

文章编号 2095-1531(2017)06-0760-08

# 铈掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液的 制备及光催化性能研究

孙建红, 眭慧东, 王紫薇, 王 坤, 闫 勇, 卢 琪, 李 玲\*

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002)

**摘要:** 本文采用常温络合一控制水解法, 以  $\text{TiCl}_4$ , 有机羧酸, 氨水, 硝酸铈, D-山梨醇等为主要实验药品, 制备了 Eu 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  光触媒乳液。以酸性红 3R 染料为待降解物, 分别考察了不同条件下制备的  $\text{TiO}_2$  光触媒乳液在太阳光模拟器生成光照射下的光催化性能。此外, 还考察了 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液对于不同浓度染料的光催化性能。通过酸性红 3R 染料的降解实验, 研究了影响 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液光催化活性的因素。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、纳米激光粒度分析仪、紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 等对样品进行表征。结果表明: 样品的平均粒度为 4.1 nm 左右, 晶型为锐钛矿, 样品的吸收光谱可拓宽至可见光区。当 Eu 掺杂量为 0.3%, pH 值为 6, 回流时间是 15 min 时, 制备的 Eu 掺杂纳米二氧化钛光触媒乳液的光催化性能最佳。该光触媒乳液经太阳光照射 1 h 之后, 对浓度为 25 mg/L 的酸性红 3R 模型反应物的降解效率最高, 达到 97% 以上。

**关键词:** Eu 掺杂;  $\text{TiO}_2$  光触媒; 光催化性能

**中图分类号:** X592    **文献标识码:** A    **doi:** 10.3788/CO.20171006.0760

**收稿日期:** 2017-04-11; **修订日期:** 2017-06-13

**基金项目:** 河北大学研究生创新资助项目 (No. X201730), 河北大学 2017 年国家级大学生创新创业计划训练项目 (No. 201710075002, No. 201710075003), 河北大学 2017 年校级大学生创新创业计划训练项目 (No. 2017114); 海南大学热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放课题 (No. AM2017-29), 河北大学实验室开放项目 (No. sy201639)

Postgraduate Students' Innovative Fund in Hebei University (No. X201730); The National College Students' Innovative Undertaking Plan Training Program of Hebei University in 2017 (No. 201710075002, No. 201710075003), The College Students' Innovative Undertaking Plan Training Program of Hebei University in 2017 (No. 2017114), Open Foundation of Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources (Hainan University), Ministry of Education China (No. AM2017-29), Hebei University Laboratory Open Project (No. sy201639)

# Preparation of europium-doped nano-TiO<sub>2</sub> transparent photocatalyst emulsion and photocatalytic performance

SUN Jian-hong, SUI Hui-dong, WANG Zi-wei, WANG Kun, YAN Yong, LU Qi, LI Ling\*

(Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

\* Corresponding author, E-mail: lilinghbu@163.com

**Abstract:** Eu-doped nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst emulsion has been prepared by a novel complexation-controlled hydrolysis method at room temperature using TiCl<sub>4</sub>, organic carboxylic acid, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, europium nitrate and D-sorbitol *etc.* as experimental raw materials. The acid red 3R dye was taken as the degradation product, and the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> photocatalyst emulsion prepared under different irradiation effects through the irradiation of solar simulator was investigated. In addition, the photocatalytic performance of Eu-doped nano-titanium dioxide photocatalyst emulsion for different concentrations of dyes was studied. The photocatalytic activity of Eu-doped nano-titanium dioxide photocatalyst was studied by the degradation experiment of acid red 3R dye. The phase structure, particle size, and absorption spectrum of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), nano-laser particle size analyzer and UV-visible spectrophotometer (UV-Vis), respectively. The results show that the average particle size of the sample is about 4.1 nm, the crystal form is anatase, and the absorption spectrum of the sample can be widened to the visible region. The best photocatalytic activity of prepared Eu-doped nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst emulsion is shown when the doping content of Eu is 0.3%, pH value is 6 and the reflux time is 15 min. After being irradiated by sunlight for 1 h, the photocatalyst emulsion has the highest degradation efficiency of over 97% for acid red 3R model reactant with a concentration of 25 mg/L.

