

文章编号: 1004-0609(2004)03-0509-06

Mo 的掺杂方式对 TiO₂ 光催化活性的影响^①

杨莹¹, 李新军¹, 陈俊涛¹, 王良焱¹, 何明兴²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2. 四川攀枝花钢铁集团公司钢铁研究院, 攀枝花 617000)

摘要: 通过溶胶凝胶法制备了以不同方式和不同浓度掺 Mo 的 TiO₂ 薄膜。通过 X 射线衍射(XRD)、UV-VIS 透射光谱、电化学阻抗谱分析了 Mo 对 TiO₂ 薄膜晶粒结构、光吸收性能、阻抗的影响。甲基橙光催化降解实验表明, 钼的最佳掺杂方式为在薄膜底层掺杂, 在表层及体相掺杂的效果均比未掺杂的 TiO₂ 差; 其中以 Mo 的摩尔分数为 1.0%、在薄膜底层掺杂时 TiO₂ 薄膜的光催化活性最佳。并从载流子分离效率方面讨论了掺杂方式及掺杂浓度对光催化活性的影响。

关键词: 光催化; TiO₂; 薄膜; Mo; 掺杂方式

中图分类号: O 643

文献标识码: A

Effects of doping modes on photocatalytic activities of Mo/ TiO₂ films

YANG Ying¹, LI Xin-jun¹, CHEN Jun-tao¹, WANG Liang-yan¹, HE Ming-xing²

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion,

Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

2. Panzhihua Iron & Steel Group Co., Panzhihua 617000, China)

Abstract: TiO₂ thin films doped with Mo were synthesized under various modes and concentrations. The effects of Mo doping on TiO₂ films were characterized by XRD, UV-VIS transmittance spectra and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that TiO₂ catalysts doped with Mo⁶⁺ extend absorption edge and charge transfer resistance of interfacial decrease. The degradation of methyl orange shows that the best doping mode of Mo⁶⁺ is doped on a bottom layer and the photocatalytic activity is lower than pure TiO₂ under surface Mo⁶⁺-doped and bulk Mo⁶⁺-doped modes. Of all, the best Mo⁶⁺-doped concentration is 1.0% (in mole fraction) on a bottom layer and the activity is increased obviously. The effects of doping mode and doping concentration on the photocatalytic activities of Mo⁶⁺-doped TiO₂ films from charge carriers separated efficiency aspect were discussed.

Key words: photocatalysis; TiO₂; thin film; Mo; doping mode

TiO₂ 作为一种半导体光催化剂, 由于其高稳定性和良好的光催化活性, 因而在光电转换、光化学合成以及光催化氧化环境污染物等方面具有广阔的应用前景^[1]。但是, TiO₂ 的带隙能较宽(3.2 eV), 只能被紫外线激发, 对太阳能的利用率低; 以

及光生电子、空穴对的复合, 导致光量子效率低, 因此仍存在着光催化效率不高的问题。为克服这两个缺点, 人们使用多种手段对 TiO₂ 进行改性, 其中包括贵金属修饰、半导体复合、染料敏化和过渡金属离子掺杂等^[2]。由于过渡金属元素存在多化合

① 基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目(010873); 广东省科技计划资助项目(2002C31621)

收稿日期: 2003-07-14; 修订日期: 2003-12-01

作者简介: 杨莹(1978-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 李新军, 研究员; 电话: 020-87057781; E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn.

价, 在 TiO_2 中掺杂少量过渡金属离子, 可使其成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱, 延长电子与空穴的复合时间, 从而提高 TiO_2 的光催化活性。而且, 某些金属离子的掺入还可以扩展光吸收波长的范围, 故可更有效地利用太阳能。目前有关掺钼 TiO_2 粉体的活性已有文献报道^[3-5]。至今为止, 有关采用过渡金属离子对 TiO_2 进行掺杂的报道中, 大都为体相均匀掺杂方式(即催化剂各部分掺杂元素浓度相同)。本文作者制备了非均匀掺杂(即催化剂各部分掺杂元素存在浓度梯度)的 Mo/TiO_2 薄膜, 考察了掺杂方式和掺杂浓度对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响, 并从载流子分离效率方面对机理进行了初步探讨。

