

# 二氧化钛光催化剂光催化有机污染物研究进展

李洋洋\*, 王 岩, 许静蕾, 胡朝辉, 付 博, 徐子凯, 夏 鸣

沈阳航空航天大学, 理学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2022年5月20日; 录用日期: 2022年7月22日; 发布日期: 2022年7月29日

## 摘 要

本文综述了近年来TiO<sub>2</sub>改性以及负载方面的研究进展, 总结的改性方法包括金属或非金属掺杂、贵金属沉积、构建异质结和染料敏化等。着重介绍了各种改性方法的原理, 对有机污染物的降解效果, 同时也叙述了TiO<sub>2</sub>在负载载体方面的研究进展, 最后分析了TiO<sub>2</sub>作为催化剂需解决的问题, 为未来二氧化钛催化降解方面提供了方向。

## 关键词

二氧化钛, 改性, 光催化

# Research Progress of Organic Titanium Dioxide Photocatalyst

Yangyang Li\*, Yan Wang, Jinglei Xu, Chaohui Hu, Bo Fu, Zikai Xu, Ming Xia

College of Science, Shenyang Aerospace University, Shenyang Liaoning

Received: May 20<sup>th</sup>, 2022; accepted: Jul. 22<sup>nd</sup>, 2022; published: Jul. 29<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, the research progress of TiO<sub>2</sub> modification and loading in recent years was reviewed. The modification methods summarized included metal or non-metal doping, noble metal deposition, heterojunction construction and dye sensitization. The principles of various modification methods and their degradation effects on organic pollutants were emphatically introduced. At the same time, the research progress of TiO<sub>2</sub> in the support was also described. Finally, the problems that TiO<sub>2</sub> needs to be solved as a catalyst were analyzed, which provided a direction for the catalytic degradation of titanium dioxide in the future.

\*通讯作者。

## Keywords

### Titanium Dioxide, Modification, Photocatalysis

Copyright © 2022 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

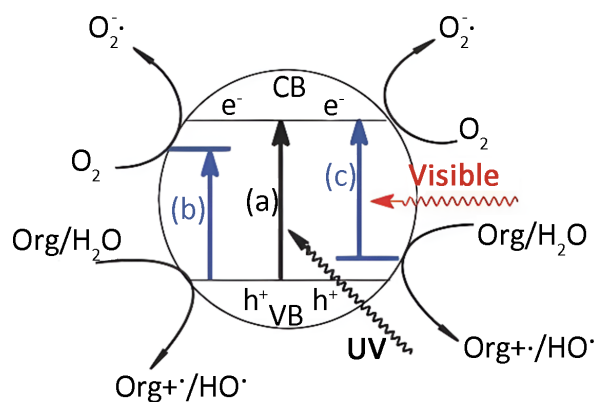
## 1. 引言

在目前工业社会快速发展的状态下,同时也产生了一些污染气体,其中一些代表性的挥发性物质例如甲醛、乙醛、苯、甲苯、苯乙烯等对人类的危害巨大。由于光催化可以有效降解有机污染物,因此有人提出用光催化来降解这些残留物。现如今,至少将近三分之二的半导体光催化剂都是禁带宽度为  $n$  型的半导体材料,在目前活性比较高的三种半导体材料中,  $\text{CdS}$  和  $\text{ZnO}$  在自然条件下的腐蚀现象对环境造成了极大的危害。因此在各种光催化剂中,  $\text{TiO}_2$  在紫外光下表现出良好的降解速率,且  $\text{TiO}_2$  具有较高光催化活性、亲水性、成本低,因此在近来研究中广受欢迎。

本文先论述了  $\text{TiO}_2$  催化有机污染物的降解机理,而后综述了近年来  $\text{TiO}_2$  在不同掺杂方式下的改性,并分析了不同掺杂情况下  $\text{TiO}_2$  的催化性能,而后着重介绍了  $\text{TiO}_2$  负载方面的研究进展,最终文章结尾给出了  $\text{TiO}_2$  催化降解方面的研究方向。

