

Preparation and Characterization of Fe-N Co-doped TiO₂ and Its Effect on Photocatalytic Oxidation of 2-MIB in Water

Liu Dan, Yuan Rong-fang, Zhou Bei-hai*

Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology, Beijing, China

Email address:

ustbdan@126.com (Liu Dan), yuanrongfang@ustb.edu.cn (Yuan Rong-fang), zhoubeihai@sina.com (Zhou Bei-hai)

*Corresponding author

To cite this article:

Liu Dan, Yuan Rong-fang, Zhou Bei-hai. Preparation and Characterization of Fe-N Co-doped TiO₂ and Its Effect on Photocatalytic Oxidation of 2-MIB in Water. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 6, 2017, pp. 469-475. doi: 10.11648/j.sd.20170506.23

Received: October 8, 2017; Accepted: November 9, 2017; Published: November 21, 2017

Abstract: The composite nanoparticles of un-doped, Fe-doped TiO₂, Fe-N co-doped TiO₂ were prepared by sol-gel method, and characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope, and UV-Vis diffuse spectrometer. 2-methylisoborneol (2-MIB) was used as the model compound to investigate the photocatalytic activities of TiO₂, and the effect of water quality on 2-MIB removal was also discussed. The results show that the prepared TiO₂ was mainly anatase, and the band gap of TiO₂ was narrowed and the absorption band moved to the visible direction after Fe³⁺-N³⁻ doping. The best photocatalytic activity was achieved when 0.001% Fe-0.5% N co-doped TiO₂ calcined at 500°C was employed, corresponding to the 2-MIB removal efficiency of 99.90% and pseudo-first order rate constant of 1.371 18 h⁻¹ by photocatalytic oxidation process in 5h.

Keywords: TiO₂, Fe-N Co-doping, Visible Photocatalysis, 2-MIB

Fe-N共掺杂TiO₂制备与表征及光催化氧化水中2-MIB效果研究

刘丹, 袁蓉芳, 周北海

能源与环境工程学院环境工程系, 北京科技大学, 北京, 中国

邮箱

ustbdan@126.com (刘丹), yuanrongfang@ustb.edu.cn (袁蓉芳), zhoubeihai@sina.com (周北海)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 分别制备了非掺杂、Fe-N共掺杂的TiO₂催化剂粉末, 采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)及紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)对其进行分析表征, 以典型臭味物质2-甲基异莰醇(2-MIB)作为目标降解物, 探讨可见光催化氧化2-MIB的效果以及光照波长对2-MIB去除效果的影响。结果表明, 制备的TiO₂以锐钛矿为主, 掺杂Fe³⁺和N³⁻后, 禁带宽度变窄, 吸收光带向可见光方向移动。500°C煅烧, Fe³⁺和N³⁻掺杂量(摩尔百分比)分别为0.001%和0.5%时, 共掺杂TiO₂的光催化活性最优, 可见光源下, 5 h后水中2-MIB的催化降解率为99.90%, 拟一级反应动力学常数为1.371 18 h⁻¹。

关键词: TiO₂, Fe-N共掺杂, 可见光催化, 2-MIB

1. 引言

嗅味问题引起的饮用水危机事件频发,成为国内外给水处理中必须面临和重视的难题。2-MIB为典型的嗅味物质之一,是某些藻类的次级代谢产物,呈土霉味,浓度在ng/L级别即可引起感官上的不悦,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定其限值为10 ng/L。2-MIB具有耐氧化性较强叔醇结构,传统饮用水处理工艺不能将其有效去除[1-2]。

TiO₂光催化氧化技术能产生具有强氧化性的羟基自由基(OH·)和超氧自由基(O₂^{·-}),可高效降解多种有机污染物。但TiO₂本身带隙宽、电子空穴对易复合、太阳能利用率低,需对其进行改性,从而提高其光催化活性。目前对TiO₂的改性多集中在离子掺杂。其中,非金属掺杂主要通过形成杂质能级来减小禁带宽度,从而增强对可见光的响应范围提高TiO₂的光催化性能,金属掺杂将金属离子引入到TiO₂晶格内部,从而可以改变晶相结构、引起晶格缺陷进而抑制电子-空穴对的复合。研究表明,以适当比例进行金属和非金属离子的共掺杂,两者协同作用能够进一步提高可见光下TiO₂的光催化活性[3-10]。

本研究采用溶胶凝胶法制备了非掺杂及Fe-N共掺杂TiO₂纳米粉末,使用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及紫外可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)对其进行表征,并考察可见光催化氧化2-MIB的效果以及光源对2-MIB去除效果的影响,为当前饮用水处理过程中嗅味物质的有效去除提供理论依据。

