文章编号：1007 - 4252(2020) 01 - 0001 - 024

高效 TiO_2 纳米材料制备及其光催化性能研究进展

任元文，王竞，郭 玉，夏泽林，刘世民*，姜薇薇，刘超前，王华林，王楠，丁万昱
(大连交通大学材料科学与工程学院，辽宁 大连 116028)

摘要： TiO_2作为一种新型的光催化材料，具备无毒、反应条件温和、化学性质稳定等特点，深受人们关注。但是目前就如何制备高效纳米 TiO_2成为材料研究很热门的课题。本文讨论了 TiO_2的优缺点，主要介绍了 TiO_2的光催化机理，金属掺杂、共掺杂、贵金属沉积和半导体复合四种改性方法以及国内外光催化性能的研究进展，同时对 TiO_2的光催化技术做出了简要的总结并提出了自己的看法。

关键词： TiO_2；改性方法；光催化；催化机理；研究进展
中图分类号： O614　　**文献标志码：** A

Progress in preparation and photocatalytic properties of high efficiency TiO_2 nanomaterials

REN Yuanwen，WANG Jing，GUO Yu，XIA Zelin，LIU Simin*，JIANG Weiwei，LIU Chaoqian，WANG Hualin，WANG Nan，DING Wan-yu
(School of Materials Science and Engineering，Dalian Jiaotong University，Dalian 116028，China)

Subtract: As a new kind of photocatalytic material，TiO_2 has the characteristics of non-toxicity，mild reaction conditions and stable chemical properties，which has attracted much attention. At present，how to prepare efficient nano TiO_2 has become a hot topic in material research. This paper includes the review of advantages of TiO_2 photocatalyst and its limitations in application. A detailed discussion on the photocatalytic mechanism of TiO_2，the four methods including metal doping，co-doping，noble metal deposition and semiconductor composite，and the research progress of photocatalytic performance at home and abroad were analysed.

Key Words: TiO_2；modification；photocatalysis；catalytic mechanism；research progress

0　引言

随着当今社会的发展，人们不断追求高效率的生活方式，在这种时代背景下，高生产带来的高消耗、污染问题变得尤为突出。近年来科学家为了解决环境问题针对有机污染物提出了光催化降解的方法。该方法是利用光催化剂在光的照射下催化分解

收稿日期： 2020-01-05；　**修订日期：** 2020-02-05
基金项目： 辽宁省自然科学基金(2019-ZD-0096) 支持。
通讯作者： 刘世民，教授，研究方向：纳米材料；**电子邮箱：** lsm@ djtu.edu.cn

有机物,因具有低能高效无污染等特点受到广泛的关注[1]。

纳米粒子是指粒径在 1-100 nm 之间的微小粒子,由于纳米粒子小,比表面积大、表面能高,通常纳米粒子具有小尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等,因此纳米粒子具有独特的光、电、热、磁等特性[2,3]。TiO_2 纳米材料具有无毒,性能稳定,价格低廉等优点深受现在科学家的关注,它可以应用在新能源电池、光学催化、生物医疗,航空涂料等各个领域[4]。但是由于其具有宽带隙(锐钛矿相 TiO_2 大约在 3.2 eV; 金红石相 3.0 eV[5])、量子效率低等缺点制约了其在光催化领域的发展。通常只能在紫外光下才能进行光催化,同时在紫外光的激发下又容易发生电子和空穴的复合,量子效率低下,致使催化活性较低。为了使 TiO_2 能够发挥更大的优越性能,需要对其进行改性。针对 TiO_2 本身存在的缺点,改性的目的主要是调节禁带宽度,使吸收波长红移,提高可见光的利用效率; 降低电子空穴对复合; 调节样品形貌,增大比表面积,增多反应的活性位点。目前改性的方法主要有金属离子掺杂、非金属掺杂、共掺杂、表面贵金属沉积、半导体复合等[6]。

1　光催化机理

TiO_2 是一种 n 型半导体,具备充满电子的低能带价带,和空的高能带导带,导带和价带之间的间隙称为禁带宽度,能量用 E_g 表示。当光子的能量 $h\nu \geqslant E_g$ 时,才能激发电子从价带越过禁带到达导带产生一个自由电子(e^-),当电子越过禁带后会在价带上留一个空穴(h^+),这样产生的电子和空穴被称为电子-空穴对。空穴具有很强的得电子能力,可夺得附着在样品表面有机物的电子,使原本稳定的物质在入射光的辐射下被氧化活化,而电子受体则可以通过接受样品表面上的光生电子而被还原,从而形成了一个氧化还原反应,而 TiO_2 样品本身作为催化剂在反应前后不发生变化[7]。光催化氧化反应在水溶液中进行时,在半导体表面失去电子的主要是水分子,水分子经过催化后生成氧化能力极强的羟基自由基(·OH),·OH 在水溶液中反应活性是所有氧化剂中最强的,而且对被氧化的物质几乎无选择性[8]。

