文章编号: 1007 - 4252(2023)04 - 0004 - 244 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0037

氮掺杂 2D 石墨烯负载 0D-2D N-TiO_2 杂化材料一锅法制备及协同增强光催化性能

段帅凯,李 睿,程国森,陈连清*
(中南民族大学化学与材料科学学院,湖北 武汉 430074)

摘要: 为协同解决 TiO_2 可见光响应低和电子-空穴对容易复合两个难题,本文先以硫酸氧钛为原料制备球状二氧化钛($TiO_{2(sp)}$)、以钛酸四丁酯为原料制备片状二氧化钛($TiO_{2(sh)}$),然后分别用乙二胺改性制得氮掺杂二氧化钛(N-$TiO_{2(sp)}$ 和 N-$TiO_{2(sh)}$);再根据 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),用浓氨水改性制得氮掺杂石墨烯(NG);最后 NG 一锅水热法分别负载 N-$TiO_{2(sp)}$ 或 N-$TiO_{2(sh)}$,得到 5 个球状氮掺杂 TiO_2/氮掺杂石墨烯(N-$TiO_{2(sp)}$/NG)和 5 个片状氮掺杂 TiO_2/氮掺杂石墨烯(N-$TiO_{2(sh)}$/NG)样品,并通过 SEM、TEM、XRD、BET、XPS、FT-IR 和 UV-vis 对其结构进行表征,研究了不同含量的 2D NG 负载 0D/2D N-TiO_2 杂化材料在可见光下对 X3B 的协同光催化活性。结果表明:通过 N 参与两者杂化,N-TiO_2 与 NG 发生协同增强作用,光吸收范围拓宽至可见光区,抑制光生电子-空穴对的复合,提高光催化活性,其中 2D/2D 接触的 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 杂化材料协同催化效果最好,在模拟太阳光下杂化材料 50 min 对 X3B 的降解率达到了 98.5%,是 TiO_2 的 6.6 倍。

关键词: 0D-2D/2D; 氮掺杂石墨烯; 氮掺杂二氧化钛; 杂化材料; 协同光催化性能
中图分类号: O643.36 O644.1 **文献标志码:** A

Synergistic enhancement of photocatalytic properties of nitrogen-doped 2D graphene supported 0D-2D N-TiO_2 hybrid materials through one-pot method preparation

DUAN Shuai-kai, LI Rui, CHENG Guo-sen, CHEN Lian-qing*
(College of Chemistry and Materials Science, South-Central MinZu University, Wuhan 430074, China)

Abstract: Necessary to jointly address the two issues of easy TiO_2 electron-hole pairs recombination and low visible light response, spherical titanium dioxide ($TiO_{2(sp)}$) was first prepared from titanium oxide sulfate, and flake titanium dioxide ($TiO_{2(sh)}$) was prepared from tetrabutyl titanate. Then, by modifying ethylenediamine, N-doped titanium dioxide (N-$TiO_{2(sp)}$ and N-$TiO_{2(sh)}$) was created. Then graphene oxide (GO) was prepared by the Hummers method, followed by ammonia modification to obtain nitrogen

收稿日期: 2023-06-07; **修订日期:** 2023-07-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52272102);湖北省青年英才开发计划(RCJH15001);湖北省杰出青年基金资助项目(2013CFA034);中央高校基本科研业务费专项资金项目(CXY22006 和 CZY23013)资助.
作者简介: 段帅凯(1997-),男,硕士,主要研究方向为能源环境催化材料(E-mail: 2543560995@qq.com).
通信作者: 陈连清(1979-),男,博士,教授,主要研究方向为能源环境催化材料(E-mail: lqchen@mail.scuec.edu.cn).

-doped graphene (NG). Finally, N-$TiO_{2(sp)}$ or N-$TiO_{2(sh)}$ were loaded by the one-pot hydrothermal method to produce five samples of spherical N-doped TiO_2/N-doped graphene (N-$TiO_{2(sp)}$/NG) and five samples of sheet N-doped TiO_2/N-doped graphene(N-$TiO_{2(sh)}$/NG), separately. The structures were characterized by SEM, TEM, XRD, BET, XPS, FT-IR and UV-vis, and the synergistic photocatalytic activity of 2D NG loaded 0D/2D N-TiO_2 hybrids with different contents for X3B under visible light was investigated. The results show that: because nitrogen participates in the hybridization of the two, N-TiO_2 and NG have synergistic enhancement effect to improve photocatalytic activity, the light absorption range is extended to the visible region, the photogenerated electron-hole pairs recombination is inhibited, and the photocatalytic activity is improved. The 2D/2D contact N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 hybrid material has the best synergistic catalytic effect, and the degradation rate of X3B by hybrid material reaches 98.5% in 50 min under simulated sunlight, which is 6.6 times that of TiO_2.

Key words: 0D-2D/2D; N-doped graphene; N-TiO_2; hybrid materials; synergistic photocatalytic performance

0　引言

水污染是一个严重的全球环境问题,其中染料被认为是主要污染物[1-2],当染料超出规定范围时,会对我们的环境产生不利影响[3]。为此,高级氧化技术受到人们的青睐。在光催化氧化技术中,半导体光催化剂发挥着重要作用[4],TiO_2因其高效、无污染及价格低廉等优点而被广泛应用[5],但也存在一定的不足: TiO_2带隙较宽(3.2 eV),只能吸收紫外光,对太阳光的利用率较低[6];光催化过程中产生的电子-空穴对容易复合,光生载流子的利用率较低[7-8]。因此,只有对TiO_2进行改性,才能使其光催化性能更加优异。为此人们研发了很多改性TiO_2的方法: (1) 贵金属沉积[9],贵金属配合物有良好的催化性能,但具有不稳定、价格昂贵等缺点; (2) 染料敏化[10],敏化作用可以增加光催化剂的波长响应范围,但会引入新的染料分子; (3) 金属离子掺杂[11],金属离子掺杂一般是把过渡元素中的具有不饱和外层电子的金属离子作为电子有效受体,可以捕获导带中的电子,可以减少TiO_2光生电子和空穴的复合几率,然而,金属离子掺杂对光催化剂的影响不一定是正向的,有时在一定程度上导致其光催化活性下降,因为金属离子在掺杂过程中形成的缺陷也可能成为载流子的复合位点。因此,根据掺杂金属离子浓度和种类的不同,可能会有不同的效果; (4) 半导体复合[12],当两种半导体结合在一起时,接触区域形成了异质结,可以在空间上有效分离电子-空穴对,但由于两个半导体间的电势差,导致还原和氧化反应分别在具有较低还原和氧化电位的半导体上发生,从而极大地抑制了它们的氧化还原能力。此外,由于电子与电子或空穴与空穴之间的静电排斥,半导体上富集的电子或空穴不稳定。

除此之外,非金属掺杂TiO_2[13-14]是提高其光催化性能的方法之一,非金属掺杂能够有效地提高TiO_2的光催化性能以及拓展其吸收光谱区域,使其光催化降解效率得到增强,且非金属具有来源广泛、价格低廉等优点。Asahi 等[15]通过理论计算,表明用 N 原子掺杂,替代TiO_2中的 O 原子最合适,因为 N 与 O 的半径相近,N 比较容易取代 O; 再者 N 的 2p 轨道会与TiO_2中 O 的 2p 轨道杂化,可以减少从TiO_2价带(VB)到导带(CB)的电子激发所需的能量,使带隙变窄,将TiO_2的光吸收范围拓宽至可见光区,扩展光谱响应范围,从而提高TiO_2的光催化活性。但这并不能完全解决TiO_2的电子-空穴容易复合的问题。