2. 实验

2.1. 仪器及试剂

光催化降解反应在自制1.5 L的圆柱形石英反应器中进行,反应器底部设置4-7 μm微孔曝气板,中心置以氙灯光源(北京纽比特科技有限公司)。安捷伦气质联用仪7890B GC-5977A MSD(GC-MS);固相微萃取装置(Supelco):DVB/Car/PDMS萃取纤维头;Milli Q超纯水仪(密理博);2-MIB(纯度≥98%,20 mg)购自和光纯株(日本),采用超纯水配置成浓度为20mg/L的储备液,使用时根据需要稀释。钛酸丁酯、硝酸铁、脲(尿素)、无水乙醇、冰乙酸、氯化钠、盐酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),其中NaCl使用前需450℃烘干2 h;

2.2. 催化剂制备

量取无水乙醇120 mL到烧杯中,缓慢加入68 mL钛酸四丁酯,恒温磁力搅拌30 min,得到均匀透明的黄色溶液A;取80 mL冰醋酸作为水解抑制剂,加入120 mL无水乙醇、30 mL蒸馏水,调节pH为2-3之间,依据设定好的掺杂比加入Fe(NO₃)₃·9H₂O和CO(NH₂)₂,混合均匀得到溶液B;磁力搅拌下将溶液B以2滴/s的速度滴入溶液A中,30℃的恒温培养箱中静置陈化1周,形成凝胶;将制得的湿凝胶105℃烘干,得到干凝胶;将干凝胶研磨后500℃煅烧2 h,再次研磨得到不同掺杂比例的Fe-N共掺杂TiO₂粉末。

2.3. 催化剂表征

使用日本理学Dmax-RB X射线衍射仪对样品进行物相分析并计算其粒径大小;用德国Carl Zeiss EVO18扫描电镜观察样品的形貌;采用日本HITACHI U-3010紫外可见漫反射光谱仪分析样品对光的吸收情况,并计算催化剂禁带宽度。采用岛津集团Kratos的Axis UltraLDLD型射线光电子能谱分析TiO₂元素价态。

2.4. 2-MIB光催化降解

配置1 μg/L的2-MIB加入反应器中,加入1 g/L催化剂,避光磁力搅拌40 min,控制通氧量,打开光源,分别在0、0.5、1、1.5、2、3、4、5h时取样,样品静置10 min后,取上清液45 μm滤膜过滤,将20 mL滤液置于40 mL试样瓶中,经顶空固相微萃取(SPME),使用GC-MS测定2-MIB浓度。

2.5. 2-MIB检测

固相微萃取的温度控制为60℃,转速800 r/min,加适量NaCl(0.3 g/L),萃取50 min后立刻手动进样到GC-MS进样口解析5 min后进行检测。

GC选用HP-5 ms毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),高纯(99.999%) He载气,恒压120 kPa,无分流进样,流量1 mL/min,进样口温度250℃,程序升温设定为40℃(5 min)-8℃/min-240℃(2 min)。

MS的传输线温度280℃,离子源温度230℃,电子能量70 eV,溶剂延迟3.5 min,扫描方式选择全扫描(Scan)+选择离子监测(SIM),并以扫描离子m/z:95、135分别作为2-MIB的定量离子和定性离子。

3. 结果与分析

3.1. XRD分析

分别考察非掺杂TiO₂以及Fe-N共掺杂TiO₂的XRD谱图,结果如图1所示。掺杂N³⁻和Fe³⁺后未发现含Fe、N化合物和Fe氧化物的特征峰,但随着掺N³⁻量的增加在衍射角27.44°(110晶面)、36.10°(101晶面)处出现了金红石相的特征衍射峰,说明N³⁻掺入量的增加使Fe-N-TiO₂晶相趋于稳定,有利于金红石相生成。锐钛矿相的特征衍射峰101晶面对应衍射峰宽先变宽后变尖锐,表明样品的晶粒度随着掺N³⁻量的增加有先降低后增大的趋势。随着N³⁻和Fe³⁺掺杂量的增加,101晶面衍射角均发生轻微右移,表明晶格常数变小,说明有比主体原子半径小的杂质原子掺杂进入样品内部。Fe³⁺掺杂量增加样品呈现单一的锐钛矿相,各衍射峰大小强度变化不大,掺杂的Fe³⁺离子进入TiO₂晶格内部取代Ti⁴⁺位置,净余部分正电荷,导致TiO₂晶格内部电荷不平衡,晶体结构发生畸变[11],从而抑制样品晶粒度的进一步变大。根据谢乐公式[12],计算各样品的晶粒度大小,结果见表1。