2　掺杂改性

掺杂粒子的存在会与本征半导体的元素发生轨道杂化,如图 1 所示,价带宽化上移导带宽化下移,从而调节了 TiO_2 的禁带宽度,使电子跃迁更容易发生[9]。一般而言金属掺杂会使导带下移,非金属掺杂会使价带上移[10,11]。

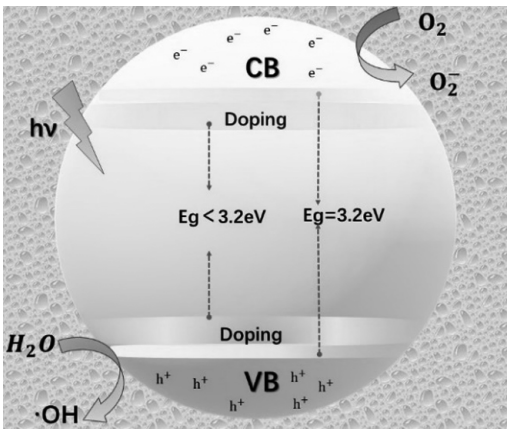

图 1　掺杂使禁带宽度降低模型[10]

Fig.1 the model of band gap reduced by doping

2.1　金属离子掺杂

金属离子影响 TiO_2 性能的因素很多,离子种类、浓度等都会对其性能产生重要的影响。一般认为当杂质金属离子与 Ti 离子半径相差不大的时候,杂质离子会替换 Ti^{4+},当杂质离子半径远小于 Ti^{4+} 时,则会挤在晶格间隙中间,造成晶格畸变引起晶体缺陷。接着,表面的电荷迁移和载流子复合会受到影响,进而改变本征半导体的禁带宽度或者引入新的杂质能级,如,金属掺杂可减小禁带宽度,并降低跃迁所需的能量[12]。

刘子传[13]等通过用 Ag^+,Fe^{3+},Pt^{4+},La^{3+} 等金属离子掺杂 TiO_2,改变禁带宽度,来研究禁带宽度和吸收系数对光催化活性的影响。结果证明杂质离子可以使 TiO_2 禁带变窄,吸收波红移,其中 Ag^+ 掺杂使样品禁带宽度变成 1.09 eV,让其在 254 nm 的波长辐射下光吸收系数最好,此时对 PEG-2000 光催化活性最高。实验结果证明禁带宽度变化对其光催化活性有一个最佳值,光催化活性跟光吸收系数成正比。邹继颖[14]等人采用溶胶凝胶法制备了离子质量分数为 0.2 %铜、铁、锌、锶、钠、钴离子掺杂的二氧化钛,当钛酸四丁酯: 无水乙醇: 去离子水: 冰醋酸的体积比为 1: 10: 3: 1 时,在反应温度为 40 ℃,pH=

