

文章编号: 1004-0609(2006)12-2092-06

Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂纳米 TiO_2 的相变及其降解水中 CHCl_3 的催化性能^①

许金生¹, 余润兰², 冯泳兰¹, 匡云飞¹

(1. 衡阳师范学院 化学与材料科学系, 衡阳 421008;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 制备一系列 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的纳米 TiO_2 , 并用 X 射线衍射仪进行表征。与单一金属离子掺杂相比, 当 $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$ 和 $x(\text{Ce}^{3+}) \approx 0.010$ 时, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂不仅显著抑制纳米晶 TiO_2 的相转化, 而且大大提高了其热稳定性。在紫外灯辐照下, 用 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂的纳米晶 TiO_2 可降解水中的三氯甲烷, 表现出强的催化活性。随着掺杂 Fe^{3+} 的摩尔分数增大, $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$ 时, CHCl_3 的降解率存在一个最佳值, 而随着掺杂 Ce^{3+} 的摩尔分数增大, CHCl_3 的降解率先是急剧上升, 而 $x(\text{Ce}^{3+}) > 0.020$ 时, 其增势趋缓。

关键词: 纳米二氧化钛; 稀土; 三氯甲烷; 过渡金属离子; 共掺杂; 光催化

中图分类号: O 614

文献标识码: A

Phase transition of Fe^{3+} , Ce^{3+} co-doped nanosized titania and its photocatalytic performance for degradation of CHCl_3 in water

XU Jin-sheng¹, YU Run-lan², FENG Yong-lan¹, KUANG Yun-fei¹

(1. Department of Chemistry and Materials Science,

Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of Fe^{3+} , Ce^{3+} co-doped nano- TiO_2 were prepared and characterized by XRD. Compared with one of Fe^{3+} or Ce^{3+} ions doping, co-dopants not only inhibit the phase transition of nanocrystalline TiO_2 significantly, but also improve its thermal stability remarkably at $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$ and $x(\text{Ce}^{3+}) \approx 0.010$. Strong photocatalytic activity shows for the degradation of trichloromethane in water by the nano- TiO_2 under irradiation of UV light. There is an optimum degradation of trichloromethane at $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$. But the degradation of trichloromethane firstly increases rapidly, then it rises slowly when the mole fraction of Ce^{3+} is over 0.020.

Key words: nanosized titania; rare earth; trichloromethane; transition metal ions; co-doping; photocatalysis

氯化消毒以其工艺简单、经济实用、杀菌效果好而成为一般水厂净化水质的主要手段。但是饮用水氯化后会产生以三氯甲烷为主的有机氯化物^[1]。这些物质大多具有致癌性, 故饮用水的氯化对人体健康的影响越来越被人们所关注^[2]。

TiO_2 光催化氧化法可将有机物直接氧化分解成无毒的二氧化碳, 其光催化性质在环境治理及太阳能转化等领域有重要应用前景, 因而其制备及光催化性质的研究一直受到人们的广泛关注。金属离子掺杂, 非金属氮、碳、硫、硼等掺杂, 半导体复合

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30015)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-09-11

通讯作者: 余润兰, 教授; 电话: 0731-8836943; E-mail: YRL715@sina.com

或用光敏染料进行表面敏化, 可以扩展 TiO_2 的光响应范围, 减少光生空穴和电子复合, 提高太阳光的吸收效率, 改善光催化性能^[3-18]。金属离子的单一掺杂的报道较多, 其中以 Fe^{3+} 或稀土离子的掺杂效果比较好^[5-6, 12, 14-15]。 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 间容易发生氧化还原价态改变, 在体相和表面积累的氧空位, CeO_2 也被广泛用作催化剂的结构助剂和电子助剂, 以提高催化剂的催化活性、选择性和热稳定性^[7-8]。

本文作者采用 Fe^{3+} 和稀土离子 Ce^{3+} 对 TiO_2 进行双金属离子同时掺杂, 制备一系列 TiO_2 纳米材料, 系统研究这两种金属离子同时掺杂对二氧化钛纳米材料的影响, 探讨其对光催化降解水中 CHCl_3 活性的影响。