以吸附性强、比表面积大的新型碳材料为载体的TiO_2复合载体改性[16]是解决半导体电子-空穴对易复合的常用方法。近年来,石墨烯基光催化剂因其优异的物理、化学和机械性能在废水处理过程中受到广泛关注。由于石墨烯具有优异的电荷导电性、较宽的光吸收范围、较大的表面积和较高的吸附容量,当它和半导体纳米材料复合时,可以极大地提高对污染物的光催化活性[17-19]。Wang[20]等以石墨和钛酸四丁酯为原料,用水热法成功合成TiO_2/rGO纳米复合材料,降解苯酚溶液,在 20 mg·L^{-1}苯酚溶液可见光照射 12 h 时,降解率为 97.9%。GO 作为

石墨烯衍生材料，其表面有大量的官能团，如羧基、羟基、环氧基等，这使得 GO 具有很强的表面活性，且这些官能团可成为反应活性点，展现良好的亲水性，使得水中催化效果明显增强。Ryali[21] 等以四氯化钛为原料，并在超声处理下加入不同重量比 GO，制备了一系列 GO/TiO_2 复合材料，其中含 10% GO 的复合材料光催化活性最好，60 min 降解靛蓝胭脂红效率为 93.5%。

虽然单层石墨烯具有很高的电导率，但目前制备的石墨烯电导率远远低于其理论值。众所周知，本征石墨烯是零带隙材料，如果在石墨烯中通过化学掺杂，掺入杂原子或者分子可以改变石墨烯的晶格结构，打开石墨烯的零带隙，可以调控石墨烯的物理化学性质。常见的掺杂元素有 B、P、S 和 N 等元素[22-25]，但最有前景意义的掺杂元素是 N 原子，因为它具有与 C 相似的电子数和相当的原子半径[26]，能够诱导更多的正电荷到相邻的碳原子上，有效地提高半导体导带电子的转移速率和催化活性，并且具有更优异的稳定性[27]。且 NG 大的比表面积提高了对污染物分子的吸附能力，也提供更多的氧化还原活性位点，与 TiO_2 结合后，TiO_2 上的光生电子更容易迁移至 NG 表面，抑制电子-空穴对的复合。Hossein[28] 等以柠檬酸和乙二胺为前驱体，采用水热法合成 N-GQDs，将 P25 分散到 N-GQDs 水溶液中，搅拌、离心、干燥得到 N 掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)/TiO_2，70min 对亚甲基蓝的光降解效率达到 85%。

综上所述，这些研究仅仅从某个单一方面对 TiO_2 体系进行了改性，目前还没有发现通过简单的方法，能同时解决 TiO_2 电子-空穴对容易复合和可见光响应低这两个难题的研究。本研究拟采用非金属 N 掺杂[29] 的方法：以 NG 为复合载体[30] 协同对 N-$TiO_{2(sp)}$、N-$TiO_{2(sh)}$ 改性，这样既能解决 TiO_2 电子-空穴容易复合的问题也可以缩短 TiO_2 的禁带宽度，使其更大化利用可见光，并用维度控制的方法来进一步协同增强光催化性能。采用水热合成法一锅制备不同维度 N-$TiO_{2(sp)}$/NG、N-$TiO_{2(sh)}$/NG 杂化材料，考察了 NG 含量与不同维度 N-TiO_2 协同作用对光催化性能的影响，并用改性后杂化材料降解染料 X3B，测试其光催化性能。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

石墨(阿拉丁，AR)、浓硫酸(开封东大化工，98%，CP)、浓硝酸(开封东大化工，68%，CP)、盐酸(开封东大化工，36%，CP)、高锰酸钾(国药试剂，AR)、浓氨水(国药试剂，25%，CP)、五氧化二磷(国药试剂，AR)、过硫酸钾(国药试剂，AR)、双氧水(30%，AR)、硝酸银(国药试剂，AR)、醋酸(国药试剂，AR)、硫酸氧钛(阿拉丁，AR)、乙二胺(国药试剂，AR)、钛酸四丁酯(国药试剂，AR)、无水乙醇(国药试剂，AR)等，使用前未进一步提纯。

场发射扫描电镜(日本 SU8010 型)、透射电子显微镜(荷兰 TecnaiG220 型)、X 射线衍射仪(德国 D8 ADVANCE 型)、X 射线光电子能谱仪(美国 EscalabXi+型)、全自动比表面积及孔隙度分析仪(国产 ASAP 2020 HD88 型)、傅立叶红外光谱仪(美国 Nexus470 型)、紫外-可见光谱分光光度计(日本岛津 Perkin-Elmer Lambda-Bio35 型)、电子天平(上海舜宇 JA2003 型)、真空干燥箱(上海实验仪器厂 ZK-82B 型)、集热式恒温磁力搅拌器(巩义予华 DF-101S 型)、马弗炉(上海西格马 SGM·M6/10 型)、超声波清洗机(深圳朗杰 UC-9000 型)、氙灯光源(北京中科微能 CME-SL500 型)。

1.2 催化剂制备

1.2.1 N-$TiO_{2(sp)}$(0D)的制备

步骤一：把 2.0 g 硫酸氧钛加入到 60 mL 的去离子水中，搅拌 30 min 后，加入 0.8 g 氟化铵和 2.2 g 尿素，再继续搅拌 30 min。转移到 100 mL 水热反应釜内，水热 180℃，反应 12 h。反应结束后，先冷却到室温，抽滤，先用大量去离子水洗涤，再用适量无水乙醇洗涤至中性。在 80 ℃下真空干燥 24 h，得到 1.2 g $TiO_{2(sp)}$。

步骤二：称取 1.0 g $TiO_{2(sp)}$，加入到 60 mL 乙二胺溶液中，先超声分散 30 min，然后搅拌 30 min，最后将该悬浮液转移至水热反应釜内，在 130 ℃条件下反应 12 h，待冷却至室温，先取出反应釜静置 24 h，然后将上清液吸出，用去离子水稀释底部固体至中性，离心，将产物冷冻干燥，得到 0.8 g N-$TiO_{2(sp)}$。

1.2.2N-$TiO_{2(sh)}$ (2D) 的制备

步骤一: 将 50 mL 醋酸,6 mL 双氧水依次加入到 100 mL 烧杯中,先磁力搅拌 10 min,然后滴加 10 mL 钛酸四丁酯,继续搅拌至混合均匀。将得到的乳白色混合物转移到 100 mL 水热反应釜中,在 200℃条件下反应 24 h。反应结束后,先冷却至室温,用 0.45 μm 孔径有机滤膜过滤,再用大量去离子水、适量无水乙醇洗涤至中性。最后将制备的样品在马弗炉中 400 ℃煅烧 4 h,得到 1.2 g $TiO_{2(sh)}$。

步骤二: 称取 1.0 g $TiO_{2(sh)}$,加入到 60 mL 的乙二胺溶液中,先超声分散 30 min,然后搅拌 30 min,最后将该悬浮液转移至水热反应釜内,在 130 ℃条件下反应 12 h,待冷却至室温,先取出反应釜静置 24 h,然后将上清液吸出,用去离子水稀释底部固体至中性,离心,将产物进行冷冻干燥,得到 0.7 g N-$TiO_{2(sh)}$。

1.2.3NG(2D) 的制备

根据 Hummers[31] 法制备氧化石墨烯(GO),把 1.3 g 的 GO 加到 60 mL 去离子水中,超声分散 10 min,得到黄褐色溶液,然后加入 20 mL 浓氨水,继续搅拌 30 min。转移到 100 mL 聚四氟乙烯内胆的反应釜中,水热 180 ℃,反应 12 h。待反应结束后冷却至室温,进行抽滤,并用大量去离子水、无水乙醇洗涤至 pH=7。最后在 60 ℃下真空干燥 12 h 得到氮掺杂石墨烯(NG),共 1.1 g。