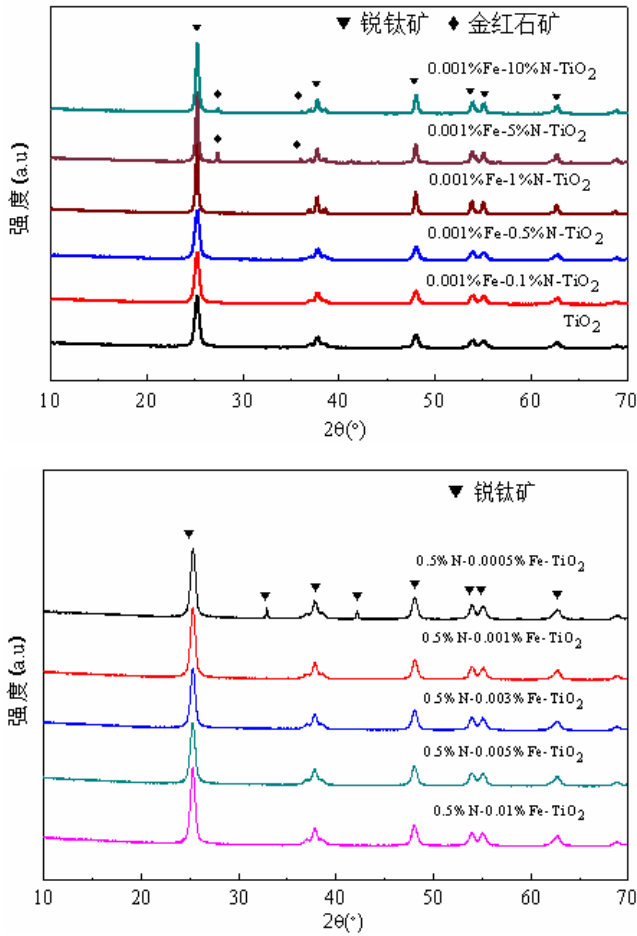


图1 不同铁氮掺杂比的TiO₂ XRD谱图。

表1 Fe-N共掺杂TiO₂晶粒尺寸。

掺杂量	粒径(nm)	禁带宽度(eV)
TiO ₂	24.6	3.25
0.5%N-0.0005%Fe-TiO ₂	23.5	3.22
0.5%N-0.003%Fe-TiO ₂	23.6	3.18
0.5%N-0.005%Fe-TiO ₂	23.5	3.19
0.5%N-0.01%Fe-TiO ₂	23.8	3.20
0.001%Fe-0.1%N-TiO ₂	24.2	3.25
0.001%Fe-0.5%N-TiO ₂	23.5	3.22
0.001%Fe-1%N-TiO ₂	34.8	3.18
0.001%Fe-5%N-TiO ₂	41.7	3.19
0.001%Fe-10%N-TiO ₂	44.3	3.20

从表1可以发现制得的催化剂均为纳米级,随着掺N³⁻量的增加,TiO₂粒径先减小后增大,由于Fe³⁺掺杂量较低,TiO₂粒径在23.5~23.8nm以内,变化不大。掺杂量为0.001%Fe-0.5%N-TiO₂时制得的催化剂粒径最小为23.5nm。

3.2. SEM表征分析

为了更好的了解所制得TiO₂催化剂的形貌和大小情况,对催化剂样品进行了扫描电镜分析,结果如图2所示

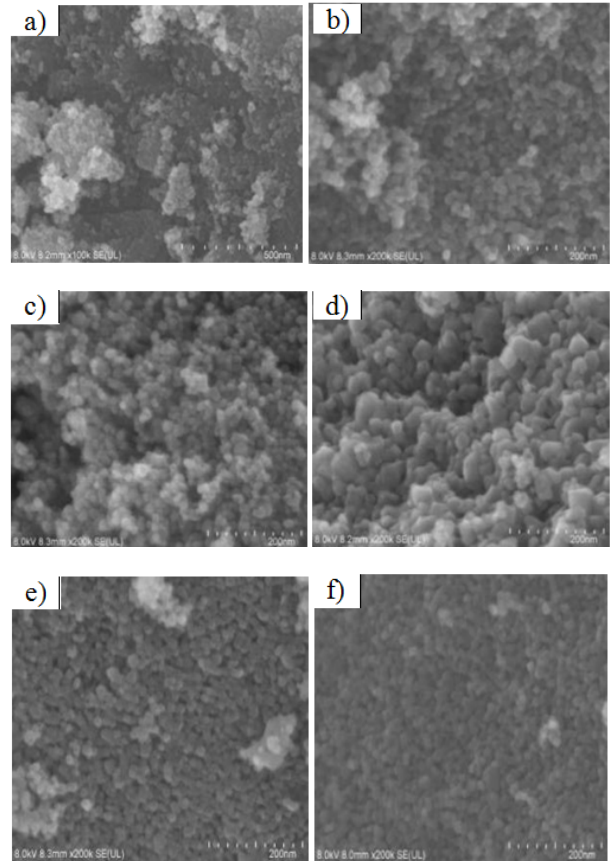


图2 TiO₂ SEM形貌。

a) TiO₂ b) 0.001%Fe-0.1%N-TiO₂ c) 0.001%Fe-0.5%N-TiO₂ d) 0.001%Fe-5%N-TiO₂ e) 0.5%N-0.0005%Fe-TiO₂ f) 0.5%N-0.003%Fe-TiO₂

