

N-Fe/TiO₂ 对低级醇类的光催化消除性能及动力学

邓 谦, 张 鹏, 韦宗元, 严语波, 吕桃林, 彭振山, 蔡铁军

(湖南科技大学 化学化工学院, 湘潭 411201)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 N-Fe/TiO₂ 催化剂; 用 X 射线衍射、扫描电镜及荧光光谱等方法对其进行表征; 以低级醇类光催化消除反应为模式反应评价催化剂在紫外光照下的光催化性能。结果表明: 催化剂制备的最佳条件为活化温度 400 °C、活化时间 3 h、铁掺杂量 0.10%~0.15%(摩尔分数)、氮掺杂量 10%(摩尔分数)。0.15 g 催化剂可将初始浓度均为 8.3 g/m³、流速为 7 mL/min 的甲醇、丙醇和丁醇及初始浓度均为 8.3 g/m³、流速为 5 mL/min 的乙醇完全消除, 且催化剂连续反应 252 h 没有失去活性。在 N-Fe/TiO₂ 催化剂上, 甲醇和乙醇的光催化消除反应是一级反应, 其表观活化能为在实验温度范围内与温度无关的常数。

关键词: N-Fe/TiO₂; 光催化消除; 低级醇类

中图分类号: O643

文献标志码: A

Photo-catalytic performance and kinetics of N-Fe/TiO₂ catalyst for elimination of light alcohols

DENG Qian, ZHANG Peng, WEI Zong-yuan, YAN Yu-bo, LÜ Tao-ling, PENG Zhen-shan, CAI Tie-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The N-Fe/TiO₂ catalysts were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and fluorescence emission spectroscopy. The photocatalytic eliminations of the light alcohol were used as model reactions to evaluate the photocatalytic activity of the catalysts under ultraviolet light irradiation. The results show that an optimal program of catalyst preparation is that the activation temperature is 400 °C, activation time is 3 h, the amount of iron-doped is 0.10%–0.15% (mole fraction) and the amount of nitrogen-doped is 10% (mole fraction). Methanol, propanol and butanol with the initial concentration of 8.3 g/m³ and the flow rate of 7.0 mL/min, the ethanol with the initial concentration of 8.3 g/m³ and the flow rate of 5 mL/min can be completely mineralized using 0.15 g N-Fe/TiO₂ as the catalyst prepared by the above optimal program. The activity of the catalyst is stable over 252 h continuous reaction. The kinetics of the photo-catalytic methanol and ethanol elimination follows the first-order reaction. The apparent activation energy is constant in the experimental temperature range.

Key words: N-Fe/TiO₂; photocatalytic elimination; light alcohols

在世界环境日益恶化的今天, 环境污染的控制与治理是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题。光催化降解污染物是一种清洁高效方法, 二氧化钛是最具有应用前景的光催化剂。但由于 TiO₂ 带隙较宽, 只能被波长小于 400 nm 的紫外光激发, 不能充分利用太阳能, 且光催化反应效率不高。为了克服这些缺点,

人们对 TiO₂ 进行了改性研究。改性的方法有多种, 其中金属离子和非金属掺杂是较为有效的方法^[1-4]。金属离子中, 铁离子的掺杂能明显降低光生载流子的复合速率^[5-7]; 非金属掺杂中, 氮能减少 TiO₂ 的带隙宽度^[8-11]。铁-氮共掺杂^[12-17], 利用两者的优势, 使 TiO₂ 的光催化活性明显提高, 特别是在可见光区, 其光催

基金项目: 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室基金资助项目(教技函[2008]153 号)

