

# 尿素为氮源的N-TiO<sub>2</sub>的制备及对印染废水的降解

郑王晨<sup>1</sup>, 潘易<sup>2</sup>, 骆骅<sup>3</sup>, 陈雨<sup>1</sup>, 张孟浩<sup>1</sup>, 徐彦龙<sup>1</sup>, 梅瑜<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州

<sup>2</sup>丽水市土壤与固体废物管理中心, 浙江 丽水

<sup>3</sup>杭州康利维环保科技有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2021年10月11日; 录用日期: 2021年11月3日; 发布日期: 2021年11月10日

## 摘要

采用溶胶-凝胶法, 以钛酸四丁酯为钛源, 以尿素为氮源, 制备了氮掺杂二氧化钛光催化剂。样品经干燥、研磨、焙烧后, 以紫外光灯为光源, 亚甲基蓝染料溶液为目标污染物, 氮掺杂二氧化钛为光催化剂进行吸附和光催化降解, 分别研究考察了氮掺杂二氧化钛催化剂投加量、pH值、紫外光照射时长等因素的变化对吸附光催化降解亚甲基蓝脱色率的影响。实验结果表明, 氮掺杂二氧化钛具有良好的光催化性能, 最佳反应条件: 氮掺杂二氧化钛投加量为50 mg, 溶液初始pH为7, 温度为25℃, 光催化反应时间为2 h, 亚甲基蓝的降解率可达90.37%, 在酸性条件下的亚甲基蓝吸附和光催化降解率较低, 在中性和碱性条件下对亚甲基蓝的吸附性能较好, 其光催化降解率较高, 光催化降解亚甲基蓝反应为动力学一级反应。

## 关键词

氮掺杂二氧化钛, 亚甲基蓝, 光催化, 吸附降解

# Preparation of N-TiO<sub>2</sub> with Urea as Nitrogen Source and Degradation of Printing and Dyeing Wastewater

Wangchen Zheng<sup>1</sup>, Yi Pan<sup>2</sup>, Ye Luo<sup>3</sup>, Yu Chen<sup>1</sup>, Menghao Zhang<sup>1</sup>, Yanlong Xu<sup>1</sup>, Yu Mei<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

<sup>2</sup>Lishui Soil and Solid Waste Management Center, Lishui Zhejiang

<sup>3</sup>Hangzhou Kangliwei Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Received: Oct. 11<sup>th</sup>, 2021; accepted: Nov. 3<sup>rd</sup>, 2021; published: Nov. 10<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 郑王晨, 潘易, 骆骅, 陈雨, 张孟浩, 徐彦龙, 梅瑜. 尿素为氮源的 N-TiO<sub>2</sub> 的制备及对印染废水的降解[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(6): 341-351. DOI: 10.12677/hjct.2021.116044

## Abstract

Using sol-gel method, tetrabutyl titanate as the titanium source and urea as the nitrogen source, a nitrogen-doped titanium dioxide photocatalyst was prepared. After the samples were dried, ground, and roasted, the UV lamp was used as the light source, the methylene blue dye solution was the target pollutant, and the nitrogen-doped titanium dioxide was used as the photocatalyst for adsorption and photocatalytic degradation. The dosage of the nitrogen-doped titanium dioxide catalyst was studied separately. The effects of nitrogen-doped titanium dioxide catalyst dosage, pH value and ultraviolet light irradiation time on the decolorization rate of methylene blue were investigated. The experimental results show that nitrogen-doped titanium dioxide has good photocatalytic performance. The best reaction conditions are: the dosage of nitrogen-doped titanium dioxide is 50 mg, the initial pH of the solution is 7, the temperature is 25°C, and the photocatalytic reaction time is 2 h. The degradation rate of methylene blue can reach 90.37%, the adsorption and photocatalytic degradation rate of methylene blue under acidic conditions is low, the adsorption performance of methylene blue under neutral and alkaline conditions is better, its photocatalytic degradation rate is high. Photocatalytic degradation of methylene blue is a kinetic first order reaction.

## Keywords

Nitrogen-Doped Titanium Dioxide, Methylene Blue, Photochemical Catalysis, Adsorption Degradation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着我国印染工艺和纺织工业的不断发展,我国工业染料生产需求和销量越来越高。据统计,2020年我国染料产量为76.9万吨,染料废水的日排放量为300~400万立方米,染料废水的处理研究也随之成为了环境保护的重点方向[1]。亚甲基蓝染料在印染纺织工艺中是一种广泛使用典型的活性阳离子偶氮染料,在生产的过程中流失率高,其废水直接排放会引发严重的水污染问题[2]。光催化技术是一种在有机污染物处理和环境保护领域中具有工业化应用价值和前景的绿色环保污水处理技术,常见的光催化剂有TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdS和WO<sub>3</sub>等[3][4]。TiO<sub>2</sub>作为典型的半导体材料具有良好的物理化学折射率、生化稳定性、特殊的光电化学性能等特性,是目前研究中最热门的光催化材料之一[5][6][7]。但二氧化钛也存在局限性,其比表面积小,吸附量小,催化活性低等缺点极大地限制了其实际应用。它的宽带隙值(~3.2 eV)须在紫外光的作用下激发发生电子跃迁产生光生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>)以及后续一系列反应[8][9][10][11]。

