

## N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备与表征

唐建军<sup>1</sup>, 王岳俊<sup>2</sup>, 邓爱华<sup>1</sup>, 袁辉洲<sup>1</sup>, 周康根<sup>2</sup>

(1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以饱和尿素溶液水解沉淀工艺制备水合TiO<sub>2</sub>, 将水合TiO<sub>2</sub>在400~700 °C的空气气氛下煅烧2 h, 制得淡黄色的N掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂。对样品的煅烧过程进行分析, 采用XRD, TEM, BET及UV-Vis等对其物相、粒径、比表面积、掺氮量、吸光性能及可见光催化性能等进行测试和表征。结果表明: 掺杂氮元素主要以形成配合物分子形式均匀分布在煅烧前驱体中, 在TiO<sub>2</sub>从无定形转变为锐钛矿型的过程中, 掺杂氮元素以Ti—N化学键的形式进入到TiO<sub>2</sub>晶格中; 该N掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂样品的粒径为10~30 nm, 比表面积为30~70 m<sup>2</sup>/g, 掺氮量约3%, 能吸收波长400 nm以上的可见光; 样品在波长主峰420 nm的荧光灯激发下, 反应3 h后对2,4-二氯苯酚的光催化降解率超过40%。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 光催化剂; N 掺杂; 可见光

**中图分类号:** O 643      **文献标识码:** A

## Preparation and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst

TANG Jian-jun<sup>1</sup>, WANG Yue-jun<sup>2</sup>, DENG Ai-hua<sup>1</sup>, YUAN Hui-zhou<sup>1</sup>, ZHOU Kang-gen<sup>2</sup>

(1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Under 400–700 °C and ambient atmosphere, N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst was prepared by calcining hydrated titanium dioxide which was obtained by using saturate urea solutions as precipitant. The obtained yellow samples were characterized by XRD, TEM and UV-Vis, the calcine process was analyzed, and their photocatalytic activities under visible light were also evaluated. The results indicate that the presence of nitrogen element in the precursor is in the form of complex formation, and nitrogen is doped into TiO<sub>2</sub> lattice in the form of Ti—N bond when the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> changes from amorphous to anatase. The samples grain sizes, specific surface area and nitrogen doping contents are 10–30 nm, 30–70 m<sup>2</sup>/g and 3%, respectively, and can absorb visible light with wavelength above 400 nm. Photocatalytic activities results show that over 40% 2,4-dichlorophenol can be degraded under visible light irradiation after 3 h reaction.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; nitrogen doping; visible light

TiO<sub>2</sub> 光催化可降解和完全矿化水和空气中的各种有机污染物, 同时也具有杀菌消毒作用, 且光催化剂本身无毒无污染, 技术和性能的优势使得其在环境净化方面具有良好的应用前景。根据 TiO<sub>2</sub> 光催化的反应

机理<sup>[1]</sup>, TiO<sub>2</sub> 只能在波长小于 380 nm 的紫外线作用下产生电子-空穴对, 再转化为羟基自由基等活性物种而对污染物起降解作用。为了高效利用太阳光, 开发具有可见光催化活性的新型光催化剂势在必行, 因为

基金项目: 深圳市科技计划资助项目(05kjd051)

收稿日期: 2006-12-26; 修订日期: 2007-06-10

通讯作者: 唐建军, 副教授, 博士; 电话: 0755-26731648; E-mail: tangjj7384@oa.szpt.net

波长 400 nm 以下的紫外线不足太阳光能量的 5%，而可见光部分的能量(波长 400~750 nm)则超过太阳光能量的 40%<sup>[2]</sup>。目前该领域的研究工作主要集中在对 TiO<sub>2</sub> 的改性上，如采用金属或金属离子掺杂<sup>[3-4]</sup>、通过氢还原 TiO<sub>2</sub> 以引入更多的氧空位生成 Ti<sup>3+</sup><sup>[5]</sup>、或其它半导体复合<sup>[6-7]</sup>等手段。这些研究均已取得较好的效果，但在样品的热稳定性及光吸收效率方面仍有待改善和提高。

