

文章编号: 1004 - 0609(2006)05 - 0847 - 06

离子掺杂对纳米 TiO_2 薄膜光催化性能的影响^①

许珂敬, 杨新春, 李正民

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备含有不同掺杂离子的 TiO_2 溶胶和纳米粉, 采用浸渍提拉法将溶胶涂敷在自制的多孔陶瓷膜件上, 考察其对蚁酸溶液(1%)的光降解作用。研究表明, 在适宜掺杂浓度(1% Fe^{3+} , 0.5% La^{3+} (摩尔浓度))下, $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ 膜的光催化性能最好。采用 X 射线衍射仪分析、原子力电子显微镜和吸收光谱仪等研究单独掺杂 Fe^{3+} 、 La^{3+} 和复合掺杂 $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 离子的作用及膜的性能, 从而确定出提高 TiO_2 光催化活性的最佳掺杂工艺。

关键词: TiO_2 薄膜; 光催化活性; 离子掺杂; 电子-空穴对; 烧结温度

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Influence of different ion dopants on photocatalysis of nano- TiO_2 coating film

XU Ke-jing, YANG Xin-chun, LI Zheng-min

(School of Materials Science and Technology, Shandong University of Technology,
Zibo 255049, China)

Abstract: The TiO_2 sol and nano-powders with different dopants were prepared by sol-gel method. The nano-film was coated on the self-made porous ceramic by dipping-lift process. The photodegradation of formic acid solution (1%) on TiO_2 film with different dopants was studied. The results show that the $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ film with the appropriate doping concentration (1% Fe^{3+} , 0.5% La^{3+} (mole fraction)) has better photocatalytic activity. The roles and mechanism of doping Fe^{3+} , La^{3+} and co-doping $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$ ions were studied by XRD and absorption spectra. And the appropriate doping procedure for increasing TiO_2 photocatalytic activity was determined.

Key words: TiO_2 coating film; photocatalytic activity; ions doping; electron-hole pairs; sintering temperature

半导体光催化作用能消除和降解有机污染物, 能将大部分有机物深度氧化成 CO_2 和 H_2O , 无二次污染, 是近年来人们关注的绿色环保技术中的一个研究热点。纳米 TiO_2 比表面大, 具有较强的光催化降解能力^[1, 2], 但要将其技术实现工业化, 需要解决纳米 TiO_2 固载化的问题^[3]。多孔陶瓷用于净化水存在着易堵塞、冲洗困难, 且冲洗时需用酸性水的缺点, 又会造成二次污染。本研究采用高温煤气净化用陶瓷过滤器, 将掺杂的 TiO_2 纳米光催

化材料涂敷于蜂窝陶瓷膜件上, 使过滤与光催化氧化作用有机地结合起来, 以期有效地处理有机废水或废气, 克服单纯蜂窝陶瓷或单纯光催化材料净化废水或废气的缺点。

TiO_2 光催化剂的主要缺点: 1) 吸收波长范围窄, 吸收波长阈值大都有紫外区, 利用太阳光比例低(仅占 3% ~ 5%); 2) 载流子复合率高, 光量子效率低; 3) 起主要光催化作用的锐钛矿相的烧结温度较低, 一般不能超过 500 $^{\circ}\text{C}$, 否则会变成催化

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA333040)

收稿日期: 2005 - 09 - 08; 修订日期: 2006 - 03 - 02

通讯作者: 许珂敬, 教授; 电话: 0533-2781665; 传真: 0533-2781321; E-mail: xukj@sdut.edu.cn

作用较弱的金红石相。若要提高锐钛矿相的吸附强度, 需要提高其烧结温度, 这就形成了一对矛盾。因而对 TiO_2 进行改性是必要的。利用不同离子掺杂以提高 TiO_2 光催化性能是较为有效的措施。

已有不少文献报道了不同掺杂剂对 TiO_2 光催化性能的影响。Kakuta 等^[3, 4] 研究了氧化物如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 MoO_3 等对 TiO_2 光催化性能的影响。Choi 等^[5] 和 Arana 等^[6] 系统地研究了过渡金属氧化物掺杂的 TiO_2 光催化性能和空穴-电子复合间的关系。岳林海等^[7]、于向阳等^[8] 和 Ping 等^[9] 研究了稀土元素掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响, 但对复合掺杂对其影响的研究却很少。本文作者以蜂窝陶瓷为光催化剂的载体, 通过对单独掺杂过渡元素(如 Fe^{3+} 离子), 单独掺杂稀土元素(如 La^{3+}) 离子的作用和复合掺杂 $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 离子对改善 TiO_2 光催化性能的作用进行了比较研究, 总结出过渡元素、稀土元素及过渡元素/稀土元素复合来改善 TiO_2 性能的作用机理, 从而确定出提高 TiO_2 光催化活性的最佳掺杂工艺。

