

文章编号:1002-2082(2010)05-0718-06

掺 Fe^{3+} 对载Ag纳米 TiO_2 光催化性能的改良

韩俊¹, 张苏娟¹, 陆治国², 王英杰¹

(1. 西北大学 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学 物理系, 陕西 西安 710069)

摘要: 为研究掺杂不同mol分数的 Ag^+ , Fe^{3+} 对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响, 采用溶胶-凝胶法分别制备了掺杂不同质量分数的 Ag^+ , Fe^{3+} 及其共掺杂的纳米 TiO_2 光催化杀菌膜。以大肠杆菌为光催化抗菌的反应模型, 对 TiO_2 薄膜光催化性能进行了评价。进而采用XRD, Uv-Vis对复合掺杂薄膜的特性进行了测试, 以分析 Ag^+ , Fe^{3+} 对影响 TiO_2 薄膜的光催化杀菌性能的内在机理。结果表明: 在荧光灯照射下, 以 Ag^+ , Fe^{3+} 各自最佳掺杂量 $\text{Ag}/\text{Ti}^+=0.05\%$, $\text{Fe}/\text{Ti}=0.1\%$, 共同掺入 TiO_2 中时, 共掺杂杀菌率最高, 并且共掺杂有良好的光催化分解能力。所得 TiO_2 晶型基本为锐钛矿型, 通过Uv-Vis可以看出共掺杂在可见光区具有良好的吸收性能。 Fe^{3+} 是由于拓展了 TiO_2 的吸收范围, 而 Ag^+ 是由于正离子有效地抑制光生电子空穴的复合, 它们二者共同合作从而提高了 TiO_2 薄膜的光催化性能。共掺杂相对于单掺杂有着更优异的性能, 是进一步的研究方向。

关键词: 溶胶-凝胶; 光催化; 杀菌; 银、铁共掺杂

中图分类号: TN102; O484.4

文献标志码: A

Doping Fe^{3+} to nano-Ag TiO_2 for photocatalytic performance improvement

HAN Jun¹, ZHANG Su-juan¹, LU Zhi-guo², WANG Ying-jie¹

(1. Institute of Photonics and Photo-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The effects of Ag and Fe doping contents on photocatalytic performance of the TiO_2 thin film were studied. Ag and Fe doping and co-doping contents on nano- TiO_2 photocatalytic bactericidal films were prepared by sol-gel method. The photocatalytic activity of TiO_2 films was evaluated by the sterilizing rate of the E. coli. The microstructure and UV absorb ability of films were measured by using XRD and Uv-Vis technology so as to analyze the intrinsic mechanism of Ag and Fe doping the photocatalytic TiO_2 thin films. Results show that, for fluorescent light irradiation, optimal doping amounts for Ag/TiO_2 and Fe_3/TiO_2 are 0.05%, 0.1%, respectively. The co-doping of them shows a good photocatalytic effect on the fluorescent light irradiation. And co-doping has a good ability of photocatalytic decomposition. The as-prepared particles had content of anatase phase. By Uv-Vis, we can see co-doping in the visible area has a good absorption property. Fe^{3+} doping expanding the scope of the absorption of TiO_2 and Ag^+ effecti-

收稿日期:2010-03-05; 修回日期:2010-04-01

基金项目:国家自然科学基金(60808011);陕西省教育厅专项研究基金(07JK409);陕西省教育厅省级重点实验室科研与设计计划项目(08JZ67)

作者简介:韩俊(1984—),男,陕西西安人,硕士研究生,主要从事纳米材料方面的研究工作。

E-mail:hanjunhanjun1111@163.com

论文联系人:张苏娟 E-mail:sujuan_zhang@yahoo.com.cn

vely inhibits the photo-generated electron hole recombination. All this makes films' photocatalytic ability enhanced. Co-doped's superiority over the single-doped is to be investigated in the future.