Asahi 等<sup>[8]</sup>的理论和实践证明，非金属元素 N 掺杂是 TiO<sub>2</sub> 可见光敏化的一种可行途径，从而引导了世界范围内基于 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究和开发热潮。综合国内外已有的文献报道，N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备方法可归类为后处理<sup>[8-9]</sup>与过程处理<sup>[10-11]</sup>，过程处理即是在 TiO<sub>2</sub> 的形成过程中将 N 掺入，而后处理则是在 TiO<sub>2</sub> 形成后用含 N 物质处理。如 Asahi 等<sup>[8]</sup>报道的后处理掺氮方法，由于他们所采用的前驱体(锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>)已经过一次高温煅烧，再经二次高温掺氮反应，粉体易发生烧结凝并，从而影响样品的光吸收性能；而如 Ihara 等<sup>[10]</sup>报道的在 TiO<sub>2</sub> 形成过程掺氮方法，虽然较易实现并形成纳米颗粒，但制备过程需要烦琐的洗涤工序以消除残留无机离子的影响，洗涤过程也将同时去除部分掺杂 N 源，从而影响掺杂效果。因此，研究更为有效的 TiO<sub>2</sub> 掺氮方法很有必要。

本文以饱和尿素溶液水解沉淀钛酸四丁酯制备水合 TiO<sub>2</sub>，则不仅免除烦琐的洗涤工序，并在 TiO<sub>2</sub> 的形成过程中就以形成配合物分子形式均匀引入掺杂 N 源，从而方便后续的煅烧掺杂工序，制得具有良好可见光催化活性的改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

配制一定量的饱和尿素(AR)溶液备用。将钛酸四丁酯(CP)与乙醇(AR)按体积比 1:2 混合搅拌形成 A 溶液，再将饱和尿素溶液与乙醇按体积比 1:2 混合搅拌形成 B 溶液；剧烈搅拌 B 溶液，以蠕动泵控制滴速约 2 mL/min 将 A 液缓慢滴入 B 溶液，其中 B 溶液的体积为 A 溶液的 1/2，滴加完毕继续搅拌 3 h；将水解沉淀物置于恒温干燥箱(控制温度 65 °C)烘烤 24~48 h，研磨干燥物并过筛后，再置于温度分别为 400、500、600 及 700 °C 的空气气氛下煅烧 2 h，即得掺氮 TiO<sub>2</sub> 光催化剂样品。

### 1.2 催化剂测试

热重-差热分析采用 TG-DTA6200 型热重-差热

分析仪，升温速度为 10 K/min，反应气氛为空气(100 mL/min)；FT-IR 分析采用 Nicolet Magana-IR 550 型傅立叶红外光谱仪；采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析，室温，Cu K<sub>α</sub> 源，40 kV，40 mA，X 射线波长  $\lambda$  为 1.540 6 nm，根据 Scherrer 公式<sup>[12]</sup>计算样品平均粒径；BET 比表面积分析采用 3H-2000 全自动氮吸附比表面仪，含氮量分析采用 CHNO 元素分析仪；粉体形貌的 TEM 分析采用 JEM-1200EX 型透射电镜，SEM 分析采用 JSM-6700F 型扫描电镜；光吸收性能分析采用 Hitachi U3010 型紫外-可见分光光度计，以 TiO<sub>2</sub>-P25(德国 Degussa 产品)作对比，扫描波长范围为 200~600 nm。

### 1.3 催化剂活性实验

实验装置是圆柱形套筒式光反应器，以功率 18 W 的荧光灯作激发光源，普通玻璃作保护套管，光源波长范围 400~450 nm，特征波长 420 nm。模型污染物选用活性艳红 X-3B(美国 Sigma 公司标准品)及 2,4-二氯苯酚(AR)，起始浓度分别为 30 mg/L 及 20 mg/L，溶液体积 450 mL，催化剂浓度 1.0 g/L。实验过程中，首先将含模型污染物及光催化剂的悬浊液在暗态下超声分散 30 min，再置于反应器中进行光催化实验；间隔一定时间取样，用 0.45  $\mu$ m 的微孔滤膜过滤后再用于浓度分析；X-3B 分析方法采用分光光度法，2,4-二氯苯酚分析方法采用 Waters1525 型高效液相色谱仪，其中进样量 20  $\mu$ L，流动相乙腈与水的体积比为 35:65，流速 1.0 mL/min，分离柱采用 SYMMETRY C18, 4.6 $\times$ 250 mm, 2487 高灵敏度双通道紫外检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧过程分析