1 实验

1.1 蜂窝陶瓷膜件的制备

采用山东铝厂生产的 W100 刚玉粉体作为骨料, 以长石作为助烧结剂, 塑性粘土如滑石、高岭土、介休土和膨润土等为粘结剂, 它们的添加量按膨胀系数较小的堇青石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.3\text{SiO}_2$) 的摩尔比添加。采用挤压成型法制备蜂窝陶瓷坯件, 在 1350°C 下烧结成蜂窝陶瓷膜片, 孔壁厚为 0.2 mm , 孔密度为 67 cm^{-2} 。

1.2 Sol-gel-浸渍提拉法涂敷不同掺杂剂的纳米 TiO_2 膜层

以钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为 TiO_2 的前驱体, 无水乙醇为溶剂, 去离子水作为水解剂, 采用 Sol-gel 法制备 TiO_2 溶胶, 采用浸渍-提拉法将其涂敷于蜂窝陶瓷上, 最后在 500°C 下烧成即可^[10]。

掺杂和复合掺杂 TiO_2 溶胶的制备方法几乎与上述方法一样, 不同的是以硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为掺杂金属离子 Fe^{3+} 和 La^{3+} 的源物质, 将适量的金属硝酸盐溶入加有一定量去离子水的适量醋酸中, 然后将其溶入预先水解的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶液中, 再进行与上述相同的操作。分别以 $\text{SFe}(x)$ 、 $\text{SLa}(y)$ 和 $\text{SFe}(x)/\text{La}(y)$ 表示单独添加 Fe^{3+} 和 La^{3+} 以及复合添加

Fe^{3+} 和 La^{3+} 离子的 TiO_2 试样, 这里的 x 和 y 分别表示 Fe^{3+} 和 La^{3+} 离子的浓度。涂膜后的试样均于 500°C 煅烧 1 h , 重复涂膜和烧成几次, 可得不同次数的涂膜。对不同温度下煅烧 0.5 h 而成的粉末进行 X 射线衍射分析。

1.3 性能测试

1) X 射线衍射分析: 采用 Rigaku. D/maxr B 型 X 射线衍射仪测试试样的晶相类型。

2) 采用 DNJ-72 型旋转粘度计测定溶胶的粘度。

3) 膜的显微结构分析: 将蜂窝陶瓷片进行精密抛光后再涂敷纳米光催化膜。采用 MultiMode NS III 型原子力显微镜(AFM) 观察煅烧后的各种光催化纳米膜的显微结构。仿照以上试样标号将各种膜试样分别表示为 TiO_2 、 SLa 、 SFe 和 SFe/La 。

4) 光催化性能: 采用 722 型分光光度计在 465 nm 波长下测定光催化膜的光降解性能。将涂有一定质量涂层的蜂窝陶瓷片置于盛有 150 mL 浓度为 10 mg/L 蚁酸溶液的 200 mL 玻璃烧杯中, 并进行磁力搅拌 4 h , 使吸附达到平衡后再进行光降解反应。将其置于 800 W 高压汞灯下 $15\sim 20\text{ cm}$ 处, 在灯启动正常后开始计时, 每 30 min 取样一次测试其吸光度。溶液的浓度与吸光度(A) 成正比, 其降解率可以表示为 $(A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$, A_0 为溶液的初始吸光度, A_t 为溶液光照一定时间后的吸光度。

5) 采用 UV-1800 SPC 光谱仪记录不同溶胶试样的 UV-Vis 吸收光谱。

6) 采用 NOVA300 氮吸附仪测定粉末的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 不同离子的掺杂作用

为了方便, 利用粉末的某些特性来考察膜的特性, 因为相同成分膜的某些特性和粉末特性是一样的, 如晶型转变温度、一次颗粒大小等。根据前期的研究工作, 本文作者选择过渡金属以铁元素和稀土金属镧作为单独掺杂和复合掺杂的元素以研究其掺杂作用。