Key words: sol-gel; photocatalysis; sterilization; Ag⁺ and Fe³⁺ co-doping

引言

随着科技的进步,人类对生活的要求也在提高,而日益严峻的食品卫生安全更是让人们对抗菌技术提出了新的要求。纳米TiO₂是一种新兴的光催化剂,具有高效、稳定、无毒、没有二次污染等其他抗菌剂无法比拟的优点。纳米TiO₂还具有广谱杀菌性,不会让细菌产生抗药性,在紫外光照射下不仅可以杀死细菌病毒,并且可以分解其残留的有毒物质^[1],更是优于其他抗菌剂。为了抑制纳米TiO₂光生电子空穴的复合而提高效率并使其可以在日常光照下发挥作用,人们采用不同元素的掺杂进行了一些尝试。Ford^[2]在TiO₂中掺入高活性的贵金属如Ag, Au, Pt, Pd等,在紫外光条件下通过对甲基橙的降解,发现掺杂贵金属有利于光生电子向外部迁移,有效地防止了电子-空穴的简单复合,从而提高了催化剂的活性。侯兴刚等^[3]使用溶胶-凝胶法制备了Ag/TiO₂薄膜,以甲基橙为反应物检测了薄膜在365 nm紫外光作用下的光催化降解效率,发现掺杂Ag的薄膜光催化能力大大高于纯TiO₂,合适掺杂量的Ag有助于减小电子空穴对分离,提高TiO₂的光催化效率。而徐玲^[4]制作了掺Fe³⁺TiO₂粉体,通过不同光源对水杨酸的降解,结果发现TiO₂粉体在可见光下的催化效率大于紫外情况,掺Fe³⁺拓展了TiO₂的光谱吸收范围;赵联芳等^[5]利用Fe(NO₃)₃·9H₂O,采用浸渍的方法,制备了掺Fe³⁺的纳米TiO₂,研究了对氮氧化物的光催化效率,结果发现Fe³⁺明显提高了纳米TiO₂的光催化性能,在室内自然光作用下对较高质量浓度的氮氧化物具有较高的光催化效率,掺入Fe³⁺引入了杂质能级,拓展了TiO₂的光谱吸收范围。

另外,研究还发现载Ag纳米TiO₂不仅提高了TiO₂在紫外光下的光催化效率,而且利用Ag在暗光下也有相当强的杀菌能力将TiO₂的应用范围拓展到暗光条件下。但是,由于目前载Ag纳米TiO₂的光谱吸收范围并没有完全拓展到可见光范围^[6],因而其在日常生活中可见光条件下的杀菌能力不能完全发挥。而掺杂Fe³⁺离子可以有效提高TiO₂在可见光下的光催化活性。那么把它们共掺杂在一

起,会提高TiO₂的光催化效率吗?本文阐述了在载Ag纳米TiO₂中掺入杂质Fe³⁺,研究了其杀菌能力的情况,分析了Ag⁺, Fe³⁺对TiO₂薄膜的光催化性能的影响机理。

1 光催化薄膜的制备及相关试验

1.1 材料及薄膜的制备

1) 试剂

硝酸银(广州市鑫铂化工有限公司),硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)(天津市化学试剂六厂三分厂),钛酸四丁酯(北京八九九四二部队试剂厂),乙二醇胺(天津市福晨化学试剂厂),无水乙醇(天津市百世化工有限公司)(以上均为分析纯);牛肉膏(北京奥博星生物技术有限责任公司),蛋白胨(北京奥博星生物技术有限责任公司),琼脂(琼海市长坡琼脂厂),大肠杆菌(广州市微生物研究所)。

2) 光催化薄膜的制备

先将12.5 ml钛酸四丁酯缓慢滴入15 ml无水乙醇溶液中,然后滴加5 ml乙二醇胺,强力搅拌20 min,制成溶液A;把1 ml蒸馏水滴入15 ml乙醇中,待混合均匀后掺入不同Mol分数的硝酸银与硝酸铁(已溶于乙醇),制成溶液B,把掺好的B溶液缓慢滴入A溶液中,强力搅拌30 min。20℃时陈化24 h,最终形成淡黄色透明稳定的溶胶-凝胶。

