

# 铂、氮共掺杂光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 的制备 及其性能研究



CUI Dan-dan

崔丹丹, 蒋剑春\*, 孙康, 卢辛成

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042)

**摘要:** 采用竹活性炭(BAC)作为载体,以尿素为氮源,采用溶胶-凝胶法掺杂了N元素的 $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ ,然后通过等体积浸渍法负载Pt,制备了铂、氮共掺杂型光催化剂( $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ )。样品的 $\text{N}_2$ 吸附、XRD、FT-IR、XPS等分析结果表明:掺杂后BAC的比表面积、比孔容积等均有所下降,对中孔及大孔影响更明显;Pt、N共掺杂不改变 $\text{TiO}_2$ 的晶型类型,有利于 $\text{TiO}_2$ 在活性炭表面分散,N掺杂使晶粒粒径减小,Pt掺杂对晶粒粒径影响不明显;N、Pt通过化学键与 $\text{TiO}_2$ 相结合,实现了晶格掺氮,在催化剂表面形成了表面活性位 $\text{Pt}^0$ 。样品 $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 在紫外光、氙灯照射下对水溶液中甲醛的降解研究表明:N掺杂拓宽了催化剂的光吸收范围,Pt掺杂增强了 $\text{TiO}_2$ 的光催化活性; $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 的甲醛去除率达到 $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 的2.6倍,并且具有良好的分离性能。

**关键词:** 竹活性炭;共掺杂; $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ ;甲醛

中图分类号:TQ351;TQ424.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2012)01-0055-06

## Preparation and Photocatalysis Performance of Pt, N Co-doped Bamboo Activated Carbon Supported by $\text{TiO}_2$

CUI Dan-dan, JIANG Jian-chun, SUN Kang, LU Xin-cheng

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** After loading of  $\text{TiO}_2$  on bamboo activated carbon (BAC) through sol-gel method, elements of Pt and N were doped on the composite to produce  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ .  $\text{N}_2$  adsorption, XRD, FT-IR and XPS analysis have been used to characterize these samples. Analysis results showed that doping method can reduce the BET surface area and the pore volume; Pt, N co-doping can not change the crystal type, but it is helpful for the scattering of  $\text{TiO}_2$  particles on BAC surface; N doping inhibited anatase changing to rutile, but lessened agglomeration; N entered into the  $\text{TiO}_2$  lattice, Pt made more active sites and there were oxygen vacancies on the catalyst surface. The photocatalytic degradation of formaldehyde aqueous solution, using  $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ ,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ ,  $\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  and  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  respectively, under UV lamp and xenon lamp was also investigated. The results showed that co-doping of Pt and N not only widened the light absorption width but also enhanced photocatalytic activity. The formaldehyde degradation rate by  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  and 2.6 times of that by  $\text{TiO}_2/\text{BAC}$  under similar conditions  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  had good property of separation.

**Key words:** bamboo activated carbon; co-doping;  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ ; formaldehyde

光催化技术近年来在环境净化方面表现出突出优势,因此受到了广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。 $\text{TiO}_2$ 具有强氧

收稿日期:2011-04-22

基金项目:林业公益性行业专项(201004051);“十一五”国家科技支撑计划资助(2009BADB1B03)

作者简介:崔丹丹(1985-),女,河南新乡人,硕士,研究方向为炭材料研究与应用

\*通讯作者:蒋剑春(1955-),男,研究员,博士,博士生导师,主要从事生物质能源和炭材料的研究开发工作;