2.1.1 铁元素的掺杂

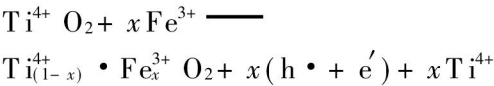
不掺杂和不同离子掺杂的 TiO_2 干凝胶在 500°C 下烧结的试样 TiO_2 、 $\text{SFe}(1)$ 、 $\text{SLa}(0.5)$ 和 $\text{SFe}(1)/\text{La}(0.5)$ 的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由

图 1 可看出, 所有试样均为锐钛矿相。其中的含铁化合物为 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。根据 Scherrer's 公式计算出掺杂 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 试样的粒径为 8.64 nm, 比表面的测试结果(表 1)表明, 铁元素的存在并没有明显增加粉末的比表面积。

表 2 所列为不同掺杂离子不同掺杂量下膜的光照时间与降解率的关系。由前期研究^[10]知, Fe^{3+} 离子的掺杂量在 1% 内最佳, 光照 30 min 时, 对蚁酸

的降解率达 68.27%, 180 min 后高达 84.63%, 效果很显著。说明只要进一步优化光源, 优化降解条件可将有机物全部除去。

从化学观点看, 金属离子掺杂可能在半导体中引入了缺陷或改变结晶度成为电子或空穴的陷阱而延长了其寿命。在 TiO_2 晶体中, Ti^{4+} 的负离子配位数为 6, 其离子半径是 68 pm, 而 Fe^{3+} 的离子半径为 69 pm, 与 Ti^{4+} 的接近。当将其掺入到 TiO_2 晶体时, 较易取代晶格位置上的 Ti^{4+} , 发生缺陷生成反应^[6]:



Fe 是变价元素, 既可成为光生电子的浅势捕获阱, 又可成为空穴的浅势捕获阱, 因而 Fe 的加入会导致光生电子/空穴对的有效捕获, 抑制载流子的复合。根据晶体场理论, Fe^{3+} 捕获一个光生电子后, 电子轨道的半充满状态被除数破坏, 形成 Fe^{2+} , 为了使系统能量最低而保持稳定状态, Fe^{2+} 容易失去一个电子重新回到 Fe^{3+} , 外层电子轨道恢复半充满状态。又由于 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 的能级与 $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$ 的能级接近, 因此被 Fe^{3+} 捕获的电子容易转移至表面的 Ti^{4+} , 从而完成光生电子的迁移。 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 是共同存在的, Fe^{3+} 是光生电子的捕获阱, Fe^{2+} 是光生空穴的捕获阱, 在两者的协同作用下, 载流子得到有效分离, 催化活性得到提高^[11]。

2.1.2 镧元素的掺杂

镧的添加量为 0.5% 的试样 SLa(0.5) 的 X 射线衍射谱如图 1(b) 所示。在 500 °C 烧结下的晶相还是锐钛矿型, 而晶粒粒度稍有增大, 约为 9.76 nm (表 1)。从表 2 可看出, 掺杂 0.5% La^{3+} 光照 180 min 后, 降解率从原来的 75.35% 上升为 85.75%。

由于 La^{3+} 的离子半径为 115 pm, 远大于 TiO_2 的 68 pm, $y_{\text{La}^{3+}} / y_{\text{O}^{2-}} > 0.65$ 。若 La^{3+} 进入到 TiO_2 的基体中会影响其配位数, 引起晶格畸变, 因而稀土 La^{3+} 离子与 Fe^{3+} 离子不同, 主要分布在 TiO_2 纳米粒子表面。因而掺杂 La^{3+} 离子并不会改变 TiO_2 的禁带宽度。而在 La-TiO_2 混合物中, Ti^{4+} 可以替代 La^{3+} , 但会引起电荷的不平衡, TiO_2 粒子表面将吸附较多的 OH^- 离子, 而这些 OH^- 离子可与光生空穴反应生成活性羟基, 一方面使光生电子和空穴有效分离; 另一方面生成了较多强氧化性羟基参入光催化氧化反应, 从而有效地提高了其光催化性能^[12, 13]。

