

文章编号:1673-9469(2012)02-0085-05

具有可见光响应的改性纳米 TiO₂ 研究进展

裴振昭,王飞,何顺林,梁亚涛,宋宁
(河北工程大学 理学院,河北 邯郸 056038)

摘要:通过改性可以改变 TiO₂ 只有在紫外光激发下才显示出较高光催化效率的特点,使其在可见光范围也显示出较高的活性。本文综述了纳米 TiO₂ 改性方面的研究进展,指出通过元素掺杂、贵金属修饰、聚合物修饰、半导体复合、染料敏化等手段对 TiO₂ 进行改性,可以减小纳米 TiO₂ 禁带,提高纳米 TiO₂ 对可见光的响应性和量子效率。分析认为,实验室制备的改性纳米 TiO₂ 可见光光催化效果已经比较理想,解决回收难、工程易操作性等问题是未来的发展方向。

关键词:光催化;TiO₂;可见光

中图分类号:O611

文献标识码:A

Progress in research on modified nano - TiO₂ with visible light response

PEI Zhen-zhao, WANG Fei, HE Shun-lin, LIANG Ya-tao, SONG Ning
(College of Science, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: By modification, TiO₂ shows relatively high photocatalysis activity in visible light range, which changes the characteristics of only showing relatively high efficiency in UV light irradiation. This paper reviews the research developments on modification of nano - TiO₂. It points out that bandgap can be decreased and visible light responsiveness and quantum efficiency of nano - TiO₂ can be increased via element doping, noble metal modification, polymer modification, coupled semiconductors, dye sensitization and so on. The analysis suggests that effect of visible light photocatalysis of modified nano - TiO₂ prepared in the lab has already been relative ideal. The future development direction is to solve the difficulty of recovery and easy operating in engineering.

Key words: photocatalysis; TiO₂; visible light

传统的废水处理方法需要消耗大量的化学药品和电能,成本高,工艺复杂,而且还会造成二次污染。相比之下,采用可见光催化剂处理废水,效果显著,催化剂可重复使用,而且无毒,无二次污染,在未来废水处理领域具有显著的优势。在众多的可见光催化剂中,TiO₂ 由于具有高效廉价和环境友好性的优点而被广泛深入的研究,大大改善了其在可见光激发下的催化效果。

1972年,藤岛昭^[1]首先发现了 TiO₂ 在紫外线作用下有着极强的氧化性,利用 TiO₂ 强大的氧化能力可以分解有机物、杀菌、消毒、净化空气等。之后,TiO₂ 光氧化法逐渐发展成了一种水处理

技术。

纳米 TiO₂^[2] 是一种具有锐钛矿、金红石及板钛矿三种晶型 n 型半导体材料,锐钛矿型和金红石型均具有光催化特性,其中锐钛矿型的催化活性最强。纳米 TiO₂ 化学性质稳定、无毒、价廉、催化活性高、反应速度快、能将绝大多数有机物和无机污染物降解和矿化、无二次污染,被认为是一种性能优良的催化剂。纯相纳米 TiO₂ 由于其禁带较宽(锐钛矿型禁带宽度为 3.2 eV),只有在紫外光激发下才能显示出较高的光催化效率。在太阳光中,紫外光部分所占的能量不到 5%,可见光能量约占 43%,提高 TiO₂ 对可见光的响应可大大降低

收稿日期:2011-11-25

基金项目:河北工程大学博士基金;中国科学院光化学转换与功能材料重点实验室开放基金(PCOM201126)

作者简介:裴振昭(1973-),男,河北邯郸人,博士,讲师,从事环境化工、先进功能材料合成方面的研究。

成本,同时简化废水处理过程。

光催化反应的进行首先需要激发源的能量大于半导体禁带宽度的能量值,才能激发价带上的电子到导带,产生电子-空穴对。然而,由于纳米 TiO_2 激发产生的电子-空穴对复合的几率比较高,且光吸收波长范围较窄,可以获得的能量有限,因此人们对纳米 TiO_2 进行了掺杂改性研究,以降低禁带宽度,提高对可见光的利用率,并降低电子-空穴对复合几率,提高量子效率。