收稿日期: 2010-01-04; 修订日期: 2010-05-20

通信作者: 邓 谦, 教授; 电话: 13170324060; E-mail: dengqian10@126.com

化活性显著提高,这使利用太阳光降解有机污染物的研究向前推进了一步。

在铁-氮共掺杂的催化剂研究中,讨论较多的是液相有机物的光催化降解行为,如染料溶液^[3, 13-14, 17]、丙醇溶液^[4, 15]、乙醛溶液^[12, 16, 18]等,并用此来评价催化剂的优劣。对气相有机污染物的消除研究鲜有报道,而当前空气污染是一个亟待解决的问题。本文作者多年来从事催化消除气相有机污染物的研究工作,也取得了一些成绩^[19-22]。低级醇是一类易燃、易挥发的重要化工原料和溶剂,除乙醇对人体的危害较小以外,其他几种醇对人体均有较大的危害。中国工业企业设计卫生标准(TJ 36—79)规定,作业区大气中甲醇的最高允许浓度为 50 mg/m³,丙醇和丁醇都为 200 mg/m³。因此,对空气中低级醇的消除具有重要的环保意义。

为此,本文作者制备 N-Fe/TiO₂ 催化剂,用低级醇类模拟气相污染物,在接近真实环境的流动光催化反应器内进行消除反应,在线检测试验结果,评价催化剂,并探讨其催化动力学行为,为光催化在环境治理领域的应用提供参考数据。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

仪器:JSM-6380LV 扫描电镜(日本电子公司生产);Rigaku Dmax-rA X 射线衍射仪(日本理学公司生产);F4500 型荧光分光光度计(日立高技术公司生产);GC9800 气相色谱仪(上海科创色谱仪器公司生产),FID 检测器;UV-B 型紫外辐照计(北京师范大学光电仪器厂生产)。所用试剂皆为分析纯。

1.2 催化剂的制备

常温下,量取 8.0 mL 钛酸四丁酯在磁力搅拌下加入 12.0 mL 无水乙醇中,并加入 3.2 mL 冰醋酸,继续搅拌 30 min 得溶液 A;将一定量的尿素、硝酸铁、6.0 mL 无水乙醇和 1.3 mL 蒸馏水混合溶解后得溶液 B;将溶液 B 置于滴液漏斗中,在强力搅拌下滴加到溶液 A 中,得到无色透明溶胶;将溶胶在室温下静置 24 h 形成凝胶。然后,将凝胶在 85 °C 下干燥 48 h,得到的产物研磨成粉末后移至坩埚,放入马弗炉中,在一定温度下焙烧活化,得到不同氮-铁掺杂量、不同焙烧温度和不同焙烧时间的 N-Fe/TiO₂ 催化剂。

1.3 光催化实验

光催化实验在自行设计的连续流动光催化反应体

系中进行^[19]。在石英反应管内填充石英棉,将 0.15 g 催化剂均匀分散其中。由一路清洁空气鼓泡将底物醇的蒸气带出,另一路干燥清洁空气作为稀释气。通过改变鼓泡气和稀释气的流量来控制醇的初始浓度。一定流速的混合气进入反应器,发生催化反应后出来的气体通过气相色谱在线检测。在无光照下,将反应气通入反应管,控制反应箱内温度恒定在 35 °C,直到底物醇的浓度基本不变后,打开紫外灯进行光催化反应。测得箱内紫外辐照度为 3.4 mW/cm²。每 10 min 采样分析 1 次,直到反应后气体中底物醇的浓度基本不变。计算消除率 x ,并用其对催化剂的性能进行评价。在有催化剂无光照以及无催化剂有光照的情况下进行醇类消除反应的空白试验。尾气中的产物分别用饱和石灰水和 PdCl₂ 试纸进行定性分析,最后,尾气导出室外放空。

2 结果和讨论

实验结果表明:在空白试验条件下,几种醇都不发生消除反应。证明该反应是在 N-Fe/TiO₂ 催化剂上进行的光催化反应。在线检测尾气的色谱图上没有出现新的峰,可确定没有生成其他新的有机物。尾气能使石灰水浑浊、但不使 PdCl₂ 试纸变色,可确定反应物完全矿化产物是 CO₂ 和 H₂O。