E-mail: bio-energy@163.com。

化能力、化学性能稳定和价格低廉等优点,所以被认为是最具有实用前景的光催化剂<sup>[4-5]</sup>。但是,其能带隙较宽只有紫外光才能有效地激发其价带电子跃迁到导带,对太阳能的利用率仅为3%~5%<sup>[6]</sup>,这在很大程度上制约了该技术的实际应用。为了扩展TiO<sub>2</sub>的光响应范围,人们探索了以金属离子、金属氧化物掺杂或多种离子共掺杂的方法对TiO<sub>2</sub>光催化剂进行改性,取得了有意义的进展<sup>[7-8]</sup>。本研究首先在溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>/竹活性炭(BAC)的过程中掺杂N元素,再通过等体积浸渍法掺杂Pt,制备了(BAC)负载的共掺杂型催化剂Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC,并用样品分别在紫外光及氙灯照射下对水溶液中的甲醛进行降解,考察了其光催化活性及元素掺杂对不同光源条件下的光催化效果产生的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

试剂:钛酸四丁酯,化学纯;无水乙醇,冰乙酸,盐酸,磷酸,乙酸铵,乙酰丙酮,均为分析纯。

仪器: SX2-4-10 箱式电阻炉(配有 AI-518P 程序型智能温度控制调节器); S-3400 扫描电镜,日本东芝公司; ASAP 2020 型比表面积分析仪,美国麦克仪器公司; MAGNA-IR 型红外光谱仪,美国尼高力公司; XTRA 型旋转阳极 X 射线衍射仪,瑞士 ARL 公司; PE-2400 元素分析仪,美国 PE 公司; PHI 5000 VersaProbe X 射线电子能谱仪,日本 Ulvac-Phi 公司; UNICO UV-2102 C 紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司; KF-5L 静音空气泵,杭州德克尔实验设备有限公司; DHG-9123 型电热恒温鼓风干燥箱; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; JJ-100 型电子分析天平; 17 W, 253.7 nm 紫外灯; 350 W 氙灯; 转子流量计; 自制夹套光催化反应器。

### 1.2 Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 的制备

将 12.5 mL 钛酸四丁酯加入到 45 mL 无水乙醇中,在剧烈搅拌下缓慢滴入 100 mL 蒸馏水中,同时加入 10 mL 乙酰丙酮以及 2 mL 聚乙二醇,并用 1 mol/L 的盐酸调节至 pH 值为 2.0~3.0,强烈搅拌 2 h 使水解完全,得澄清透明的胶体溶液,即 TiO<sub>2</sub> 溶胶。

将制得的 TiO<sub>2</sub> 溶胶在磁力搅拌下加入尿素 7.6 g,反应 30 min 后加入经水洗、干燥后的竹活性炭继续搅拌 1 h,超声波处理 20 min,静置 24 h 后过滤,用无水乙醇和去离子水洗涤数次,将负载后的活性炭在 120 °C 下干燥 2 h,然后分别于不同温度下焙烧 2 h,得到氮掺杂的活性炭负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 N/TiO<sub>2</sub>/BAC(如果前面不加入尿素就得到活性炭负载型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 TiO<sub>2</sub>/BAC)。

将 N/TiO<sub>2</sub>/BAC 通过等体积浸渍法用氯铂酸溶液(5 g/L)浸渍,同时搅拌 2 h 后,加入硼氢化钠还原 3 h 后,55 °C 下真空干燥 2 h,得到铂、氮共掺杂活性炭负载型二氧化钛光催化剂 Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC。

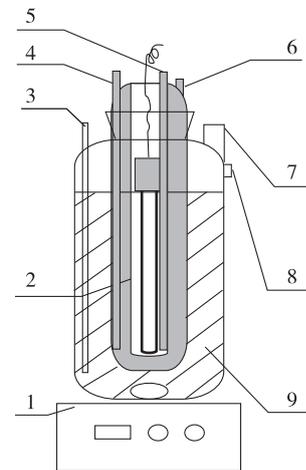
### 1.3 甲醛去除效果的评价

以水溶液中甲醛的去除率为指标考察样品的光催化活性,反应装置如图 1 所示。实验中采用 17 W 紫外灯、350 W 氙灯作用光源,甲醛初始质量浓度为 5 mg/L,溶液体积为 800 mL,反应前预吸附 1 h,光催化反应持续 315 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 的表征

