

可见光响应的 N-F 共掺杂 TiO₂ 纳米棒阵列的制备及其光催化性能的研究

吕燕,傅正平,杨磊芳

(中国科学技术大学材料科学与工程系,安徽合肥 230026)

摘要:提出了一种制备可见光响应的 N-F 共掺杂 TiO₂ 纳米棒阵列(TNRAs)的方法.采用液相沉积法,以 ZnO 纳米棒阵列为模板,在玻璃基底上得到了 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米棒阵列.采用 SEM, TEM, Raman, XPS 和 UV-vis 等分析手段,对不同温度下煅烧的样品进行了表征.以亚甲基蓝为模拟污染物,考察了催化剂在可见光区的催化活性.结果发现,N-F 共掺杂明显地改善了 TNRAs 在可见光区的吸收;450 °C 煅烧的 N-F 共掺杂 TNRAs 样品显示最好的可见光活性,这归因于独特的一维纳米棒阵列结构和适量的 N,F 掺杂量所引起的协同效应.

关键词:液相沉积法;N-F 共掺杂;TiO₂ 纳米棒阵列;光催化;协同效应

中图分类号:O472 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2010.07.011

Preparation of visible light response N-F-codoped TiO₂ nanorod arrays and their photocatalytic performances

LV Yan, FU Zhengping, YANG Beifang

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: An efficient method for the preparation of visible light response N-F-codoped TiO₂ nanorod arrays (TNRAs) is reported. In the process, simultaneous nitrogen and fluorine doped TNRAs on the glass substrates were achieved by liquid phase deposition (LPD) method using ZnO nanorod arrays as templates. The as-prepared samples were characterized by SEM, TEM, Raman, XPS and UV-vis. The visible light photocatalytic activity of all samples was evaluated by photodegradation of methylene blue (MB) in aqueous solution. It was found that N-F codoping exhibits significant improvement of visible light absorption and the N-F-codoped TNRAs samples calcined at 450 °C for 2 h demonstrate the best visible light activity in all samples. The excellent photocatalytic activity can be ascribed to the synergetic effect of the unique 1D nanorod arrays structure and some beneficial effects induced by the appropriate amount of N and F doping in TNRAs.

Key words: LPD method; N-F-codoped; TiO₂ nanorod arrays; photocatalysis; synergetic effect

0 引言

自从 1972 年 Fujishima 等^[1]发现 TiO_2 单晶电极在光照作用下可分解水以来,纳米 TiO_2 作为一种光催化材料,在环境治理和能源开发方面的应用得到普遍的关注^[2-3]. 然而, TiO_2 光催化剂在实际应用中存在一些缺陷:比如 TiO_2 带隙较宽(锐钛矿相的带隙约 3.2 eV),只能在紫外区显示较好的光化学活性;电子空穴复合率高. 这极大地限制了 TiO_2 纳米材料在光催化中的应用. 因此,如何提高 TiO_2 对太阳光的利用率是一个研究的热点.

非金属掺杂在提高 TiO_2 光催化剂可见光响应能力方面表现出较好的效果. 研究表明:单一的非金属掺杂(N, F, S 和 C)可以有效地改善 TiO_2 纳米材料的可见光响应,从而提高可见光催化活性^[4-7]. 同时, Huang 等^[8]采用溶胶-凝胶法制备出 N-F 共掺杂 TiO_2 , 发现其具有较好的对氯苯酚降解效果, 并指出了 N, F 共掺杂的协同作用; Xie 等^[9]采用湿法处理在低温下合成了 N-F 共掺杂 TiO_2 , 并以甲基橙为模型物测试其光催化活性, 研究表明其光催化活性比 P25 活性高, 其原因是 N-F 共掺杂使 TiO_2 光生电子-空穴复合几率降低. 由此可见, 非金属共掺杂是改善 TiO_2 光催化剂可见光活性的有效途径之一. 此外, 纳米材料的表面形貌对其性能也有一定的影响. 与纳米粉体和纳米薄膜相比, TiO_2 一维纳米材料(纳米管、纳米线、纳米棒等)由于其较大的比表面积、高效的光俘获和电子空穴分离能力而得到广泛的应用^[10]. 迄今为止, 非金属掺杂的 TiO_2 颗粒/纳米管在光催化应用方面得到了广泛的研究. 但是, 负载型 TiO_2 纳米棒阵列却很少被报道, 特别是玻璃衬底的 TiO_2 纳米棒阵列.

