

文章编号: 1000-582X(2012)03-127-06

不同制备方法对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 光催化剂活性的影响

吉芳英, 何 莉, 赵 易, 徐 璇, 王晓东

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法和水解法制备了 2 种 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 催化剂, 通过 XRD、UV-Vis、BET、氮吸附脱附曲线和三维荧光等表征对催化剂的结构和性能进行了分析, 并通过 DBP 的降解实验考察了 2 种催化剂的活性。结果表明: 2 种催化剂均具有锐钛矿 TiO_2 晶体, 溶胶-凝胶法制备的催化剂的禁带宽度为 2.6 eV, 吸收边红移到 477 nm, 水解法禁带宽度为 3.2 eV, 吸收边未发生红移现象; 溶胶-凝胶法和水解法制备的催化剂的氮吸附脱附曲线各为 IV 型和 V 型, 水解法的滞后环移向高相对压力区域, 样品孔体积有所降低, 平均孔径有所增大, 两者的比表面积分别为 57.03、10.94 m^2/g ; 2 种催化剂均不同程度的削弱了 TiO_2 的荧光, 溶胶-凝胶法制备的催化剂荧光更弱。DBP 降解实验发现, 溶胶-凝胶法制备的催化剂 2 h 内对 DBP 的降解率高达 60.53%, 水解法催化剂为 31.83%。

关键词: 光催化; 二氧化钛; 掺杂; 邻苯二甲酸二丁酯

中图分类号: X703

文献标志码: A

Effects of different preparation methods on photocatalytic activity of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

JI Fang-ying, HE Li, ZHAO Yi, XU Xuan, WANG Xiao-dong

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Two kinds of $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ catalysts are prepared by Sol-gel method and hydrolysis method. XRD, UV-Vis, BET, curves of N_2 adsorption-desorption and 3D fluorescence are used to analyze the structures and properties of the catalysts, and their photocatalytic activities are investigated through degradation of DBP. The results show that two kinds of catalysts are anatase TiO_2 . The band gap of the $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ catalysts prepared by Sol-gel and hydrolysis method are 2.6 eV and 3.2 eV respectively, and the former with an absorption edge at 477 nm, while the latter with no redshift. The curves of N_2 adsorption-desorption of the $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ catalysts prepared by Sol-gel and hydrolysis method are type IV and V, their BET specific surface areas are 57.03 m^2/g and 10.94 m^2/g , and the hysteresis loop of the latter shifts to the high relative pressure region with a smaller pore volume and a bigger average pore diameter. Two kinds of catalysts can reduce photoluminescence properties of TiO_2 at various degrees, and the catalyst prepared by Sol-gel method shows a weaker photoluminescence property. The results of degradation experiment show the degradation rate of DBP by catalyst prepared by Sol-gel method and hydrolysis method are 60.53% and 31.83% respectively after 2 h.

Key words: photocatalysis; titanium dioxide; dope; DBP

收稿日期: 2011-10-09

基金项目: 教育部博士点基金项目(20070611009); 教育部科技创新工程重大项目培育项目(708071); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助项目(2010011524)

作者简介: 吉芳英(1964-), 女, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制理论及技术方面的研究, (E-mail)jfy@cqu.edu.cn。

虽然 TiO_2 具有化学性质稳定、氧化性强、对生物无毒性、低成本和能够将有机物彻底无机化等优点^[1-3],但是由于其只能被 $\lambda < 387 \text{ nm}$ 的紫外光激发产生电子-空穴对,而且由于电子-空穴对的复合导致光生量子效率很低。因此如何提高 TiO_2 的光催化活性以及拓展可见光催化性能成为国内外研究的热点^[4-7]。据报道,在 TiO_2 中掺杂 Fe^{3+} 是提高 TiO_2 光催化活性的有效途径之一^[8-10]。不同的制备方法对催化剂的结构性质有较大的影响。赵德明等^[11]认为采用溶胶-凝胶法制备的催化剂比表面积大、粒径小,采用水解法制备的的催化剂会产生较大的晶格畸变,在催化剂表面形成不可逆的空穴捕捉势阱,2种方法均能较好的提高光催化活性,但溶胶-凝胶法的光催化活性更高。而唐建军等^[12]采用水解法制备的 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 催化剂对 4-氯苯酚显示了非常好的降解效果。为了研究制备方法对 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 催化活性的影响,本研究采用溶胶-凝胶法和水解法分别制备了 2 种 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 催化剂,通过各种表征分析了 2 种催化剂结构和性质的差异,并通过对比了 2 种催化剂的活性。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂与仪器