2-3 条件下反应，煅烧温度为 600 ℃，铁掺杂的光催化降解甲基橙的能力最强，Zn 掺杂的能力最弱。Fe 盐相对于其它金属盐来说价格低廉，如果 Fe 掺杂能够对 TiO_2 的性能有很大的提升，那么将很有可能在商业上利用。鲁飞[15]等人在研究 Fe 离子掺杂 TiO_2 时，当 Fe 为 0.5 wt.%时 Fe-TiO_2 对三氯苯酚的光催化活性达到最大，并得出一个结论：光催化活性并非随着掺杂元素含量的增加而增加，而是存在一个最佳值。常琳[16]等人用带正电的聚苯乙烯微球为模板，过氧化钛配合物为前驱体制备了 Fe 掺杂的 TiO_2 中空微球，Fe 掺杂降低了 TiO_2 的禁带宽度，并测得当 Fe 的含量为 0.75%时最适合降解亚甲基蓝。Morad[17]等人用溶胶凝胶法制备了 Fe^{3+} 掺杂的纳米氧化钛，在可见光条件下催化降解甲基橙溶液 1h，降解效率只有 24%，经过测试发现 Fe-TiO_2 表面有一层非晶层，当用盐酸处理过非晶层之后，样品的光降解能力从 24%上升到 98%。Sn 掺杂 TiO_2 是另外一个被广泛关注较好的改性方法，Sayyed[18]等人用溶胶-凝胶法，合成 Sn 掺杂的纳米 TiO_2，用电沉积法在不锈钢上制备 Sn-TiO_2 的薄膜，与纯 TiO_2 相比降低了禁带宽度，并在太阳光、紫外光、可见光条件照射下，用 Sn-TiO_2 薄膜降解亚甲基蓝溶液(MB)，发现在太阳光照射 2、4、5 个小时降解率分别为 44%、65%、73%。通过实验研究 Sn 的掺杂浓度也并非是越多越好。Oratai[19]等人用溶液燃烧法制备了一系列 SnO_2 掺杂的 TiO_2，发现当 Sn 摩尔百分含量从 2.5-10mol%会促进第二相的形成，当杂质离子以第二相 SnO_2 的形式存在时会提高样品的禁带宽度，反而降低了光催化活性。一般认为掺杂浓度过高，杂质原子会相互靠近电子轨道相互重叠结合成键，杂质能级展宽为杂质能带，因此宏观表现增大掺杂量反而降低催化活性。

2.2 非金属掺杂

常做非金属掺杂的离子有 N、C、F、S 等。C、F 掺杂能够调节禁带宽度，使吸收波长红移，在可见光下能够有很强的吸收，同时细化晶粒尺寸，产生更多的反应位点，增多·OH 自由基等方法提高光催化活性[20]；N 与其他非金属元素相比具有与 O 原子尺寸相当、电离能小、稳定性好，所以易掺杂到 TiO_2 阵列中。

Yan[21]等人在 353K 温度下制备了 S、N 掺杂 TiO_2 的纳米片阵列，发现 N、S 掺杂可以提高可见光吸收，降低禁带宽度，其中 N 掺杂将禁带宽度从3.10 eV 降到 3.01eV，S 掺杂则降到 2.81eV。同时也发现 N、S 掺杂的作用机理不同，N 掺杂提供 O^{-}_{2} 自由基，O 掺杂提供·OH 自由基，两者都有很好的降解 RhB 溶液能力。Chen[22]等人制备了 S-TiO_2/SiO_2，通过实验证明，适当 S 的掺入能够显著提高 TiO_2/SiO_2 在可见光、紫外光、太阳光下的催化性能，并有很好的稳定性和重复性。通过 XPS 分析 S 掺入晶格中以 S^{6+} 的形式存在，代替 Ti^{4+} 的晶格位点，调节了价带能级，使吸收光红移到 400~550nm 处，同时也能增加 TiO_2 的表面羟基含量。Zhou[23]等人用氨水、尿素、乙二胺、三乙胺作为不同 N 源制备出具有不同形貌的 N-TiO_2，其中乙二胺掺杂的光催化性能最好，通过分析 N 在 TiO_2 晶格中以 N-O-Ti-O 键存在，N 掺杂窄化了禁带宽度，C 沉积在样品表面能够降低电子-空穴对复合率，因此光催化性能有很大的提升。A.Gómez-Avilés[24]等人研究如何用光触媒来解决水中污染物的问题，采用造纸工业上的副产品木质素作为 C 源，再利用水热法并在不同气氛下(空气、氮气)热处理制备出 C 掺杂的纳米氧化钛，其中 400℃和 500℃空气中煅烧形成的氧化物在太阳光辐射下在 1h 内可以完全降解乙酰氨基酚。Wang[20]等人为了提高氧化钛的热稳定性，将其浸泡在不同浓度的 NH_4F 溶液中，设置不同的煅烧温度，制备出 C、N、F 共掺杂的纳米管状 TiO_2(C,N,F/TiO_2NTs)。通过在紫外光照射下降解甲基橙的光催化性能分析，C,N,F/TiO_2NTs 的性能要比 C 掺杂或 N、F 共掺杂性能优异的多，当 NH_4F 溶液浓度为 1wt.%，煅烧温度为 300℃时 C,N,F/TiO_2NTs 性能最好。