制得的催化剂样品微观形貌均为类球形粒径在23.5~44.3 nm范围内,非掺杂TiO₂存在局部硬团聚,Fe-N共掺杂TiO₂分散性良好。随着掺N量增加,颗粒粒径先变小后变大,Fe掺杂量增加,催化剂的形貌和尺寸并未发生大的改变,和XRD的表征结果相一致。Fe和N的掺杂消耗大量TiO₂结晶过程所需的能量,使得Fe-N共掺杂TiO₂比非掺杂TiO₂的表面能量低[13-14],晶粒的团聚程度降低,粒径变小,有利于催化活性的提高。

3.3. UV-vis DRS表征分析

采用UV-Vis DRS对不同TiO₂的光吸收情况进行检测,光谱图结果如图3所示,利用Tauc plot公式,以(αhν)^{1/n}对hν作图,得到图形中的直线部分外推至横坐标轴,交点即为禁带宽度值[15]。

(αhν)^{1/n} = A(hν - E_g) 式中: α为吸光指数(与吸光Abs成正比,因此计算时用Abs代替); A为常数; h为普朗克常数, 4.135667 × 10⁻¹⁵ eV·s; ν为光照频率, Hz; E_g为纳米TiO₂的禁带宽度, eV

n直接带隙半导体取1/2, 间接带隙半导体取2

由图3可知,分别提高Fe和N掺杂量TiO₂在紫外和可见光区的光吸收强度均呈现先增加后减小的变化趋势,光吸收范围较非掺杂TiO₂吸收光带边均发生红移。

非掺杂TiO₂的E_g为3.25 eV (见表1), 不同N掺杂量TiO₂的E_g为3.14~3.21 eV, 禁带宽度变窄。掺N后TiO₂的O_{2p}价带上方形成局部中间带隙N_{2p}能级, 且N原子取代O原子形成的氧空位, 导致在导带附近形成Ti³⁺离子能态, Ti原子3d轨道上的电子可与局部中间带隙N_{2p}能级上产生的电子发生相互交联作用, 基于能量最低原理, 整个导带向费米能级EF附近移动[16-17], 从而使禁带宽度变窄, TiO₂光催化性能提高。随着掺N量的增加, E_g先变窄后变宽, 与其出现金红石相(E_g=3.0 eV)结构有关, 因而存在一个最佳N掺杂量。

Fe掺杂TiO₂的E_g为3.18~3.22 eV, 由于Fe³⁺/Fe²⁺的能级略高于TiO₂的导带能级, Fe³⁺/Fe⁴⁺的能级略高于TiO₂的价带能级, 因此随着Fe³⁺的掺入在TiO₂的带隙中将有新的杂质能级产生[18], 使得E_g变窄, 吸收光带发生红移。Fe以Fe³⁺形式取代TiO₂中的Ti⁴⁺, 导致电荷不平衡, 为了保持电中性, 形成浅电荷捕获陷阱, 捕获受激发所产生的自由电子, 抑制电子-空穴对的复合, 当掺杂浓度较小时, 捕获陷阱不足, 因此光催化效果提高不明显, 但当浓度超过一定值时, 使得电子捕获中心太密集, 反而加速了电子-空穴对的复合[19], E_g变宽。这也是Fe的掺杂存在最佳量的原因。

