

Ag、Cu 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备 及其光催化降解阿昔洛韦的研究

李远勋¹ 李 荡¹ 陈振玲^{2,3*}

(1.凯里学院大健康学院,凯里 556011;2.中国民用航空局民用航空医学中心,北京 100123;
3.民航总医院,北京 100123)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了 Ag、Cu 共掺 TiO₂ 催化剂,研究了 Ag、Cu 掺杂比例对 TiO₂ 光催化效果的影响。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计、紫外-可见漫反射分别表征了催化剂的结构、形貌、光吸收及光催化性能。结果表明:以适当比例掺杂 Ag、Cu 能显著提高 TiO₂ 光催化剂对阿昔洛韦的去除能力,Cu、Ag 掺杂量分别为 1.2%、1.5%(均为摩尔分数)的 TiO₂ 光催化剂对阿昔洛韦的去除率高达 98.8%。

关键词 催化剂,阿昔洛韦,可见光,吸附-光催化

Study on preparation of Ag,Cu doped TiO₂ and photocatalytic degradation of acyclovir

Li Yuanxun¹ Li Dang¹ Chen Zhenling^{2,3}

(1.College of Big Health,Kaili University,Kaili 556011;2.Civil Aviation Medicine Center,Civil
Aviation Administration of China,Beijing 100123;3.Civil Aviation General Hospital,Beijing 100123)

Abstract (Ag,Cu) co-doped TiO₂ photocatalysts were prepared by sol-gel method,and the effects of different doping ratios were studied.The structure,morphology,photoabsorption and photocatalytic properties of catalysts were respectively characterized by X-ray diffraction,scanning electron microscope and UV-Vis spectrophotometer. The results showed that the removal rate of acyclovir can be improved significantly by TiO₂ with appropriate proportion of Cu and Ag.The removal rate of (Ag,Cu)-TiO₂ with the best co-doping proportion (Cu:1.2 mol%,Ag:1.5 mol%) achieved 98.8%.

Key words catalyst,acyclovir,visible light,adsorption photocatalysis

在众多光催化剂中,半导体 TiO₂ 凭借无毒价廉、性能稳定、环境友好等特性在光催化处理污水和大气污染中引起广泛关注^[1-3]。纯 TiO₂ 的禁带宽度约为 3.2eV,对应的激发能量处于紫外光波段,且光生电子-空穴对容易复合,因此其应用受到限制^[4-5]。

研究发现,贵金属掺杂是一种有效的改性手段,目前研究较多的贵金属^[6-9]是能产生肖特基势垒的 Au,Ag,Pt 和 Pd,其中以 Ag 最为廉价且毒性较低。此外,过渡金属掺杂也是一种有效的途径^[10-12],尤其是具有独特的 3d 电子排布的过渡金属,如 Ni、Co、Cu 等。

阿昔洛韦是人工合成的嘌呤核苷类似物的抗病毒药物,主要用于疱疹病毒引起的各种感染,是单纯

疱疹病毒脑炎治疗的首选药物。阿昔洛韦的生物利用率很低,服用后 70%~85% 的原药随尿液排出。虽然阿昔洛韦在污水处理厂可以被生物降解,但经生物转化生成的羧基-阿昔洛韦比母体结构更稳定,在环境中很难被二次降解^[13-14]。

目前,关于金属离子掺杂 TiO₂ 的研究很多,但双金属共掺尤其是贵金属 Ag 与过渡金属 Cu 协同掺杂鲜有研究,而利用 Ag、Cu 协同共掺改性 TiO₂ 去除阿昔洛韦的研究尚未见报道。本研究采用溶胶-凝胶法制备了不同 Ag、Cu 配比的 TiO₂ 催化剂,并在可见光照射条件下用于阿昔洛韦的光催化降解,以期能为光催化技术处理药物废水的研究和应用提供参考。

基金项目:贵州省科学技术基金项目(黔科合 LH 字[2014]7222);国家自然科学基金(U1333132);中国民用航空局重大科技专项(MHRD20140101)