1.2.4N-$TiO_{2(sp)}$ /NG(0D/2D) 杂化材料的制备

首先称取不同质量的 NG (分别占 $TiO_{2(sp)}$ 质量百分比为 2.0 %,4.0 %,6.0%,8.0%和 10.0 %),然后将称量好的 NG 和 0.1 g N-$TiO_{2(sp)}$ 粉末,转移至 50 mL 去离子水中,进行 2 h 超声处理,将混合溶液转移到 100 mL 水热反应釜内,水热 180 ℃,反应 12 h。反应结束后,先冷却至室温,然后用大量去离子水洗涤、再用适量乙醇洗涤,高速离心收集产物。将收集到的产物在 60 ℃下真空干燥 12 h 备用,所得产物记为 N-$TiO_{2(sp)}$ /NG1、N-$TiO_{2(sp)}$ /NG2、N-$TiO_{2(sp)}$ /NG3、N-$TiO_{2(sp)}$ /NG4、N-$TiO_{2(sp)}$ /NG5 其结合示意如图 1 所示。

1.2.5N-$TiO_{2(sh)}$ /NG (2D/2D) 杂化材料的制备

首先称取不同质量的 NG (分别占 $TiO_{2(sh)}$ 质量百分比为 2.0 %,4.0 %,6.0%,8.0%和 10.0 %),然后将称量好的 NG 和 0.1 g N-$TiO_{2(sh)}$ 粉末,转移至 50 mL 去离子水中,进行 2 h 超声处理,将混合溶液转移到 100 mL 水热反应釜内,水热 180 ℃,反应 12 h。反应结束后,先冷却到室温,然后用大量去离子水洗涤、再用适量乙醇洗涤,高速离心收集产物。将收集到的产物在 60 ℃下真空干燥 12 h 备用,所得产物记为 N-$TiO_{2(sh)}$ /NG1、N-$TiO_{2(sh)}$ /NG2、N-$TiO_{2(sh)}$ /NG3、N-$TiO_{2(sh)}$ /NG4、N-$TiO_{2(sh)}$ /NG5 其结合示意如图 1 所示。

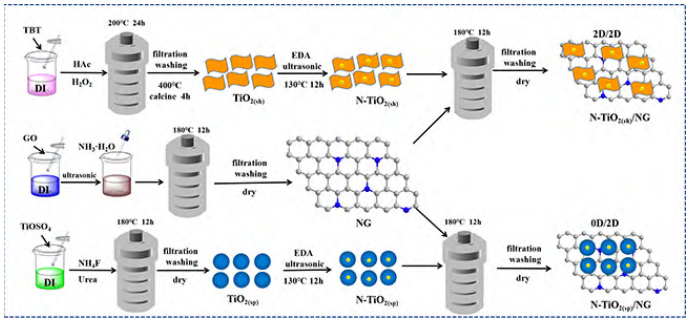

图 1　杂化材料制备形成图

Fig. 1 Hybrid materials preparation formation diagram

1.3　光催化降解 X3B

取 20 mg 催化剂样品和 50 mL 的 X3B 水溶液(浓度 1.0×10^{-4} mol·L^{-1}),超声分散 10 min。进行遮光处理,在黑暗条件下搅拌 300 min,建立吸附-解吸平衡。用氙灯(300 W)照射悬液,在给定时间间隔内,取 3 mL 的悬浮液样品,通过离心去除光催化剂固体颗粒。采用紫外-可见分光光度计监测滤液中 X3B 的浓度,并对催化剂的光催化性能进行评价。X3B 降解率计算公式:

$$\eta=(C_0-C_t)/C_0\times100\% \qquad (1)$$

其中 C_0为 X3B 初始浓度，C_t为降解 t 时刻 X3B 浓度。

1.4 自由基检测

以 4-氯-7-硝基苯呋咱(NBD-Cl)和香豆素为探针分子，对 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 样品进行了光催化活性物种检测。N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 和水反应形成活性物质超氧自由基($\cdot O_2^-$)，然后 NBD-Cl 与超氧自由基快速结合生成高荧光产物。具体工艺如下：将含 NBD-Cl(0.1 mmol·L^{-1})的 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3(1.0 g·L^{-1})悬浮液磁搅拌均匀过夜。用 210 W 氙灯照射，每隔 3 分钟取样，该溶液通过有机滤膜过滤，并用荧光分光光度计对滤液分析。用香豆素以相同的方法检测羟基自由基。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

SEM 如图 2 所示，从图 2(a) GO 和 2(b) NG 可以看到两者表面没有很大差异，表现出边沿部分出现褶皱，而中部则是保留比较光滑的面。这主要是由于反应时，N 掺杂的程度不高，只是边沿部分的碳原子的位置被 N 原子取代。从图 2(c)可以看到 N-$TiO_{2(sp)}$呈表面光滑的球状结构。从图 2(d)可以看到用醋酸、双氧水做溶剂时，表面比较粗糙，可能是由于双氧水分子具有 O 原子，能够吸附在 TiO_2晶体的表面，致使 TiO_2表面粗糙，影响 TiO_2晶型生长，呈片状结构。从图 2(e)可以看出 N-$TiO_{2(sp)}$与 NG 杂化时，并不影响 TiO_2的形貌，但出现团聚现象。从图 2(f)中可以看到 N-$TiO_{2(sh)}$平铺在层状 NG 上，两者之间有更大的接触面积，会有更好的协同催化作用。

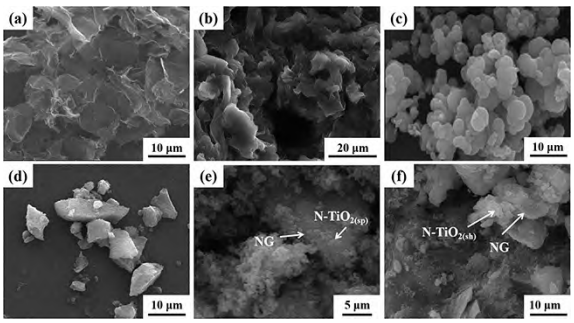

图 2(a) GO(b) NG(c) N-$TiO_{2(sp)}$(d) N-$TiO_{2(sh)}$(e) N-$TiO_{2(sp)}$/NG3(f) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of(a) GO(b) NG(c) N-$TiO_{2(sp)}$(d) N-$TiO_{2(sh)}$(e) N-$TiO_{2(sp)}$/NG3(f) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3

2.2 TEM 分析

在图 3 石墨烯、GO、NG 的 TEM 中，从图 3(a)和(a1)可以明显看到石墨烯的中部比较光滑，边沿有明显褶皱。而在图 3(b)和(b1)上，也可以清楚地看到，经过深度氧掺杂之后，石墨碳原子层的中部也会出现褶皱。这可以进一步验证，深度氧掺杂反应时，不仅石墨碳原子层边沿的碳原子发生了化学反应，层中间也会被氧化，插入其他的功能基团，说明氧化是在层中进行，并没有破坏片状结构。据文献[32]报导，当 N 掺杂含量高的时候，会出现断裂的结构，断裂的结构如图 4 所示。从图 3(c)和(c1)可以看出 NG 出现碳原子层的碎裂现象，看到一些尺寸跟 GO 相近的结构，也有许多小碎片。可以进一步说明成功地把 N 掺杂到石墨层里面。因为反应是在聚四氟乙烯反应釜内进行，当温度达到 180 ℃时，反应釜内形成高温高压，N 原子在此种剧烈的环境下会引起化学作用占据氧的位置或与含氧基团发生化学反应，致使碳原子层状结构破裂。

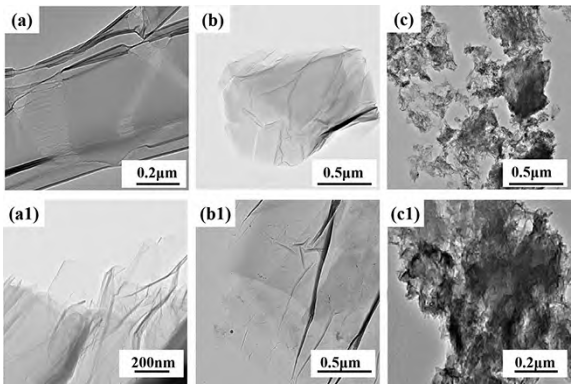

图 3(a、a1)石墨烯(b、b1) GO(c、c1) NG 的 TEM 图

Fig.3 TEM images of (a、a1) Graphene(b、b1) GO(c、c1) NG

在图 5 TEM 中，从图 5(a)和 5(b)可以看出 N-$TiO_{2(sh)}$均匀分布，且可以清晰看到晶格间距 0.35 nm，属于锐钛矿型 TiO_2的 101 面；从图 5(c)可以看出 N-$TiO_{2(sh)}$与 NG 杂化后，N 掺杂到碳原子层上时会使碳原子层状结构破裂，形成尺寸较小的碎片，但无论尺寸大小都可以很好地跟 N-$TiO_{2(sh)}$复合，且