主要试剂:六水三氯化铁(分析纯,上海试剂二厂)、钛酸四正丁酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠、无水乙醇(分析纯,重庆川东化工公司化学试剂厂)、三乙醇胺(分析纯,上海化学试剂总厂)、盐酸(分析纯,重庆川东化工公司化学试剂厂)、邻苯二甲酸二丁酯(分析纯,重庆川东化工公司化学试剂厂)。

主要仪器:傅立叶红外光谱仪(日本岛津)、BET 比表面分析仪(美国麦克)、X 射线衍射仪(日本岛津)、紫外可见分光光度计(日本日立)、荧光分光光度计(日本日立)。

1.2 催化剂的制备

用溶胶-凝胶法和水解法制备了 2 种 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 催化剂,分别记为催化剂 A 和催化剂 B,各自的制备方法如下。

催化剂 A 的制备:在烧瓶中投加 50 mL 无水乙醇,并投加少量的三乙醇胺作稳定剂,在磁力搅拌器上搅拌 30 min。然后以 1 mL/min 的速度滴加 0.56 mL 浓度为 12 mol/L 的盐酸和 3.2 mL 浓度为 0.1 mol/L 的六水氯化铁混合溶液,继续搅拌 30 min,逐滴滴入 11 mL 浓度为 2.94 mol/L 的钛酸四丁酯,搅拌 3 h,得 Fe^{3+} 负载量为 1.37% 的淡黄色的透明溶胶。陈化 1 d 后,将得到的溶胶烘干、研

磨,在 500 °C 条件下煅烧 2 h,得到 A 的粉末。用 8 mol/L 的盐酸代替六水氯化铁溶液,重复上述操作可制得不掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2 粉末。

催化剂 B 的制备:在体积为 800 mL,浓度为 1 mmol/L 的 FeCl_3 中加入几滴 NaOH 溶液,加热水解得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,将制备 A 过程中得到的 3.092 g TiO_2 加入该溶胶中,室温下在磁力搅拌器上搅拌 5 h。放置 1 d 后,烘干,研磨,最后在 400 °C 条件下煅烧 2 h,得到 Fe^{3+} 负载量为 1.37% 的 B。

1.3 光催化活性检测

取 1 000 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 DBP 放入 1 000 mL 烧杯中,加入适量的 NaOH 溶液调节 pH 为 11,再分别向 2 个溶液中加入 0.1 g A 和 B。实验过程中进行搅拌和曝气,用长弧氙灯作为光源,模拟太阳光,调节光照强度为 28 000 lx,每 30 min 取一次样。试样经离心后在 EX/EM = 276 nm/344 nm 处用荧光光度法测定^[13]。暗反应实验在黑暗中进行,其余条件与上述一致。空白实验中不加入催化剂,其余反应条件一样。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 XRD 表征

通过 XRD 对 3 种催化剂进行晶型表征,结果如图 1 所示。

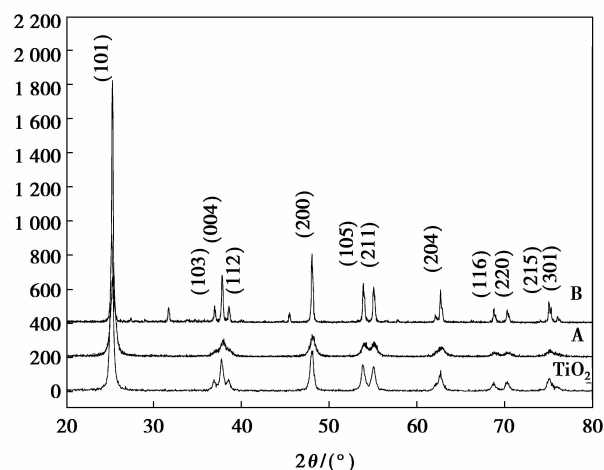
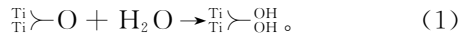


图 1 催化剂 XRD 图谱

从图中可以看出,催化剂 A 和 TiO_2 的衍射峰位置相同,并与锐钛矿型 TiO_2 (PDF 卡片 4-477) 特征衍射峰位置一致,因此确认 A 为单一锐钛矿相 TiO_2 。催化剂 B 除了具有锐钛矿 TiO_2 衍射峰外,还在 $2\theta = 31.682^\circ$ 和 45.481° 处出现了杂质峰,与 PDF 卡片 4-477 对比,发现其为含有 Fe、O、Ti 3 种

元素的杂质。这可能是因为水分子以电离水的方式吸附在 TiO₂ 表面,发生如下的反应^[14]:



反应产物和 Fe-OH 脱去一分子 H₂O 形成了上述杂质。2 种掺杂了 Fe³⁺ 的催化剂中均没有发现 Fe₂O₃ 元素的衍射峰,可以确认 Fe³⁺ 是均匀的分散在 TiO₂ 中的。采用谢乐公式计算图 1 中标出的所有晶面的晶体平均粒径分别为 $d_{\text{TiO}_2} = 19.47 \text{ nm}$, $d_{\text{A}} = 17.22 \text{ nm}$, $d_{\text{B}} = 47.36 \text{ nm}$ 。

2.1.2 氮吸附-脱附曲线

Fe³⁺ 掺杂前后的液氮吸附-脱附曲线如图 2 所示。从图中可以看出, TiO₂ 和催化剂 A 的吸附曲线均为 IV 型,而催化剂 B 的吸附曲线为 V 型。2 种吸附类型均为介孔的特征曲线^[15]。曲线在较高相对压力范围具有滞后环,表明催化剂孔径多在介孔范围内。相对于催化剂 A 和 TiO₂,催化剂 B 的滞后环移向高相对压力区域,表明样品孔体积有所降低,平均孔径有所增大。BET 比表面积、平均孔径和最大孔容表征结果见表 1。从表中的数据可以看出,采用水解法制备的催化剂 B 的 BET 比表面积和总孔容最小,孔径最大。这可能是由于在制备过程中首先形成了 Fe(OH)₃ 胶体,再加入 TiO₂ 粉末,产物的均匀性会有所下降,而且团聚过程和二次煅烧导致比表面积降低,所以最后制得的 Fe³⁺/TiO₂ 的粒径大于 TiO₂ 的粒径,而比表面积比 TiO₂ 小。

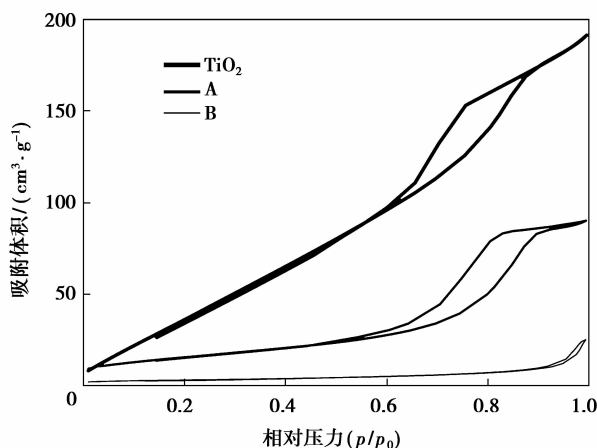


图 2 催化剂的氮吸附-脱附曲线

表 1 催化剂 BET 比表面积、平均孔径和总孔容表征结果

试样	BET 比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径 /nm	总孔容 /(cm ³ ·g ⁻¹)
TiO ₂	84.86	6.32	0.292 0
A	57.03	9.77	0.139 3
B	10.94	14.20	0.038 9

2.1.3 紫外可见漫反射表征

图 3 为各种催化剂的紫外可见漫反射表征。从图中可以看到, TiO₂ 仅在 200~400 nm 范围内有吸收,负载 Fe³⁺ 后,催化剂在可见光范围内的吸收有所增强。

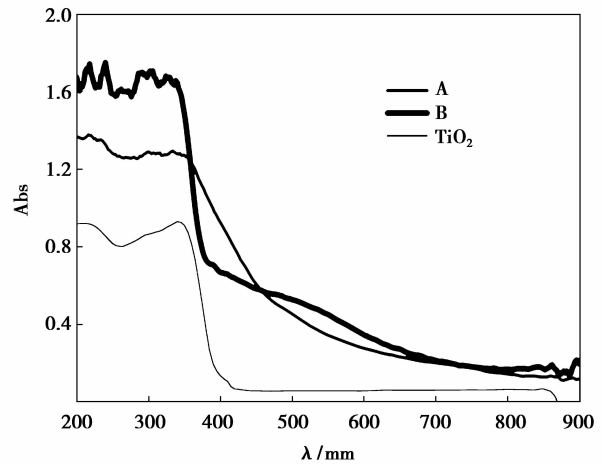


图 3 催化剂紫外可见吸收光谱

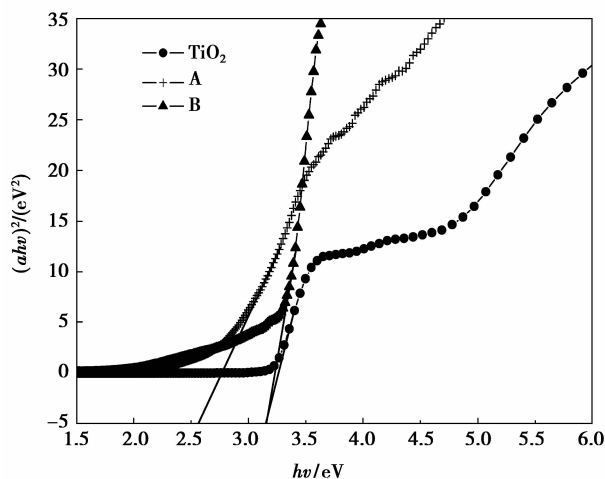
半导体可以分为直接带隙半导体和间接带隙半导体。对于一种半导体材料而言,直接跃迁和间接跃迁同时存在。根据半导体禁带宽度和能量之间的关系^[16]为