**Key words:** Eu doping; nanometer TiO<sub>2</sub> photocatalyst; photocatalytic properties

## 1 引言

当前环境污染日益严重,人类的健康生活受到了严重的威胁,世界各国均已认识到治理环境污染,保护生态环境的重要性。在此背景下,寻求清洁,高效,价廉的治污产品成为当下科研工作的一个重点内容。

1972年,日本学者 Honda 和 Fujishima<sup>[1]</sup>发现二氧化钛具有高效氧化作用,能够分解水,自此二氧化钛的光催化特性便一直受到人们的关注。众多研究者针对二氧化钛的性能进行了大量的研究发现,大多数有机污染物均会被 TiO<sub>2</sub> 降解为 CO<sub>2</sub>、

H<sub>2</sub>O 等无机小分子物质,其可广泛用于废水处理以及空气净化等领域<sup>[2-4]</sup>。尤其是进入 20 世纪 90 年代之后,二氧化钛的光催化机理更加明确,而且全新的研究手段不断出现,目前在二氧化钛的光催化理论以及二氧化钛的制备、改性方面已经取得了巨大成果<sup>[5-8]</sup>。这些成果集中于二氧化钛的亲水性和光催化特性两方面。本文研究主要集中在具有良好分散性,较高稳定性,较强光催化降解能力等优良特性的纳米 TiO<sub>2</sub> 透明光触媒乳液<sup>[9-15]</sup>在空气与环境污染治理方面的应用<sup>[16]</sup>。

然而,具备较大禁带宽度 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) 的 TiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup>,对太阳光的利用率较低,导致其实际应用受限;另外,光生电子和空穴的高复合几率进一

步限制了 TiO<sub>2</sub> 的光量子产率。研究发现,通过掺杂改性处理能够有效克服 TiO<sub>2</sub> 光量子产率较低以及吸收光谱较窄这一缺点,可以进一步提高 TiO<sub>2</sub> 光触媒的光催化效果<sup>[18]</sup>。因此,寻求合理的掺杂手段以及有效的掺杂元素成为当前各国科研工作者的研究热点。

本文采用常温络合-控制水解法,以 TiCl<sub>4</sub>、氨水、有机羧酸、硝酸铈和 D-山梨醇等为主要的实验药品,制备 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液。以酸性红 3R 染料为待降解物,分别考察不同条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 光触媒乳液在太阳光模拟器生成光照射下的光催化性能。此外,还考察了 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液对于不同浓度染料的光催化性能。通过纳米激光粒度分析仪、X 射线衍射仪(XRD)、紫外可见分光光度计(UV-Vis)等对样品进行表征。通过进行酸性红 3R 染料的降解实验研究影响 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液光催化活性的因素,从而制备出具有更高光催化效果的 TiO<sub>2</sub> 光触媒样品。

## 2 实 验

### 2.1 仪器与药品

试剂: TiCl<sub>4</sub> (纯度为 99.9%)、氨水、有机羧酸、硝酸铈(纯度为 99.9%)为国产分析试剂;酸性红 3R 染料、D-山梨醇(纯度为 71%)、表面活性剂为市售产品,所有的实验用水均为去离子水。本文所用仪器有: D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国)(测试参数如下: CuK $\alpha$  靶,工作电压为 30 kV,工作电流为 20 mA),纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(美国),U-4100 型紫外-可见-红外分光光度计(北京)(测量样品的光吸收谱,以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参照),JA2103N 型电子天平(上海),SX2-4-10 马弗炉(北京)以及实验合成设备。

### 2.2 样品合成

本文计划采用常温络合-控制水解法制备由金属离子铈掺杂的二氧化钛透明光触媒乳液。其具体制备过程如下:首先将 TiCl<sub>4</sub> 缓慢滴入适量去离子水中,得到透明、均一的化合物溶液 A;再用