以载玻片为基底,经超声清洗,烘干后,直接浸入溶胶-凝胶中,浸渍一定时间后,以恒定4 cm/min的速度垂直向上提拉,干燥后,移入马弗炉中,以3℃/min~4℃/min的速度升温到500℃并保温1 h,在1 h内完成退火,最后形成掺杂的TiO₂纳米薄膜,重复上述过程可以得到多层膜。按照以上步骤,分别制作纯TiO₂, Ag⁺和Fe³⁺Mol分数分别为0.01%, 0.05%, 0.1%, 1%, 5%以及Ag⁺(0.05%), Fe³⁺(0.1%)共掺杂的单层薄膜,在杀菌试验和分解试验中待用。另外,制作纯TiO₂, Ag⁺(0.05%), Fe³⁺(0.1%)以及Ag⁺(0.05%), Fe³⁺(0.1%)共掺杂的20层的薄膜在Uv-Vis和XRD实验中待用。

1.2 杀菌实验及光催化分解实验

1) 杀菌实验

光催化薄膜经光的照射会在表面产生光生电子空穴对,直接氧化还原周围的有机物,从而达到分解、杀灭细菌的目的。杀菌率是与薄膜表面的光催化性能成正比的,因此用杀菌率来考察薄膜光催化能力的强弱。本实验中采用最常见的有害菌大肠杆菌的杀菌率表征纳米薄膜的光催化能力。

试验中,稀释大肠杆菌的菌悬液到一定程度,取等量稀释液分别涂抹到不同浓度的掺Ag⁺,Fe³⁺和共掺杂TiO₂纳米薄膜上。在室温条件下,采用荧光灯分别照射1 h。之后把薄膜上的残留菌液稀释到一定程度,置于培养皿,加入已融化冷却至45℃的牛肉膏蛋白胨琼脂培养基,摇匀,凝固后恒温培养24 h,检测其残留的细菌菌落数目。实验中采用等量的同稀释度的没做任何处理的菌悬液作为空白对照。

定义杀菌率为杀灭细菌占总体细菌的百分率:

$$\eta = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100\%$$

式中: η 为杀菌率; N_1 为照射前菌落数; N_2 为照射后菌落数。

实验中所用荧光灯为15 W,含有紫外,经测含有365 nm紫外部分,其光功率为10.5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,载玻片与荧光灯距离为25 cm,其表面照度为1 500 lx。

2) 光催化分解试验

纳米TiO₂的一个重要应用在于自清洁玻璃上,纳米光催化薄膜在紫外光的照射下可使膜表面具有超亲水性与光催化分解有机物的功能^[7]。经过共掺杂的纳米薄膜在可见光照射下具有良好的光分解作用。实验中选取在夏季日常晴朗室内光照条件,相对湿度在60%~70%之间,分别在不掺杂、单独掺Fe³⁺、单独掺Ag⁺、共掺杂TiO₂薄膜表面以及对对照组空白载玻片涂抹上一定浓度的菌悬液,待其干后,在太阳光的照射下(照射时间为8:00~18:00,其余时间用黑盒子盖住),每隔5 h,记录薄膜表面残留菌悬液的面积变化情况,通过5 mm×5 mm方块格子计数残留菌悬液面积占总面积的百分比,最后经统计得出薄膜光催化分解能力与时间的关系。

1.3 表征分析

采用日本U-3310型分光光度计对样品进行Uv-Vis光谱分析,采用日本岛津Shimadzu XRD26000型转靶X射线衍射仪(XRD)对样品进行XRD表征。

1.4 统计学分析

杀菌实验的数据按(平均值±标准差)(SD)的

方式表示,均采用3次以上的数据。组间差异通过不成对单尾t检验检测。当 $P < 0.05$ 时表示2组间有显著差异。

2 实验结果与分析

2.1 杀菌结果

不同Mol浓度Ag⁺,Fe³⁺掺杂对TiO₂光催化杀菌性能的影响如图1所示,从图可以看出,当分别掺入这2种杂质离子时,杀菌率均有不同程度提高,当增高到一个顶点时,杀菌率又开始下降,因此判定掺杂的杂质离子只具有一个最佳掺杂浓度,实验中考虑以Ag⁺,Fe³⁺最佳掺杂量来共掺杂,从而判断共掺杂相对于单独最佳掺杂的变化情况。当单独掺杂Fe³⁺时,Fe³⁺的掺杂浓度为钛的0.1%时,纳米薄膜的杀菌能力最好,达到90%。当单独掺杂Ag⁺时,Ag⁺的掺杂浓度为钛的0.05%时,纳米薄膜的杀菌能力最好,达到了84%。当以二者的最佳掺杂量共掺杂时,杀菌率进一步达到了92%,杀菌效率比二者分别单独掺杂分别有了2%($p = 0.0367$)和8%的提高。由此可见共掺杂提高了TiO₂的光催化杀菌能力。