图1所示为水合TiO<sub>2</sub>的热重-差热分析结果。样品在约100 °C处有一个吸热峰，质量损失约为10%，这是样品表面的吸附水和乙醇等受热脱附引起的；约178 °C有一个尖锐的吸热峰，质量损失约为35.7%，这对应着水的进一步脱附及掺杂N源的分解脱附；在约418 °C有一个放热峰，约497 °C另有一个尖锐的放热峰，质量损失约为8.5%，这对应着TiO<sub>2</sub>从无定型到锐钛矿型的晶型转变、掺N反应的进行以及残留有机基团的氧化分解，但在519 °C后TG曲线趋于平稳，说明此时有机相已氧化脱附完全；在约700 °C出现微弱的放热峰，代表TiO<sub>2</sub>从锐钛矿型到金红石型的转变。

为了分析N元素的存在形态，对水合TiO<sub>2</sub>及煅

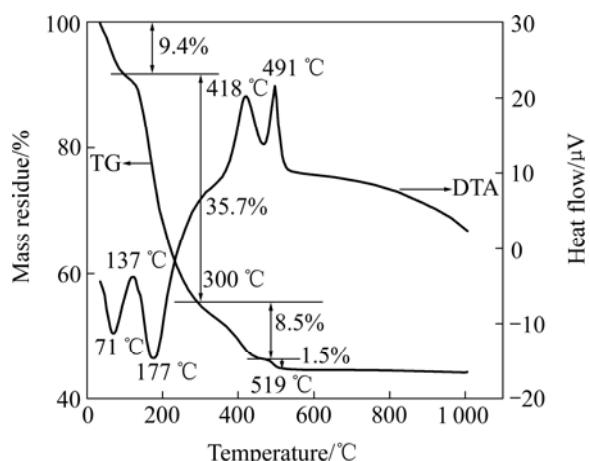
图 1 水合 TiO<sub>2</sub> 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of hydrated titanium dioxide

烧温度 400 和 500 °C 下的样品进行红外光谱分析, 结果如图 2 所示。水合 TiO<sub>2</sub> 的红外吸收曲线(a)在波数为 3 439 cm<sup>-1</sup>(1)、1 426 cm<sup>-1</sup>(2)、1 458 cm<sup>-1</sup>(3)、1 158 cm<sup>-1</sup>(5)、523 cm<sup>-1</sup>(7)处出现明显的吸收峰, 峰 1 为双峰, 是结合水的缔合 O—H 伸缩振动和尿素结构中—NH<sub>2</sub> 对称伸缩振动的重叠峰; 峰 2 为尿素分子中—NH<sub>2</sub> 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的混合峰; 峰 3、峰 5 分别代表乙醇分子中的 O—H 弯曲振动和 C—O—H 伸缩振动; 峰 7 代表 Ti—O—Ti 的宽带吸收。

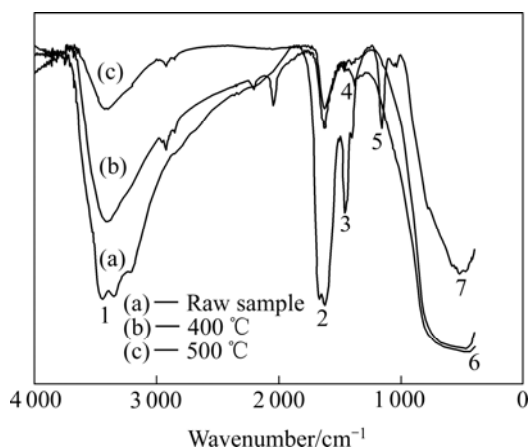


图 2 不同煅烧温度下样品的 FT-IR 谱

Fig.2 FT-IR spectrum of hydrated TiO<sub>2</sub> and samples calcined at different temperatures

尿素分子标准图谱中出现在波数 1 680 cm<sup>-1</sup> 左右的羰基伸缩振动峰没有出现, —NH<sub>2</sub> 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的混合峰也比较弱并降低到峰 2、3 之间。在本研究的水合 TiO<sub>2</sub> 形成过程中, 掺杂氮源尿素既可参与 Ti(OR)<sub>4</sub> 的水解缩聚反应生成凝胶, 更由于

