

# Catalytic Performance and Room Temperature Ferromagnetism of TiO<sub>2</sub> Doped with Non-Metallic Elements

Yarong Lu\*, Maihemuti Maimaiti\*, Mamatrishat Mamat#

School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang  
Email: #mmtrxt@xju.edu.cn

Received: Mar. 25<sup>th</sup>, 2019; accepted: Apr. 11<sup>th</sup>, 2019; published: Apr. 18<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is regarded as one of the important photocatalytic and diluted magnetic materials for a long time, and it has wide applications in the field of the solar water splitting, sewage disposal and spin electronics and so on. Therefore, doping with proper elements to improve and expand its scope of application has become the focus of recent research. Comparatively speaking, the nonmetal elements can improve the performance of TiO<sub>2</sub> in reducing the band gap, improving the light absorbing capacity, reducing the electron and hole recombination and other aspects. In this paper, we mainly summarize the effect of nonmetal elements doping on room temperature ferromagnetism and catalytic performance of TiO<sub>2</sub>. The review may contribute to the further studying and wider application of TiO<sub>2</sub>.

## Keywords

Titanium Dioxide, Photocatalytic Properties, Room Temperature Ferromagnetism

# 非金属元素掺杂TiO<sub>2</sub>的光催化性能和室温铁磁性综述

鲁雅荣\*, 麦合木提·麦麦提\*, 买买提热夏提·买买提#

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐  
Email: #mmtrxt@xju.edu.cn

收稿日期: 2019年3月25日; 录用日期: 2019年4月11日; 发布日期: 2019年4月18日

\*共同第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 鲁雅荣, 麦合木提·麦麦提, 买买提热夏提·买买提. 非金属元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能和室温铁磁性综述[J]. 材料科学, 2019, 9(4): 338-346. DOI: 10.12677/ms.2019.94045

## 摘要

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )被认为是一种重要的光催化和稀释铁磁性材料,在太阳能水分解、污水处理和自旋电子学领域具有广泛的应用。因此,通过离子掺杂来改善其光催化和室温铁磁性已成为近年来的研究热点。相比而言,非金属元素可以减小 $\text{TiO}_2$ 禁带宽度,提高光吸收能力和催化性能、减少电子和空穴的复合速率。本文主要综述了室温下 $\text{TiO}_2$ 掺杂非金属元素对其催化性能和铁磁性能的影响及其研究进展,将对 $\text{TiO}_2$ 的进一步的研究和推广具有重要意义。

## 关键词

二氧化钛, 光催化性能, 室温铁磁性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种重要的金属氧化物,具有优异的光催化性能,价格低廉且化学性能稳定,广泛应用于光催化剂、染料敏化太阳能电池、锂离子电池等领域。1972, Fujishima 和 Honda 首次报道了 $\text{TiO}_2$ 作为催化剂可以提高水在半导体电极上的电催化光解能力[1]。从此,纳米 $\text{TiO}_2$ 的制备工艺、性能改善及实际应用的研究工作成为半导体研究领域的热门话题[2] [3]。但是,纯相 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度为3.28 eV,只能吸收紫外光(<380 nm)的能量,无法充分利用可见光(400~750 nm),极大地阻碍了其在实际生活中的应用。因此,提高 $\text{TiO}_2$ 的太阳能利用率和光催化活性成为科学家关注的热点。改善 $\text{TiO}_2$ 性能的方法一般有:贵金属沉积[4]、表面光敏化[5]、半导体复合[6]和离子掺杂[7]。 $\text{TiO}_2$ 还是典型的稀释磁性氧化物半导体(Diluted magnetic oxide semiconductors, DMOSs),2001年 Matsumoto 等[8]首次在 $\text{Co-TiO}_2$ 中发现了室温铁磁性(Room temperature ferromagnetism, RTFM)的存在。从此引起科学界对 $\text{TiO}_2$ 的RTFM的高度重视,进一步扩大了 $\text{TiO}_2$ 在自旋电子器件领域的应用。本文主要综述了室温下 $\text{TiO}_2$ 掺杂非金属元素对其催化性能和铁磁性能的影响及其研究进展。

## 2. $\text{TiO}_2$ 的光催化性能

### 2.1. $\text{TiO}_2$ 的光催化机理

二氧化钛的光催化原理基于能带理论上,见图1[9]。半导体的能带结构由充满电子的低能价带(Valence band, VB),空的高能导带(Conduction band, CB)和禁带(Forbidden band, FB)三部分组成。当入射光的能量大于等于 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度时,价带中的电子受到激发从价带跃迁到导带,然后价带顶部就会产生空穴,空带上接收电子后成为导带,由此产生电子-空穴对,这些电子和空穴与物质发生氧化反应达到催化效果。