氨水将上述溶液的 pH 值调节到 7~8,形成白色胶体状物质 B;其次将硝酸铈倒入适量去离子水中并搅拌至溶解,得到均一化合物溶液 C,进而将适量 C 与适量 B 混合,并用玻璃棒充分搅拌形成 D 物质;得到的 D 经过滤,洗涤,形成滤饼后加入适量络合物,采用控制水解法便可得到 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液。

### 2.3 样品表征

#### 2.3.1 结构表征

取适量水溶胶样品,用纳米粒度仪及 Zeta 电位分析仪(美国)分析测定水溶胶内 TiO<sub>2</sub> 的分布和粒度;将样品在 100 °C 下烘干,研磨,500 °C 下灼烧 2 h 后,采用 X 射线衍射仪对其晶体结构进行表征,确定其样品晶型。

#### 2.3.2 光吸收性能检测

将纯纳米二氧化钛水溶胶与不同比例 Eu 掺杂的二氧化钛水溶胶分别置于比色皿中,对其进行全波段(200~800 nm)扫描,并采用 U-4100 型紫外-可见-红外分光光度计分析其吸光度的变化情况。

#### 2.3.3 光催化性能检测

取一系列具有不同 Eu 掺杂比、不同 pH 值、不同回流时间的纳米 TiO<sub>2</sub> 乳液样品各 10 mL,分别向其中加入 0.5 mL 的不同浓度的酸性红 3R 染料溶液,将以上样品按计划放置在实验平台上,在太阳光模拟器生成光照射下进行光催化反应。每隔一段时间对其降解进行观察记录,并采用 U-4100 型紫外-可见-红外分光光度计对其进行全波段(200~800 nm)扫描分析。由此可计算得到染料酸性红 3R 的降解效率  $W$ :

$$W = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% ,$$

式中, $A_0$ 表示染料溶液最大吸收峰的初始吸光度; $A$ 表示染料溶液最大吸收峰的最终吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的 XRD 分析

将未经掺杂处理的样品在室温下晾干,并在 500 °C 下对其进行 2 h 的煅烧处理,通过 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测量其 X 射线衍射

图,其 XRD 图谱如图 1 所示。很明显,图 1(a) 中在  $2\theta$  为  $25.3^\circ$  时出现了较强的衍射峰,将其与标准卡片对照发现,产物呈现出锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  特征峰<sup>[19]</sup>。对经掺杂处理的样品进行相同处理,图 1 中(b)曲线为得到的 XRD。可见其同样呈现出了锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$  特征峰,并且图谱中没有出现掺杂元素的特征峰。结果说明 Eu 元素已经进入  $\text{TiO}_2$  的晶格,而  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿型晶型并没有发生改变,由此可知样本的结晶度非常好。

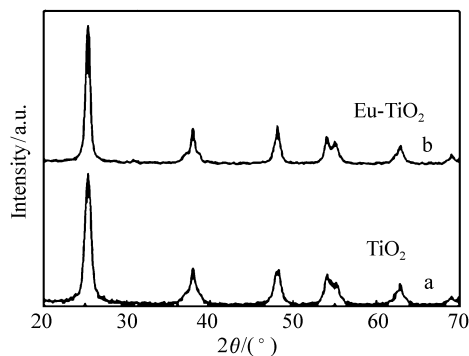


图 1 1 500 °C 烧结纯的  $\text{TiO}_2$  (a) 和 Eu 掺杂的  $\text{TiO}_2$  (b) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of pure  $\text{TiO}_2$  (a) and  $\text{TiO}_2$ -Eu(b)

### 3.2 样品的粒度分析

本实验采用纳米激光仪对样品粒径进行分析,测得不同 Eu 掺杂浓度  $\text{TiO}_2$  的粒径如图 2 所示。易知,当 Eu 掺杂浓度为 0.3% 时,样品的粒径最小。