国内外研究者做了大量研究来提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性,其手段方法主要集中在金属离子掺杂、非金属离子掺杂、共掺杂、半导体复合、表面光敏化、负载等方面,这些不同的改性方法能通过拓宽二氧化钛对可见光响应范围、抑制电子空穴对的复合,能在不同程度上提高光催化性能[3]。其中离子掺杂是以杂原子的引入的形式,在导带和价带之间形成中间能带,能对低能量光子产生响应并且有效地参与电子

传递,从而提高光催化效率和性能[8]。目前已研究的金属离子掺杂有 Cu [2] [12]、Ce [13]、Pt [14]、Fe [15] [16] [17] [18]、Ag [19]、Ni [20]等,非金属离子掺杂有 C [21] [22]、S [21] [23]、N [21] [23]、Si [24]、P [25]等元素,上述元素以离子的形式进入二氧化钛中能对其光催化性能产生积极影响,金属离子会以取代的方式进入二氧化钛晶格中,部分钛原子将会被代替,形成电子和空穴的俘获陷阱,抑制光生电子和空穴复合,但是金属元素掺杂易受到离子浓度和离子掺杂半径等因素制约[8]。在方法学上,N掺杂由于氮原子与氧原子尺寸上相差不大,N掺杂 TiO<sub>2</sub>能够部分替换或取代二氧化钛晶格中的 O 原子,形成了 O-Ti-N,从而使得 TiO<sub>2</sub>能带间隙变窄,并且大大增加其亲水性能,表面吸附能力也由此得到了提升,其价带的活性电子在可见光的照射下向导带迁移,表现出光催化活性[3] [12] [21]。周存等[26]采用溶胶-凝胶法以钛酸丁酯为钛源、氨水为氮源制备出 N-TiO<sub>2</sub>光催化剂,研究其在太阳光照射下亚甲基蓝的降解率。试验结果显示,N-TiO<sub>2</sub>经过 150 min 太阳光照射,亚甲基蓝的降解率为 90.5%。畅晓钰等[27]采用溶胶-凝胶法,以尿素为氮源,制备氮掺杂二氧化钛光催化剂,其在光催化 6 h 下对亚甲基蓝溶液的降解效率达到了 62.17%。研究证明利用氮元素掺杂进行改性,能够有效提高其光催化性能。基于上述背景,本实验通过溶胶-凝胶法,通过以钛酸四丁酯为钛源,以尿素为氮源改性,经凝胶干燥、研磨、煅烧后制备了氮掺杂二氧化钛光催化剂粉末,在紫外光下对亚甲基蓝进行吸附和光催化降解实验,并对其光催化性能进行研究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

试剂: (钛酸四丁酯、尿素、无水乙醇、冰乙酸、盐酸、氢氧化钠、亚甲基蓝)均为分析纯、蒸馏水。

### 2.2. 实验设备

UV-765 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); DGG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司); 多功能光解反应器(杭州之江水处理设备有限公司),主要外部结构见图 1、主要内部结构见图 2; 马弗炉(纳博热上海工业炉有限公司)。

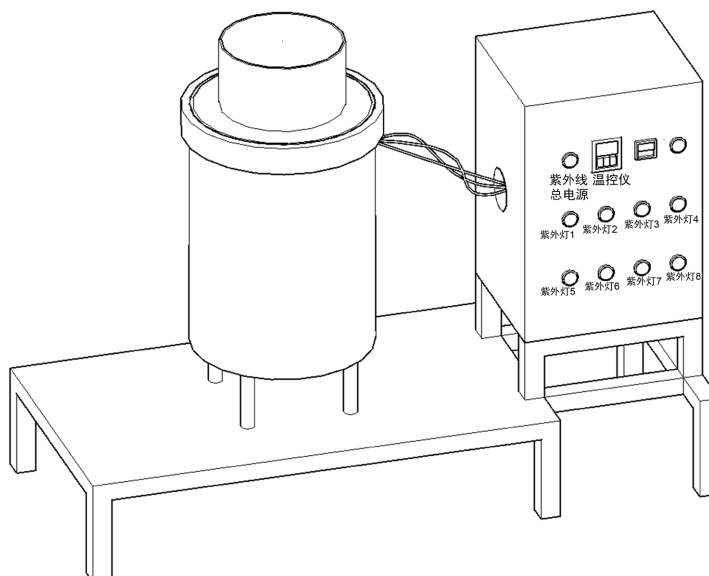


Figure 1. The main external structure of the multifunctional photolysis reactor  
图 1. 多功能光解反应器主要外部结构

