有增加的趋势, 而在 10~20 mT 范围内, 催化剂活性又有下降的趋势。因此, 在 10~20 mT 之间可能存在某个能促使催化剂活性增强的磁感应强度。在实验所测的磁感应强度(0~30 mT)范围内,  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的催化活性均受到抑制, 其抑制程度随掺杂浓度的增加而增强。由此可见, 催化剂  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜对磁场的作用十分敏感, 实验条件难以精确控制。

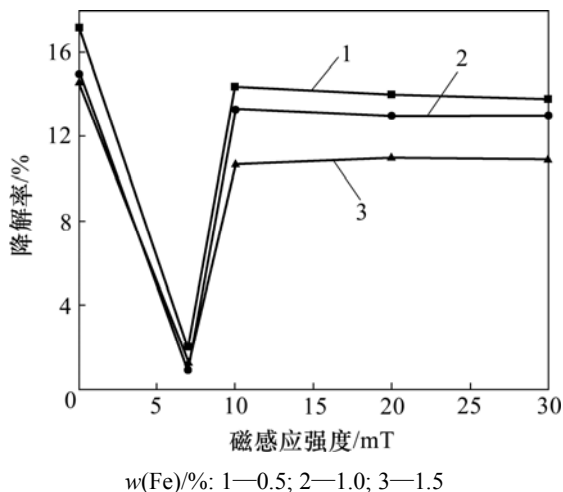


图 4 磁场对  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  光催化性能的影响

Fig.4 Effect of magnetic field on photocatalytic activity of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  films

### 2.2 磁场对 $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响

磁场对  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  光催化活性的影响如图 5 所示。可见, 在没有外加磁场时, 掺杂浓度为 0.5% 的催化剂活性最强; 随着掺杂浓度的增加,  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性有所下降; 在外加磁场的条件下, 各种不同掺

杂浓度的  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜的催化活性均有不同程度的提高; 掺杂浓度为 1.0% 的  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜在磁场作用下活性最强, 在不同磁感应强度的磁场作用下其催化活性均比其他掺杂浓度的  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜催化活性强, 当外加磁场磁感应强度为 30 mT 时对偶氮胭脂红 B 的降解率达 47.4%, 比无外加磁场时提高 12.2%, 其降解率为无外加磁场时降解率(35.2%)的 1.35 倍。在 0~10 mT 的磁感应强度区域内, 外加磁场对掺杂  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜催化活性的促进作用十分明显。随着磁感应强度的进一步增加, 其促进效果有变缓的趋势, 但在实验所测的磁感应强度范围内, 没有发现抑制作用。可见, 外加磁场对掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的作用规律与掺杂物质的不同而不同。

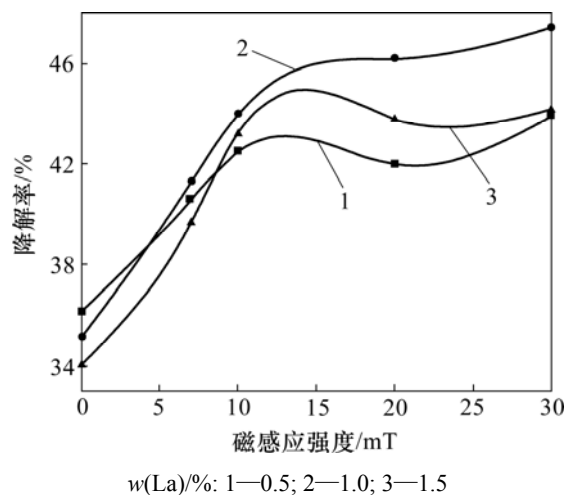


图 5 磁场对  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  光催化活性的影响

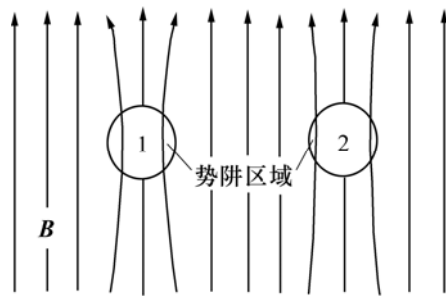
Fig.5 Effect of magnetic field on photocatalytic activity of  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  films