2.3 共掺杂

共掺杂可以是多种金属共掺杂也可以是金属-非金属共掺杂；多种金属共掺杂可以利用金属掺杂的优势协同调节样品形貌、缺陷、氧空位等，起到调节反应活性的作用；金属-非金属掺杂理论上利用金属与非金属掺杂的共同优势调节样品的性能。D. Dolat[25]等人用 N-Fe 共掺杂 TiO_2 发现共掺杂要比单一改性样品的光催化活性高得多，5wt.%的 Fe 光催化活性最好。提高光催化活性的原因是：N 导致能隙变窄，吸收更长的波长，而 Fe 则提高了电荷分

离的效率。方祥[26]等人用第一性原理对 Al-N 共掺杂 TiO_2 进行分析，发现和单掺杂 N 出现了新的杂质能级，使得电子跃迁能降低，带隙变窄；单掺杂 Al 并没有产生新的杂质能级，因其 Al-3p 轨道电子没有在费米能级附近起关键作用，而共掺杂 Al-N 后所产生的杂质能级靠近价带顶且更平滑，更有利于电子跃迁。在金属-金属共掺杂领域中，Tbessi[27]等人用溶胶凝胶法制备 Ce 和 Mn 共掺杂纳米 TiO_2，结果发现共掺杂可以提高比表面积增加可见光的吸收和延伸光生载流子的存在时间。当共掺杂晶体中含有 0.6%Mn 和 1%Ce 摩尔比时光催化活性最好，DCF 的降解能够达到 94%，降解速率能达到0.012%每分钟。慈颖[28]等人在用 Fe/Cu 共掺杂纳米 TiO_2 的时发现，当 Fe/Cu 掺杂比为 2∶1 时，质量分数为 10% Fe/Cu 共掺物纳米 TiO_2 对 2-CEES 的降解率达到 97%。与单独 Fe/Cu 掺杂 TiO_2 相比，共掺杂的二氧化钛比表面积大，分散性好，对可见光利用率提高。

3　贵金属沉积

报道表明，当氧化钛表面被贵金属修饰以后，能够有效的分离光生电子-空穴对，延长活性中心寿命。贵金属在 TiO_2 纳米粉体表面形成团簇，使氧化钛内部电子布局、价带分布发生变化。同时电子会从费米能级高的氧化钛向费米能级低的贵金属扩散，直至两者相等，然后在复合材料内部界面形成肖特基势垒。光生电子便会聚集在贵金属侧，而空穴转移到氧化钛侧，这样便降低了电子空穴的复合，因此其光催化性能得到显著的改变，目前已报道的贵金属沉积氧化钛有 Au、Ag、Pt 等等。

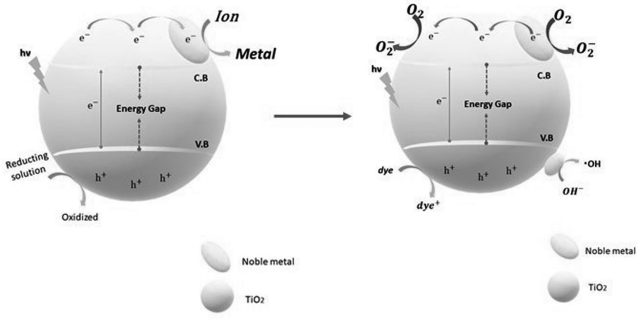

图 2　贵金属沉积光催化模型[29]