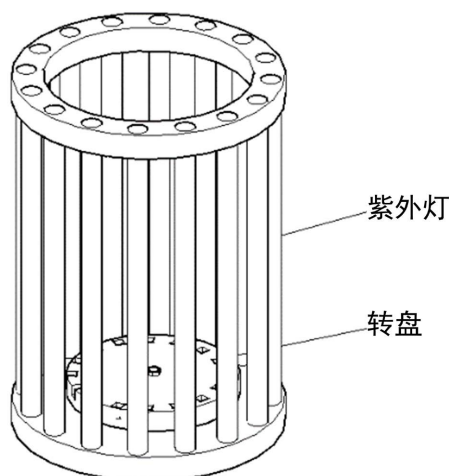


Figure 2. The main internal structure of the multifunctional photolysis reactor  
图 2. 多功能光解反应器主要内部结构

## 2.3. 实验方法

### 2.3.1. N-TiO<sub>2</sub> 的制备

采用溶胶-凝胶法制备氮掺杂二氧化钛光催化剂。量取 10 mL 钛酸四丁酯缓慢滴加到 20 mL 的无水乙醇中,充分搅拌使其混合均匀,然后加入一定量的抑制剂冰乙酸搅拌防止其水解,超声处理 0.5 h 后得到溶液 A。用电子分析天平称取尿素(摩尔比 N/Ti 为 0.5)加入到 20 mL 无水乙醇中,加入一定量的蒸馏水,搅拌至充分溶解,超声处理 0.5 h 后得到溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,调节 pH = 2~3,搅拌 40 min 左右形成溶胶。溶胶放置 1 d 陈化形成凝胶,然后放入恒温烘箱中干燥,在 80℃ 下烘干 12 h 得到氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 干凝胶。将干凝胶进行研磨,研磨充分之后放入坩埚,马弗炉 450℃ 焙烧 2 h 得到淡黄色的氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。

### 2.3.2. N-TiO<sub>2</sub> 避光吸附降解

称取一定量的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂,投入到 100 mL (10 mg/L) 的亚甲基蓝溶液中,在暗室中进行磁力搅拌进行吸附,搅拌 15 min 后从烧杯上清液中抽取 3 mL 的亚甲基蓝溶液避光静置后进行吸光度的测定,再搅拌 15 min 后从烧杯上清液中抽取 3 mL 的亚甲基蓝溶液避光静置后进行吸光度的测定,然后将溶液在暗室静置,每隔 30 min 从烧杯的上清液中抽取 3 mL 的亚甲基蓝溶液,并用 UV-765 紫外-可见分光光度计在波长为 664 nm 处测定其吸光度值 A,按照下述 2.3.3 实验中的公式计算其降解率  $\eta$ ,确定样品的吸附性能。样品的最终吸附性能以吸附容量  $q$  (mg/g) 如(1)所示:

$$q = (C_0 - C_{eq}) \times V \div m \quad (1)$$

式中:  $C_0$  和  $C_{eq}$  分别指亚甲基蓝溶液起始浓度和吸附平衡浓度(mg/L);  $V$  为溶液的体积(L);  $m$  是催化剂用量(g)。

### 2.3.3. N-TiO<sub>2</sub> 吸附和光催化协同降解

将制备的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂放入 100 mL 的亚甲基蓝溶液中,在暗室中进行磁力搅拌 30 min 后使其达到吸附平衡,然后将其放入多功能光解反应器中,在旋转转盘上进行紫外光光催化降解。每隔一定时间从烧杯上清液中抽取 3 mL 的亚甲基蓝溶液进行吸光度的测定,用 UV-765 紫外-可见分光光度计在波长为 664 nm 处测定其吸光度值,并按照如下公式计算其降解率  $\eta$  如(2)所示:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $\eta$  降解率， $A_0$  为降解前原亚甲基蓝溶液在吸收波长为 664 nm 处的吸光度， $A$  为降解  $t$  时间后亚甲基蓝溶液在吸收波长为 664 nm 处的吸光度  $A$ 。亚甲基蓝标准溶液的标准曲线见图 3。

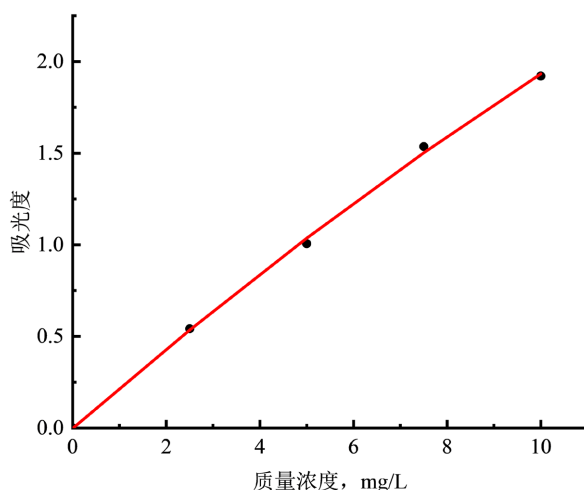


Figure 3. Standard curve of methylene blue standard solution  
图 3. 亚甲基蓝标准溶液的标准曲线

