

TiO₂ 基光催化剂结构调控及改性方法研究进展

徐贺龙 王俊磊 王雪芹*

(东北石油大学化学化工学院,大庆 163318)

摘 要 TiO₂ 半导体材料由于具有催化活性高、成本低廉且化学性质稳定等优点,在环境治理及能源转化领域受到广泛关注。然而 TiO₂ 本身禁带宽度较大,仅在紫外光范围内具有较高的催化活性,且电子-空穴对的再复合率较高,导致其对于太阳光的利用率较低。如何提高 TiO₂ 半导体材料对于太阳光的利用率并促进电子-空穴对的快速分离成为当前的研究热点。从 TiO₂ 纳米材料微观结构调控以及负载改性方式两方面综述了其最新研究进展,以期对进一步改善 TiO₂ 基纳米材料的光催化性能提供一定的指导意义。

关键词 TiO₂ 纳米颗粒,光催化,掺杂改性,结构调控

Research progress in structure regulation and modification of TiO₂-based photocatalyst

Xu Helong Wang Junlei Wang Xueqin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University,
Daqing 163318)

Abstract Due to the advantages of high catalytic activity, low cost and stable chemical properties, TiO₂ semiconductor materials have attracted extensive attention in the field of environmental governance and energy conversion. However, TiO₂ itself has a wide band gap and high catalytic activity only in the range of UV light. Moreover, the recombination rate of electron-hole pairs is high, resulting in its low utilization rate of sunlight. How to improve the utilization rate of TiO₂ semiconductor materials for sunlight and promote the rapid separation of electron-hole pairs has become a research hotspot in the current field. The latest research progress of TiO₂ nanomaterials was reviewed from the aspects of microstructure regulation and load modification methods, which had certain guiding significance for further improving the photocatalytic performance of TiO₂ nanomaterials.

Key words TiO₂ nanoparticle, photocatalysis, doping modification, structure regulation

环境污染和能源短缺是当今社会面临的重大问题。随着人类的不断进步,工业的不断发展,环境中的污染物也在急剧增多,已经严重威胁到人类的生存与发展,其中污染物主要包括重金属离子、有机污染物以及固体难降解废弃物等。环境友好的光催化技术的出现,为环境及能源问题的解决开辟了新思路。

在众多半导体光催化剂中, TiO₂ 具有结构规整、易于制备、无毒、化学稳定性以及热稳定性好、能够持续高效催化等优点。但是 TiO₂ 催化剂本身的禁带宽度较大(3.0~3.2 eV),仅能吸收大约 5% 的

太阳光,因此太阳光的利用率非常低;其次 TiO₂ 催化剂的电子-空穴对易复合,导致其光催化活性大大降低。目前对 TiO₂ 的改性研究主要集中在拓宽其对太阳光谱的吸收范围以及提高其光量子效率两方面。TiO₂ 的晶型主要包括锐钛矿、金红石和板钛矿,以锐钛矿的催化性能最优^[1-2]。锐钛矿 TiO₂ 的晶面主要是(101)晶面,其次还包括少量的(001)面、(010)面和(110)面,一般参与催化反应的多是(001)面^[3-4]。其催化作用机理主要在于光生电子-空穴对的生成及转移,当电子-空穴对迁移到半导体表面时,与吸附在 TiO₂ 颗粒表面的污染物发生氧化还

基金项目:黑龙江省高等学校创新人才培养计划项目(UNPYSCT-2018042);黑龙江省自然科学基金青年基金(QC2017005);黑龙江省博士后基金面上项目(LBH-Z15032);东北石油大学校培育基金(2017PYQZL-06)