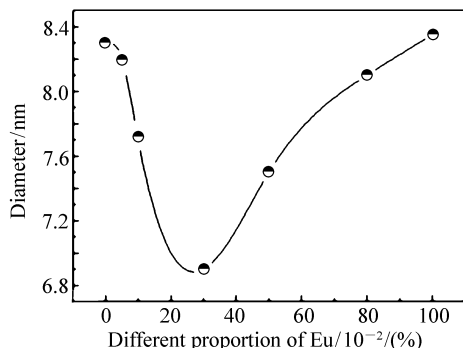


图 2 不同 Eu 掺杂量时的  $\text{TiO}_2$  光触媒粒径示意图

Fig. 2 Particle size diagram of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with different Eu doping contents

品粒径进行测量,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当 Eu 掺杂浓度为 0.3% 时,样品的粒径大小均匀,粒径分布范围较窄,平均粒径大约是 4.1 nm。

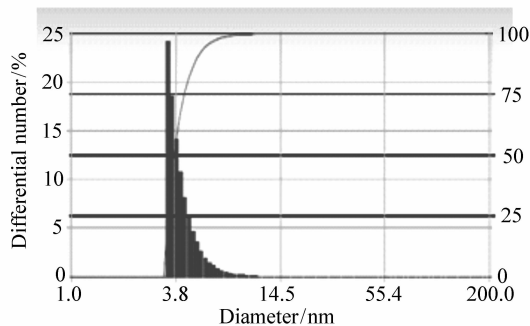


图 3 样品粒径尺度分布图

Fig. 3 Scatter diagram of sample particle diameter

### 3.3 样品的 EDS 分析

将所制得的一系列铕掺杂量不同的样品进行能量弥散 X 射线谱(EDS)分析。经实验测试可得,Eu:Ti 的实验测量值和实验投料值基本一致。图 4 为掺铕量为 0.3% 样品的 EDS 图谱。由图 4 可知,金属离子进入了基质晶格,而且可以检测到 Eu、Ti、O 元素的存在,合成了掺杂体系的  $\text{TiO}_2$ ,其与实际投料值的误差基本保持在允许范围内。上述结果证明这种掺杂方法是科学可行的。

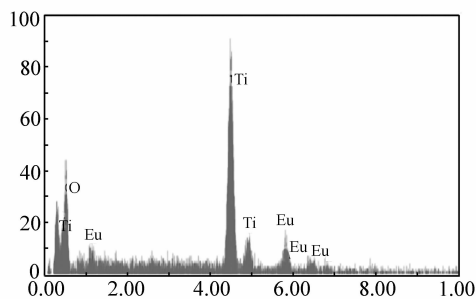


图 4 Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  样品 EDS 图谱

Fig. 4 EDS diagram of  $\text{TiO}_2$ -Eu

### 3.4 样品的 XPS 分析

铕掺杂  $\text{TiO}_2$  粉末的 XPS 谱图如图 5 所示,  $\text{Ti}2p_{3/2}$  的峰中心在 456.0 eV,  $\text{Ti}2p_{1/2}$  的峰中心在 461.6 eV,  $\text{O}1s$  的峰中心在 530.0 eV,  $\text{Eu}3d$  的峰中心在 1 132.5 eV。Eu3d 的峰介于 1 126.0 eV 到 1 155.0 eV 之间,说明样品极有可能存在

通过纳米激光粒径分析仪对该掺杂浓度的样

O-Ti-Eu-O键。由此表明,实验用控制水解的工艺能成功地把 Eu 掺入  $\text{TiO}_2$  中。

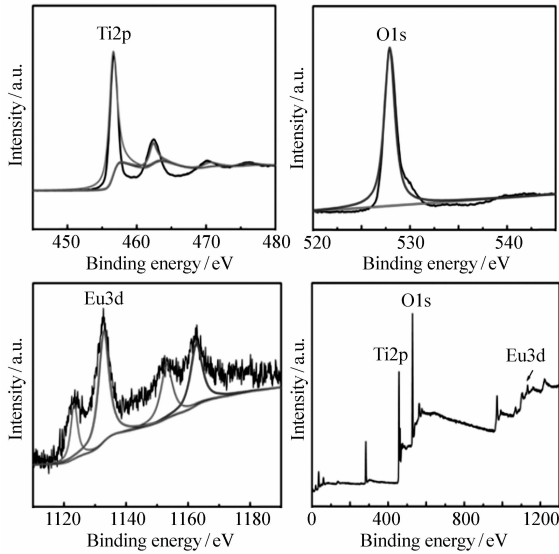


图 5 Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  样品的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS diagram of  $\text{TiO}_2$ -Eu