早期,离子掺杂的研究多以掺杂过渡金属元素收缩能带,主要利用Ti原子d轨道的导带和掺杂原子的d轨道重叠得到[10] [11] [12],见图2(b) [13]。但是之后的研究表明,金属元素可能引起热不稳定与电子陷阱,会降低 $\text{TiO}_2$ 的光催化效率。因此,科学家开始考虑引入非金属元素,如最活跃的H元素,第二

主族和第三主族中与 O 原子半径和电负性接近的 B, C, N, F, S, P 等元素, 这些元素的引入替代了原来的 O-Ti-O 结构, 减少了 TiO<sub>2</sub> 的能带宽度, 光催化性能也显著提高[10] [11] [14]-[21]。一般来说, 非金属元素的掺杂会导致低能价带和高能导带之间会形成一个“附加能级”, 由此减小带隙宽度, 见图 2。另一方面, 这种“附加能级”也将延长光生电子和空穴的停留时间降低复合速率, 增强材料的可见光响应效率。在掺杂方式方面, 将非金属原子加入到晶格中主要有三种方式: 第一种是非金属原子取代晶格中的 O, 因为原子半径较小的光学元素不会影响 TiO<sub>2</sub> 晶体结构的稳定性; 第二种是晶格中的 Ti 原子被非金属原子所取代; 第三种是非金属原子掺入晶格的间隙位置。

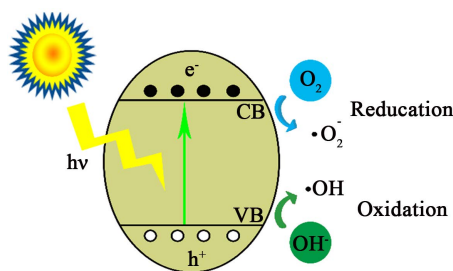


Figure 1. Photocatalytic process of TiO<sub>2</sub> [9]  
图 1. 二氧化钛光催化过程示意图[9]

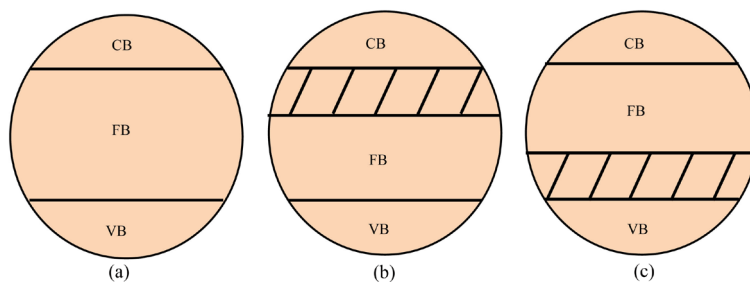


Figure 2. Diagram of energy band of TiO<sub>2</sub>, (a) Un-doped case; (b) Doped with metallic elements; (c) Doped with nonmetallic elements [13]

图 2. TiO<sub>2</sub> 的能带图, (a) 未掺杂; (b) 金属元素掺杂; (c) 非金属元素掺杂[13]

## 2.2. TiO<sub>2</sub> 的光催化研究进展

迄今为止, 已有大量文献报道了 TiO<sub>2</sub> 在光催化剂方面的应用, 并证明掺杂非金属元素可以减小禁带宽度, 扩大 TiO<sub>2</sub> 在可见光的吸收范围。图 3 显示了几种常见的非金属元素掺杂对 TiO<sub>2</sub> 带隙的影响。很显然, 无论是哪种元素的引入, X-TiO<sub>2</sub> 的能带宽度都会减小。

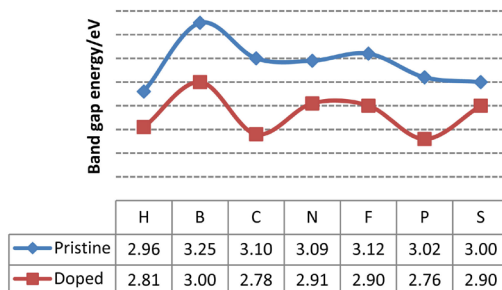


Figure 3. Band gap energy of pristine TiO<sub>2</sub> and doped TiO<sub>2</sub> with H [22], B [23], C [24], N [21], F [25], P [26], S [27]  
图 3. 掺杂 H [22], B [23], C [24], N [21], F [25], P [26]和 S [27] TiO<sub>2</sub> 的能带宽度