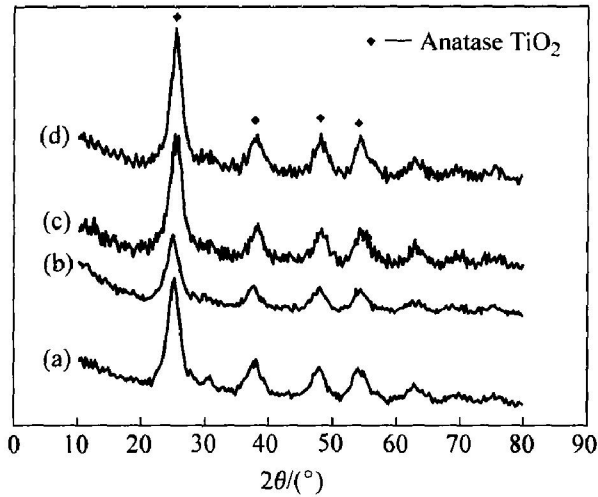


图 1 不同离子掺杂 TiO₂ 试样的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ samples with different dopants
(a) —TiO₂; (b) —SLa(0.5);
(c) —SFe(1); (d) —SFe(1)/La(0.5)

表 1 不同粉末的颗粒特性

Table 1 Characteristics of particles		
Sample	Crystallite size/ nm	Specific surface area/ (m ² · g ⁻¹)
TiO ₂	9.32	138.54
SFe(1)	8.64	141.31
SLa(0.5)	9.76	127.43
SFe(1)/La(0.5)	8.21	145.54

表 2 不同离子掺杂膜不同光照时间的降解率

Table 2 Relation of lighting time and degradation rate				
Lighting time/ min	Degradation rate/ %			
	TiO ₂	SFe(1)	SLa(0.5)	SFe(1)/La(0.5)
30	50.13	68.27	69.25	72.47
60	63.73	72.80	73.64	74.66
90	68.53	76.87	77.74	79.38
120	71.04	79.67	79.96	84.57
180	75.350	84.63	85.75	90.55

另一方面, 掺杂适量的稀土元素还可以提高锐钛矿的烧结温度, 这对于提高 TiO_2 的光催化性能和 TiO_2 光催化膜的吸附强度是很有益处的。已经证明了在 TiO_2 的 3 种晶型中以锐钛矿型的光催化性能为最强, 而当 TiO_2 的煅烧温度当大于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 就会从锐钛矿相逐渐转变成金红石相^[8], 至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时几乎完全转变为金红石相。而当掺杂 $0.5\% \text{La}_2\text{O}_3$ 时, 可抑制 TiO_2 由锐钛矿相向金红石的相转变, 即使烧成温度大于 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, 仍为锐钛矿相。Edelson 等^[14] 讨论了掺杂高熔点的氧化物对 TiO_2 晶型转变的影响, 发现熔点高于 TiO_2 熔点的物质阻碍锐钛矿相向金红石相的转变。如 La_2O_3 的熔点为 $2\ 300\text{ }^\circ\text{C}$, 因而可以提高锐钛矿相的煅烧温度。原因可能是由于在锐钛矿相周围 $\text{Ti}-\text{O}-\text{稀土}$ 元素的键合, 在界面处, 钛原子替代稀土元素晶格中的稀土原子, 不同钛原子位间的相互作用阻止了锐钛矿相向金红石相间的转变。也有一部分未进入晶格的掺杂离子以原氧化物的形式堆积在 TiO_2 晶粒表面, 形成第二相而能够阻止金红石相的晶粒生长, 从而对 TiO_2 的相变起到一定的抑制作用。