作者简介:李远勋(1986-),女,讲师,主要研究方向为功能材料制备及应用。

联系人:陈振玲(1968-),女,博士,副研究员,研究方向为新材料、航空医用材料制备与应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(TBOT, 纯度 98%), 成都金山化学试剂有限公司; 硝酸银(分析纯), 广东西陇化工厂; 硝酸铜(分析纯), 天津市天力化学试剂有限公司; 冰乙酸(分析纯), 重庆川东化工有限公司; 硝酸(分析纯), 淮南化学试剂厂; 无水乙醇(分析纯), 天津市富宇精细化工; 甲醇(分析纯), 重庆川东化工有限公司; 白色粉末状阿昔洛韦, 含量以 $C_8H_{11}N_5O_3$ 计为 99.8%, 购自国家药品标准物质网(序列号: 140630-201403, ID: TQ3S-89YW); 蒸馏水为自制。

扫描电子显微镜(SEM, S-3400N 型)及能谱仪(EDS, Model 550L 型), 日本株式会社日立高新技术; 光催化旋转反应仪(XPA-VII 型), 南京胥江机电厂; 双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型)及紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS), 日本岛津公司; 多晶 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型), 荷兰帕纳科公司。

1.2 (Ag、Cu)-TiO₂ 催化剂的制备

按 Cu 与 Ti、Ag 与 Ti 的不同摩尔比分别称取相应质量的硝酸铜和硝酸银, 首先溶于 2mL 蒸馏水, 随后加入到 20mL 无水乙醇、2mL 冰乙酸和 2mL 硝酸的混合溶液中, 恒温磁力搅拌 30min, 得到 A 溶液。室温条件下, 量取 20mL 无水乙醇和 2mL 冰乙酸倒入 100mL 烧杯中, 用胶头滴管逐滴滴入 10mL TBOT, 恒温磁力搅拌 30min, 得到淡黄色 B 溶液。将 A 溶液滴加到搅拌的 B 溶液中, 滴加结束后继续搅拌 30min 至形成透明溶胶, 将溶胶在室温下陈化 24h 形成凝胶, 凝胶在 80℃ 烘干得到干凝胶。将干凝胶用研钵研细后放入马弗炉中以 2℃/min 速率升温, 在 500℃ 条件下保温 2h, 冷却后用研钵研细得到 (Ag、Cu)-TiO₂ 粉末。用相同方法制备了纯 TiO₂ 样品以作对照, 只是在 A 溶液的配制中未加入硝酸铜和硝酸银。将所制催化剂按掺杂比例依次编号, 分别记作 CAT1 (Cu 0.2%, Ag 0.1%, 均为摩尔分数, 下同)、CAT2 (Cu 0.7%, Ag 0.3%)、CAT3 (Cu 0.3%, Ag 0.7%)、CAT4 (Cu 0.8%, Ag 1.0%)、CAT5 (Cu 1.0%, Ag 0.8%)、CAT6 (Cu 1.5%, Ag 1.2%)、CAT7 (Cu 1.2%, Ag 1.5%)、CAT8 (纯 TiO₂)。

1.3 催化活性评价

以阿昔洛韦作为目标药物评价催化剂样品的光催化活性。分别称取 0.04g 不同掺杂比例的催化剂

加入到 20mL 质量浓度为 10mg/L 的阿昔洛韦甲醇溶液中, 放入磁力搅拌子置于光催化旋转反应仪中搅拌, 暗吸附 0.5h, 体系达到吸附平衡后使用 300W 氙灯进行辐照并每隔 0.5h 测一次吸光度。测试方法: 关灯静置 0.5h 后取出试管中的上清液离心分离, 分离后的上清液用 0.22μm 的有机滤膜过滤, 收集滤液测量吸光度, 测量结束后将滤液倒回原试管, 开灯旋转开始新一轮光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