作者简介:徐贺龙(1995-),男,硕士研究生,主要从事光催化纳米材料的制备及改性方面的研究。

联系人:王雪芹(1985-),女,博士,副教授,主要从事光催化纳米材料制备及光解水产氢方面的研究。

原反应, e^- 与颗粒表面的 O_2 发生还原反应生成 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 继续和 H^+ 反应生成 H_2O_2 ; h^+ 则可以与 H_2O 或 OH^- 发生氧化反应生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 和 H_2O_2 则可以将吸附在颗粒表面的有机污染物降解成 CO_2 和 H_2O , 从而达到催化降解的效果^[5]。通过半导体负载改性、元素掺杂等方式对 TiO_2 进行改性是目前研究领域中提高其光催化反应活性最为行之有效的方式之一。笔者综述了近些年关于 TiO_2 催化剂结构调控及负载改性的研究成果, 并探讨了存在的问题及未来发展方向。

1 TiO₂ 纳米材料微观结构调控

TiO_2 纳米颗粒微观形貌的调控可以有效地改善其光催化性能。研究者合成了具有不同形貌的 TiO_2 纳米材料, 主要包括 TiO_2 纳米线^[6]、 TiO_2 纳米棒^[7]、 TiO_2 纳米管^[8]、 TiO_2 纳米花^[9]、核壳结构的 TiO_2 纳米材料^[10] 以及将其做成中空结构^[11-12] 等, 并拓展了其在环境及能源领域的应用。

1.1 TiO₂ 纳米管

TiO_2 纳米管多用于光电催化产氢及燃料电池等领域^[13-14]。其具有较大的比表面积、化学性能稳定, 并具有优异的电子转移特性和吸附性能等。目前 TiO_2 纳米管的制备方法主要有模板法、水热法和阳极氧化法等。董浩等^[15] 以乙二醇和氟化铵的混合水溶液为电解液, 高纯度钛片为电极, 采用电化学阳极氧化法制备出了表面整洁、高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。结果表明, 当氟化铵质量分数为 0.3%, 阳极氧化电压为 60V, 氧化时间为 13h 时, 可以制备出表面干净清晰, 管长 50 μm , 管径 90nm 的高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。

1.2 TiO₂ 核壳纳米结构

核壳型纳米材料是由内部核与外部壳通过化学键或其他作用力复合而成, 因此核壳型纳米材料的性质并不是各组分性能简单的叠加, 而是通过组分间协同作用而产生的一种综合性能。将 TiO_2 做成核壳结构, 一方面可以提供较大的比表面积, 更多的活性位点; 另一方面两种核壳材料的复合可以有效地改善其半导体禁带结构以及电子转移特性^[16]。

Ma 等^[17] 以 TiO_2 空心微球为核, 石墨氮化碳 ($g-C_3N_4$) 为壳层, 采用两步自组装工艺制备了核壳复合材料, 研究了 $TiO_2@g-C_3N_4$ 核壳结构的空心纳米球在可见光下对有机染料罗丹明 B(RhB) 的降解。研究表明: TiO_2 空心微球直径约为 1~3 μm , 表面 $g-C_3N_4$ 壳层厚度约 80nm, 两者形成具有紧密

界面接触的异质结构。与纯 TiO_2 空心微球相比, $TiO_2@g-C_3N_4$ 复合材料的光催化活性大幅度提高。当 $g-C_3N_4$ 与 TiO_2 达到最佳质量比(15%)时, 复合样品的光催化活性几乎是 TiO_2 空心微球的 3 倍。此外, 该复合催化剂具有良好的稳定性。

Ma 等^[18] 采用水热法和溶胶-凝胶法相结合的方法制备了新型 $Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2@TiO_2$ 核壳微球。研究发现, 所制备的核壳微球具有良好的单分散性、高磁化强度和均匀的核壳结构以及更强的光催化性能。 $Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2@TiO_2$ 的高催化活性主要归因于 Fe_3O_4 核、介孔 SiO_2 中间层和 TiO_2 粒子这 3 种组分的协同效应, 另外该材料的高比表面积有效地降低了光生电子-空穴对的再复合率。此外, $Fe_3O_4@SiO_2@mSiO_2@TiO_2$ 核壳材料的高磁化强度使得该材料可以很容易地被外部磁铁所分离, 且回收后的催化剂可重复使用 5 次, 也不会造成明显的光催化损失, 在废水处理中具有广阔的应用前景。

