

室内装饰品负载氮掺杂氧化钛的光催化性能

王泽清 郭薇 辛钢 吴丽琼 马廷丽*

(大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要 采用钛醇盐水解法与溶胶凝胶法,以氨水、尿素、三乙胺为氮源,制备了纳米 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂。为了在净化室内空气的同时能够装饰环境,提出了喷涂和浸泡2种工艺将光催化剂负载于室内装饰品,并在模拟太阳光的照射下对室内污染物甲醛进行降解。XRD、UV-Vis 光谱及 XPS 分析结果表明,在烧结温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时得到的3种 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 是锐钛矿相,其中以尿素为氮源的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 温度达到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始发生相转变,3种 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 在可见光区域的 $400\sim 550\text{ nm}$ 均出现新的吸收;以氨水、尿素和三乙胺为氮源制备的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的掺氮量分别为 2.77% 、 0.29% 和 0.47% 。以氨水为氮源制备的光催化剂, 14 h 降解甲醛的效率达到了 95% ;以三乙胺为氮源制备的光催化剂 7 h 降解甲醛的效率达到了 96% 。因此,应用喷涂法在室内装饰品上负载光催化剂降解室内污染物具有很好的应用前景。

关键词 氮掺杂氧化钛 光催化 甲醛 负载 降解

中图分类号 O643 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)06-1335-06

Photocatalytic performance of nitrogen-doped titania coated on room decorations

Wang Zeqing Guo Wei Xin Gang Wu Liqiong Ma Tingli

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract Nanocrystalline $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts were prepared by hydrolysis of titanium alkoxide and sol-gel method using aqueous ammonia, urea and triethylamine as nitrogen sources, respectively. The photocatalytic activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ coated on the ornamental flowers by spray-coating and dipping methods was evaluated through a study of the decomposition of formaldehyde under simulated solar light. The obtained photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis spectrum and X-ray photoelectron spectrum. The results show that three kinds of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ are mainly anatase phase after calcinations at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. The $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ prepared with urea was calcined under $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, the phase transformation was observed. Moreover, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ showed a new absorption from 400 to 550 nm in the visible light region. The XPS results show that the nitrogen content of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ using ammonia, urea and triethylamine as nitrogen sources was 2.77% , 0.29% and 0.47% , respectively. The degradation rate of formaldehyde reached 96% and 95% for the photocatalysts prepared with triethylamine and ammonia as nitrogen source, respectively. Therefore, spray-coating process is a promising method for indoor pollution degradation.

Key words nitrogen-doped titania; photocatalyst; formaldehyde; coated; degradation

目前室内环境污染问题日趋突出,其中甲醛是影响室内空气质量的主要有害气体,据室内甲醛浓度抽样检测表明^[1],目前我国家庭装修空气中的甲醛浓度超标倍数最高达到12.6倍,对人类身体健康构成了严重威胁。因此近年来室内污染气体的光催化降解成为研究者们致力研究的方向^[2-5]。

自从1972年日本学者 Fujishima 等^[6]在 n 型 TiO_2 电极上发现水的光电催化分解作用以来,多相光催化技术引起人们的研究兴趣。 TiO_2 作为光催化剂在常温常压下即可将室内有机污染物降解为无

毒无害小分子,具有效率高、无污染的特点。但是, TiO_2 光催化剂的禁带宽度与太阳光谱不匹配, TiO_2 的禁带宽度较大(锐钛矿 3.2 eV , 金红石 3.0 eV), 只能被波长小于 387.5 nm 的紫外光激发而产生光

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50773008);国家高技术研究发展计划(863计划)(2009AA03Z220)

收稿日期:2010-04-07; **修订日期:**2010-05-14

作者简介:王泽清(1986~),男,硕士研究生,主要从事可见光催化研究。E-mail:wangzeqing20080808@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail:tinglima@dlut.edu.cn

