

二氧化钛催化剂晶型调控技术的研究进展

唐爱东, 任艳萍

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 综述二氧化钛由锐钛矿向金红石晶型转变调控技术的最新成果, 分析温度、氧化物和以及离子掺杂对实现晶型转变的影响规律, 重点研究氧化物和离子掺杂对晶型转变的影响。结果显示: 复合金属氧化物熔点低于 TiO_2 熔点时, 可促进锐钛矿型 TiO_2 向金红石型转变; 而金属氧化物熔点高于 TiO_2 熔点时, 可阻碍晶型转变; 掺杂离子的离子半径、化合价、离子大小对二氧化钛晶型转变及催化性能有明显的影响, 当掺杂金属离子半径大于或小于 Ti^{4+} 半径, 使得锐钛矿型 TiO_2 更稳定; 当掺杂离子的半径与 Ti^{4+} 半径相近时, 有利于锐钛矿型向金红石型转变, 而体积较小的低价阴离子有利于金红石型二氧化钛的的生成, 体积较大的高价阴离子则有利于锐钛矿型二氧化钛的的生成; 阴阳离子共掺杂可以有效地调控二氧化钛晶型转变, 并且能够提高 TiO_2 的光催化活性。探讨二氧化钛多晶之间的协同作用, 并基于二氧化钛掺杂改性的计算模拟, 指出今后的发展方向。

关键词: 二氧化钛; 制备; 晶型转变

中图分类号: X132, TB383 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2010)03-0069-05

Recent Advances in Phase Transition of Titania Catalyst

Tang Aidong, Ren Yanping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The update progress on the controlling technology for crystalline transition of TiO_2 from anatase to rutile was reviewed, and the effects of temperature, oxides, ions doping on the realization of crystalline transition were investigated. The results showed that the melting point of metal oxide was lower than that of the TiO_2 , it promoted the phase transition of anatase to rutile. While the melting point of metal oxide was higher than that of the TiO_2 , it prevented the transition of anatase to rutile. The ion radius, valent states and ion size of doped ions markedly affected the crystalline transition of TiO_2 and catalytic performance of the catalysts. When the ion radius of the doped metal ion were more or less than that of Ti^{4+} , it made the anatase TiO_2 stable. When the ion radius of doped metal ion were similar than that of Ti^{4+} , it promoted the phase transition of anatase to rutile. While the small low-price anions were in favor of the formation of ru-

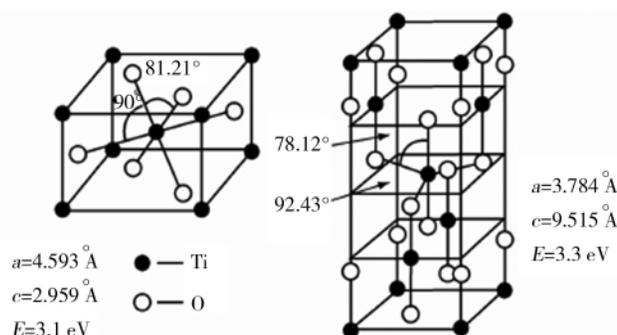
tile titania, and large high-price anions were in favor of formation of anatase titania. Metal ions and anions doped collectively might effectively control the crystalline transition of TiO_2 and improve the photocatalytic performance of the catalysts. The synergistic effect of the multi-crystallites titania was discussed and the prospect of controlling technology on the basis of the computational stimulation for doping and modification of TiO_2 .

Key words: titanium dioxide; preparation; crystalline transition

光催化过程中的光催化氧化法是一种重要的氧化技术, 该方法通过催化剂在光照下产生高活性自由基来破坏有机物分子结构, 最终达到矿化有毒的、生物难降解有机物的目的^[1-3]。 TiO_2 具有良好的紫外光吸收性能和光催化活性, 并且对人体无毒、价廉, 是最有应用前途的光催化剂。但是, 在制备过程中 TiO_2 容易发生从锐钛矿-金红石的相变, 使其催化剂的活性及使用寿命降低, 由于锐钛矿型二氧化钛或混晶二氧化钛的催化活性优于金红石型的二氧化钛, 因此, 调控二氧化钛从锐钛矿-金红石相的转化程度, 对提高二氧化钛的催化活性和使用寿命具有重要的意义, 了解和掌握其相转变规律对催化剂载体及催化剂的设计与制备具有重要参考价值。