### 2.3 理论分析

磁场作用下能有效地促使自由基从单线态向三线态跃迁, 而自由基的复合只能在单线态的自由基之间发生, 所以, 磁场有利于以单线态为起始点的自由基反应。在光催化降解反应体系中, 磁场除对溶液中的自由基产生作用外, 磁场还能有效地促使晶体内的光生电子-空穴对分离<sup>[16]</sup>。但这些理论都不能解释磁场对不同掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜显示出不同作用规律这一实验现象。

由于能量在空间上的非均匀分布能够形成势阱和势垒, 因此, 匀强磁场中存在粒子时必将形成势阱和势垒。当外加匀强磁场经过粒子周围空间时, 其强度分布将发生改变(如图 6 所示), 磁场能在与磁场方向垂直的平面(赤道面)上不再为均匀分布状态。对于磁导率接近于零的弱磁物质的粒子(离子或分子团簇等)

基本不改变外加磁场的空间分布, 即粒子周围的磁力线分布基本与外磁场磁力线的自然分布一致, 磁感应强度的相对变化不大, 变化趋势较缓, 只能形成深度较浅的势阱和高度较低的势垒。对于强磁物质(铁磁性、亚铁磁性物质)的粒子(原子或分子团簇), 周围磁场强度的空间分布改变较大, 在紧靠粒子周围的空间内磁力线分布相对密集, 在相对较远的区域内出现一片磁力线分布稀疏或空白的区域, 该区域的磁感应强度相对较低, 在粒子周围的一片小区域中由内而外依次出现深势阱和高势垒。



1—铁磁物质; 2—弱磁性(顺磁)物质  
图 6 粒子周围的势阱分布示意图

Fig.6 Distribution of potential well around particles

磁场能的空间非均匀分布形成势阱进而对光生电子进行捕获可分 2 步来实现:

首先, 掺杂离子电子云分布在磁场作用下发生极化(如图 7 所示), 掺杂离子的电子在外加磁场条件下发生自旋极化, 使得距离原子核较近区域磁感应强度大幅度增强, 为电子在赤道面上紧缩提供了条件。在无外加磁场时, 掺杂离子的电子云呈球对称分布; 当外加磁场时, 在赤道面上作圆周运动的电子其运动的圆周半径相对减小, 电子云分布向核心靠拢, 整个电子云呈橄榄球状分布。这种极化可以理解为塞曼效应的统计描述, 在两极区域的电子以高能态出现的几率增加, 在 Z 轴方向上远离原子核, 其高能态对应于能级分裂的高能态  $E_+$ ; 在赤道区域的电子处于相对较低能态的几率增加, 在 XOY 平面向 Z 轴靠拢, 对应于能级分裂的低能态  $E_-$ 。电子在向 Z 轴靠拢过程中, 原子核周围沿 Z 轴方向上的磁感应强度进一步增大, 整个动态极化过程最终在电子之间的库仑斥力作用下达到平衡状态, 形成稳定的橄榄球状的电子云分布图。

其次, 由于电子向 Z 轴靠拢, 则在 XOY 平面内原子核对其他电子的库仑引力增强, 进而有利于离子对光生电子的捕获。被捕获电子同样会围绕 Z 轴作圆周运动并在磁场作用下向 Z 轴靠拢, 这使得光生电子被离子深度捕获, 同时, 也有利于捕获中心的离子再次

