

N 掺杂对钛酸铋复合 TiO_2 催化剂的形貌和性能的影响

石 倩, 任建坤, 王玉萍, 彭盘英, 王维安

(南京师范大学 化学与材料科学学院, 南京 210097)

摘 要: 以钛酸四丁酯、硝酸铋及尿素为前驱体, 利用溶剂热法制备氮掺杂 $\text{Bi}_x\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$ 复合催化剂, 利用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射 (UV-Vis)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和低温氮气吸附(BET)等手段对样品进行表征, 以亚甲基蓝为模型化合物, 考察各催化剂在模拟太阳光下的光催化活性。结果表明: 由于一定量的氮掺杂可增强催化剂中 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的含量, 氮掺杂的复合催化剂在 440~520nm 处出现了较大的吸收; 氮掺杂使催化剂从圆球形变为花瓣形, 增大了催化剂的比表面积和羟基自由基的含量。氮掺杂量为 0.15%(质量分数)的 BNT2 催化剂在 250 W 金卤灯模拟太阳光下照射 3 h 后, 对 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液的去除率为 93.86%, 比相同条件下 BT 和 NT 催化剂的去除效率分别提高了 32%和 37.31%。

关键词: 复合半导体; 溶剂热法; 氮掺杂; 光催化活性; 功能材料

中图分类号: O613.51; O614.41; O643.36

文献标志码: A

Effect of N doping on morphology and property of bismuth titanate TiO_2 composite catalyst

SHI Qian, REN Jian-kun, WANG Yu-ping, PENG Pan-ying, WANG Wei-an

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: N-doped $\text{Bi}_x\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$ composite catalysts were prepared by solvothermal synthesis using tetrabutyl titanate, bismuth nitrate and urea as precursors. The particles were characterized by X-ray diffractometry (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The photocatalytic activity of the catalysts was investigated via photodegradation of methylene blue under simulated sunlight irradiation. The results show that the content of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ increases due to nitrogen doping. A significant absorption at 440–520 nm for N-doped $\text{Bi}_x\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$ composite catalysts appears, the catalysts turn from spherical into a petal shape which can be ascribed to nitrogen doping resulting in the increase of surface area as well as content of hydroxyl radicals. The best removal rate of methylene blue solution (20 mg/L) reaches 93.86% under Haloid lamp of 250 W after 3 h with the nitrogen dosage of 0.15% (mass fraction), increase by 32% and 37.31% separately compared with Bi-doped TiO_2 and N-doped TiO_2 under the same conditions.

Key words: compound semiconductor; solvothermal method; N-doping; photocatalytic activity

TiO_2 具有化学稳定性好、无毒、成本低等优点, 因此, 利用 TiO_2 光催化氧化法处理水中有机污染物具有广阔的应用前景^[1-2]。但由于锐钛矿 TiO_2 的禁带宽

度为 3.2 eV, 只有紫外光活性, 因此拓宽 TiO_2 的可见光响应范围和提高其量子效率是光催化产业化应用的关键。为了改善 TiO_2 的光催化性能, 实现其对自然光

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2009409); 南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目; 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省高校研究生科研创新计划(CXLX11_0892); 南京师范大学光电重点实验室基金

收稿日期: 2012-09-06; 修订日期: 2012-10-15

通信作者: 王玉萍, 教授, 博士; 电话: 025-83598227; 传真: 025-83598280; E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

的响应,研究者采用离子掺杂^[3-4]、贵金属沉积^[5-6]和染料敏化^[7-8]等对 TiO_2 进行改性。也可以将 TiO_2 与另一种半导体复合制成复合型 TiO_2 以提高其活性^[9]。钛酸铋系化合物是近年来被广泛关注的一类功能材料^[10-12],它们的带隙能较小(2.6~2.8 eV),将其与 TiO_2 复合能够拓展其光谱响应范围,从而提高了催化剂的可见光活性。一些研究表明^[13-15],对 TiO_2 复合半导体负载适量的金属可以提高其可见光光催化活性。苏碧桃等^[13]的研究发现, Fe^{3+} 掺杂可以使 CdS/TiO_2 复合半导体对光的响应拓展到整个紫外-可见光区,在自然光下对亚甲蓝的催化活性有明显提高。而适量的 La^{3+} 掺杂使 $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ 复合催化剂的粒径减小,使晶型转变温度提高,光催化性能得到明显改善^[15]。近年来,一些研究发现非金属氮掺杂可明显改善复合 TiO_2 的光吸收及光催化性能^[16-17]。但目前为止,非金属掺杂对钛酸铋与 TiO_2 复合半导体结构和性能影响的研究很少。

本文作者以硝酸铋为 Bi 源,尿素为氮源,利用溶剂热法制备了氮掺杂 $\text{Bi}_x\text{TiO}_y-\text{TiO}_2$ 复合催化剂,利用 UV-Vis、XRD、FE-SEM、BET 和 XPS 等表征手段对催化剂的结构和性能进行表征,考察氮掺杂量对催化剂的结构和光吸收范围的影响,并以亚甲蓝溶液的光催化降解为模型考察催化剂的光催化活性和机理。

