



魏声培, 安 娅, 秦好丽. 水杨酸分子印迹掺氮 TiO_2 粉末的制备及在可见光下的选择性光催化研究[J]. 华南农业大学学报, 2016, 37(4): 134-140.

水杨酸分子印迹掺氮 TiO_2 粉末的制备及在可见光下的选择性光催化研究

魏声培, 安 娅, 秦好丽

(贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要:【目的】改善 TiO_2 在可见光下对污染物的选择性降解能力。【方法】采用改进的分子印迹溶胶-凝胶技术,以尿素、水杨酸分别为氮源和模板分子,制备水杨酸分子印迹掺氮 TiO_2 粉末。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)和低温 N_2 物理吸附-脱附(BET)等技术对制备样品进行表征。【结果】样品均为锐钛矿相,氮掺杂致使 TiO_2 光吸收带边红移,分子印迹使 TiO_2 具有了更为发达的孔结构和孔型,掺杂和分子印迹均有效地增大了比表面积。可见光下,与催化降解苯甲酸及甲基橙相比,分子印迹掺氮 TiO_2 对水杨酸的选择性降解率较高,达 96.0%。【结论】水杨酸分子印迹和氮掺杂有效地改善了 TiO_2 的选择性和可见光活性。

关键词: TiO_2 ; 氮掺杂; 分子印迹; 可见光; 选择性降解; 水杨酸
中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2016)04-0134-07

Preparation of salicylic acid molecularly imprinted and N-doped TiO_2 powders and their selective photocatalytic activity under visible light

WEI Shengpei, AN Ya, QIN Haoli

(School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract:【Objective】To improve selective degradation ability of catalyst (TiO_2) under visible light.【Method】Salicylic acid molecularly imprinted and N-doped TiO_2 powders were synthesized by an improved molecularly imprinted sol-gel technique using urea as a nitrogen (N) source and salicylic acid as a template molecule. The samples were characterized by XRD, TEM, UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometer and N_2 adsorption-desorption.【Result】All samples were anatase. The red-shift of absorption band was caused by doping nitrogen to TiO_2 . The better-developed pore structure and pass were due to molecular imprinting technique, and the enlarged specific surface area was generated by N-doping and molecularly imprinting. Compared to benzoic acid and methyl orange, TiO_2 selective photodegradation rate of salicylic acid (96.0%) was higher under visible light using molecularly imprinting and N-doping.【Conclusion】The selectivity and visible-light photoactivity of TiO_2 can be effectively improved using salicylic acid molecularly imprinting and N-doping.

Key words: titania; nitrogen-doped; molecular imprinting; visible light; selective degradation; salicylic acid

光催化剂二氧化钛(TiO₂)具有化学性质稳定、降解能耗低、无二次污染等优点,应用前景十分广阔。然而,从光催化效率来看,TiO₂禁带宽度较大(约3.20 eV),只能在紫外光照射下发生催化作用,可利用的太阳光不足5%^[1],使其在太阳能光催化分解制氢及环境污染治理等领域的大规模推广和应用受到限制;从光催化反应机理来看,TiO₂光催化降解有机污染物是一个自由基控制过程^[2],对污染物没有选择性,使得污染体系中低浓度、高毒性的污染物得不到有效降解。分子印迹技术(Molecular imprinting technique)是制备在空间结构和结合位点上与某一模板分子完全匹配且对目标分子具有特异识别能力的高分子材料的技术^[3],其概念自被提出以来,就逐渐在材料学、传感器以及污染物分析等领域得到了广泛的应用。利用分子印迹技术制备TiO₂分子印迹光催化材料是近年来TiO₂选择性光催化研究的方向之一^[4]。Zhu等^[5-7]将分子印迹技术与TiO₂结合,制备出对4-氯酚、2-硝基酚等高毒性有机污染物具有特异识别能力的人工抗体型光催化剂;Xu等^[8]把纳米TiO₂粒子作为印迹基质,以DBT为模板分子、MAA和EGDMA分别为功能单体和交联剂,利用表面分子印迹技术制备出对DBT具有良好选择性的分子印迹聚合物。但这些传统分子印迹方法冗长且制备条件苛刻,研究者们开始尝试简化制备过程,并同时进行元素掺杂。Dovrat等^[9]在合成钛矿型TiO₂的过程中,利用模板分子中的羟基官能团与钛(IV)的相互作用,直接将羟甲基磷酸二乙酯印迹至TiO₂材料中;邓芳^[10]以钛酸丁酯为钛源和功能单体,利用溶胶-凝胶法直接制备甲基橙分子印迹型TiO₂。Wang等^[11]在硫掺杂TiO₂基础上利用表面分子印迹技术制备出了对水杨酸具有特异识别能力且具有可见光活性的硫掺杂TiO₂分子印迹聚合物。