1 实验

1.1 溶胶-凝胶法制备薄膜

按照文献[6]的配比和方法制备均匀透明的钛溶胶。按照文献[7]的方法制备硅溶胶: 在室温下, 将正硅酸己酯、2 mol/L 的 HCl 和无水乙醇按 4: 1: 10 的质量比混合制备。在制备掺钼溶胶时, 首先将三氧化钼(化学纯)溶于相应摩尔的硝酸(分析纯)中, 再与钛溶胶混合。将玻璃载玻片(35 mm × 200 mm × 2 mm)用稀硝酸、重铬酸钾洗液、蒸馏水清洁处理后, 从溶胶前驱体中采用浸渍提拉法制备, 提拉速度为 2 mm/s, 在 100 °C 干燥 10 min 后, 放入马弗炉程序升温于 500 °C 保温 1 h, 自然冷却至室温。

首先以一种浓度的掺钼溶胶制备不同掺杂方式的薄膜, 分别记为 T 组、TM 组、MT 组、M 组, 其组成见表 1(2 层 SiO_2 标记为 2S, 4 层 TiO_2 标记为 4T, 4 层 Mo/TiO_2 标记为 4M/T), 组成相同的层在提拉、干燥重复后, 置于马弗炉中热处理 1 次, 各组催化剂均热处理 3 次。其中 TM 组、MT 组为非均匀掺杂, M 组为体相均匀掺杂, T 组为纯 TiO_2 。再以上述 4 种掺杂方式中的最佳方式分别制备掺钼摩尔分数为 0.3% ~ 1.5% 的 TiO_2 薄膜。

表 1 各组光催化剂的组成

Table 1 Composition of each group photocatalyst

T	TM	MT	M
2S+ 4T+ 4T	2S+ 4T+ 4M/T	2S+ 4M/ T+ 4T	2S+ 4M/ T+ 4M/T

由于在热处理过程中, 玻璃基底中固有的一些元素会扩散到薄膜中, 因此必须设法阻止玻璃中的

杂质扩散到薄膜中。用硅溶胶在玻璃基底表面浸渍提拉 2 层 SiO_2 薄膜, 结果表明能起到较好的扩散阻挡作用。

1.2 催化剂的表征

使用日本理学 D/MAX- IIIA 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$) 分析薄膜结晶情况, Cu 石墨单色器, 30 kV/30 mA, 波长为 0.154 056 nm; 用日立(Hitachi) UV-3010 紫外可见分光光度计扫描催化剂薄膜在 200~ 800 nm 波长范围的紫外-可见光透过率; 用电化学工作站 CHI660A (上海辰华仪器公司) 测量薄膜电极的阻抗频谱图。

1.3 光催化活性验证

实验装置主要包括高压汞灯(125 W, $\lambda_p = 365$ nm)、冷阱、玻璃试管、曝气装置。将附有薄膜的载玻片放入 10 mg/L 的 400 mL 甲基橙水溶液的玻璃试管中, 固定后让反应液在无光照情况下鼓气 30 min(以确保反应物在催化剂表面达到吸附平衡), 同时开启高压汞灯预热 30 min 后, 放入试管内, 并向溶液底部鼓气, 开始计时。整个反应置于冷阱中进行。每隔 10 min 取样, 通过日立(Hitachi) UV-3010 型紫外-可见分光光度计在 200~ 600 nm 波长范围扫描甲基橙溶液的吸收光谱。在本实验浓度范围内, 溶液浓度与吸光度(取 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度计算)成正比关系, 则 $\ln(c_0/c) = \ln(A_0/A)$; 以 $\ln(A_0/A) - t$ 作图成线性关系, 即甲基橙的降解符合准一级反应动力学方程式 $\ln(c_0/c) = K_{\text{obs}} t_{\text{light}}$, 直线斜率即为表观一级反应速率常数 $K_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$ 。

1.4 电化学实验

1.4.1 薄膜电极的制备

工业纯钛片(厚度 0.15 cm)切割成 15 mm × 15 mm 薄片, 经 0[#] 和 8[#] 金刚石砂纸打磨后, 置于稀 HNO_3 溶液中刻蚀 5 min, 经丙酮、乙醇和去离子水浸洗, 通过提拉法将二氧化钛溶胶转移到钛片上, 制备过程同 1.1 节所述。将制得的薄膜样品与导线连接, 除工作部分外其余用环氧树脂密封, 即为薄膜电极。