1 实验

1.1 催化剂的制备

将 12 mL 丙三醇和 23 mL 乙醇充分混合,加入 0.46g 硝酸铋,待硝酸铋全部溶解后,加入 0.34 mL 的钛酸四丁酯和 11.5 mL 的乙醚,将混合溶液倒入反应釜中,于烘箱中恒温 110 °C 反应 24 h,冷却后取出,将反应釜中固体过滤烘干,在程序控温炉中 500 °C 煅烧 3 h,得到 $\text{Bi}-\text{TiO}_2$ 样品,记为 $\text{BT}(n(\text{Bi})/n(\text{Ti})=0.10)$ 。同样条件下加入一定量的尿素(以 $n(\text{N})/n(\text{Ti})$ 分别为 0、0.05、0.15、0.30、0.60),即可得到 $\text{Bi}_x\text{TiO}_y-\text{TiO}_2$ 和氮掺杂的 $\text{Bi}_x\text{TiO}_y-\text{TiO}_2$ 样品,分别记为 BT、BNT1、BNT2、BNT3 和 BNT4。加入同样量的丙三醇和乙醇以及 0.09 g 尿素,待其溶解后加入钛酸四丁酯和 1.0 mL 去离子水,可得到 $\text{N}-\text{TiO}_2$ 样品,并记为 NT。采用以上相同方法,不加硝酸铋和尿素在 110 °C 下反应 24 h,于 500 °C 煅烧 3 h 制得纯 TiO_2 ,记为 PT。

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学公司

D/max 2500VL/PC 仪器($\text{Cu K}\alpha$ 射线, 45 kV, 40 mA)。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)由 Varian 的 Cary5000 光谱仪获得(200~800 nm)。场发射扫描电镜(FE-SEM)由德国 Zeiss Ultra Plus 测得。比表面积的测定(BET)在美国 Micromeritics 公司的 Micromeritics ASAP2000 型吸附仪上进行。X 射线光电子能谱(XPS)使用美国 Thermo ESCALAB 250,实验条件为单色 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6 \text{ eV})$,功率 150 W,500 μm 束斑,能量分析器固定透能为 20 eV,以 $\text{C1s}(284.6 \text{ eV})$ 为基准进行结合能校正。羟基自由基由日本日立 F-4500 荧光光谱仪测定。透射电子显微镜(TEM)由日本电子公司的 JEM-2100 测定。

1.3 光催化剂的活性测试

光催化降解实验采用 XPA-2 光化学反应仪,以自来水为冷却水,20 mg/L 的亚甲蓝溶液 150 mL 中加入 0.15 g 催化剂,调节溶液的 pH 为 1,采用曝气法使反应液与催化剂充分混合,以 250 W 的金卤灯为可见光源,每隔 30 min 取样一次,取样后用高速离心分离 10 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度,测定波长为 565 nm。光照后亚甲蓝的去除率(D)由下式计算:

$$D=[(A_0-A_t)/A_0]\times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 和 A_t 分别为亚甲蓝溶液的初始吸光度和不同反应时间的降解后吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为各催化剂样品的 XRD 谱。从图 1 可见,PT 和 NT 样品的 XRD 谱基本相同,在 $2\theta=25.22^\circ$ 、 37.68° 和 47.98° 处出现明显的衍射峰,它们分别为锐钛矿的(101)面、(004)面和(200)面,说明 PT 和 NT 样品为单一的锐钛矿相 TiO_2 。BT 和 BNT 样品除了在 $2\theta=25.22^\circ$ 处出现锐钛矿的(101)面的衍射峰以外,还在 2θ 为 27.86° 和 30.06° 处出现明显的衍射峰,它们分别为 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的(310)面和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的(171)面的特征峰,表明在 BT 和 BNT 样品中形成了钛酸铋化合物 Bi_xTiO_y ^[18],从锐钛矿相的(101)面特征峰发生偏移,说明 TiO_2 与铋化合物并非机械混合而是复合。催化剂 BT、BNT1-4 为 $\text{Bi}_x\text{TiO}_y-\text{TiO}_2$ 复合型催化剂。从图 1 中也发现,在复合催化剂中加入一定量的氮化合物可增强钛酸铋特征峰的强度,尤其是增强了 $2\theta=27.86^\circ$

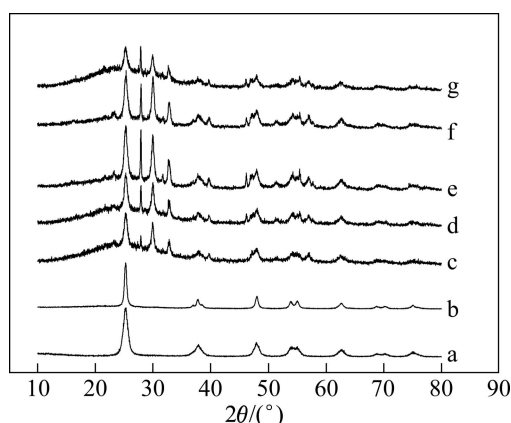


图1 催化剂的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts: (a) PT; (b) NT; (c) BT; (d) BNT1; (e) BNT2; (f) BNT3; (g) BNT4

的特征峰的强度,即增加了复合催化剂中Bi₁₂TiO₂₀的含量。但是, $n(N)/n(Ti)$ 为0.30及以上时,对催化剂晶型的影响减弱。说明氮的掺杂量有一定限制。

一般认为,Bi₁₂TiO₂₀晶粒的形成与生长需要反应区Bi₂O₃与TiO₂的摩尔比为8~10^[19]。而该体系中 $n(Bi)/n(Ti)$ 仅为0.10,能形成Bi₁₂TiO₂₀的原因可能是其一,由于氮源尿素参与了形成TiO₂溶胶的化学反应,并可能以形成配位物分子形式存在于水合TiO₂中^[20-21],由于氮掺杂的竞争作用,使体系中Bi₂O₃溶胶的比例升高;其二,在该体系中,乙醇既是溶剂也是矿化剂,硝酸铋更易形成均匀的氧化铋溶胶^[22],而醇类化合物的存在可以抑制纳米TiO₂晶粒的发育和生长^[23]。因此,在一定量氮的存在下,铋溶胶的摩尔比升高,形成更多Bi₁₂TiO₂₀化合物。由于Bi₁₂TiO₂₀晶体在可见光区有明显的吸收,并具有较高的n型光电导性和高载流子流动性^[10,24-26]。因此,氮掺杂将提高复合催化剂的可见光活性。