2.1.3 复合元素的掺杂

由表 1 和 2 可以看出, 复合掺杂 $\text{Fe}(1\%)/\text{La}(0.5\%)$ 后, 晶粒尺寸比只掺杂稀土元素时减小了近 2 nm 。这种膜的光降解率在光照 180 min 后提高到 90.55% , 与单独掺杂 Fe^{3+} 或 La^{3+} 的也有所提高, 也就是说复合掺杂效果是显著的。可以这样认为, 复合掺杂后, 除了各种离子的单独作用外, 还存在两种离子的复合作用。由吸收光谱曲线(图 2)可以看出, 掺杂 Fe^{3+} (1%) 的谱线和掺杂 La^{3+} (0.5%) 的谱线是平行的, 但开始吸收的位置红移了 20 nm 。在此也证实了掺杂 Fe^{3+} 改变了吸收带隙宽度, 而掺杂 La^{3+} 并不改变带隙宽度。复合掺杂的 $\text{SFe}(1)/\text{La}(0.5)$ 试样的谱线也产生了红移, 且谱线变得更加陡峭。这可能是由于 Fe^{3+} 和 La^{3+} 的相互作用而明显促进了光吸收, 这可以解释为两种掺杂剂在捕获电子流和中间界面电荷的转换中具有协同作用。这里掺杂的 Fe^{3+} 离子既是电子阱又是空穴阱, 会阻碍光生载流子的再复合。掺杂 Fe^{3+} 的纳米 TiO_2 的总光反应活性受阴极极化作用的影响。而在掺杂 La^{3+} 的 TiO_2 中, La^{3+} 可以提供电子空穴。捕集到 La^{3+} 点上的电子接着会将吸附的 O_2 转换成超氧基 O_2^- 。界面电子的转换使其具有阴极极化作用。而在很低 La^{3+} 离子掺杂浓度下的光降解效应并不明显。我们知道, 仅捕集光诱导电子对光反应仅有很少的作用, 由于捕捉到的电子会迅速

与流动空穴再复合。这样仅掺杂 Fe^{3+} 离子或仅掺杂 La^{3+} 是很难改善载流子的分离和同时转换界面电荷的。只有采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$ 复合离子的掺杂才能改变这种状况。在 TiO_2 晶粒中, Fe^{3+} 离子主要作为空穴, 而 La^{3+} 离子则作为电子穴, 电荷载流子就是被这种截除对而阻止再复合的。同时, 阴极极化和阳极极化作用通过界面电荷的转换而被加强, 而总的反应也会因这些中间物质而得到改善。

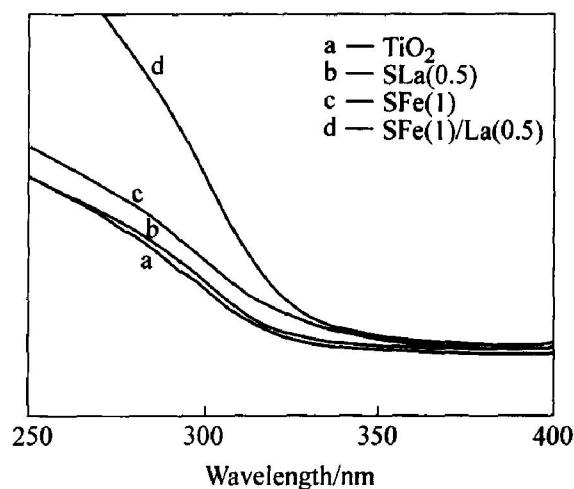


图 2 不同掺杂离子 TiO_2 溶胶的 UV-Vis 光吸收曲线

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of colloidal solution of TiO_2 with different dopants

2.2 不同离子掺杂膜的表面结构

不同离子掺杂的 TiO_2 膜(涂膜次数均为二次)的 AFM 三维图像如图 3 所示。各种膜的表面形貌有明显差别, 表面的均匀性和粗糙度不同。前 3 种膜特别是纯 TiO_2 膜存在许多空隙, 表面极不均匀。而 $\text{Fe}/\text{La}/\text{TiO}_2$ 膜内的粒子分布均匀, 粒子间较致密, $\text{Fe}/\text{La}/\text{TiO}_2$ 膜这种良好的表面结构也会使其具有更好的光催化活性。根据膜的 AFM 二维图像分析, 粒子的大小(粒子的正投影直径)分布进行统计, 结果如图 4 所示。 TiO_2 、 Fe/TiO_2 、 La/TiO_2 、 $\text{Fe}/\text{La}/\text{TiO}_2$ 膜的平均粒径分别为 24.306 、 18.816 、 27.410 和 25.130 nm , 说明离子的适量掺杂对 TiO_2 的粒径影响并不大。这与表 1 的结果是一致的。

3 结论

1) 掺杂过渡元素如 Fe^{3+} 离子, 可以进入 TiO_2 晶格中取代 Ti^{4+} , 发生缺陷反应, 导致光生电子/空穴对的有效捕获, 从而提高 TiO_2 的光催化活性。