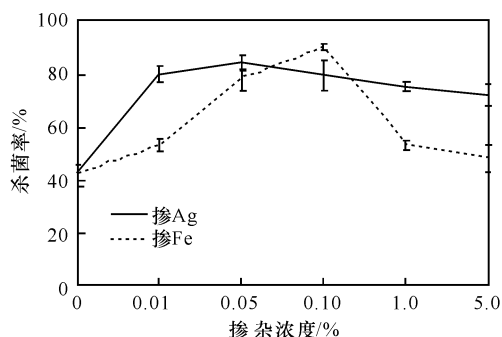


图1 不同Mol浓度Ag⁺,Fe³⁺掺杂对TiO₂光催化杀菌率的影响

Fig. 1 Effect of Ag and Fe doping contents on photocatalytic performance of the TiO₂ thin film

实验中采用的光源是荧光灯,主要波长在可见光范围,即提高了TiO₂薄膜的光催化性能即是提高了TiO₂薄膜在可见光段的吸收。由图1可以看出,掺入Fe³⁺,TiO₂薄膜的杀菌率相对于纯TiO₂薄膜杀菌率得到了提高,由此可见掺入Fe³⁺提高了TiO₂薄膜在可见光范围内的光催化能力。图2中,掺杂TiO₂膜在可见光段吸收率明显高于纯TiO₂,共掺杂及单独掺Fe³⁺在500 nm左右处有一个吸收峰,相对于纯TiO₂的吸收峰有了一定的红移。从能级理论^[8]来说,掺入Fe³⁺,引入杂质能级,Fe³⁺部分

取代Ti⁴⁺进入晶格中,从而在TiO₂带隙中形成新的能带,与TiO₂能级相交错,这时半导体吸收较低能量的光子就可以发生跃迁,从而使薄膜的吸收光波长向可见光跃迁。这样从而拓展了纳米薄膜的光催化吸收范围。适当掺杂Fe³⁺时,增加Fe³⁺的复合比例可增加Fe³⁺提供可见光的捕获陷阱,使光生电子空穴增加,提高光催化性能。另外掺杂Fe³⁺还在一定程度有抑制光生电子空穴复合^[9]以及减小TiO₂粒径,提高比表面积的能力^[10],这些都可以使薄膜光催化能力加强。掺Fe³⁺的最佳比为0.1%,而当掺杂大于0.1%时,杀菌率急剧下降,这是因为过度掺杂时,导致Fe³⁺大量团聚,Fe³⁺的活性点反而降低,减弱了对电子空穴对的分散^[11],并且大的团聚粒子更容易在载流子无规则扩散过程中造成电子空穴对复合,使Fe³⁺成为电子空穴对的复合中心。并且Fe³⁺可能会堆积在晶体表面,可能会阻挡光线的入射,降低TiO₂的活性,降低光催化效率。

在TiO₂中加入适量的Ag形成Ag/TiO₂纳米光催化薄膜,可以显著改善其光催化能力。可以用BARD^[12]曾提出用微电池模型来解释Ag/TiO₂光催化性能提高的原因。Ag⁺带正电性,薄膜中的电子从TiO₂向Ag⁺汇集,显著地减低了电子空穴对的复合,即相对于纯TiO₂薄膜提高了电子空穴的浓度,这种载流子的高浓度使光催化性能有了提高,因此Ag⁺的掺入加强了薄膜的光催化活性,阻止了光生电子空穴对的复合。当掺Ag⁺量超过0.05%时,光催化杀菌率下降,这与Ag高度的润湿性导致TiO₂表面上空穴复合几率的增大有关。由于Ag是亲润力十分强的物质,在高温下Ag将大面积包裹TiO₂微粒表面,阻隔了降解物与TiO₂的接触,从而使接触距离增加,电子空穴热复合几率增强,从而TiO₂光催化性能下降^[13]。与Fe³⁺掺杂不同的是,Ag⁺本身的杀菌能力因为Ag⁺浓度的增加而加强,故总体杀菌率降低不是很显著。