生电子和空穴,这部分紫外光的能量只占太阳光的5%~8%,而占太阳光能量42%~45%的可见光部分得不到利用。因此对 TiO_2 进行掺杂改性进而开发具有可见光响应的高效光催化剂成为人们研究的热点。在应用C、N、S、F、I等^[7-10]元素对 TiO_2 进行阴离子掺杂的研究中,人们发现N元素是一种较好的掺杂元素。2001年,Asahi等^[11]通过理论计算和实验证明了氮掺杂氧化钛具有可见光响应。此外,在实现可见光催化的同时,如何将纳米光催化剂引入到室内污染气体的长期有效的降解应用中,实现家居环境的安全和美观,是光催化剂实现实用化的重要问题之一。

本文以钛醇盐水解法和溶胶凝胶法应用氨水、尿素和三乙胺为氮源制备了 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂,对其进行了性质表征和热稳定性测试,并通过浸泡和喷涂2种工艺将光催化剂负载到装饰花上,进行光催化降解甲醛,考察光催化剂的催化活性。

1 实验部分

1.1 光催化剂制备

1.1.1 以氨水为氮源的光催化剂的制备

取20 mL钛酸丁酯和100 mL无水乙醇于250 mL烧杯中,混合均匀,室温搅拌下缓慢滴加0.5 mL硝酸,在搅拌下以2 mL/min的速度滴加40 mL 25%氨水,滴加完毕后,继续搅拌2 h,室温下陈化12 h,减压抽滤,水洗,得白色固体,于80℃烘箱中烘干,得白色前驱体粉体。将前驱体研磨后于马弗炉中烧结,得到A系列 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 样品,标记为A-T。

1.1.2 以尿素为氮源光催化剂的制备

取50 mL钛酸丁酯和100 mL无水乙醇混合均匀,得溶液A;取25 mL饱和尿素溶液和50 mL无水乙醇于250 mL烧杯中,混合均匀得溶液B。在剧烈搅拌下,以2 mL/min的速度将A液滴加到B液中,滴加完毕后,继续搅拌2 h,室温下陈化12 h,减压抽滤,水洗,得白色固体,于80℃烘箱中烘干,得白色前驱体粉体。将前驱体研磨后于马弗炉中烧结,得到U系列 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 样品,标记为U-T。

1.1.3 以三乙胺为氮源光催化剂的制备

该系列光催化剂制备参照文献[12]。取180 mL去离子水,冰浴降温至0℃,用硝酸调节pH至1~2,记为A液;取2 mL钛酸异丙酯和18 mL异丙醇混合均匀,记为B液。在不断搅拌下,将B液以3~4 s/滴的速度滴加到A液中,滴加完毕后继续搅

拌12 h,得到稍显浑浊的溶胶,静置12 h,得到澄清透明的溶胶。取100 mL制得的溶胶液于三口烧瓶当中,冰浴降温至0℃,记为C液;取150 mL冷却至0℃的三乙胺溶液,记为D液。在不断搅拌下,将D液以3~4 s/滴的速度滴加到C液中,滴加完毕后继续搅拌12 h,室温陈化12 h,在30℃旋蒸出多余的三乙胺,得到黄色透明的溶胶液,真空干燥48 h,得到淡黄色的氮掺杂粉体,标记为T-T。

1.2 光催化剂的分析与表征

采用日本JASCO公司生产的UV-550紫外可见光谱仪(UV-Vis)测量光催化剂在200~800 nm波长范围内的漫反射吸收光谱。利用日本XD-3A型X衍射仪(XRD)分析晶型结构,测试条件为室温 $\text{CuK}\alpha$ 源,30 kV,30 mA。采用日本岛津XPS仪器(Shimadzu Co, ESCA-3400)测定光催化剂的掺氮量。采用美国惠普公司HP8453型紫外分光光度计测定吸收液样品在630 nm的吸光度。

1.3 光催化活性实验

1.3.1 光催化剂负载

将以氨水为氮源的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 粉体与适量粘结剂溶液混合,加入研磨颗粒,搅拌1.5 h后,于布氏漏斗中常压过滤,得到悬浊液,超声20 min。将装饰花束浸泡在其中15 min,烘干,利用差量法称量光催化剂负载量。

利用喷涂的方法将以三乙胺为氮源的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂以及纯 TiO_2 (商品P25)分别喷涂到涂有粘结剂的装饰花朵上,烘干备用。