1 二氧化钛的晶体结构以及晶型转变的特点

二氧化钛有 3 种晶体结构, 分别为属于正交晶系的板钛矿 (brookite)、立方晶系的锐钛矿 (anatase) 和金红石 (rutile)。其中金红石型和锐钛矿型的晶胞中的分子数分别为 2 和 4, 晶胞结构如图 1 所示^[4]。



(a) 金红石型 (b) 锐钛矿型

图 1 的晶胞结构

Fig.1 Cell structure of TiO_2

收稿日期: 2009-6-30, 修回日期: 2009-09-14。

基金项目: 国家科技支撑计划项目, 编号: 2008BAC32B05-3。

第一作者简介: 唐爱东 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料化学。E-mail: tangaidong@126.com。

锐钛矿型和金红石型晶胞结构差异归因于 Ti—O₆ 八面体的排列方式不同,锐钛矿型 TiO₂ 中 Ti—O₆ 八面体是以共顶点方式连结,而金红石型 TiO₂ 中八面体则是以共边且层与层间共顶点组成。金红石的 Ti—O₆ 八面体之间的 Ti—Ti 距离较锐钛矿中的 Ti—Ti 近,因而晶格能比锐钛矿高^[5]。金红石型 TiO₂ 是热力学稳定相,锐钛矿型 TiO₂ 是亚稳相,从锐钛矿至金红石型的相变是不可逆相变,不存在特定的相变温度,通常在 550~1 000℃ 范围发生相变,且相变过程比较缓慢。

2 二氧化钛多晶之间的协同作用

研究发现:纯锐钛矿型二氧化钛的催化性能好,金红石型二氧化钛催化效能较低,但是在一定条件下,金红石相和锐钛矿相 TiO₂ 颗粒可协同增效,即具有混晶效应^[6-7]。混晶效应并不是简单的锐钛矿与金红石的混合,而是表面为金红石薄层而内部为锐钛矿型的包覆型混晶结构,表面的金红石薄层并不阻挡锐钛矿激发价带电子所需的光线,故不影响锐钛矿型 TiO₂ 价带电子的激发。由于两种晶型的 TiO₂ 费米能级不同,在两相界面间能产生 Schottky 势垒,可促进电子及空穴的转移、分离并迁移到催化剂的表面,同时由于两相接触紧密,使得这种粒子内部的电子-空穴的分离效率较高,因而具有较高的光催化活性,这种现象即为混晶效应^[8-9]。Lei 等^[10]的实验结果表明:通过控制溶剂水和乙醇的比例能够调控金红石和锐钛矿的组成,随着乙醇含量的增大,锐钛矿型二氧化钛的比例可以达到 100%。以甲醛为目标降解物,催化时间相同,锐钛矿含量为 60% 时催化效率最高,分别是纯锐钛矿和金红石催化效率的 270% 和 400%。何都量^[11]等通过控制煅烧温度得到不同晶型比例的二氧化钛,以四氯苯甲酸为目标分解物研究了二氧化钛的晶型对催化效率的影响。结果表明:纯锐钛矿型 TiO₂ 的分解效率为 76.9%,而混晶中锐钛矿型质量分数为 77.9% 时催化效率可达 90.2%。刘曙光等^[12]催化降解亚甲基兰实验表明,锐钛矿质量分数为 76.12%、金红石质量分数为 23.88% 时 1 h 内光降解率达 98%。以上结果说明:包覆型混晶结构的二氧化钛具有更为优越的催化性能。为了获得具有优异催化性能的二氧化钛基催化剂,合理地控制二氧化钛的晶型是催化剂制备的关键技术之一。

3 二氧化钛晶型转变的调控技术

TiO₂ 晶型调控技术包括两个方面:一是获得纯锐钛矿型 TiO₂ 或混晶 TiO₂;二是找到提高或降低晶转温度的规律。调控二氧化钛晶型转变包括多种方

法,如控制处理温度可直接控制 TiO₂ 晶型;掺杂离子和氧化物能够间接影响 TiO₂ 晶型。大量的实验研究发现了不少的规律,这对合理地设计催化剂的晶型,指导催化剂的合成,优化催化剂的催化性能有重要的意义。