对其他光生电子进行捕获。

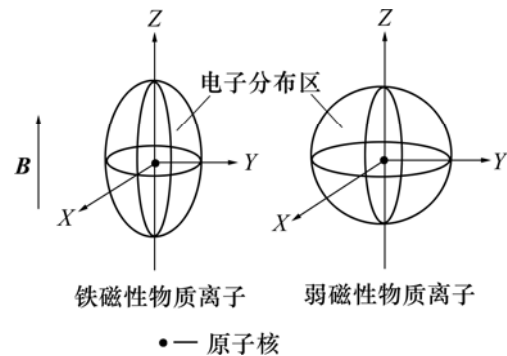


图 7 离子的电子云分布极化示意图

Fig.7 Polarized distribution of ionic electron atmosphere

在掺杂的强磁物质离子( $Fe^{3+}$ 和 $Ni^{2+}$ 等)周围, 势阱能对光生电子形成深度捕获, 所捕获的电子很难逃逸出该势阱, 不利于整个光催化过程中的电荷循环(类似磁电阻效应), 从而降低催化剂的光催化活性。对于掺杂离子  $La^{3+}$  等弱磁性(顺磁性)材料, 在其原子核周围只形成深度较浅的势阱和高度较低的势垒, 电子云近似呈球对称分布, 这类势阱对光生电子有一定的捕获作用, 有利于光生电子-空穴对的分离, 并且不会对电子的逃逸造成较大的阻碍, 从而不会阻碍整个光催化过程中的电荷循环, 所以, La 和 Pt 等弱磁性(顺磁性)材料掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜在外磁场作用下其光催化活性显著增强。

### 3 结 论

a. 外加磁场对光催化体系影响很大, 用不同磁导率的物质对 TiO<sub>2</sub> 掺杂改性后, 磁场对催化剂的作用规律也不相同。 $Fe^{3+}$  掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜在外加磁场的作用下明显存在失活现象, 当磁感应强度为 7 mT 时, 各种掺杂浓度  $Fe^{3+}/TiO_2$  薄膜对偶氮胭脂红 B 的光催化降解率仅为 0.5% 左右。而掺杂浓度 1.0% 的  $La^{3+}/TiO_2$  薄膜在磁感应强度为 30 mT 时降解率高达 47.4%, 比无外加磁场时的降解率提高 35%。

b. 外加匀场磁场在掺杂物质离子周围其强度均匀分布状态发生改变。由于这种能量的非均匀分布会在离子周围形成势阱, 该势阱能有效增强捕获中心离子对光生电子的捕获, 从而促进电子-空穴对分离, 势阱的宽度和深度与粒子本生的磁导率及外加磁感应强度有关。

c. 铁磁性物质离子(如  $Fe^{3+}$ )周围的势阱对光生电

子的束缚力过大,不利于整个光催化过程中的电荷循环,在弱磁性物质离子(如  $\text{La}^{3+}$ )周围的势阱能有效促使光生电子-空穴对分离,并且不会阻碍整个催化降解过程中的电荷循环,所以,能提高弱磁性物质离子掺杂  $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性。