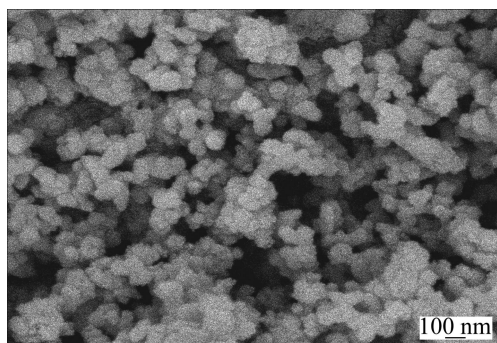
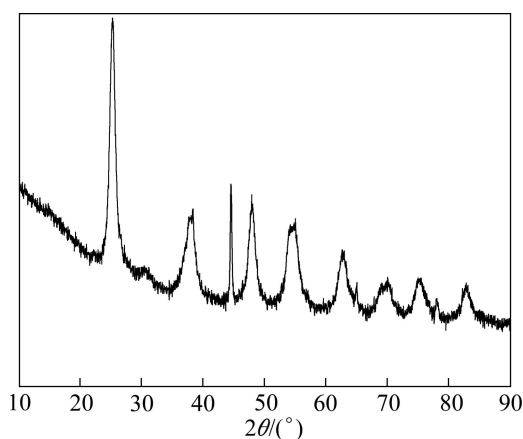
2.1 催化剂的表征

2.1.1 SEM 像

图 1 所示为 N-Fe/TiO₂ 的 SEM 像。由图 1 可以看出,N-Fe/TiO₂ 催化剂颗粒排列均匀、紧密,没有烧结,团聚现象。催化剂颗粒平均粒径为 50 nm 左右,与 XRD 谱的分析结果(20 nm 左右)比较,说明颗粒由细小颗粒聚集而成。

2.1.2 XRD 谱

对 N 和 Fe 掺杂改性的 TiO₂ 催化剂进行 XRD 分析。掺 Fe 量为 0.10%(摩尔分数)的 N-Fe/TiO₂ 催化剂在 400 °C 下焙烧 3 h 的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可知,在 2 θ 为 25.3°、37.8°和 48.0°处出现了衍射峰,这是锐钛矿相的特征衍射峰。在 2 θ 为 27.4°处的金红石型的特征峰不明显。说明掺 Fe 量为 0.1%的 N-Fe/TiO₂ 在 400 °C 下焙烧后 TiO₂ 主要以锐钛矿型晶相存在。没有检测到铁化合物的特征峰,可能是 Fe 掺杂量较少,且 Fe³⁺离子半径(0.064 nm)与 Ti⁴⁺离子半径(0.075 nm)比较接近,高温下分布十分均匀的 Fe 进入 TiO₂ 晶

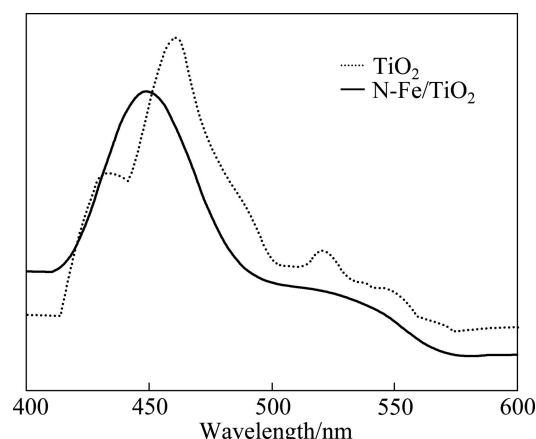
图1 N-Fe/TiO₂ 催化剂的 SEM 像Fig.1 SEM image of N-Fe/TiO₂ catalyst图2 N-Fe/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱Fig.2 XRD pattern of N-Fe/TiO₂ catalyst