在本文的工作中, 我们以 ZnO 纳米棒阵列为模板, 采用液相沉积法, 得到了 N-F 共掺杂的 TiO_2 纳米棒阵列; 并系统地研究了热处理温度对其结构形貌, N, F 含量和可见光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

N-F 共掺杂的 TiO_2 纳米棒阵列的制备过程如图 1 所示. 首先, 采用简单的两步法制备高度有序的 ZnO 纳米棒阵列模板^[11]: 第一步, 采用提拉法在普通玻璃衬底上预制一层 ZnO 籽晶层; 第二步, 将其垂直置于 0.021 mol/L 的乙酸锌和六亚甲基四铵水

溶液中, 90 °C 下反应 1.5 h, 取出后用蒸馏水冲洗, 室温烘干得到 ZnO 纳米棒阵列模板. 其次, 将制备出的 ZnO 纳米阵列模板浸入 0.05 mol/L 氟钛酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6)$ 和 0.15 mol/L 硼酸 (H_3BO_3) 混合液中, 室温下反应 3 h^[12], 然后将样品取出, 用蒸馏水洗涤除去样品表面残留的盐, 得到新鲜的 N-F 共掺杂的 TNRA 样品. 最后, 将同样条件下制备的 4 个样品分别在空气气氛中 150, 350, 450 和 550 °C 恒温煅烧 2 h, 得到不同煅烧温度处理的 N-F 共掺杂的 TNRA 样品. 对照试样 N-F 共掺杂的 TiO_2 纳米颗粒膜(TNP)的制备方法同上类似, 是以 ZnO 籽晶层为模板来制备, 退火条件为空气气氛中 450 °C 恒温处理 2 h. 对照试样 P25 膜是采用旋涂法将 P25 的悬浮溶液沉积在玻璃衬底上.

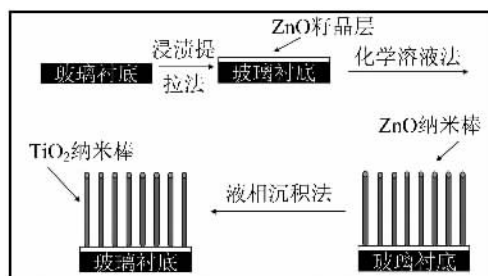


图 1 N-F 共掺杂的 TiO_2 纳米棒阵列的制备流程图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis steps of N-F codoped TiO_2 nanorod arrays

1.2 光催化剂的表征

本工作采用场发射扫描电镜(JEOL FESM-6700)和透射电子显微镜(JEOL-2010)观察样品的表面形貌和结构; 采用激光共焦显微拉曼光谱仪(LABRAM-HR)分析催化剂的晶体结构, 激发光源为波长 514.5 nm 的氩离子激光器; 采用光电子能谱仪(Escalab MK II)测试掺杂元素; 采用紫外可见分光光度计(Unico UV-2400AH)测试样品的光学吸收性质.

1.3 可见光催化活性的评价

采用亚甲基蓝溶液体系来评价所制备催化剂的活性, 所有用于光催化实验的样品具有大约相同的厚度(约 700 nm)和面积(1.5 cm × 2 cm). 实验条件为: 采用主波长为 400~760 nm 的 20 W 荧光灯(型号: K4L22; 南京华强电子有限公司)为光源; 配制初始浓度为 2 mg/L、体积为 40 mL 的亚甲基蓝溶液作为评价光催化性能的模拟污染物. 光照前, 将催化剂放入初始溶液中暗室吸附 20 min, 从中取出 5 mL

溶液作为初始样. 然后在可见光源辐照下进行光催化反应, 光源距液面大约 10 cm, 整个反应的时间为 100 min, 每隔 20 min 取一次样, 每次取样 5 mL. 在反应过程中, 始终用磁力搅拌器搅拌以保证传质均匀. 所有采集的样品均采用紫外可见分光光度计测定其在 663 nm 处吸光度值. 初始样的吸光度值为 C_0 , 第 n 个样的吸光度值为 C_n , 则降解率为 $(C_0 - C_n)/C_0 \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 表征分析