图2所示为各催化剂样品的UV-Vis谱。PT样品为白色粉末,NT样品为浅黄色粉末,BNT样品均为黄色粉末。从图2可知,与纯TiO₂相比,BT、NT和BNT样品在400 nm以下的紫外区吸收强度基本一致,而在400 nm以上可见光区的吸收强度有较大提高,且BNT样品在波长420~520 nm出现了一个明显的吸收峰,加入的氮量为0.15%时,该吸收峰最大。这可能是由于在TiO₂相中的钛酸铋所致,尤其是随着Bi₁₂TiO₂₀含量的增加,从而使催化剂在440~520 nm处出现明显的吸收峰^[27-28],拓宽了催化剂的光响应范围和可见光区的吸收强度。这与XRD的分析结果一致。

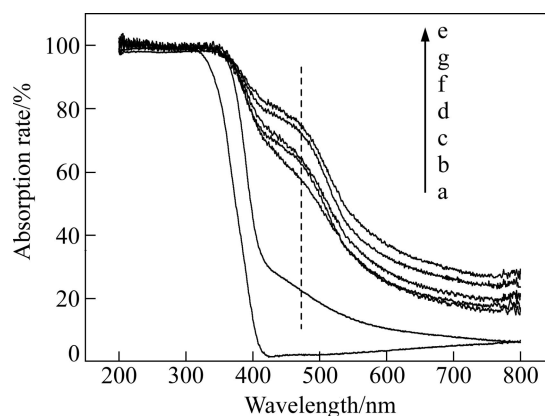


图2 催化剂的漫反射谱

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of catalysts: (a) PT; (b) NT; (c) BT; (d) BNT1; (e) BNT2; (f) BNT3; (g) BNT4

图3(a)、(b)和(c)所示分别为NT、BT、BNT2催化剂的FE-SEM像,图3(a')、(b')和(c')所示为催化剂在100 nm下的表面形貌。

从图3(a)中可以发现,NT样品为细条状组合而成,形状为长方体,表面比较光滑。从图3(b)中可以看出BT样品为表面光滑的圆球状。从图3(b')可以发现,该圆球是由较小的颗粒聚合组成较大的规则的球型结构,这与文献^[29]的报道一致。从图3(c)中可以发现BNT2样品表面粗糙并形成花瓣状。从图3(c')可以发现,BNT2催化剂也是由小颗粒组成的大颗粒花瓣结构。对3个样品进行BET比表面积测定,NT、BT和BNT2的BET比表面积分别为16.64、11.52和17.41 m²/g。在Bi与N的协同作用下,BNT2催化剂的比表面积提高。这与FE-SEM的结果一致。

图4所示为NT、BT、BNT2催化剂的TEM像。从图4中可见,溶剂热法合成的3种催化剂的样品粒径大约在10 nm左右,其中,BNT2的粒径最小,NT样品粒子有团聚现象,BT和BNT分散性较好。

为了进一步考察各掺杂元素在催化剂中的存在形态,对催化剂进行了XPS谱分析。图5所示为催化剂中各掺杂元素的XPS谱。在图5(a)Bi的高分辨图谱中,BT样品分别在159.08 eV和164.39 eV处出现了Bi4f_{7/2}和Bi4f_{5/2}的特征峰;BNT样品分别在159.02 eV和164.33 eV处出现了Bi4f_{7/2}和Bi4f_{5/2}的特征峰,峰差值($\Delta=5.31$ eV)与手册中所给数据相一致,因此,Bi在BT和BNT催化剂中以Bi³⁺的形式存在于催化剂中。由XPS测定可得,BT和BNT2中Bi元素含量分别为7.46%和6.02%(质量分数)。在图5(b)N的高分辨图谱中,分别在396 eV、400 eV和402 eV出现N1s特征