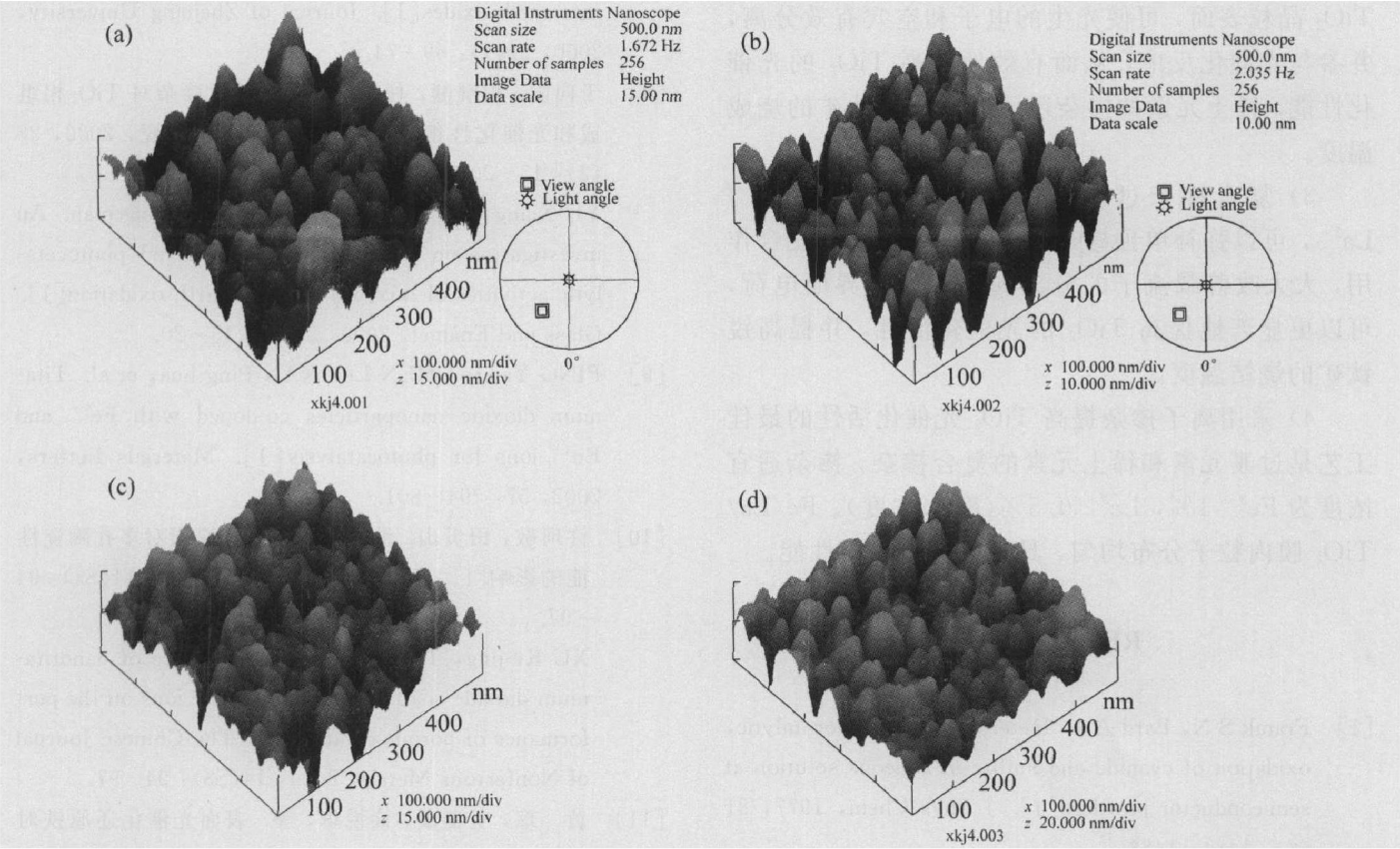


图 3 4 种薄膜的 AFM 三维图像

Fig. 3 AFM three dimensional images of four kinds of films

(a) $-\text{TiO}_2$; (b) $-\text{Fe}/\text{TiO}_2$; (c) $-\text{La}/\text{TiO}_2$; (d) $-\text{Fe}/\text{La}/\text{TiO}_2$