### 3.5 样品的 UV-Vis 分析

图 6 中曲线 a 为未经掺杂处理的纳米二氧化钛水溶液的 UV-Vis 吸收光谱,曲线 b 为 0.3% Eu 掺杂纳米二氧化钛水溶液的 UV-Vis 吸收光谱。由图 6 可知,相较于 a 曲线, b 曲线的吸收边带更靠向可见光方向,并且进入了可见光区域,从而拓宽了样品的吸收光谱,提高了样品对太阳光的有效利用率。出现这种现象可能是由于金属离子 Eu 的掺杂使  $\text{TiO}_2$  禁带变窄,红移了吸收光谱,从而将部分可见光区域纳入到样品的吸收光谱中。

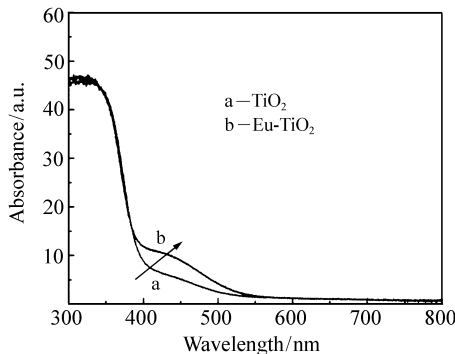


图 6 纯  $\text{TiO}_2$  (a) 和  $\text{TiO}_2$ -Eu (b) 的 UV-Vis 吸收图谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of pure  $\text{TiO}_2$  (a) and  $\text{TiO}_2$ -Eu (b)

### 3.6 样品的光催化性能分析

#### 3.6.1 铕掺杂量对光催化效果的影响

在相同条件下,取 5 份不同 Eu 掺杂量的二氧化钛水溶液各 10 mL 分别置于玻璃试管中,分别加入 0.5 mL 酸性红 3R 染料溶液,摇晃至均匀,5 只试管依次编号为 A ~ E,另取相同量去离子水一份并进行如上处理。接着将其置于太阳光模拟器生成光下进行光催化操作,并对最终样品的吸光度进行 UV-Vis 测试,进而计算其降解率。由图 7 可知,掺杂 Eu 的二氧化钛的光催化活性较未掺杂 Eu 的二氧化钛更高,而且随着掺杂量的增多,光催化活性逐渐上升,当 Eu 的掺杂量为 0.3% 时,获得最佳的光催化效果,之后随着 Eu 掺杂量的进一步升高,光催化效果反而降低。产生此现象的主要原因是:当掺入少量的 Eu 时, Eu 离子进入二氧化钛晶格之后占据了钛离子的位置,使其晶格发生畸变,致使出现缺陷位置,这些缺陷位置将成为新的活动中心,有利于光生载流子的转移<sup>[20]</sup>。除此之外, Eu 离子进入晶格之后,会形成一系列的掺杂能级,而掺杂能级的增加可进一步延长光生载流子的寿命,从而使样品光催化效率得到进一步提高。但随着 Eu 掺杂比例的上升,部分 Eu 离子将以光化学惰性氧化物的形式吸附在二氧化钛表面,阻碍光催化反应的进一步进行,使得掺杂二氧化钛光触媒的光催化效率降低<sup>[21]</sup>。