最常用的提高纳米 TiO_2 对可见光响应的方法是对 TiO_2 进行改性。目前 TiO_2 改性的方法主要有对 TiO_2 进行元素掺杂、贵金属修饰、聚合物修饰、半导体复合、染料敏化等。

1 元素掺杂 TiO_2

这是对 TiO_2 进行掺杂是最常用的一种方法,掺杂对 TiO_2 晶型的影响可以忽略不计,同时有效减少了 TiO_2 的禁带宽度使 TiO_2 对可见光产生响应。

1.1 非金属元素掺杂的 TiO_2

1986年Sato^[3]发现 TiO_2 中引入氮可使 TiO_2 产生可见光响应。但是直到2001年Asahi^[4]制备出了具有可见光活性的掺氮 TiO_2 ,才掀起非金属元素掺杂 TiO_2 的热潮,常用于掺杂的元素有氮、硫、氟、碳等。大量的研究表明,非金属元素在 TiO_2 的存在形式或是取代了晶格中的氧,或是以晶格填隙的形式存在于 TiO_2 中,或是两者并存,进而在 TiO_2 的带隙内形成了杂质能级或与 TiO_2 的价带形成杂化能级,降低了禁带宽度,从而使 TiO_2 产生了可见光响应,提高了 TiO_2 在可见光下的催化效率。

1.1.1 氮掺杂的 TiO_2

邹婷等^[5]以钛酸丁酯为钛源,尿素为氮源,采用水解法并焙烧后得到了锐钛矿结构的黄色的掺氮 TiO_2 粉末,氮以 $\text{Ti}-\text{N}$ 键的形式存在于 TiO_2 晶格中。以氙灯为光源模拟太阳光降解亚甲基蓝,制得的含氮 TiO_2 显示出较高的可见光催化活性,亚甲基蓝的降解率达93.7%,是未掺杂 TiO_2 的2倍。江元等^[6]以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料,通过氨水水解法煅烧前驱体制备出球形氮掺杂纳米 TiO_2 ,以蓝色发光二极管为光源,用气相甲醛降解反应考察了光催化剂的活性。结果表明,制备的样品晶型

均为锐钛矿,氮掺杂使 TiO_2 在可见光区的光吸收明显增强,3 h内甲醛气体的降解率达到了67%。Wu等^[7]用低温水热合成法合成出具有高可见光活性的粒径为58 nm的氮掺杂的 TiO_2 粉末并用甲基橙降解实验考察了此催化剂的可见光催化性能,结果表明在2 h内甲基橙被完全分解,表现出优异的可见光催化性能。Yang等^[8]以钛酸丁酯为钛源、硫脲为氮源制得前驱体,在 NH_3 气氛中煅烧制备出掺杂氮的 TiO_2 粉末,在 $\lambda > 400 \text{ nm}$ 的光源照射下,4 h使MB降解了90%,远高于相同条件下P25的35%的降解率。彭兵等^[9]以 TiOSO_4 和尿素为原料合成了黄色的氮掺杂 TiO_2 粉体,在可见光下15 min甲基橙的降解率即可达到97%,未掺杂 TiO_2 在15 min内几乎不降解甲基橙。