## 2. 二氧化钛催化有机污染物降解机理

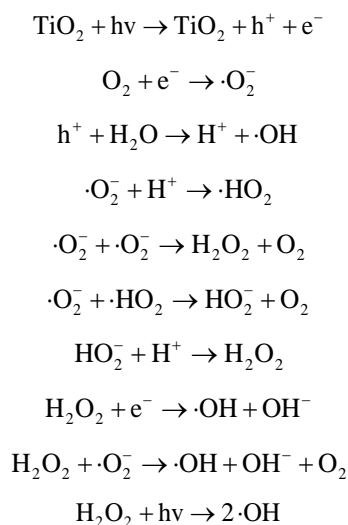
$\text{TiO}_2$  光催化剂是一种半导体,由价带、导带和禁带组成。 $\text{TiO}_2$  光催化剂带隙为  $3.2 \text{ eV}$ ,当吸收的光子能量要大于等于该数值时,将会发生电子跃迁,VB 上的电子就会激发至 CB 上,同时 VB 上形成带正电的空穴  $h^+$ 。此外电子具有还原性,电子由禁带过渡到价带上,与氧气生成具有强氧化能力的自由基  $\cdot\text{O}_2$ ,而 VB 上的带正电的空穴  $h^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{O}_2$  生成羟基  $\cdot\text{OH}$ 。二者能够显现出较强的氧化能力。图 1 为二氧化钛光催化剂机理。



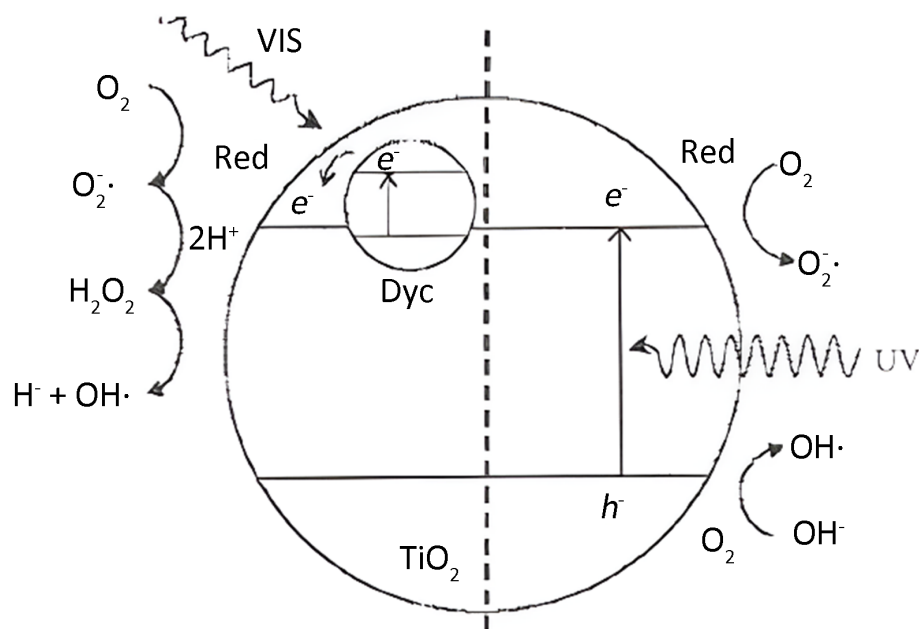
**Figure 1.** Principle of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of organic pollutants [1]

**图 1.**  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机污染物原理[1]

$\text{TiO}_2$  表面催化反应方程[2]如下



在此基础上, 可将有机污染物降解为无污染性化合物释放出去, 比如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等。此外, 由于产生的高活性空穴  $h^+$  和光生电子易复合, 不利于反应的进行, 而其易复合的原因取决于电子结构、反应条件、敏化剂种类等多种因素[3], 这里采用对光催化剂进行光敏化[4], 进一步提高二氧化钛的催化活性[5]。光敏化后  $\text{TiO}_2$  与纳米  $\text{TiO}_2$  反应机理见图 2。



**Figure 2.** Schematic diagram of photocatalysis principle of nano  $\text{TiO}_2$  (right) and photosensitized (left)

**图 2.** 纳米  $\text{TiO}_2$ (右)和光敏化后(左)光催化原理示意图

在此基础上, 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂可以有效的净化室内空气, 去除有机污染物。