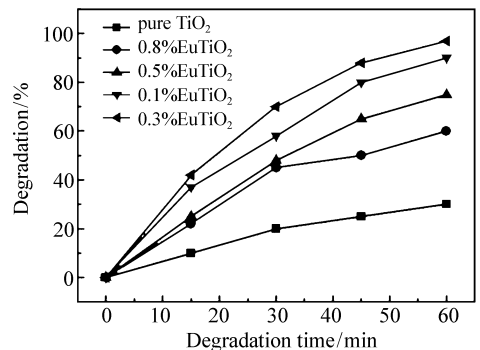


图 7 不同 Eu 掺杂量光催化剂的降解曲线

Fig. 7 Degradation curves of photocatalyst with different Eu doping contents

#### 3.6.2 酸性红 3R 的浓度对光催化效果的影响

在相同条件下,取 4 份具有相同 Eu 掺杂量的二氧化钛光触媒水溶液各 10 mL,置于不同试管

当中,分别加入 0.5 mL 初始浓度不同的酸性红 3R 染料溶液,摇晃至均匀,4 只试管依次编号为 A ~ D。接着将其置于太阳光模拟器下进行光催化操作,对最终样品的吸光度进行 UV-Vis 测试,以计算其降解率。测试结果见图 8,由图 8 可知,随着染料初始浓度的提高,染料的降解率不断降低。产生这种现象的原因是:随着染料初始浓度的增加,大量染料分子吸附在二氧化钛表面,致使染料分子和二氧化钛的直接碰撞减少,从而抑制了含有光生空穴的二氧化钛的光催化活性。而在样品吸收可见光的过程中,由于染料分子的吸收作用,光量子难以到达二氧化钛表面。因此,染料浓度越高,光催化反应越难进行,光降解率越差。

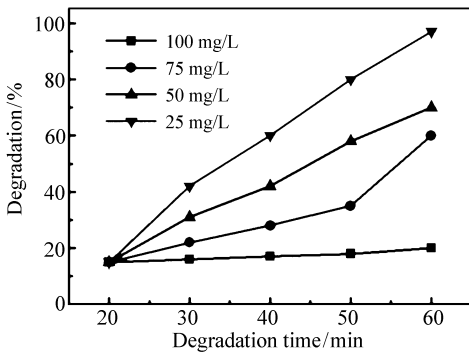


图 8 不同初始浓度时染料的降解曲线

Fig. 8 Degradation curves of AR 3R with different initial concentration

### 3.6.3 回流时间对光催化效果的影响

在仅改变回流时间,而其他变量相同的条件下,取 6 份相同 Eu 掺杂量的二氧化钛水溶液各 10 mL 置于不同试管中,分别加入 0.5 mL 酸性红 3R 染料溶液,摇晃至均匀,6 只试管依次编号为 A ~ F。接着将其置于太阳光模拟器下进行光催化操作,并对最终样品的吸光度进行 UV-Vis 测试,进而计算其降解率。结果如图 9 所示,由图 9 可知,当回流时间为 15 min 时,光降解效果最佳。产生这种现象的原因是:随着回流时间的不断增长, Eu 掺杂  $\text{TiO}_2$  光触媒样品溶液开始分解并出现分层现象,水溶胶不再是均一相,导致光触媒乳液的降解率降低。

### 3.6.4 体系 pH 对光催化效果的影响

在仅改变体系 pH 值,而其他变量相同的条件下,取 5 份相同量铕掺杂的二氧化钛水溶液各

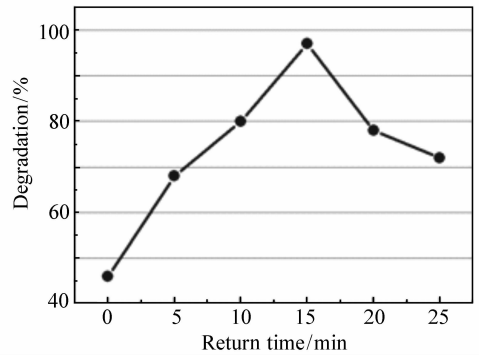


图 9 回流时间对  $\text{TiO}_2$ -Eu 样品降解效果的影响

Fig. 9 Influence of reflux time on degradation rate of the sample  $\text{TiO}_2$ -Eu

10 mL 置于不同试管中,分别加入 0.5 mL 酸性红 3R 染料溶液,摇晃至均匀,5 只试管依次编号为 A ~ E,接着将其置于太阳光模拟器下进行光催化操作,并对最终样品的吸光度进行 UV-Vis 测试,进而计算其降解率。结果如图 10 所示。