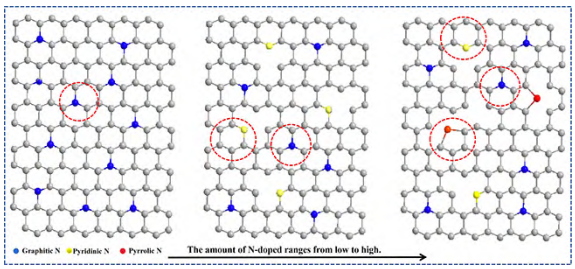

图 4　NG 中不同氮结构图

Fig. 4 Structure diagram of NG

不影响反应中电子的传导作用；从图 5(d)和 5(e)可以看出 N-$TiO_{2(sp)}$会出现团聚现象，且可以清晰看到晶格间距 0.35 nm，属于锐钛矿型 TiO_2的 101 面；从图 5(f)可以看到 N-$TiO_{2(sp)}$与 NG 杂化后，团聚现象更明显，不利于电子传导。

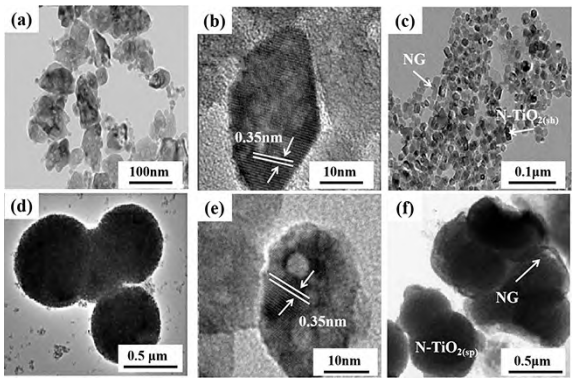

图 5(a) N-$TiO_{2(sh)}$(b) N-$TiO_{2(sh)}$高倍(c) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 (d) N-$TiO_{2(sp)}$(e) N-$TiO_{2(sp)}$高倍(f) N-$TiO_{2(sp)}$/NG3 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of (a) N-$TiO_{2(sh)}$(b) N-$TiO_{2(sh)}$at high magnification (c) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3(d) $TiO_{2(sp)}$(e) N-$TiO_{2(sp)}$at high magnification (f) N-$TiO_{2(sp)}$/NG3

2.3　XRD 分析

GO、NG、N-$TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 及 Anatase TiO_2的 XRD 如图 6 所示。可以看出 GO 在 2θ = 10.8°处有一个很强的衍射峰，对应于(001)面特征峰。NG 在 2θ = 25.3°处特征衍射峰的峰宽、强度弱，属于(002)衍射峰，与 GO 相比，说明 N 取代了 GO 中的含氧官能团。$TiO_{2(sh)}$在 2θ 处的衍射峰分别为 25.4°、37.9°、48.1°、53.9°、62.7°和 69.2°，分别对应锐钛矿型 TiO_2(JCPDS Card No. 21-1272)的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)和(116)面。在 N-$TiO_{2(sh)}$中发现与 Anatase TiO_2晶型一样，说明 N 的掺入并不影响 TiO_2晶型生长。在杂化材料 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 中只出现了跟纯 TiO_2相同的特征衍射峰，且 TiO_2的晶型没有发生变化，和 Anatase TiO_2一样；另外，复合材料中 NG 和 GO 的特征衍射峰消失，这说明 NG 的存在并不影响 TiO_2的晶体形态和结构，也可能如文献[33]报道一样，可能出现衍射峰重叠的情况。

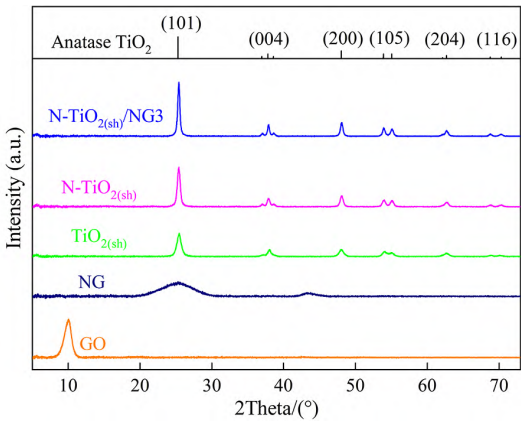

图 6　GO、NG、$TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 及 Anatase TiO_2的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of GO、NG、$TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 and Anatase TiO_2

2.4　BET 分析

催化剂的比表面积采用 Multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET)法估算，孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算，所制备的 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 和 TiO_2的 N_2吸附-解吸等温线属于 IV 型等温线，具有 H_2滞后回线，这意味着杂化材料中存在介孔[34]。如表 1 所示，N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 和 TiO_2的 BET 表面积分别为 102.4 和 42.3 m^2/g。很明显杂化材料有更大的比表面积，高比表面积可以吸附更多的目标降解物，提高催化剂与目标降解物之间的接触可能，并提供更多的光催化活性位点和反应中心。这有助于提高光催化性能。

表 1　催化剂的带隙、BET 表面积和孔径

Table 1 Crystalline band gap、BET surface area and pore diameter values for the synthesized catalysts

Catalysts	Bandgap /eV	Surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter /nm
$TiO_{2(sh)}$	3.18	42.3	11.6
N-$TiO_{2(sh)}$/NG3	2.85	102.4	7.8

2.5 XPS 分析

为分析制备的杂化材料的化学结合状态，选取 $TiO_{2(sh)}$/rGO 和 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 进行 XPS 分析，如图 7 所示。在 $TiO_{2(sh)}$/rGO 复合材料的光谱中仅有 C1s、O1s 和 Ti 2p 峰，在 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 杂化材料的光谱中，可以清晰地发现 C1s、O1s、Ti 2p 和 N1s 的峰，也进一步说明 N 原子的掺入。在 284.6、399.3、461.2 和 529.8eV 处的峰，分别归属于 C1、N1、Ti 2p 和 O 1s 的结合能。

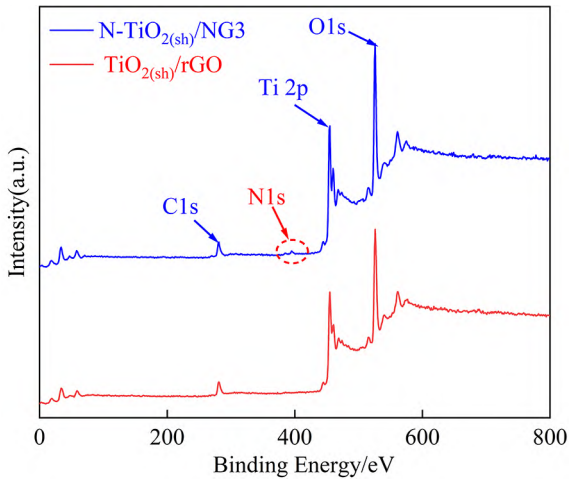

图 7 $TiO_{2(sh)}$/rGO 和 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 XPS 图