本研究在课题组前期氮元素掺杂TiO₂的基础上^[12-14],将溶胶-凝胶法制备掺氮TiO₂技术与分子印迹技术相结合,以尿素及水杨酸分别作为氮源和模板分子,制备对水杨酸有特异识别性且对可见光有响应的水杨酸分子印迹掺氮TiO₂粉末。采用X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)和低温N₂物理吸附-脱附(BET)技术对材料的结构、光吸收特性及比表面积等进行表征,并结合可见光条件下对水杨酸、苯甲酸、甲基橙等物质的降解效果及动力学研究,考察水杨酸分子印迹掺氮TiO₂对目标污染物水杨酸的可见

光活性和选择性降解能力。

1 材料与方法

1.1 材料及制备

将一定量钛酸丁酯和无水乙醇混合为a液,在强力搅拌下逐滴滴入由冰乙酸、双蒸水和无水乙醇混合的b液中,混合搅拌30 min后,加入1 mol·L⁻¹的尿素溶液3 mL,继续搅拌60 min,室温下风干并研磨,得到掺氮TiO₂前驱体;不加尿素得纯TiO₂前驱体。将前驱体直接于马弗炉中400℃煅烧3 h,分别得掺氮TiO₂粉末(记为N-TiO₂)和纯TiO₂粉末(记为TiO₂)。

配制一定量1 mol·L⁻¹的水杨酸-乙醇溶液,加入上述前驱体强力搅拌180 min,再次风干并研磨,400℃煅烧3 h,分别得水杨酸分子印迹掺氮TiO₂粉末(记为N-TiO₂-SA)和水杨酸分子印迹TiO₂粉末(记为TiO₂-SA)。

所用试剂均为分析纯,光催化反应装置及长弧氙灯(PLS-LAX型)均为北京泊菲莱科技有限公司定制。

1.2 光催化剂的表征

采用日本理学D/max2 200型X射线衍射仪检测样品的晶型结构,测试条件为:铜靶(Cu Ka, λ = 0.154 06 nm),40 kV,40 mA,2θ扫描范围为20°~90°。采用日本岛津UV-2450型紫外-可见扫描光谱仪(UV-Vis)测量样品在300~700 nm波长范围内的漫反射吸收光谱。样品比表面积和孔径分布情况采用美国康塔仪器公司比表面积和孔径分布测定仪NOVA 2 200 e测定,测试条件:N₂吸附,77 K。采用FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 200 kV场发射透射电子显微镜观察晶粒形貌。

1.3 光催化活性研究

1.3.1 光催化剂可见光活性测试 在可见光照射下,通过对水杨酸的降解,考察样品的可见光活性。具体过程为:准确称量TiO₂、N-TiO₂、TiO₂-SA、N-TiO₂-SA样品各0.4 g,分别放入盛有400 mL 10 mg·L⁻¹水杨酸溶液的反应器中,暗处搅拌30 min达到吸附平衡后,采用500 W的长弧氙灯模拟可见光源对溶液进行照射。降解过程中定时抽取悬浊液,于2 000和12 000 r·min⁻¹转速下分别离心20 min,吸取上清液通过紫外可见分光光度计于296 nm波长处测定吸光度。

1.3.2 光催化剂选择性降解能力测试 分别选取与水杨酸(SA)分子结构相似的苯甲酸(BA)和分子

结构不同的甲基橙(MO)为模型污染物。在可见光条件下,具体过程同 1.3.1,苯甲酸和甲基橙水溶液分别于 226 和 464 nm 波长处测定吸光度。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为 400 ℃、煅烧 3 h 后样品 TiO₂、N-TiO₂、TiO₂-SA 和 N-TiO₂-SA 的 XRD 衍射图。从图 1 中可以看出,掺杂或分子印迹修饰对 TiO₂ 的晶型没有影响,4 个样品均为锐钛矿相,且晶型较好。各衍射谱中除 TiO₂ 衍射峰外并没有出现其他 N-Ti、N-O 杂质峰,可能是氮含量较低或者高度分散在 TiO₂ 晶格内部所致^[15]。利用 Jade 6.5 软件计算出 TiO₂、TiO₂-SA、N-TiO₂ 和 N-TiO₂-SA 的平均粒径分别为 13.9、15.5、12.8、和 14.1 nm,说明掺杂和分子印迹对晶粒生长均有一定影响,但由于掺杂或印迹量较小,所以粒径变化不明显。