1.3.2 甲醛检测

目前,甲醛检测方法主要有分光光度法、电化学检测法、气相色谱法、液相色谱法、传感器法等^[13]。在各种检测方法中,酚试剂法操作简便,灵敏度高,检出限为0.01~0.15 mg/m³,较适合测定微量甲醛测定。本实验参照国家标准GB/T18204.26-2000《公共场所空气中甲醛测定方法》中规定的“酚试剂分光光度法”进行。采用酚试剂法制作甲醛浓度-吸光度的标准曲线。

1.3.3 光催化实验

在进行光催化活性评价时,用36%甲醛溶液作为甲醛气体的来源,光催化反应器为400 dm³三口玻璃反应器附带石英入射光窗口,将甲醛气体引入到反应器的示意图如图1所示。

将附载好光催化剂的花朵(图2a)放在光催化反应器中(图2b)。

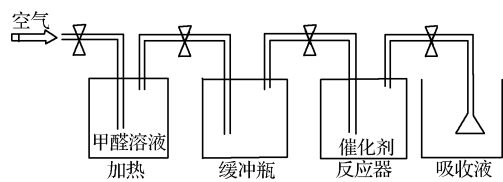
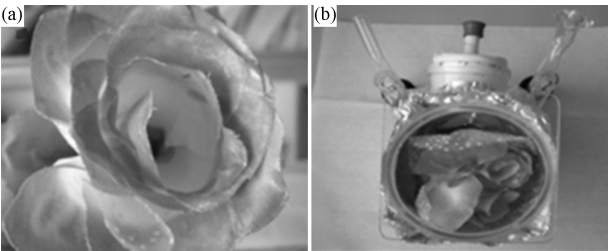


图 1 光催化反应装置流程图

Fig. 1 Flow scheme of photocatalytic reaction system



(a) 负载光催化剂的装饰花花束 (b) 装有负载光催化剂花束的光催化反应器

图 2 负载光催化剂的装饰花花束
装有负载光催化剂花束的光催化反应器

Fig. 2 Decorated flowers coated with
photocatalyst and photocatalytic reactor

用空气将甲醛溶液产生的蒸汽吹入到反应器中,维持一段时间后,将反应器放置在暗处静置 12 h,使反应器中甲醛在催化剂表面达到吸附平衡。取样确定初始浓度,在 XC-300 型氙灯 (Atago Bussan Co., Ltd, Japan) 下光照进行催化降解,降解时定时取样,将气体溶解在酚试剂吸收液中,静置 15 min 后显色,在 630 nm 处测定溶液的吸光度,根据酚试剂法制作的标准曲线计算甲醛的浓度,最终计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的晶相分析

经过不同温度烧结的 $\text{TiO}_2\text{-}_x\text{N}_x$ 的 XRD 表征结果如图 3 所示,从图 3(a) 可以看出,在烧结温度为 400 °C 时, A-T、U-T 和 T-T 的晶型均为锐钛矿型。

再取 A-T 和 U-T 样品分别在 600 °C 和 700 °C 下烧结。如图 3(b) 所示,当温度达到 600 °C 时, A-T 仍然是锐钛矿相,而 U-T 中有部分锐钛矿转变为金红石相;当温度升至 700 °C 时,在 A-T 和 U-T 中均有金红石晶型出现。结果表明,随着烧结温度的升高, A-T 和 U-T 的晶型会从锐钛矿型转变为金红石型。但是 A-T 的晶型转变温度较 U-T 高。

同时,由图 3(b) 可以得到 U-T 样品在 400、600

和 700 °C 下 101 晶面的衍射角度分别为 25.30°、25.48° 和 25.14°。可以看出,600 °C 的峰比 400 °C 的峰要往右移,而 700 °C 的峰却比 400 °C 的峰往左移。其原因可能是随着烧结温度的升高,氮逐渐掺杂到 TiO_2 的晶格中,使 TiO_2 的粒径变大,导致峰向右移;但烧结温度升高到某一值,如 700 °C 时, TiO_2 晶格中掺杂的氮会逐渐逸出,导致峰向左移并出现金红石相。