图 2(a) 是典型的 ZnO 纳米棒阵列的扫描电镜照片. 从图中可以看出, 纳米棒是垂直于玻璃衬底生长, 棒的直径大约为 80 nm, 长度约为 750 nm. 在液相沉积过程中, 氟钛酸铵水解生成的 TiO₂ 纳米颗粒沉积到 ZnO 模板上, 同时, 溶液中的 H⁺ 逐渐腐蚀 ZnO 模板. 当所有的 ZnO 纳米棒被完全腐蚀, 就得到了 TNRAs 结构. 从图 2(b)~(d) 可以看出, 随着煅烧温度的升高, TNRAs 样品中的纳米棒阵列变密, 这可能是由于组成 TiO₂ 纳米棒的纳米颗粒尺寸增加造成的. 从图 2(c) 和 2(d) 插图中可以看出, TiO₂ 纳米棒的直径约为 80 nm, 长度约为 700

nm, 并且纳米棒是由直径 10 nm 左右的纳米颗粒组成, 这比高温分解法制备的 TiO₂ 粉末颗粒要小^[13]. 此外, 所有的样品中都有裂纹存在, 这主要是由热处理过程中产生的应力造成的.

2.2 Raman 表征分析

图 3 是不同煅烧温度处理的 N-F 共掺杂的 TNRAs 的激光拉曼光谱图. 谱图中的 144, 197, 396, 515, 638 cm⁻¹ 处的强度峰分别对应锐钛矿晶型 TiO₂ 的 E_g, E_g, B_{1g}, B_{1g}/A_{2g} 和 E_g 振动模式^[14], 未出现因 N, F 掺杂引起的新衍射峰. 这表明 N, F 掺杂未改变 TiO₂ 的晶相结构. 从图中可以看出, 当煅烧温度为 150 °C 时, 没有明显的 TiO₂ 拉曼特征峰出现, 表明 TNRAs 样品为无定形结构; 350 °C 煅烧后锐钛矿相的 TiO₂ 拉曼特征峰出现, 表明 TNRAs 样品由无定形转变为锐钛矿相; 450 °C 煅烧后, 锐钛矿相的 TiO₂ 拉曼特征峰明显地增强, 表明样品的结晶度得到提高; 当温度高达 550 °C 时, 拉曼峰的程度反而降低, 这可能跟 F 掺杂有关. 此结果将在 XPS 结果分析中进一步讨论.

2.3 XPS 表征分析

表 1 给出了不同煅烧温度下制备的 TNRAs 样品中的各元素原子数分数. 结果表明, 所有的样品中

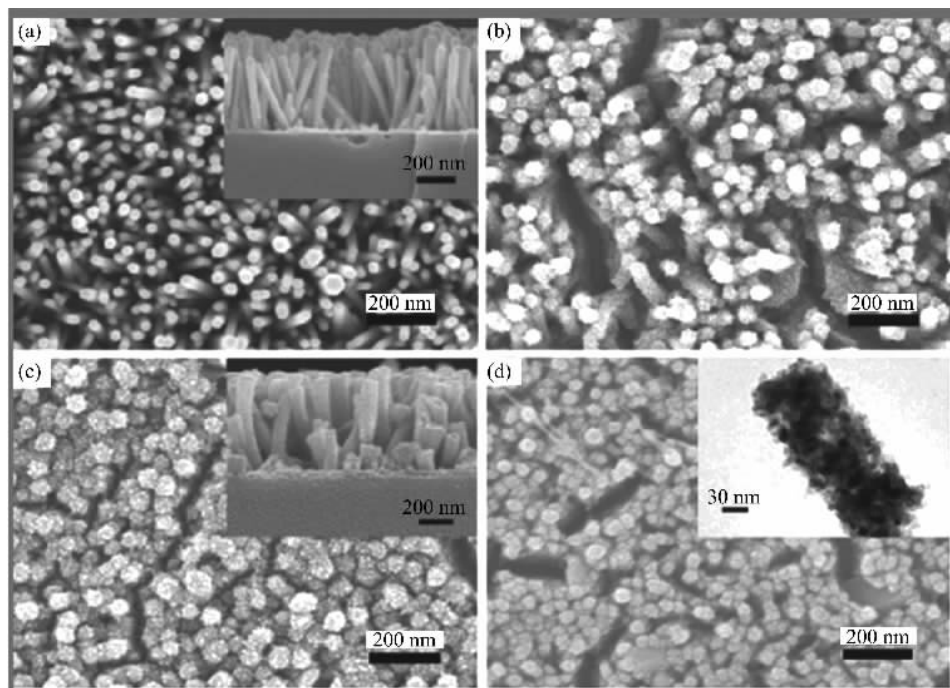


图 2 高度有序的 ZnO 纳米棒阵列的场发射扫描电镜图(插图为断面图)(a)和 350 °C (b), 450 °C (c), 550 °C (d) 煅烧的 TNRAs 的场发射扫描电镜图(c 中插图为其对应的断面图, d 中插图为其对应的透射电子显微镜图)