### 3. 二氧化钛的改性进展

#### 3.1. 非金属掺杂

非金属掺杂就是指将部分非金属元素例如 C、N、F 等引入  $\text{TiO}_2$  的内部结构中, 替代部分氧原子的

位置。这样做的目的有两个，一是提高了二氧化钛的导电性，由于非金属元素的加入，客观上促进了由吸收太阳光辐射的能量而产生的光生电子向二氧化钛表面的迁移。二是非金属元素取代了氧的位置形成了部分氧空位，由于这些氧空位的存在，改变了催化剂吸收光谱的范围，与金属掺杂一样，形成了更窄的能带间隙，提高了在可见光区域的活性。

赵豫洁[6]在非金属元素 N 掺杂下，制备了纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。探究了不同氮源下可见光响应型纳米 TiO<sub>2</sub> 的催化活性。在可见光金卤灯的照射下，以硝酸铵(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)为掺杂源，在 45 min 后对 RB 水溶液的降解率达到了 90%，以氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)为原料，对罗丹明 B 的降解率在 60 min 后达到了 90%，以硫脲(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS)为原料，90 min 后，降解率达到了 94%，优于紫外光照射下的催化性能，并且比纯纳米 TiO<sub>2</sub> 高出 43%。Chen [7]等采用液相沉积法，在以 Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 为反应气的基础上，制备了 N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。结果表明：三种气体在不同比例下，二氧化钛的晶体存在类型将会呈现出不一样的比例，N 的掺杂量越多，催化活性越高，同时在含量较少的紫外光区域也有较高的催化活性，且为未掺杂的光催化剂薄膜催化效率的 1.5 倍。

李晓苇[8]等人制备出了硼氟共掺杂[9]的具有催化性能的 TiO<sub>2</sub> 透明乳液。在模拟太阳光照射下，以对酸性红 3R 染料溶液降解为参考标准，该催化剂对其降解率可达 98%。秦莲[10]等人制备了氮掺杂黑色 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。实验结果表明：当尿素:黑色花状 TiO<sub>2</sub> = 2:1 时，该催化剂对甲基橙溶液的催化降解效果最好。彭晓叶[11]制备了硫掺杂型的 S/TiO<sub>2</sub> 光催化剂，在 25% 乙醇水清洗下，催化剂的回收率以及对 MC-LR 降解率最高。此外该催化剂对 0.1 μg·mL<sup>-1</sup> 的 MC-LR 降解率达到 100%。陈晓[12]制备了 N 掺杂 C/TiO<sub>2</sub> 纳米材料。结果表明：PPY-2 对 Cr(W)降解率是 P25 的 2.43 倍，PPY-3 对 MB 的降解率是 P25 的 2.02 倍。

### 3.2. 金属掺杂

金属掺杂原理是将金属离子例如三价铁，二价锰等引入二氧化钛晶体内部，取代部分钛离子的位置，从而影响二氧化钛的空间内部结构，掺杂一定量的金属离子一定程度上将会缩短价带与禁带的宽度，从而提高可见光的响应度。

刘明[13]等人采用溶胶-凝胶法，在金属铜掺杂下，制备出纳米二氧化钛颗粒，对其的表征进行分析，探究了金属掺杂对该复合型催化剂的影响。Cu 的掺杂抑制了纳米 TiO<sub>2</sub> 相变，并且催化剂光吸收度逐渐提高；此外在温度的影响下，该复合材料在可见光区域有了响应。林卫丽[14]过用溶胶-凝胶法，采用多种金属元素(比如铁、钴、镧、铈、铬等金属元素)共同掺杂的形式，制备了金属离子共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 型催化剂。在光降解过程中，发现多金属掺杂更能提升 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。此外，Fe/Zn 比例为 5:1 的情况下共掺杂的效果优于 Co/La。