1.4.2 电化学测试

电化学测试在石英玻璃制成的三电极系统和 CHI 电化学工作站上进行, 其中薄膜电极为工作电极(WE, 面积为 15 mm × 15 mm); 铂片为对电极(CE, 面积为 2 mm × 20 mm); 饱和甘汞电极作参比电极(SCE); 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 为支持电解

质; 全部溶液均用分析纯化学试剂和去离子水配制。光电测量以 5 W 钨灯为光源 ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$), 光源经反应器石英窗口过滤后照射到薄膜电极上。所有测量均在室温下进行。

2 结果与分析

2.1 晶相分析

薄膜的 X 射线衍射谱 (XRD) 经平滑处理后如图 1 所示, 谱的本底来自玻璃基底, 制备的薄膜均为锐钛矿型, 在 (101) 面具有一定的择优取向。XRD 谱中 Mo/TiO₂ 的特征峰对应的晶面间距为 $3.517 \text{ \AA}$, 比 TiO₂ 的 ($3.526 \text{ \AA}$) 要小。因为掺入的 Mo⁶⁺ 离子是以取代的方式占据 Ti⁴⁺ 离子的晶格位置, 而 Mo⁶⁺ 的离子半径 (0.062 nm) 略小于 Ti⁴⁺ 的离子半径 (0.068 nm), 因此导致晶格常数变小。

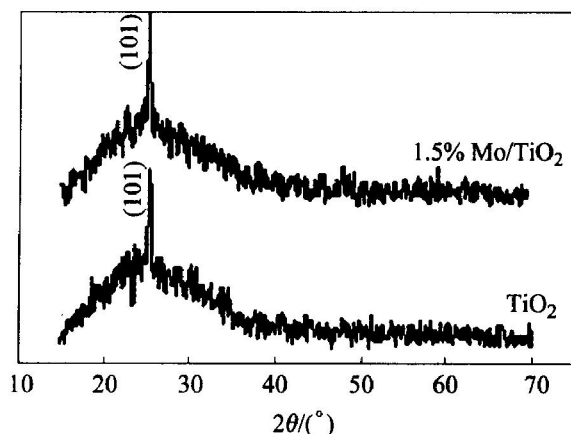


图 1 TiO₂ 和 Mo/TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ and Mo/TiO₂ films

Ding 等^[8]发现熔点低于 TiO₂ 熔点的物质促进锐钛矿相 (A) 向金红石相 (R) 的转变, 熔点高的则反之。MO₃、TiO₂ 的熔点分别是 $795 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1590 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 掺入 MO₃ 引起 A → R 相变温度降低。有研究表明^[9], 一定比例的锐钛矿型与金红石型的混合物具有比单一晶型 TiO₂ 更高的活性。钼的掺入可能使 TiO₂ 中有少量的金红石相产生, 从而提高光催化活性。在 XRD 谱上未发现金红石的衍射峰, 可能是含量太少的原因。

2.2 光催化性能

甲基橙溶液 80 min 降解率与不同掺杂方式 (均为 1% Mo/TiO₂) 的对应关系如图 2 所示, 图中表明 MT 方式掺杂优于 T 方式, 而 TM、M 方式均比 T

方式差。各组催化剂 (均为 MT 方式制备) 的表观反应速率常数 K_{obs} 对掺杂浓度的曲线如图 3 所示, 图中表明 Mo 的最佳掺杂浓度点为 1.0% (摩尔分数), 大于 1.0% 时表观反应速率逐渐下降。