N 的取代是研究最广泛并被认为是有效的掺杂元素。2001 年, Asahi 等[28]在 *Science* 上报导了 TiO<sub>2</sub> 晶格中少量 N 元素取代 O 后观察到 O 的 2p 轨道与 N 的 2p 轨道杂化, 缩短了 TiO<sub>2</sub> 的带隙, 实验证明亚甲基蓝和气态乙醛的太阳光降解速率与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 相比明显加快。Nakamura 等[29]提出 N 的引入将 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围从紫外光区扩展到可见光区, 并且认为 N 在价带顶部形成附加能级。随着研究的进一步深入, Diwaid 等[30]研究认为间隙 N 比取代 N 的可见光响应效果好, 间隙 N 将 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度从 3.0 eV 降低到 2.4 eV。这些研究已经证明, TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 的薄膜和粉末在低于本征带隙 3.0 eV 的光吸收和可见光的光催化活性方面相比纯 TiO<sub>2</sub> 显著提高, 但是相比之下, 取代 N 对于降低金红石 TiO<sub>2</sub> 带隙的效果不高。Chen 等[31]采用高温氧化法制备了 C、N、S 掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 表明 N 掺杂可以改变 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构, N-TiO<sub>2</sub> 的带边吸收约为 415 nm (3.0 eV), 接近金红石相, 与原始 TiO<sub>2</sub> 不同(390 nm)。近几年 N 元素与其他金属/非金属元素的共掺杂也被证明能有效提高 TiO<sub>2</sub> 的催化能力[32]。非金属/金属掺杂带来的能带缩小主要利用非金属掺杂可以减小禁带宽度, 扩大光响应效应和金属元素掺杂阻碍电子-空穴重新配位, 双重作用达到提高光催化效率的效果[19][22][33][34][35][36]。非金属共掺杂是寻求最合适的掺杂比例能最大限度的减小 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度, 扩大其可见光的响应效率。

C 元素掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的改善效果也很明显[37]。C 掺杂通过在带隙中形成新态或氧空位提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光的吸附能力和光催化活性。Shim 等[38]通过电化学阳极氧化法制备了 C 掺 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 改性后的 TiO<sub>2</sub> 表现出较高的可见光光催化能力。通过控制非金属元素掺杂到 TiO<sub>2</sub> 晶格中的浓度, 可以改变 TiO<sub>2</sub> 的相位、结晶度和表面结构, 非金属掺杂改性后的催化剂具有更好的光催化效果。Valentin 等[39]利用密度泛函理论计算讨论了 TiO<sub>2</sub> 的碳掺杂。他们认为氧环境影响掺杂效果, 并得出结论, 在氧气条件差和低碳浓度下, 有利于用 C 和氧空位取代 O。然而, 在富氧条件下, 间隙和取代(对 Ti) C 原子是优选的。此外, 碳杂质在带隙中可以诱导出若干局域占据态, 可以解释可见光辐照下吸收边红移的原因。Chan 等[37]采用溶胶-凝胶法制备 C 掺杂介孔 TiO<sub>2</sub>, 发现 C 掺杂的多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的吸收光谱呈现明显的红移现象, 此外, 介孔尺寸对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化活性也有一定影响。

TiO<sub>2</sub> 的光催化改性一般主要针对锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 和金红石 TiO<sub>2</sub>。然而, 近年来, 板钛矿 TiO<sub>2</sub> 被证明比锐钛矿相和金红石相更具有光化学活性[40][41]。对于 F 掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 锐钛矿相和板钛矿相 TiO<sub>2</sub> 都显示出明显的红移, Choi 等研究证明 H 掺杂板钛矿 TiO<sub>2</sub> 表现出优异的可见光水解能力[42]。Hui 等[22]通过第一性原理计算系统地研究了掺杂 H、N 及二者共掺对 TiO<sub>2</sub> 电化学性能的影响。研究发现三种相结构 TiO<sub>2</sub> 催化性能的改善依赖于相位的影响。间隙 H 会导致所有晶型的带隙减小, 优于取代 H (只优化了板钛矿型和金红石型), 而 N 更倾向于以取代 N。然而, 对于金红石 TiO<sub>2</sub>, 间隙 N 原子使禁带宽度降至 1.76 eV。此外, 共掺杂方法缩小了锐钛矿和板钛矿 TiO<sub>2</sub> 的带隙, 增强了可见光吸收范围, 而金红石 TiO<sub>2</sub> 的带隙没有受到影响。重要的是, 共掺杂降低了间隙区内的局部化状态, 从而提高了迁移率。随着光催化性能的提高, (N, H)共掺杂的二氧化钛带隙较窄、迁移率较低等突出优点使其在光催化性能上有了很大的提高, 有望在水分解领域得广泛应用。

前面已经提到 H 掺杂 TiO<sub>2</sub> 对其催化性能有较明显的提升[22], 然而, 作为一个非常活跃的原子, H 存在于所有有机材料和许多无机材料中, 并表现出依赖于宿主而表现出不同的行为。特别是金属氧化物, 氢通过替换氧与周围所有的金属原子平等地结合, 是 n 型半导体的重要来源之一[42]。Frites 等[19]通过在室温下阴极极化下电化学法生成氢气, 将氢气引入 N-TiO<sub>2</sub>。随着光电流密度的增大, 对水劈裂反应的光响应逐渐增大。Feng 等[21]通过溶胶-凝胶合成方法引入间隙 B, 在 TiO<sub>2</sub> 表层生成稳定有效的 Ti<sup>3+</sup>。研究发现, 间隙 B 导致了丰富稳定的 Ti<sup>3+</sup>的形成, 并形成了两组新的中间能级, 加速了光生电子的迁移率, 提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光催化活性[23]。Xue 等[43]研究了 B 和 N 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, 得到晶格中的 Ti-O-B-N 和 O-Ti-B-N 有助于优化孔结构, 提高光响应能力。