格^[17]。根据 Scherrer 方程可计算得催化剂晶粒的平均粒径为 20.66 nm。

2.1.3 荧光发射光谱

图3所示为以光催化实验所用紫外灯(波长为 254 nm)波长相同的光作为激发光源,测定 TiO₂ 和 N-Fe/TiO₂ 光催化剂的荧光发射光谱。

光催化活性是由催化剂的吸光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定的。吸光能力愈强,光照产生的电子-空穴对越多。光催化剂受光激发后产生电子-空穴对,被分离的电子-空穴对在能量驰豫过程中若未被底物捕获转为化学能,则发生复合。复合的电子-空穴对部分以辐射形式转化为光能,即可观察到荧光发射。较低的荧光发射强度表明较低电子-空穴对复合率^[23]。当这些电子-空穴对被底物捕获时,诱发氧化还原反应的几率增大,催化剂光催化活性提高。由图3可知,N-Fe/TiO₂ 催化剂的发射光谱强度比纯 TiO₂ 的低,说明掺杂后 TiO₂ 的电子-空穴对的复合率降低。

图3 TiO₂ 和 N-Fe/TiO₂ 催化剂的荧光发射光谱Fig.3 Fluorescence emission spectra of TiO₂ and N-Fe/TiO₂ catalyst

N 及 Fe 的掺杂有助于抑制光生电子-空穴复合,提高光催化活性,这与实验结果也是相符的。

2.2 N、Fe 掺杂量对催化剂光催化活性的影响

掺杂剂量将影响 TiO₂ 表面的空间电荷层厚度^[23]。掺杂量增加,空间电荷层厚度减小,当空间电荷层厚度接近入射光透入固体的深度时,所有吸收光子产生的电子-空穴对才能有效地分离。因此,掺杂量是决定催化剂催化性能的重要因素。

制备 Fe 掺杂量(摩尔分数)分别为 0.05%、0.07%、0.10%、0.12%和 0.20%的 5 种光催化剂,对浓度为 10 g/m³、体系流速为 10 mL/min 的甲醇进行光催化消除实验,研究催化剂中掺 Fe 量对光催化消除甲醇反应活性的影响,结果如图4所示。由图4可知,当 Fe 的掺杂量增加时,甲醇的消除率先增加;当 Fe 的掺杂量为 0.10%时,甲醇的消除率达到 84.5%;而继续增加 Fe 的掺杂量,甲醇的消除率反而下降。说明 Fe 元素的掺杂量有一个极大值。固定 Fe 的含量(0.10%),改变 N 的含量,从 5%增加到 20%,发现当 N 含量为 10%时,催化剂的活性最高。

Fe³⁺掺杂实质上是元素的置换掺杂,它能造成晶格缺陷,形成浅势捕获位,减慢光生电子-空穴对的复合,提高光催化效率。当掺杂离子浓度较低时,半导体中没有足够的载流子捕获陷阱,效果不明显;当掺杂浓度过高时,Fe³⁺无法完全有效地渗入 TiO₂ 晶格中,而是附着在 TiO₂ 粒子表面或以 Fe₂O₃ 的形式富集在表面,占据活性位且减小 TiO₂ 的比表面积,反而使光催化活性降低。本实验中,当 Fe 的掺杂量为 0.10%时,对甲醇、乙醇和丙醇的光催化效果最好,

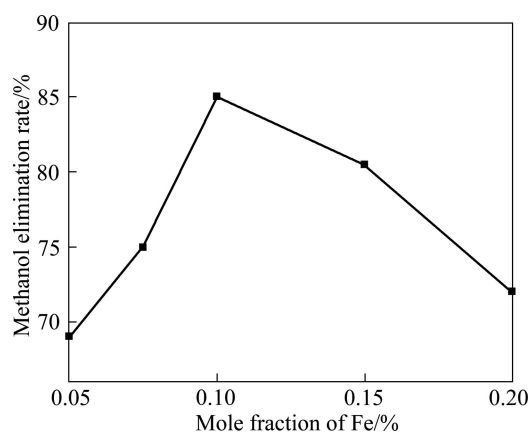


图4 Fe掺杂量对N-Fe/TiO₂催化剂光催化消除甲醇反应活性的影响

Fig.4 Influence of amount of doped-Fe on photo-catalytic activity of methanol elimination by N-Fe/TiO₂ catalysts