1.1.2 硫掺杂的 TiO_2

王永强等^[10]以钛酸丁酯和硫脲为原料通过加热制得了含硫 TiO_2 ,并通过降解苯甲酸考察了该催化剂在可见光下的催化效率,结果表明S/ TiO_2 对TOC表现出了较高去除效果,2 h内的去除率为58.5%,是普通 TiO_2 的2.7倍,并且去除速率也远远高于 TiO_2 。这说明经过S掺杂的 TiO_2 在模拟太阳光源下具有很好的光催化效果。Ho等^[11]将 TiS_2 溶于盐酸中并将溶液转移至高压釜内利用水热法在180℃反应6h合成了 S^{2-} 掺杂的球形锐钛矿型 TiO_2 ,实验数据显示硫掺杂量越多,晶粒的尺寸越大,催化剂对可见光的吸收越强,在可见光下降解4-氯苯酚的效果越好,6 h降解率约为90%,与以硫脲为硫源掺杂的 TiO_2 相比降解率提高了20%。李丽^[12]在离子液体中采用溶胶凝胶法结合微波干燥制备了掺硫 TiO_2 ,模拟太阳光下,甲基橙的降解率达到了79.7%,是纯相 TiO_2 的2.8倍。Liu等^[13]将 TiCl_4 水解后再经酸催化得到前驱体与硫脲混合后热处理制得 S^{6+} 掺杂的 TiO_2 ,在可见光下60 min苯酚全部被降解,纯 TiO_2 和P25分别只有21%和17%的降解率,在太阳光下降解苯酚为100%时,纯 TiO_2 和P25的降解率则分别为35%和21%。

1.1.3 氟掺杂的 TiO_2

黄冬根^[14]等用 TiCl_4 和 NH_4F 制得了球形氟掺杂的锐钛矿型 TiO_2 ,氟原子以表面吸附的氟离子和植入 TiO_2 晶格中的氟离子2种形态存在,氟掺杂提高了 TiO_2 的吸附能力和表面酸度,可见光下对罗丹明B的降解率达72.3%,较未掺杂的 TiO_2 提高了20%,较P25高30%。

1.1.4 碳掺杂的 TiO₂

Yun^[15]等以四异丙醇钛和油酸为原料,采用凝胶-溶胶法与水热法相结合合成出褐色的掺杂碳的棒状锐钛矿型 TiO₂ 粉末,禁带宽度减小至 2.3 eV,在白光($\lambda > 420$ nm)和绿光($\lambda > 500$ nm)下 3 h 苯酚的降解率分别达 70% 和 80%,在红光($\lambda > 600$ nm)下仍可有 20% 的降解率,这是 TiO₂ 表面吸附的碳和以取代氧的方式掺杂的碳共同作用的结果。

CHOI^[16]等将 TiC 在空气气氛下 623 K 煅烧一定时间制得取代 O 位的 C 掺杂的 TiO₂。在可见光(420 - 500 nm)照射下降解 MB 溶液,20 min 内纯 TiO₂ 无催化效果,C 掺杂的 TiO₂ 则降解了近 50% 的 MB。

1.2 金属元素掺杂的 TiO₂

掺杂金属离子,能引起晶格的畸变从而引起晶格禁带宽度变窄产生可见光响应。金属离子作为电子的有效受体,可捕获导带中的电子,成为电子或空穴的捕获陷阱而提高其活性。已有文献报道的金属离子掺杂研究主要涉及的是过渡金属离子掺杂以及稀土金属离子掺杂^[17]。

1.2.1 铁掺杂的 TiO₂

张一兵等^[18]以 Ti(SO₄)₂ 和 FeCl₃ 为原料,水热法制备了掺 Fe³⁺ 的 TiO₂ 微球,并对其晶相结构进行了分析,考察了掺 Fe³⁺ 的 TiO₂ 对甲基蓝溶液的光催化性能。结果表明:可见光照射下,掺 Fe³⁺ 的 TiO₂ 降解甲基蓝溶液在最佳条件下降解率达到约 88%。丁士文等^[19]用 TiCl₄ 和 FeCl₃·6H₂O 为反应物,在十六烷基三甲基溴化铵的存在下,水热法合成了球形介孔结构的铁掺杂 TiO₂ 光催化剂,在太阳光下照射一个小时即可完全降解藏蓝染料。张桂琴^[20]等以离子液体为反应介质,采用微波干燥制备了纳米 TiO₂-Fe 催化剂,太阳光照射 3 h 几乎完全降解甲基橙。

1.2.2 锰掺杂的 TiO₂

王勇等^[21]以 MnCl₂ 和钛酸丁酯为原料,用溶胶凝胶法制备了掺杂锰的颗粒状 TiO₂ 纳米粉体,以亚甲基蓝溶液为模拟污染物在阳光下进行了光催化实验。光催化实验发现,太阳光照射 3 h 亚甲基蓝的最大降解率接近 50%,是纯 TiO₂ 粉末的 2 倍。