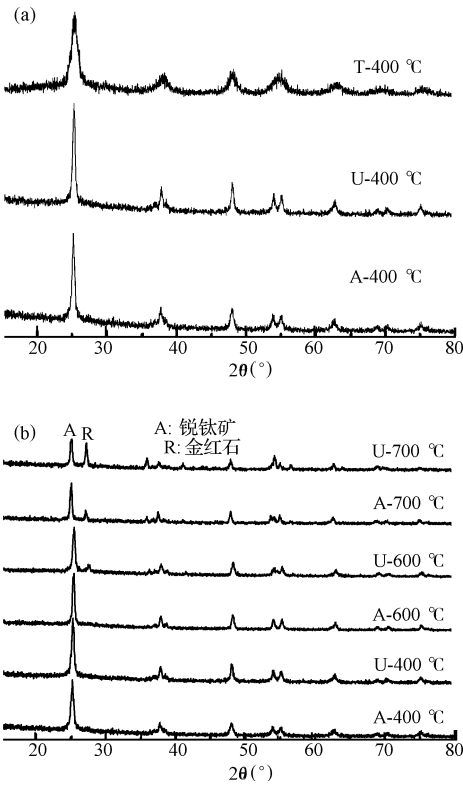


图 3 经过不同温度烧结的 $\text{TiO}_2\text{-}_x\text{N}_x$ XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-}_x\text{N}_x$
calcinations at different temperatures

2.2 UV-Vis 光谱漫反射光谱分析

2.2.1 不同氮源光催化剂的分析

图 4 是纯 TiO_2 与 3 种以不同氮源合成的 400 °C 烧结后氮掺杂氧化钛粉体的紫外可见漫反射谱图。

与纯 TiO_2 相比,氮掺杂粉体在可见光区域 400 ~ 550 nm 范围内产生明显的吸收峰。强度大小为 A-T > T-T > U-T。此结果表明用不同氮源对纯 TiO_2 进行氮掺杂产生的掺氮效果和在可见光区域的响应强度不同。

由钛醇盐水解制备 TiO_2 的过程分为水解和缩聚两个过程^[14]：

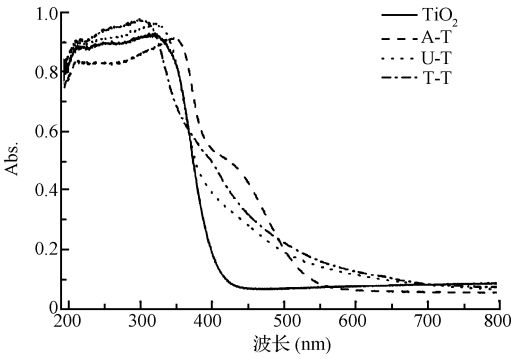
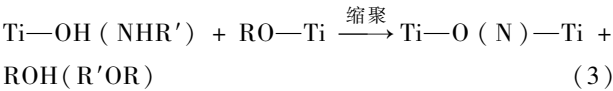
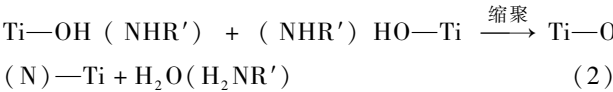
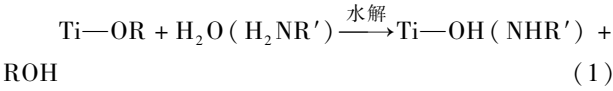


图 4 不同氮源合成的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的 UV-Vis 光谱谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ prepared using different nitrogen sources