1 实验

1.1 Fe^{3+} , Ce^{3+} 双金属离子共掺杂的纳米二氧化钛的合成及表征

称取计算量的 CeO_2 , 加入过量的 H_2O_2 和少量稀硝酸, 使 CeO_2 还原为 Ce^{3+} , 徐徐蒸干, 然后加入适量异丙醇使其完全溶解; 称取一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 用一定量的异丙醇溶解, 二者混合成溶液。向上述混合溶液中加入一定量的聚乙二醇作分散剂, 在不断搅拌下加入钛酸丁酯至完全均匀透明, 置于 60°C 烘箱中得透明固体凝胶, 再在 105°C 继续加热 24 h 后得透明干凝胶。用高温控温炉在设定温度下煅烧 1 h 后得到掺杂双金属离子的二氧化钛纳米材料样品。

首先固定 Ce^{3+} 的摩尔分数为 0.020, 依次改变 Fe^{3+} 的摩尔分数, 样品编号分别为 TFC_1 , TFC_2 , TFC_3 和 TFC_4 , 对应于 Fe^{3+} 的摩尔分数分别为 0.005 4, 0.011, 0.020 和 0.070, 然后再固定 Fe^{3+} 的摩尔分数为 0.020, 依次改变 Ce^{3+} 的摩尔分数, 样品编号分别为 TFC_5 , TFC_6 , TFC_3 和 TFC_7 , 分别对应于 Ce^{3+} 的摩尔分数分别为 0.005 0, 0.010, 0.020 和 0.070。将样品 TFC_1 至 TFC_7 分别在 650°C 和 800°C 烧结, 以考察双金属离子配比对物相、组成和晶粒的影响。将 Fe^{3+} , Ce^{3+} 的摩尔分数都为 0.020 的 TFC_3 样品分别在 480, 550, 650, 800°C 烧结, 以考察配比相同时, 温度对相变、热稳定性和晶粒的影响。采用 Rigaku Dmax/2550VB+ 18 kW 转靶 X 射线粉末衍射仪测定物相和组成, 通过对 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 剥离, Scherrer 方法校正, 测晶粒大小。通过 (101) 和 (200) 面计算锐钛矿的晶格参数。

1.2 降解水中 CHCl_3 的催化活性

将 TFC_1 , TFC_2 , TFC_3 , TFC_4 , TFC_5 , TFC_6 和 TFC_7 分别在 500°C 烧结, 用于研究不同的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 配比掺杂的 TiO_2 光催化分解 CHCl_3 的活性。

在 $30\text{ cm} \times 25\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 的密闭容器的顶部, 装有一只 30 W ZSZD 直管型石英紫外线低压汞灯, 辐射波长为 253.7 nm。玻璃血清瓶中加入 CHCl_3 浓度为 6.17 g/L 的水溶液 15 mL, 再加入 0.10 g 的催化剂, 立即用塞子塞紧并用蜡密封, 以防三氯甲烷挥发。超声 5 min 后, 置于该密闭容器中, 辐照 0.5 h。用 HP-GC 气相色谱仪进行测量, 以峰面积计算 CHCl_3 的含量。根据下式计算 CHCl_3 的降解率 η

$$\eta = 100 \times (A_0 - A) / A_0$$

式中 A_0 和 A 分别为在相同条件下未加催化剂和加催化剂时紫外灯辐照后样品的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 Fe^{3+} , Ce^{3+} 双金属离子共掺杂的纳米二氧化钛的相变及热稳定性