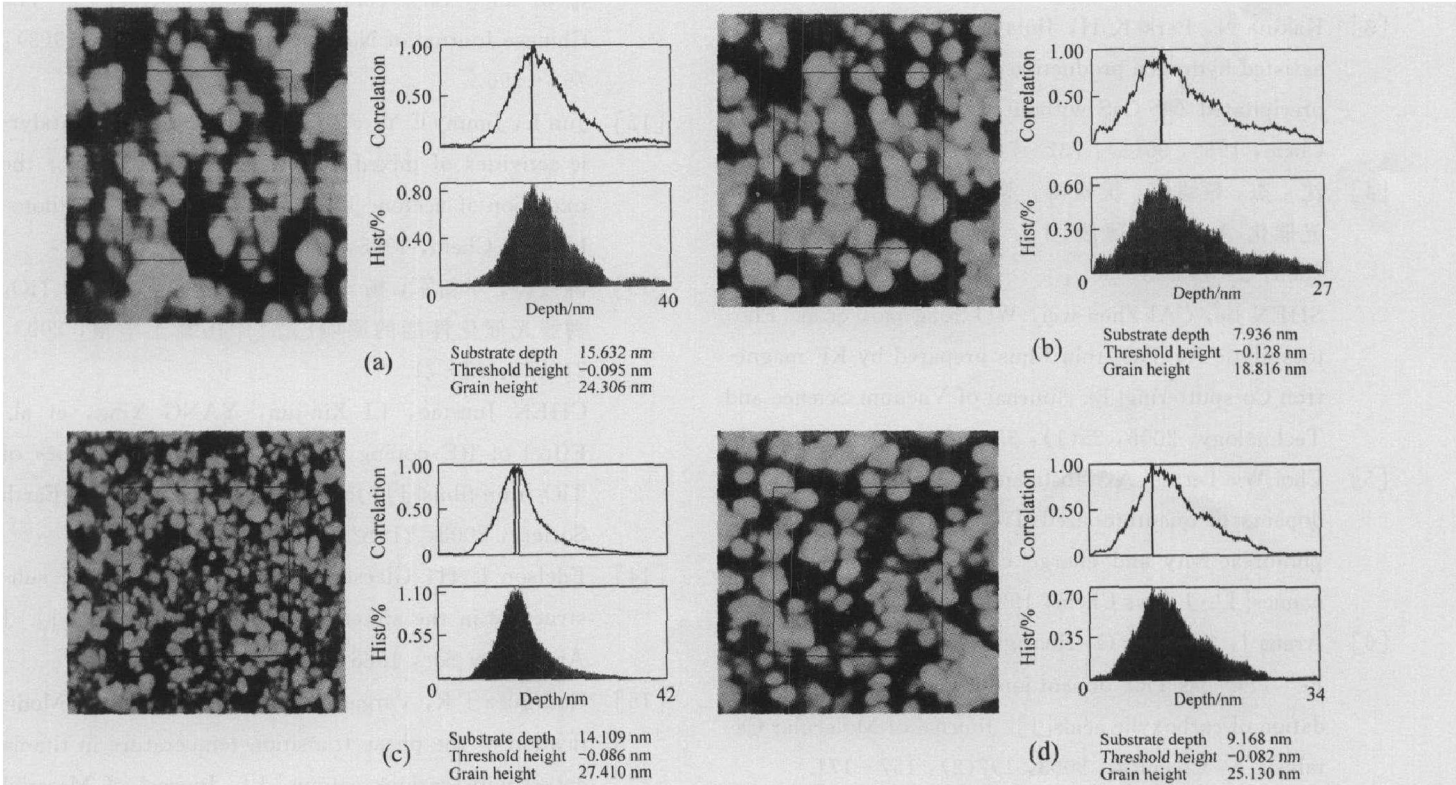


图 4 4 种薄膜的 AFM 二维图像

Fig. 4 AFM two dimensional images of four kinds of films

(a) $-\text{TiO}_2$; (b) $-\text{Fe}/\text{TiO}_2$; (c) $-\text{La}/\text{TiO}_2$; (d) $-\text{Fe}/\text{La}/\text{TiO}_2$

2) 掺杂稀土元素(如 La^{3+}) 离子主要分布在 TiO_2 晶粒表面, 可使光生的电子和空穴有效分离, 并参与光催化反应, 从而有效地提高 TiO_2 的光催化性能。稀土元素的掺杂还可以提高锐钛矿的烧成温度。