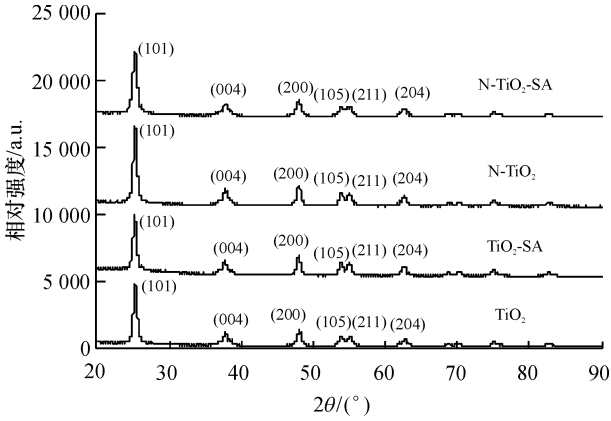
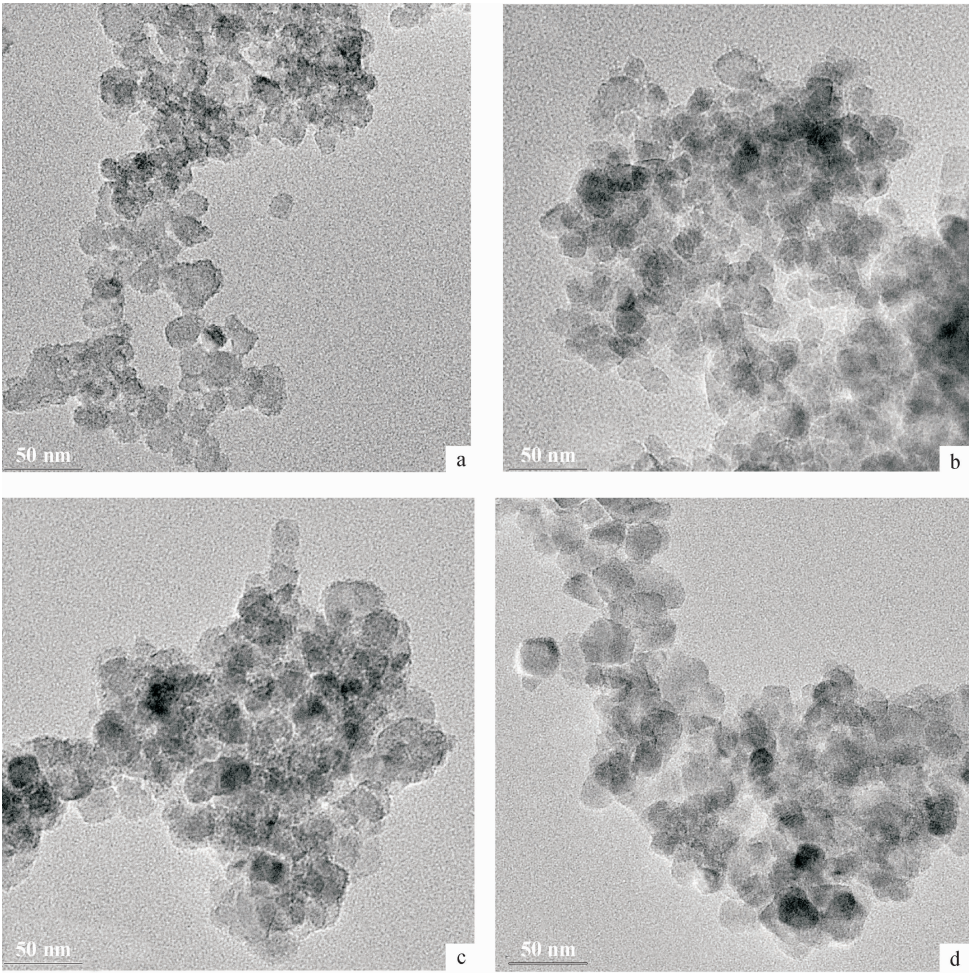


图 1 样品的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of samples

2.2 TEM 分析

图 2 为 4 个样品的 TEM 照片。图 2 显示,所制备的样品粒径大小均匀,分散性好。4 个样品平均粒径均为 10 ~ 20 nm,其中 TiO₂-SA 的晶粒尺寸比纯 TiO₂ 稍大,而 N-TiO₂ 的晶粒尺寸比纯 TiO₂ 稍小,与 XRD 表征中计算结果基本一致。