2.1.1 掺杂离子组成固定时不同温度下纳米二氧化钛的热稳定性

图 1 所示为 Fe^{3+} , Ce^{3+} 掺杂量皆为 0.020 (摩

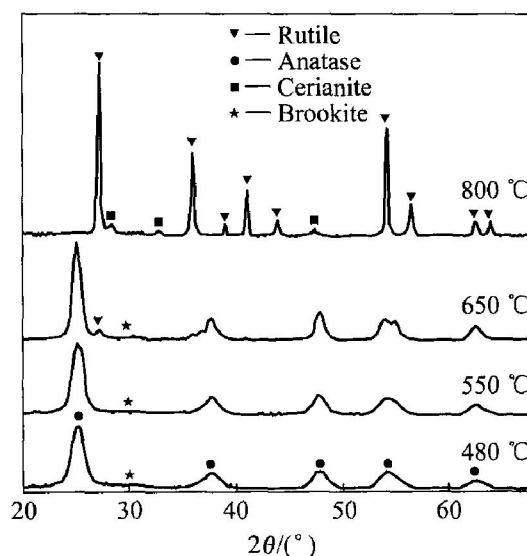


图 1 Fe^{3+} , Ce^{3+} 掺杂的 TiO_2 在不同温度下的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of co-doped TiO_2 with both Fe^{3+} and Ce^{3+} calcined at different temperatures for 1 h in air ($x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$, $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.020$)

尔分数)时(样品 TFC₃)纳米 TiO₂ 在不同温度下的变化。

TiO₂ 的锐钛矿为亚稳态,随着温度的升高,衍射峰的半峰宽变窄,逐步向稳态金红石型转化,粒径逐渐增大,并在 650 °C 开始出 现金红石相。

当温度 ≤ 650 °C 时,在 2θ 大约为 30.7° 处出现非常弱而宽的无定形板钛矿相的衍射峰,没有观测到 CeO₂ 晶相。Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 的离子半径分别为 0.103 nm 和 0.097 nm,比 Ti⁴⁺ 离子半径(0.068 nm)大得多,Ce⁴⁺ 或 Ce³⁺ 离子不能进入 TiO₂ 晶格形成 CeO₂-TiO₂ 固溶体^[7-8]。这个板钛矿是 Ti⁴⁺ 离子进入 CeO₂ 并晶格取代而形成的无定形 TiO₂-CeO₂ 固溶体^[7-8]。

800 °C 时全部转化为金红石相,粒径急剧增大,并在 $2\theta = 28.38^\circ$, 33.08° 和 47.48° 处出现新相

CeO₂, 而 2θ 大约为 30.7° 处非常弱而宽的无定形相衍射峰(板钛矿)消失。这个峰位($2\theta = 28.38^\circ$)比与文献[7]报道的 CeO₂ 相($2\theta = 28.65^\circ$)稍小。这是 CeO₂ 相中存在少量 Ce³⁺ 的缘故,这个 TiO₂-CeO₂ 实际上是无定形 TiO₂-CeO_{2-x} 固溶体^[7]。

2.1.2 Fe³⁺ 离子浓度对纳米二氧化钛相变及热稳定性的影响

图 2 所示为固定 Ce³⁺ 掺杂量为 0.020 而改变 Fe³⁺ 的摩尔分数时,共掺杂纳米 TiO₂ 在不同温度下的变化。

纯的无定形 TiO₂ 完全晶化的温度一般约为 400 °C^[10, 12, 17],500 °C 时 TiO₂ 金红石相明显^[12, 17],600 °C 时完全为 TiO₂ 金红石相^[12]。从图 2 可以看出:当焙烧温度为 650 °C 时,Fe³⁺ 的摩尔分数小于 0.020 时(TFC₁ 和 TFC₂),TiO₂ 全为锐钛矿相;当