2.1.1 比表面积和孔径分析 氮气吸脱附等温线的测定使用的是美国 Micromeritics-3000 系统。将样



1. 磁力搅拌器 magnetic stirring apparatus; 2. 光源 light; 3, 5. 空气入口 inlet; 4. 冷凝水入口 condensate water inlet; 6. 冷凝水出口 condensate water outlet; 7. 取样口 sample connection; 8. 气体出口 air outlet; 9. 甲醛水溶液 formaldehyde aqueous solution

图 1 光催化降解反应装置图

Fig. 1 Liquid-bubble phase photo-reactor

品在一定温度下进行氮气吹扫处理, BET 法测定样品的比表面积, BJH 法通过等温线的脱附值计算孔分布。样品 TiO<sub>2</sub>/BAC、N/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线和孔径分布分别如图 2, 图 3 所示, 表 1 中显示了样品的 BET 比表面积与孔结构参数。

由图 2 可知, 样品 TiO<sub>2</sub>/BAC、N/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线都表现为 VI-型等温线(IUPAC 分类), 说明掺杂并没有改变等温线类型, 但是, 吸脱附等温线的吸附平台位置、倾斜度、脱附滞后程度等均出现了明显变化, 说明掺杂后样品的比表面积、外比表面、孔容和孔径都有了明显变化, 掺杂使样品比表面积下降。由图 3 的孔径分布图可知, 掺杂后孔容也减小, 共掺杂使孔容减小更明显, 结果见表 1。掺杂 N、掺杂 Pt 以及共掺杂 Pt、N 后, 比表面积从 1 253. 021 m<sup>2</sup>/g 分别下降至 696. 392、717. 586 和 641. 333 m<sup>2</sup>/g, 孔容(按照单点吸附法计算)也发生比较明显的下降, 其中中孔及大孔孔容下降较微孔孔容更明显, 并且微孔率在掺杂后均出现不同程度的上升, 平均孔径均下降, 这些都说明, 掺杂后 Pt、N 也主要是沉积在活性炭的表面和大中孔道内, 从而使大、中孔朝微孔发展, 平均孔径下降。

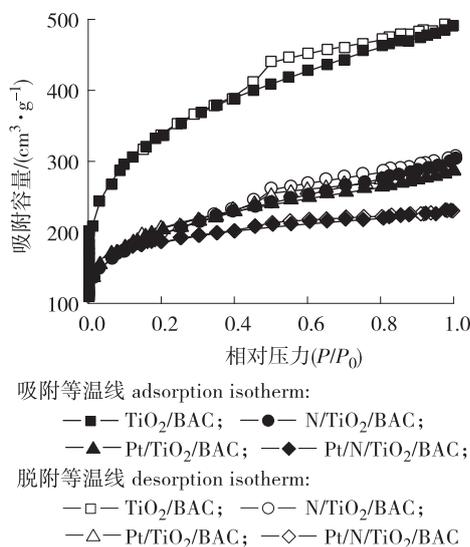


图 2 氮气吸脱附等温线

Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms for the samples

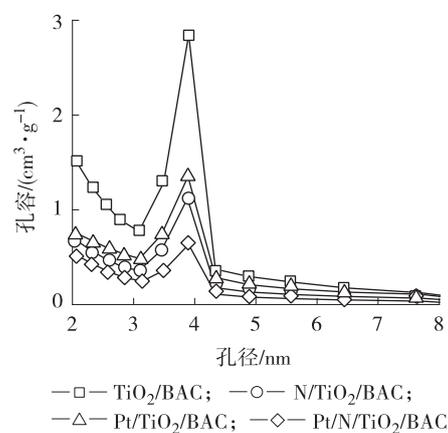


图 3 光催化剂的孔径分布

Fig. 3 Pore distribution of the samples

表 1 催化剂的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and porosity parameters of the samples