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 电镜图

制备的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的微观形貌 SEM 图见图 4。以尿素为氮源改性后，形成了 N 掺杂的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂。如图 4 所示，所制得的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂晶粒完整，团聚程度低，分散性良好。

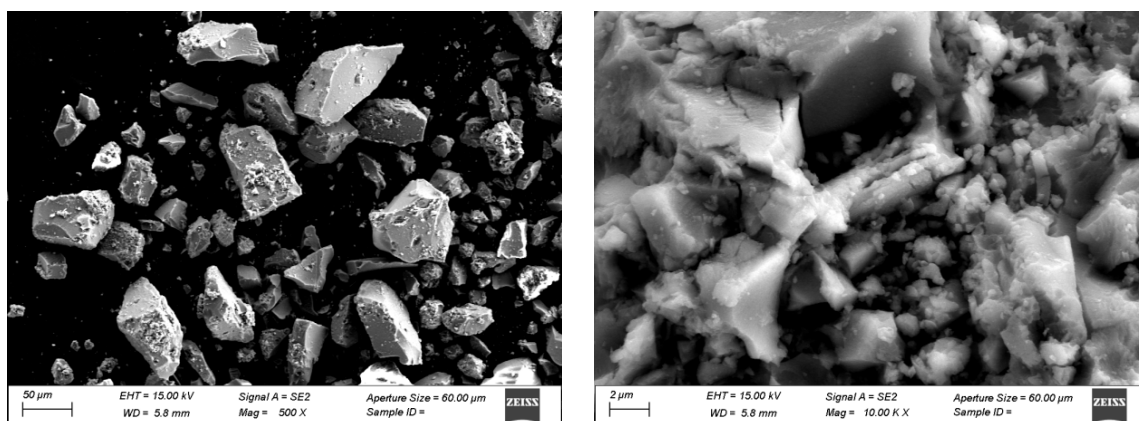


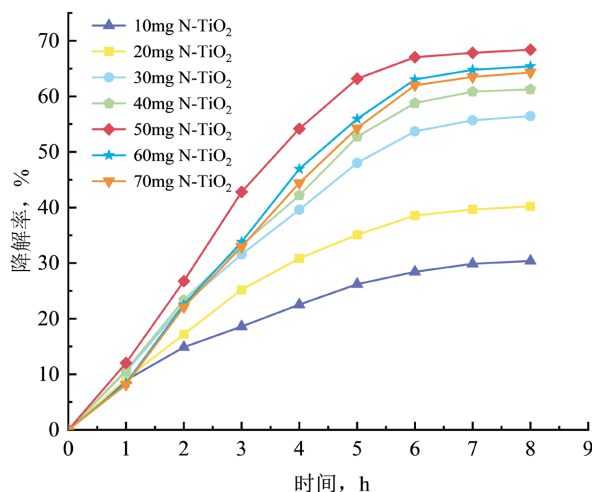
Figure 4. SEM image of N-TiO<sub>2</sub>  
图 4. N-TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图

#### 3.2. 吸附和光催化亚甲基蓝的影响因素

##### 3.2.1. 光催化剂投加量的影响

称取 10 mg、20 mg、30 mg、40 mg、50 mg、60 mg、70 mg 的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂分别放入盛有 100 mL、

浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝自然溶液( $\text{Ph} = 6$ )的烧杯中, 在避光条件下搅拌 30 min 后使其达到吸附平衡, 然后在紫外光下进行光催化降解, 每隔 1 h 从上清液中抽取 3 mL 的亚甲基蓝溶液进行吸光度的测定。实验结果催化剂的投加量与亚甲基蓝吸附光催化降解率的关系见图 5。



**Figure 5.** The effect of different photocatalyst dosages on the synergistic degradation rate of adsorption photocatalysis  
**图 5.** 不同的光催化剂投加量对吸附光催化协同降解率的影响

如图 5 所示, 随着 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂投加量的增加, 亚甲基蓝的降解率呈显著的上升趋势。表明催化剂投加量的增加能够增加对紫外光的利用率, 当 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的投加量为 50 mg, 光催化降解时间为 8 h 时, 亚甲基蓝的降解率达到最大为 68.4%; 大于 50 mg 后继续增加投加量, 亚甲基蓝的降解率开始缓慢降低, 可能的原因是降解一定浓度的亚甲基蓝溶液需要一定投加量的光催化剂, 两者之间存在一个最适的比值。