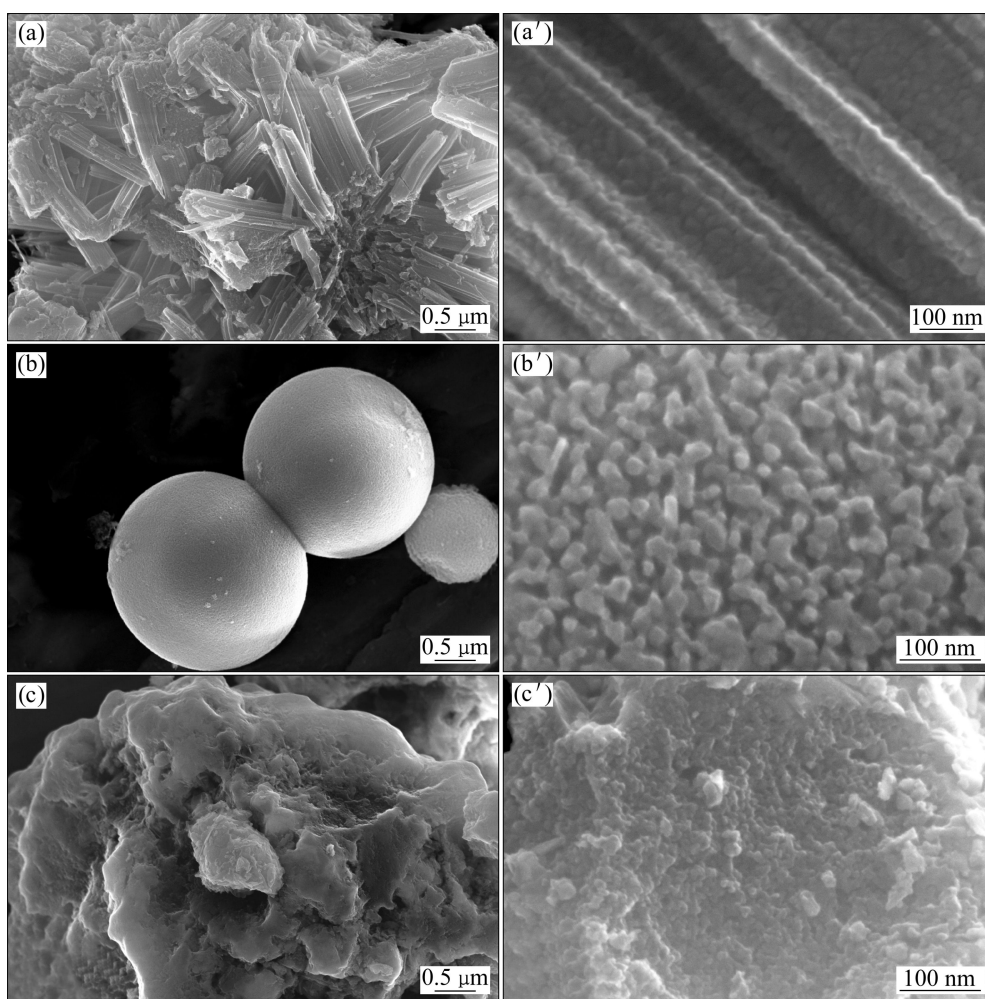


图 3 催化剂的 FE-SEM 像和表面形貌

Fig. 3 FE-SEM images ((a),(b),(c)) and surface morphologies ((a'),(b'),(c')) of catalysts: (a),(a') NT; (b),(b') BT; (c),(c') BNT2

峰, 它们对应于 β -N 掺杂状态、Ti—O—N 的氮掺杂状态和化学吸附的 γ -N₂ 态^[30]。由图 5(b)中可见, 在 BNT2 样品中, 结合能为 396 eV 对应的是 β -N 氮大于 NT 样品, 而 400 eV 的 Ti—O—N 的氮掺杂小于 NT 样品的, 说明在铋的影响下, 复合催化剂中的氮更易与钛结合。也证明了尿素所提供的氮可以参与形成 TiO₂ 溶胶的化学反应中, 取代二氧化钛中的氧与钛络合形成 β -N。由 XPS 可知, NT 和 BNT2 样品中氮摩尔分数分别为 0.66% 和 0.55%。可见 BNT 样品中氮含量大于氮单独掺杂, 而 BT 样品中铋含量小于铋单独掺杂。这可能是由于 Bi 离子的半径远远大于 Ti 离子的, 而氮的半径与钛和氧的半径接近, 氮更易进入 TiO₂ 晶格。因此, 在氮的竞争作用下, 催化剂中 Bi 的含量减小, 而在 Bi 的协同作用下, BNT 样品中氮的含量减小^[31]。从图 5(c)Ti 高分辨图谱中可看出, 3 个样品均在 458 eV 和 464 eV 附近出现 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}

的特征峰。与手册中 Ti⁴⁺ 的结合能(458.8 eV)相比, Ti 的结合能都有所降低, 其原因可能是在 BT 样品中 Ti 2p_{1/2} 与 Bi 4d 的峰发生重叠且少量 Bi 取代 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺ 后, 多余的电子与 Ti⁴⁺ 结合形成 Ti³⁺, 从而减小 Ti—O—Ti 的结合能^[32]; 在 NT 样品中, Ti2p_{3/2} 的结合能减小的原因可能是因为 N 原子取代 TiO₂ 晶格中的 O, 导致表面应力和晶格畸变^[33]。而在 BNT 样品中少量 Bi 原子取代 Ti⁴⁺ 及 N 原子取代 O 作用使 Ti—O—Ti 的结合减小。从图 5(d)O 的高分辨图谱中可以发现, 在拟合 3 个样品在 529、531 和 532 eV 附近出现 O1s 特征峰, 它们分别对应于 Ti—O—Ti 的 O 1s 峰、Bi 或 N 掺杂产生的 Bi—O 或 N—O 峰和表面羟基 Ti—OH 中的 O1s 峰。BT、BNT2、NT 催化剂中 $\bullet$ OH 的含量分别约为 2.83%、3.54% 和 3.81%, BNT 和 NT 样品中 $\bullet$ OH 的含量高于 BT 样品中的。由此可见, 氮掺杂可以提高复合催化剂中表面羟基的含量。