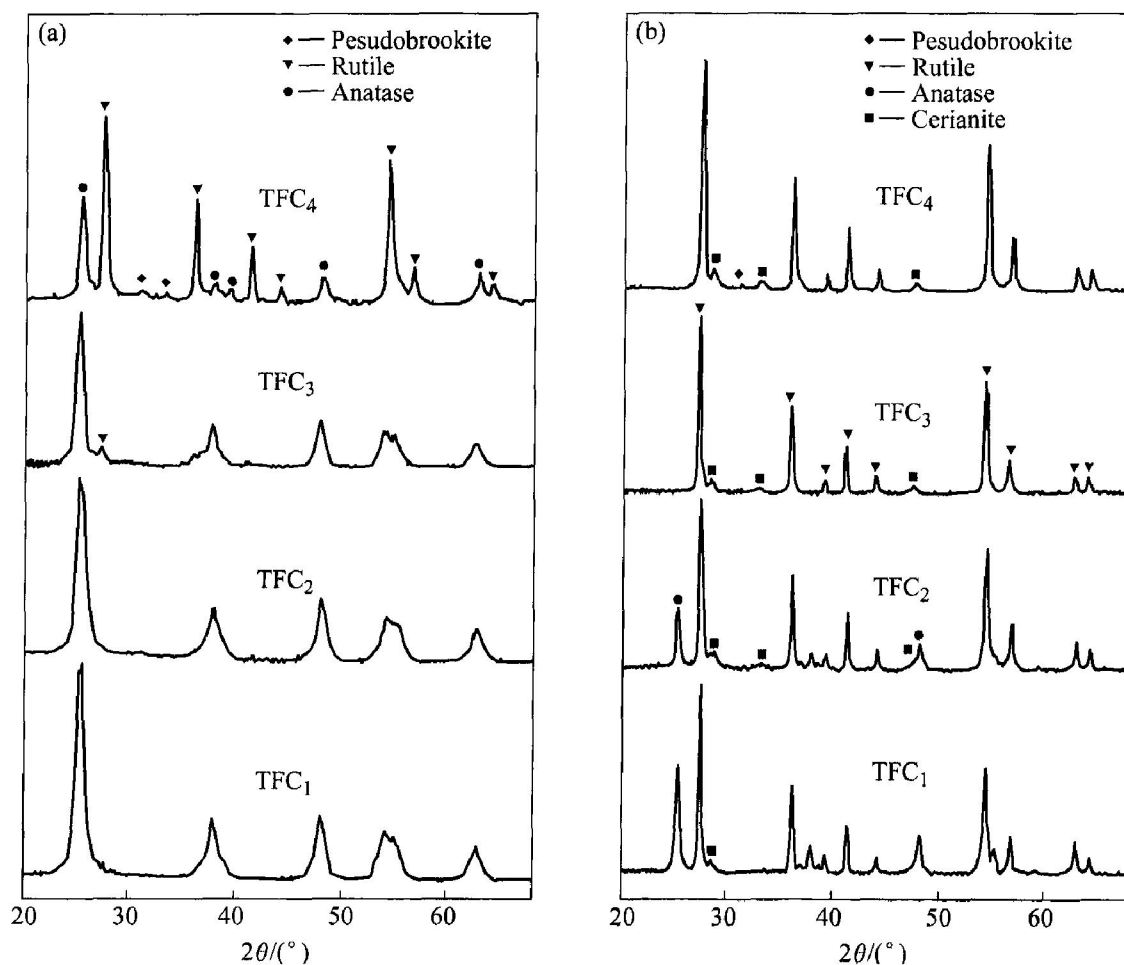


图 2 在 650 °C 和 800 °C 煅烧 1 h 后 $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.020$ 时不同铁掺杂浓度 TiO₂ 材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of co-doped titania samples with both Ce³⁺ ($x = 0.020$) and different amount of Fe³⁺ calcined at 650 °C (a) and 800 °C (b) for 1 h in air respectively

TFC₁: $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.0054$; TFC₂: $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.0110$;

TFC₃: $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.0200$; TFC₄: $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.0700$

Fe^{3+} 的摩尔分数等于 0.020 时(TFC_3), 出现金红石相, 此时锐钛矿相为 91.8%, 金红石相为 8.2%; 当 Fe^{3+} 的摩尔分数达 0.070 时(TFC_4), 锐钛矿相为 39.6%, 金红石相为 68.1%; 从 TFC_1 到 TFC_4 的(101)面的 2θ (分别为 25.36° , 25.30° , 25.24° , 25.18°)逐渐减小, Fe^{3+} 离子进入了 TiO_2 的晶格中并发生了晶格取代^[17]。800 °C 时 TFC_1 和 TFC_2 仍含相当量的锐钛矿相。很明显, Ce^{3+} 掺杂量为 0.020 而改变 Fe^{3+} 的摩尔分数时, TiO_2 的相转变温度及热稳定性提高了, Fe^{3+} 离子的掺杂量也提高了, 总的金属离子掺杂量提高了。这主要是 TiO_2 表面的 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_{2-x}$ 固溶体抑制了锐钛矿 TiO_2 向金红石 TiO_2 的成核过程^[17, 18], 双金属离子掺杂产生了协同效应。