样品 samples	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) BET surface area	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) micropore volume	中孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) mesopore volume	大孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) macropore volume	微孔率/% micropore ration	平均孔径/nm average pore size
TiO <sub>2</sub> /BAC	1253. 021	0. 275	0. 566	0. 182	26. 89	3. 065
N/TiO <sub>2</sub> /BAC	717. 586	0. 196	0. 225	0. 012	45. 27	2. 414
Pt/TiO <sub>2</sub> /BAC	696. 392	0. 150	0. 295	0. 015	32. 61	2. 644
Pt/N/TiO <sub>2</sub> /BAC	641. 333	0. 204	0. 140	0. 009	57. 79	2. 201

**2.1.2 XRD 分析** 取 TiO<sub>2</sub>、N/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化剂进行研磨处理, 细度在 1 μm 左右。在 XTRA 型旋转阳极 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 采用 Jade 软件进行读图分析。图 4 显示了 TiO<sub>2</sub>、Pt/TiO<sub>2</sub> 与 N/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图, 3 者均在 25°附近出现明显的衍射峰, 说明 3 种催化剂的晶型均为锐钛矿型, 可见 N、Pt 的掺杂不会改变 TiO<sub>2</sub> 的晶型类型。图谱上没有出现明显的 N、Pt 衍射峰, 说明催化剂制备过程中形成的氮、铂化合物微晶颗粒也很小, 无法呈现明显的 XRD 峰, 或者 N、Pt 已经掺杂到 TiO<sub>2</sub> 骨架中。同时观察到掺杂后, N/TiO<sub>2</sub> 在 25°附近的锐钛矿型衍射峰出现了较明显的位移, 可能是 N 进入到 TiO<sub>2</sub> 晶

格引起的<sup>[9]</sup>。通过 Scherrer 公式( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ )计算晶粒尺寸发现,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{N}/\text{TiO}_2$  和  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸分别为 18.56、17.47、18.78 nm。表明 N 掺杂使催化剂晶粒粒径有所减小,有助于减少纳米  $\text{TiO}_2$  的团聚现象,而 Pt 的掺杂对催化剂晶粒粒径影响不明显。

**2.1.3 XPS 分析** 为了进一步说明元素的存在形态,对煅烧温度 450 °C 的  $\text{TiO}_2/\text{BAC}$  和  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  ( $\text{Pt} 1.0\%$ ) 样品进行了 XPS 分析(图 5)。 $\text{TiO}_2/\text{BAC}$  的 XPS 谱图中出现了 Ti 2s(571 eV), O 1s(530 eV), Ti 2p(458 eV) 及 C 1s(284 eV) 峰,  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  的 XPS 谱图中出现了 Ti 2s(565 eV), O 1s(530 eV), Ti 2p(458 eV), C 1s(284 eV), N 1s(399 eV) 及 Pt 4f(76 eV) 峰。