二氧化钛的氟化会导致紫外线吸收系数的增加, 优异的光反应性扩大其在建筑和汽车玻璃窗方面的应用。F 的引入显著提高纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的结晶度和吸附性, 提高甲醛的降解速率[10] [39]。在催化降解领域, 硫改性  $\text{TiO}_2$  可以延长锐钛矿相的稳定性[44]。动力学分析表明, S 掺杂  $\text{TiO}_2$  的降解速率比未掺杂样品高 10 倍。改性后的二氧化钛在波长大于 440 nm 的辐照条件下, 对亚甲基蓝在水溶液中的降解活性高[27] [45]。与纯  $\text{TiO}_2$  相比, 掺杂了 S 的  $\text{TiO}_2$  在低能区存在光电流, S 的 3p 态与价带的混合导致  $\text{TiO}_2$  带隙的缩小[27]。P 掺杂的  $\text{TiO}_2$  表明, 在可见光照射下, P- $\text{TiO}_2$  具有优异的光催化性能[26] [46]。

### 3. $\text{TiO}_2$ 的室温铁磁性

#### 3.1. $\text{TiO}_2$ 的室温铁磁性起源

$\text{TiO}_2$  的 RTFM 的研究主要集中在金属掺杂, 特别是含有不成对电子结构的过渡金属元素, 如 Mo [47]、Co [48]、Fe [49]、Mn [50]等, 以及 O 的近邻非磁性元素掺杂, 如 C [51]、N [52] [53] [54]和 S [55]、金属/非金属元素共掺[48]和引入氧空位[56] [57]等方法。虽然  $\text{TiO}_2$  的 RTFM 研究有很多, 但是科学界对其 RTFM 的来源和改性机制依旧有很多争议, 有些人认为 RTFM 的来源是过渡金属元素的引入导致的结果[58], 有人则认为是氧化物中的氧空位缺陷带起的磁性[56] [59] [60]。现虽已有 Stoner-type 模型[61]和 Band coupling 模型[62]可以解释 RTFM 的起源。但是, RTFM 的起源问题仍有很多争议。因此, 通过非磁性元素掺杂和引入氧空位研究  $\text{TiO}_2$  的室温铁磁性成为两个主要的研究方向, 首先探究  $\text{TiO}_2$  的室温铁磁性的起源, 是否与金属元素引起的磁性团簇, 另外探究非金属元素掺杂改性  $\text{TiO}_2$  的室温铁磁性。

#### 3.2. $\text{TiO}_2$ 的室温铁磁性研究进展

Yang 等[63]的理论计算表明 C 替代 O 之后锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的磁矩为 2.0  $\mu\text{B}$ , 具有铁磁特性。之后他们继续研究 N 掺杂对金红石和锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的磁性能都有影响[64]。他们还计算得到不同掺杂位点得到的  $\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$  和  $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_2$  都具有 1.0  $\mu\text{B}$  的磁矩[65]。Valentin 等[7]也研究出取代 N 和间隙 N 都对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的顺磁性有重要影响。Baie 等[66]研究在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  中的氧位掺杂 N, 得到 N 的掺杂量对磁矩的大小有一定影响。他们还计算了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  中五种不同距离的一氧化氮, 由于反向自旋取向的形成能小于平行自旋取向的形成能, 他们推测 N 的掺杂倾向于反铁磁耦合。Ablat 等[51]采用低温水热法制备了掺杂非磁性元素(N 和 C)的  $\text{TiO}_2$ 。实验结果表明, 掺杂  $\text{TiO}_2$  具有明显的 M-H 滞后环, 具有较强的 RTFM。同时, 退火后饱和磁化强度( $M_s$ )的降低表明, 缺陷浓度并不是  $\text{TiO}_2$  室温铁磁性行为的唯一磁源。

Drrera 等[67]结合实验和理论计算研究了 N 掺杂对  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  金红石薄膜磁性的影响。样品的磁滞回线显示出, N 掺杂样品的饱和磁化强度(Saturation magnetization,  $M_s$ )约为 30  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , 是未掺杂样品的 6 倍。此外, Bao 等[70]利用脉冲激光沉积技术成功地在  $\text{N}_2\text{O}$  气氛下制备了 N- $\text{TiO}_2$  薄膜。结果表明, N 对样品的铁磁性有较强的影响, N 取代 O 是铁磁性的起源。Gomez-Polo 等[71]采用溶胶-凝胶法合成了掺杂 N 和 C 的  $\text{TiO}_2$ , 他们发现, 真空退火后样品的  $M_s$  值和剩余磁化强度(Residual magnetization,  $M_r$ )会显著上升。结合实验和第一原理计算, Xu 等[53]研究了未掺杂、N 掺杂、Ru 掺杂和 Ru-N 共掺杂锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  纳米管(TNTS)薄膜的室温铁磁性。实验与理论计算结果高度一致。所有样品在室温下均显示锐钛矿结构和铁磁性, 其,  $M_s$  值为: Ru- $\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{N}-\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{N}-\text{TiO}_2$ 。氧空位在 TNTS 的 RTFM 中起着重要作用。他们认为铁磁性的来源是 O 的 2p 态、Ru 的 4d 态和 N 的 2p 态的轨道杂化形成的。