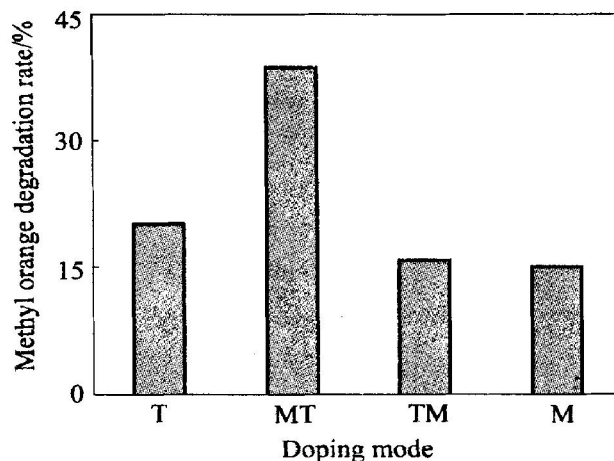


图 2 甲基橙 80 min 降解率与不同掺杂方式的对应关系

Fig. 2 Plot of methyl orange degradation rate vs doping mode for 80 min

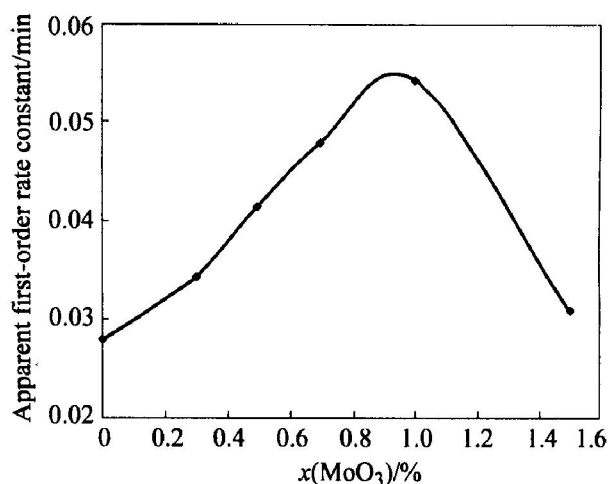


图 3 表观反应速率常数与掺杂浓度的关系

Fig. 3 Relationship between apparent first-order rate constant and MoO₃ content

2.3 催化剂的紫外可见透过率

图 4 所示是各组催化剂 (均为 MT 方式制备) 的紫外可见透过率曲线。光谱吸收带边的位置由其上升的拐点来确定, 掺钼 TiO₂ 的光谱吸收带边均比纯 TiO₂ 向长波方向拓展, 有利于增强催化剂对可见光的吸收和电荷载流子的产生, 提高光催化活性。随着钼掺杂量的增加, 吸收光先发生红移; 当掺钼的摩尔分数超过 1.0% 时, 吸收光发生蓝移。原因可能是钼离子在掺入过程中使晶格周期势场局部受到破坏, 从而在禁带中出现接近导带底的杂质

能级^[10], 电子从基态跃迁到杂质能级所吸收光子能量变小, 发生红移; 掺杂量进一步增大时, 晶格畸变增大, 破坏了原来晶体结构, 使晶粒变小, 由于尺寸量子效应, 吸收光蓝移。由此可见, 最佳光吸收处为 1.0% Mo/TiO₂。

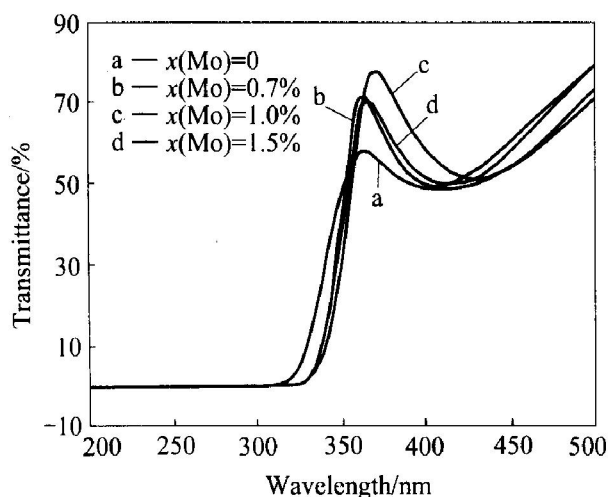


图 4 不同催化剂的紫外—可见透过率的对比图

Fig. 4 UV-visible transmittance spectra as a function of wavelength for Mo/TiO₂ films

禁带宽度由文献[4]提供的方法求得, 将图 4 纵坐标透过率换算成吸收系数 α 的自然对数 $\ln \alpha$, 横坐标换算成光子能量, 在 $\ln \alpha = 6$ 时对应为半导体的禁带宽度 E_g , 如图 5 所示。由这种方法得到了 3 种禁带宽度: 1.0% 和 0.7% Mo/Ti 的分别为 3.35 eV 和 3.39 eV, TiO₂ 的为 3.42 eV。