1.3 TiO₂ 中空微球

将 TiO_2 做成中空结构可以有效地提高材料的比表面积、降低材料密度。制备空心微球的方法主要包括模板法^[19]、水热法^[20] 和溶胶-凝胶法^[21] 等, 所得微球形貌较好且尺寸均匀, 催化活性明显提高。实验室常用制备 TiO_2 中空结构的方法是模板法, 常用的模板包括聚苯乙烯、 SiO_2 、间苯二酚-甲醛树脂(RFRF)等。

郝翠玉^[22] 以硫酸钛为钛源, 利用水热法和共沉淀法相结合的方法, 成功制备了小尺寸的 TiO_2 中空纳米材料。所得颗粒的粒径约为 10~20nm, 壁厚约为 2~5nm, 最终产物晶相为锐钛矿和青铜矿, 比表面积为 114m²/g。并采用三聚氰胺对 TiO_2 中空材料进行了 N 掺杂改性, 研究发现, 当 N:Ti 摩尔比为 1:1 时, 在紫外光照下, 纳米材料对亚甲基蓝(MB)的降解率达到 98.57%, 比纯 TiO_2 提高了 27.55%; 在模拟太阳光下, MB 降解率为 98.54%, 较纯 TiO_2 提高了 13.67%。

Zhang 等^[23] 以阳离子聚苯乙烯微球(CPS)为模板, 通过原位聚合法合成 C 掺杂 TiO_2 空心球, 所得空心微球的粒径和壁厚可根据 CPS 大小调控。研究发现, 当 450℃ 煅烧去除 CPS 模板后, 碳元素部分取代了 TiO_2 晶格中的氧, 形成了 C 掺杂空心锐钛矿型 TiO_2 微球, 可见光下催化降解 RhB 时的活性较商业用 P25 有很大程度的提升。该研究为制备 TiO_2 中空微球提供了一种简单、经济有效的方法。

2 TiO₂ 纳米材料的掺杂改性

2.1 离子掺杂改性方法

2.1.1 金属离子掺杂改性

金属离子掺杂后可以在 TiO₂ 晶格中引入新的缺陷,改变 TiO₂ 的结晶度,同时可形成新的捕获中心,降低电子-空穴的再复合率^[24]。

Yang 等^[25]以钛酸四丁酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法合成了掺杂量为 0~2.0%(摩尔分数)的 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米粒子,并在紫外光照射下,对 20mg/L 甲基橙(MO)的光催化性能进行了表征。结果表明,Cu 掺杂后电子-空穴的复合率明显降低,并提高了其在紫外-可见光区对光的吸收,催化效果较纯 TiO₂ 纳米粒子显著提高,当掺杂量为 1.0%时粒径为 30~45nm,光催化性能最优。Mehraz 等^[26]采用水热法成功制备了 Sn 掺杂的 TiO₂ 纳米颗粒。结果表明,Sn 掺杂量对所制 TiO₂ 的粒径、形貌和相态有很大的影响。Sn 的加入导致材料比表面积减小;在低合成温度 80℃下,Sn 的加入促进了 TiO₂ 从锐钛矿向金红石相的转变。另外,随着合成温度的提高,TiO₂ 纳米粒子的粒径从 9.8nm 增加到 30nm。

2.1.2 非金属离子掺杂改性

非金属离子的掺杂能在 TiO₂ 能带之间形成一个能量较高的能级,使 TiO₂ 的价带相对上移,从而减小禁带宽度,增加光生载流子数量;另一方面可以抑制电子-空穴对的复合,从而提高其催化性能^[27]。