钛醇盐 $\text{Ti}-\text{OR}$ 通常作为水解和缩合的前驱体。钛醇盐的水解发生在钛醇盐滴加到水的过程中或者水滴加到钛醇盐的过程中,在金属中心上羟基与烷基进行亲核取代。缩合反应随水解过程发生,形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{N}-\text{Ti}$ 键,这种键合取决于周围的溶液氛围,反应条件可以是方程(2)中的水/胺,也可以是方程(3)中的醇/醚。对于不同氮源制备氮掺杂粉体的掺氮过程不同,以氨水和尿素为氮源合成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的过程是在钛醇盐滴加到含有氨水或者饱和尿素溶液的水中,掺氮在反应过程中发生,经过过滤干燥后得到白色前驱体,再经过高温烧结最后得到亮黄色的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂。而以三乙胺为氮源合成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 是在钛醇盐水解形成透明溶胶后,在溶胶溶液中加入过量的三乙胺溶液进行掺氮的,相当于后续掺氮,形成浅黄色掺氮溶胶,干燥后得到黄色结晶。同时,对 A-T、T-T 光催化剂的粒径和比表面积进行测试,A-T 的比表面积为 $60 \text{ m}^2/\text{g}$,粒子直径 25 nm ;T-T 的比表面积为 $124 \text{ m}^2/\text{g}$,粒子直径 12 nm 。T-T 光催化剂的比表面积是 A-T 的 2 倍,粒子直径是 A-T 的一半。

2.2.2 掺氮量

为了进一步研究不同氮源对 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的掺氮

效果以及掺氮量,对 A-T、T-T、U-T 样品进行了 XPS 表征。通过 XPS 测定得到 A-T 掺氮量为 2.77%,T-T 掺氮量为 0.47%,U-T 掺氮量为 0.29%。由图 5 可以看出,不同氮源对 TiO_2 氮掺杂量的影响,对于 A-T,N1s 峰的特征峰出现在 398.85 eV 及 408.85 eV 。对于 T-T,N1s 峰的特征峰出现在 397.55 eV 及 408.15 eV ,对于 U-T,N1s 峰的特征峰出现在 398.05 eV 及 408.25 eV 。

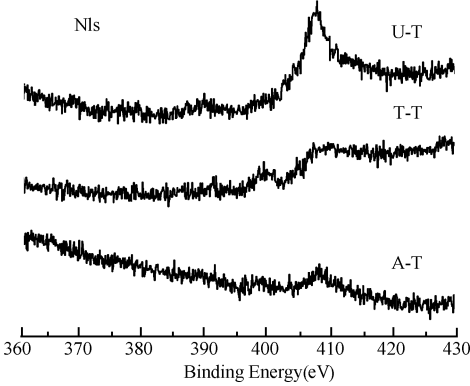


图 5 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 粉体的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ powders

目前文献中对于 XPS 数据中 N1s 峰的归属问题还存在争议,而且 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的不同制备方法和氮源的不同也会引起 XPS 谱中 N1s 峰的较大变化。我们认为位于 398.85 eV 和 397.55 eV 的 N1s 峰很可能是源于 N 替代晶格 O 形成 $\text{O}-\text{Ti}-\text{N}^{[15]}$ 。X. Chen 等^[16]认为在 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键的结构中,N 代替 O 后,N 周围的电子密度降低从而导致 N1s 结合能在 $\text{O}-\text{Ti}-\text{N}$ 的环境中高于其在 $\text{N}-\text{Ti}-\text{N}$ 环境中的结合能。位于 408.15 eV 的 N1s 峰,则可能是来源于吸附在 TiO_2 晶格间的 NO_2 或者是光催化剂中没有完全去除的含氮有机物。

2.2.3 光催化剂热稳定性分析

以可见光响应较好的 A-T 为实验样品,考察不同烧结温度和烧结时间对掺氮效果的影响。从图 6(a)可以看出,随着烧结温度的升高,A-T 在可见光区的吸收不断下降,在 600°C 时几乎失去了吸收可见光的能力。可见,随着烧结温度的升高,A-T 光催化剂的可见光吸收强度会逐渐降低。这可能是由于随着烧结温度的升高,物理吸附或者掺杂到 TiO_2 晶格中的氮原子逸出导致氮含量下降,从而导致其在可见光区的吸收下降。