Fig.2 the model of photocatalysis mechanism with noble metal deposition

一般利用贵金属沉积做催化试验会分为两步，如图 2 所示，第一步将沉积的金属还原，第二步将还原后的样品进行光降解实验，Lakshmanareddy[29]等人用水热法制备了 Pt/TiO_2 纳米管，先利用光辐射还原和化学还原的方法将 Pt 单质负载到纳米管上，再利用被还原后的样品进行光催化实验。利用透射电镜测试分析光辐射沉积法和化学还原法分别沉积了 4-10nm 和 1.3-2.3nm 的 Pt 微粒在氧化钛样品表面。利用 XPS 分析发现光沉积法负载的是 Pt 单质，而化学还原法负载的是+2、+4 的 Pt 离子。光沉积法负载的纳米管在光降解甲基橙溶液实验中 30min 降解效率达到 50.5%，而化学还原法负载的纳米管能够在 30min 降解 94%的甲基橙溶液。Aswathy[30]等人用静电纺丝技术，制备了不同含量 Au 掺杂 TiO_2（Au wt.%=0.5，1，2，3），氧化钛纳米纤维随着 Au 含量的增加带隙宽度减小。其在紫外光照射条件下催化降解亚甲基蓝溶液，当 Au 的含量在 1wt.%时降解效率最好。当掺杂浓度大于 1wt%时催化效率降低。Duan[31]等人在 TiO_2 表面沉积 Ag 纳米团簇（Ag NCs），当 Ag/Ti 摩尔比为 0.89%时制备而成复合物（Ag NCs/TiO_2-0.89），该复合物能够在 7min 内降解 62%的 NO，相比纯 TiO_2 提高了 3 倍，相比银团簇提高了 2 倍。同时发现 Ag NCs/TiO_2-0.89 具有很好的稳定性和可回收性，同时对罗丹明 B、亚甲基蓝之类的阳离子染料降解效率强于甲基橙等阴离子染料，表现出选择性。Bahramian[32]等人用溶胶-凝胶提拉法在 TiO_2 表面上沉积一层 Pt 薄膜制备光电化学电极，电极表面形成孔径小于 2nm 的多孔结构，在紫外光辐射的同时加入 2mol/L 甲醇能够在 28min 降解 99.6%的甲基橙溶液，当不加甲醇时降解率为 64.7%。

4　半导体复合

一般而言半导体复合有两种情况，与窄带隙半导体复合和与宽带隙半导体复合。宽带隙半导体一般带隙宽度 $E_g \geqslant 3.0$eV，与 TiO_2 复合后抑制光生电子空穴对的复合；窄带隙半导体带隙宽度 $E_g \leqslant 3.0$ eV，与 TiO_2 复合后调节体系的能带结构[33]。不同半导体具有不同的能带结构，当不同半导体之间复合以后，电子将从窄禁带宽度的半导体导带中流入宽禁带的半导体导带中，提升光生载流子的分离效

率[34]。

杜欢[35]等人采用浸渍法制备出了 MnO_2/ZnO/TiO_2复合改性光催化剂，经过改性后光催化效率提高，可见光的利用率也提高了，根据实验当 $\frac{MnO_2 + ZnO}{TiO_2}$ 的质量比为 1:2 时，催化剂的光催化效果最佳。Huang[36]等人用硫酸钛作为为钛源，采用两步水溶液法制备出新型碳纳米管-氧化钛-氧化锌复合物(CNTs/TiO_2/ZnO)，将新型碳纳米管-ZnO 复合到 TiO_2中，在紫外光照射的条件下降解罗丹明 B 的实验中 CNTs/TiO_2/ZnO-90wt.%的光催化性能要优于 CNTs/TiO_2/ZnO-95wt.%、CNTs/TiO_2/ZnO-85wt.%。S.S. Yasini Ardakani[37]等人用静电纺丝和原位聚合法制备了 $CoFe_2O_4$@TiO_2纳米纤维复合物，在紫外灯光照下降解 DR80，当溶液 pH 等于 2.1 时，光降解能力最强，同时在实验中也证明了原始染料的浓度对光降解有很大的影响。Ding[38]等人制备了 WO_3/TiO_2核壳纳米线复合材料，用电脉冲在 WO_3纳米线表面沉积一层 TiO_2纳米粒子，并证明了在降解罗丹明 B 时的催化机理，是通过降低光生电子空穴对的复合率来提高光催化活性。Yang[39]人用浸渍煅烧法制备出 ZnO 调节 TiO_2的复合材料，7 at.%Zn-TiO_2比例的复合材料，表现出来的光催化性能最好，其表面有大量的羟基和低的光生电子空穴复合，当用复合物降解水中有机污染物时催化效率最好。

5 结语

依据 TiO_2的光催化原理，在外加光源的辐射下，样品内部产生光生电子空穴对，利用电子空穴的氧化还原能力，在水溶液环境中产生·OH 或 O^-_2，·OH 和 O^-_2 都有很强的氧化能力，可以对水中的有机污染物进行氧化分解。利用 TiO_2纳米材料的这一性能，可以在废水理领域能够有广大的应用。但是目前 TiO_2仍然存在很多缺陷，要实现工业化应用还需要许多地方改进。前人的实验告诉我们可以通过改性进一步提升其性能。改性方法主要侧重于，一、通过掺杂、贵金属沉积等方法，调节能带结构；二、通过改变样品形貌，增加比表面积，增加活性位点；三、通过半导体复合形成异质结等方法降低电子-空穴复合率。未来研究可能会进一步探索一些价格低，稳定性好，能够与 TiO_2起协同作用的掺杂物或复合化合物，或能够增大比表面积、增多活性位点，从而调节水中环境，更有效产生 O^-_2、·OH 等离子基团，或结合物理-化学法，吸附-降解同时作用在污染物上，从而优化工艺参数更有效的提升光催化能力。

参考文献:

[1] 曾祥蕊，卫静，刘欣. TiO_2光催化剂改性研究进展 [J]. 环境保护与循环经济，2019，39(08)：28-31.