而Fe的掺杂量为0.15%时对丁醇的光催化效果最好。由此可见,光催化效率的影响因素很多,掺杂量是其中之一。

在TiO₂中掺杂N时,N 2p轨道的电子态会与O 2p轨道的电子态混合,使TiO₂带隙变窄,光响应向可见光区迁移。同时,N掺杂还会在TiO₂表面形成较稳定的氧空位,这也被认为可以增强TiO₂在可见光区的光响应^[8]。

2.3 催化剂的焙烧温度与催化活性的关系

将N-Fe/TiO₂催化剂分别在250、300、350、400、450和500℃下焙烧3 h^[24],对浓度为10 g/m³、体系流速为10 mL/min的甲醇进行光催化消除实验,讨论催化剂的焙烧温度与催化活性的关系,结果如图5所示。

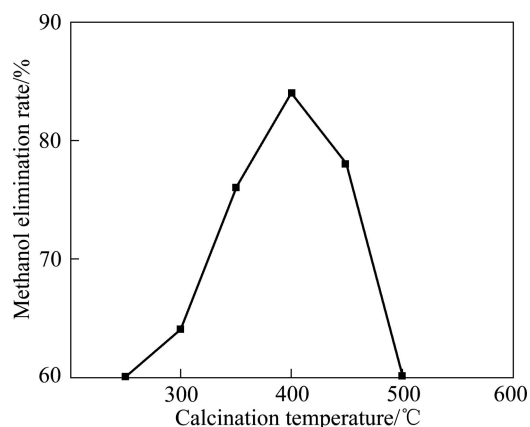


图5 焙烧温度对N-Fe/TiO₂催化剂光催化消除甲醇反应活性的影响

Fig.5 Effect of calcination temperature on photo-catalytic activity of methanol elimination by N-Fe/TiO₂ catalyst

活化是提高催化剂催化活性的重要步骤,活化时的焙烧温度对催化剂的活性具有较大影响。实验结果表明:当焙烧温度为400℃时,催化剂的催化效果最好;当焙烧温度低于400℃时,制备TiO₂过程中的某些有机物还没完全挥发,与TiO₂形成团聚物,影响光催化活性;此外,在较低温度时,TiO₂晶化还未完成,样品中含有较多的无定型TiO₂,不利于光照时在催化剂表面激发光生电子与空穴,故催化活性较低。随着焙烧温度的升高,由无定型TiO₂向锐钛矿型TiO₂转化逐渐增加,而锐钛矿型TiO₂具有较高的光催化活性,因此,光催化活性逐渐升高。但当焙烧温度高于400℃时,TiO₂开始由锐钛矿型向金红石型转变^[23]。研究证明,大多数情况下,金红石TiO₂无催化活性或活性很低^[25]。由于金红石相稳定,即使在高温下也不发生转化和分解,而在温度为400~1 000℃的范围内,锐钛矿相发生不可逆放热反应,转变为金红石相。因此,当焙烧温度过高时,将产生较多的金红石相,降低了催化活性。

2.4 体系流速和醇浓度对光催化消除低级醇效果的影响

当Fe含量为0.10%、N含量为10%,焙烧温度为400℃时,所制备的催化剂活性最高。在此条件下,用所制备的催化剂对甲醇、乙醇、丙醇和丁醇进行光催化消除反应。

将甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的初始浓度均调节至8.3 g/m³。醇的消除率与体系流速之间的关系如图6所示。由图6可知,当体系的流速达到7 mL/min时,甲醇、丙醇和丁醇的消除率为100%;当体系的流速为5 mL/min时,乙醇的消除率可达到100%。