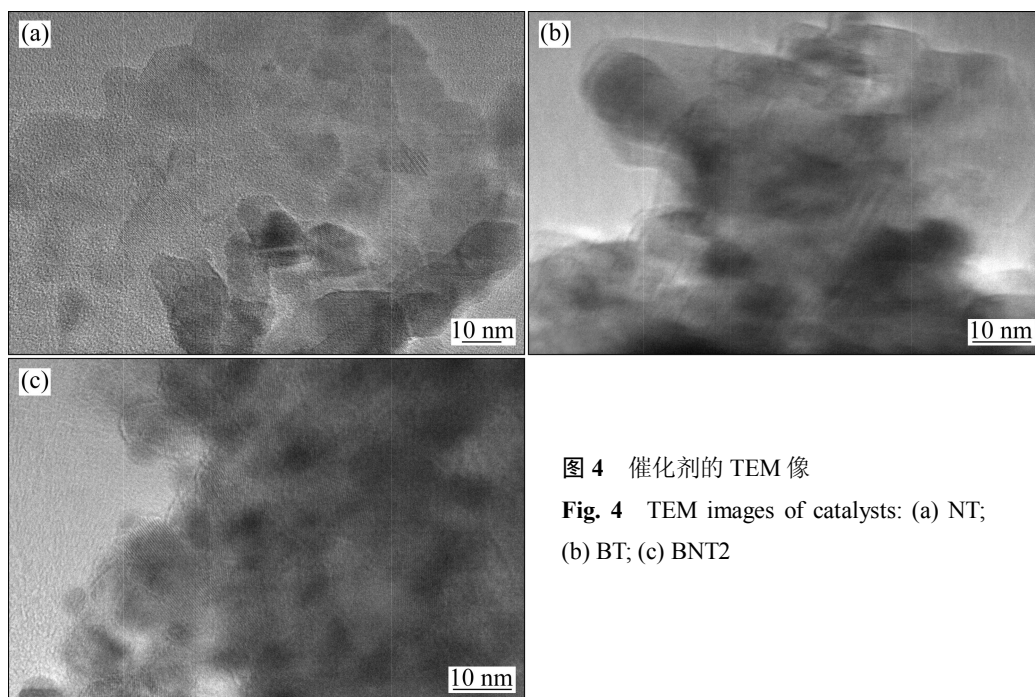


图 4 催化剂的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of catalysts: (a) NT; (b) BT; (c) BNT2

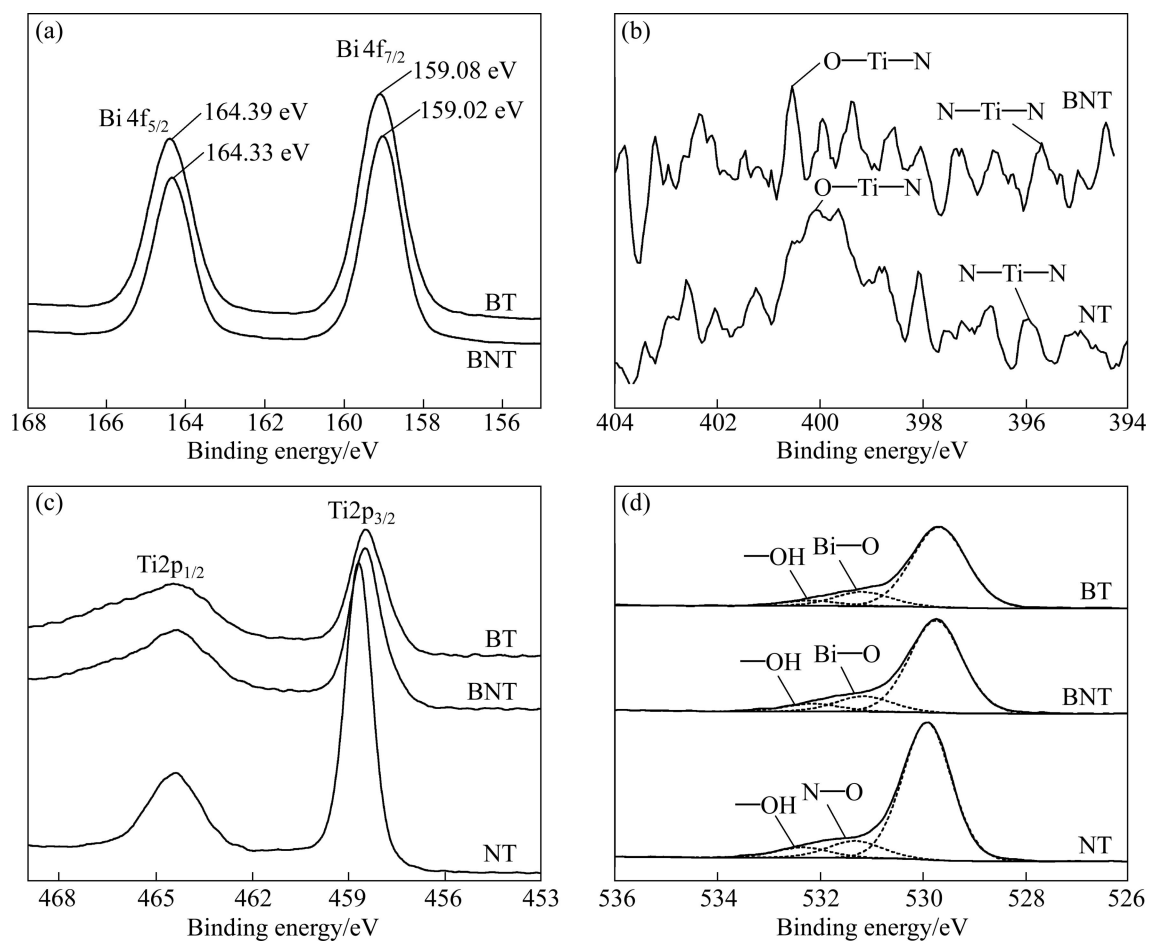


图 5 BT、BNT、NT 催化剂中 Bi 4f、N 1s、Ti 2p、O 1s 的高分辨 XPS 谱

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of Bi 4f (a), N 1s (b), Ti 2p (c), O 1s (d) in catalysts BT, BNT, NT