基于以上综述, 表 1 列出了通过不同实验方法和理论计算, 三种非金属元素 N, C, H 对掺杂改性  $\text{TiO}_2$  的光催化性能和室温铁磁性的总结。从表中可以清楚地看出, 掺杂后二氧化钛的室温铁磁性和光催化性能有了显著的改善。例如, RTFM 的性能与  $M_s$  和  $M_r$  的增加有关; 带隙和吸收波长的变化反映了非金属元素掺杂改善了  $\text{TiO}_2$  的光催化性能和光降解能力; 光电流密度的增加意味着可见光下水解能力的提

高。此外，介孔尺寸的变化表明，非金属元素可以形成一种新的状态，该状态正好位于价带上方，减小了 TiO<sub>2</sub> 的带隙，提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。

**Table 1.** Performances of TiO<sub>2</sub> doped with N, C and H  
**表 1.** N, C, H 掺杂改性 TiO<sub>2</sub>

掺杂元素	制备方法	性能			Ref	结构
		参数	初始	改性后		
N	水热法	饱和磁化强度	0.007 emu/g	0.042	[51]	锐钛矿
		矫顽力	100 Oe	215		
	高温氧化法	吸收边波长	390 nm	415	[30]	
	溶胶凝胶法	带隙宽度	3.09 eV	2.91	[24]	
	射频溅射法	饱和磁化强度	5 emu/cm <sup>3</sup>	30	[67]	
	第一性原理计算	带隙宽度	2.52 eV	1.76	[22]	
C	溶胶凝胶法	晶粒尺寸	3.0 nm	5.6	[49]	锐钛矿
	一步“绿色”合成法	带隙宽度	3.10 eV	2.78	[68]	
	程序升温碳化法	吸收边波长	470 nm	700	[69]	
	化学改性法	吸收边波长	400 nm	800	[20]	
	电化学法	光电流密度	0.35 mA/cm <sup>2</sup>	2.2	[71]	
H	水热法	光电流密度	130 μA/cm <sup>2</sup>	650	[42]	板钛矿
		带隙宽度	3.35 eV	3.05		
	第一性原理计算		2.96 eV	2.81		锐钛矿
		带隙宽度	2.91 eV	2.79	[22]	金红石
			2.52 eV	2.39		板钛矿

#### 4. 总结

本文主要研究了几种非金属元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 对其光催化和室温铁磁性能的影响。性能的变化与掺杂位点、掺杂浓度和 TiO<sub>2</sub> 的结构有关。此外，自旋极化态的形成增强了 TiO<sub>2</sub> 的磁性能，而间隙态的形成伴随着禁带宽度的显著减小，提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。综上所述，非金属或非磁性元素可以显著提高催化性能和室温铁磁性。制备具有比表面积高、复合速率低、光催化效率高和热稳定性优异等特点的改性 TiO<sub>2</sub>，将是未来光催化材料主要的研究方向。

#### 基金项目

国家自然科学基金项目(61366001)支持。

#### 参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] 潘伟伟, 刘世华, 陈秋松. 制备方法对纳米 TiO<sub>2</sub> 形貌和光催化性质的影响[J]. *材料科学*, 2018, 8(6): 643-649.
- [3] Noman, M.T., Ashraf, M.A. and Ali, A. (2019) Synthesis and Applications of Nano-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 1-31.