a: N-TiO₂-SA; b: N-TiO₂; c: TiO₂-SA; d: TiO₂。

图 2 样品的 TEM 图

Fig.2 TEM images of samples

2.3 BET 分析

图3为样品的N₂吸附-脱附曲线图。图3显示,4个样品的吸附等温曲线都有一个吸附滞后回环,为IUPAC中IV型曲线,说明材料具有介孔结构。当相对压力低于0.30时,吸附量随着相对压力的增大而逐渐增加,此时N₂分子以单层或多层吸附在孔内表面^[16];相对压力在0.30~0.75时,吸附量产生突越,N₂开始渗入气孔发生毛细凝结;而当相对压力大于0.75时,吸附量基本不再发生变化,表明吸附已达到饱和。在吸附滞后回环出现的相对压力范围内,纯TiO₂、N-TiO₂、TiO₂-SA和N-TiO₂-SA的N₂吸附体积呈增大趋势,孔容积分别为0.115、0.129、0.156和0.163 cm³·g⁻¹,说明掺杂氮或分子印迹改性均可增大TiO₂的孔容积,且掺杂氮和分子印迹同时改性TiO₂的孔容积最大。表1为样品的晶粒大小及BET数据。从表1可以得出,TiO₂-SA、N-TiO₂和N-TiO₂-SA的粒径分别是纯TiO₂的1.1、0.9和1.0倍,粒径大小相差不大,但比表面积却分别是纯TiO₂的1.4、1.3和1.8倍,说明掺杂氮或分子印迹改性可使TiO₂具有更发达的孔隙结构,有效地增加了比表面积。

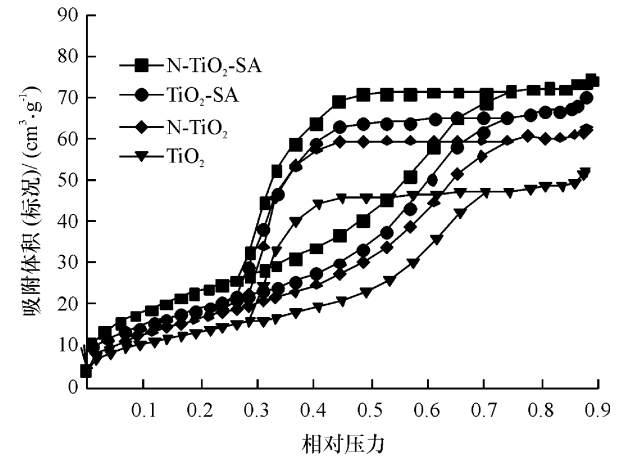


图3 样品的N₂吸附-脱附曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples

表1 样品的晶粒大小及 BET 数据

Tab.1 Crystal sizes and BET data of samples				
样品	粒径/ nm	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
TiO ₂	13.9	51.6	0.115	8.9
N-TiO ₂	12.8	67.2	0.129	7.7
TiO ₂ -SA	15.5	73.0	0.156	8.4
N-TiO ₂ -SA	14.1	90.6	0.163	7.2

图4为样品的孔径分布图。图4中显示,4个样品的孔径分布较窄,集中在2~10 nm之间,均为介

孔结构。其中TiO₂、TiO₂-SA和N-TiO₂-SA的最可几孔径均为6.4 nm,平均孔径分别为8.9、8.4和7.2 nm,而N-TiO₂的最可几孔径为5.3 nm,平均孔径为7.7 nm。介孔结构是由晶粒之间堆积而形成,孔径大小及分布反映出晶粒大小的变化^[17],一般晶粒粒径越大,孔径也越大^[18-21]。结合XRD和TEM的分析结果,N-TiO₂晶粒粒径较小,所以其孔径偏小。图4还可看出,掺杂和分子印迹改性样品的孔径分布图峰值相比纯TiO₂均明显增大,说明改性后样品的孔隙发达程度明显增强^[22]。另外,纯TiO₂孔径分布为单峰,而掺杂和分子印迹改性样品为双峰或三峰,且在2~5 nm之间分子印迹样品TiO₂-SA和N-TiO₂-SA的小峰峰值比掺杂样品N-TiO₂的更大,说明掺杂虽然使TiO₂增加了一定数量的小孔,但分子印迹使TiO₂具有了更多更发达的孔结构和孔型,这些孔结构和孔型与分子印迹除掉模板分子后留下的空穴相关。