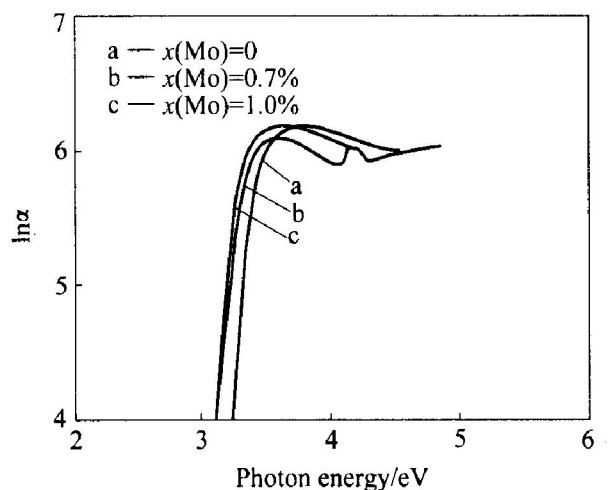


图 5 $\ln \alpha$ 与光子能量的关系

Fig. 5 Plot of $\ln \alpha$ vs photon energy

2.4 电化学阻抗谱

本文作者运用 EIS 手段研究了不同掺杂方式及不同浓度掺杂制得的薄膜电极(均为 MT 方式制

备)的阻抗谱特征, EIS 电位扰动信号为 0.2 V, 信号频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。EIS Nyquist 图上的圆弧半径的相对大小对应电荷转移电阻的大小和光生电子-空穴对的分离效率^[11]。图 6 所示为不同掺杂方式薄膜电极在紫外光照射下的 EIS Nyquist 图。由图 6 可见, 各种掺杂方式对应的半径大小依次为: $MT < T < M < TM$, 即 MT 方式掺杂薄膜的电荷转移电阻最小, 光生电子-空穴对的分离效果最好, 与光催化实验结果一致。

图 7 所示为不同掺杂浓度薄膜电极在紫外光照射下的 EIS Nyquist 图。由图 7 可见, 随掺杂浓度升高, 薄膜电极界面电荷转移电阻先变小, 当掺杂

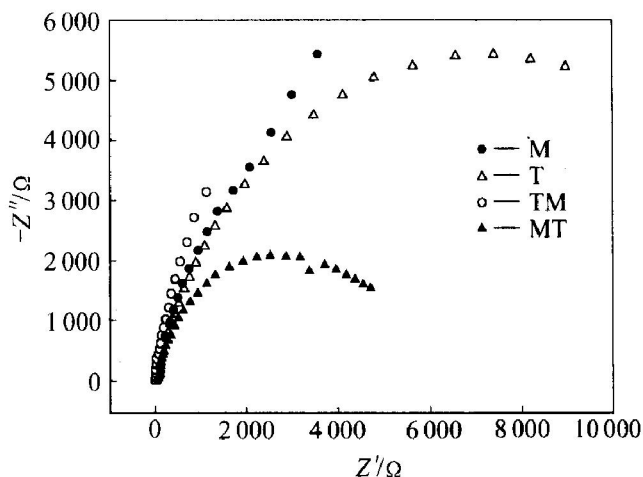


图 6 不同掺杂方式 TiO₂ 薄膜电极在光照时的 EIS Nyquist 图

Fig. 6 EIS Nyquist plots of Mo/TiO₂ film electrodes under various doping mode with illumination

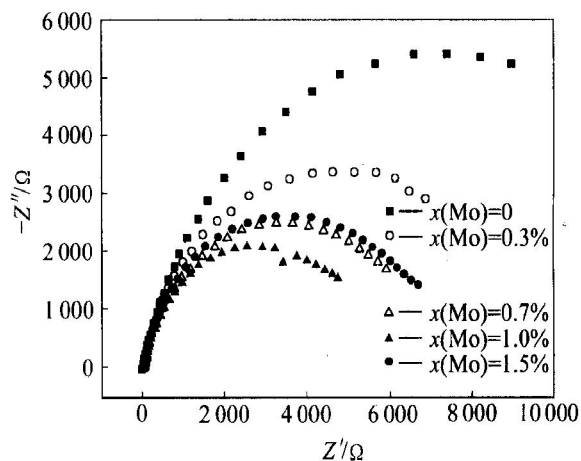


图 7 不同掺杂比 TiO₂ 薄膜电极在光照时的 EIS Nyquist 图

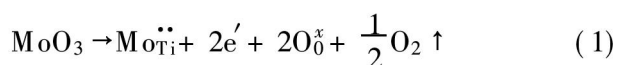
Fig. 7 EIS Nyquist plots of Mo/TiO₂ film electrodes under various doping concentration with illumination