3.1 温度调控

TiO₂ 晶型转变主要取决于热处理过程,在高于 600℃ 热处理过程中,锐钛矿向金红石相转化,在 TiO₂ 表面发生不可逆的脱羟基反应,即金红石相的表面羟基化程度低于锐钛矿相,而表面的羟基团—OH 是用来俘获空穴,生成 OH· 自由基,同时吸收氧气(去捕获电子)和有机分子,从而降低了二氧化钛的催化性能。锐钛矿结构转变为金红石型结构是一级不可逆相变。高伟等^[13]的实验结果表明:在低于 550℃ 煅烧,锐钛矿质量分数为 100%;550℃ 时,锐钛矿的质量分数为 98%;温度升高,金红石型的比例逐渐增加,当焙烧温度高于 700℃ 时,样品几乎全部转为金红石型;而且在同一温度下随着焙烧时间的延长,金红石所占比例逐渐提高。Jung^[14]等研究发现:煅烧温度为 500℃ 减小了 TiO₂ 的比表面积,但能够改进锐钛矿的结晶度,使 TiO₂ 表面活性点更高,很容易与氧分子发生反应,从而提高了催化剂的催化性能。而且在高温热处理过程中,二氧化钛的晶粒尺寸发生变化,而晶粒尺寸对二氧化钛的晶型转化有重要的影响。Cooper 等^[15]的实验结果表明:当晶粒尺寸小于 14 nm 时,锐钛矿比金红石稳定;当晶粒尺寸大于 30 nm 时金红石型二氧化钛变得非常稳定。Chen^[16]等发现:煅烧温度发生变化时,锐钛矿的晶粒尺寸发生变化比金红石相的晶粒尺寸变化大,而且随着煅烧温度的提高,二氧化钛的比表面积变小,催化性能变低。可见通过调节煅烧温度可以直接或间接控制颗粒的尺寸调控二氧化钛的晶型。

干燥温度也是一个重要的影响因素,低温干燥的氧化物呈无定型状态存在,而高温则有锐钛矿出现。低温超临界干燥处理则是一种能够使二氧化钛保持分子水平或纳米级,防止分离相区出现的有效方法,能够消除气液界面的存在引起的界面张力,避免二氧化钛骨架的坍塌^[17]。林发蓉^[18]等采用超临界干燥制备的 TiO₂ 在 800℃ 时锐钛矿是主要晶型,而且在 800℃ 时光催化降解活性艳红 X-3B 活性具有与 Degussa P25 商品催化剂相当的光催化活性,这可能是由于高温有利于 TiO₂ 结晶度的提高,降低了充当光生电子-空穴对复合中心的缺陷的浓度。何代平^[19]的实验结果也同样说明,超临界干燥不仅可以直接制得锐钛矿型纳米 TiO₂,而且除 1 000℃ 焙烧的 TiO₂ 为纯的金红石相外,其余温度下(270~800℃)干燥、焙烧的样品均为单一的锐钛矿相,且锐钛矿衍射峰的强度随着焙烧

温度的升高而逐渐增强,表明采用超临界干燥制得的TiO₂具有很强的抗晶相转变能力,且锐钛矿相的结晶度随焙烧温度的升高而不断提高。

3.2 氧化物调控

TiO₂的能带结构特点决定了它只能被紫外光辐射激发,使得其应用受到很大的限制,复合半导体能够使二氧化钛向可见光区扩展,提高二氧化钛的催化性能,在研究过程中发现氧化物是调控二氧化钛晶型转变的有效手段之一。

复合金属氧化物可以促进或抑制TiO₂的晶型转变。金属氧化物熔点对比情况见表1。金属氧化物熔点低于TiO₂熔点(1 840 °C)时,可促进锐钛矿型TiO₂向金红石型转变;而金属氧化物熔点高于TiO₂熔点时,可阻碍晶型转变,且差距越大,抑制或促进作用越明显^[20-22]。

表1 金属氧化物的熔点一览表

Tab.1 Melting temperature of some metal oxides

氧化物	V ₂ O ₅	MoO ₃	SnO ₂	α-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃
熔点/°C	750	795	1127	1562	1590	1975	1840	2100	2210	2300

Jung等^[23]研究表明:掺入Al₂O₃对锐钛矿型TiO₂向金红石型TiO₂的转变有明显的阻碍作用,当煅烧温度高达800 °C时,锐钛矿型TiO₂仍是主要晶型结构。井立强等^[24]研究了Ce₂O₃、La₂O₃掺杂对二氧化钛晶型转变的影响,发现La和Ce的掺杂直接影响TiO₂由无定型态向结晶型态的转变,且对TiO₂的相变起到抑制作用,由于镧氧化物的熔点比铈的高,故镧对TiO₂相变的抑制作用比铈大。王志义等^[25]的实验结果表明:复合ZnO后,TiO₂晶型转变和晶粒生长均受到抑制,其相变温度范围为700~950 °C。