唐丽娜[15]等人采用光沉积法，加入了金属铁或铜，制备了二氧化钛光催化剂。当掺杂金属量为 1%、银:铜 = 1:1 的时，在 2 h 内，该催化剂对硝酸氮的降解率达到了 48.1%，总氮去除率达到 34.2%。陈云[16]将 Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Sn<sup>4+</sup>等金属离子分别掺杂到 TiO<sub>2</sub> 中，制备了摩尔分数为 1%的金属离子掺杂 M-TiO<sub>2</sub> 材料。实验结果发现 Sn-TiO<sub>2</sub> 材料的光催化活性最优，对甲基橙与紫丁香醇的降解率分别是未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的 2 倍、6.3 倍，其他金属离子无明显提高催化剂的催化活性。

### 3.3. 贵金属沉积

贵金属纳米粒子，如银、铂、钯和金等，当有光照射其表面时，两种物质之间相互作用，发生等离子体共振效应，因此将其引入催化领域中。贵金属粒子可作为光敏剂来提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率，其一，贵金属具有电子储存特性，且在二氧化钛内部均匀分散，一定程度上促进了电子空穴对的分离。其二，

贵金属可以吸收可见光、近红外光，而不单单像二氧化钛仅仅吸收单一光源。

### 3.3.1. 铂掺杂二氧化钛光催化剂

黄佳木[17]等人采用溶胶-凝胶法，通过两种贵金属共同沉积，制备了铂/铬/纳米二氧化钛薄膜复合型催化剂，实验结果表明：在一定时间内，该复合型催化剂在最佳比例  $\text{Cr}:\text{TiO}_2 = 0.4\%$ ； $\text{Pt}:\text{TiO}_2 = 0.03\%$  时，对亚甲基蓝的降解率达到 95% 左右，其催化活性要远高于纯二氧化钛以及单金属掺杂的状况。Sescu Amalia Maria [18] 等人采用等体积浸渍法(IWI)合成了不同贵金属掺杂(Au 和 Pd)的二氧化钛样品。结果表明，IWI 法制备的样品具有较高的光催化活性，且  $\text{TiO}_2\text{-Pd/IWI}$  法对 2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)的去除率高于  $\text{TiO}_2\text{-Au/IWI}$  法。

### 3.3.2. 银掺杂二氧化钛光催化剂

众多贵金属中，银的成本比较低，而且易制备被认为是良好的贵金属掺杂目标。TEKIN 等[19]通过光催化分解耐光橙 G，结果表明贵金属 Ag 提高了  $\text{TiO}_2$  对耐光橙 G 降解率。

喻灵敏等人[20]采用浸渍法，在分别掺杂各种贵金属(包括 Pt、Pd、Ru、Rh、Au、Ag)的条件下，研究了紫外光下二氧化钛光催化剂的催化性能。实验表明：在 Pt 和高 Ag 量的掺杂下，二氧化钛对溴酸盐 ( $\text{BrO}_3^-$ ) 的降解率相比较纯二氧化钛分别提高了 4.6 倍和 2.9 倍。

## 3.4. 异质结构

二氧化钛禁带宽度较宽一直是其作为催化剂无法忽视的缺点，因此我们可以采用构建异质结的方法解决此问题，我们可以假想一种模型，比如，可以找到一种易激发光生电子的材料(常用半导体带隙能如图 3)与二氧化钛复合，那么在太阳光辐射下，此材料上产生的电子转移到二氧化钛表面，在两种材料之间形成一个内部电场，以此来促进电子与正电空穴的分离，具体反应机理见图 4。此外我们可以通过找到一种禁带间隙较窄以及在可见光区域有较强的响应度的半导体材料，用它来和二氧化钛进行复合。

丁鹏等人[23]采用沉淀法，构建了  $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  纳米粒子，实验以二甲苯为降解对象，反应 180 min 后，对二甲苯降解率达到 84.0%。李澈[24]采用溶剂热法成功构建出花状  $\text{TiO}_2$  单体以及纳米花状  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  异质结复合型二氧化钛光催化剂，以降解罗丹明 B 为标准。结果表明： $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  异质结复合型催化剂对罗丹明 B 的降解率由原来的降解率 61.2% 提升至 99.6%，由此可以看出，异质结的成功构建，极大的提升了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。