Ti(OR)<sub>4</sub> 中的 Ti—O 有较大的极性, 易发生离解形成 Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> 有 6 个配位数, 此时, 尿素可以与 Ti<sup>4+</sup> 形成羰基配位模式(C=O→M)的配位键。由此说明, 掺杂氮源尿素主要是以形成配位物分子形式存在于水合 TiO<sub>2</sub> 中<sup>[13]</sup>。

对比水合 TiO<sub>2</sub> 的红外吸收谱(a)与煅烧后样品的红外吸收谱(b)和(c), 可以看到乙醇由于高温煅烧受热挥发, 其特征峰迅速消失; 随着煅烧温度由 400 °C 升高到 500 °C, 代表—NH<sub>2</sub> 伸缩振动和弯曲振动的峰 1 和峰 2 逐渐减弱, 说明煅烧使—NH<sub>2</sub> 逐渐氧化分解, 这与 TG-DTA 分析结果一致; 水合 TiO<sub>2</sub> 经 400 °C 煅烧后在波数为 1 320 cm<sup>-1</sup> 处出现峰 4, 经 500 °C 煅烧后此峰更强。由于高温煅烧后, 电负性较小的 C 和 H 等元素已经形成氧化物而逸出, 故峰 4 是由于 Ti 在煅烧过程中与电负性较大的 N 生成新的化学键振动引起的, 即掺杂元素 N 是以形成 Ti—N 化学键形式进入 TiO<sub>2</sub> 晶格。

## 2.2 测试和表征

### 2.2.1 物相分析

图 3 所示为不同煅烧温度下所得样品的 XRD 谱。由图可知, 水合 TiO<sub>2</sub> 呈无定型, 而经 400 °C 煅烧 2 h 后, 锐钛矿型衍射峰开始变得尖锐, 说明锐钛矿晶型已形成; 600 °C 煅烧 2 h, 衍射峰已经非常尖锐, 锐钛矿晶型已经相当成熟, 但仍无金红石型出现, 说明 TiO<sub>2</sub> 在掺杂后一定程度上抑制了其从锐钛矿型向金红石型的转变; 700 °C 煅烧 2 h 样品的 XRD 谱开始出现金红石特征衍射峰, 说明样品为锐钛矿与金红石的混合晶型, 与图 1 中 TG-DTA 结果一致。此外, XRD 谱中并没有出现 N 的特征峰, 这可能是 N 掺杂量少, 且掺杂 N 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格的原因。

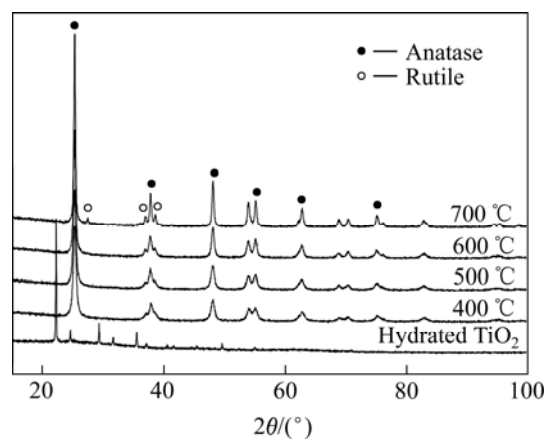


图 3 原料和不同煅烧温度下样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of hydrated TiO<sub>2</sub> and samples calcined at different temperatures

表1所列为掺氮TiO<sub>2</sub>光催化剂的表征结果。表1结果表明,随煅烧温度的升高,样品颜色由黄色逐渐变为灰白色,其粒径增大,比表面积明显减小;400及500℃煅烧温度下的样品含氮量高达4%,但在600℃后含氮量趋于稳定。图1中的热重-差热分析结果表明,在519℃后有机相才氧化分解完全,这说明低煅烧温度下的样品可能还残留未分解的有机氮,因此低煅烧温度下的样品含氮量异常高。

表1 掺氮TiO<sub>2</sub>光催化剂的表征结果

Table 1 Characteristic results of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst

Calcining temperature/℃	Grain size/nm	Specific surface area (BET)/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Mass fraction of nitrogen/%	Color
400	14.3	68.8	4.2	Yellow
500	17.5	60.5	3.6	Yellow
600	18.6	51.6	2.5	Yellowish
700	25.4	37.2	2.4	Grayish white

### 2.2.2 形貌分析

为进一步了解样品的形貌特征及粒径,对煅烧温度600℃下的样品作TEM及SEM测试,结果分别如图4及5所示。TEM结果表明,样品粒子主要呈球形

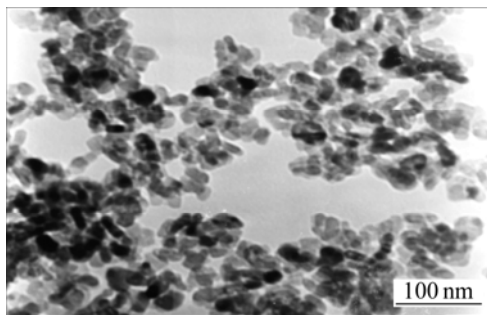


图4 煅烧温度600℃下样品的TEM像

Fig.4 TEM photograph of sample calcined at 600 °C

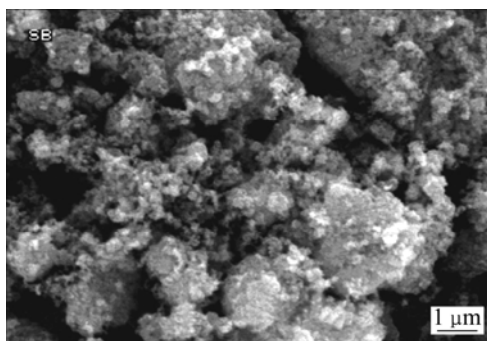


图5 煅烧温度600℃下样品的SEM像

Fig.5 SEM photograph of sample calcined at 600 °C

和类球形,表面比较光滑,结晶性很好,平均粒径约20 nm,与表1中XRD计算结果基本一致;SEM结果表明,样品的颗粒尺寸在数微米的尺度,且分布显得不均匀。由此可见,本研究所制备的掺氮TiO<sub>2</sub>光催化剂存在明显的团聚现象,其原因是采用湿法制备纳米粉体时,在脱水过程会形成一些难以分散的晶体硬团聚所造成的<sup>[14]</sup>。

### 2.2.3 UV-Vis分析

样品的UV-Vis吸收光谱如图6所示。与TiO<sub>2</sub>-P25相比较,虽然本研究所制备的N掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂样品在紫外区吸光性能稍差,但可见光吸收性能明显要好,说明N掺杂后拓宽了TiO<sub>2</sub>的光吸收范围。

### 2.3 可见光催化实验

图7所示为活性艳红X-3B的可见光催化降解实验。由图可知,本研究所制备的N掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂

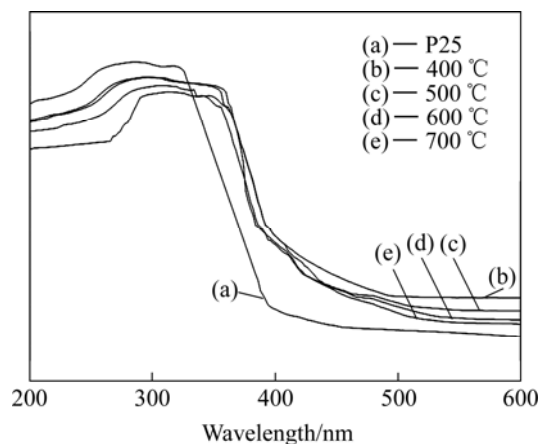


图6 不同煅烧温度下样品的UV-Vis吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of samples calcined at different temperatures