- [4] Zielińska-Jurek, A. and Hupka, J. (2014) Preparation and Characterization of Pt/Pd-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Irradiation. *Catalysis Today*, **230**, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.045>
- [5] 郭莉, 王丹军, 付峰, 等. 叶绿素铜敏化二氧化钛光催化剂的合成及性能研究[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(4): 819-823.
- [6] Li, X.Z., Li, F.B., Yang, C.L., *et al.* (2001) Photocatalytic Activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, **141**, 209-217. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00446-4)
- [7] Valentin, D.C., Finazzi, E., Pacchioni, G., *et al.* (2007) N-Doped TiO<sub>2</sub>: Theory and Experiment. *Chemical Physics*, **339**, 44-56. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>
- [8] Matsumoto, Y., Murakami, M., Shono, T., *et al.* (2001) Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. *Science*, **291**, 854-856. <https://doi.org/10.1126/science.1056186>
- [9] 范鸿梅. 黑色 TiO<sub>2</sub> 的改性及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2018.
- [10] Hattori, A. and Tada, H. (2001) High Photocatalytic Activity of F-Doped TiO<sub>2</sub> Film on Glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **22**, 47-52. <https://doi.org/10.1023/A:1011260219229>
- [11] Zhao, J., Li, W., Xue, L., *et al.* (2017) Low Temperature Synthesis of Water Dispersible F-Doped TiO<sub>2</sub> Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **7**, 21547-21555. <https://doi.org/10.1039/C7RA00850C>
- [12] Wang, Z., Cao, M., Yang, L., *et al.* (2017) Hemin/Au Nanorods/Self-Doped TiO<sub>2</sub> Nanowires as a Novel Photoelectrochemical Bioanalysis Platform. *Analyst*, **142**, 2805-2811. <https://doi.org/10.1039/C7AN00783C>
- [13] 王丽, 陈永, 赵辉, 等. 非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 147-151.
- [14] Yang, X., Cao, C., Erickson, L., *et al.* (2009) Photo-Catalytic Degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-Doped TiO<sub>2</sub> under Visible-Light Irradiation. *Applied Catalysis B Environmental*, **91**, 657-662. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.006>
- [15] Jia, T., Fang, F., Yu, D., *et al.* (2018) Facile Synthesis and Characterization of N-Doped TiO<sub>2</sub>/C Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, **430**, 133-139.
- [16] Matějová, L., Kočí, K., Troppová, I., *et al.* (2018) TiO<sub>2</sub> and Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by Different Methods; on the (Micro)structure and Photocatalytic Activity in CO<sub>2</sub> Reduction and N<sub>2</sub>O Decomposition. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, **18**, 688-698. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13936>
- [17] Cho, S., Ahn, C., Park, J., *et al.* (2018) 3D Nanostructured N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with Enhanced Visible Absorption. *Nanoscale*, **10**, 9747-9751. <https://doi.org/10.1039/C8NR02330A>
- [18] Boytsova, E.L., Leonova, L.A. and Pichugin, V.F. (2018) The Structure of Biocoats Based on TiO<sub>2</sub> Doped with Nitrogen Study. *Materials Science and Engineering*, **347**, 1-5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012025>
- [19] Frites, M. and Khan, S.U.M. (2009) Visible Light Active Hydrogen Modified (HM)-n-TiO Thin Films for Photoelectrochemical Splitting of Water. *Electrochemistry Communications*, **11**, 2257-2260. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.005>
- [20] Lee, J.Y., Park, J. and Cho, J.H. (2005) Electronic Properties of N- and C-Doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, **87**, 1516-1521. <https://doi.org/10.1063/1.1991982>
- [21] Cristiana, D.V., Gianfranco, P., Annabella, S., *et al.* (2005) Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO<sub>2</sub> Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11414-11419. <https://doi.org/10.1021/jp051756t>
- [22] Hui, P., Zhang, Y.W., Shenoy, V.B., *et al.* (2011) Effects of H-, N-, and (H, N)-Doping on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 12224-12231. <https://doi.org/10.1021/jp202385g>
- [23] Feng, N., Liu, F., Huang, M., *et al.* (2016) Unravelling the Efficient Photocatalytic Activity of Boron-Induced Ti<sup>3+</sup> Species in the Surface Layer of TiO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, **6**, 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep34765>
- [24] Kamani, H., Nasser, S., Khoobi, M., *et al.* (2016) Sonocatalytic Degradation of Humic Acid by N-Doped TiO<sub>2</sub> Nano-Particle in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **14**, 1-9. <https://doi.org/10.1186/s40201-016-0242-2>
- [25] Huang, D., Liao, S., Quan, S., *et al.* (2007) Preparation of Anatase F Doped TiO<sub>2</sub> Sol and Its Performance for Photodegradation of Formaldehyde. *Journal of Materials Science*, **42**, 8193-8202. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1694-7>
- [26] Shi, Q., Dong, Y., Jiang, Z., *et al.* (2006) Visible-Light Photocatalytic Regeneration of NADH Using P-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic*, **43**, 44-48. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2006.06.005>
- [27] Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., *et al.* (2003) Sulfur-Doping of Rutile-Titanium Dioxide by Ion Implantation: Photocurrent Spectroscopy and First-Principles Band Calculation Studies. *Journal of Applied Physics*, **93**,