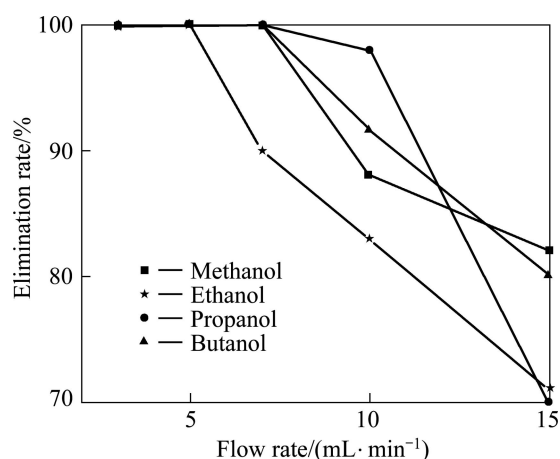


图6 体系流速对N-Fe/TiO₂催化剂光催化活性的影响

Fig.6 Effect of system flow rate on photocatalytic activity of N-Fe/TiO₂ catalyst

当体系流速为 10 mL/min 时, 改变原料气的浓度, 实验所测得低级醇的消除率与原料气浓度之间的关系如图 7 所示。

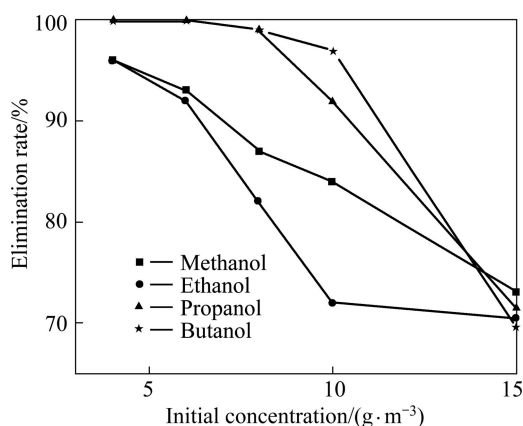


图 7 体系流速为 10 mL/min 时醇的初始浓度对 N-Fe/TiO₂ 催化剂光催化活性的影响

Fig.7 Effect of initial concentration of alcohols on photocatalytic activity of N-Fe/TiO₂ catalyst at system flow rate of 10 mL/min

综合图 6 和 7 可以看出, 在醇的初始浓度及体系速度相同的条件下, N-Fe/TiO₂ 催化剂对低级醇的消除率由大到小的顺序为丁醇, 丙醇, 甲醇, 乙醇。

这几种醇的标准吉布斯自由能由大到小的顺序为丁醇, 丙醇(甲醇), 乙醇。吉布斯自由能越小, 物质稳定性越高, 故转化率越低。实验结果与之相符, 说明实验设计合理、数据可靠。

2.5 催化剂的稳定性

在原料气浓度为 6.8 g/m³、体系流速为 10 mL/min 时, 用 N-Fe/TiO₂ 催化剂 0.15 g 催化消除甲醇, 考察催化剂的稳定性。结果表明, 连续反应 252 h, 降解率仍为 100%, 催化剂没有出现失活现象, 说明该催化剂具有较好的稳定性和一定的催化活性寿命。

2.6 甲醇和乙醇光催化反应的动力学

研究表明, 甲醇和乙醇的光催化反应属一级反应比较常见^[23]。因此, 先假定该反应为一级动力学反应, 根据一级反应动力学规律进行讨论。

在一定条件下, 反应时间为 t 时, 设反应物的转化率为 x , 根据流动态反应动力学方程^[26]推导出:

$$k = -\frac{u_v}{w} \ln(1-x) \quad (1)$$

式中: k 为某温度下催化反应的反应速率常数; u_v 和 w 分别表示气体体积流速和催化剂用量。测定不同温度

下的转化率 x , 由式(1)求得该温度下的反应速率常数 k , 然后依据阿累尼乌斯公式:

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A \quad (2)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(见图 8), 求出 E_a 。

在反应温度范围内, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈直线关系:

对甲醇的光催化反应, 有

$$\ln k = -6\,112.236\,7/T + 11.915\,9 \quad (3)$$

对乙醇的光催化反应, 有

$$\ln k = -2\,926.466\,3/T + 2.607\,9 \quad (4)$$

依据式(2)求得甲醇光催化反应的 $E_a=50.817$ kJ/mol, 相关系数 $R=0.995\,0$, 乙醇光催化反应的 $E_a=24.331$ kJ/mol, 相关系数 $R=0.989\,2$ 。由此可见, 线性关系很好, 实验结果证实了光催化消除甲醇和乙醇反应为一级反应的假设, 可以确认该反应为一级动力学反应。

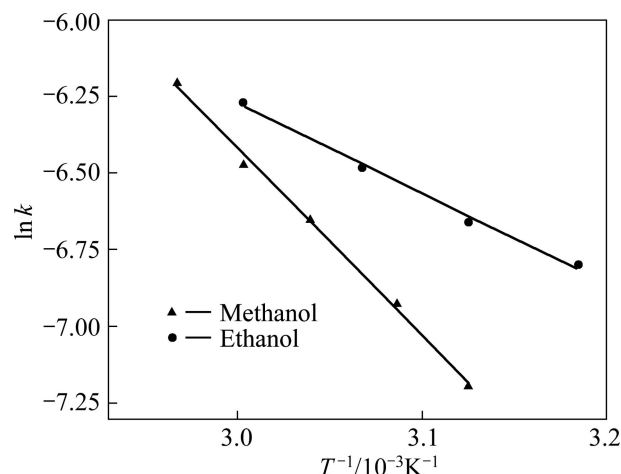


图 8 甲醇和乙醇消除反应的 $\ln k-1/T$ 关系曲线

Fig.8 Relationship curves of $\ln k-1/T$ of methanol and ethanol elimination reactions

3 结论

1) 确定了制备催化剂的最佳工艺: 活化温度 400 °C、活化时间 3 h、Fe 掺杂量 0.10%~0.15%(摩尔分数)、N 掺杂量 10%(摩尔分数)。

2) 当醇的浓度均为 8.3 g/m³, 在甲醇、丙醇和丁醇体系的流速达到 7 mL/min 时, 其消除率为 100%; 当体系的流速为 5 mL/min 时, 乙醇的消除率可达 100%。光催化消除反应连续进行 252 h 后催化剂没有失去活性, 说明该催化剂具备较高的光催化活性和稳