Fig. 2 FESEM image of the well aligned ZnO nanorod arrays template (inset: its cross section) (a) and FESEM images of the TNRAs calcined at 350 °C (b), 450 °C (inset: its cross section) (c), and 550 °C (inset: its TEM image) (d)

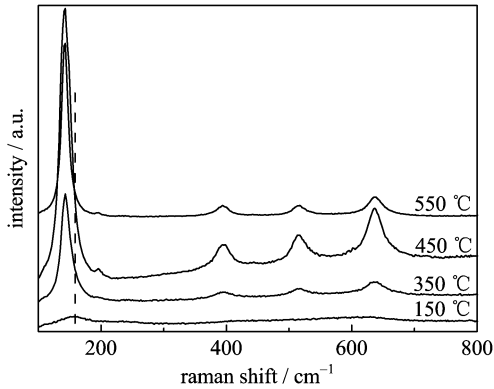


图 3 不同煅烧温度处理的 N-F 共掺杂的 TNRA 的激光拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of TNRA films calcined at different temperatures

表 1 不同煅烧温度下制备的 TNRA 样品中的各元素原子数分数

Tab. 1 Composition (fraction of number of atoms) of TNRA films calcined at various temperatures according to XPS analysis

煅烧温度/°C	C/%	O/%	Ti/%	N/%	F/%
150	27.21	56.17	12.56	2.19	1.37
350	22.72	56.86	17.41	2.18	0.85
450	20.03	63.4	13.88	2.23	0.46
550	20.28	63.84	13.83	2.06	—

不仅含有 Ti, O 元素, 还有少量的 C, N 和 F 元素, 其中 C 为有机碳污染. 随着煅烧温度的增加, 催化剂中 N 掺杂的含量没有明显的变化, 但是在煅烧温度 450 °C 时, N 掺杂含量达到最高值; 同时, 催化剂中 F 的含量随着煅烧温度的升高而逐渐减少, 当温度高达 550 °C 时, 样品中没有 F 元素的存在. 一般认为, 热处理温度的变化对样品中 N 和 F 元素的含量

是有影响的. Lee 等^[15]发现, 随着热处理温度的升高, 样品中 N 和 F 元素的含量逐渐降低. 当温度高于 300 °C 时, 样品中 N 元素的含量变化不大. 然而, Yu 等^[16]通过对不同温度热处理的 TiO₂ 的 XPS 结果分析发现, 在热处理温度达到 500 °C 时, 样品中的 N 含量最高; 而 F 的含量随着热处理温度的升高逐渐减少, 700 °C 热处理的样品中没有 F 元素存在. 我们的实验结果与 Yu 等的一致. 此外, 根据 Hattori 等^[17]的研究结果, F 掺杂可以促进 TiO₂ 锐钛矿相的增加, 这可以用来解释拉曼图谱中 550 °C 煅烧处理的 TNRA 样品锐钛矿相减少的现象.

结合图 4(a) 给出的 350 °C 和 450 °C 煅烧的 TNRA 样品的 N 1s 的高分辨率谱图可以看出, N 1s 的 XPS 谱可以拟合成两个峰: 400 eV 和约 402 eV. 一般认为, N 1s 在 396 eV 处的峰是由于 N 原子进入 TiO₂ 晶格中形成 Ti-N 键, 而在 400 eV 处的峰则是由于 N 的化学吸附造成的. 然而, Sathish 等^[18]把 398.2 eV 处的 N 1s 峰归因于 N-Ti-O 键的形成; Wang 等^[19]也做了类似的工作, 认为 400 eV 处的 N 1s 峰与 N-Ti-O 键的形成有关. 这表明 N 掺杂 TiO₂ 制备方法的不同可能会导致掺杂 N 在 TiO₂ 晶格中的存在状态和位置不同. 在本实验中, 我们暂时把 400 eV 附近的 N 1s 峰归因于 N-Ti-O. 此外, 402 eV 附近的 N 1s 峰可能是 NO₂ 形式的 N 掺杂^[9]. 从图 4(a) 还可以看出, 随着煅烧温度的增加, 400 eV 的 N 1s 峰明显增强, 而 402 eV 的 N 1s 峰减弱, 这可能是由于较高的煅烧温度导致 N 掺杂进入了 TiO₂ 晶格. 图 4(b) 为 350 °C 和 450 °C 煅烧的 TNRA 样品的 F 1s 拟合谱图. 在 350 °C 煅烧的样品中, 仅在结合能为 685.1 eV 处观察到一个特征峰, 这可能是样品表面吸附的 F 原子产生的峰. 在