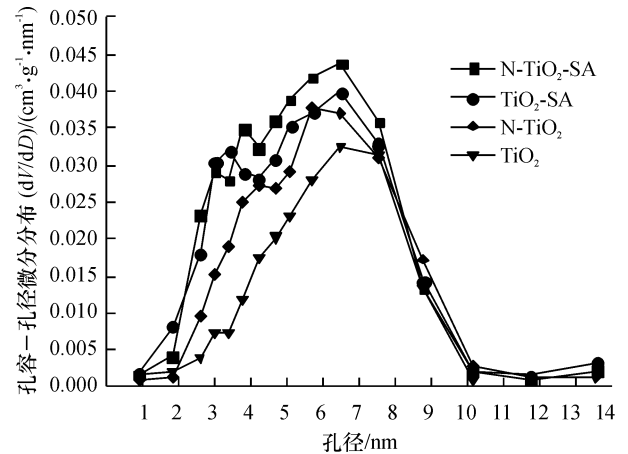


图4 样品的孔径分布图

Fig.4 Pore size distribution of samples

2.4 DRS 分析

为考察光催化剂的吸光特性,对各样品进行了固体紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱分析。图5为样品的紫外-可见漫反射吸收谱图。由图5可见,4种材料在可见光区的吸收程度相对紫外区都明显减弱。其中,N-TiO₂和N-TiO₂-SA样品相对于TiO₂和TiO₂-SA样品吸收带边有所红移,且在可见光区光吸收强度均有所增大;而水杨酸分子印迹样品(TiO₂-SA)的光吸收带边红移程度和可见光吸收强度相对于纯TiO₂几乎没有变化,且N-TiO₂-SA相对于N-TiO₂也没有发生明显变化。综上所述,对于本研究所制备的样品来说,氮的掺杂可有效改变TiO₂的光吸收带边,而水杨酸分子印迹对TiO₂的光吸收没有影响。

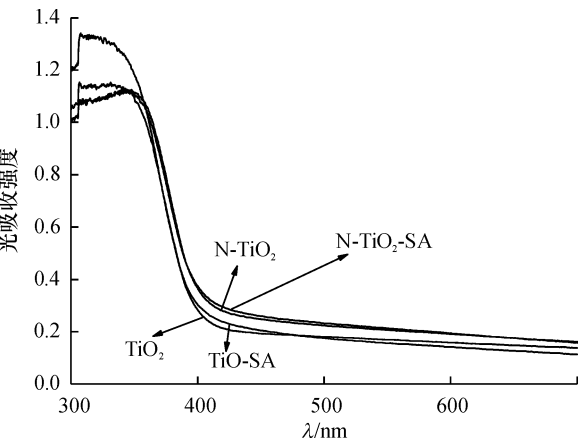


图 5 样品的 UV-Vis 漫反射图谱

SA 的降解率是 TiO_2 -SA 的 1.5 倍,说明氮掺杂相对于分子印迹改性,更能有效地改善 TiO_2 的可见光活性。

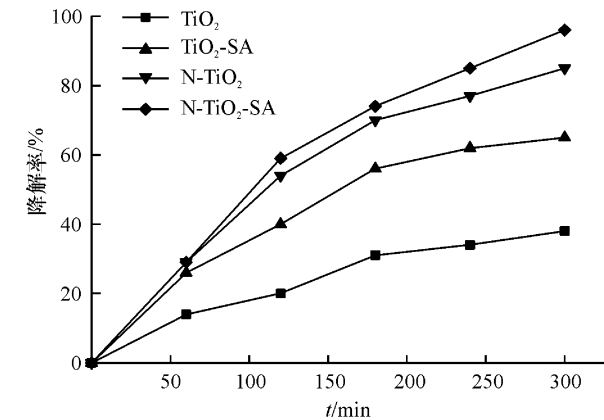


图 6 可见光下水杨酸的光催化降解曲线

Fig. 6 Photodegradation profiles of salicylic acid under visible light

2.5 光催化活性

2.5.1 可见光活性 图 6 为可见光照射下样品对水杨酸的降解效果图。图 6 的结果显示,经过 300 min 光照,纯 TiO_2 对水杨酸的降解率仅为 36.1%,而氮掺杂或掺杂和分子印迹同时改性样品的降解率显著提高,降解率由低到高依次为 TiO_2 、 TiO_2 -SA、 N-TiO_2 、 N-TiO_2 -SA,其中, N-TiO_2 -SA 的降解率高达 96.0%。可见光下, N-TiO_2 的降解率是纯 TiO_2 的 2.4 倍, N-TiO_2 -

2.5.2 选择性 分别选择水杨酸、苯甲酸、甲基橙为模型污染物,考察分子印迹 TiO_2 的选择性降解行为。图 7 为可见光下 4 个样品对不同污染物的降解动力学图。图 7 的结果显示, TiO_2 、 TiO_2 -SA、 N-TiO_2 和 N-TiO_2 -SA 对不同污染物的可见光降解能力不同,但其