浓度(摩尔分数)大于 1.0% 后, EIS Nyquist 图上半径开始变大, 即掺杂浓度为 1.0% 时的薄膜电极光生电子-空穴对的分离效率最佳。原因可能是钼离子能捕获光生载流子, 有效地延长了其寿命, 因而使载流子分离加快; 掺杂浓度增大到一定程度后, 被捕获的电荷载流子可能与它的相对物合并(由随后的光子产生), 成为电荷载流子的重新复合中心^[12]。

3 讨论

3.1 掺杂方式分析

未掺杂的 TiO₂ 晶体中存在氧空位($V_O^{\bullet\bullet}$), 本身为 N 型半导体。当 TiO₂ 中掺入钼离子后, Mo⁶⁺ 进入 TiO₂ 晶格内部, 替代 Ti⁴⁺ 发生缺陷生成反应, 按 Kroger-Vink 符号表示^[13, 14]:



4 价的 Ti⁴⁺ 被替代后, 电荷平衡作用将提高自由电子的含量。高价的 Mo⁶⁺ 成为电子授体, 原禁带中的 Fermi 能级上移, 且禁带宽度较原来变小。

受到光照时, 对于 MT 方式掺杂的薄膜, Mo/TiO₂ 一侧(记为内侧)的 Fermi 能级高于 TiO₂ 一侧(记为外侧), 内侧电子浓度也高于外侧, 因而电子将由内侧向外侧扩散, 同时, 外侧空穴向内侧扩散。结果在内侧和外侧分别形成正、负空间电荷层, 由内侧指向外侧的电场则起着阻止电子和空穴向对方扩散的作用。当达到平衡时, 整个体系的 Fermi 能级在同一水平上, 但界面附近能带则发生弯曲而形成载流子势垒^[15], 抑制了电子、空穴的复合。当表面的空穴经氧化反应消耗掉时, 界面附近的底层光生空穴在势垒电场的作用下向表面迁移, 从而增大了表面空穴浓度, 使光催化活性提高。M 方式掺杂不会形成载流子势垒, 且可能成为新的电子、空穴复合中心; TM 方式掺杂在界面处形成反向电场, 当表面的空穴经氧化反应消耗掉时, 由于反向电场的存在, 底层的空穴无法迁移至表面, 使表面空穴的浓度较 T 方式减小, 而光照对少子(空穴)影响较大; 因此 TM、M 方式掺杂均比 T 方式差。

另外, TiO₂ 的光催化反应是表面反应, 当 TiO₂ 薄膜表面处存在较多的掺杂离子时, 一方面, 它们本身不具有光催化活性, 不参与光催化反应; 另一方面, 它们在表面处对电子和空穴的捕获很可能阻碍了光催化反应的进行, 甚至会成为表面电子

-空穴对的复合中心, 因此, 较为理想的掺杂方式为掺杂离子在 TiO₂ 薄膜近表面处捕获光生电子或空穴^[12]。实验结果表明, 在 TiO₂ 薄膜表面处引入掺杂离子(如 TM、M 方式), 其效果均比未掺杂的 TiO₂ 差, 在薄膜底部引入掺杂离子(如 MT 方式), 其效果比未掺杂的 TiO₂ 明显提高。

3.2 掺杂浓度分析

Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ 的氧化还原电势为 0.4 eV, Ti⁴⁺/Ti³⁺ 的氧化还原电势为 0.1 eV^[16], Mo⁶⁺ 具有更高的氧化还原势能, 容易接受电子被还原, 比 Ti⁴⁺ 更容易成为光生电子的捕获位, 从而有利于电荷的有效分离, 提高光催化活性。适量 Mo⁶⁺ 离子掺杂捕获光生电子, 降低了电子和空穴的复合率, 有利于光催化反应。

当掺杂量较多时, 俘获的电子-空穴对越过势垒而复合。俘获的电子-空穴对的复合过程的速率取决于分离电子-空穴对的距离 R ^[2]:

$$K_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0) \quad (2)$$

式中 K_{recomb} —复合速率; a_0 —俘获载流子的类波动方程半径; R —分离电子对的距离。从上式看出, 大于最佳浓度时, 随陷阱之间平均距离 R 的降低, 复合速率 K_{recomb} 增加呈指数增长, 因而光催化活性降低。