非金属氧化物也可以调控TiO₂的晶型。复合SiO₂能够有效地调控TiO₂的晶型转变的程度,并且能够提高TiO₂的催化性能。SiO₂-TiO₂是优良的催化剂载体,复合SiO₂能够有效地提高TiO₂基催化剂的使用寿命,而且TiO₂-SiO₂复合载体比TiO₂比表面积更大,酸性更强。Kobayashi^[26]等对V₂O₅-TiO₂-SiO₂降解NO的研究表明:在SiO₂存在的条件下,V₂O₅的分散性和催化效果均明显优于纯TiO₂。Periyat等^[27]研究了复合不同硅含量对稳定锐钛矿型TiO₂的作用,当加入质量分数为15%的SiO₂时TiO₂煅烧到1 000 °C时才会出现金红石型TiO₂。Ida^[28]等采用溶胶凝胶法制备了TiO₂包覆SiO₂复合光催化剂,发现在500 °C时开始出现锐钛矿型TiO₂,直到800 °C时才出现金红石型TiO₂。姚超^[29]等的实验结果同样证明了SiO₂对纳米TiO₂的晶粒生长有显著的抑制作用。SiO₂-TiO₂的光催化性能明显优于纯TiO₂,其作用机理可能是因为TiO₂与SiO₂

形成了Ti—O—Si桥氧结构,增加了半导体TiO₂微粒的比表面积与表面缺陷,有利于半导体光生电子-空穴的分离,促进了光催化反应,而且Ti—O—Si键有效地抑制了锐钛矿向金红石的转变,增加锐钛矿的稳定性,并阻止TiO₂晶粒的聚生长^[30-31]。

3.3 离子调控

3.3.1 金属离子掺杂对二氧化钛晶型转变的调控

被掺杂的金属离子能否抑制锐钛矿-金红石型转变取决于离子能否顺利进入二氧化钛结构中取代晶格中的钛离子以及此过程所产生的应力的^[32-33]。研究结果表明:当掺杂离子半径大于或小于Ti⁴⁺半径,掺杂离子进入TiO₂基体,产生晶格缺陷,提高了晶格能,而这些能量在发生相变之前要释放出来,使得锐钛矿型TiO₂更稳定,从而导致锐钛矿型→金红石型相变温度升高。掺杂离子半径大于Ti⁴⁺半径的Ag⁺使TiO₂从锐钛矿相向金红石相转变的起始温度较高,而且锐钛矿-金红石相变的温度范围变窄,晶型转变过程较快^[34]。Subramanian^[35]等掺杂离子半径小于Ti⁴⁺半径的Al³⁺后,TiO₂的锐钛矿型-金红石型相变温度也提高至约900 °C。当掺杂离子的半径与Ti⁴⁺半径相近时,有利于锐钛矿型→金红石型相变的进行。赵春^[36]等研究了V⁴⁺离子半径($r(V^{4+})=0.072$ nm)与Ti⁴⁺($r(Ti^{4+})=0.074$ nm)相近,很容易渗入TiO₂的晶格,并取代Ti⁴⁺而形成固溶体。但是由于V⁴⁺与Ti⁴⁺离子半径稍有差异,因此取代Ti⁴⁺后会产生相应的晶格应力,使Ti—O键容易断裂,为TiO₂的相变提供了条件。Fe³⁺、Co³⁺、Ni³⁺、Cr³⁺^[37]等离子掺杂有利于锐钛矿型-金红石型相变的进行的原因与V⁴⁺掺杂相似。

掺杂离子的化合价对二氧化钛的相变过程也有影响。Devi等^[38]的实验证实了在TiO₂掺杂Mo⁶⁺时,在700 °C时,只有锐钛矿存在,而掺杂Mn²⁺在700 °C就出现了金红石相了,其原因可能为高价离子(Mo⁶⁺)的掺杂,使费米能级和平带能向上漂移,表面势垒变高,空间电荷区变窄,光生电子-空穴在强电场下得到有效的分离,从而增强了光降解效果;而低价离子(Mn²⁺)的作用则相反。对于可变价态金属阳离子,岳林海等^[39]制备了稀土元素掺杂TiO₂,发现不同的稀土离子掺杂对锐钛矿向金红石相变影响的作用机理不同,Ce⁴⁺和Eu³⁺可促进相变的进行,而Tb³⁺则抑制相变,可见稀土离子掺杂对锐钛矿向金红石相变影响的作用机理更为复杂,还需进一步探讨。