张理元等^[28]以钛酸四丁酯为钛源,氟化铵为氟源,采用溶胶-凝胶法制备了 F 掺杂的 TiO₂ 纳米颗粒,并通过 MO 的降解实验,研究了掺杂质量和外部加入氟化钠对其光催化性能的影响。研究发现,F 掺杂能够抑制 TiO₂ 由锐钛矿向金红石转变,减小了颗粒的尺寸,增大了其表面积;当材料在 550℃煅烧后,在 350W 金卤灯照射下反应 75min,F 掺杂量为 10%的 TiO₂ 对 MO 的降解率达到 91.12%;未掺杂的 TiO₂ 样品在相同条件下降解率只有 45.6%;研究发现,在 MO 溶液中预先加入氟化钠,能加快催化剂对 MO 的降解速率,在相同光照条件下反应 60min,10% F/TiO₂ 对 MO 的降解率达到了 96.46%,纯 TiO₂ 在相同条件下对 MO 的降解率仅为 59.40%。

2.1.3 离子共掺杂改性

单一元素掺杂只能在一定程度上解决 TiO₂ 在某些方面的问题,通过将元素共掺杂达到协同效应,可以进一步优化 TiO₂ 的催化效果。比如金属与金

属掺杂、金属与非金属掺杂、金属与稀土元素掺杂、非金属与稀土元素掺杂等^[29]。

Liu 等^[30]采用简单的溶胶-凝胶法合成了 F 和 Sn 共掺杂的 TiO₂ 粒子,并将其作为光电电极,探究了其在可见光下降解苯酚及处理填埋场渗滤液的催化性能。研究表明,F 和 Sn 共掺杂可显著地提高 TiO₂ 的催化活性,在 Sn 掺杂量为 6%(原子分数)和 1.5V 电位偏压条件下的催化效果最为理想。由于 F 和 Sn 共掺杂的协同效应,使得 TiO₂ 的可见光吸收范围增大,电荷载流子分离效率增加,使 TiO₂ 的催化性能得到显著提高。蒋乐等^[31]采用溶胶-凝胶法分别制备了 Gd 掺杂和 Gd/N 共掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂,并探究了 Gd 掺杂和 Gd/N 共掺杂改性的 TiO₂ 在紫外和可见光下对于 MO 的催化降解性能。研究表明,单掺杂 Gd 时,随着掺杂量的增加,颗粒粒径减小,这主要是由于 Gd³⁺ 半径明显大于 Ti⁴⁺ 半径,掺杂后会抑制 TiO₂ 的成核作用,造成晶格缺陷,减小粒子尺寸。当掺入 N 元素后,仍然能够抑制 TiO₂ 粒子的生长,两者协同作用,使得 TiO₂ 粒径随着掺杂量的增加而逐渐减小。对 MO 的降解实验表明,在 1.5% Gd 掺杂 TiO₂ 经 7.6h 紫外光照射条件下,MO 降解率达到 100%;0.5% Gd、8.0% N 共掺杂的 TiO₂ 经 7.6h 在可见光照射条件下,MO 的降解率达到 68.4%。

2.2 贵金属沉积改性

贵金属与 TiO₂ 具有不同的费米能级,当二者复合时,光生电子从能级较高的 TiO₂ 转移到能级较低的金属,直到两者能级相匹配,于是形成了 Schottky 势垒,从而有效地阻止了电子与空穴的复合。另一方面贵金属可以改变 TiO₂ 表面的电子分布,提高其对太阳光的利用率^[32]。

Grabowska 等^[33]采用光沉积法制备了贵金属负载的多孔 TiO₂ 微球 M/TiO₂ (M 为 Ag、Au、Pt 和 Pd),所制备的 TiO₂ 微球的晶型为锐钛矿,粒径在 1~18μm 范围内,并通过气相甲苯和水相苯酚研究了负载量对催化剂光催化降解性能的影响。结果表明,负载的贵金属用量和尺寸是影响 TiO₂ 催化效果的主要因素;在可见光照射下,负载质量分数为 0.1% Ag 时复合催化剂的催化活性最高,经辐照 30min 后甲苯的降解率可达 100%。通过对苯酚的光催化降解过程进行研究得知,在紫外光作用下,当负载贵金属质量含量为 1.0%时有利于加速催化反应进程。