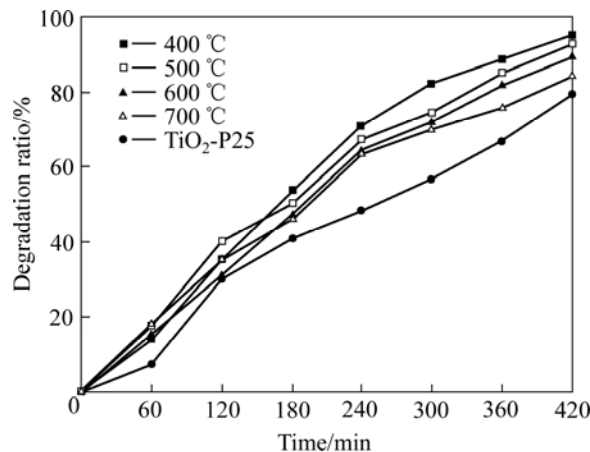


图7 不同煅烧温度下的样品对活性艳红X-3B可见光催化降解率的影响

Fig.7 Effects of samples calcined at different temperatures on photocatalytic degradation of X-3B under  $\lambda=420$  nm irradiation

在波长主峰 420 nm 的荧光灯激发下对 X-3B 有明显的降解作用, 反应 7 h 后 X-3B 的降解率超过 80%, 且低煅烧温度下样品的可见光催化活性略强; 但相同条件下以 TiO<sub>2</sub>-P25 作光催化剂也对 X-3B 有明显的降解作用, 降解率近 80%。其原因是 X-3B 是一种染料类物质, 其最大吸收波长处约 535 nm, 吸附于光催化剂表面的 X-3B 可吸收 420 nm 的可见光形成激发态, 激发态的染料分子向 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的导带注入一电子生成正碳自由基, 导带中的电子可与溶解氧生成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 进而转化为羟基自由基等活性物种, 从而经一系列的复杂反应, 使染料分子获得降解<sup>[15]</sup>。

由图 7 可知, 仅根据 X-3B 等染料类有机物的可见光催化降解实验就认定掺杂 N 的引入促成了 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化活性是不科学的。为此, 本实验再以 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)为模型污染物进行实验, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 在波长 420 nm 的荧光灯作用下, 经 180 min 后, 4 种不同煅烧温度下的样品对 2,4-DCP 的降解率均超过 40%, 而 TiO<sub>2</sub>-P25 则不到 20%。2,4-DCP 仅对波长小于 300 nm 的紫外光才有吸收作用, 不能如 X-3B 那样吸收 420 nm 的可见光形成激发态, 而掺杂 N 的 TiO<sub>2</sub> 对其有很好的光催化降解效果, 这也确切证明了掺杂 N 的引入促成了 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化活性。

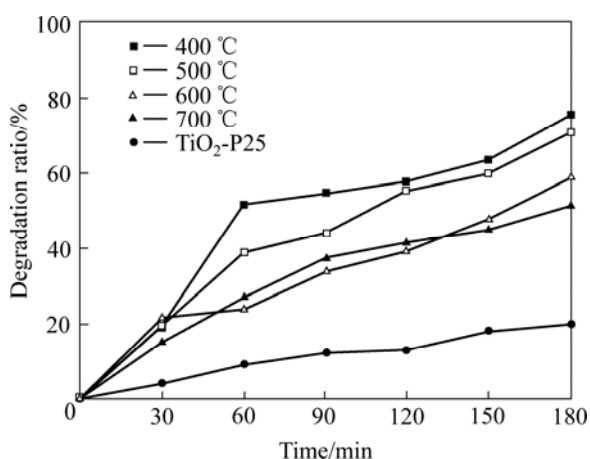


图 8 不同煅烧温度下的样品对 2,4-DCP 的可见光催化降解率的影响

Fig.8 Effects of samples calcined at different temperatures on photocatalytic degradation of 2,4-DCP under  $\lambda=420$  nm irradiation

### 3 结论

1) 以饱和尿素溶液水解沉淀钛酸四丁酯制备水

合 TiO<sub>2</sub>, 再于温度 400~700 °C 的空气气氛下煅烧 2 h, 即实现 TiO<sub>2</sub> 的掺杂处理。

2) 本制备方法在 TiO<sub>2</sub> 的形成过程中以配合物分子形式均匀引入掺杂 N 源, 从而使 N 元素更易在后续的煅烧掺杂工序中以化学成键的形式进入 TiO<sub>2</sub> 的晶格。

3) 在煅烧温度为 400, 500, 600 和 700 °C 时样品均具有明显的可见光吸收效应, 在主峰 420 nm 的荧光灯作用下, 样品对 2,4-DCP 有明显的光催化降解作用, 说明掺杂 N 的引入促成了 TiO<sub>2</sub> 的可见光活性。