马琦等^[22]以 TiCl₄ 和 MnSO₄ 为反应物采用水热法,在温和的条件下制备了具有较高光催化活

性的 Mn(II)/TiO₂ 光催化剂,在太阳光照射下,以罗丹明 B 溶液的降解为模型反应,研究了光催化剂的催化活性。研究结果表明,光响应波长由纯 TiO₂ 的 380 nm 的紫外光区拓宽到了 400 nm 以上的可见光区范围,太阳光下照射罗丹明 B 溶液 2.5 h 的降解率达到 95%。

张霞等^[23]以硫酸锰和草酸锰为锰源,采用水热法制备的 Mn-TiO₂ 在可见光下 150 min 内便可完全降解罗丹明 B。

1.2.3 铬掺杂的 TiO₂

以钛酸丁酯和三乙酰丙酮铬的乙醇溶液为原料^[24],利用喷雾燃烧热分解法制备了球状 Cr-TiO₂,可见光照射 8h 后 2,4-二氯苯酚的降解率高达 83%,同未掺杂的 TiO₂ 相比提高了 55%。

Kubacka 等^[25]用微乳液法分别制备了掺杂过渡元素 V、Mo、Nb、W 的 TiO₂ 粉体,结果显示只有 V 和 W 掺杂的 TiO₂ 被可见光激发产生光催化活性,W 掺杂的 TiO₂ 的光催化活性最好,降解速率可达到 $3.25 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

1.2.4 稀土元素掺杂的 TiO₂

郭莉等^[26]以钛酸四正丁酯为原料,活性白土为载体,采用溶胶法合成了稀土(Sm³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺、Nd³⁺)掺杂 TiO₂-活性白土复合光催化剂,并以甲基橙为模型污染物考察了稀土元素种类及掺杂量对复合光催化剂催化性能的影响规律。稀土元素掺杂后复合光催化剂吸收边发生明显红移,且在紫外光和可见光区对光的吸收增强,自然光照射下,将其用于当地卷烟厂蒸叶车间废水的光催化氧化处理,效果较好,废水 COD 去除率可达 79.1%。

1.3 共掺杂的 TiO₂

近些年对 TiO₂ 进行共掺杂改性研究越来越受到关注,共掺杂的 TiO₂ 集两种元素或多种元素的优势于一身,对提高其稳定性、可见光活性、反应速率等有很好的效果。

石健等^[27]采用等离子体电解方法制备出 C、N 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 纳米管,其对可见光的吸收和可见光照射下的催化活性得到了显著的提高,在 120 min 内对甲基橙的降解率接近 100%,远远优于 C、N 单掺杂的 TiO₂。

宋长友等^[28]以氨水、Eu(NO₃)₃·6H₂O、钛酸丁酯为原料采用溶胶-凝胶法和浸渍法,制得掺杂稀土元素铕和氮的锐钛矿型 TiO₂ 粉体,3 h 内

在可见光下对甲基橙的降解率约为 50%，是单掺杂氮的 2.5 倍，是单掺杂铂的 8 倍。

吕媛等^[29]以钛酸丁酯、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和硫脲为原料采用溶胶-凝胶法制备了铬和硫共掺杂的 TiO_2 ，在可见光下 1 h 对靛红溶液的降解率达 92.2%，是 P25 的 2 倍。

2 贵金属修饰的 TiO_2

在 TiO_2 中掺杂少量的贵金属 (Ag、Au、Pt 等) 可利用贵金属对可见光的响应能力以及金属和半导体的费米能级的不同，使 TiO_2 产生更多的光生电子-空穴对同时贵金属和半导体界面产生的肖特基能垒能够作为有效的电子陷阱还可以阻止电子-空穴对的复合从而提高了 TiO_2 在可见光下的活性。