[2] Xu Feiyan，Jianjun Zhang，Bincheng Zhu，et al. $CuInS_2$ sensitized TiO_2 hybrid nanofibers for improved photocatalytic CO_2 reduction [J]. Applied Catalysis B：Environmental，2018，230(15)：194-202.

[3] 吴开霞，方云龙，王博. TiO_2光催化效率影响因素及应用 [J]. 西华大学学报，2018，37(5)：36-40.

[4] 董云鹤，李静，张玉忠，et al. TiO_2纳米颗粒自清洁航空涂料的性能研究 [J]. 稀有金属，2014，38(5)：741-748.

[5] 付荣荣，李延敏，高善民，et al. TiO_2光催化剂的形貌与晶面调控 [J]. 无机化学学报，2014，30(10)：2231-2245.

[6] 吴琪. 二氧化钛光催化剂改性研究进展 [J]. 化工管理，2017(33)：43.

[7] 彭晓春，陈新庚，黄鹄，et al. n-TiO_2光催化机理及其在环境保护中的应用研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备，2002，3(3)：1-6.

[8] M.Sakar，R.Mithun Prakash，Trong-On Do. Insights into the TiO_2-Based Photocatalytic Systems and Their Mechanisms [J]. catalysis 2019，9(8)：680.

[9] 曾杰生，王瑞杉，何蕾. TiO_2光催化剂改性的研究进程 [J]. 化工新型材料，2018，46(3)：27-33.

[10] Wan Hengcheng，Weitang Yao，Wenkun Zhu，et al. Fe-N co-doped SiO_2@TiO_2 yolk-shell hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic degradatio [J]. Surface Science，2018，444(30)：355-363.

[11] Xing Mingyang，Yongmei Wu，Jinlong Zhang，et al. Effect of synergy on the visible light activity of B，N and Fe co-dopedTiO_2 for the degradation of MO [J]. nanoscale，2010，2(7)：1233-1239.

[12] 王家恒，宫长伟，付现凯，et al. TiO_2光催化剂的掺杂改性及应用研究进展 [J]. 化工新型材料，2016，44(1)：15-18.

[13] 刘子传，郑经堂，赵东风，et al. 金属离子掺杂改性纳米 TiO_2的能带结构及其光催化性能 [J]. 硅酸盐学报，

2013，41(03)：402-408.

[14] 邹继颖，刘辉，陈意，et al. 金属离子掺杂 TiO_2 光催化降解甲基橙的研究 [J]. 化工新型材料，2017，45(8)：167-170.

[15] 鲁飞,孟凡明. TiO_2 光催化剂掺杂改性研究进展 [J]. 硅酸盐通报，2011，30(1)：116-124.

[16] 常琳，刘晶冰，王金淑，et al. 可见光响应的铁掺杂 TiO_2 中空微球的制备及其光催化性能 [J]. 无机化学学报，2010，26(05)：744-748.

[17] Moradi，Vahid，Martin B.G. Jun，Arthur Blackburn. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO_2 using an acid treatment process [J]. surface Science，2018，427(1)：791-799.

[18] Sayyed Ehsan Hosseini Yeganeh，Mahdi Kazazi，Behzad Koozegar Kaleji，et al. Electrophoretic deposition of Sn-doped TiO_2 nanoparticles and its optical and photocatalytic properties [J]. Materials in Electronics 2018，29(13)：10841-10852.

[19] Jongprateep，Oratai，Kornkamon Meesombad，Ratchatee Techapiesancharoenkij，et al. Effects of Sn Concentration on Chemical Composition，Microstructure and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Sn-Doped TiO_2 Powders Synthesized by Solution Combustion Technique [J]. Key Engineering Materials，2018，766：191-196.

[20] Wang Xue，Wang Lili，Guo Dan，et al. Fabrication and Photocatalytic performance of C，N，F-tridoped TiO_2 nanotubes [J]. Catalysis Today，2019，327(1)：182-189.