5156-5160. <https://doi.org/10.1063/1.1565693>

- [28] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., *et al.* (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **293**, 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- [29] Nakamura, R., Tanaka, T. and Nakato, Y. (2004) Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 10617-10620. <https://doi.org/10.1021/jp048112q>
- [30] Diwald, O., Thompson, T.L., Zubkov, T., *et al.* (2004) Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO<sub>2</sub> (110) in Visible Light. *Cheminform*, **35**, 219-221. <https://doi.org/10.1002/chin.200430022>
- [31] Xiaobo, C. and Clemens, B. (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**, 5018-5027. <https://doi.org/10.1021/ja711023z>
- [32] 赵兴国, 张王刚, 余彬, 等. 高催化活性银氮共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的性能研究[J]. 材料科学, 2018, 8(11): 1055-1065.
- [33] Nzaba, S.K.M., Ntsendwana, B., Mamba, B.B., *et al.* (2018) PAMAM Templated N, Pt Co-Doped TiO<sub>2</sub> for Visible Light Photodegradation of Brilliant Black. *Environmental Science & Pollution Research*, **25**, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1717-8>
- [34] Zhang, C., Zhou, Y., Bao, J., *et al.* (2018) Hierarchical Honeycomb Br, N Codoped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 18796-18804. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04947>
- [35] Xiang, Q., Yu, J. and Jaroniec, M. (2011) Nitrogen and Sulfur Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed {001} Facets: Synthesis, Characterization and Visible-Light Photocatalytic Activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 4853-4861. <https://doi.org/10.1039/C0CP01459A>
- [36] Li, M., Zhang, J., Guo, D., *et al.* (2012) Band Gap Engineering of Compensated (N, H) and (C, 2H) Codoped Anatase TiO<sub>2</sub>: A First-Principles Calculation. *Chemical Physics Letters*, **539-540**, 175-179.
- [37] Chan, L., Yang, S., Lixin, C., *et al.* (2013) Effective Photocatalysis of Functional Nanocomposites Based on Carbon and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nanoscale*, **5**, 4986-4992. <https://doi.org/10.1039/c3nr01033c>
- [38] Shim, J., Seo, Y.S., Oh, B.T., *et al.* (2016) Microbial Inactivation Kinetics and Mechanisms of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> (C-TiO<sub>2</sub>) under Visible Light. *Journal of Hazardous Materials*, **306**, 133-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.013>
- [39] Valentin, C.D. and Pacchioni, G. (2013) Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F. *Catalysis Today*, **206**, 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.030>
- [40] Dimitrijevic, N.M., Saponjic, Z.V., Rabatic, B.M., *et al.* (2007) The Effect of Size and Shape of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on Photogenerated Charges, an EPR Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 14597-14601. <https://doi.org/10.1021/jp0756395>
- [41] Buonsanti, R., Grillo, V., Carlino, E., *et al.* (2008) Nonhydrolytic Synthesis of High-Quality Anisotropically Shaped Brookite TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 11223-11233. <https://doi.org/10.1021/ja803559b>
- [42] Choi, M., Lee, J.H., Jang, Y.J., *et al.* (2016) Hydrogen-Doped Brookite TiO<sub>2</sub> Nanobullets Array as a Novel Photoanode for Efficient Solar Water Splitting. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 36099. <https://doi.org/10.1038/srep36099>
- [43] Xue, H., Jiang, Y., Yuan, K., *et al.* (2016) Floating Photocatalyst of B-N-TiO<sub>2</sub>/Expanded Perlite: A Sol-Gel Synthesis with Optimized Mesoporous and High Photocatalytic Activity. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 29902. <https://doi.org/10.1038/srep29902>
- [44] Pillai, S., McCormack, D., Periyat, P., *et al.* (2008) Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7644-7652. <https://doi.org/10.1021/jp0774847>
- [45] Tanaka, S. (2003) Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-Doped TiO. *Chemistry Letters*, **32**, 330-331. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.330>
- [46] Hirota, N., Koichi, K. and Masashi, T. (2009) Preparation and Photocatalytic Property of Phosphorus-Doped TiO<sub>2</sub> Particles. *Journal of Oleo Science*, **58**, 389-394. <https://doi.org/10.5650/jos.58.389>
- [47] Lamrani, A.F., Belaiche, M., Benyoussef, A., *et al.* (2012) Ferromagnetism in Mo-Doped TiO<sub>2</sub> Rutile from *Ab Initio* Study. *Journal of Superconductivity & Novel Magnetism*, **25**, 503-507. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1317-z>
- [48] Manivannan, A., Seehra, M.S., Majumder, S.B., *et al.* (2003) Magnetism of Co-Doped Titania Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Applied Physics Letters*, **83**, 111-113. <https://doi.org/10.1063/1.1590744>
- [49] Lin, C., Li, H., Zhang, K., *et al.* (2014) Magnetic and Optical Properties of N-Doped, Fe-Doped and (N, Fe)-Codoped



Anatase TiO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, **608**, 186-190.