Fig. 7 XPS diagram of $TiO_{2(sh)}$/rGO and N-$TiO_{2(sh)}$/NG3

通过对 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 催化剂的 XPS 光谱分析，研究了 C、N、Ti、O 等元素的存在和 N 掺入的可能性。图 8(a) 为 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的高分辨率 C1s 谱，其中 284.6 eV 处的主峰代表石墨烯结构的 sp^2 碳结构。286.0 eV 和 287.3 eV 处的卷积峰分别对应于 N-sp^2C 键和 N-sp^3C 键的形成。另外，C-O-Ti 的结合能为 288.0eV，C-Ti 的结合能为 283.6 eV，这可能通过共价化学键、氢键或范德华力与 TiO_2 相互作用，使 N-TiO_2 与 NG 杂化。图 8(b) 高分辨率 N1s 谱显示了 N 原子结合能分别为 398.2 eV、398.8 eV、400.1 eV 和 401.8 eV 的石墨氮、吡咯氮、N-Ti-O 键、吡啶氮四种不同的氧化态。N1s XPS 谱表明，N 原子的吡咯态、N-Ti-O 键和石墨态，较 N 原子的吡啶态更为突出，此前有研究证明吡咯氮能够充当光催化反应中的氧还原活性位点，从而促进界面上催化反应的发生，而石墨氮是有效的电子转移媒介，能够促进电子空穴的分离，这两种氮原子都促进光催化反应的进行。在 399.2 eV 观察到的峰值反映了 TiO_2 晶格中 N-Ti-O 键的形成，其余的峰证实了 N 在石墨烯中的成功掺杂。N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的高分辨 O1s 谱如图 8(c) 所示，在 527.5 eV，529.7 eV 和 531.1 eV 处有不同的峰值。在 529.7 eV 处更显著的峰值归因于 Ti-O-N 键，这证实了 N 掺入了 TiO_2 的晶格中，剩下的 527.5 eV 和 531.1 eV 的峰分别对应于 O-Ti 键和 C-OH 键。高分辨 Ti 2p 谱如图 8(d) 所示，在 TiO_2 中以 458.2 eV 和 464.2 eV 为中心的两个显著峰分别对应于 Ti^{4+} 的 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$。在 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 中除以 457.9 eV 和 463.7 eV 为中心的 Ti^{4+} $2p_{3/2}$ 和 Ti^{4+} $2p_{1/2}$ 两个峰外，在 456.2 eV 和 461.8 eV 处出现了 Ti^{3+} $2p_{3/2}$ 和 Ti^{3+} $2p_{1/2}$ 的峰，所以峰强度会降低，表明 N-TiO_2 与 NG 发生协同作用，N 原子进入 TiO_2 晶格中，并且与 Ti 原子相互作用，由于富含电子，可能会将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+}，Ti^{3+} 的形成，可增强可见光吸收，提高光催化活性[35]。根据以上分析，可以认为已经形成了 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 杂化材料，因此，在光催化降解染料中两者协同催化。

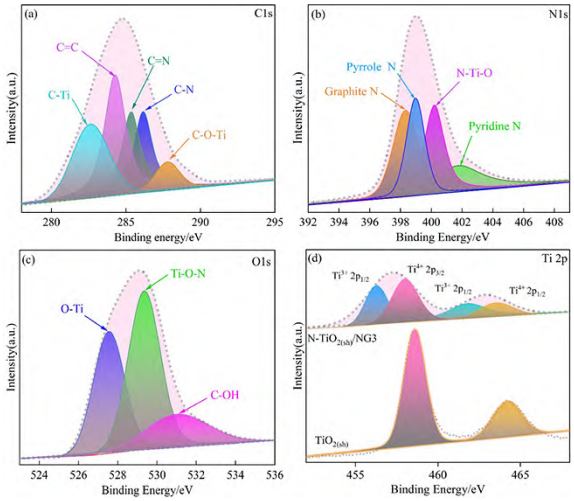

图 8(a) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 C1s 光谱(b) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 N1s 光谱(c) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 O1s 光谱(d) N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 Ti 2p 光谱

Fig. 8(a) C1s spectrum of N-$TiO_{2(sh)}$/NG3(b) N1s spectrum of N-$TiO_{2(sh)}$/NG3(c) O1s spectrum of N-$TiO_{2(sh)}$/NG3(d) Ti 2p spectrum of N-$TiO_{2(sh)}$/NG3

2.6 FT-IR 分析

为进一步确定 N-$TiO_{2(sh)}$/NG 杂化材料的形成，进行 FT-IR 分析，如图 9 所示。因为 N 掺入石

墨烯和 $TiO_{2(sh)}$ 后，在红外光谱中出现的吸收峰为 NG 与 $TiO_{2(sh)}$ 的吸收峰，所以只选取其中一个杂化材料（N-$TiO_{2(sh)}$/NG3）测试。从图中可以看出，$TiO_{2(sh)}$ 在 500 cm^{-1} 左右出现一个较宽的峰，这个吸收峰属于 Ti-O-Ti 的伸缩振动，3430 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的峰归因于 O-H 的拉伸振动和弯曲振动。而在 N-$TiO_{2(sh)}$ 中发现 Ti-O-N 的峰，证实了 N 原子成功掺入 $TiO_{2(sh)}$ 中。对比 GO 和 NG 的吸收峰发现两者出峰位置基本一致，只是在 NG 中 1400 cm^{-1} 处出现 C-N 峰，证明 N 原子成功取代了 GO 中 O 原子的位置，并掺入其中，在 1570 cm^{-1} 处出现 N-H 的弯曲振动峰。从 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的峰可以发现，出现的吸收峰基本都是 NG 和 $TiO_{2(sh)}$ 的峰组合，说明与 NG 复合后，$TiO_{2(sh)}$ 固有的化学结构仍然存在，其中 1130cm^{-1} 属于 C=O 峰，1420 cm^{-1} 属于 C-N 的弯曲振动峰，1580 cm^{-1} 属于 N-H 伸缩振动峰，C-N 键的振动峰证明了 N 原子掺入石墨烯晶格内，625 cm^{-1} 处 Ti-O-N 键表明 N 原子掺入 $TiO_{2(sh)}$ 晶格中，3450cm^{-1} 属于 O-H，由于 TiO_2 具有很强的亲水性，更容易吸附空气中的水蒸气。

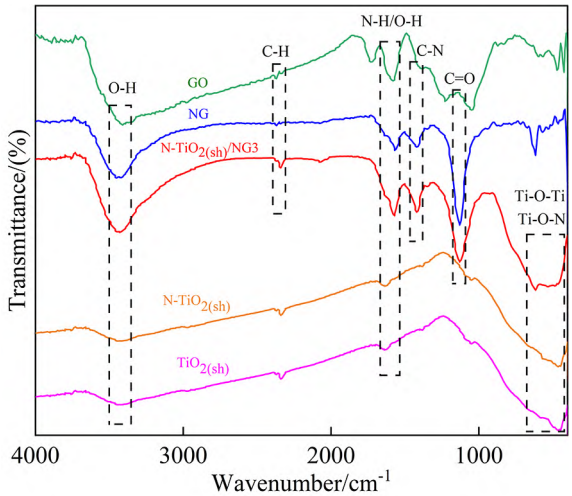

图 9　GO、NG、N-$TiO_{2(sh)}$/NG3、N-$TiO_{2(sh)}$ 和 $TiO_{2(sh)}$ 的红外光谱图

Fig.9 FT-IR Spectra of GO、NG、N-$TiO_{2(sh)}$/NG3、N-$TiO_{2(sh)}$ and $TiO_{2(sh)}$

2.7　UV-Vis 分析

通过紫外可见吸收光谱研究 $TiO_{2(sh)}$、N-$TiO_{2(sh)}$/NG 杂化材料的光学性质，如图 10(a) 所示，杂化材料吸光强度高于 $TiO_{2(sh)}$。结果表明，杂化材料在 300 nm 处的吸收发生红移，进入可见光区域，N 的掺入可以将 $TiO_{2(sh)}$ 的光吸收范围拓宽至可见光区，进而提高其光谱响应范围，增加 $TiO_{2(sh)}$ 在可见光区的吸收，提高 $TiO_{2(sh)}$ 在可见光下的降解效率。根据图 10(b) 中紫外可见漫反射光谱计算带隙，可知 $TiO_{2(sh)}$ 带隙为 3.18 eV，改性后 $TiO_{2(sh)}$ 的带隙为 2.85 eV。带隙减小归因于 NG 的负载和 N 的掺杂，使得两者发生协同作用，这样可以更有效地利用可见光，提高光催化活性。