[21] Yan Jiancheng，Zhao Juan，Hao Liang，et al. Low-temperature S-doping on N-doped TiO_2 films and remarkable enhancement on visible-light performance [J]. Materials Research Bulletin，2019，120：110594.

[22] Chen Xiaoyun，Sun Huizhi，Zhang Jubin，et al. Cationic S-doped TiO_2/SiO_2 visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation [J]. Journal of Molecular Liquids 273：50-57.

[23] Zhou Feng，Song Huaibing，Wang Hongquan，et al. N-doped TiO_2/sepiolite nanocomposites with enhanced visible-light catalysis：Role of N precursors [J]. Clay Science，2018，166(15)：9-17.

[24] A.Gómez-Avilés，M. Pe ñ as-Garzón，J. Bedia，et al. C-modified TiO_2 using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophe [J]. Chemical Engineering Journal 2019，358(15)：1574-1582.

[25] D. Dolat，S. Mozia，B. Ohtani，et al. Nitrogen，iron-single modified (N-TiO_2，Fe-TiO_2) and co-modified (Fe，N-TiO_2) rutile titanium dioxide as visible-light active photocatalysts [J]. Chemical Engineering Journal，2013，225(1)：358-364.

[26] 方祥,谢泉. N-Mo-W 共掺杂金红石相 TiO_2 的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报，2019，36(4)：696-701.

[27] Tbessi，Imen，Mónica Benito，Elies Molins，et al. Effect of Ce and Mn co-doping on photocatalytic performance of sol-gel TiO_2 [J]. Solid State Sciences，2019，88：20-28.

[28] 慈颖，王思，张晓龙，et al. 铁铜共掺杂纳米二氧化钛用于降解化学毒剂的性能研究 [J]. 中国国境卫生检疫杂，2019，42(2)：116-120.

[29] Lakshmanareddy，Nagappagari，Vempuluru Navakoteswara Rao，Kanakkampalayam Krishnan Cheralathan，et al. Pt/TiO_2 nanotube photocatalyst - Effect of synthesis methods on valance state of Pt and its influence onhydrogen productionand dyedegradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science，2019，538(7)：83-98.

[30] Aswathy，P. M.，M. K P. Sarina，M. J. Priya Kavitha，et al. Development of Au doped TiO_2 nanofibers for photocatalytic applications [J]. AIP Conference Proceedings 2019，2082(1)：030007.

[31] Duan Yanyan，Luo Jianmin，Zhou Shaochen，et al. TiO_2-supported Ag nanoclusters with enhanced visible light activity for the photocatalytic removal of NO [J]. Applied Catalysis B：Environmental，2018，234(15)：206-212.

[32] Bahramian，Alireza，Majid Rezaeivala，Kai He，et al. Enhanced visible-light photoelectrochemical hydrogen evolution through degradation of methyl orange in a cell based on coral-like Pt-deposited TiO_2 thin film with sub-2 nm pores [J]. Catalysis Today，2019，335(1)：333-344.

[33] 陈顺生，曹鑫，陈春卉，et al. TiO_2 基复合光催化剂研究进展 [J]. 功能材料，2018，7(49)：07039-07049+07056.

[34] 钱竞天，王秀芳，王晓萃，et al. 二氧化钛基材料的研究进展 [J]. 山东化工，2018，47(17)：59-60.

[35] 杜欢，邹渝，赵忠. MnO_2、ZnO 复合半导体改性 TiO_2 的光催化氧化 VOCs 的性能研究 [J]. 化工管理，2019(13)：117-119.

[36] Huang Yanzhen，Rongkai Li，Dongping Chen，et al. Synthesis and Characterization of CNT/TiO_2/ZnO Composites with High Photocatalytic Performance [J]. catalysis，2018，8(4)：151.

[37] Ardakani，S.S. Yasini，R. Abghari，M. Mirjalili. TiO_2@

$CoFe_2O_4$ Nanofiber for the Photocatalytic Degradation of Direct Red 80 [J]. Physical Chemistry Research, 2019, 7(2): 309-325.

[38] Ding Ran, Wang Kang, Hong Kunquan, et al. Hierarchical core-shell tungsten oxide/TiO_2 nanowires as an effective photocatalyst [J]. Chemical Physics Letters, 2019, 714(16): 156-159.

[39] Yang Tangtao, Peng Junmin, Zheng Yun, et al. Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO_2 nanocomposites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 223-234.