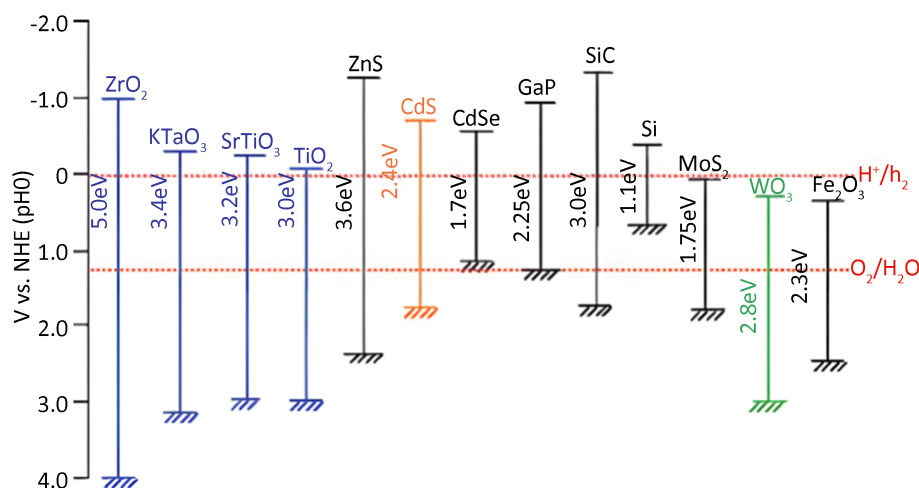


Figure 3. Common semiconductor band gap energy [21]

图 3. 常用半导体带隙能[21]

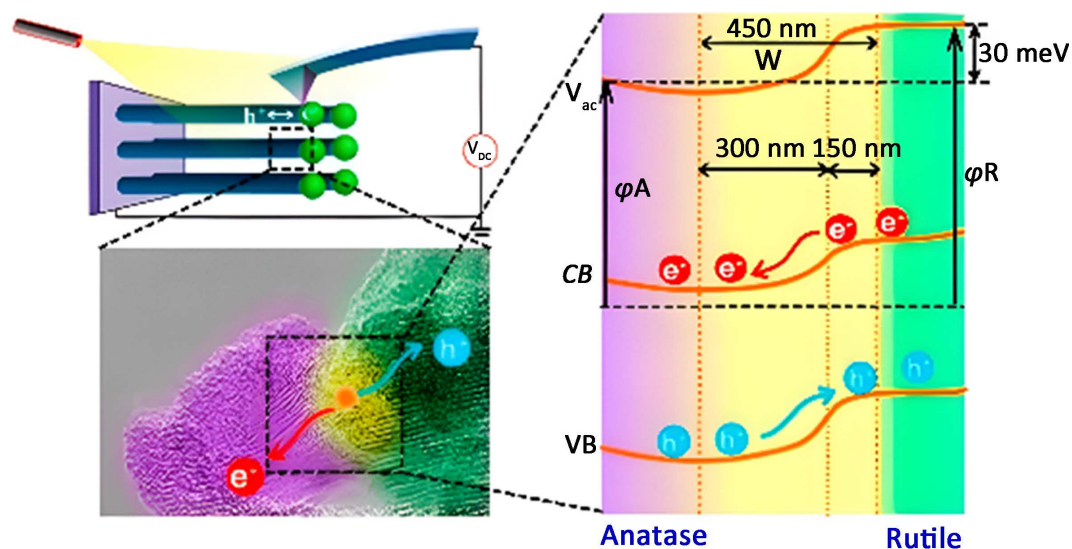


Figure 4. Photogenerated electron and hole transfer direction at the interface of  $\text{TiO}_2$  heterogeneous junction [22]

图 4.  $\text{TiO}_2$  异相结界面光生电子和空穴转移方向[22]