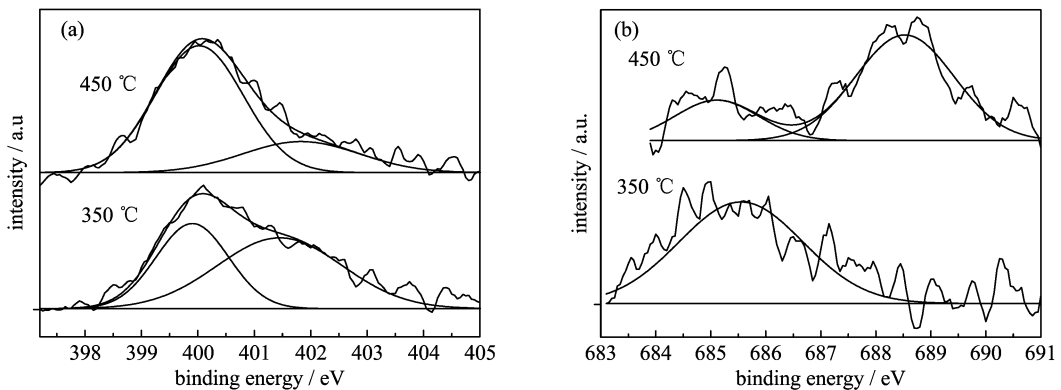


图 4 350 °C 和 450 °C 煅烧的 N-F 共掺杂 TNRA 样品的 XPS 谱图: N 1s (a), F 1s (b)

Fig. 4 XPS spectra of N-F codoped TNRA samples calcined at 350 °C and 450 °C: N 1s (a), F 1s (b)

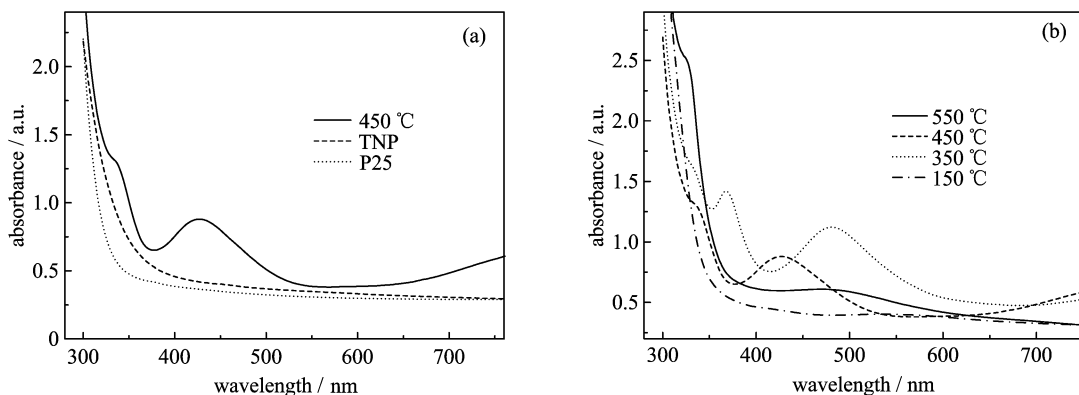


图5 450 °C煅烧制备的 N-F 共掺杂 TNRA 和对比样品 TNP、P25 的紫外可见吸收光谱(a)以及不同煅烧温度下制备的 N-F 共掺杂 TNRA 样品的紫外可见吸收光谱(b)

Fig. 5 The light absorbance of the TNRA sample obtained by LPD method calcined at 450 °C, compared with that of TNP film prepared by similar LPD method with the same calcination temperature, and that of P25 particles film (a), and the light absorbance of the TNRA samples with various calcination temperature (b)

450 °C煅烧的样品中,在结合能为 688.5 eV 处观察到一个新的特征峰,这可能是 TiO₂ 晶格中的替代 F 原子产生的峰^[13]. 这些结果表明,较高的热处理温度有利于替代 F 原子的摄入,这可以有效地改善 TNRA 的光催化活性.