从图 2 可以看出: 无论是 650 °C 还是 800 °C,

Fe^{3+} 的摩尔分数达 0.070 时(TFC_4) 皆出现 Fe_2TiO_5 相^[12]; 当焙烧温度为 650 °C 时, Fe^{3+} 为各种掺杂浓度下, Ce 高度分散在 TiO_2 上, 而焙烧温度为 800 °C 时, 皆出现 CeO_2 相。可见, 当掺杂量 $x(\text{Ce}^{3+}) \geq 0.020$ 时, Ti^{4+} 离子晶格取代 Ce 而形成的 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_{2-x}$ 无定形固溶体, 并在 800 °C 时完全氧化结晶为 CeO_2 相, 这是它的固有特性。

2.1.3 Ce^{3+} 离子浓度对纳米二氧化钛相变及热稳定性的影响

图 3 所示为固定 Fe^{3+} 掺杂量为 0.020 而改变 Ce^{3+} 的摩尔分数时, 共掺杂纳米 TiO_2 在不同温度下的变化。

从图 3 可以看出, 掺杂的铈离子浓度变化比铁离子浓度变化对 TiO_2 的影响更复杂些。当温度为 650 °C 时, 随着 Ce/Ti 比的增大, 锐钛矿相逐渐减

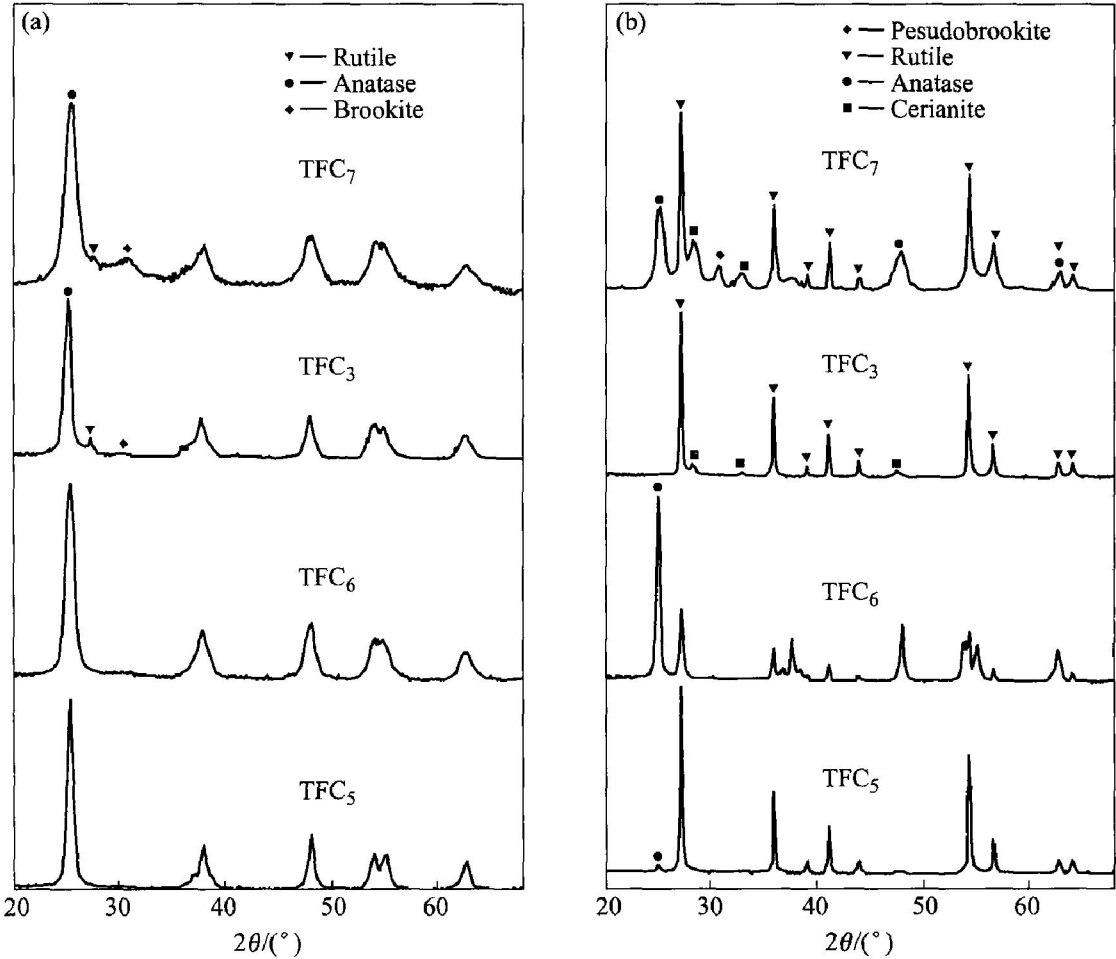


图 3 在 650 °C 和 800 °C 煅烧 1 h 后 $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$ 时不同铈掺杂浓度 TiO_2 材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of co-doped titania samples with $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$ and different amounts of cerium calcined at 650 °C (a) and 800 °C (b) for 1 h in air, respectively
TFC₅: $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.005\ 0$; TFC₆: $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.010\ 0$;
TFC₃: $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.020\ 0$; TFC₇: $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.070\ 0$