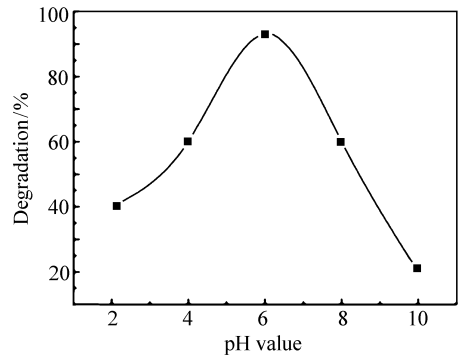


图 10  $\text{Eu-TiO}_2$  光触媒溶液在不同 pH 值时光降解率的变化

Fig. 10 Degradation varies with pH value for  $\text{Eu-TiO}_2$  photocatalyst

由图 10 可知,当 pH 值为 6 时光催化效果最佳。产生这种现象的主要原因是:催化剂表面吸附的染料分子量和表面羟基量在酸性条件下呈现平衡状态,并且在此 pH 值范围内,纳米二氧化钛表面的正电荷和酸性红 3R 染料分子结构中所携带的两个带负电荷的磺基相互吸引。当 pH 值为 6 时,染料分子被吸收后再被催化降解,故催化效率较高。当 pH 值在强酸性范围时,溶液中的  $\text{H}^+$  将中和掉催化剂表面吸附的  $\text{OH}^-$ ,从而降低了酸性红 3R 的降解率。当 pH 值在较强碱性范

围内时,尽管两者携带异种电荷,但是两者会出现相互排斥的现象,导致染料分子不能到达催化剂表面,故使催化反应很难发生<sup>[17]</sup>。实验还发现,当 pH 值大于 9 时,纳米二氧化钛水溶液会出现浑浊分层现象,严重影响了酸性红 3R 的降解率。

## 4 结 论

本文采用常温络合一控制水解法,以  $\text{TiCl}_4$ , 有机羧酸,硝酸铈,氨水,D-山梨醇等为主要的实验药品,制备出了 Eu 掺杂纳米二氧化钛透明光触媒样品。其 Eu 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  粒径分布均匀,

平均粒径在 4.1 nm 左右,色彩清澈透明,化学性能稳定,吸收光谱较宽。实验表明,在太阳光照射下,Eu 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  光触媒的光催化效果优于纯纳米  $\text{TiO}_2$  光触媒的光催化效果。当 Eu 掺杂量为 0.3%,酸性红 3R 初始浓度为 25 mg/L,体系 pH 值为 6,回流时间为 15 min 时,此 Eu 掺杂纳米二氧化钛光触媒的光催化效果最好。在太阳光模拟器生成光照射 1 h 后对初始掺杂浓度为 25 mg/L 的酸性红 3R 溶液的降解率可以达到 97% 以上。结果说明采用此实验方法制备光触媒具有工艺简单、成本低廉、能耗小、污染小、易于推广等优点,在环保领域有巨大的应用空间。