采用 XRD 对 (Ag、Cu)-TiO₂ 催化剂的物相和结构进行了表征, CuK_{α} 射线, $\lambda = 0.15406nm$ 。Ag、Cu 掺杂比例不同的催化剂样品 XRD 谱图见图 1。从图可知: 经过 500℃ 热处理后, Cu 掺杂量分别为 1.0%、1.2%、1.5% 的样品 (CAT5、CAT7、CAT6), 其衍射峰与纯 TiO₂ (CAT8) 的衍射峰完全吻合, 样品中只有 TiO₂ 锐钛矿相, 没有出现 TiO₂ 金红石相和其他金属或化合物的结构; CAT5、CAT7、CAT6 (101) 晶面衍射峰的半高宽分别为 0.853°、0.781°、0.826°, 相较于纯 TiO₂ (101) 晶面的 0.740° 出现了宽化 (见表 1), 说明掺入 Ag、Cu 引起了锐钛矿结构的晶格畸变。根据 Scherrer 公式计算出 Cu 掺杂量为 1.0%、1.2%、1.5% 的样品中锐钛矿 TiO₂ 晶粒尺寸分别为 9.5nm、10.4nm、9.9nm, 而纯 TiO₂ 中锐钛矿的晶粒尺寸为 11.0nm, 说明在

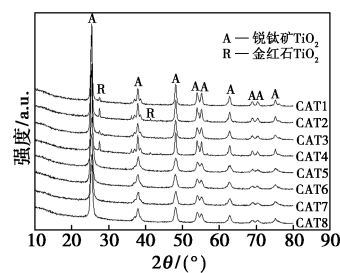


图 1 Ag、Cu 掺杂比例不同的催化剂样品 XRD 谱图

表 1 Ag、Cu 掺杂比例不同的催化剂样品 (101) 晶面半高宽及晶粒尺寸

样品名称	(101)晶面半高宽/(°)	晶粒尺寸/nm	w(金红石)/%
CAT1	0.555	14.7	14.73
CAT2	0.448	18.2	20.48
CAT3	0.434	18.8	13.58
CAT4	0.391	20.8	15.52
CAT5	0.853	9.5	0
CAT6	0.826	9.9	0
CAT7	0.781	10.4	0
CAT8	0.740	11.0	0

Cu、Ag 共掺 TiO₂ 中,Cu 掺杂量大($\geq 1.0\%$)能够抑制锐钛矿 TiO₂ 晶粒变大,可以获得尺寸较小的锐钛矿 TiO₂。

从图 1 还可以看出,Cu 掺杂量 $\leq 0.8\%$ 的 4 个样品(CAT1、CAT3、CAT2、CAT4)中,除了呈现 TiO₂ 锐钛矿相衍射峰还出现了金红石相衍射峰,同样没有其他金属或化合物的物相,说明 Cu 掺杂量低有利于降低 TiO₂ 金红石相的生成温度,促进锐钛矿相向金红石相的转变。锐钛矿与金红石的相对含量根据公式(1)^[15]计算:

$$w(A) = 100 / (1 + 1.265 \times \frac{I_R}{I_A}) \quad (1)$$

式中, $w(A)$ 为锐钛矿晶相质量分数, $\%$; I_R 为金红石(110)晶面衍射强度, a. u.; I_A 为锐钛矿(101)晶面衍射强度, a. u.。

根据式(1)计算得到 Cu 掺杂量分别为 0.2%、0.3%、0.7%、0.8% 样品(CAT1、CAT3、CAT2、CAT4),金红石相含量分别为 14.73%、13.58%、20.48%、15.52% (wt, 质量分数,下同)。根据 Scherrer 公式计算出 CAT1、CAT3、CAT2、CAT4 样品中 TiO₂ 锐钛矿相晶粒尺寸分别为 14.7nm、18.8nm、18.2nm、20.8nm,表明低 Cu 掺杂量有助于锐钛矿晶粒变大。