2.2 催化剂的光催化活性

图 6 所示为 250 W 的金卤灯照射下各催化剂对亚甲蓝的降解效率。250 W 金卤灯的主波长范围在 520~620 nm, 在 400 nm 的紫外区有少量光谱, 可以作为模拟太阳光的光源^[34]。从图 6 中可以看出, 用 0.15 g PT、NT、BT、BNT1、BNT2、BNT3、BNT4 各催化剂在模拟太阳光下降解 20mg/L 的亚甲蓝 3h 后, 亚甲蓝的去除率分别为 18.4%、56.6%、61.9%、65.6%、93.9%、73.4%和 77.86%。由于金卤灯中含有少量的紫外光, 因此, PT 样品在该光源下对亚甲蓝也有一些降解作用。

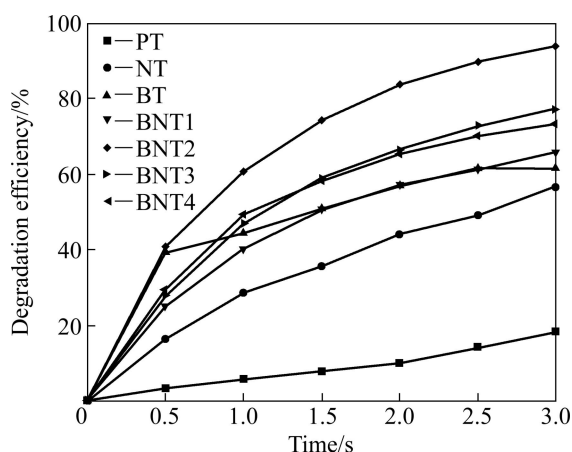


图 6 不同催化剂样品对亚甲蓝的光降解

Fig. 6 Degradation efficiency of methylene blue of different catalysts under Haloid lamp of 250 W

光催化氧化技术对污染物进行降解最主要的途径是通过 $\cdot\text{OH}$ 的作用^[35], 为了分析比较氮掺杂对复合催化剂光催化活性影响的机理, 采用对苯二酸为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 采用荧光法测定氮掺杂对复合催化剂光催化反应中所形成的 $\cdot\text{OH}$ 的影响^[36-37], 实验结果见图 7。

从图 7 可知, 纯 TiO_2 在 250W 的金卤灯照射 1h 也可产生少量的 $\cdot\text{OH}$, 这是因为金卤灯含有少量的紫外光。而氮掺杂使自由基的量增加, 相同条件下, 催化剂样品产生 $\cdot\text{OH}$ 的量由多到少的顺序为 BNT2、BNT4、BNT3、BNT1、BT 和 PT, 其结果与图 2 的结果相一致。这是由于一定量氮的掺杂增加了催化剂中 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的含量。而 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的晶体结构中存在由于 Ti 原子空缺造成的固本征点缺陷^[10, 38-39], 因而在接近价带处产生杂质能级, 这使得 TiO_2 半导体光生电子跃迁到导带所需的能量比本征吸收带小, 能吸收波长较长的光, 使催化剂的可见光活性增强。

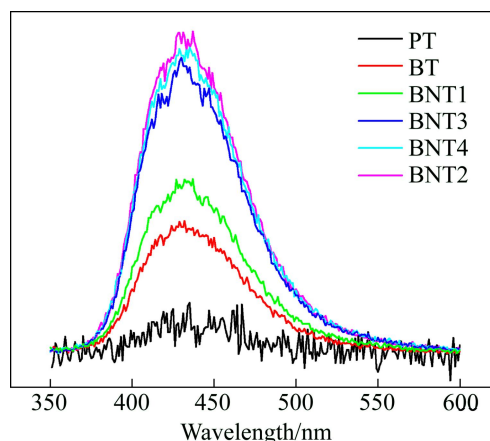


图 7 各种催化剂的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of different catalysts (5×10^{-4} mol/L terephthalic acid solution in 2×10^{-3} mol/L NaOH)

3 结论

1) 利用溶剂热法制备了具有较好可见光活性的氮掺杂 $\text{Bi}_x\text{TiO}_y\text{-TiO}_2$ 复合催化剂。

2) 氮掺杂可提高催化剂中 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 的含量, 增强其可见光的吸收能力。其中氮掺杂量为 0.15% 时 (BNT2) 催化剂为花瓣形结构, 可见光催化活性最好。

3) 与未掺杂的复合催化剂相比, BNT2 催化剂比表面积增大, 光照时产生羟基自由基含量增加。

4) 在 20 mg/L、pH 为 1 的亚甲蓝溶液 150 mL 中加入 0.15 g BNT2 催化剂, 在 250 W 金卤灯模拟太阳光照射下 3 h, 亚甲蓝的去除效率为 93.86%, 而相同条件下 BT 和 NT 对亚甲蓝的去除效率分别为 61.86% 和 56.55%。

REFERENCES

- [1] FUJISHI M A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Photochemistry and Photobiology, 2000, 1(1): 1-21
- [2] CATHERINE B M, DONG H K, JOHN L, FALCONER. Transparent thin-film TiO_2 photocatalysts with high activity[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(14): 2988-2994
- [3] YAMASHITA H, HARADA M, TADA H. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts[J]. Photochemistry and Photobiology, 2002, 148: 257-261.
- [4] 顾德恩, 杨邦朝, 胡永达. 非金属元素掺杂 TiO_2 的可见光催