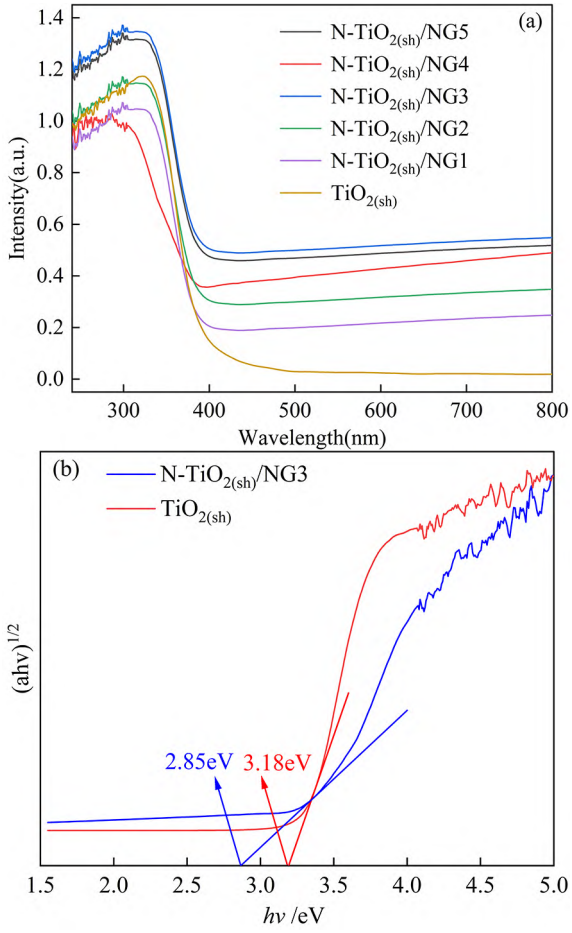

图 10(a) 紫外-可见吸收光谱图(b) $TiO_{2(sh)}$ 和 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的 Tauc 图

Fig. 10 (a) Uv-vis absorption spectra (b) Tauc plots of $TiO_{2(sh)}$ and N-$TiO_{2(sh)}$/NG3

2.8　光催化性能评价

可以清楚地看到，随着 NG 含量增加，吸附能力先增强后减弱，含量为 6%时吸附能力最强，在 300 min 之后基本上达到吸附平衡，因此，在降解染料过程中，为确保催化剂先对染料达到吸附平衡，在光照

之前先在暗处搅拌 300 min。

从图 11 N-TiO_2/NG 杂化材料中可以看到，无论 N-$TiO_{2(sh)}$ 还是 N-$TiO_{2(sp)}$，都随着 NG 的量的增加，杂化材料的协同光催化活性增强，但是负载量超过 6%以后，杂化材料催化活性降低，对比图 11(a) N-$TiO_{2(sh)}$/NG 和图 11(b) N-$TiO_{2(sp)}$/NG，发现 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的降解实验效果最好，50 min 时降解率为 98.5%；N-$TiO_{2(sp)}$/NG3 的降解实验效果最好，90 min 时降解率为 85%。另外，从图 11(c) N-$TiO_{2(sh)}$/NG 杂化材料和图 11(d) N-$TiO_{2(sp)}$/NG 杂化材料降解 X3B 的速率常数图也可以明显看出 NG 负载量 6%时降解速率快，与纯 TiO_2 相比降解速率显著提高，但如果继续增加负载量，杂化材料的吸附能力过强，导致在溶液中对染料吸附过于严重，甚至完全吸附，最后无法测试催化剂的光催化活性，所以 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 催化效果最好。出现这种情况的原因如下：通过 N 参与两者杂化，(1) NG 作为电荷转运体，N-$TiO_{2(sh)}$ 上的光生电子更容易迁移至 NG 表面，抑制了电子-空穴对的复合；(2) 当 NG 含量超过 6%时催化活性降低，可能是因为过量的 NG 阻断了活性位点；(3) N-$TiO_{2(sp)}$ 颗粒与 NG 为点面接触，不能完全与 NG 复合，且易发生团聚，不利于电子传导，而 N-$TiO_{2(sh)}$ 与 NG 为面面接触，在两者的协同作用下，会有更多的电子发生转移，所以降解染料的效果更好。

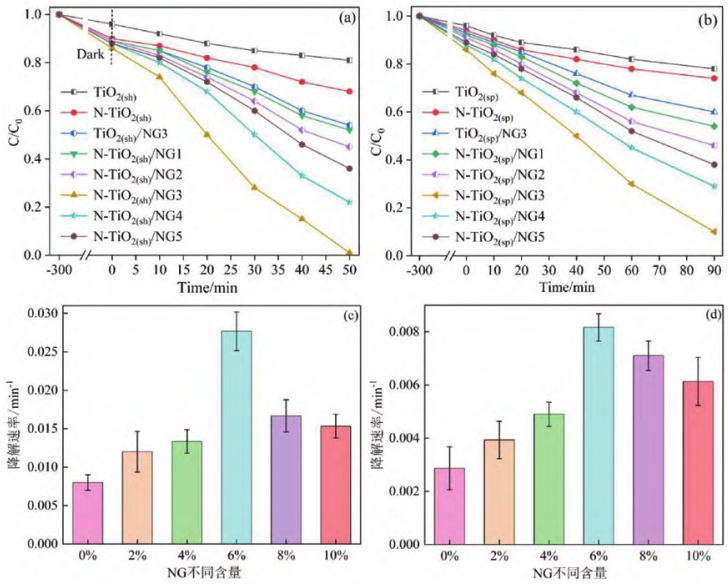

图 11(a) N-$TiO_{2(sh)}$/NG 降解 X3B(b) N-$TiO_{2(sp)}$/NG 降解 X3B(c) N-$TiO_{2(sh)}$/NG 降解 X3B 的速率(d) N-$TiO_{2(sp)}$/NG 降解 X3B 的速率

Fig.11(a) Degradation of X3B by N-$TiO_{2(sh)}$/NG(b) Degradation of X3B by N-$TiO_{2(sp)}$/NG(c) Degradation rates of X3B by N-$TiO_{2(sh)}$/NG(d) Degradation rates of X3B by N-$TiO_{2(sp)}$/NG

为研究活性光催化剂 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 的耐久性和光稳定性，如图 12 所示，收集反应后的催化剂进行离心，然后用去离子水洗涤，最后干燥备用，再重复使用 5 次，仍有很高的光催化活性。这说明 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 表面在催化降解过程中保留了很多活性位点，且不会被大大降低，这证明了催化剂样品在回收过程中表现出稳定的光催化活性。

2.9 自由基活性检测

从图 13(a) 可以看出荧光强度在发射波长 550 nm 处不断增强，随着光照时间的增加，荧光强度和超氧自由基(·O_2^-)的数量不断增加，说明催化剂 N-$TiO_{2(sh)}$/NG3 在光照条件下可以产生·O_2^-，且·O_2^-随着光照时间的增加而不断增加。从图 13(b) 中可以看出发射波长在 450 nm 左右时，荧光强度不断增强，表明光照后，香豆素与催化剂 N-$TiO_{2(sh)}$/