由 XRD 表征结果得出(Ag、Cu)-TiO₂ 催化剂物相主要受 Cu 掺杂量的影响:当 Cu 掺杂量 $\leq 0.8\%$ 时,Ag、Cu 共掺能够促进金红石相的形成,同时有助于锐钛矿晶粒变大;而当 Cu 掺杂含量 $\geq 1.0\%$ 时,Cu、Ag 共掺会引起 TiO₂ 晶格畸变,并抑制锐钛矿晶粒的生长。而 Ag 掺杂量对催化剂物相的影响无规律性,这可能与离子半径有关。Ag⁺ 半径(0.126nm)比 Ti⁴⁺ 半径(0.068nm)大很多,掺杂后大多数 Ag⁺ 位于晶格表面,进入 TiO₂ 晶格引起畸变的可能性较小;而 Cu²⁺ 半径(0.072nm)与 Ti⁴⁺ 半径较为接近,容易进入 TiO₂ 晶格内形成固溶体。

2.2 SEM 分析

图 2 为样品 CAT8、CAT7 的 SEM 图及样品 CAT7 的 EDS 能谱图。对样品 CAT7 进行 EDS 扫描,得到其微区成分元素种类及含量(见表 2)。

从图 2(a)、图 2(b)看出,Ag、Cu 掺杂没有引起 TiO₂ 形貌的变化,从总体上看为形貌不规则、尺寸分布较宽($\sim 100\text{nm}$ 到 $3\mu\text{m}$)的颗粒,这可能与制备方法有关。从图 2(c)看出,样品中确实有 Ag、Cu 元素存在,通过计算得出 Cu 掺杂量为 3.6%,Ag 掺

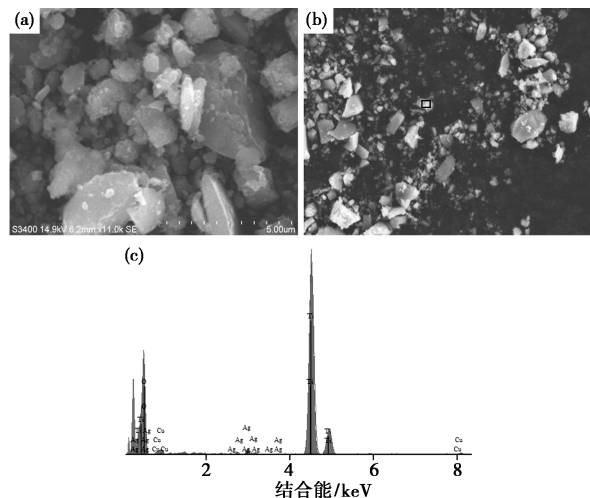


图 2 样品 CAT8 的 SEM 图(a)、样品 CAT7 的 SEM 图(b)和 EDS 谱图(c)

表 2 样品 CAT7 微区成分元素种类及含量

项目	元素名称			
	O	Ti	Cu	Ag
质量分数/%	37.746	56.932	2.742	2.579
扫描强度/($\text{c}\cdot\text{s}^{-1}$)	216.47	773.76	8.09	31.29

杂量为 2.0%,Ag、Cu 元素含量均比制备 CAT7 时的投料比 Cu 掺杂量为 1.2%,Ag 掺杂量为 1.5% 要高,说明掺杂后有相当一部分 Cu 和 Ag 或微量氧化物附着在 TiO₂ 颗粒表面。原因是 Ag⁺、Cu²⁺ 均不能满足与 TiO₂ 形成无限固溶体的条件,Ag⁺ 半径较大,大约是 Ti⁴⁺ 半径的 2 倍,虽然 Cu²⁺ 半径与 Ti⁴⁺ 半径接近,但在电价上差距较大,所以进入 TiO₂ 晶格的 Ag⁺ 和 Cu²⁺ 有限,其余则只能附着在 TiO₂ 表面,导致表面局部能谱含量高于投料比。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3 是催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱图。从图可以看出,掺杂 Ag、Cu 的催化剂样品 CAT1-CAT7 对可见光(400~760nm)的吸光度在 0.23~0.60,相较于样品 CAT8 吸收明显增强。CAT8 的吸收带边 $\lambda_g = 398\text{nm}$,掺杂 Ag、Cu 后吸收限最小的 CAT2