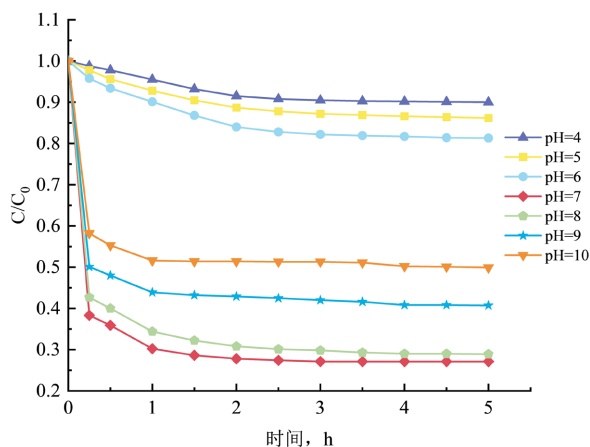
当光催化剂投加量不足时, 光催化剂对亚甲基蓝的吸附量较少, 并且对紫外光的利用率会降低, 由光激发所产生的光生电子和空穴少, 因此导致对亚甲基蓝的降解率不高; 而光催化剂投加量过量时, 降解率不再继续提高而下降, 可能的原因是当光催化反应达到光生电子和空穴对饱和时, 过量的催化剂在溶液中会分散不均匀, 造成一定程度的聚集结块, 降低了各活性组分的利用率, 此外光催化剂本身对光具有散射和遮蔽的作用, 溶液中分散的过量悬浮颗粒会降低光在溶液中的穿透率, 溶液中光量的减少使得产生的光生电子空穴也减少, 从而导致降解率下降[28] [29]。综上, 本实验的后续实验的光催化剂投加量为 50 mg。

### 3.2.2. N-TiO<sub>2</sub> 的吸附性能测试

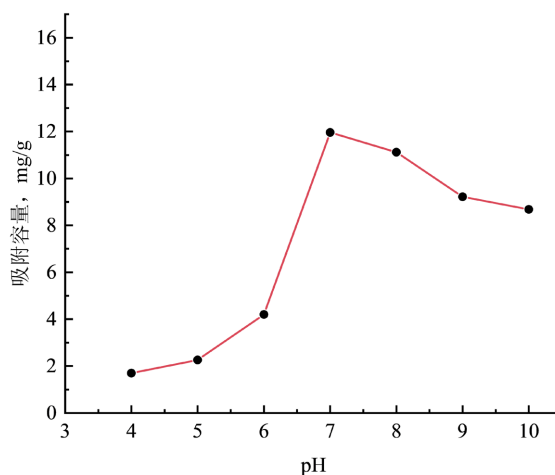
配制 100 mL、10 mg/L 的亚甲基蓝自然溶液, 用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值分别为 4、5、6 (自然溶液)、7、8、9、10, 然后各加入 50 mg 的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 并按照 2.3.3 的方法对亚甲基蓝进行吸附降解并测定其吸光度, 实验结果吸附时间、溶液初始 pH 分别与亚甲基蓝吸附降解率的关系如见图 6、图 7。

如图 6、图 7 所示, 当  $\text{pH} < 7$  时, 光催化剂对于亚甲基蓝的吸附降解的能力较差, 而  $\text{pH} \geq 7$  时, 光催化剂对亚甲基蓝的吸附性能较好。pH = 7, 吸附时间为 15 min 时, 吸附量随着时间的增长而迅速增大, 在吸附时间为 1 h 时基本达到吸附平衡状态。pH = 4~6 时, 催化剂吸附量较小, 随着 pH 增加缓慢增加, 当 pH = 7 时吸附量最大, 此后随着 pH 缓慢降低, 说明 pH = 7 为最适 pH 值。可能的原因是亚甲基蓝为阳离子染料, 在水溶液中的亚甲基蓝具有一定的正电性, 溶液为酸性时, 由于同种电荷的排斥作用将会

导致  $\text{TiO}_2$  表面吸附的亚甲基蓝较少；溶液为中性或碱性时， $\text{TiO}_2$  表面带负电，亚甲基蓝在中性或碱性条件下更容易在  $\text{TiO}_2$  表面被吸附降解[30]。但过酸或过碱均会对催化剂的稳定性造成一定的影响，所以最优的酸碱反应条件为  $\text{pH} = 7$ 。



**Figure 6.** The adsorption curve of methylene blue by the catalyst at different pH  
**图 6.** 不同 pH 下催化剂对亚甲基蓝的吸附曲线

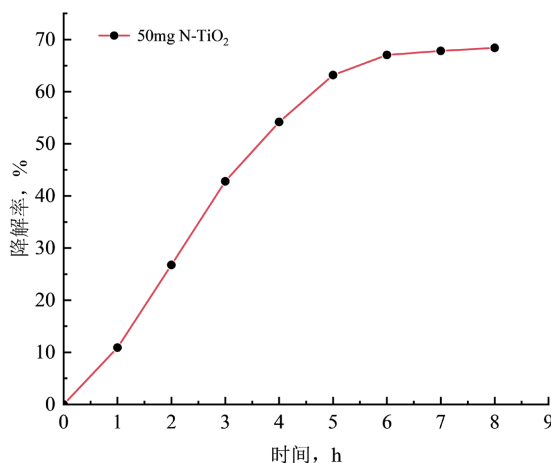


**Figure 7.** The effect of the initial pH value of the solution on the equilibrium adsorption capacity of the catalyst  
**图 7.** 溶液初始 pH 值对催化剂的平衡吸附量的影响