- 化活性研究进展[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 1-5.
- GU De-en, YANG Bang-chao, HU Yong-da. Recent developments in the photocatalytic activity of nonmetal-doped TiO₂ under visible light irradiation[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(1): 1-5.
- [5] ZHAO G, KOZUKA H, YOKO T. So-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles[J]. Thin Solid Films, 1996, 277(12): 147-154.
- [6] SREETHAWONG T, JUNBUA C, CHAVADEJ S. Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst[J]. Power Sources, 2009, 190(2): 513-524.
- [7] ZIOLKOWSKI L, VINODGOPAL K, KAMAT P V. Photostabilization of organic dyes on poly(styrenesulfonate)-capped TiO₂ nanoparticles[J]. Langmuir, 1997, 13(3): 3124-3128.
- [8] 张伟. TiO₂光敏化研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(11): 94-97.
- ZHANG Wei. TiO₂ Photosensitization research progress[J]. Guangdong Chemistry, 2009, 36(11): 94-97.
- [9] WANG C L, SUN L, XIE K P. Controllable incorporation of CdS nanoparticles into TiO₂ nanotubes for highly enhancing the photocatalytic response to visible light[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2009, 52(12): 2148-2155.
- [10] 许效红, 姚伟峰, 张寅, 周爱秋, 侯云, 王民. 钛酸铋系化合物的光催化性能研究[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 5-10.
- XU Xiao-hong, YAO Wei-feng, ZHANG Yan, ZHOU Ai-qiu, HOU Yun, WANG Ming. Photocatalytic properties of bismuth titanate compounds[J]. Journal of Chemistry, 2005, 63(1): 5-10.
- [11] 刘欣, 李家科. 钛酸铋系光催化材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2009, 45(10): 10-11.
- LIU Xin, LI Jia-ke. Development of photocatalysis material for bismuth titanate compounds[J]. China Ceramics, 2009, 45(10): 10-11.
- [12] HOU Jun-gang, JIAO Shu-qiang, ZHU Hong-min. Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity[J]. J Solid State Chem, 2011, 184: 154-158.
- [13] 苏碧桃, 董娜, 慕红梅, 雷自强, 佟永纯, 白洁, 王克. Fe³⁺CdS/TiO₂复合半导体光催化剂的制备与表征[J]. 精细化工, 2007, 24(9): 856-860.
- SU Bi-tao, DONG Na, MU Hong-mei, LEI Zi-qiang, TONG Yong-chun, BAI Jie, WANG Ke. Preparation and photocatalytic property of Fe³⁺CdS/TiO₂ composite semiconductor[J]. Fine Chemistry Industry, 2007, 24(9): 856-860.
- [14] 桑丽霞, 钟顺和. 掺Cu²⁺对MoO₃-TiO₂/SiO₂上光促甲烷和水表面反应的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(3): 182-188.
- SANG Li-xia, ZHONG Shun-he. Effect of Doped Cu²⁺ on Photo-Stimulated Surface Reaction between Methane and Water over MoO₃-TiO₂/SiO₂[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(3): 182-188.
- [15] 程刚, 周孝德, 李艳, 全攀瑞, 王理明. 纳米ZnO-TiO₂复合半导体的La³⁺改性及其光催化活性[J]. 催化学报, 2007, 28(10): 886-890.
- CHENG Gang, ZHOU Xiao-de, LI Yan, TONG Pan-rui, WANG Li-ming. La³⁺ modification of ZnO-TiO₂ coupled semiconductors and their photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(10): 886-890.
- [16] 黄浪欢, 陈彩选, 刘应亮. 氮掺杂TiO₂/SiO₂核壳型复合微球的制备及其可见光催化性能[J]. 催化学报, 2006, 27(12): 1101-1106.
- HUANG Lang-huan, CHENG Cai-xuan, LIU Ying-liang. Preparation of nitrogen-doped TiO₂/SiO₂ microspheres with core-shell structure and their photocatalytic activity under visible light[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(12): 1101-1106.
- [17] 梅乐夫, 梁开明. 氮掺杂TiO₂-ZrO₂复合光催化薄膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(5): 758-761.
- MEI Le-fu, LIANG Kai-ming. TiO₂-ZrO₂ photo-catalytic co-extruded films doped with nitrogen[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(5): 758-761.
- [18] 杨群保, 李永祥, 殷庆瑞, 王佩玲, 程一兵. 晶化时间对水热法制备钛酸铋纳米粉体的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(5): 585-587.
- YANG Qun-bao, LI Yong-xiang, YING Qing-rui, WANG Pei-ling, CHEN Yi-bing. The investigation of reaction time on the formation of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoparticles by the hydrothermal synthesis[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(5): 585-587.
- [19] 周爱秋, 许效红, 姚伟峰, 曾凡亮, 宋邦强. Bi₁₂TiO₂₀纳米粉体的制备及其光吸收特性研究[J]. 化学物理学报, 2004, 17(3): 305-308.
- ZHOU Ai-qiu, XU Xiao-hong, YAO Wei-feng, ZENG Yao-liang, SONG Bang-qiang. Preparation of Nano Bi₁₂TiO₂₀ powders and their optical absorption characteristic[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2004, 17(3): 305-308.
- [20] 唐建军, 王岳俊, 谢炜平, 邹原, 周康根. N/TiO₂光催化剂的制备及掺杂过程分析[J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 172-176.
- TANG Jian-jun, WANG Yue-jun, XIE Wei-ping, ZOU Yuan, ZHOU Kang-gen. Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst and analysis of doping process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(1): 172-176.
- [21] 邱羽, 高濂. 由硝酸盐尿素配合物前驱体制备过度金属氮化物粉体的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 63-68.
- QIU Yu, GAO Lian. Synthesis of transition metal nitride powders from metal-urea nitrate complex precursors[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(1): 63-68.
- [22] 李二军, 陈浪, 章强, 李文华, 尹双凤. 铋系半导体光催化材料[J]. 化学进展, 2010, 22(12): 2282-2289.