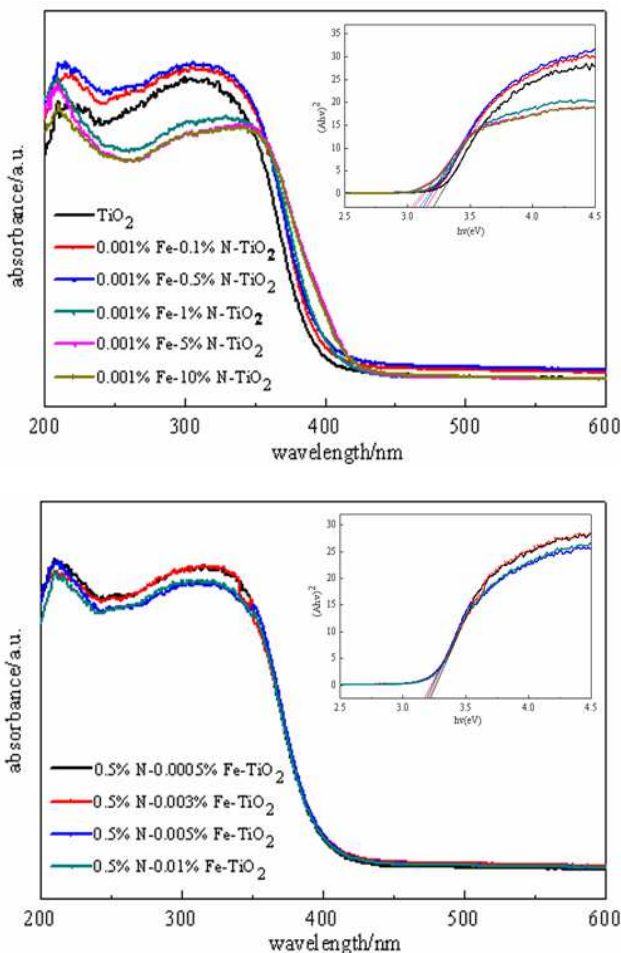


图3 TiO₂的UV-Vis DRS光谱和禁带宽度。

3. 4. XPS表征分析

本文采用溶胶凝胶法制备的N-TiO₂样品只观察到一个结合能为400 eV的N1s峰, 若只是表面吸附态的N, 并

不能影响二氧化钛的能带结构, 不会产生N_{2p}能级, 因此并不能提高可见光的催化活性, 结合后面的可见光催化实验结果, 以及UV-Vis DRS表征结果, 说明N已经掺杂进入二氧化钛晶格, 因此本文将结合能400 eV的N1s峰归属为以间隙掺杂的方式进入二氧化钛晶格的氧化态N, 产生Ti-O-N键所致, 和Sato等的一些文献研究结果一致[20, 21]。

Fe元素的XPS谱图中, 710.7eV处的谱峰对应Fe_{2p3/2}结合能峰, 说明Fe元素是以Fe³⁺的形式部分取代Ti⁴⁺从而存在于TiO₂表面附近的晶格中, 形成Ti-O-Fe网络, 且考虑到铁的掺杂量比较低, 因此XRD谱图并未发现明显的铁的氧化物特征峰。

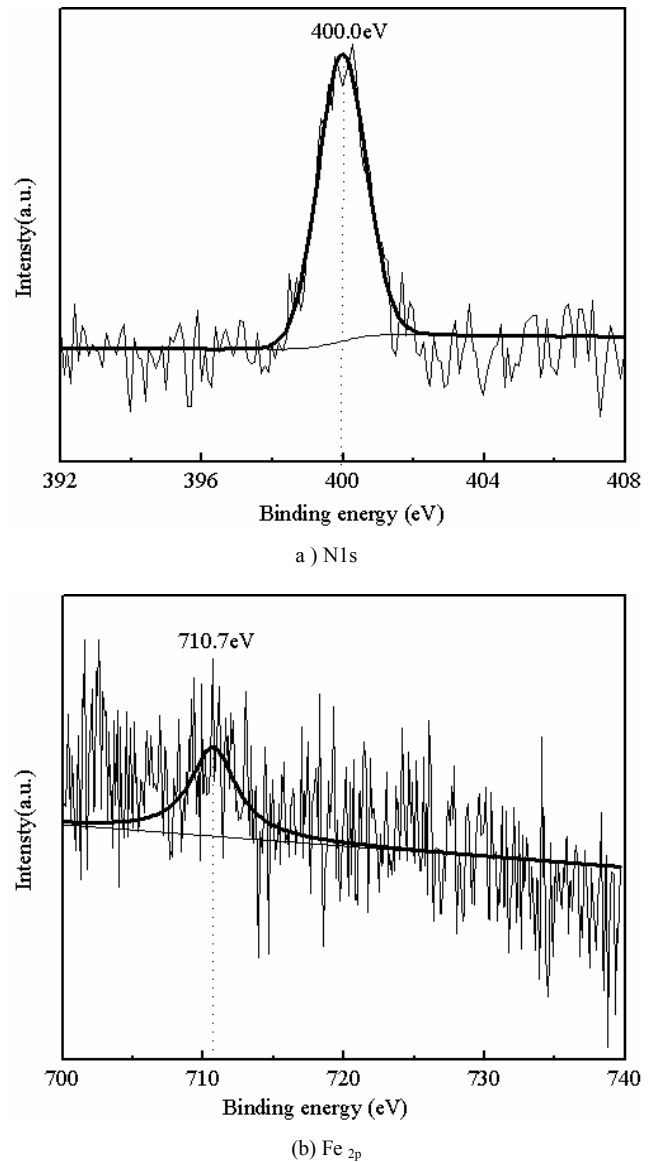


图4 TiO₂的XPS谱图。

3. 5. 2-MIB的可见光降解

光催化反应速率一般受催化剂粒径与表面积、E_g、光源与光强、有机物浓度、pH等的影响。采用截止滤光片模拟可见光下不同TiO₂样品催化氧化2-MIB (1μg/L) 效果, 如图5所示:

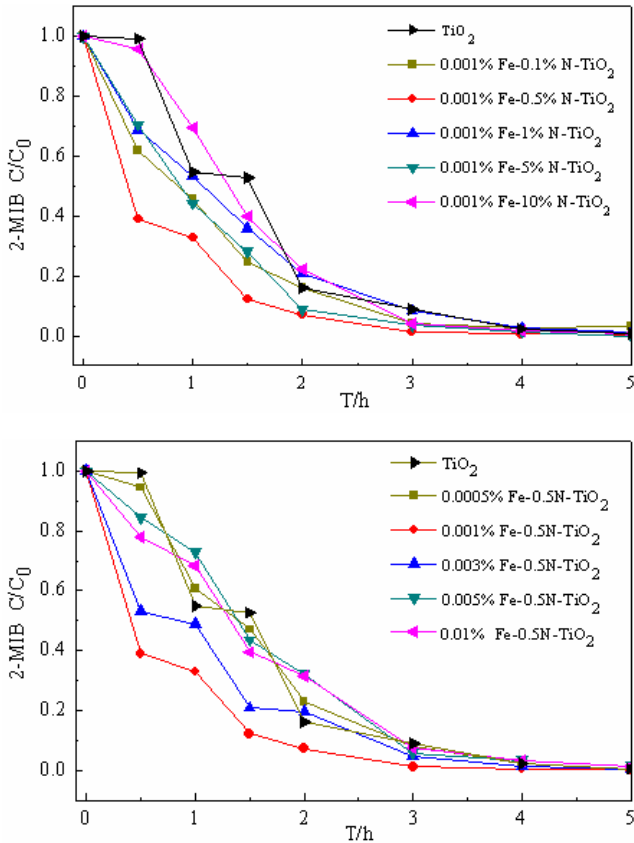


图5 TiO₂ 光催化降解 2-MIB 效果。

单一改变 N 或 Fe 的掺杂量, TiO₂ 可见光催化氧化 2-MIB 的效果都呈现出先升高后降低的趋势, 存在最佳 Fe-N 掺杂比, 反应 5 h 后都能实现 98% 以上的去除率, 掺杂比为 0.001% Fe-0.5% N-TiO₂ 时, 可见光催化活性最佳, 相比于非掺杂 TiO₂, 反应 0.5 h 后 2-MIB 去除率由 7.0% 提高到 61.1%, 反应 5 h 后去除率达到 99.9%。

利用一级反应动力学对 2-MIB 的降解速率进行拟合, 通过线性回归方程 $-\ln(C/C_0) = kt$ (其中 C_0 和 C 分别为 0 时刻和 t 时刻 2-MIB 的浓度, k 为一级反应速率常数), 以 $-\ln(C/C_0)$ 对光照时间 t 作图, 结果如图 6 所示。

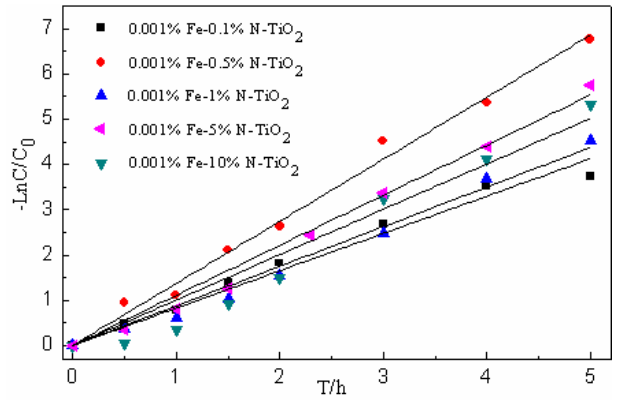
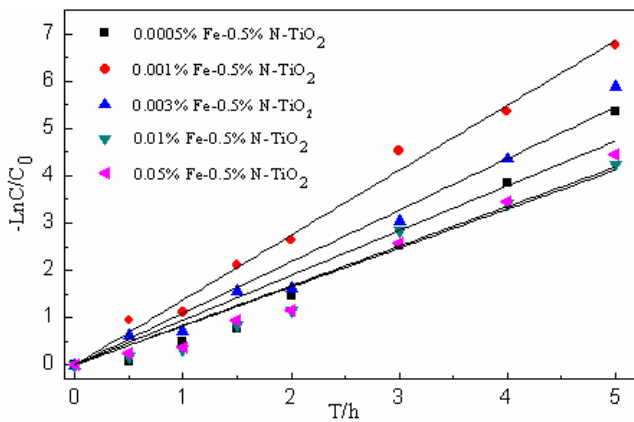