4) 在主峰 420 nm 的荧光灯作用下, TiO<sub>2</sub>-P25 对染料类物质如 X-3B 也有明显的降解作用, 但其降解机理区别于紫外光催化反应机理, 这有待进一步深入研究。

### REFERENCES

- [1] 谢立进, 马俊峰, 赵忠强, 田 华, 周 军. 半导体光催化剂的研究现状及展望[J]. 硅酸盐学报, 2005(6): 80-84.  
XIE Li-jin, MA Jun-feng, ZHAO Zhong-qiang, TIAN Hua, ZHOU Jun. Prospect and current status in the semiconductor photocatalyst[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005(6): 80-84.
- [2] 邹志刚, 赵进才, 付贤智, 张彭义, 陈 军, 朱鸿民, 叶金花. 光催化材料在太阳能转换与环境净化方面的研究现状和发展趋势[J]. 功能材料信息, 2005, 2(6): 15-20.  
ZOU Zhi-gang, ZHAO Jin-cai, FU Xian-zhi, ZHANG Peng-yi, CHEN Jun, ZHU Hong-min, YE Jin-hua. Development and current status of photocatalytic materials in the conversion of solar energy and environmental purification[J]. Information of Functional Materials, 2005, 2(6): 15-20.
- [3] Ohno T, Tagawa F. Photocatalytic oxidation of water by visible light using Ruthenium-doped titanium dioxide powder[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 1999, 127: 107-110.
- [4] 许珂敬, 杨新春, 李正民. 离子掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 847-852.  
XU Ke-jing, YANG Xin-chun, LI Zheng-min. Influence of different ion dopants on photocatalysis on nano-TiO<sub>2</sub> coating film[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 847-852.
- [5] 刘 鸿, 吴合进, 孙福侠, 姚永禄, 吴 鸣, 李文钊. 氢还原二氧化钛光催化降解磺基水杨酸的研究[J]. 分子催化, 2001, 15(1): 47-50.  
LIU Hong, WU He-jin, SUN Fu-xia, YAO Yong-lu, WU Ming, LI Wen-zhao. Study of photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid on titanium dioxide reduced by hydrogen[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2001, 15(1): 47-50.

- [6] 张琦, 李新军, 李芳柏, 王良焱, 梁园园. 制备工艺对  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  薄膜可见光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1299-1303.  
ZHANG Qi, LI Xin-jun, LI Fang-bai, WANG Liang-yan, LIANG Yuan-yuan. Effect of different preparation process of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  films on photocatalytic activity under visible light[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1299-1303.
- [7] 陈建军, 唐建军, 赵方辉, 刘业翔, 李荣先.  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  纳米颗粒的制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7): 546-549.  
CHEN Jian-jun, TANG Jian-jun, ZHAO Fang-hui, LIU Ye-xiang, LI Rong-xian. Preparation and characterization of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  particles[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(7): 546-549.
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(13): 269-271.
- [9] Yin S, Zhang Q W, Saito F. Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method[J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4): 358-359.
- [10] Ihara T M, Miyoshi Y, Iriyama, et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping[J]. Applied Catalysis B, 2003, 42: 403-409.
- [11] WANG Zheng-peng, CAI Wei-min, HONG Xiao-ting. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  suspensions with various light sources[J]. Applied Catalysis B, 2005, 59: 223-231.
- [12] 张立德, 牟其美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994: 95.  
ZHANG Li-de, MOU Qi-mei. Nano materials technology[M]. Shenyang: Liaoning Scientific and Technology Press, 1994: 95.
- [13] 邱羽, 高 濂. 由硝酸盐尿素配合物前驱体制备过渡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.
- [14] 张志煜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 118-145.  
ZHANG Zhi-yu CUI Zuo-lin. Nano materials and nono technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 118-145.
- [15] 刘光明, 张天永, 吴太兴, 赵进才, 王 慧. 可见光照射下染料茜素红的光催化降解机理[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 359-361.  
LIU Guang-ming, ZHANG Tian-yong, WU Tai-xing, ZHAO Jin-cai, WANG Hui. Mechanism of photocatalytic degradation of dye pollutant-alizarin red under visible light radiation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1999, 20(3): 359-361.

(编辑 龙怀中)