在Fe³⁺,Ag⁺最佳掺杂量共掺杂TiO₂薄膜时,实验证明TiO₂薄膜的光催化性能比Fe³⁺,Ag⁺各自最优掺杂光催化能力都高。说明Fe³⁺,Ag⁺的共掺杂起了协同作用,即Fe³⁺的掺入引入杂质能级拓展了TiO₂光谱吸收范围,Ag⁺的掺入大大降低了电子空穴对的复合,提高了TiO₂的光催化活性,二者的协同作用,极大地增强了TiO₂的光催化活性能力,提高了杀菌能力。

2.2 光催化分解结果

表1为不同掺杂的纳米TiO₂薄膜在太阳光下

对菌悬液残留分解下的剩余残留百分比的结果。可以看出,共掺杂纳米TiO₂薄膜在经过室内光线照射25h,基本分解了膜表面的菌悬液残留,而掺Fe³⁺及掺Ag⁺在经历50h膜表面的菌悬液仍然分别有48%和56%的残留,而纯TiO₂薄膜剩余量最大,达到88%,因此可以判定共掺杂相对于单种元素的掺杂具有良好的光催化分解有机物能力,而这也从宏观方面证明了共掺杂相对于单种元素的掺杂提高了纳米TiO₂薄膜的光催化性能,即银、铁对提高TiO₂薄膜光催化活性起了协同作用。

表1 纳米薄膜光催化分解剩余菌悬液残留百分比

Table 1 Remaining bacterial suspension residues percentage with nanofilm photocatalytic decomposition

时间/h	空白玻/%	纯TiO ₂ /%	掺银/%	掺铁/%	共掺杂/%
5	100	99	96	95	87
10	100	98	91	88	78
15	100	96	87	85	56
20	100	95	82	78	29
25	100	94	77	72	0
30	100	92	71	67	0
35	100	92	68	59	0
40	100	91	64	58	0
45	100	89	58	52	0
50	100	88	56	48	0

2.3 薄膜样品的Uv-Vis吸收光谱

图2为纯TiO₂掺Ag⁺、掺Fe³⁺及共掺杂纳米TiO₂的20层薄膜样品的Uv-Vis吸收谱(单层薄膜厚度大约为200nm~400nm之间,当层数较少时,薄膜的干涉影响实验结果)。因为玻璃基底强烈吸收紫外部分,影响实验结果在紫外光段的分析,因此吸收光谱段只取可见光段(400nm~700nm)。

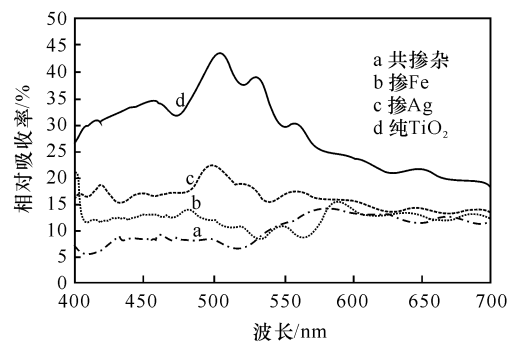


图2 不同掺杂20层薄膜样品的Uv-Vis吸收光谱

Fig. 2 Ultraviolet visible (Uv-Vis) absorption spectra of 20 layers different doping nano-titanium dioxide films

由图2可以看出,掺Fe³⁺及共掺杂纳米TiO₂薄

膜均在 500 nm 左右处出现了一个吸收峰,由此可以判断,Fe³⁺的掺杂引入杂质能级,拓宽了纳米TiO₂薄膜的吸收光谱范围。并且掺杂TiO₂膜在可见光段吸收率明显高于纯TiO₂,其中吸收率最高的为共掺杂,其吸收率分别大于单独掺杂Ag⁺和Fe³⁺,从而证明二者的协同有利于TiO₂在可见光范围的吸收。