另一方面, 当掺杂过度时, Mo⁶⁺ 不再以掺杂形式进入晶格内部而是以 MO₃ 的形式覆盖在 TiO₂ 表面, 发生杂质堆积, 形成异质结^[5], 两种晶体的价带和导带有可能并列连接, 电荷俘获中心可能变成电荷复合中心, 光催化活性下降。

4 结论

1) 掺杂的最佳方式为在 TiO₂ 薄膜底层引入掺杂离子(如 MT 方式), 在薄膜表层和体相引入掺杂离子(如 TM、M 方式)其效果均比未掺杂的 TiO₂ 差。

2) 随掺杂浓度增加, 薄膜的界面电荷转移电阻减小, 甲基橙的光降解效率增大, 吸收带边向长波方向移动; 至 1% (摩尔分数) 后掺杂浓度继续增加, 上述各项均反向变化, 即掺杂浓度为 1% 制备的薄膜光催化性能最佳。

3) 在薄膜底层引入掺杂离子形成载流子势垒, 有利于光生电子-空穴的有效分离, 从而提高了光催化活性。

REFERENCES

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water-treatment [J]. Chem Rev, 1993, 93 (2): 671 - 672.
- [2] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3): 1 - 10.
ZHANG Peng-yi, YU Gang, JIANG Zhan-peng. Review of semiconductor photocatalyst and its modification [J]. Advances in Environmental Science, 1997, 5(3): 1 - 10.
- [3] Wilke K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 121: 49 - 53.
- [4] Jeon M S, Yoon W S, Joo H, et al. Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst [J]. Applied Surface Science, 2000, 165: 209 - 216.
- [5] 湛社霞, 范山湖, 林作梅, 等. 钼掺杂 TiO₂ 光催化活性的研究 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40 (2): 125 - 127.
ZHAN She-xia, FAN Shan-hu, LIN Zuo-hai, et al. The photocatalytic activity of TiO₂ doping with molybdenum ion [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2001, 40(2): 125 - 127.
- [6] 余家国, 赵修建, 赵青南. 光催化多孔 TiO₂ 薄膜的表面形貌对亲水性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28 (3): 245 - 250.
YU Jia-guo, ZHAO Xiu-jian, ZHAO Qing-nan. Effects of surface morphology of photocatalytic porous TiO₂ thin films on hydrophilicity [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(3): 245 - 250.
- [7] 李新军, 李芳柏, 古国榜, 等. 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 971 - 976.
LI Xin-jun, LI Fang-bai, GU Guo-bang, et al. Preparation of nanometer-sized magnetic photocatalysts and their photocatalytic activity and properties [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 971 - 976.
- [8] DING X Z, LIU L, MA X M, et al. The influence of alumina dopant on the structural transformation of gel-derived nanometer titania powder [J]. J Mater Sci Letter, 1994, 13(2): 462 - 464.
- [9] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lee I S, et al. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts [J]. Solid Chem, 1991, 92: 178 - 190.
- [10] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 447.
HUANG Kun, HAN Ru-qi. Solid Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 447.
- [11] 刘鸿, 吴鸣, 吴合进, 等. 氢处理二氧化钛的光催化性能及电化学阻抗谱 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(3): 286 - 288.
LIU Hong, WU Ming, WU He-jin, et al. Photocatalytic activity and electrochemical impedance spectroscopy of TiO₂ thermally treated by hydrogen [J]. Acta Phys Chem Sin, 2001, 17(3): 286 - 288.
- [12] 于向阳, 程继健. 铁、铬离子掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 742 - 746.
YU Xiang-yang, CHENG Ji-jian. Photocatalytic activities of Iron and chromium ion doped TiO₂ films [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(4): 742 - 746.
- [13] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化——罗丹明 B 的光催化降解 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 958 - 960.
WANG Yan-qin, ZHANG Li, CHENG Hu-ming, et al. The photocatalytic properties of transition metal ion-doped TiO₂ nanoparticles—photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(6): 958 - 960.
- [14] David V, Ragone. Thermodynamics and Kinetics of Materials [M]. Canada: John Wiley & Sons Inc, 1995. 81.
- [15] 黄昆, 谢希德. 半导体物理 [M]. 北京: 科学出版社, 1958. 311.
HUANG Kun, XIE Xi-de. Semiconductor Physics [M]. Beijing: Science Press, 1958. 311.
- [16] 庞锡涛. 无机化学(下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996. 393.
PANG Xi-tao. Inorganic Chemistry (Volume II) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1996. 393.

(编辑 何学锋)