Jiang [25]等人制备出一种新型的 TCNQ 二氧化钛复合型光催化剂，极大的提高了对苯酚的降解率。Chen Wu Jhang [26]等人制备  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  异质结构复合型光催化剂，4 h 内对亚甲基蓝的降解率可达 83%，比未掺杂时催化剂降解率提高了 14%。仓金顺[27]等人制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$  纳米复合材料，在最优比  $\text{TiO}_2$ : 尿素 = 1:3 的情况下对甲基蓝的降解率达到了 98%，且长时间使用下，未出现明显的性能衰退现象。

## 4. 二氧化钛的负载

在实际应用过程中， $\text{TiO}_2$  在循环利用以及高效回收方面目前依旧是一个很大的问题， $\text{TiO}_2$  综合活性影响其应用范围。近来研究中，已经开发出多种二氧化钛负载的材料，以此来改善二氧化钛的活性，增强催化效果。一种是悬浮体系，就是将二氧化钛粉碎，在溶液中与催化物直接充分混合。另一种就是寻找到一种可负载材料，将二氧化钛吸附在其表面，吸附性材料将被降解目标吸附到  $\text{TiO}_2$  表面，增大接触表面积处的降解物浓度，加快反应速度。

### 4.1. 以硅藻土为载体

王娟等[28]采用溶胶-凝胶-低温烧结法将硫掺杂到  $\text{TiO}_2$  上，并且吸附在硅藻土，通过分析在不同比例 S/硅藻土的比例下，光催化剂对苯酚的降解率的影响。结果表明，在质量浓度为 2.0 g/L，以氙灯为辐照光源，催化剂用量为 5 mg/L 时， $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ /硅藻土负载型光催化剂降解苯酚的效率最高。孙怀虎[29]等以废弃硅藻土为目标，对废弃硅藻土进行表面改性，再将二氧化钛负载其表面。在改性硅藻土与二氧化钛的光催化降解协同作用，对甲醛的降解率高达 95.59%。

### 4.2. 以纳米纤维为载体

上海师范大学刘灵娜[30]以浸渍法制备复合型催化剂，以纳米纤维为载体，在光照 5 小时后，纯  $\text{TiO}_2$  对甲醛的降解率达到了 55% 左右，而聚丙烯腈/ $\text{TiO}_2$  催化剂复合催化剂对甲醛的降解效率为 74%。其次此实验使用粘结剂来改性纳米纤维/ $\text{TiO}_2$  催化剂，通过加入壳聚糖，以此来解决其结合不牢固的问题。结果表明：在粘结剂在 3% 左右时，甲醛降解率最好。而改性后的纳米纤维/二氧化钛复合材料比原先的催化效果更好。

### 4.3. 以玻璃珠为载体

赵静[31]在玻璃珠上负载  $\text{TiO}_2$ , 制备了负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂。负载型  $\text{TiO}_2$  小于未负载的催化剂的催化活性, 但是它实现了易分离、循环利用等特性, 并且达到了透光性好, 均一的效果。

### 4.4. 以蛋白土为载体

李曙光等[32]采用四氯化钛, 载体蛋白土作为钛源, 制备负载型催化剂, 当负载量在 20% 时, 对罗丹明 B 的降解率最高, 且对  $\text{TiO}_2$  的负载量较大, 但二氧化钛无法进入蛋白质孔隙, 因此还有待提高。但相比较与其他载体而言, 蛋白土作为载体还是有明显的优势的。

## 5. 结语与展望

综上所述, 近年来, 以  $\text{TiO}_2$  为催化剂的研究快速发展, 但由于  $\text{TiO}_2$  的能带间隙宽, 在可见光区域无响应以及光生载流子与空穴易复合问题阻碍了  $\text{TiO}_2$  催化降解的步伐。因此对  $\text{TiO}_2$  进行改性, 减小禁带间隙尤为重要。无论是通过非金属与金属掺杂还是贵金属沉积, 在一定程度上都是在改变催化剂的能带间隙, 增强其吸收光的范围, 活化能量降低, 也就是可以在较低的能量辐射的情况下, 依旧可以有大量的光生电子跃迁, 从而促进正向反应的顺利进行, 使跃迁的电子以及产生的羟基都得到较高的利用率。

为此对今后二氧化钛催化降解有机污染物的研究给出三个方向:

1) 相比较于单元素掺杂, 多元混合掺杂更具有优越性, 可采用多金属元素或者金属元素与非金属元素共掺杂的形式。此外, 贵金属掺杂能够促进电子空穴对的分离, 显著降低了电子-空穴的复合速率, 从而促进氧化还原反应进程,  $\text{TiO}_2$  掺杂能级示意图见图 5。因此, 采用贵金属与非金属共掺, 即能拓宽光谱响应宽度, 又能防止内部电子-空穴的复合。

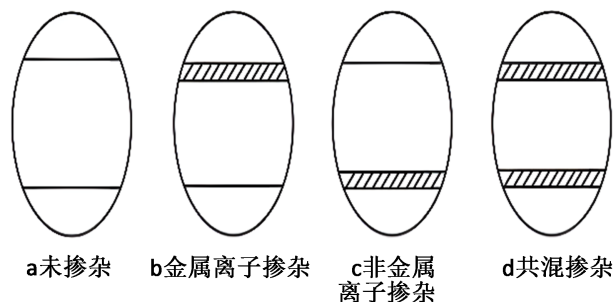


Figure 5. Schematic diagram of  $\text{TiO}_2$  doping energy levels [33]  
图 5.  $\text{TiO}_2$  掺杂能级示意图[33]

2) 构建异质结, 加入新型半导体材料, 与二氧化钛之间形成间接联系, 目的是为了解决二氧化钛对可见光区域无活性同时改变二氧化钛能带间隙的问题。构建一个复合模型, 找到一种半导体材料且在可见光区域有较高的活性与二氧化钛形成复合材料, 形成内部电场, 并且利于半导体材料表面的电子转移到二氧化钛表面, 以此来弥补二氧化钛仅对紫外光区域响应的缺点。

3) 寻找新型负载材料, 将二氧化钛负载其表面, 以此改变二氧化钛的内部结构, 比如基于多孔陶瓷[34]、磁性复合材料[35]等。鉴于目前硅藻土虽然依旧有良好的优势, 但其改善程度还没有达到理想的高度, 因此寻找新型复合材料, 或者更改负载材料的形状来进一步提高二氧化钛的循环利用率。

## 参考文献

[1] 潘振华. 光催化-臭氧联用降解有机污染物的机理及动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学,