3.3.2 阴离子掺杂对二氧化钛晶型转变的调控

一般认为,体积较小的低价阴离子有利于金红石型二氧化钛的生成,而体积较大的高价阴离子则有利于锐钛矿型二氧化钛的生成。陈代荣等^[40]等人通过平行实验,研究了一系列离子对相变的影响。实验表

明:与自备的纯 TiO_2 相比,加入摩尔分数为 0.05% 的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 能够促进锐钛矿的形成,同样加入 0.05% 的 Cl 和 F 后,金红石型二氧化钛的含量分别提高了 9% 和 15%,可见掺杂 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 能够抑制相变,而掺杂 Cl 和 F 能够促进相变。但是也有相反的情况,Yu 等^[41]研究了当 $V(\text{NH}_4\text{F}):V(\text{H}_2\text{O})=1:10$ 以上时在 700 °C 煅烧 1 h 可得到纯锐钛矿型二氧化钛,说明把 F 掺杂到 TiO_2 阻止锐钛矿型-金红石型相变。Liu 等^[42]发现掺杂 N^{3-} 以后,可以降低二氧化钛半导体的禁带宽度,使照射光从紫外向可见光扩展,对降低生产成本有重要意义。Tian 等^[43]研究了 S^{2-} 掺杂量对二氧化钛锐钛矿与金红石的比例的影响,结果表明掺杂 S^{2-} 越多,钛锐矿型二氧化钛所占的比例越高。

3.3.3 阴阳离子共掺杂对二氧化钛晶型转变的调控

阴阳离子共掺杂可以有效地调控二氧化钛晶型转变,并且能够提高 TiO_2 的光催化活性。周立明等^[44]制备了一种新型的 Ag 与 S、C 共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂,其中 C 和 S 能以碳酸盐或硫酸盐的形式稳定掺杂 Ag^+ , $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{S}$ 共掺杂 TiO_2 可抑制 TiO_2 由锐钛型向金红石型转变,提高相变温度至 600 °C 以上。并且 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{S}$ 共掺杂 TiO_2 为锐钛型,具有较高的光催化活性。周亮等^[45]利用水解共沉淀法制备了氮铈共掺杂纳米 TiO_2 , 450 °C 下煅烧 3 h 制备的纳米 TiO_2 粉体均为锐钛型,氮、铈共掺杂能抑制锐钛矿晶粒的生长,减少团聚,使晶粒细化,光催化降解甲基橙实验结果表明,当 Ce^{4+} 掺杂量为 0.6% 时, $\text{Ce}_2\text{N}_2\text{TiO}_2$ 的光催化效率最高,约为纯二氧化钛的 2 倍。

4 TiO_2 掺杂改性的计算模拟

进行表面改性处理是提高 TiO_2 光学、电学和光催化等性能非常有效的方法。目前掺杂 TiO_2 的制备和研究已经取得了一定的进展。但是,掺杂离子对相变产生影响的原因还不明确,而且掺杂后 TiO_2 的相变机理还处于假设阶段,光凭做实验是很难具体地描绘,需要借助模拟计算的方法来详细阐述,这也强调了模拟计算是实验的重要的补充。Asahi 等^[46]对氮掺杂 TiO_2 可见光响应型光催化剂进行了研究,从理论上计算了掺 N 的 TiO_2 的能带结构,认为 TiO_2 中的 O 位置被 N 原子取代,掺氮 TiO_2 的可见光响应归因于 N 的 $2p$ 通过与 O 的 $2p$ 态的混合而导致禁带宽度变窄。陈琦丽等^[47]用第一性原理能带计算方法和超晶胞模型计算金红石型相 TiO_2 掺杂过渡金属元素的电子结构,计算结果表明,杂质原子的 t_{2g} 态对 TiO_2 起了对重要作用,如 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的掺杂都有可能使 TiO_2 吸收带出现红移现象或产生在可见光区的吸收。

5 结论与展望

综上所述,前人研究成果主要体现在以下几个方面:

1)合理地控制处理温度可直接控制 TiO_2 晶型,而且表面为金红石薄层而内部为锐钛矿型的包覆型混晶结构具有更好的催化活性;