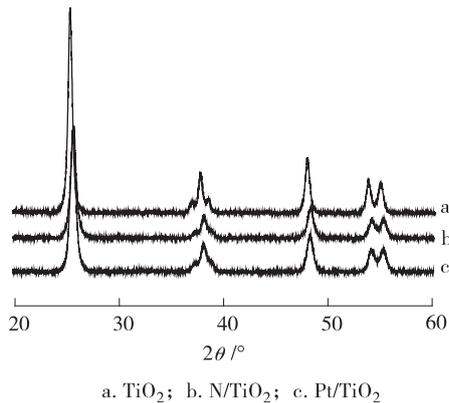


图 4 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns for samples

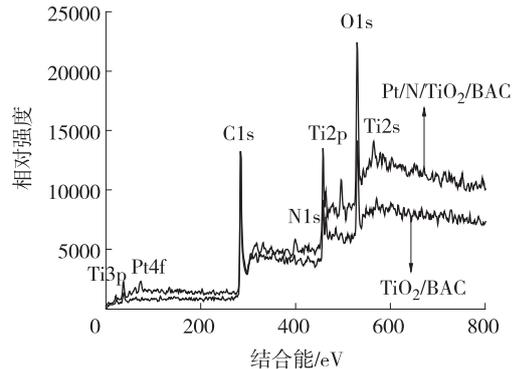


图 5 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra

N 1s 峰和 Pt 4f 峰的出现说明 N、Pt 通过化学键与  $\text{TiO}_2$  相结合。N 可能是取代  $\text{TiO}_2$  晶格上的 O 原子形成 Ti—N,即在热处理过程中,部分 N 原子进入了  $\text{TiO}_2$  晶格,实现了晶格掺氮<sup>[10]</sup>。另外对掺杂前后 Ti 2p XPS 谱进行拟合后发现掺杂后结合能较未掺杂时的结合能略有下降,这可能是因为 N 的电负性小于 O 的电负性<sup>[11]</sup>,从而使 Ti 原子周围电子云密度增加,屏蔽效应增强,电子结合能有所减小。而且  $\text{N}/\text{TiO}_2$  表面存在的  $\text{Ti}^{3+}$  离子可在  $\text{TiO}_2$  的带隙间形成一浅势施主能级<sup>[12]</sup>,可以聚集电子,并转移给在  $\text{TiO}_2$  表面吸附的  $\text{O}_2$ ,有利于抑制光生电子  $e^-$  与空穴  $h^+$  的复合,提高量子化产率<sup>[13]</sup>。Pt 4f 的 XPS 谱拟合峰(图 6)呈现出两个峰,结合能 71.1 eV 的 Pt 4f 7/2 轨道的特征峰,结合能 74.5 eV 的为代表  $\text{Pt}^{4+}$  的特征峰,说明催化剂中 Pt 主要以两种形式存在,即  $\text{Pt}^0$  和  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{Pt}^0$  是聚集电子的中心,也是表面活性位,  $\text{Pt}^0$  的存在正是  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  光催化活性高于  $\text{TiO}_2$  的根本原因所在<sup>[14]</sup>。

## 2.2 掺杂对甲醛去除率的影响

掺杂对甲醛去除率的影响主要来源于两个方面,一方面,掺杂影响了活性炭的孔径结构从而影响了吸附作用;另一方面,掺杂影响光催化活性。

**2.2.1 掺杂对吸附效果的影响** 为了考察样品  $\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  对水溶液中甲醛的吸附能力大小,在避光条件下,将 4 种样品各 1 g 投入到 800 mL 初始质量浓度为 5 mg/L 的甲醛溶液中吸附 315 min,结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出,样品  $\text{TiO}_2/\text{BAC}$  对水溶液中甲醛的吸附率最高可以达到 19.69%,而  $\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$ 、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  与  $\text{Pt}/\text{N}/\text{TiO}_2/\text{BAC}$  样品对甲醛的吸附率分别下降到 19.08%、18.69%、15.89%。结合  $\text{N}_2$  分析结果可知,这是由于掺杂后比表面积下降造成的。避光条件下,样品对甲醛的去除仅发生了吸附作用,因此比表面积是决定样品对甲醛的去除能力的关键因素。掺杂型光催化剂去除甲醛的过程中是发挥了活性炭吸附以及  $\text{TiO}_2$  光催化二者的协同作用,因此,如果提供样品光催化所需的光源条件,其光催化活性大小又会受到样品对甲醛的吸附能力大小的影响。