2.4 UV-vis 分析

图 5(a)是样品的紫外可见光吸收谱.从图中可以看出,与 TNP 和 P25 样品相比,N-F 共掺杂的 TNRA 具有较好的光吸收能力,这可能归因于特殊纳米棒阵列结构的光局域效应^[20].图 5(b)给出了不同温度煅烧制备的 N-F 共掺杂的 TNRA 的紫外可见光图谱.结果表明,所有的样品在 400~600 nm 的可见光区出现一个新的吸收带,这与 Li 等^[21]的研究结果吻合.对于 N-F 共掺杂 TiO₂ 样品中出现的新的吸收带,Li 等把它归因于 N 掺杂,而不是 F 掺杂的作用.他们也进一步证实了光吸收与 N 原子的浓度密切相关.此外,他们也提出了 F 掺杂可以促进表面氧空位的产生,以及表面酸性位和 Ti³⁺ 的增加,然而并没有在实验上观察到 F 掺杂对 TiO₂ 可见光吸收的影响.在我们的实验中,所有的 N-F 共掺杂的 TNRA 样品都具有可见光吸收,并且随着煅烧温度的升高,350 °C 和 450 °C 煅烧的 TNRA 样品可见光吸收明显增强,这表明 N 掺杂显著地提高了 TNRA 样品在可见光区的吸收;当温度高达 550 °C 时,样品在可见光区域的吸收大大减弱,这可能是由于该样品中没有 F 掺杂造成的.这一实验现象表明 F 掺杂对 TNRA 样品的可见光响应起着不可忽视的作用.此外,我们发现,Li 等^[15]报道的不同

阳极氧化时间制备的 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列,其吸收谱位置和范围存在明显的差异,这与我们制备的 N-F 共掺杂 TNRA 在可见区域的光吸收现象类似.我们推测可能是由于样品的结构差异和 N, F 元素的掺杂状态和掺杂量的不同造成的,具体原因尚需要进一步的探讨.

2.5 可见光催化结果

图 6 为催化剂可见光活性测试结果.从图中可以看出,N-F 共掺杂的 TNRA 显示出较好的光催化活性,其中 450 °C 煅烧的样品可见光活性最高,100 min 降解亚甲基蓝的效率为 32%,而 P25 和 TNP 降解亚甲基蓝的效率仅为 5.5% 和 10%.这可能是因为特殊的一维纳米棒阵列结构引起的光局域

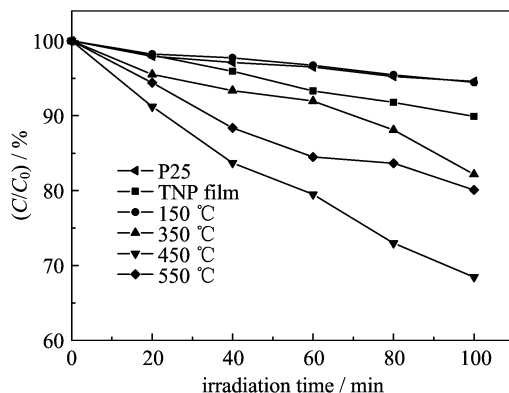


图6 TNP 和不同温度煅烧制备的 N-F 共掺杂的 TNRA 的可见光光催化活性

Fig. 6 Photocatalytic activity of TNP and N-F codoped TNRA calcined at different temperatures under visible light irradiation

效应可以有效地改善光催化活性. 另一方面, 随着煅烧温度的变化, N-F 共掺杂的 TNRAs 降解亚甲基蓝的效率也有所不同, 其由高到低的顺序依次为 $450\text{ }^\circ\text{C} > 550\text{ }^\circ\text{C} > 350\text{ }^\circ\text{C} > 150\text{ }^\circ\text{C}$. 根据 XPS 分析结果, 随着煅烧温度的提高, N, F 元素逐渐掺入 TiO_2 晶格中, 当煅烧温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 掺入晶格 N, F 元素的含量达到最优值, 从而提高 TNRAs 在可见光区的吸收. 同时, TiO_2 结晶越好, 光催化效果越明显^[16]. 从拉曼谱图中可以看出, 在煅烧温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, TNRAs 的结晶程度最好, 因此有利于光催化效果的提高; F 掺杂可以促进锐钛矿相的增加, N-F 共掺杂的协同效应可以有效地改善其可见光活性.