2.3 半导体复合改性

半导体复合可以有效地提高光生电子-空穴对的分离效果,改善 TiO₂ 的禁带宽度,有效扩展 TiO₂ 对太阳光谱的吸收范围,从而提高材料的催化性能^[34]。

Hassan 等^[35]采用表面活性剂辅助溶胶-凝胶法,以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板合成了不同 SnO₂ 含量(0~20%)的纳米 TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂ 纳米粒子。通过 MB 和 RhB 的光催化降解实验发现,复合后的纳米粒子的光催化降解能力明显高于纯 TiO₂,当 SnO₂ 掺杂量为 10% 时,催化效果最好,当掺杂量超过 10% 后,随着 SnO₂ 掺杂量的增加,TiO₂ 的晶型开始由锐钛矿向金红石转变,催化性能略有下降。

Faisal 等^[36]以三嵌段共聚物为结构导向,采用改进的溶胶-凝胶法合成了具有不同 NiO 含量的新型介孔 NiO/m-TiO₂ 纳米复合材料。X 射线衍射(XRD)结果表明,制备的复合材料呈锐钛矿和金红石两相晶型。与纯介孔 TiO₂ 相比,NiO/m-TiO₂ 纳米复合材料在可见光下对 MB 的光催化降解效率大幅度提高。NiO 的适宜负载质量为 0.5%,此时 MB 的光降解速率为 $3.3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$,MB 的降解效率达 90%,为纯 NiO 的 10 倍,纯 TiO₂ 的 1.5 倍。

2.4 其他改性方法

除上述几种比较传统的改性方法外,近几年来也发展了很多新型的改性方法,例如将 TiO₂ 与稀土元素进行掺杂、与稀土氧化物进行复合、半导体光敏化以及构建 Z 型催化剂体系^[37],Cano-Franco 等^[38]采用改进的溶胶-凝胶法制备了不同 CeO₂ 含量的 TiO₂ 复合纳米粒子,将其吸收范围扩展到可见光范围。研究表明,复合后粒子的尺寸减小,比表面积增大,吸收光谱向可见光移动。通过降解 MO 实验发现,复合后的半导体材料具有更优的催化降解能力。

3 结语

光催化作为当前解决能源和环境问题的有效途径之一,近年来取得了巨大的发展,而 TiO₂ 作为光催化的主要催化剂也受到了广泛关注,针对其性能的改进也不断发展。但目前依然存在一些问题需要解决,主要表现在以下几个方面。