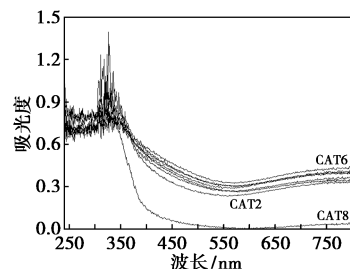


图 3 催化剂样品的 UV-Vis DRS 谱图

处于波长 520nm 左右的绿光区,吸收限最大的 CAT6 处于波长约 670nm 的红光区。

半导体能带计算公式见式(2)^[16]:

$$(ah\nu)^n = k(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中, α 为光吸收系数; ν 为吸收光频率,Hz; n 为能带系数,取决于半导体能带结构(间接带隙 $n=2$,直接带隙 $n=1/2$); k 为吸收常数; h 为普朗克常数; E_g 为能带隙,eV。

根据式(2)计算出样品 CAT8 的能带隙为 3.15eV,样品 CAT2、CAT6 的能带隙分别为 2.40, 1.87eV,其他样品的能带隙介于 1.87~2.40eV 之间。说明 Ag、Cu 共掺改变了 TiO₂ 的能带结构,有效降低了电子跃迁所需能量,将 TiO₂ 响应光波长扩展到了可见光区,并在可见光区有显著的光吸收。

2.4 催化剂去除阿昔洛韦性能研究

通过测量不同质量浓度(5,10,15,20mg/L)阿昔洛韦溶液的吸光度,将质量浓度与吸光度拟合,得出阿昔洛韦满足一级动力学方程结论。阿昔洛韦最大光吸收波长位于 252nm,测定 252nm 处的吸光度,通过拟合的标准曲线得到其反应前后的质量浓度,用于计算阿昔洛韦的去除率。

2.4.1 催化剂对阿昔洛韦的吸附研究

在阿昔洛韦初始质量浓度 10mg/L、溶液体系 pH=7 的条件下,暗吸附 30min 后阿昔洛韦达到吸附-解吸平衡,之后质量浓度恒定不变,催化剂样品对阿昔洛韦吸附率如图 4 所示。从图可以看出:样品 CAT1-CAT8 对阿昔洛韦吸附率分别为 66.3%、27.3%、52.9%、54.0%、63.3%、63.3%、70.1%、27.3%;除样品 CAT2 外,其他样品的吸附率均高于样品 CAT8 的吸附率;样品 CAT3 的吸附率为样品 CAT8 的 1.94 倍,CAT7 的吸附率为 CAT8 的 2.57 倍。催化剂吸附能力依次排序为 CAT7>CAT1>CAT6=CAT5>CAT4>CAT3>CAT2=CAT8,对应的 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 依次为 1.25、0.50、0.80、0.80、1.25、2.33、0.43,可以看出适当的 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 可大幅度提高 TiO₂ 表面的吸附能

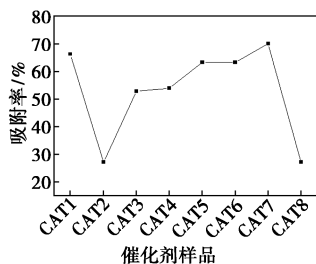


图 4 暗吸附 30min 催化剂样品对阿昔洛韦的吸附率

力。 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 较大(如 CAT3 为 2.33)时,对吸附能力的提高作用会稍有减弱,其中需要注意的是当 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu}) < 0.5$ 时(CAT2 为 0.43),Ag、Cu 共掺对 TiO₂ 吸附能力没有改善作用。