3 结论

以 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 为主要原料, 采用一步液相沉积法合成 N-F 共掺杂的 TNRAs 光催化剂, 并系统地研究了煅烧温度对其结构, N, F 含量和可见光催化活性的影响. 结果表明, N, F 元素掺入到 TiO_2 晶格中, N, F 掺杂提高了 TNRAs 在可见光区的吸收, F 掺杂可以促进锐钛矿相的增加. $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 N-F 共掺杂 TNRAs 样品显示最好的可见光活性. 这是由于独特的一维纳米棒阵列结构和适量的 N, F 掺杂量所引起的协同效应造成的.

参考文献(References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238:37-38.
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T, Jr, et al. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [3] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2 891-2 959.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5 528): 269-271.
- [5] Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO_2 powders [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3 808-3 816.
- [6] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265(1): 115-121.
- [7] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(40): 4 908-4 911.
- [8] Huang Donggen, Liao Shijun, Liu Junmin, et al. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO_2 photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 184(3): 282-288.
- [9] Xie Yi, Li Yuanzhi, Zhao Xiujian. Low-temperature preparation and visible-light-induced catalytic activity of anatase F-N-codoped TiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 277(1/2): 119-126.
- [10] Lee W, Lee J, Lee S, et al. Enhanced charge collection and reduced recombination of CdS/ TiO_2 quantum-dots sensitized solar cells in the presence of single-walled carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(15):153 510.
- [11] Greene L E, Law M, Goldberger J, et al. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(26): 3 031-3 034.
- [12] Lee J H, Leu C, Hsu M C, et al. Fabrication of aligned TiO_2 nanostructured arrays using a one-step templating solution approach [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13 056-13 059.
- [13] Chen Daimei, Jiang Zhongyi, Geng Jiaqing, et al. A facile method to synthesize nitrogen and fluorine co-doped TiO_2 nanoparticles by pyrolysis of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(2): 303-313.
- [14] Burlacov I, Jirkovsky J, Mller M, et al. Induction plasma-sprayed photocatalytically active titania coatings and their characterisation by micro-Raman spectroscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 255-264.
- [15] Li Q, Shang J K. Self-Organized Nitrogen and Fluorine Co-doped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43: 8 923-8 929.
- [16] Yu Jianguo, Yu Huogen, Cheng Bei, et al. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by liquid phase deposition [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(50): 13 871-13 879.
- [17] Hattori A, Shimoda K, Tada H, et al. Photoreactivity of sol-gel TiO_2 films formed on soda-lime glass substrates: Effect of SiO_2 underlayer containing

- fluorine [J]. *Langmuir*, 1999, 15(16): 5 422-5 425.
- [18] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17 (25): 6 349-6 353.
- [19] Wang X, Yu J C, Chen Y, et al. ZrO₂-modified mesoporous manocrystalline TiO_{2-x}N_x as efficient visible light photocatalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2 369-2 374.
- [20] Rockstuhl C, Lederer F, Bittkau K, et al. Light localization at randomly textured surfaces for solar-cell applications [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 (17):171 104.
- [21] Li D, Ohashi N, Hishita S, et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(11): 3 293-3 302.

(上接第 711 页)

- [10] Bertoncini C, Odetti H, Bottani E J. Computer simulation of phenol physisorption on graphite [J]. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7 457-7 463.
- [11] Zhang Weiming, Hong Changhong, Pan Bingcai, et al. Removal enhancement of 1-naphthol and 1-naphthylamine in single and binary aqueous phase by acid basic interactions with polymer adsorbents [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 158(2/3): 293-299.
- [12] Garcia-Delgado R A, Cotoruelo-Minguez L M, Rodriguez J J. Equilibrium study of single-solute adsorption of anionic surfactants with polymeric XAD resins [J]. *Sep Sci Technol*, 1992, 27(7): 975-987.
- [13] Huang Jianhan, Huang Kelong, Yan Cheng. Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 69-74.
- [14] Bell J P, Tsezos M. Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption [J]. *J Water Pollut Control Fed*, 1987, 59(4): 191-198.