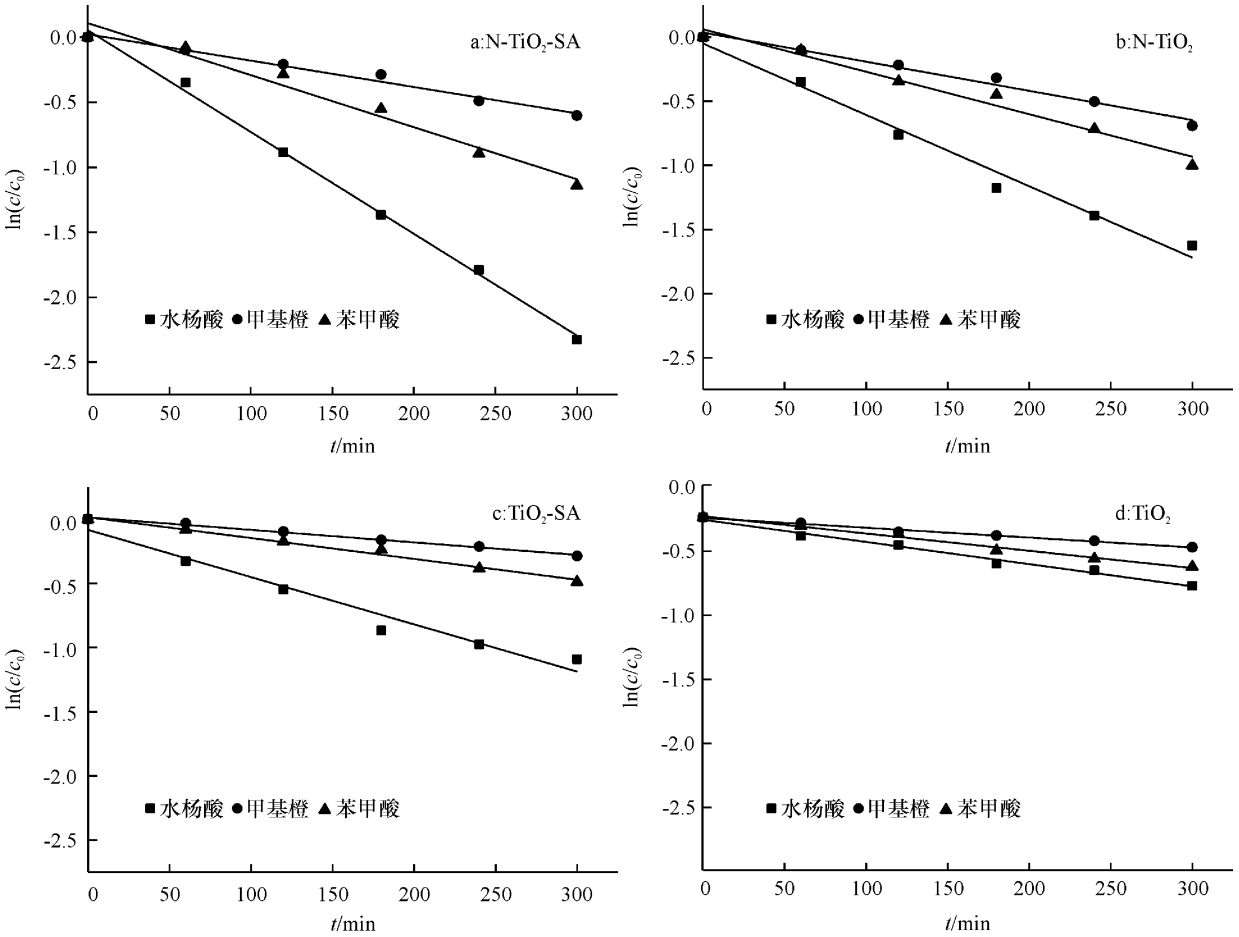


图 7 样品对水杨酸、甲基橙、苯甲酸溶液的降解动力学

Fig. 7 Degradation dynamics of salicylic acid, methyl orange and benzoic acid solutions by samples

降解均符合一级反应动力学方程 $\ln(c_0/c) = kt$, 式中, c_0 为不同污染物的起始质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c 为定时取样时的污染物质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k 为反应速率常数 (min^{-1}), k 值的大小直接反映降解速率, t 为反应时间。从表 2 中 k 及反应速率常数之差 (D) 可以看出, 对于相同的降解体系, 由于氮掺杂增大了 TiO_2 的可见光活性, 故 N-TiO_2 、 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 的 k 均明显大于纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 。光催化降解甲基橙和苯甲

酸时, $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 与纯 TiO_2 、 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 与 N-TiO_2 之间的 k 相差均不大, 说明降解效果相当, D_1 、 D_2 在 $-0.3 \sim 0.7$ 之间; 但当光催化降解水杨酸时, k 则相差很大, D_1 、 D_2 分别为 2.0 和 2.5, 且 N-TiO_2 、 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 的降解效果明显优于纯 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 。 D 越大, 说明光催化降解体系对目标分子的光催化降解选择性越好^[23], 表明分子印迹有效地提高了 TiO_2 对水杨酸的选择性降解能力。

表 2 样品对水杨酸、甲基橙、苯甲酸溶液的降解速率¹⁾

Tab.2 Degradation rate of salicylic acid, methyl orange and benzoic acid solutions by samples						$\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
污染物	k (TiO_2)	k ($\text{TiO}_2\text{-SA}$)	D_1	k (N-TiO_2)	k ($\text{N-TiO}_2\text{-SA}$)	D_2
水杨酸	1.7	3.7	2.0	5.6	8.1	2.5
甲基橙	0.8	1.0	0.2	2.3	2.0	-0.3
苯甲酸	1.4	1.6	0.2	3.3	4.0	0.7