- LI Er-jun, CHEN Lang, ZHANG Qiang, YI Shuang-feng. Bismuth-containing semiconductor photocatalysts[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(12): 2282–2289.
- [23] JI Tian-hao, YANG Fang, LÜ Yuan-yuan, ZHOU Jiao-yan, SUN Jia-yue. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi-doped TiO_2 nanobelts[J]. Materials Letters, 2009(63): 2044–2046.
- [24] 林涛, 陈耀强, 王和义, 刘秀华, 杨宇川. $\text{TiO}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 气相光催化降解苯的动力学模型及反应机理[J]. 催化学报, 2009, 30(9): 873–878.
- LIN Tao, CHEN Yao-qiang, WANG He-yi, LIU Xiu-hua, YANG Yu-chuan. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over $\text{TiO}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$: A Kinetic Model and Degradation Mechanism [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(9): 873–878.
- [25] ZHU Xiang-qi, ZHANG Jin-long, CHEN Feng. Preparation and characterization of polycrystalline bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and its photocatalytic properties under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis, B: Environmental, 2011(102): 316–322.
- [26] ZHOU Jin-kai, ZOU Zhi-gang, AJAY K R, ZHAO X S. Preparation and characterization of polycrystalline bismuth Titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and Its photocatalytic properties under visible light irradiation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 745–749.
- [27] 刘潘, 刘红, 徐文婷. 异丙醇助水热法制备钛酸铋粉体的光催化性能[J]. 环境科学技术, 2009, 32(12): 44–47.
- LIU Pan, LIU Hong, XU Wen-ting. Photocatalytic activity of isopropanol-assisted hydrothermal synthesizing bismuth titanate powders[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(12): 44–47.
- [28] ZHU X Q, ZHANG J L, CHEN F. Hydrothermal synthesis of nanostructures $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and their photocatalytic activity on acid orange under visible light[J]. Chemosphere, 2010, 78(11): 1350–1355.
- [29] BIAN Z F, REN J, ZHU J, WANG S H, LU Y F, LI H X. Self-assembly of $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ visible photocatalyst with core-shell structure and enhanced activity[J]. Applied Catalysis, B: Environmental, 2009, 89: 577–582.
- [30] 赵宏生, 胡红坡, 张凯红, 李自强. 氮掺杂二氧化钛薄膜的制备与光催化性能[J]. 稀有金属材料工程, 2009, 38(10): 1815–1817.
- ZHAO Hong-shen, HU Hong-po, ZHANG Kai-hong, LI Zi-qiang. Preparation and photocatalysis property of N-doped TiO_2 film[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(10): 1815–1817.
- [31] NAIK B, PARIDA K M. Facile Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{N}_x$ and its direct solar-light-driven photocatalytic selective hydroxylation of phenol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(18): 8339–8346.
- [32] LI Hai-yan, WANG De-jun, WANG Ping, FAN Hai-mei, XIE Teng-feng. Synthesis and studies of the visible-light photocatalytic properties of near-monodisperse Bi-doped TiO_2 nanospheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 15: 12521–12527.
- [33] 蒋磊, 黄辉, 王春涛, 张文魁, 甘永平, 陶新永. 氮掺杂二氧化钛-氧化镍双层薄膜的光电致色特性[J]. 物理化学学报, 2010, 26(2): 299–303.
- JIANG Lei, HUANG Hui, WANG Chun-tao, ZHANG Wen-kui, GAN Yong-ping, TAO Xin-yong. Photoelectrochromic properties of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x/\text{NiO}$ bilayer thin films[J]. Journal of Physical Chemistry, 2010, 26(2): 299–303.
- [34] 陈令, 李炜, 施水军, 刘婕, 张善端. 中小功率陶瓷金属卤灯的调光特性研究[J]. 中国照明电器, 2010(1): 5–9.
- CHEN Ling, LI Wei, SHI Shui-jun, LIU Jie, ZHANG Shan-duan. Research on the dimming characteristics of small and medium wattage ceramic metal halide lamps[J]. China Light & Lighting, 2010(1): 5–9.
- [35] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO_2 光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 193–199.
- TANG Yu-chao, HU Chun, WANG Yi-zhong. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO_2 photocatalysis[J]. Progress In Chemistry, 2002, 14(3): 193–199.
- [36] LIU G, SUN C H, YAN X X, CHENG L, CHEN Z G, WANG X W, WANG L Z, SMITH S C, LU G Q, CHENG H M. Iodine doped anatase TiO_2 photocatalyst with ultra-long visible light response: Correlation between geometric/electronic structures and mechanisms[J]. Materials Chemistry, 2009(19): 2822–2829.
- [37] 张雯, 王绪绪, 林华香, 付贤智. 磁场对光催化反应羟基自由基生成速率的影响[J]. 化学学报, 2005, 63(18): 1765–1768.
- ZHANG Wen, WANG Xu-xu, LIN Hua-xiang, FU Xian-zhi. Influence of magnetic field on the formation rate of hydroxyl radical in photocatalysis[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(18): 1765–1768.
- [38] CONG Ye, ZHANG Jin-long, CHEN Feng, MASAKAZU A, HE Dan-non. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano- TiO_2 Co-doped with nitrogen and iron (III)[J]. Journal of Physical Chemistry, 2007, 111: 10618–10623.
- [39] ZHOU Jin-kai, ZOU Zhi-gang, AJAY K. RAY, ZHAO X S. Preparation and characterization of polycrystalline bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and its photocatalytic properties under visible light irradiation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 745–749.

(编辑 李艳红)