2.4.2 光催化降解阿昔洛韦的研究

为了对比可见光辐照下催化剂对阿昔洛韦的光降解作用,增加了空白实验。研究发现未加催化剂的阿昔洛韦溶液在可见光辐照 90min 后,其质量浓度保持不变,说明阿昔洛韦很稳定,可见光无光解作用。从图 5 可以看出,可见光辐照 30min 后催化剂样品对阿昔洛韦均表现出光催化降解作用,降解率依次为:CAT4(14.9%)>CAT1(14.6%)>CAT7(14.1%)>CAT6(13.0%)>CAT5(12.1%)>CAT3(11.3%)>CAT8(7.9%)>CAT2(7.5%),其中 CAT4 的降解率最高为 14.9%,是 CAT8 降解率(7.9%)的 1.89 倍,说明适当的 Ag、Cu 共掺可显著改善 TiO₂ 的光催化活性。原因是掺杂 Cu 引入的杂质能级能量范围位于 TiO₂ 价带与导带之间^[17],使 TiO₂ 价带上电子可以通过价带到杂质能级再到导带的分级跃迁产生光生载流子,而每一级跃迁仅需较小的能量激发,这样就大幅度提高了可见光下 TiO₂ 光生载流子的数量,将 TiO₂ 响应光波段扩展至可见光区(与图 3 结果一致)。另一方面,虽然掺杂 Ag 引入的杂质能级不在 TiO₂ 禁带而是在价带内,对降低激发能量贡献不大^[17],但 Ag⁺ 的半径较大,对光生电子的吸引捕获作用较强,Ag⁺ 在 TiO₂ 表面主要作为光生电子的接收器,光照下产生的电子向 Ag 颗粒表面迁移和富集,能很好地促进光生电子与空穴的分离^[18-19],进而也能极大提高 TiO₂ 光催化活性。因此,要最大程度地提高 TiO₂ 催化降解能力,Cu 的能带改性和 Ag 的表面改性缺一不可,基于此原因,Ag、Cu 共掺存在一个适当的 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 范围,以 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu}) = 1.25$ 最佳(如 CAT4),而 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu}) < 0.5$ 最差(如 CAT2)。

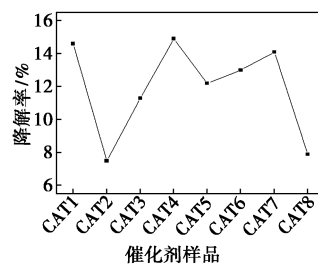


图 5 可见光辐照 30min 催化剂样品对阿昔洛韦的降解率

对比 CAT4 与 CAT7 发现,虽然两者的 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 均为 1.25,但 CAT7 的催化效率却不如 CAT4。从 XRD 谱图看出,CAT7 中仅有锐钛矿相 TiO₂,而 CAT4 中出现了一定量的金红石相,文献[20]报道金红石与锐钛矿的混晶效应可提高光催化活性,因此 CAT4 的光催化活性大于 CAT7。在一定范围内金红石含量越高则催化活性越强,即 CAT4 (15.52%) > CAT1 (14.73%) > CAT3 (13.58%);而当无催化活性的金红石含量过高时,具有催化活性的锐钛矿量减少,光催化能力会随之大幅度降低,如 CAT2 中金红石含量最高 (20.48%),其催化能力甚至低于 CAT8。

综上所述,(Ag,Cu)-TiO₂ 催化剂对阿昔洛韦的催化降解是 Cu 的能带改性、Ag 的表面改性以及金红石混晶效应共同作用的结果,其催化活性与 Cu、Ag 掺杂量及掺杂比例密切相关。

图 6 为不同条件下阿昔洛韦的吸光度和去除率,其中横坐标的时间-30、0、30、60、90 分别表示初始未反应、暗吸附、光照 30min、光照 60min、光照 90min。从前面的分析可知,(Ag,Cu)-TiO₂ 催化剂对阿昔洛韦的去除是表面吸附和光催化降解协同作用的结果。光照 90min 后,催化剂对阿昔洛韦的最终去除率排序依次为 CAT7 > CAT1 > CAT6 > CAT5 > CAT4 > CAT3 > CAT8 > CAT2。其中去除率相对较低的 CAT3 对阿昔洛韦的最终去除率为 77.9%,是 CAT8 去除率的 1.84 倍,而去除率最高的 CAT7 对阿昔洛韦的最终去除率为 98.8%,是 CAT8 的 2.34 倍,说明 Ag、Cu 以适当比例共掺可显著提高可见光下 TiO₂ 对阿昔洛韦的去除率,最佳比例是 Cu 掺杂量为 1.2%,Ag 掺杂量为 1.5%。