2)复合金属氧化物或非金属氧化物对 TiO_2 晶型具有规律性的影响。金属氧化物熔点低于 TiO_2 熔点时,可促进锐钛矿型 TiO_2 向金红石型转变;而金属氧化物熔点高于 TiO_2 熔点时,可阻碍晶型转变,且差距越大,抑制或促进作用越明显。

3)大量的研究表明:掺杂离子的离子半径、化合价、离子大小对二氧化钛晶型转变及催化性能有明显的影响,当掺杂离子半径大于或小于 Ti^{4+} 半径,使得锐钛矿型 TiO_2 更稳定;当掺杂离子的半径与 Ti^{4+} 半径相近时,有利于锐钛矿型向金红石型转变;但稀土离子掺杂对锐钛矿向金红石相变影响的作用机理更为复杂,还需进一步探讨。

4)研究表明:体积较小的低价阴离子有利于金红石型二氧化钛的的生成,而体积较大的高价阴离子则有利于锐钛矿型二氧化钛的的生成;阴阳离子共掺杂可以有效地调控二氧化钛晶型转变,并且能够提高 TiO_2 的光催化活性。

5)应用理论计算对二氧化钛掺杂改性以及催化性能进行模拟是实验的重要的补充,深入开展二氧化钛晶型转变的模拟计算对指导二氧化钛晶型转变的试验研究具有重要的意义。

参考文献 (References):

- [1] PU Y Y, FANG J Z, PENG F. Microemulsion synthesis of nano-sized $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ particles and their photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(3):251-256
- [2] QOURZAL S, BARKA N, TAMIMI M, et al. Sol-gel synthesis of TiO_2 - SiO_2 photocatalyst for β -naphthol photodegradation[J]. Materials Science & Engineering, 2008, 9(15):1-18
- [3] JENOG S, CHAN S, TAE O. Structural and chemical characterization of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multicomponent particles during aerosol formation in a co-flow diffusion flame[J]. Advanced Powder Technol, 2006, 5(17):495-508
- [4] 肖奇, 邱冠周, 胡岳华. 纳米二氧化钛的制备及应用新进展[J]. 材料导报, 2000, 14(8):35-37
- [5] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002
- [6] 孙丽萍, 高山, 赵辉, 等. 纳米二氧化钛的晶型转变及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2005, 5(35):632-634
- [7] 符春林, 魏稀文. 二氧化钛晶型转变研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(3):45-47
- [8] 王鲁燕. 不同结构纳米 TiO_2 - SiO_2 复合氧化制备、表征和比较研究[D]. 太原:太原理工大学, 2008