1) k 为反应速度常数, D 为反应速度常数之差; $D_1 = k(\text{TiO}_2\text{-SA}) - k(\text{TiO}_2)$, $D_2 = k(\text{N-TiO}_2\text{-SA}) - k(\text{N-TiO}_2)$ 。

2.5.3 稳定性 光催化剂的稳定性是其应用过程中需要考虑的因素之一。本研究对光催化剂 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 进行了回收干燥处理后重复降解水杨酸的稳定性测试。结果表明, 催化剂第 1 次光催化降解率为 96.0%; 因催化剂的活性位点或分子印迹空穴在重复使用过程中受到了破坏致使降解率依次下降, 第 2 次降解率为 90.7%; 至第 5 次重复使用时降解率为 83.2%。5 次光催化降解率变化小于 13%, 说明该催化剂没有明显失活, 保持了较稳定的光催化性能。

3 讨论与结论

目前分子印迹 TiO_2 多集中于紫外光下的选择性降解研究, 可见光下的选择性研究刚刚起步^[5-11]。与 Wang 等^[11] 将硫元素掺杂与分子印迹相结合改善分子印迹聚合物可见光活性的研究不同, 本研究选择了课题组有前期研究成果的氮元素掺杂与分子印迹结合, 并取得了较好的可见光下选择性降解效果。UV-Vis DRS 表征结果及可见光照射下样品对水杨酸的降解效果显示, 氮的掺杂使 TiO_2 的光吸收带边产生红移, 说明氮掺杂使 TiO_2 的 N_{2p} 轨道和 O_{2p} 轨道电子态混合, 有效地窄化了 TiO_2 带隙^[24], 从而引发了 TiO_2 对可见光的响应, 而分子印迹没有引起红移行为。另一方面, 结合 BET、XRD 及 TEM 表征结果, N-TiO_2 、 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 的粒径分别小于 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SA}$, 而比表面积却分别大于 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-SA}$, 说明氮的掺杂增大了比表面积、增强了吸附行为, 同时抑制了晶粒生长, 较小的粒度有助于受光激发产生的载流子快速转移到 TiO_2 表面, 降低载流子复合几率, 从而提高光催化反应的量子效率^[25-26]。水杨酸分子印迹尽管

没有改变 TiO_2 的光吸收带边, 但使 TiO_2 具有了更发达的孔隙结构和更大的比表面积, 所以 $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 可见光降解率高于纯 TiO_2 。

与单一污染物相比, 对多个污染物进行降解研究更能说明分子印迹的选择性^[23]。将结构类似及不同的苯甲酸、甲基橙作为水杨酸的对比污染物, 反应速率常数 (k) 及反应速率常数之差 (D) 显示了本研究所制备的分子印迹掺氮 TiO_2 的良好选择性。3 种污染物 k 相差较大, 与光催化材料以及污染物自身性质均有一定的关系。分子印迹技术是制备在空间结构和结合位点上与某一模板分子完全相匹配的高分子材料的技术。在空间结构上, 分子印迹除掉模板分子后留下的空穴只能允许与模板分子结构匹配或比模板分子小的分子进入。3 种降解污染物中, 从分子的空间结构来看, 甲基橙分子所占空间最大且与模板分子结构不匹配, 相对于分子结构小的水杨酸和苯甲酸而言, 难以进入除掉模板分子后留下的空穴, 导致甲基橙的 k 最小; 从结合位点来看, 尽管苯甲酸分子比水杨酸分子少 1 个羟基, 空间结构比水杨酸小, 比较容易进入除掉模板分子后留下的空穴, 但因分子印迹 TiO_2 对目标分子的吸附源于特异性识别位点的结合而不是物理吸附^[27], 故苯甲酸与水杨酸模板分子特异性识别位点不匹配, 致使其 k 远小于水杨酸。以水杨酸为模板分子制备的分子印迹 TiO_2 , 因空穴匹配及特异性识别位点的结合, 致使 $\text{TiO}_2\text{-SA}$ 、 $\text{N-TiO}_2\text{-SA}$ 对目标污染物水杨酸的 k 较大, 表现出良好的选择性。

本研究以尿素为氮源、水杨酸为模板分子, 采用分子印迹溶胶-凝胶技术成功制备了稳定性及分散性较好、具有可见光活性和选择性的锐钛矿相分子

印迹掺氮 TiO_2 光催化剂, 光催化降解率高达 96.0%。分子印迹产生的空穴与目标污染物水杨酸的匹配及特异性识别位点的结合, 氮掺杂窄化 TiO_2 带隙引发的可见光活性, 以及掺杂和分子印迹均有效地改善了孔隙结构、增加了比表面积, 使分子印迹掺氮 TiO_2 显示出良好的可见光活性及对水杨酸的选择性。