图6 TiO₂ 可见光催化氧化 2-MIB 的假一级反应动力学拟合曲线。

根据拟合结果各反应相关系数 R^2 均大于 0.95, 说明反应符合一级反应动力学, 当掺杂量为 0.001% Fe-0.5% N-TiO₂ 时反应速率常数为 1.371 18 h^{-1} , 催化效果最佳。

3.6. 光源波长的影响

本文分别考察了初始浓度为 $1 \mu\text{g/L}$, 辐照强度 (107 mWcm^{-2}) 相同的前提下, 单一波长为 254nm、365nm、420nm、475nm 以及模拟可见光连续波长 400~480nm 对 Fe-N 共掺杂 TiO₂ 光催化氧化 2-MIB 的影响, 结果如图所示, 可以发现随着单一波长的减小, 2-MIB 的降解效果呈现明显增加, 反应 0.5h 时, 254nm、365nm、可见光、420nm、475nm 照射下, 2-MIB 的去除率分别为: 94.95%、81.49%、61.06%、15.38%、4.65%。由图可知可见光下 2-MIB 的降解效果相对于单一波长 420nm、475nm 照射下的去除效果有所提升, 结合前面的紫外可见漫反射结果, 说明 Fe^{3+} 和 N^{3-} 的掺杂使得二氧化钛的禁带宽度变窄, 由原来的紫外吸收光带发生红移, 波长在 400nm~420nm 之间的光吸收能力增强。当辐照强度相同时, 波长越短所提供的能量就越大, 因此单一波长 254nm、365nm 提供的能量可直接激发产生空穴和光生电子, 催化效果明显提升, 且在 254nm 时光催化效果最佳, 反应 40min 后 2-MIB 去除率达到 98.00%, 基本实现 2-MIB 的完全去除。

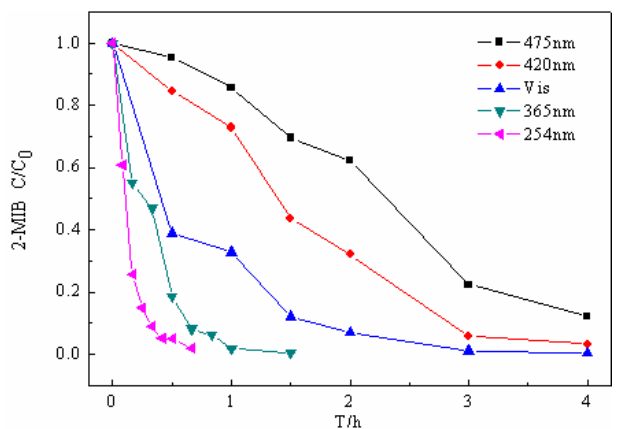


图7 波长对光催化氧化 2-MIB 的影响。

为了探讨不同光源波长下Fe-N共掺杂TiO₂降解2-MIB的效果,在光强相同的前提下,将光源分别为可见光与主波长为365 nm的紫外光下Fe-N共掺杂TiO₂和非掺杂TiO₂降解2-MIB的效果作对比,如图8所示。

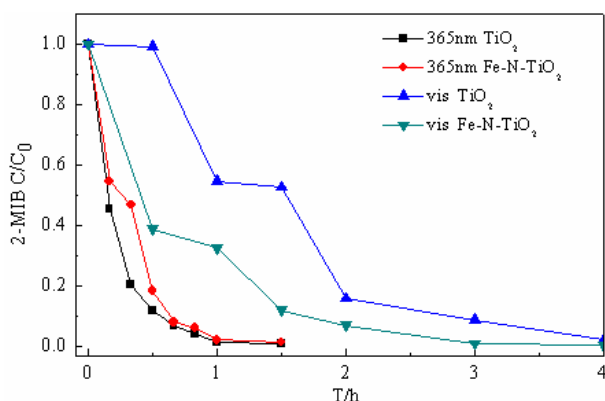


图8 不同光源下TiO₂、Fe-N-TiO₂光催化氧化2-MIB效果。

由图8可知,相对于可见光源,Fe-N共掺杂TiO₂和非掺杂TiO₂在紫外光照射下催化剂的催化活性均明显提高,反应60 min后,去除率分别达到95.64%和98.12%,Fe-N共掺杂TiO₂降解效果低于非掺杂TiO₂。这是因为,TiO₂本身的带隙结构其在紫外光区存在高吸光强度,紫外光源可同时照射在O_{2p}价带和N的掺杂所形成的局部中间带隙N_{2p}能级上产生空穴,而可见光只能照射在新形成的局部能级N_{2p}上产生空穴,且O_{2p}价带高于N_{2p}能级上产生的空穴的反应活性[22],因此相同反应时间内紫外光下Fe-N共掺杂TiO₂表现出的光催化活性低于非掺杂TiO₂。