- [9] 赵敬哲, 王子悦, 王莉玮. 超细多孔 TiO₂ 的制备及机理研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20:115-118
- [10] SHI L, WENG D. Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20:1 263-1 267
- [11] 何都良, 王传海, 夏明芳, 等. 纳米 TiO₂ 的晶相控制及其光催化活性研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(6):6-9
- [12] 刘曙光, 魏伟. 混晶结构纳米 TiO₂ 粉体的制备与性能表征[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(6):1 089-1 093
- [13] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO₂ 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22 (4):660-662
- [14] JUNG K Y, PARK S B, MASAKAZU. An photocatalytic and photoactivity of titania particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 2005, 170: 247-252
- [15] COOPRE IAN L, EGERTON TERRY A, FULIAN QIU. A model of growth of titanium dioxide crystals with simultaneous transformation from anatase to rutile[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29:637-646
- [16] CHEN Y F, LEE C Y, YENG M Y, et al. The effect of calcinations temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 247:363-370
- [17] 肖锋, 叶健东, 王秀鹏, 等. 干燥方法对化学沉淀法合成 HA 粉团聚的影响[J]. 硅酸盐通报, 2006, 34(1):3-5
- [18] 林发蓉, 何代平, 蔡铎昌, 等. 超临界干燥法制备的锐钛矿 TiO₂ 纳米晶的性能研究[J]. 西华师范大学学报, 2007, 28(1):49-52
- [19] 何代平. 干燥法对纳米 TiO₂ 晶相及其光催化活性的影响[J]. 应用化学, 2007(8):751-754
- [20] COLMENARES J C, ARAMENDIA A, MARINA S M, et al. Characterization and photocatalytic activity of different metal doped titania systems[J]. Applied Catalysis A:General, 2006, 3 (7): 120-127
- [21] XU J P, SHI S B, LI L, et al. Effect of manganese ions concentration on the anatase-rutile phase transformation of TiO₂ films[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2009, 6:1-4
- [22] DIAMANDESCUS L, VASILIU F, TARABASANU-MIHAILA D, et al. Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112:146-153
- [23] JUNG Y S, KIM D W, KIM Y-S, et al. Synthesis of alumina-titania solid solution by sol-gel method[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69:1 464-1 467
- [24] 井立强, 孙晓君, 辛柏福, 等. 掺杂镧和铈的 TiO₂ 纳米粒子的结构相变[J]. 材料科学与工艺, 2004(2):148-152
- [25] 王志义, 史献峰, 崔作林. ZnO 异质复合对纳米 TiO₂ 晶型转变和晶粒生长的影响[J]. 硅酸盐通报, 2006, 34(9):1 078-1 083
- [26] KOBAYASHI M, KUAM R, MASAKI S. TiO₂-SiO₂ and V₂O₅/TiO₂-SiO₂ catalyst: physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Applied Catalysis B: Environ, 2005, 60:173-179
- [27] PERIYAT P, BAIJU K V, MUKUNDAN P, et al. High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 349:13-19
- [28] IDA J, YOSHIKAWA T, MATSUYAMA T. TiO₂ coating on silica particles by of deposition sol-gel-derived nano-particles[J]. Advanced Powder Technol, 2007, 18(3):329-348
- [29] 姚超, 高国生, 林西平, 等. SiO₂ 对金红石相纳米 TiO₂ 热稳定性的影响[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(4):1-4
- [30] 陈前林, 吴建青, 王龙现. SiO₂ 的加入方法对高温稳定型纳米 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(6):12-14
- [31] 封娜, 郑治祥, 徐光青, 等. TiO₂/SiO₂ 复合粉体的制备及催化性能的研究[J]. 合肥工业大学学报, 2006, 29(6):651-654
- [32] 李凡修, 陆晓华, 梅平. 金属离子掺杂对纳米 TiO₂ 晶型转变影响作用机制的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9):13-16
- [33] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO₂ 的光催化性能研究进展[J]. 催化学报, 2001, 22(2):215-218
- [34] 熊建裕, 乔学亮, 陈建国. 银掺杂对二氧化钛晶型转变的影响[J]. 陶瓷学报, 2005, 26(2):84-86
- [35] SUBRAMANIAN V, ZHENG N, SEEBAUER E G, et al. Synthesis of high-temperature titania-alumina supports[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45:3 815-3 820
- [36] 赵春, 钟顺和. V₂O₅-TiO₂ 复合半导体光催化材料结构及光响应性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2):238-242
- [37] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂 - 罗丹明 B 的光催化降解[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6):958-960
- [38] GOMATHI D L, GIRRIKISH K S, NARASIMH M B, et al. Influence of Mn²⁺ and Mo⁶⁺ dopants on the phase transformations of TiO₂ lattice and its photo catalytic activity under solar illumination[J]. Catalysis Communications, 2009, 10:794-798
- [39] 岳林海, 水淼, 徐铸德. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2000, 27(1): 69-74
- [40] 陈代荣, 孟祥建, 李博, 等. 偏钛酸作前驱体水热合成 TiO₂ 微粉[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1):110-114
- [41] YU J G, YU J C, CHENG B, et al. The effect of F-doping and temperature on the structural and textural evolution of mesoporous TiO₂ powders [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 147: 372-380
- [42] LIU J, QINA W L, ZUO S L, et al. Solvothermal-induced phase transition and visible photocatalytic activity of nitrogen-doped titania[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163:273-278
- [43] TIAN H, MA J, Li K, et al. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange[J]. Ceramics International, 2009, 35:1 289-1 292
- [44] 周利民, 王一平, 黄群武, 等. Ag/S/C 共掺杂纳米 TiO₂ 的制备与光催化活性[J]. 半导体光电, 2008, 29 (1):365-369
- [45] 周亮, 邓健, 廖力夫, 等. 氮铈共掺杂纳米 TiO₂ 的制备和光催化活性研究[J]. 应用化工, 2008, 37 (8):857-861
- [46] ASahi R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide[J]. Science, 2001, 293: 269-271
- [47] 陈琦丽, 唐超群. 过渡金属掺杂金红石相 TiO₂ 能带结构的第一性原理计算[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24 (4):514-516