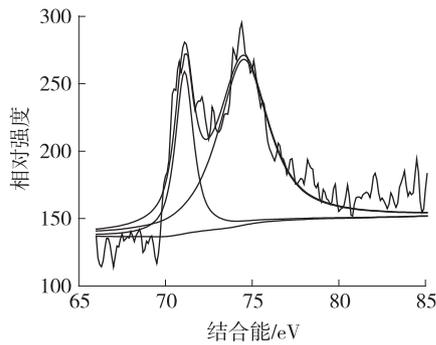


图 6 Pt4f XPS 谱图拟合峰  
Fig. 6 XPS spectra of Pt4f

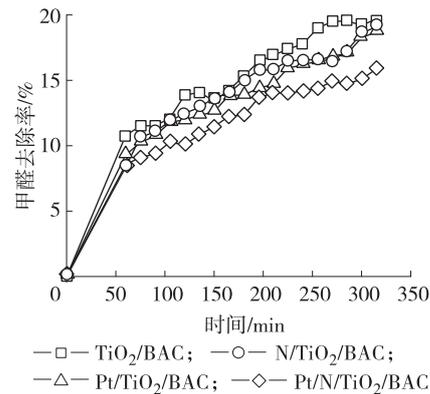


图 7 不同材料对甲醛的吸附率  
Fig. 7 Adsorption of formaldehyde on the samples

**2.2.2 掺杂对光催化效果的影响** 为了说明 Pt、N 的掺杂情况下光催化剂对不同光源响应情况的影响,分别以 17 W 紫外灯、350 W 氙灯(模拟太阳光谱)作为光源,考察样品 TiO<sub>2</sub>/BAC、N/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/TiO<sub>2</sub>/BAC、Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 对水溶液中甲醛的降解效果。样品各取 1 g, 甲醛溶液 800 mL, 初始质量浓度为 5 mg/L, 预吸附 1 h, 315 min 后甲醛去除率如表 2 所示。通过比较可以看出,两种光源条件下, Pt 掺杂均使 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性提高,这是由于催化剂表面形成 Pt<sup>0</sup> 使其光催化活性增强。N 掺杂在两种光源条件下却表现出截然不同的效果,紫外光照射时 N 掺杂使 TiO<sub>2</sub> 光催化活性下降,氙灯照射时光催化活性反而明显增加,这说明 N 掺杂后催化剂的光吸收范围变宽了,使其对可见光区也产生响应。而 Pt、N 共掺杂的 Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 催化剂的甲醛去除率虽然在紫外光条件下较 TiO<sub>2</sub>/BAC 明显下降,但以氙灯作为光源时,其甲醛去除率可以达到样品 TiO<sub>2</sub>/BAC 去除率的 2.6 倍,这说明共掺杂后可以同时发挥出 Pt、N 两种元素掺杂的效果,不仅使光响应范围拓展到可见光区,而且使光催化活性进一步提高。考虑到由于共掺杂后比表面积下降较多,活性炭的吸附作用下降对去除效果不利,如果能够进一步优化制备的工艺以及光催化降解实验条件,很有可能可以获得更好的去除效果。

表 2 紫外光及氙灯照射下的甲醛去除率

Table 2 Removal rate of formaldehyde under UV light and xenon light

样品 samples	紫外灯 UV lamp		氙灯 Xenon lamp	
	去除率/% removal rate (UV)	与 TiO <sub>2</sub> /BAC 去除率之比 ratio of removal rate to TiO <sub>2</sub> /BAC	去除率/% removal rate (xenon)	与 TiO <sub>2</sub> /BAC 去除率之比 ratio of removal rate to TiO <sub>2</sub> /BAC
TiO <sub>2</sub> /BAC	90.76	1.00	43.14	1.00
N/TiO <sub>2</sub> /BAC	87.28	0.96	43.14	1.75
Pt/TiO <sub>2</sub> /BAC	94.23	1.04	58.70	2.39
Pt/N/TiO <sub>2</sub> /BAC	73.60	0.81	64.01	2.60