3) 复合掺杂过渡元素和稀土元素如 $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$, 可以弥补单独掺杂的不足, 从而产生复合作用, 大大改善载流子的分离和同时转换界面电荷, 可以更显著地提高 TiO_2 的光催化活性, 并提高锐钛矿的烧结温度。

4) 采用离子掺杂提高 TiO_2 光催化活性的最佳工艺是过渡元素和稀土元素的复合掺杂, 掺杂适宜浓度为 Fe^{3+} 1%, La^{3+} 0.5% (摩尔浓度)。Fe/La/ TiO_2 膜内粒子分布均匀, 具有良好的表面性能。

REFERENCES

- [1] Framk S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solution at semiconductor powders[J]. J Phys Chem, 1977, 81(6): 1484 - 1488.
- [2] XIE Yr-bing, YUAN Chun-wei. Photocatalysis of neodymium ion modified TiO_2 sol under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1): 17 - 24.
- [3] Kakuta N, Park K H, Jinlayson M F, et al. Photoreassisted hydrogen production using visible light and coprecipitated ZnS-CaS without noble metal[J]. J Phys Chem, 1985, 89(3): 732 - 741.
- [4] 沈 杰, 蔡臻炜, 沃松涛, 等. 射频磁控共溅射制备光催化 Ag- TiO_2 薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(1): 33 - 36.
SHEN Jie, CAI Zhen-wei, WO Song-tao, et al. Photocatalytic Ag- TiO_2 thin films prepared by RF magnetron Co-sputtering[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2005, 25(1): 33 - 36.
- [5] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. Role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 . Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98(51): 1366 - 1374.
- [6] Arana J, Gonzalez O, Roariguez J M D, et al. Role of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ as TiO_2 dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 197(2): 157 - 171.
- [7] 岳林海, 水 淼, 徐铸德, 等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. 浙江大学学报, 2000, 27(1): 69 - 74.
YUE Lin-hai, SHUI Miao, XU Zhu-de, et al. The AR transformation and photocatalytic activity of TiO_2 rare earth oxides[J]. Journal of Zhejiang University, 2000, 27(1): 69 - 74.
- [8] 于向阳, 程继健, 杜永娟. 稀土元素掺杂对 TiO_2 相组成和光催化性能的影响[J]. 玻璃与陶瓷, 2000, 28(2): 15 - 20.
YU Xiang-yang, CHENG Jir-jian, DU Yong-juan. An investigation on phase transformation and photocatalytic activities of mixed TiO_2 -rare earth oxidation[J]. Glass and Enamel, 2000, 28(2): 15 - 20.
- [9] PING Yang, CHEN Lu, NAN Ping-hua, et al. Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe^{3+} and Eu^{3+} ions for photocatalysis[J]. Materials Letters, 2002, 57: 794 - 801.
- [10] 许珂敬, 田贵山. 纳米 Fe^{3+} - TiO_2 涂膜对多孔陶瓷性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S3): 94 - 97.
XU Ke-jing, TIAN Gu-shan. Influence of nanotitanium dioxide coating film doped Fe^{3+} ions on the performance of porous ceramic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S3): 94 - 97.
- [11] 黄 琼, 王良焱, 徐悦华, 等. 表面光催化还原铁对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 793 - 796.
HUANG Cong, WANG Liang-yan, XU Yue-hua, et al. Influence of Fe deposition on photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite photocatalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 793 - 796.
- [12] Jun L, Jimmy C Y. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO_2 -rare earth oxides for the oxidation of acetone in air[J]. J Photochem Photobiol, A: Chem, 1998, 116(1): 63 - 67.
- [13] 陈俊涛, 李新军, 杨 莹, 等. 稀土元素掺杂对 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(S2): 67 - 71.
CHEN Jun-tao, LI Xin-jun, YANG Ying, et al. Effect of RE doping on photocatalytic properties of TiO_2 thin films[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(S2): 67 - 71.
- [14] Edelson L H, Glaeser A M. Role of particle substructure in the sintering of monosized titania[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(2): 225 - 235.
- [15] Rodrguez T R, Vargas S, Aarroyo M R, et al. Modification of the phase transition temperature in titania doped with various cations[J]. Journal of Material Research, 1997, 12(3): 439 - 442.

(编辑 李艳红)