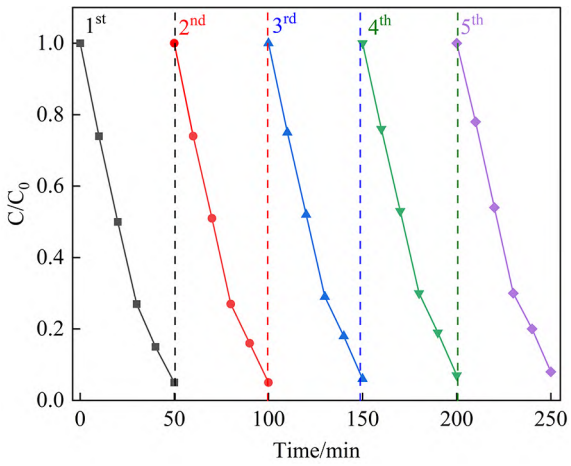

图 12　N-$TiO_{2(sh)}$ /NG3 降解 X3B 的循环次数图

Fig. 12 Cycle times of N-$TiO_{2(sh)}$ /NG3 degradation X3B

NG3 反应生成荧光 7-羟基香豆素，随着反应时间的增加，荧光强度逐渐增加，说明在实验过程中产生了越来越多的羟基自由基(·OH)，说明该催化剂在光照条件下能生成·OH，并随着时间的增加而持续增加。实验结果表明，·O_2^-和·OH 是 N-$TiO_{2(sh)}$ / NG3 光催化剂降解 X3B 的活性基团。

2.10　可能的光催化机理

参照标准氢电极的氧化还原势，半导体的氧化还原电势如式 2-3:

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (3)$$

式中: E_{CB}是导带电势; X 是半导体的绝对电负性，TiO_2的 X 值约为 5.81 eV; E_e是为以氢为标准的自由电子的电势(约 4.5eV); E_g是禁带宽度; E_{VB}是价带电势。根据上述公式计算，TiO_2的 E_{CB}和 E_{VB}值分别为-0.28eV、2.9eV。改性后杂化材料的禁带宽度为 2.85eV，禁带宽度变小。有利于光生电子-空穴的有效分离，进一步提高 TiO_2的光催化活性。

根据以上实验结果，推断出杂化材料增强光催化活性的可能机理，如图 14 所示。在 NG 和 N-TiO_2的协同作用下，N 的掺入使得 TiO_2在 VB 和 CB 之间建立一个新的掺杂能级，缩短带隙，降低 TiO_2从价带到导带的电子激发所需的能量，也有利于光生电荷的分离。催化剂导带中的光生电子被 NG 运输，这一过程阻碍了电子-空穴对的重组。在可见光的照射下，少数电子在被照射后立即被激活并跃

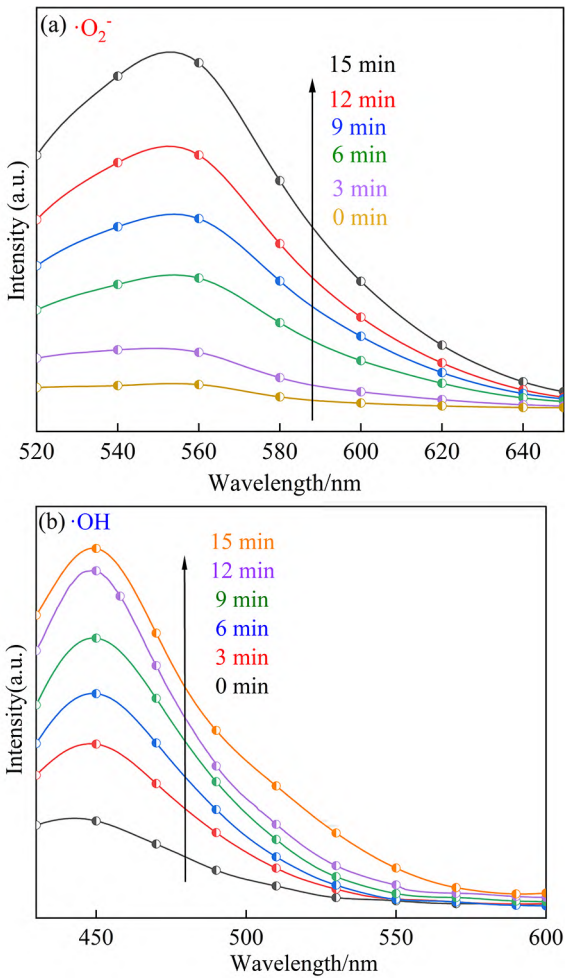

图 13 (a) 氧基自由基(·O_2^-) (b) 羟基自由基(·OH) 检测图

Fig. 13 Detection diagram of(a) Oxygen radical(·O_2^-) (b) hydroxyl radical (·OH)

迁至导带，而大多数被激发的电子首先达到氮掺杂形成的掺杂能级，然后跃迁到导带，电子可以沿 NG 运输，与 O_2反应生成·O_2^-，·O_2^-将染料降解为 CO_2和 H_2O(相关反应式如 4-7); 在价带上留下的空穴，与 OH^-/H_2O 反应形成·OH，·OH 表现出更优异的氧化能力，经过一系列化学反应后将染料降解为 CO_2和 H_2O(相关反应式如 8-9)。

$$N\text{-}TiO_2 + hv \longrightarrow N\text{-}TiO_2 + e^- + h^+ \quad (4)$$

$$N\text{-}TiO_2(e^-) + NG \longrightarrow N\text{-}TiO_2 + NG(e^-) \quad (5)$$

$$NG(e^-) + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^- + NG \quad (6)$$

$$\cdot O_2^- + X3B \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (7)$$

$$N\text{-}TiO_2(h^+) + OH^- \longrightarrow \cdot OH + N\text{-}TiO_2 \quad (8)$$

$$\cdot OH + X3B \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (9)$$

N 的掺入使得 TiO2 带隙减小，石墨烯传输电子能力提高，2D/2D 接触的 N-$TiO_{2(sh)}$ 平铺在层状 NG 上，主客体杂化材料之间为 2D/2D 面面接触，有更大的接触面积，两者间协同作用力更大，有利于电子的传输，而 0D/2D 接触的 N-$TiO_{2(sp)}$ 有团聚现象，且与层状 NG 为点面接触，接触面积小，协同作用力小，电子传导数量少，所以 N-$TiO_{2(sh)}$ /NG 的光催化活性更好。

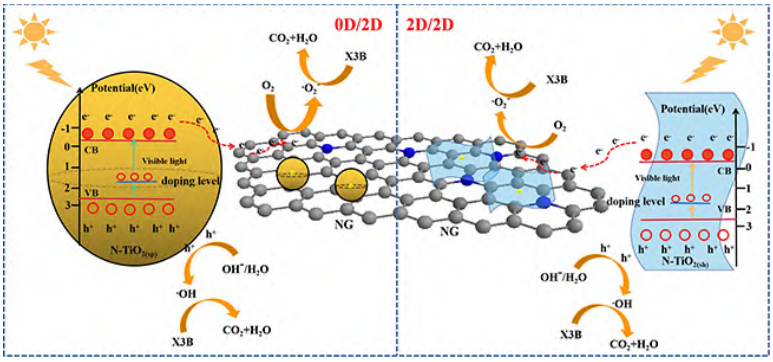

图 14 N-TiO_2/NG 降解 X3B 可能的机理

Fig. 14 Degradation mechanism of X3B by N-TiO_2/NG

2.11 氮掺杂的协同作用机制

石墨烯经过氮掺杂后，碳原子内部晶格中存在吡啶氮、吡咯氮、石墨氮等含氮化学键和类型。其中吡咯氮和石墨氮是氮掺杂石墨烯光催化剂中的主要掺杂物，吡咯氮能够充当光催化反应中的氧还原活性位点，从而进一步促进界面上催化反应的发生，而石墨氮是有效的电子转移媒介，能够促进光生电子-空穴对的分离，这两种氮原子都极大地促进光催化反应的进行。

锐钛矿型 TiO_2 中价带(VB)和导带(CB)由 O-2p 和 Ti-3p 组成，由于掺杂 N 的电负性，N-2p 轨道与 O-2p 和 Ti-3p 轨道形成杂化能级[36]，表现为带隙变窄，扩展其光吸收范围，并随着 N 元素的不断掺入，有束缚电子的氧空位产生，使得 TiO_2 光催化剂的吸收光谱从紫外光区拓展到可见光区，增强了可见光响应。