少,并在 2θ 大约为 30° 和 52° 处出现宽的无定形相衍射峰,当 $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.070$ 时,出现宽而弱的板钛矿峰($2\theta = 30.741^\circ$),未见 CeO_2 峰。这与 Ce^{3+} 单掺杂 TiO_2 的结果一致^[8];而 TiO_2 的晶胞体积分别为 0.1394 , 0.1354 , 0.1358 和 0.1386 nm^3 。这却与 $n(\text{Ce})/n(\text{Ti}) = 0.20$ 时达到最大值的报道不一致^[8]。这种差异与双金属离子共掺杂有关:由于存在 $x = 0.020$ 的 Fe^{3+} 离子掺杂,扩展了 TiO_2 的晶格,以致 $x < 0.0050$ 的低浓度 Ce^{3+} 离子能在 TiO_2 的晶格中填隙^[18];随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度增大,部分出现 TiO_2 的晶格取代, Ti^{4+} 离子同时进入 CeO_2 晶格形成了 brookite 固溶体,抑制了 TiO_2 的晶核的生长。

800°C 时 Ce^{3+} 氧化成 CeO_2 是它的固有特性,填隙在 TiO_2 晶格内的极少量 Ce^{3+} 反而造成了 TiO_2 锐钛矿相向金红石相的转变(TFC₅);随着 Ce^{3+} 的摩尔分数增加, TiO_2 晶格的部分取代和表面 brookite 固溶体的形成,抑制了 TiO_2 锐钛矿相向金红石相的转变(TFC₆);当 $x(\text{Ce}^{3+}) \geq 0.020$, 界面 CeO_2 晶相出现, TiO_2 锐钛矿相转化为金红石相(TFC₃); $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.070$ 时出现了 4 个晶相(TFC₇),这与大量的 CeO_2 氧化析出并造成了 TiO_2 崩溃重组以及 CeO_2 包覆等原因有关,同时与样品制备中的凝胶、干燥过程有关^[8]。

因此, Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂不仅明显抑制了纳米 TiO_2 的 A-R 相转化,而且显著提高了它的热稳定性。最佳的掺杂配比是摩尔分数 $x(\text{Fe}^{3+})$ 为 0.020 和 $x(\text{Ce}^{3+})$ 大约为 0.010 。其掺杂机制有待更深入的研究。