郑昭科等^[30]通过离子交换法将 Ag 纳米颗粒负载于玻璃微珠的表面及浅表层，并以钛酸四丁酯的乙醇溶液为前驱体，将 TiO_2 负载于包含银的玻璃微珠表面，制得一种玻璃微珠/Ag/ TiO_2 复合光催化剂。由漫反射光谱得出该催化剂具有较强的可见光吸收，在可见光照射下，5 h 使甲基橙完全降解。该光催化剂不仅拓展到了可见光响应，而且提高了其在紫外光区的催化活性。

Tian 等^[31]以 TiO_2 薄膜和 HAuCl_4 为原料在紫外光激发下制备了 Au 修饰的 TiO_2 ，研究结果显示该催化剂的光吸收峰在 550 nm 附近，产生了明显的红移现象。

3 聚合物修饰的 TiO_2

聚合物对 TiO_2 的改性研究起步比较晚，研究也比较少，但是其效果明显，因此近几年也有所报道。

李景印^[32]等通过矿化接枝技术将溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 负载在聚苯乙烯微珠载体上，制成负载型纳米 TiO_2 光催化剂，利用导电聚苯胺对负载型纳米 TiO_2 光催化剂进行可见光改性。实验显示，导电聚苯胺涂膜改性使负载型纳米 TiO_2 光催化剂可见光利用率显著提高，废水中氰离子的降解率可达到 89.9%。

对于 TiO_2 的改性研究除上述方法外，其它的掺杂方法还有半导体复合的 TiO_2 ^[33,34]、染料敏化的 TiO_2 ^[35,36]、掺杂紫外-可见上转光剂^[37-38]也可

提高 TiO_2 在可见光下的催化效率。

4 结语

大量的研究表明 TiO_2 无论以哪种方式改性均存在一个最佳配比，而且与制备方法和过程有密切的关系。目前实验室制备的 TiO_2 在可见光下已经达到较理想的效果，但多为粉末状，不易回收，且反应过程需要不断搅拌，不适合实际工程应用；同时由于废水污染物种类多， TiO_2 在复杂环境下的稳定性还没有相应的研究，解决这几个问题是未来 TiO_2 改性的发展方向。总的看来，对于改性 TiO_2 的实验室研究阶段已经是百花齐放并取得了大量有实用价值的实验数据，为改性 TiO_2 早日大规模应用到工业中储备了大量的技术资料，为治理环境问题开辟了一条新的道路。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] 张金龙, 陈锋, 何斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004.
- [3] SATO S. Photocatalytic activity of NO-doped TiO_2 in the visible light region [J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, 123(1/2): 126-128.
- [4] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [5] 邹婷, 关新新, 沈雯雯. 具有可见光催化活性的含氮 TiO_2 的制备及表征[J]. *郑州大学学报*, 2009, 41(4): 79-83.
- [6] 江元, 李越湘, 彭绍琴, 等. 烘干温度对氮掺杂 TiO_2 光催化剂性能的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(7): 1140-1143.
- [7] WU D Y, LONG M, CAI W M, et al. Low temperature hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2 photocatalyst with high visible-light activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 502(2): 289-294.
- [8] YANG S W, GAO L. New method to prepare Nitrogen-doped Titanium dioxide and its photocatalytic activities irradiated by visible light [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(9): 1803-1805.
- [9] 彭兵, 刘立强, 齐萨仁, 等. 具有可见光催化活性 N 掺杂纳米 TiO_2 的制备和表征[J]. *中南大学学报*, 2009, 40(4): 944-949.
- [10] 王永强, 于秀娟, 杨红芬, 等. 可见光催化剂 S/ TiO_2