#### 参考文献:

- [1] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCBs in the presence of  $\text{TiO}_2$  in aqueous suspensions[J]. Bull Environ Contam, Toxicol, 1976(16): 697-700.
- [2] 刘守新, 陈广胜, 陈孝云, 等.  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 对含酚废水的光电催化降解[J]. 应用化学, 2005, 22(8): 840-843.  
LIU Shou-xin, CHEN Guang-sheng, CHEN Xiao-yun, et al. Electro-photocatalytic degradation of phenol in wastewater using  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  photocatalysts[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(8): 840-843.
- [3] Kornienko G V, Chaenko N V, Vasileva I S, et al. Indirect electro oxidation of organic substrates by hydrogen peroxide generated in an oxygen gas-diffusion electrode[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2004, 40(2): 148-152.
- [4] 苏碧桃, 董娜, 慕红梅, 等.  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ 复合半导体的光催化性能[J]. 化学试剂, 2007, 29(9): 537-538.  
SU Bi-tao, DONG Na, MU Hong-mei, et al. Photocatalytic property of  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  composite photocatalyst[J]. Chemical Reagents, 2007, 29(9): 537-538.
- [5] 尹荔松, 谭敏, 陈永平, 等. 镧掺杂对  $\text{TiO}_2$ 薄膜性能的影响[J]. 世界科技研究与展, 2007, 29(5): 1-5.  
YIN Li-song, TAN Min, CHEN Yong-ping, et al. Effect of La doping on the properties of  $\text{TiO}_2$  thin film[J]. World Sci-Tech Research and Development, 2007, 29(5): 1-5.
- [6] 刘祥志, 徐明霞, 李顺, 等. 掺杂  $\text{TiO}_2$ 纳米线及其可见光催化性能[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 173-177.  
LIU Xiang-zhi, XU Ming-xia, LI Shun, et al. Preparation of transition-metal ion doped titania nanowires and the visible photocatalytic activity[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(10): 173-177.
- [7] YU Jia-guo, ZHOU Ming-hua, YU Huo-gen, et al. Enhanced photoinduced super-hydrophilicity of the sol-gel-derived  $\text{TiO}_2$  thin films by Fe-doping[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95(2/3): 193-196.
- [8] 唐建军, 王岳俊, 邓爱华, 等. N掺杂  $\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1555-1560.  
TANG Jian-jun, WANG Yue-jun, DENG Ai-hua, et al. Preparation and characterization of N-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1555-1560.
- [9] 尹荔松, 陈永平, 谭敏, 等. 醋酸处理对  $\text{TiO}_2$ 薄膜亲水性的影响[J]. 世界科技研究与发展, 2007, 29(3): 6-9.  
YIN Li-song, CHEN Yong-ping, TAN Min, et al. Effect of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  treatment on hydrophilicity  $\text{TiO}_2$  thin film on glass[J]. World Sci-Tech Research and Development, 2007, 29(3): 6-9.
- [10] 桑丽霞, 钟顺和.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 及其表面改性光催化剂的分子级分散结构与吸光特性[J]. 太阳能学报, 2007, 28(1): 37-42.  
SANG Li-xia, ZHONG Shun-he. Molecularly dispersed structure and photon adsorption property of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and surface modified  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  by metal and metal oxides[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2007, 28(1): 37-42.
- [11] 侯兴刚, 刘安东.  $\text{V}^+$ 注入  $\text{TiO}_2$ 光催化薄膜的性能研究[J]. 核技术, 2007, 30(8), 647-651.  
HOU Xing-gang, LIU An-dong. A study on  $\text{V}^+$  ion-implanted  $\text{TiO}_2$  photocatalytic films[J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(8): 647-651.
- [12] 赵景联, 种法国, 赵靓, 等. 磁场  $\text{TiO}_2$ 降解酸性大红 3R 研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(7): 851-855.  
ZHAO Jing-lian, ZHONG Fa-guo, ZHAO Liang, et al. Study on photocatalytic degradation of acid red 3R by titanium dioxide coupling with magnetic field[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(7): 851-855.
- [13] 黄金球, 唐超群, 马新国, 等. 电场对  $\text{TiO}_2$ 纳米膜光催化性能的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 784-786.  
HUANG Jin-qiu, TANG Chao-qun, MA Xin-guo, et al. Effect of electric field on the photocatalytic performance of titania nano-membrane[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(9): 784-786.
- [14] Davydov L, Reddy E P, France P, et al. Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on  $\text{TiO}_2$  powders[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(1/2): 95-105.
- [15] ZHOU Ming-hua, YU Jia-guo, CHENG Bei. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  powders prepared by an ultrasonic method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1838-1847.
- [16] 张雯, 王绪绪, 付贤智.  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ 光催化降解苯的磁场效应研究[J]. 化学学报, 2005, 63(8): 715-719.  
ZHANG Wen, WANG Xu-xu, FU Xian-zhi. Study of magnetic field Effect on photocatalytic degradation of benzene over  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(8): 715-719.
- [17] 刘粤惠, 刘平安. X射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
LIU Yue-hui, LIU Ping-an. The principle and application of the X-ray diffraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.