参考文献:

- [1] TOMKIEWICZ M. Scaling properties in photocatalysis [J]. Catal Today, 2000, 58(2/3): 115.
- [2] YARON P. Preferential photodegradation: Why and how? [J]. Compt Rend Chim, 2006, 9(5/6): 774-787.
- [3] HAUPT K, MOSBACH K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors [J]. Chem Rev, 2000, 100(7): 2495-2504.
- [4] 罗利军, 王娟, 潘学军, 等. 二氧化钛选择性光催化降解有机污染物研究进展 [J]. 化学通报, 2013, 76(4): 332-337.
- [5] SHEN X T, ZHU L H, LI J, et al. Synthesis of molecular imprinted polymer coated photocatalysts with high selectivity [J]. Chem Commun, 2007(11): 1163-1165.
- [6] SHEN X T, ZHU L H, LIU G X, et al. Enhanced photocatalytic degradation and selective removal of nitrophenols by using surface molecular imprinted titania [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(5): 1687-1692.
- [7] SHEN X T, ZHU L H, YU H W, et al. Selective photocatalysis on molecular imprinted TiO_2 thin films prepared via an improved liquid phase deposition method [J]. New J Chem, 2009, 33(8): 1673-1679.
- [8] XU P P, XU W Z, ZHANG X J, et al. Molecularly-imprinted material for dibenzothiophene recognition prepared by surface imprinting methods [J]. Adsorpt Sci Technol, 2009, 27(10): 975-987.
- [9] DOVRAT S, YARON P. Preferential photodegradation of contaminants by molecular imprinting on titanium dioxide [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 95: 169-178.
- [10] 邓芳. TiO_2 基光催化剂的制备与污染物降解的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- [11] WANG Z Q, LIU X, LI W Q, et al. Enhancing the photocatalytic degradation of salicylic acid by using molecular imprinted S-doped TiO_2 under simulated solar light [J]. Ceram Int, 2014, 40: 8863-8867.
- [12] QIN H L, GU G B, LIU S. Preparation of nitrogen-doped titania with visible-light activity and its application [J]. Compt Rend Chim, 2008, 11(1/2): 95-100.
- [13] QIN H L, GU G B, LIU S. Preparation of nitrogen-doped titania using sol-gel technique and its photocatalytic activity [J]. Mater Chem Phys, 2008, 112(2): 346-352.
- [14] QIN H L, GU G B, LIU S. Preparation of nitrogen-doped titania and its photocatalytic activity [J]. Rare Metals, 2007, 26(3): 254-262.
- [15] 索丹霞, 刘桂超, 彭婷婷, 等. N 掺杂锐钛矿结构 TiO_2 光催化性能研究 [J]. 上海工程技术大学学报, 2015, 29(1): 27-31.
- [16] 陈孝云, 陆东芳, 卢燕凤. N、F 共掺杂可见光响应介孔 TiO_2 光催化剂: 纤维素模板剂合成及活性 [J]. 无机化学学报, 2012, 28(12): 2513-2522.
- [17] 景文珩, 王伟岗, 邢卫红. 大孔-介孔氮掺杂二氧化钛的制备及其光催化性能测试 [J]. 催化学报, 2009, 30(5): 426-432.
- [18] YU J G, WANG G H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of mesoporous titania hollow microspheres [J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(5/6): 1147-1151.
- [19] YU J G, YU H G, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 powder (P25) by hydrothermal treatment [J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 253(1/2): 112-118.
- [20] XIANG Q J, LV K L, YU J G. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air [J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 96(3/4): 557-564.
- [21] LIU S W, YU J G, JARONIEC M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO_2 microspheres composed of anatase polyhedra with exposed (001) facets [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(34): 11914-11916.
- [22] 秦好丽, 安娅, 古国榜. 可见光下氮掺杂二氧化钛对有机污染物的降解动力学研究 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(3): 513-517.
- [23] 王思旋. 二氧化钛分子印迹光催化剂的制备和选择性光催化作用 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2013.
- [24] ASAHI R, MORIKAWA T, IRIE H, et al. Nitrogen-doped titanium as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects [J]. Chem Rev, 2014, 114(19): 9824-9852.
- [25] CHOI E H, HONG S I, MOON D J. Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO_2 particles by modified sol-gel method using ionic liquid [J]. Catal Lett, 2008, 123(1/2): 84-89.
- [26] ZHANG Z, WANG C, ZAKARIA R, et al. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(52): 10871-10878.
- [27] 苗智颖. 溶胶-凝胶分子印迹聚合物和金属纳米材料的制备及其在传感器的应用研究 [D]. 天津: 南开大学, 2014.

【责任编辑 周志红】