- 2013.
- [2] 王姝. 改性纳米二氧化钛的光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [3] 张万忠, 乔学亮, 邱小林, 陈建, 罗浪里. 纳米二氧化钛的光催化机理及其在有机废水处理中的应用[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1026-1031. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-985X.2006.05.024>
- [4] Moon, J., Yun, C.Y., Chung, K.W., Kang, M.-S. and Yi, J. (2003) Photocatalytic Activation of TiO<sub>2</sub> under Visible Light Using Acid Red 44. *Catalysis Today*, **87**, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.009>
- [5] Heshmatpour, F. and Zarrin, S. (2017) A Probe into the Effect of Fixing the Titanium Dioxide by a Conductive Polymer and Ceramic on the Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **346**, 431-443. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.017>
- [6] 赵豫洁. 非金属掺杂纳米二氧化钛光催化剂的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 焦作: 河南理工大学, 2014.
- [7] Chen, S., Zhang, P., Zhu, W., et al. (2004) Nitrogen States and Photocatalytic Activity of Nitrogen—Doped TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Reactive Nlagneutron Sputtering. *Chinese Journal of Catalysis*, **25**, 515.
- [8] 李晓菁. 复合纳米 TiO<sub>2</sub> 透明光触媒乳液的制备及性能[J]. 河北大学学报, 2017, 37(5): 464-468.
- [9] He, Z., Jiang, H. and Zang, S. (2019) An Excellent Rh,F,P-Tridoped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Efficient Carrier Separation. *Materials Letters*, **252**, 38-41. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.093>
- [10] 秦莲, 郭紫露, 刘娜, 马海燕, 王强, 段志英. 氮掺杂花状黑色二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)的制备及光催化性能研究[J]. 当代化工研究, 2021(5): 35-37. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-8114.2021.05.017>
- [11] 彭晓叶. 硫掺杂二氧化钛的光催化活性及其对微囊藻毒素的降解[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- [12] 陈晓. 氮掺杂碳包覆的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的制备及其去除污染物的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2019.
- [13] 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.
- [14] 林卫丽. 两种金属共掺杂二氧化钛光催化性能研究[J]. 广州化工, 2016, 44(11): 68-70+89.
- [15] 唐丽娜, 柳丽芬, 董晓艳, 杨凤林. 金属掺杂二氧化钛光催化还原硝酸氮[J]. 环境科学, 2008(9): 2536-2541. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.2008.09.003>
- [16] 陈云. 用于光催化降解有机废水的二氧化钛金属离子掺杂和异质结构构建[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [17] 黄佳木, 朱小红, 蔡小平. 铂铬共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其光催化性能[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(9): 1018-1022.
- [18] Sescu Amalia, M., Favier, L., Lutic, D., SotoDonoso, N., Ciobanu, G. and Harja, M. (2020) TiO<sub>2</sub> Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions. *Water*, **13**, Article No. 19. <https://doi.org/10.3390/w13010019>
- [19] Tekin, D., Te, T. and Kiziltas, H. (2020) Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> Thin-Film Photocatalysts and Their Efficiency in the Photocatalytic Degradation Kinetics of Orange G Dyestuff. *Desalination and Water Treatment*, **198**, 376-385. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- [20] 喻灵敏, 朱荣淑, 董文艺. 贵金属改性二氧化钛光催化去除溴酸盐[J]. 高校化学工程学报, 2014(4): 928-933. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-9015.2014.04.038>
- [21] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **18**, 253.-278
- [22] 张子怡. 非金属改性二氧化钛的制备及光催化应用研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北大学, 2021.
- [23] 丁鹏, 谢忠雷, 唐艳茹, 杜尧国. TiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子气相光催化降解对二甲苯[J]. 化工环保, 2012, 32(2): 109-112. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-1878.2012.02.002>
- [24] 李澈. 花状 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒制备及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- [25] Jiang, W., Zhang, M., Wang, J., Liu, Y. and Zhu, Y. (2014) Dramatic Visible Activity in Phenol Degradation of TCNQ@TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with Core-Shell Structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, **160-161**, 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.050>
- [26] Chen, W.J., Hsu, K.C., Fang, T.H., Chen, T.H. and Li, M.H. (2022) Characteristics and Heterostructure of Metal-Doped TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanocatalysts. *Current Applied Physics*, **38**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.03.001>



- 
- [27] 仓金顺, 薛文, 张煜珩, 朱霞石. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及光催化降解甲基蓝[J]. 化工新型材料, 2022, 50(5): 212-217. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2022.05.043>
- [28] 王娟, 鲁立强, 沈翔, 龚荣洲. 硫掺杂二氧化钛负载硅藻土复合光催化剂光降解苯酚的研究[J]. 材料导报, 2011, 25(10): 110-114.
- [29] 孙怀虎, 黄浅, 彭鹏, 王海波, 张世英, 张向超. 再生硅藻土负载二氧化钛室温光催化氧化甲醛[C]//第二届世界非金属矿科技和产业论坛论文集. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2018: 141-142.
- [30] 刘灵娜. 纳米纤维为载体纳米二氧化钛催化降解甲醛的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2019. <https://doi.org/10.7666/d.Y3543025>
- [31] 赵静. 以玻璃珠为载体的负载型二氧化钛的制备及光催化活性研究[J]. 山东化工, 2011, 40(8): 1-3. <https://doi.org/10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2011.08.001>
- [32] 李曙光, 白春华, 王岩, 张金山. 蛋白土为载体二氧化钛光催化材料制备与表征[J]. 无机盐工业, 2017, 49(12): 61-64.
- [33] 陈亚军, 卢海强, 薛永兵, 张金山. 金属非金属共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的研究进展[J]. 山西化工, 2019, 2(6): 13-17.
- [34] 吴成. 多孔陶瓷负载 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的设计制备及光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2021.
- [35] 马妍. 三元二氧化钛基磁性复合材料的制备及光催化降解废水[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2019.