(1)TiO₂ 基纳米材料的量子效率低,对可见光的利用率依然不是很高,目前还处于实验室研究阶

段,离工业上大规模商业化应用尚远。

(2)需要进一步优化 TiO₂ 纳米材料的微观结构、粒子尺寸、比表面积等,以进一步提高 TiO₂ 基纳米材料的催化活性。

(3)基于 TiO₂ 的新型 Z 型光催化系统是近年来比较前沿的研究,但目前尚处于起步阶段,需进一步深入研究。

(4)开发制备简单、成本低廉、高效回收利用的催化体系依然是亟待解决的问题。

参考文献

- [1] 唐爱东,任艳萍.二氧化钛催化剂晶型调控技术的研究进展[J].中国粉体技术,2010,16(3):69-73.
- [2] 张朋杰,秦丽慧,张亚非,等.水热法合成暴露{001}晶面 TiO₂ 的研究[J].计算机与应用化学,2018,35(5):385-389.
- [3] 姚霞喜,王文寿.晶面调控和新型二氧化钛纳米结构的研究进展[J].中国材料进展,2017(36):860-867,859.
- [4] 曹玉辉.具有{101}与{001}晶面异质结 TiO₂ 纳米晶的制备及其光催化还原 CO₂ 性能研究[D].郑州:河南大学,2016.
- [5] 张文彬,谢利群,白元峰.纳米 TiO₂ 光催化机理及改性研究进展[J].化工科技,2005,13(6):52-57.
- [6] 刘强,曹明飞,刘恩东,等.水热法制备 TiO₂ 纳米线及其煅烧温度影响的研究[J].环保科技,2017(6):12-15.
- [7] Navab A A, Nemat A, Navab A A, et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorod for using as an electron transport material in perovskite solar cells[J]. American Institute of Physics Conference, 2018, 1920(1):020015.
- [8] Menglei C, Huawen H, Yuyuan Z, et al. Improving visible light-absorptivity and photoelectric conversion efficiency of a TiO₂ nanotube anode film by sensitization with Bi₂O₃ nanoparticles[J]. Nanomaterials, 2017, 7(5):104.
- [9] Samsuri S A M, Rahman M Y A, Umar A A. Comparative study of the properties of TiO₂ nanoflower and TiO₂-ZnO composite nanoflower and their application in dye-sensitized solar cells[J]. Ionics, 2017, 23:1897-1902.
- [10] 郝贵敏,贾春阳,涂亮亮,等. TiO₂ 光催化核壳材料的研究进展[J].材料导报,2011,25(13):25-30.
- [11] Nguyen D T, Kim K S. Self-development of hollow TiO₂ nanoparticles by chemical conversion coupled with Ostwald ripening[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 286:266-271.
- [12] 任艳梅,李银辉,王姝人,等.可见光响应 TiO₂ 中空球的制备及在降解水体中有机物的应用[J].纤维素科学与技术,2017,25(2):45-51.
- [13] 梁可心,徐芸菲,许佩瑶,等.复合 TiO₂ 纳米管材料光催化裂解水产氢研究进展[J].化工进展,2017,36(11):4051-4056.
- [14] 蒋建婷,张文静,王蔚,等. TiO₂ 纳米材料在直接甲醇燃料电池阳极催化剂中应用的研究进展[J].材料科学与工程学报,2018,36(1):163-168.
- [15] 董浩,黄秋安,石大为,等. TiO₂ 有序纳米管阵列的阳极氧化法制备[J].湖北大学学报(自然科学版),2018,40(2):119-123.