2.2 降解水中 CHCl_3 的催化活性

从图 4 可以看出,固定 Ce^{3+} ($x = 0.020$) 的掺杂量而改变 Fe^{3+} 掺杂量时(曲线 1),随着掺杂 Fe^{3+} 的摩尔分数增大, TiO_2 对水中 CHCl_3 的降解率先上升后下降。这是因为掺杂量过低,捕获电子或空穴的浅势阱数量不够,光生电子-空穴不能有效分离;掺杂量过大,使得金属粒子可能成为电子-空穴的复合中心,增大电子与空穴的复合几率^[6,9]。由于 Fe^{3+} , Ce^{3+} 掺杂引起 TiO_2 晶格膨胀,有利于更多的 Fe^{3+} 掺入 TiO_2 中,这个最佳值为 $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.020$,比 Choi 等^[3] 报道的单一 Fe^{3+} 最佳掺杂量 0.5% (摩尔分数)大。固定 Fe^{3+} ($x = 0.020$) 的掺杂量而改变 Ce^{3+} 掺杂量时(曲线 2),随着掺杂 Ce^{3+} 的摩尔分数增大, TiO_2 对水中 CHCl_3 的降解率先是急剧上升的,然后增势趋缓。稀土掺杂二氧化钛光

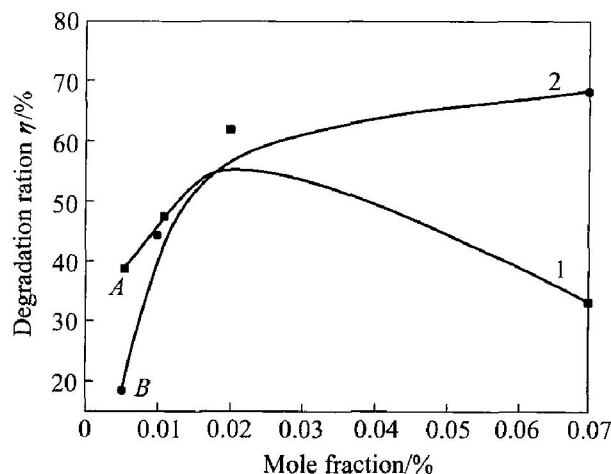


图 4 不同配比的 Fe^{3+} , Ce^{3+} 共掺杂样品在 500°C 煅烧 1 h 后光催化降水中 CHCl_3 的降解率

Fig. 4 Degradation rate of CHCl_3 in water by co-doped titania with different proportion of Fe^{3+} and Ce^{3+} calcined at 500°C for 1 h in air
1—At constant Ce^{3+} content ($x = 0.020$) and changing mole fraction of Fe^{3+} ;
2—At constant Fe^{3+} content ($x = 0.020$) and changing mole fraction of Ce^{3+}

催化活性的提高是由于稀土 f 轨道与被降解底物的配位作用而使得 TiO_2 材料表面被降解物的浓度提高所致,掺杂稀土离子的浓度越大,其光催化效率提高的程度应越高^[4,7]。 Ce^{3+} 掺杂浓度的升高主要是增强了与 H_2O 中 O 的配位作用,增加了半导体光生自由基的有效浓度,从而提高了催化活性^[6,9]。

图 4 中 A 点 ($x(\text{Ce}^{3+}) = 0.02$, $x(\text{Fe}^{3+}) = 0.0054$) 的催化活性比 B 点 ($x(\text{Fe}^{3+}) = 0.02$, $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.0050$) 的催化活性要高得多,就是因为 B 点的 Ce^{3+} 掺杂浓度很低,铈离子主要是晶隙内填充,几乎没有 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 的配位中心;而 A 点掺杂的 Ce^{3+} 浓度较高,铈离子与铁离子的协同作用,形成了晶格取代并在 TiO_2 表面形成了 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_{2-x}$ 固溶体,稀土离子的配位中心增多, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 间容易发生氧化还原价态改变,在体相和表面积累可变的氧空位,有利于光生电子的迁移^[7-8]。高 Ce^{3+} 浓度掺杂的 C 点 ($c(\text{Fe}^{3+}) = 0.02$, $x(\text{Ce}^{3+}) = 0.070$) 的催化活性增势变缓,这与晶体表面吸附趋于饱和,半导体光生自由基的表观复合几率增大有关^[6,9]。