定性。

3) 动力学研究表明, 对甲醇和乙醇的光催化消除反应是一级动力学反应。总反应的表观活化能在实验温度范围内是与温度无关的常数。

REFERENCES

- [1] PAOLA A D, MARCI G, PALMISANO L, SCHIAVELLO M, UOSAKI K, IKEDA S, OHTANI B. Preparation of polycrystalline TiO_2 photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2002, 106: 637–645.
- [2] NAGAVENI K, HEGDE M S, MADRAS G. Structure and photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\delta}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}$, and Cu) synthesized by solution combustion method[J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2004, 108: 20204–20212.
- [3] YANG X X, CAO C, ERICKSON L, HOHN K, MAGHIRANG R, KLABUNDE K. Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO_2 under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91: 657–662.
- [4] OHNO T, MIYAMOTO Z, NISHIJIMA K, KANEMITSU H, FENG X Y. Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO_2 particles by adsorbing Fe^{3+} cations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302: 62–68.
- [5] CATASTINI C, SARAHA M, MAILHOT G, BOLTE M. Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 298: 219–228.
- [6] MOSER J, GRÄTZEL M, GALAY R. Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1987, 70: 1596–1604.
- [7] LITTER M I, NAVÍO J A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 98: 171–181.
- [8] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K, TAGA Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [9] IHARA T, MIYOSHI M, IRIYAMA Y, MATSUMOTO O, SUGIHARA S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42: 403–409.
- [10] NOSAKA Y, MATSUSHITA M, NISHINO J, NOSAKA A Y. Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6: 143–148.
- [11] VALENTIN C D, PACCHIONI G, SELLONI A, LIVRAGHI S, GIAMELLO E. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations[J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2005, 109: 11414–11419.
- [12] OHNO T. Development of visible light sensitive TiO_2 photocatalysts and their sensitization using Fe^{3+} ions[J]. *Japan Petroleum Institute*, 2006, 49(4): 168–176.
- [13] CONG Y, ZHANG J L, CHEN F, MASAKAZU A, HE D N. preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 Co-doped with nitrogen and iron(III)[J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2007, 111: 10618–10623.
- [14] XING M Y, ZHANG J L, CHEN F. Photocatalytic performance of N-doped TiO_2 adsorbed with Fe ions under visible light by a redox treatment[J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2009, 113: 12848–12853.
- [15] RANE K S, MHALSIKER R, YIN S, SATO T, CHO K, DUNBAR E, BISWAS P. Visible light-sensitive yellow $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ and Fe-N Co-doped $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$ anatase photocatalysts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179: 3033–3044.
- [16] MORIKAWA T, OHWAKI T, SUZUKI K I, MORIBE S S, KUBOTA T. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of carboxylic acids and aldehydes over N-doped TiO_2 loaded with Fe, Cu or Pt [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83: 56–62.
- [17] 黄东升, 曾人杰, 陈朝凤, 李玉花. 铁、氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性能[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(7): 1037–1041.
HUANG Dong-shen, ZENG Ren-jie, CHEN Chao-feng, LI Yu-hua. Hydrophilicity of TiO_2 thin films codoped with iron and nitrogen[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(7): 1037–1041.
- [18] MURAKAMI N, CHIYOYA T, TSUBOTA T, OHNO T. Switching redox site of photocatalytic reaction on titanium(IV) oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 348: 148–152.
- [19] DENG Q, ZHOU W H, LI X M, PENG Z S, JIANG S L, YUE M, CAI T J. Microwave radiation solid-phase synthesis of phosphotungstate nanoparticle catalysts and photocatalytic degradation of formaldehyde[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262: 149–155.
- [20] CAI T J, LIAO Y H, PENG Z S, LONG Y F, WEI Z Y, DENG Q. Photocatalytic performance of TiO_2 catalysts modified by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ZrO_2 and CeO_2 [J]. *Journal of Environmental*

- Sciences, 2009, 21: 997–1004.
- [21] CAI T J, YUE M, WANG X W, DENG Q, PENG Z S, ZHOU W H. Preparation, characterization, and photocatalytic performance of NdPW₁₂O₄₀/TiO₂ composite catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(1): 10–16.
- [22] 邓 谦, 李辛玉, 蒋耀辉, 彭振山, 龙云飞, 韦宗元, 蔡铁军. Au/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备及其对气相三苯系污染物的催化消除[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2175–2180.
- DENG Qian, LI Xin-yu, JIANG Yao-hui, PENG Zhen-shan, LONG Yun-fei, WEI Zong-yuan, CAI Tie-jun. Catalytic elimination of benzene series compounds over Au/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by deposition-precipitation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(11): 2175–2180.
- [23] 刘守新, 刘 鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 49, 151, 172.
- LIU Shou-xin, LIU Hong. The basis and application of photocatalytic and photoelectrocatalytic[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 49, 151, 172.
- [24] 韦宗元, 李 明, 彭振山, 蔡铁军. N/TiO₂ 光催化剂的制备和催化性能[J]. 湘潭师范学院学报: 自然科学版, 2009, 31(1): 45–48.
- WEI Zong-yuan, Li Ming, PENG Zhen-shan, CAI Tie-jun. Preparation of N/TiO₂ catalyst and the study on performance of photo-catalytic elimination [J]. Journal of Xiangtan Normal University: Natural Science Edition, 2009, 31(1): 45–48.
- [25] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, BAHNEMANN D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69–96.
- [26] 刘旦初. 多相催化原理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1997: 20–21.
- LIU Dan-chu. Principle of heterogeneous catalysis[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1997: 20–21.
- (编辑 陈卫萍)