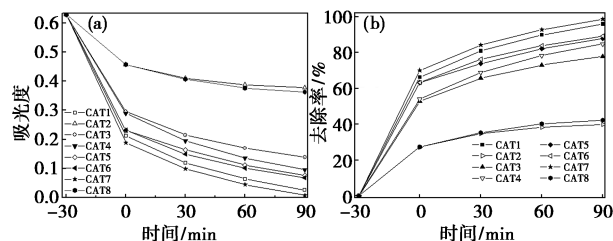


图 6 不同条件下阿昔洛韦的吸光度(a)和去除率(b)曲线图

3 结论

(1)通过溶胶-凝胶法成功制备了(Ag,Cu)-TiO₂ 催化剂,不同的掺杂比例尤其是 Cu 掺杂量会影响其物相组成,当 Cu 掺杂量 ≤ 0.8% 时,样品中

出现了金红石相,锐钛矿晶粒尺寸增大;当 Cu 掺杂量 ≥ 1.0% 时,样品中只有锐钛矿无其他杂相,该掺杂量有利于得到尺寸较小的 TiO₂。

(2)Ag、Cu 共掺后改变了 TiO₂ 的能带结构,降低了其能带隙宽度(最小时达到 1.87eV),将 TiO₂ 光响应范围扩展到可见光红光区。

(3)(Ag,Cu)-TiO₂ 催化剂对阿昔洛韦的去除是吸附-光催化降解协同作用的结果。 $n(\text{Ag})/n(\text{Cu})$ 在 [0.5, 1.25] 区间范围时极大地改善了 TiO₂ 对阿昔洛韦的吸附和光催化能力,其中 Cu 掺杂量为 1.2mol%,Ag 掺杂量为 1.5mol% 的催化剂去除阿昔洛韦的效果最好,可见光辐照 90min 后去除率达到 98.8%,是纯 TiO₂ 催化剂的 2.34 倍。

参考文献

- [1] 罗菲菲,简森夫.F 掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2018,46(4):144-147.
- [2] 黄显怀,唐玉朝.2013 TiO₂ 光催化技术及其在环境领域的应用[M].合肥:合肥工业大学出版社,2013:242-252.
- [3] 吴林冬,刘少友,唐文华,等.Sr 掺杂 TiO₂ 介孔材料的固相合成及其光降解邻硝基苯酚[J].精细化工,2012,29(8):751-756.
- [4] 李远勋.Zn 掺杂 TiO₂ 薄膜制备及其光催化降解亚甲基蓝[J].生物技术世界,2013(3):147-148.
- [5] Xiaohong S Lia, Glen E Fryxell, Chongmin Wanga, et al. The synthesis of Ag-doped mesoporous TiO₂[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111(1/2/3):639-642.
- [6] 张莹,龚昌杰,燕宁宁,等.贵金属改性 TiO₂ 光催化剂的机理及研究进展[J].材料导报,2011,8(25):46-49.
- [7] Xiong Z G, Ma J Z, Ng W G, et al. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification [J]. Water Res, 2011, 45(5):2095-2103.
- [8] Yu J G, Qi L F, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(30):13118-13125.
- [9] Li A, Zhang P, Chang X X, et al. Gold nanorod@TiO₂ yolk-shell nanostructures for visible-light-driven photocatalytic oxidation of benzyl alcohol [J]. Small, 2015, 11(16):1892-1899.
- [10] 武小满,郭丽丽,侯东霞.Cu²⁺ 掺杂 TiO₂ 的制备及光催化性能[J].化工新型材料,2017,45(5):155-157.
- [11] 刘少友,吴林冬,赵钟兴,等.Ni-TiO₂ 介孔材料的低热固相合成及其光催化降解甲基橙的动力学[J].无机材料学报,2009, 24(5):902-908.
- [12] 刘畅,暴宁钟,杨祝红,等.过渡金属离子掺杂改性 TiO₂ 的光催化性能研究进展[J].催化学报,2001,22(2):216-217.
- [13] 王珍,姚琨,王枫亮,等.水体中不同形态氮对阿昔洛韦光解的影响[J].环境化学,2017,36(2):214-220.

(下转第 150 页)