### 3.2.3. 光催化反应时间的影响

称取 50 mg 的 N- $\text{TiO}_2$  光催化剂，降解 100 mL、浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝自然溶液( $\text{pH} = 6$ )，每隔 1 h 按照 2.3.2 的方法对亚甲基蓝进行光催化降解并测定其吸光度，实验结果光催化反应时间与亚甲基蓝光吸附光催化降解的关系见图 8。

如图 8 所示，随着紫外光照射时间的增长，亚甲基蓝的降解率也随之呈现增长的趋势。当紫外光照射时间达到 6 h 时，亚甲基蓝的降解率为 67.05%；此后随着光照时间的延长，虽然亚甲基蓝的降解率也随之提高，但是提高的幅度逐渐减缓。可能的原因是随之光照时间的增加，N- $\text{TiO}_2$  受光激发所产生的光生电子和空穴数增加，两者在溶液中会和  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  发生一系列的反应，生成的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等具有强氧化性的自由基能将有机物氧化分解，因此亚甲基蓝的降解率会提高；但是随着时间的增长，降解反应趋近于平衡，降解率提高的态势下降[29]。综上，本实验的后续实验的优化光照时间为 6 h。

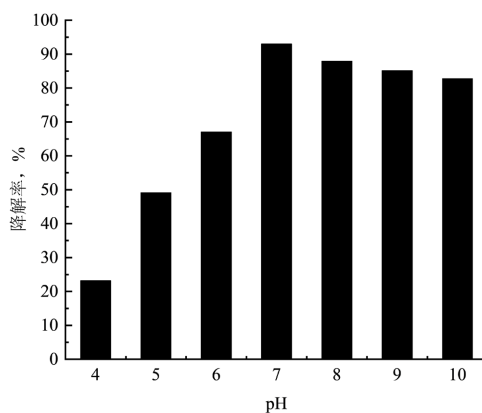


**Figure 8.** The effect of photocatalytic reaction time on the synergistic degradation rate of adsorption photocatalysis  
**图 8.** 光催化反应时间对吸附光催化协同降解率的影响

### 3.2.4. 溶液初始 pH 值的影响

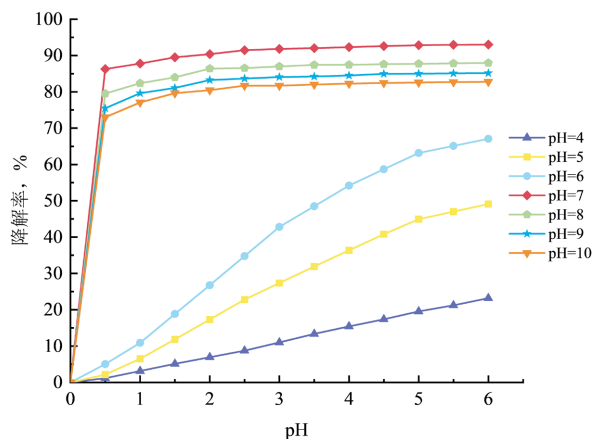
配制 100 mL、10 mg/L 的亚甲基蓝自然溶液，用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值分别为 4、5、6 (自然溶液)、7、8、9、10，然后各加入 50 mg 的 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂，照射反应 6 h，每隔 30 min 按照 2.3.2 的方法对亚甲基蓝进行光催化降解并测定其吸光度，实验结果溶液初始 pH 与亚甲基蓝吸附光催化降解率的关系见图 9、图 10。

如图 9、图 10 所示，在 pH 值从 4 到 10 的变化中，亚甲基蓝的降解率随着 pH 的增大而先提高后下降。当 pH < 6 时，光催化剂对亚甲基蓝的吸附和光催化的降解效率很低，随着时间的增加降解率呈缓慢上升趋势；pH = 6 的自然溶液，其降解率同 pH < 6 时相比有着显著的提高；当 pH = 7、反应时间为 30 min 时，其降解率达到 86.29%，2 h 左右达到平衡，其降解率达到 90.37%，6 h 达到最大降解率 93.01%；当 pH > 7 时，亚甲基蓝的降解率随之缓慢下降，在 pH = 10 时，其最大降解率下降了 10.24%。可能的原因是溶液 pH 值影响催化剂活性、分散性、表面电荷性、能级位置和亚甲基蓝的稳定性以及亚甲基蓝在催化剂表面的吸附行为，而表面电荷直接影响 N-TiO<sub>2</sub> 表面吸附能力及光生电子向晶体表面的迁移，此外过酸过碱的环境中存在过量的氢离子和氢氧根离子，抑制了的 H<sub>2</sub>O 的电离，导致 H<sub>2</sub>O 的电离度降低，从而抑制溶液中的 O<sub>2</sub> 和 OH<sup>-</sup> 捕获光生电子空穴对生成强氧化性的·O<sup>2-</sup> 自由基和·OH 自由基，因此过酸过碱都不利于光催化反应的进行，在一定程度上影响光催化剂的稳定性，而在酸性条件下的更为不稳定[31] [32] [33]。