- [16] 马东,赵园园,童佩斐,等.Cu₂O@TiO₂ 核壳异质结的制备及其光催化性能研究[J].淮北师范大学学报(自然科学版),2017,38(1):41-45.
- [17] Ma L,Wang G,Jiang C,et al.Synthesis of core-shell TiO₂@g-C₃N₄,hollow microspheres for efficient photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J].Applied Surface Science,2018,430:263-272.
- [18] Ma J,Sun N,Wang C,et al.Facile synthesis of novel Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂@TiO₂ core-shell microspheres with mesoporous structure and their photocatalytic performance[J].Journal of Alloys and Compounds,2018,743:456-463.
- [19] 张晶晶,李莉,张鑫悦,等.空心球形 In₂O₃/ZrO₂-TiO₂ 纳米复合材料多模式光催化[J].化学通报,2017,80(10):935-941,975.
- [20] 鲁盼,姚秉华,张文,等.PTF 敏化 TiO₂ 中空微球的制备及可见光催化性能[J].功能材料,2014,45(20):20107-20112,20117.
- [21] 刘阳龙,郑玉婴,曹宁宁,等.铁铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球的制备及光催化活性[J].复合材料学报,2016,33(7):1492-1499.
- [22] 郝翠玉.小尺寸中空二氧化钛纳米材料的制备、掺杂改性及光催化性能研究[D].长春:吉林大学,2018.
- [23] Zhang Y,Zhao Z,Chen J,et al.C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis,controlled shell thickness,and superior visible-light photocatalytic activity[J].Applied Catalysis B Environmental,2015,165:715-722.
- [24] 王家恒,宫长伟,付现凯,等.TiO₂ 光催化剂的掺杂改性及应用研究进展[J].化工新型材料,2016,44(1):15-18.
- [25] Yang X J,Wang S,Sun H M,et al.Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles[J].Chinese Journal of Nonferrous Metals(English edition),2015,25(2):504-509.
- [26] Mehrzad S,Konsong P,Taleb A,et al.Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO₂ aggregates using hydrothermal synthesis[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2019,189:254-262.
- [27] 刘英吉,王松,韩璐,等.非金属掺杂 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J].河北科技师范学院学报,2011,25(4):56-60.
- [28] 张理元,涂秋梅,由耀辉,等.F⁻ 掺杂 TiO₂ 制备及光降解甲基橙性能研究[J].人工晶体学报,2018,47(11):2408-2416.
- [29] Phung H N T,Tran V N K,Duong P A,et al.Effect of co-doping and tri-doping with transition metals and a nonmetal on photocatalytic activity in visible light of TiO₂ thin film[J].Journal of the Korean Physical Society,2017,70(11):995-1000.
- [30] Liu D,Jun Z,Wang J Q,et al.Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode[J].Chemical Engineering Journal,2018,344:332-341.
- [31] 蒋乐,魏琪,周彬,等.Gd 掺杂和 Gd/N 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2017,37(1):152-158.
- [32] 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,2011,25(15):46-49.
- [33] Grabowska E,Marchelek M,Klimczuk T,et al.Noble metal modified TiO₂ microspheres:surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2016,423:191-206.
- [34] 路彦丽,王梦幻,张汀兰,等.改性 TiO₂ 光催化水解制氢的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(3):10-13.
- [35] Hassan S M,Ahmed A I,Mannaa M A.Structural,photocatalytic,biological and catalytic properties of SnO₂/TiO₂ nanoparticles[J].Ceramics International,2018,44(6):6201-6211.
- [36] Faisal M,Harraz F A,Ismail A A,et al.Novel mesoporous NiO/TiO₂,nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination[J].Ceramics International,2018,44(6):7047-7056.
- [37] Li Q,Xia Y,Yang C,et al.Building a direct Z-scheme heterojunction photocatalyst by ZnIn₂S₄,nanosheets and TiO₂,hollowspheres for highly-efficient artificial photosynthesis[J].Chemical Engineering Journal,2018,349:287-296.
- [38] Cano-Franco J C,Álvarez-Láinez M.Effect of CeO₂ content in morphology and optoelectronic properties of TiO₂-CeO₂ nanoparticles in visible light organic degradation[J].Materials Science in Semiconductor Processing,2019,90:190-197.

收稿日期:2019-01-25

(上接第 37 页)

- [42] Cao S W,Liu X F,Yuan Y P,et al.Solar-to-fuels conversion over In₂O₃/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts[J].Applied Catalysis B Environmental,2014,147(5):940-946.
- [43] Zheng Y,Liu J,Liang J,et al.Graphitic carbon nitride materials:controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis[J].Energy & Environmental Science,2012,5(5):6717-6731.
- [44] Niu P,Zhang L,Liu G,et al.Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic Activities[J].Advanced Functional Materials,2012,22(22):4763-4770.
- [45] Wang D H,Pan J N,Li H H,et al.A pure organic heterostructure of μ -oxo dimeric iron(III) porphyrin and graphitic-C₃N₄ for solar H₂ reduction from water[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,4(1):290-296.
- [46] Chen Y,Li A,Huang Z H,et al.Porphyrin-based nanostructures for photocatalytic applications[J].Nanomaterials,2016,6(3):51.
- [47] Silva E S D,Moura N M M,Neves M G P M S,et al.Novel hybrids of graphitic carbon nitride sensitized with free-base meso-tetrakis(carboxyphenyl) porphyrins for efficient visible light photocatalytic hydrogen production[J].Applied Catalysis B Environmental,2018,221:56-69.
- [48] Chen D,Wang K,Hong W,et al.Visible light photoactivity enhancement via CuTCPP hybridized g-C₃N₄ nanocomposite[J].Applied Catalysis B Environmental,2015,166-167:366-373.

收稿日期:2019-01-02