4. 结论

本文采用溶胶凝胶法制备的Fe-N共掺杂TiO₂粉末为纳米级类球形,最小粒径24.0 nm,主要为锐钛矿相,随掺N量增加出现金红石相,Fe的掺杂不引起晶型变化,吸收光谱发生红移,禁带宽度变窄。掺N和掺Fe量的增加使可见光催化氧化2-MIB效果均呈现出先增加后降低的趋势,当Fe³⁺和N³⁻掺杂量(摩尔百分比)分别为0.001%和0.5%时,2-MIB去除率为99.88%,拟一级反应动力学常数为1.371 18 h⁻¹,光催化活性最佳。不同光照波长下,降解速率常数为254nm>365nm>Vis>420nm>475nm,说明改良后的Fe-N共掺杂TiO₂在波长在400nm~420nm之间的光吸收能力增强;365 nm紫外光下掺杂TiO₂催化氧化速率低于未掺杂TiO₂,与可见光下相反,反应60 min后,去除率分别为95.64%和98.12%。

致谢

本文为中央高校基本科研业务费(FRF-TP-15-047A1)支持,独流减河中上游农村地区水污染控制技术集成与示范(2015ZX07203-011-01)项目的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] Srinivasan R, Sorial G A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(1):1-13.
- [2] Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media [J]. Water Research, 2014, 53(8):215-234.
- [3] 胡裕龙,刘宏芳,郭兴蓬.氮掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J].硅酸盐学报,2010,38(3):535-541.
- [4] Franch M I, Ayllon J A, Peral J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe (III) adsorption onto the TiO₂ surface [J]. Catalysis Today, 2005, 101: 245-252.
- [5] 王丽,陈永,赵辉,等.非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J].材料导报,2015,29(1):147-151.
- [6] 唐守强,何菁萍,张昭.铁掺杂介孔二氧化钛的制备及其光催化性能[J].硅酸盐学报,2012,40(7):951-956.
- [7] 石建稳,陈少华,王淑梅,等.纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的协同效应[J].化工进展,2009,28(2):251-258.
- [8] Ozaki H, Shinji Iwamoto A, Inoue M. Marked Promotive Effect of Iron on Visible-Light-Induced Photocatalytic Activities of Nitrogen- and Silicon-Codoped Titanias [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(45):17061-17066.
- [9] 盛国栋,李家星,王所,等.提高TiO₂可见光催化性能的改性方法[J].化学进展,2009(12):2492-2504.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528):269-71.
- [11] 岳林海,水淼,徐铸德.稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J].浙江大学学报(理学版),2000,27(1):69-74.
- [12] ZACHARIASEN W H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1945, 255.
- [13] 冯光建,刘素文,修志亮,等.氮掺杂二氧化钛纳米粉体的制备及光催化性能的研究[J].中国粉体技术,2008,14(3):39-42.
- [14] 夏璐,王磊,胡伊旭,等.氮掺杂二氧化钛可见光催化降解曙红Y溶液[J].环境工程学报,2013,7(3):825-830.
- [15] Santos R D S, Faria G A, Giles C, et al. Iron insertion and hematite segregation on Fe-doped TiO₂ nanoparticles obtained from sol-gel and hydrothermal methods [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10):5555-5561.
- [16] Gao H, Zhou J, Dai D, et al. Photocatalytic Activity and Electronic Structure Analysis of N-doped Anatase TiO₂: A Combined Experimental and Theoretical Study [J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(6):867-872.

- [17] 戴冬梅, 周晶, 曲亚栋, 等. N掺杂TiO₂的催化活性与电子结构关系探究[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(6):799-802.
- [18] Morikawa T, Ohwaki T, Suzuki K I, et al. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO₂, loaded with Fe, Cu or Pt [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 83(1-2):56-62.
- [19] 黄东升, 陈朝凤, 李玉花, 等. 铁、氮共掺杂二氧化钛粉末的制备及光催化活性 [J]. 无机化学学报, 2007, 23(4):738-742.
- [20] And J L G, Stout J D, Burda C, et al. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂-xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale [J]. Cheminform, 2006, 108(4):1230-1240.
- [21] Sato S, Nakamura R, Abe S. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping [J]. Applied Catalysis A General, 2005, 284(1-2):131-137.
- [22] Nakamura R, Tomoaki Tanaka A, Nakato Y. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(30):10617-10620.