## 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37-40.
- [2] 陈建秋,王铎,高从培. 氨基甲酸酯类化合物的二氧化钛光催化降解研究[J]. *水处理技术*, 2006, 32(10):32-35.  
CHEN J Q, WANG D, GAO C J. Photocatalytic degradation of N-Methylcarbamate with  $\text{TiO}_2$  nanometer powder[J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(10):32-35. (in Chinese)
- [3] 李冬冬,余江波,王丽莉,等. 二氧化钛负载光纤型光催化反应器的研究进展[J]. *中国光学*, 2013, 6(4):513-520.  
LI D D, SHE J B, WANG L L, et al. Research progress in fiber typed photocatalytic reactor with titanium dioxide loading[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4):513-520. (in Chinese)
- [4] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1993, 93(1):341-357.
- [5] RAUF M A, ASHRAF S S. Fundamental principle and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution[J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, 151(1-3):10-18.
- [6] FAN X X, YU T, ZOU ZH G. The synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  and its application in photocatalysis[J]. *J. Functional Materials*, 2006, 37(1):6-10.
- [7] KIM K D, KIM H T. Synthesis of titanium dioxide nano-particles using a continuous reaction method[J]. *Collid Surf.*, 2002, 207(1):263-269.
- [8] YU D G, AN J H, BAE J Y, et al. Preparation of titanium dioxide/poly(methyl methacrylate-con-butyl acrylate-co-methacrylic acid) hybrid composite particles via Emulsion polymerization[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 97(1):72-79.
- [9] 袁云松,吴从越,李雨芬,等. 铈、镱共掺可见光响应型纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备及性能表征[J]. *发光学报*, 2016, 37(11):1310-1315.  
YUAN Y S, WU C Y, LI Y F, et al. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2$ :Tm, Yb visible light responsive nano-photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(11):1310-1315. (in Chinese)
- [10] 伞靖,魏长平,何瑞英,等. Zn, Cu 共掺杂的  $\text{TiO}_2$ : $\text{SnO}_2$  薄膜的制备及性能研究[J]. *发光学报*, 2016, 37(9):1109-1113.  
SAN J, WEI CH P, HE R Y, et al. Preparation and properties of Zn and Cu Co-doped  $\text{TiO}_2$ : $\text{SnO}_2$  film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(9):1109-1113. (in Chinese)
- [11] 王国栋,魏长平,何瑞英,等. Cu 掺杂  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  复合薄膜的制备及性能研究[J]. *发光学报*, 2015, 36(9):996-1000.  
WANG G D, WEI CH P, HE R Y, et al. Preparation and properties of Cu-doped  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  film[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(9):996-1000. (in Chinese)
- [12] NIU X SH, LI H H, JIANG K. Research process on photocatalysis of metal ion doped nano- $\text{TiO}_2$ [J]. *Electronic Compo-*

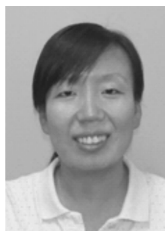
ment & Materials,2004,23(8):39-45.

- [13] LU F,MENG F M. Research evolution of doping modification on TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*,2011,30(1):116-119,124.
- [14] LOWES B J,BOHRER A G,TRAN T T,*et al.*. Grafting of polystyrene “from” and “through” surface modified titanium particles[J]. *Polym. Bull.*,2009,62(3):281-289.
- [15] HOJJATI B,SUI R H,CHARPENTIER P A. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/PAA nanocomposite by RAFT polymerization[J]. *Polym.*,2007,48(20):5850-5858.
- [16] FOX M A,DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*,1993,93(1):341-357.
- [17] 刘子传,郑经堂,赵东风,等. TiO<sub>2</sub>禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响[J]. *发光学报*,2012,33(12):1329-1334.
- LIU Z CH,ZHENG J T,ZHAO D F,*et al.*. Effects of forbidden bandwidth and optical absorption coefficient on photocatalytic ability of TiO<sub>2</sub>[J]. *Chinese J. Luminescence*,2012,33(12):1329-1334. (in Chinese)
- [18] 荆涛,戴瑛,马晓娟,等. 拓展光催化材料光谱响应的研究进展[J]. *中国光学*,2016,9(1):1-15.
- JING T,DAI Y,MA X J,*et al.*. Development in extending spectral response of photocatalytic materials[J]. *Chinese Optics*,2016,9(1):1-15. (in Chinese)
- [19] ZHAO J,QIU K H,DONG H W. Photocatalytic performance of man-sized TiO<sub>2</sub> and its applications in the field of environment protection[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*,2006(4):50-55.
- [20] ZHANG H,ZHU Q M. Application of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology to the treatment of industrial wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*,2011,31(5):17-20.
- [21] DING SH W,GAO J,DING Y. Preparation and properties of Sr<sup>2+</sup>-doped nano TiO<sub>2</sub> thin film[J]. *Acta Chimica Sinica*,2011,69(24):2959-2963.

#### 作者简介:



孙建红(1974—),女,河北保定人,硕士,副研究员,主要从事应用化学及信息服务方面的研究。E-mail:lilinghu@163.com



李玲(1980—),女,河北保定人,博士,副教授,主要从事纳米光电材料方面的研究。E-mail:lilinghu@163.com