- [50] Ahmed, S.A. (2016) Annealing Effects on Structure and Magnetic Properties of Mn-Doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **402**, 178-183. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.065>
- [51] Ablat, A., Wu, R., Mamat, M., *et al.* (2016) Electronic Structure and Room Temperature Ferromagnetism of C Doped TiO<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, **243**, 7-11. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.05.013>
- [52] Ablat, A., Rong, W., Jian, J., *et al.* (2014) Room Temperature Ferromagnetism of N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanowires. *Materials Letters*, **132**, 86-89. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.040>
- [53] Xu, J., Zhou, Z. and Wang, H. (2017) Origin of Ferromagnetism in Ru and N Codoped TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Experiments and Theory Investigations. *Journal of Nanomaterials*, **2017**, Article ID: 2316745.
- [54] Luitel, H., Chakrabarti, M., Sarkar, A., *et al.* (2018) *Ab-Initio* Calculation and Experimental Observation of Room Temperature Ferromagnetism in 50 keV Nitrogen Implanted Rutile TiO<sub>2</sub>. *Materials Research Express*, **5**, 026104-026112. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaab8c>
- [55] Shi, B., Yong, L., Song, C., *et al.* (2008) First-Principles Investigation of the Band Structure of S-Doped TiO<sub>2</sub>. *Rare Metal Materials & Engineering*, **37**, 623-625.
- [56] Nguyen, H.H., Sakai, J., Poirot, N., *et al.* (2006) Room Temperature Ferromagnetism Observed in Undoped Semiconducting and Insulating Oxide Thin Films. *Physical Review B*, **73**, 2404-2407.
- [57] Santara, B., Giri, P.K., Imakita, K., *et al.* (2013) Evidence of Oxygen Vacancy Induced Room Temperature Ferromagnetism in Solvothermally Synthesized Undoped TiO<sub>2</sub> Nanoribbons. *Nanoscale*, **5**, 5476-5488. <https://doi.org/10.1039/c3nr00799e>
- [58] Chu, D., Zeng, Y.-P., Jiang, D., *et al.* (2009) Room Temperature Ferromagnetism in Transition Metal Doped TiO<sub>2</sub> Nanowires. *Science of Advanced Materials*, **1**, 227-229. <https://doi.org/10.1166/sam.2009.1047>
- [59] Anisimov, V.I., Korotin, M.A., Nekrasov, I.A., *et al.* (2006) The Role of Transition Metal Impurities and Oxygen Vacancies in the Formation of Ferromagnetism in Co-Doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics Condensed Matter*, **18**, 1695-1704. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/5/022>
- [60] Kikoin, K. and Fleurov, V. (2007) On the Nature of Ferromagnetism in Non-Stoichiometric TiO<sub>2</sub> Doped with Transition Metals. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **310**, 2097-2098. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.792>
- [61] Griessen, R. (1983) Phase Separation in Amorphous Metal Hydrides: A Stoner-Type Criterion. *Physical Review B*, **27**, 7575-7582. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.7575>
- [62] Peng, H., Xiang, H.J., Wei, S.H., *et al.* (2009) Origin and Enhancement of Hole-Induced Ferromagnetism in First-Row d<sub>0</sub> Semiconductors. *Physical Review Letters*, **102**, 17201-17205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.017201>
- [63] Yang, K., Ying, D., Huang, B., *et al.* (2008) On the Possibility of Ferromagnetism in Carbon-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, **93**, 10507-13510. <https://doi.org/10.1063/1.2996024>
- [64] Yang, K., Dai, Y., Huang, B., *et al.* (2009) Density Functional Studies of the Magnetic Properties in Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*, **481**, 99-102. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.09.050>
- [65] Yang, K., Dai, Y., Huang, B., *et al.* (2010) Density-Functional Characterization of Antiferromagnetism in Oxygen-Deficient Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B, Condensed Matter*, **81**, 033202-033206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.033202>
- [66] Bai, Y. and Chen, Q.N. (2008) Dopant Induced Antiferromagnetism in Anatase TiO<sub>2</sub>: First Principle Study. *Solid State Communications*, **147**, 169-171. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.05.034>
- [67] Drera, G., Mozzati, M.C., Galinetto, P., *et al.* (2010) Enhancement of Room Temperature Ferromagnetism in N-Doped TiO<sub>2-x</sub> Rutile: Correlation with the Local Electronic Properties. *Applied Physics Letter*, **97**, 012506-012509. <https://doi.org/10.1063/1.3458699>
- [68] Dong, F., Wang, H. and Wu, Z. (2009) One-Step "Green" Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 16717-16723. <https://doi.org/10.1021/jp9049654>
- [69] Li, D.I., Haneda, H., *et al.* (2005) Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification. *Chemistry of Materials*, **17**, 2596-2602. <https://doi.org/10.1021/cm049099p>
- [70] Bao, N.N., Fan, H.M., Ding, J., *et al.* (2011) Room Temperature Ferromagnetism in N-Doped Rutile TiO. *Journal of Applied Physics*, **109**, 302-305. <https://doi.org/10.1063/1.3535427>
- [71] Gómez-Polo, C., Larumbe, S. and Pastor, J.M. (2013) Room Temperature Ferromagnetism in Non-Magnetic Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **113**, 511-514. <https://doi.org/10.1063/1.4795615>

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)