### 2.3 Pt/N/TiO<sub>2</sub>/BAC 的分离性能

以 BAC 为载体可以使催化剂易于分离回收,为了考察共掺杂型光催化剂的分离性能,将光催化降解后含有负载型光催化剂的甲醛溶液静置一段时间后,负载型催化剂很短时间(约 20 min)内即可沉降到容器底部,同时获得澄清的溶液,而单纯的 TiO<sub>2</sub> 则需要约 60 min 才能完全沉降,可见所制备的负载型光催化剂具有良好的分离性能。

## 3 结论

**3.1 Pt、N 掺杂后催化剂的比表面积、孔容积等均有所下降,对中孔及大孔影响更明显;N、Pt 共掺杂不会改变 TiO<sub>2</sub> 的晶型类型,有利于 TiO<sub>2</sub> 在活性炭表面分散,N 掺杂可以抑制 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相向金红石晶**

相的转变,同时使催化剂晶粒粒径有所减小; N、Pt 通过化学键与  $\text{TiO}_2$  相结合, N 可能的结合方式是取代  $\text{TiO}_2$  晶格上的 O 原子形成 Ti—N 键,即在热处理过程中,部分 N 原子进入了  $\text{TiO}_2$  晶格,实现了晶格掺氮, Pt 掺杂在催化剂表面形成了光催化反应表面活性位  $\text{Pt}^0$ 。

**3.2** 两种光源条件下, Pt 掺杂均使  $\text{TiO}_2$  的光催化活性提高,而 N 掺杂在两种光源条件下却表现出截然不同的效果,紫外光照射时 N 掺杂使  $\text{TiO}_2$  光催化活性下降,氙灯照射时光催化活性反而明显增加,这说明 N 掺杂后催化剂的光吸收范围变宽了,使其对可见光区也产生响应。共掺杂后一方面拓宽了光响应范围,一方面提高了光催化活性, Pt/N/ $\text{TiO}_2$ /BAC 的甲醛去除率达到  $\text{TiO}_2$ /BAC 的 2.6 倍,并且具有良好的分离性能。

#### 参考文献:

- [1] 卢辛成, 蒋剑春, 孙康.  $\text{TiO}_2$ /C 光催化剂的制备及其对甲苯的光催化降解性能研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 54-58.
- [2] ZHANG Xin, LIU Qing-quan. Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(15): 4780-4785.
- [3] 卢辛成, 蒋剑春. 挥发性有机物的治理以及活性炭的应用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2009, 43(1): 45-51.
- [4] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
- [5] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1/2): 505-516.
- [6] XU An-wu, GAO Yuan, LIU Han-qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(2): 151-157.
- [7] DI PAOLA A, GARCÍA-LÓPEZ E, IKEDA S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline  $\text{TiO}_2$  [J]. Catalysis Today, 2002, 75(1/2/3/4): 87-93.
- [8] HU Chun, TANG Yu-chao, JIANG Zheng, et al. Characterization and photocatalytic activity of noble-metal-supported surface  $\text{TiO}_2$ /SiO<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 253(2): 389-396.
- [9] DIWAID O, THOMPSON T L, ZUBKOV T, et al. Photochemical activity of nitrogen-doped Rutile  $\text{TiO}_2$  (110) in visible light [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(19): 6004-6008.
- [10] 刘守新, 陈孝云, 陈曦. 酸催化水解法制备可见光响应 N 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂 [J]. 催化学报, 2006, 27(8): 697-702.
- [11] 印永嘉. 物理化学简明手册 [M]. 北京: 北京高等教育出版社, 1988: 370.
- [12] 黄冬根, 廖世军, 党志. 氟掺杂锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  溶胶的制备、表征及催化性能 [J]. 化学学报, 2006, 64(17): 1805-1811.
- [13] 方艳芬, 黄应平, 刘立明, 等. 掺氮  $\text{TiO}_2$  可见光降解有机污染物的比较研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(23): 2693-2700.
- [14] 杨建军, 李东旭, 张治军, 等. Pt/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{TiO}_2$  的制备、表征及其光催化活性研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2001, 21(4): 277-280.