2.4 XRD 分析

图3为部分纳米20层薄膜经500℃烘干所得的XRD谱。通过标定发现纯TiO₂和Ag⁺,Fe³⁺及共掺杂膜的XRD谱均在 $2\theta=25.28^\circ$ 处出现了锐钛矿峰。TiO₂3种晶型中,锐钛矿型具有较高的光催化活性。其原因在于锐钛矿型TiO₂有较高的费密能级,羟基化程度高,而且具有较宽的能带结构及较高的电子迁移效率。这表明该实验制得的溶胶具有很好的光催化活性。之前也制成烘烤温度分别为200℃,300℃,400℃,500℃,600℃,700℃的纳米多层薄膜,经过杀菌实验发现,烘烤温度为500℃时,薄膜的亲水性能最好,光催化杀菌能力也最高,因此本实验选取500℃作为考察对象。在XRD图里面没有Fe³⁺和Ag⁺的特征衍射峰,这有可能是因为Ag⁺的掺杂量太少,并且其处于高度分散状^[14],而Fe³⁺有可能取代Ti⁴⁺的晶格位置或者进入其晶格的间隙,形成粒径微小的氧化物而难以检测到。

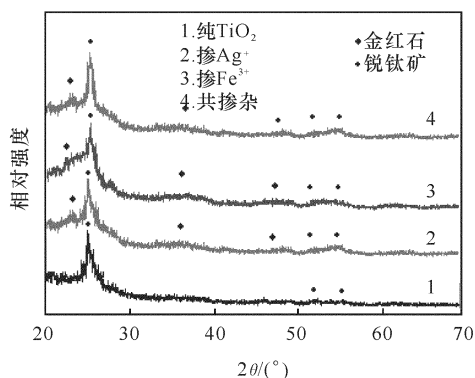


图3 不同掺杂TiO₂的XRD谱图

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of different doping nano-titanium dioxide

为了计算出共掺杂纳米薄膜粒径,通过Scherrer公式^[15]:

$$L = k\lambda / (\beta_{1/2} \cos\theta)$$

式中: k 为晶粒的形状因子,取0.89; λ 为X射线的波长,取 $1.504 \times 10^{-1} \text{ nm}$; $\beta_{1/2}$ 为XRD的衍射峰的半高宽; θ 为布拉格角。经过计算,Ag⁺,Fe³⁺共掺杂TiO₂纳米薄膜500℃热处理后的TiO₂平均粒

径为30 nm左右。

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法分别制备了纯TiO₂、掺Ag⁺、掺Fe³⁺及共掺杂不同Mol含量的纳米TiO₂复合光催化杀菌膜。结果发现在荧光灯照射下,以Ag⁺,Fe³⁺各自最佳掺杂量Ag/Ti⁺=0.05%,Fe/Ti=0.1%,共同掺入TiO₂中时,共掺杂杀菌率比单独最优掺杂的高,并且共掺杂有良好的光催化分解能力。所得TiO₂晶型基本为锐钛矿型,通过UV-Vis也可以看出共掺杂在可见光区具有良好的吸收性能,这可能是由于Fe³⁺拓展了TiO₂的吸收范围,Ag²⁺有效地抑制光生电子空穴的复合,它们二者共同合作从而提高了TiO₂薄膜的光催化性能。

4 结束语

本实验中发现Ag⁺,Fe³⁺共掺杂纳米薄膜相对于单种元素的掺杂有着更优异的光催化效率和更广阔的光谱吸收范围,这提示可能共掺杂有比单独掺杂有着更广阔的研究空间和应用领域,是以后研究的重点。共掺杂离子之间存在怎样的相互作用关系,这其中的微观机理值得进一步研究。

目前载Ag纳米TiO₂光催化材料在抗菌、环保等领域有着广泛的应用,例如市面上已经出现了多种纳米抗菌、自杀菌餐具等系列产品,本实验结果对于如何提高Ag系纳米TiO₂光催化材料的效果与应用领域有着一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 丁浩,童忠良,杜高翔. 纳米抗菌技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
DING Hao, TONG Zhong-liang, DU Gao-xiang. Nano-antimicrobial technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. (in Chinese)
- [2] FORD W E, RODGERS M A J. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Physical Chemistry, 1997, 101(6): 930-936.
- [3] 侯兴刚, 吴晓玲, 刘安东. Ag/TiO₂薄膜光催化性能的研究[J]. 北京师范大学学报, 2005, 41(6): 604-607.
HOU Xing-gang, WU Xiao-ling, LIU An-dong. A study on photocatalytic ability of silver-loaded TiO₂ films [J]. Journal of Beijing Normal University, 2005, 41(6): 604-607. (in Chinese with an English abstract)