图 6(b)所示,在 400°C 下不同烧结时间对 A-T

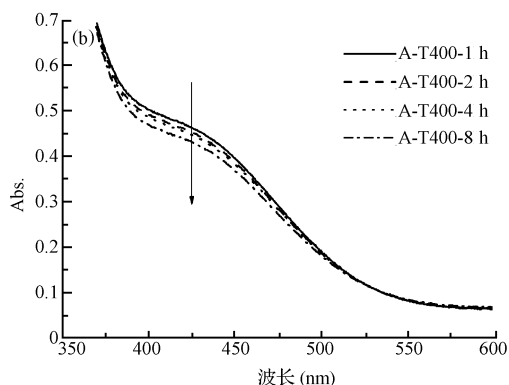
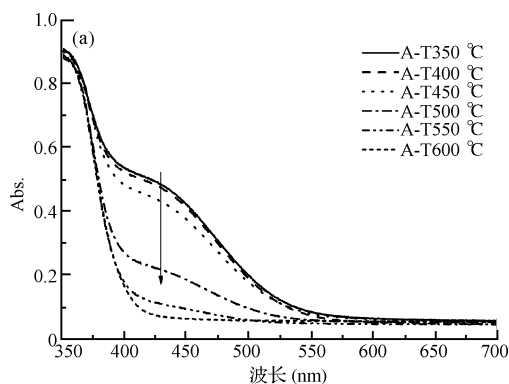


图6 烧结温度和时间对可见光吸收的影响

Fig. 6 Effect of calcinations temperature and time on the photoresponse of photocatalyst

样品的影响。随着烧结时间的增加,A-T在可见光区的吸收略有下降。表明随着烧结时间增加,A-T中的掺杂量缓慢下降,导致样品在可见光区的吸收也缓慢下降。

2.3 光催化活性评价

利用浸泡法对催化剂进行负载时,催化剂的负载效果不好,容易脱落;而用喷涂法负载时,效果较好,催化剂能牢固地负载在装饰花上,为其在实际中的应用提供了一种可行的方法。

利用在400℃烧结的A-T和T-T作为光催化剂,在氙灯照射下对甲醛进行降解,并通过酚试剂法,测试剩余甲醛浓度,计算甲醛的降解率,评价光催化剂的活性。

图7为3种光催化剂降解甲醛的效率曲线。A-T为用浸泡法将以氨水为氮源的催化剂负载在装饰花上降解甲醛的效率曲线,负载的催化剂为0.056 g,可以看出光催化剂降解甲醛的效率较高,在14 h甲醛的降解率达到了94.7%,但是通过浸泡法负载在花束上的光催化剂容易脱落。T-T为用喷

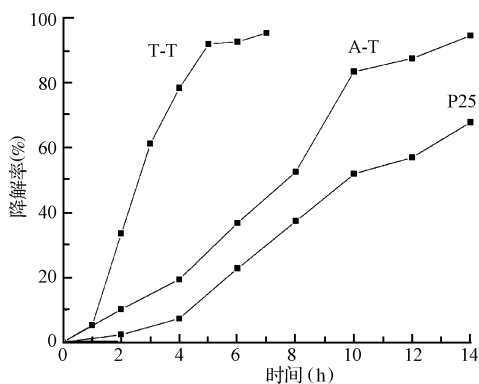


图7 光催化剂降解甲醛

Fig. 7 Photocatalytic degradation of formaldehyde

涂法将以三乙胺为氮源的光催化剂负载到花束上进行甲醛降解的效率曲线,5 h降解率即达到90%以上,在7 h内甲醛的降解率达到了95.5%,而且喷涂法负载光催化剂的附着力好,不易脱落。用商品P25即纯 TiO_2 为光催化剂,用喷涂法负载,与 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 对比,由图中曲线可以看出,光照14 h后,降解率为68.8%,即P25的催化活性比 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的稍低。

实验表明,将 TiO_2 进行氮掺杂改性后,在模拟太阳光照射下光催化降解甲醛的效率明显提高。同时,喷涂法负载光催化剂的效果较好并具备工业应用的前景。因此喷涂法是一种将纳米光催化剂引入到室内污染气体降解的有效方法和途径。

3 结论

本文利用3种不同的氮源合成了一系列具有可见光活性的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂,并对其性质和光催化活性进行研究。结果表明:

(1)以尿素和氨水为氮源合成的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 在烧结温度为400℃时是锐钛矿相,烧结温度为600℃时以尿素为氮源的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 开始发生相转变,700℃时,两者都发生相转变,均出现金红石晶型。即U-T和A-T的相转变温度不同。