**Figure 9.** The degradation rate changes with the initial pH of the solution  
**图 9.** 降解率随溶液初始 pH 的变化

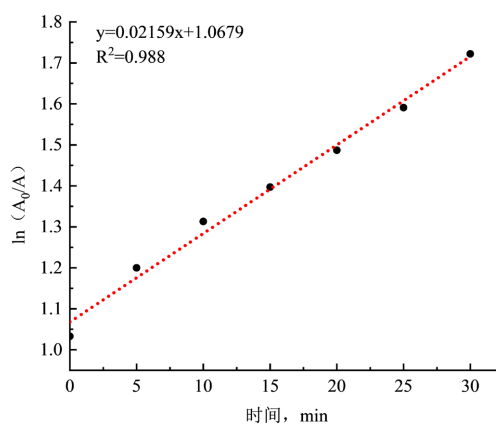




**Figure 10.** The effect of the initial pH value of the solution on the synergistic degradation rate of adsorption photocatalysis  
**图 10.** 溶液初始 pH 值对吸附光催化协同降解率的影响

### 3.2.5. 催化动力学研究

在 25℃ 的室温下, 以 50 mg N-TiO<sub>2</sub> 为光催化剂光催化降解 100 ml、10 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 调节 pH = 7, 紫外光照射反应 30 min, 其降解率达到 86.29%。以一级动力学方程  $\ln(A_0/A)$  对反应时间作图, 实验结果见图 11。



**Figure 11.**  $\ln(A_0/A)$  and time relationship curve  
**图 11.**  $\ln(A_0/A)$  与时间关系曲线

如图 11 所示,  $\ln(A_0/A)$  与反应时间成较好的线性关系, 推测亚甲基蓝的降解过程是准一级反应, 反应速率  $k = 0.02159 \text{ min}^{-1}$ , 相关系数  $R^2 = 0.988$ 。

## 4. 结论

1) 本实验采用溶胶-凝胶法以尿素为氮源制备了 N-TiO<sub>2</sub> 光催化剂来降解亚甲基蓝溶液。实验结果表明该催化剂具有良好的光催化性能, 以 50 mg N-TiO<sub>2</sub> 为光催化剂光催化氧化降解 100 mL、10 mg/L 的亚甲基蓝溶液, pH = 7, 25℃ 紫外光照射 2 h 进行光催化反应, 亚甲基蓝的降解率可达到 90.37%; 6 h 光催化反应, 降解率达到 93.01%, 其降解动力反应为准一级过程。

2) 在优化条件下, 考察溶液的初始 pH 值对 N-TiO<sub>2</sub> 的吸附和光催化性能的影响。当 pH < 7 时, 光催化剂对亚甲基蓝的吸附和光催化活性较差; 当 pH ≥ 7 时, 其吸附和光催化活性较好, 中性和弱碱性环境下的降解效果优于酸性环境。