- [4] 徐玲. 光源对掺铁 TiO₂ 纳米粉体催化活性的影响 [J]. 合肥工业大学学报, 2005, 28(8): 885-888.
XU Ling. Effect of light on the photocatalytic activity of the Fe³⁺-doped TiO₂ nanometer powder [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2005, 28(8): 885-888. (in Chinese with an English abstract)
- [5] 赵联芳, 傅大放, 钱春香. 掺杂 Fe³⁺ 的纳米 TiO₂ 光催化降解氮氧化物研究 [J]. 东南大学学报, 2003, 33(5): 677-680.
ZHAO Lian-fang, FU Da-fang, QIAN Chun-xiang. Study on the photo-catalysis efficiency of degradation of nitrogen oxide by an iron-doped nanometer TiO₂ [J]. Journal of Southeast University, 2003, 33(5): 677-680. (in Chinese with an English abstract)
- [6] KIM K D, BAE H J, KIM H T. Synthesis and characterization of titania-coated siliac fine particles by semi-batch process, colloid and surfaces [J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 224(1-3): 119-126.
- [7] 李玲. 自清洁玻璃 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
LI Ling. Self cleaning glass [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [8] CHOI W, TERMIN A, HOFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J. Phem. Chem., 1994, 98(5): 13669-13679.
- [9] 宗建娟, 申乾宏, 黄俊. Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米晶溶胶的制备及性能 [J]. 电子元件与材料, 2008, 27(10): 74-77.
ZONG Jian-juan, SHEN Qian-hong, HUANG Jun. Preparation and property of Fe³⁺-doped TiO₂ nanocrystal sol [J]. Electronic Components & Materials, 2008, 27(10): 74-77. (in Chinese with an English abstract)
- [10] 苏会东, 郝清伟. 载银微弧氧化 TiO₂ 膜光催化杀菌研究 [J]. 稀有金属快报, 2005, 24(10): 18-22.
SU Hui-dong, HAO Qing-wei. Effect of silver deposition on photocatalytic disinfection activity of TiO₂ using microarc oxidation [J]. Rare Metals Letters, 2005, 24(10): 18-22. (in Chinese with an English abstract)
- [11] 王树峰, 朱启安, 陈万平. 掺 Fe³⁺ 附银二氧化钛光催化剂的制备及其光催化活性研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(2): 179-182.
WANG Shu-feng, ZHU Qi-an, CHEN Wan-ping. Preparation and photocatalytic activity of Fe³⁺-doped and silver-loaded titania photocatalyst [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(2): 179-182. (in Chinese with an English abstract)
- [12] KRAEUTLER A J, BARD. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts photodepositions of platinum on titanium dioxide powder and other substrates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(13): 4317-4318.
- [13] 刘晓璐, 吴玉程, 宋林云. 掺 Ag 复合改性的纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能 [J]. 粉体纳米技术, 2007, 13(4): 13-16.
LIU Xiao-lu, WU Yu-cheng, SONG Lin-yun. Preparation and photocatalytic properties of Ag doped nanometer TiO₂ [J]. China Powder Science and Technology, 2007, 13(4): 13-16. (in Chinese with an English abstract)
- [14] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 135-138.
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nano-materials and nano-structures [M]. Beijing: Science Press, 2001: 135-138. (in Chinese)
- [15] 李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 等. Eu³⁺, Si⁴⁺ 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的协同效应 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(12): 1434-1439.
LI Yue-xiang, WANG Tian-hui, PENG Shao-qin, et al. Synergistic effect of Eu³⁺ and Si⁴⁺ co-doping on photocatalytic activity of titanium dioxide [J]. Acta Physico-Chemica Sinica, 2004, 20(12): 1434-1439. (in Chinese with an English abstract)