(2)用不同氮源制备的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂在可见光区400~550 nm均出现了新的吸收峰,即具有可见光响应活性,但响应强度不同。

(3)在催化剂负载实验中,用喷涂法负载催化剂比浸泡法效果好。

(4)在评价 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的光催化活性实验中,用浸泡法负载以氨水为氮源的光催化剂(A-T),光照14 h,降解甲醛的效率达到了95%;用喷涂法负载以

三乙胺为氮源的光催化剂(T-T),光照7 h,降解甲醛的效率达到了96%。与用喷涂法负载P25的光催化活性相比,A-T和T-T的催化活性有明显提高。

因此,应用喷涂法在室内装饰品上负载光催化剂降解室内污染物具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 陆学奎,吕建中.家庭室内装修后空气中甲醛污染调查及防治措施初探.现代预防医学,2006,33(6):952-953
Lu Xuekui, Lv Jianzhong. Study of formaldehyde pollution in the air of house decoration and primary exploration of its control measures. Modern Preventive Medicine, 2006, 33(6):952-953(in Chinese)
- [2] 杨莉萍,刘震炎,施建伟,等.室内甲醛的真空紫外-光催化降解实验研究.化学反应工程与工艺,2006,22(3):246-251
Yang Liping, Liu Zhenyan, Shi Jianwei, et al. Experimental research on degradation of indoor formaldehyde by vacuum ultraviolet-photocatalysis. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2006, 22(3):246-251(in Chinese)
- [3] Yu Huili, Zhang Kaili, Rossi Carole. Experimental study of the photocatalytic degradation of formaldehyde in indoor air using a nano-particulate titanium dioxide photocatalyst. Indoor and Built Environment, 2007, 16(6):529-537
- [4] Shie Je-Lueng, Lee Chia-Hsiang, Chiou Chyow-San, et al. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(1-2):164-172
- [5] 张浩,赵江平,王智懿.模拟室内环境下掺杂TiO₂纳米晶体的光催化性能.环境工程学报,2009,3(9):1643-1647
Zhang Hao, Zhao Jiangping, Wang Zhiyi. Photocatalytic activity of doped TiO₂ nanocrystallites in simulated indoor environment. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(9):1643-1647(in Chinese)
- [6] Fujishima, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 1972, 238(5358):37-38
- [7] Reddy K. M., Baruwati B., Jayalakshmi M., et al. S, N and C-doped titanium dioxide nanoparticles synthesis, characterization and redox charge transfer study. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(11):3352-3358
- [8] 李川,李兆华,柳松,等.氮掺杂氧化钛的简易制备及可见光催化活性的研究.环境工程学报,2009,3(9):1714-1718
- [9] Li Chuan, Li Zhaozhua, Liu Song, et al. A simple method to prepare nitrogen-doped titania oxides with high photocatalytic activity under visible light. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(9):1714-1718(in Chinese)
- [10] Livraghia S., Elghniji K., Czoskaa A. M., et al. Nitrogen-doped and nitrogen-fluorine-codoped titanium dioxide. Nature and concentration of the photoactive species and their role in determining the photocatalytic activity under visible light. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 205(2-3):93-97
- [11] Yiseul Park, Wooyul Kim, Hyunwoong Park, et al. Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. Applied Catalysis B: Environmental. 2009, 91(1-2):355-361
- [12] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, 2001, 293(5528):269-271
- [13] James L. Gole, John D. Stout. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(4):1230-1240
- [14] 张晓凤,项锦欣,付钰洁.甲醛检测方法研究进展.重庆工学院学报(自然科学版),2007,21(1):140-143
Zhang Xiaofeng, Xiang Jinxin, Fu Yujie. Research progress in analysis methods for formaldehyde. Journal of Chongqing Institute of Technology(Natural Science Edition), 2007, 21(1):140-143(in Chinese)
- [15] Chen X., Lou Y., Anna C. S. Samia, et al. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts comparison to a commercial nanopowder. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(1):41-50
- [16] Ma T. L., Akiyama M., Abe E., et al. High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode. Nano. Lett., 2005, 5(12):2543-2547
- [17] Chen X., Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(40):15446-15449