REFERENCES

- [1] RooK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. J Water Treament Exam, 1974, 23: 234 - 238.
- [2] Black B D, Harrington G W, Singer P C. Reducing cancer risks by improving organic carbon removal[J]. J Awa, 1996, 88(6): 40 - 43.
- [3] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correction between photo reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 9: 13669 - 13679.
- [4] 张华星, 张玉红, 徐永熙, 等. 铽(III) 掺杂 TiO_2 纳米材料相转移和光催化性质研究[J]. 化学学报, 2003, 61(11): 1813 - 1818.
ZHANG H X, ZHANG Y H, XU Y X, et al. Phase transition and photocatalytic properties of terbium doped nanosized titanium dioxide[J]. Acta Chimica Sinica, 2003, 61(11): 1813 - 1818.
- [5] 张玉红, 徐永熙, 王彦广. Fe^{3+} , Si^{4+} 掺杂 TiO_2 纳米材料相变和热稳定性研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(10): 1099 - 1103.
ZHANG Yuhong, XU Yong-xi, WANG Yanguang. Effect of Fe^{3+} , Si^{4+} dopants on the phase transformation and thermal stability of nanocrystalline TiO_2 [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(10): 1099 - 1103.
- [6] 赵德明, 金宁人. 过渡金属 Fe^{3+} 离子掺杂改性 TiO_2 的光催化性能研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(2): 165 - 168.
ZHAO Deming, JIN Ningren. Photocatalytic performance of TiO_2 modified by doped transition metal Fe^{3+} ion[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(2): 165 - 168.
- [7] Reddy B M, Khan A. Nanosized $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2005, 9(3): 155 - 160.
- [8] 朱华青, 秦张峰, 王建国. $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物及 $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂的氧化还原性能[J]. 催化学报, 2005, 26(5): 377 - 382.
ZHU Huaqing, QIN Zhang-feng, WANG Jianguo. Redox property of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxide and $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(5): 377 - 382.
- [9] 姜月顺, 李铁津. 光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 97 - 114.
JIANG Yue-shun, LI Tie-jing. Photochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 97 - 114.
- [10] Chang C C, Lin C K, Chan C C, et al. Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 thin film with Ag additions[J]. Thin Solid Films, 2006, 494: 274 - 278.
- [11] Yoon K H, Noha J S, Kwon C H. Photocatalytic behavior of TiO_2 thin films prepared by sol-gel process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95: 79 - 83.
- [12] Vujii N S, Music G. Synthesis and microstructural properties of Fe-TiO_2 nanocrystalline particles obtained by a modified sol-gel method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004, 30: 5 - 19.
- [13] Yoon K H, Noha J S, Kwon C H, et al. Photocatalytic behavior of TiO_2 thin films prepared by sol-gel process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95: 79 - 83.
- [14] Yu J G, Yu H G, Ao C H, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe -doped TiO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 273 - 280.
- [15] 肖美群, 杨建纯, 沈嘉年, 等. 添加 Fe^{3+} 对二氧化钛薄膜吸收光谱及光催化活性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 48 - 52.
XIAO Meiqun, YANG Jianchun, SHEN Jianian, et al. Effect of Fe^{3+} doped of titanium dioxide film on absorption spectra and photo catalysis[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2005, 23(1): 48 - 52.
- [16] Wong M S, Chou H P, Yang T S. Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst[J]. Thin Solid Films, 2006, 494: 244 - 249.
- [17] Wu X H, Wei Q, Jiang Z H. Influence of Fe^{3+} ions on the photocatalytic activity of TiO_2 films prepared by micro-plasma oxidation method[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 288 - 292.
- [18] West A R. 固体化学及其应用[M]. 苏勉曾, 等译. 上海: 复旦大学出版社, 1989: 272 - 278.
West A R. Solid State Chemistry and Its Applications [M]. Su Mianzeng, et al, transl. Shanghai: Fudan University Press, 1989: 272 - 278.

(编辑 陈爱华)