仅仅只有 N 元素掺杂 TiO_2 后，虽然具有可见光吸收，但可见光光催化活性并不好，主要是因为可见光激发产生的电子-空穴很快发生复合而导致 N 元素掺杂 TiO_2 后，其可见光催化活性并没有明显地提高。本文采用 NG 负载不同形貌的 N-TiO_2 形成多维度的杂化材料，两者之间发生协同增强作用后，既缩短了禁带宽度，又拓展了光吸收范围，也可以有效阻止光生电子-空穴对的复合，使得光生电子-空穴更容易迁移到催化剂表面参与氧化还原反应，极大地提高可见光催化活性。

3 结论

采用一种简单、经济的水热一锅法，成功地制备了 N-TiO_2/NG 杂化材料。并对比了 0D/2D、2D/2D 不同维度的杂化材料及不同 NG 含量对染料 X3B 的光催化降解活性，发现均具有协同增强的光催化活性。N 的掺入使得 TiO_2 带隙中形成掺杂能级，光吸收范围拓宽至可见光区，拓展其光谱响应范围；NG 作为载体有大的比表面积，提供更多的氧化还原活性位点，使得 TiO_2 上的光生电子更容易迁移至 NG 表面，抑制电子空穴对的复合，有利于氧化还原反应的发生，在两者的协同作用下，极大地提高了 TiO_2 光催化活性。本研究开发了一种非金属元素掺杂的方法来合成 2D/2D 高性能的协同光催化剂，在环境污染修复中具有潜在应用前景。

参考文献：

[1] Chakinala N, Gogate P R, Chakinala A G. Highly efficient Bi-metallic bismuth-silver doped TiO_2 photocatalyst for dye degradation [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2021, 38: 2468-2478.

[2] Jia R Q, Chen Y J, Zuo L Y, et al. Enhancing the photocatalytic degradation efficiency of dyes of copper-based mealorganic frameworks through a dimension-induced

structural strategy [J]. Inorganic Chemistry, 2022, 62: 442-453.

[3] Al-hamoud K, Shaik M R, Khan M, et al. Pulicaria undulata extract-mediated eco-friendly preparation of TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange [J]. ACS Omega, 2022, 7: 4812-4820.

[4] Tao P, Jerald A L. TiO_2 nanomaterials for enhanced photocatalysis [J]. ACS Symposium Series, 2019, 7: 135-165.

[5] Li B F, Hu Y Z, Shen Z W, et al. Photocatalysis driven by near-infrared light: Materials design and engineering for environmentally friendly photoreactions [J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(6): 947-964.

[6] Wang G J, Wang F Q, Liu S, et al. Construction of heterojuncted photocatalyst with TiO_2 quantum dots and graphene oxide nanosheets for highly efficient photocatalysis [J]. Scripta Materialia, 2021, 113862: 1359-6462.

[7] Minnekhanov A, Kytina E, Konatantinove E, et al. Photoinduced dynamics of radicals in N- and Nb-codoped titania nanocrystals with enhanced photocatalysis: experiment and modeling [J]. Crystal Growth & Design, 2022, 22: 4288-4297.

[8] Tsang C H A, Li K, Zeng Y, et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: overview and forecast [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2019, 125: 200-228.

[9] Hampel B, Kovács G, Czekes Z, et al. Mapping the photocatalytic activity and ecotoxicology of Au, Pt/TiO_2 composite photocatalysts [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 12993-13006.

[10] Xiao L Q, Yu Y N, Schultz E L, et al. Electron transport in dye-sensitized TiO_2 nanowire arrays in contact with aqueous electrolytes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124: 22003-22010.

[11] Medhi R, Marquez M D, Lee T R. Visible-light-active doped metal oxide nanoparticles: review of their synthesis, properties, and applications [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 6156-6185.

[12] Liang Y C, Xu N C, Chiang K J. Surface morphology-dependent functionality of titanium dioxide - nickel oxide nanocomposite semiconductors [J]. Nanomaterials, 2019, 9: 1651.

[13] Wang J Q, Wang Z H, Wang W, et al. Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: a review [J]. Nanoscale, 2022, 14: 6709-6734.

[14] 任元文, 王竞, 郭玉, et al. 高效 TiO_2纳米材料制备及其光催化性能研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2020, 26(01): 24-30.

[15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.

[16] Kausar F, Varghese A, Pinheiro D, et al. Recent trends in photocatalytic water splitting using titania based ternary photocatalysts a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 22371-22402.

[17] Li Y H, Tang Z R, Xu Y J. Multifunctional graphene-based composite photocatalysts oriented by multifaced roles of graphene in photocatalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43: 708-730.

[18] Donga C, Mishra S B, Abdeiaziz A S, et al. Advances in graphene-based magnetic and graphene-based/TiO_2 nanoparticles in the removal of heavy metals and organic pollutants from industrial wastewater [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 31: 463-480.

[19] Purabgola A, Mayilswamy N, Kandasubramanian B. Graphene-based TiO_2 composites for photocatalysis & amp; environmental remediation: Synthesis and progress [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29: 32305-32325.

[20] Wang G Y, Guo W J, Xu D P, et al. Graphene oxide hybridised TiO_2 for visible light photocatalytic degradation of phenol [J]. Symmetry, 2020, 12: 1420.

[21] Ryali S, Sanasi P D. Graphene oxide-nano-titania composites for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2018, 65: 1423-1430.

[22] Bisen O Y, Nandan R, Nanda K K. Unique one-step strategy for nonmetallic and metallic heteroatom doped carbonaceous materials [J]. ACS Omega, 2020, 5: 32852-32860.

[23] Kim G, Lee J, Liu T, et al. Characterizing nitrogen sites in nitrogen-doped reduced graphene oxide: A combined solid-state ^{15}N NMR, XPS, and DFT approach [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125: 10558-10564.

[24] Priyadarsini A, Mallik B S. Effects of doped N, B, P, and S atoms on graphene toward oxygen evolution reactions [J]. ACS Omega, 2021, 6: 5368-5378.

[25] Jin C K, Cheng L H, Feng G, et al. Adsorption of transition-metal clusters on graphene and N-doped graphene: A DFT study [J]. Langmuir, 2022, 38: 3694-3710.

[26] Kumar M P, Kesavan T, Kalita G, et al. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route [J]. RSC Advances, 2014, 4(73): 38689-38697.

[27] 马致远，屠化. 高性能氮掺杂石墨烯的可批量制备研究进展 [J]. 中国材料进展，2021，40(11)：900-910.

[28] Hossein S H, Masoud S N. Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot/titanium dioxide nanocomposite [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 148: 31-36.

[29] Kuo C Y, Jheng H K, Syu S E. Effect of non-metal doping on the photocatalytic activity of titanium dioxide on the photodegradation of aqueous bisphenol A [J]. Environmental Technology, 2019, 42: 1603-1611.

[30] Balarak D, Mengelizadeh N, Rajiv P, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 49743-49754.

[31] Hummers W, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

[32] Mortazavi B, Ahzi S. Molecular dynamics study on the thermal conductivity and mechanical properties of boron doped graphene [J]. Solid State Communications, 2012, 152: 1503-1507.

[33] Wang D H, Choi D, Li J, et al. Self assembled TiO_2-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion [J]. ACS Nano, 2009, 3: 907-914.

[34] Pahalagedara M N, Pahalagedara L R, Kuo C H, et al. Ordered mesoporous mixed metal oxides: remarkable effect of pore size on catalytic activity [J]. Langmuir, 2014, 30, 8228-8237.

[35] 欧小雨，沈群，黎小芳，et al. N 掺杂 TiO_2 纳米纤维光催化氧化 NO [J]. 中南民族大学学报(自然科学版)，2021，40(02)：117-123.

[36] 闫宇星，汪帆，夏文智，et al. 本征缺陷对锐钛矿 TiO_2 光电特性影响的第一性原理研究 [J]. 稀有金属，2022，46(02)：195-205.