## 参考文献

- [1] 刘俊逸, 黄青, 李杰, 吴田, 曾国平, 杨昌柱. 印染工业废水处理技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 1-6.
- [2] 李卓豪, 陈秀婷, 李俊航, 廖丽霞, 方涛, 李斌. Cu<sub>2</sub>O 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化降解亚甲基蓝的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3039-3042.
- [3] 朱佳新, 熊裕华, 郭锐. 二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 无机盐业, 2020, 52(3): 23-27+54.
- [4] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境科学进展, 1997(3): 2-11.
- [5] Fatih, K., Mustafa, K. and Burhan, C. (2020) Evaluation of Electronic Transport and Optical Response of Two-Dimensional Fe-Doped TiO<sub>2</sub> thin Films for Photodetector Applications by Sol-Gel Method. *Optik*, **210**, Article ID: 164605.
- [6] Wang, D., Luo, H., Liu, L., *et al.* (2019) Adsorption Characteristics and Degradation Mechanism of Metronidazole on the Surface of Photocatalyst TiO<sub>2</sub>: A Theoretical Study. *Applied Surface Science*, **478**, 896-905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.052>
- [7] Filippatos, P.-P., Soulati, A., Kelaidis, N., *et al.* (2021) Preparation of Hydrogen, Fluorine and Chlorine Doped and Co-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts: A Theoretical and Experimental Approach. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 5700. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81979-x>
- [8] 刘方园, 徐鲁艺, 修阳, 王生杰. 非金属元素掺杂纳米二氧化钛[J]. 化学通报, 2021, 84(2): 108-119+148.
- [9] Fang, W., Xing, M. and Zhang, J. (2017) Modifications on Reduced Titanium Dioxide Photocatalysts: A Review. *Journal of Photochemistry & Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **32**, 21-39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>
- [10] Chen, Q., Shi, H. and Shi, W. (2012) Enhanced Visible Photocatalytic Activity of Titania-Silica Photocatalysts: Effect of Carbon and Silver Doping. *Catalysis Science & Technology*, **2**, 1213-1220. <https://doi.org/10.1039/c2cy00545j>
- [11] Oh, K. and Hwang, D.K. (2019) Brief Review on the Preparation of N-Doped TiO<sub>2</sub> and Its Application to Photocatalysis. *Korean Chemical Engineering Research*, **57**, 331-337.
- [12] 刘明, 严继康, 杨钢, 姜贵民, 杜景红, 甘国友, 易健宏. 铜掺杂纳米二氧化钛颗粒的相变研究[J]. 材料工程, 2019, 47(4): 105-112.
- [13] 张健伟, 苑鹏, 王建桥, 沈伯雄, 张艳芳. Ce 掺杂的 CNTs-TiO<sub>2</sub> 光催化剂制备及其 NO 氧化性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1852-1861.
- [14] 朱荣淑, 喻灵敏, 董文艺. Pt 改性二氧化钛光催化去除溴酸盐[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(8): 56-60.
- [15] 张一兵, 饶太巧. 水热法合成 TiO<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> 光催化剂及其氧化降解亚甲基蓝[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(3): 344-348.
- [16] 张一兵, 吴文菲. 铁掺杂改性二氧化钛的制备及其光催化处理废水[J]. 水处理技术, 2020, 46(8): 60-63.
- [17] Shi, S.B. (2020) Structural and Optical Properties of Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Films by Sol-Gel Method. *Modern Physics Letters B*, **34**, Article ID: 2050345. <https://doi.org/10.1142/S0217984920503455>
- [18] Saloot, M.K., Borghei, S.M. and Shirazi, R. (2019) Nanotechnology-Nanoparticles; Findings from Islamic Azad University Provides New Data about Nanoparticles (Evaluation of the Photo-Catalytic Degradation of Pyrene Using Fe-Doped TiO<sub>2</sub> in Presence of Uv). *Nanotechnology Weekly*.
- [19] 蒋雯雯, 莫慧琳, 樊婷玥, 赵紫瑶, 任煜, 王春霞, 张伟, 臧传锋. Ag<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及其对亚甲基蓝的降解性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(4): 107-113.
- [20] 田昂, 史晓国, 谭昊存, 李秉轩, 马嘉蔚, 杨合. 镍掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备及光催化性能研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(1): 41-46.
- [21] Chen, X. and Burda, C. (2008) The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 5018-5019. <https://doi.org/10.1021/ja711023z>
- [22] 安宁, 马雨威, 刘聚明, 马惠言, 杨桔材, 张前程. 与粉煤灰耦合增强碳掺杂 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化氧化能力(英文)[J]. 催化学报, 2018, 39(12): 1890-1900.
- [23] 李靖, 刘天宝, 朱亚鑫, 王鹏, 堵锡华, 张永才. 溶剂热合成可见光响应硫氮共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂及其催化还原水中 Cr(VI). 材料导报, 2020, 34(21): 21045-21051.
- [24] 李纲, 刘昉, 阳启华, 张昭. Si 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 空心微球微结构和光催化性能的影响[J]. 催化学报, 2011, 32(2): 286-292.

- [25] Gopal, N.O., Lo, H.-H., Ke, T.-F., *et al.* (2012) Visible Light Active Phosphorus-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: An EPR Evidence for the Enhanced Charge Separation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 16191-16197. <https://doi.org/10.1021/jp212346f>
- [26] 周存, 马悦. 氮掺杂二氧化钛的制备及性能[J]. 天津工业大学学报, 2019, 38(4): 30-36.
- [27] 畅晓钰, 李帅, 苏耀东, 姚鸿飞, 陈玉静. 铁氮掺杂二氧化钛材料的制备与光催化性能研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(23): 142-147.
- [28] 莫壮洪, 黄冬根, 全水清, 杨天资, 刘章斌, 刘苗. RGO/TiO<sub>2</sub> 光催化降解 2,4-二氯苯氧乙酸研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 178-184.
- [29] Wang, R., Yang, R., Wang, B., *et al.* (2016) Efficient Degradation of Methylene Blue by the Nano TiO<sub>2</sub>-Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Photocatalyst for Wastewater Treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, **227**, Article No. 2. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2720-z>
- [30] Thalgaspitiya, W.R.K., Kapuge, T.K., He, J., *et al.* (2020) Multifunctional Transition Metal Doped Titanium Dioxide Reduced Graphene Oxide Composites as Highly Efficient Adsorbents and Photocatalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, **307**, Article ID: 110521. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110521>
- [31] 马威, 高航, 李松田, 刘康丽. N、Mo 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及对亚甲基蓝降解性能研究[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(4): 54-57.
- [32] 李胜英, 冯建海, 连修德, 张晖英, 银秀菊. CQDs-G-TiO<sub>2</sub> 复合材料制备及光催化性能研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 61-65.
- [33] 孙晓晗, 张巨擘, 常野, 梁大鑫. SBA-15 分子筛复合 TiO<sub>2</sub> 光催化亚甲基蓝[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2019, 40(10): 1795-1800.