- 的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4): 771-774.
- [11] HO W K, YU J C, LEE S C. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(4): 1171-1176.
- [12] 李丽, 王昭, 毕先钧. 离子液体中微波辅助制备硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂[J]. 工业催化, 2008, 16(6): 65-68.
- [13] LIU S X, CHEN X Y. A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 48-55.
- [14] 黄冬根, 廖世军, 党志. 锐钛型 F-TiO₂ 溶胶光催化剂的制备及表征[J]. 化工学报, 2006, 57(11): 2778-2784.
- [15] YUN H J, LEE H, JOO J B, et al. Facile preparation of high performance visible light sensitive photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94(3/4): 241-247.
- [16] CHOI Y, UMEBAYASHI T, YOSHIKAWA M. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO₂ photocatalysts[J]. Journal of Materials Science: Mater Electron, 2004, 39(12): 1837-1839.
- [17] 黄永生, 冯海波. TiO₂ 光催化剂的改性研究[J]. 舰船防化, 2009, (3): 12-14.
- [18] 张一兵, 刘超, 江雷. 掺 Fe³⁺ 的 A-TiO₂ 的水热法制备及其可见光光催化性能[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(8): 54-57.
- [19] 丁士文, 李梅, 王利勇, 等. 铁掺杂纳米 TiO₂ 介孔材料的合成、结构与性能[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(9): 1184-1188.
- [20] 张桂琴, 毕先钧. 离子液体介质中微波辅助制备铁掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性[J]. 分子催化, 2010, 24(6): 542-548.
- [21] 王勇, 张艳, 赵亚伟, 等. 锰掺杂 TiO₂ 的制备、表征及光催化性能研究[J]. 染料与染色, 2010, 47(3): 50-56.
- [22] 马琦, 张保柱, 张志强, 等. 水热法制备纳米 Mn(II)/TiO₂ 粉体及其日光催化活性的研究[J]. 石油化工, 2005, 34(4): 384-387.
- [23] 张霞, 胡芸, 龚倩, 等. 锰掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其可见光催化性能[J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1071-1074.
- [24] 田宝柱, 李春忠, 顾锋, 等. 喷雾燃烧热分解制备 Cr 掺杂 TiO₂ 纳米粒子的可见光催化性能[J]. 无机材料学报, 2009, 24(4): 661-665.
- [25] KUBACKA A, COLON G, FERNANDEZ-GARCIA M. Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 143(3/4): 286-292.
- [26] 郭莉, 王丹军, 李东升, 等. 稀土掺杂 TiO₂-活性白土复合光催化剂的合成与性能研究[J]. 稀土, 2009, 30(4): 39-43.
- [27] SHI J, LI J, CAI Y F. Fabrication of C, N-Codoped TiO₂ nanotube photocatalysts with visible light response[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1283-1286.
- [28] SONG C Y, LIU D C, WEI L B, et al. Study on the preparation and photocatalytic performance of Eu/N-doped Titanium dioxide[J]. Journal of Sun Yat-Sen University, 2007, 46(6): 35-36.
- [29] 吕媛, 倪伶俐, 杨平, 等. 铬和硫共掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 催化学报, 2007, 28(11): 987-992.
- [30] 郑昭科, 黄柏标, 秦晓燕, 等. 玻璃微珠/Ag/TiO₂ 可见光催化剂的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1898-1902.
- [31] TIAN Y, TATSUMA T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films Loaded with gold nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(20): 7632-7637.
- [32] 李景印, 殷蓉, 郭玉凤, 等. 聚苯胺改性纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 107-109.
- [33] ZHU X Q, ZHANG J L, CHEN F. Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light[J]. Chemosphere, 2010, 78(11): 1350-1355.
- [34] ZHAO W, MA W H, CHEN C C, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under visible irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(15): 4782-4783.
- [35] 赵凤伟, 宋寒, 尚静, 等. TiO₂-CuPcTs 敏化薄膜光电流及可见光光催化性能[J]. 分子催化, 2010, 24(4): 372-377.
- [36] 郭莉, 王丹军, 付峰, 等. 叶绿素铜敏化 TiO₂ 光催化剂的合成及性能研究[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(4): 0819-0823.
- [37] 王君, 张冠, 赵刚, 等. 上转光剂掺杂新型纳米 TiO₂ 催化剂的制备及利用可见光降解结晶紫染料的研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(2): 207-212.
- [38] 许凤秀, 冯光建, 刘素文, 等. 可见光下上转换发光材料掺杂纳米 TiO₂ 的光催化活性研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(6): 1140-1145.