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (2)$$

式中: A 为常数; a 为吸光度; $h\nu$ 为能量, eV; E_g 为禁带宽度, eV。当材料为直接带隙半导体时, m 取 1/2; 为间接带隙半导体时, m 取 2。研究表明^[17], TiO₂ 禁带能用直接跃迁公式计算出的结果比较符合实际值。因此本研究中 m 值取 1/2。图 4 别为各种催化剂的直接跃迁关系图。从图 4 中的吸收边处用外延法计算得到 TiO₂、催化剂 A 和 B 的直接跃迁能隙分别为 3.2、2.6、3.2 eV, 采用溶胶-凝胶法制备的催化剂 A 的禁带宽度有所减小, 而采用水解法制备的催化剂 B 的禁带宽度跟 TiO₂ 的禁带宽度相同。根据爱因斯坦光子能量公式

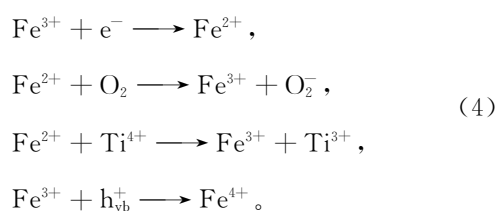
$$E_g = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3)$$

式中: h 为普朗克常数, 值为 6.63×10^{-34} ; c 为光速, 值为 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$; λ 为吸收边波长, nm。可以计算出 TiO₂、催化剂 A 和 B 吸收边分别为 387.5、477、387.5 nm。这表明虽然 A 和 B 2 种催化剂在可见光区的吸光度均有所增加, 但是只有催化剂 A 的吸收边发生了红移, 而 B 的吸收边与未掺杂 Fe³⁺ 的 TiO₂ 相同。

图 4 催化剂 $(ahv)^2$ 和 hv 关系图

2.1.3 三维荧光表征

荧光光谱能够反映电子-空穴对的分离与复合以及表面结构如氧空位和缺陷等的信息。研究表明^[18], 掺杂不同离子的 TiO_2 体系光致发光机理有 2 种: 一是掺杂的离子半径比 TiO_2 大, 在 TiO_2 表面形成较多的缺陷和氧空位, 位易于束缚电子形成激子, 从而在靠近导带的带隙中形成激子能级, 发出荧光, 这种方式会增强 TiO_2 的荧光峰, 而且荧光峰越强, 催化活性越高; 另一种是掺杂的离子半径与 TiO_2 相当, 造成 TiO_2 的缺陷较少, 而且易于捕获光生电子, 从而促进电子-空穴对分离, 从而削弱 TiO_2 的荧光峰, 而且荧光峰越弱, 催化活性越强。 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的半径分别为 79 pm 和 75 pm, 十分接近, 因此认为在掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2 体系中, 光致发光强度越弱, 电子-空穴对复合几率越小, 催化活性越高。 3 种不同催化剂的荧光表征图谱如图 5 所示。从图中可以看出, 催化剂在 $\text{EX}/\text{EM} = 280 \text{ nm}/310 \text{ nm}$ 处有荧光峰, 负载 Fe^{3+} 后的 2 种催化剂均有所减弱, 说明 Fe^{3+} 能够减少电子-空穴对复合的几率, 提高光催化活性。而 A 比 B 的荧光峰更弱, 因此推测 A 比 B 的光催化活性更强。这是由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 能级靠近 TiO_2 导带, 而 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 能级靠近 TiO_2 价带, 因而 Fe^{3+} 可成为电子和空穴的浅势捕获阱, 促进电子-空穴对的分离, 具体反应式为:



因此 2 种催化剂的荧光峰均比 TiO_2 弱^[11]。而

B 中出现了杂质, 可能在杂质上形成了电子-空穴对的复合中心, 电子-空穴对在催化剂 B 上分离以后又在杂质能级上发生复合, 产生荧光。因此在催化剂 B 在 $\text{EX}/\text{EM} = 280 \text{ nm}/310 \text{ nm}$ 处表现出较强的荧光峰。

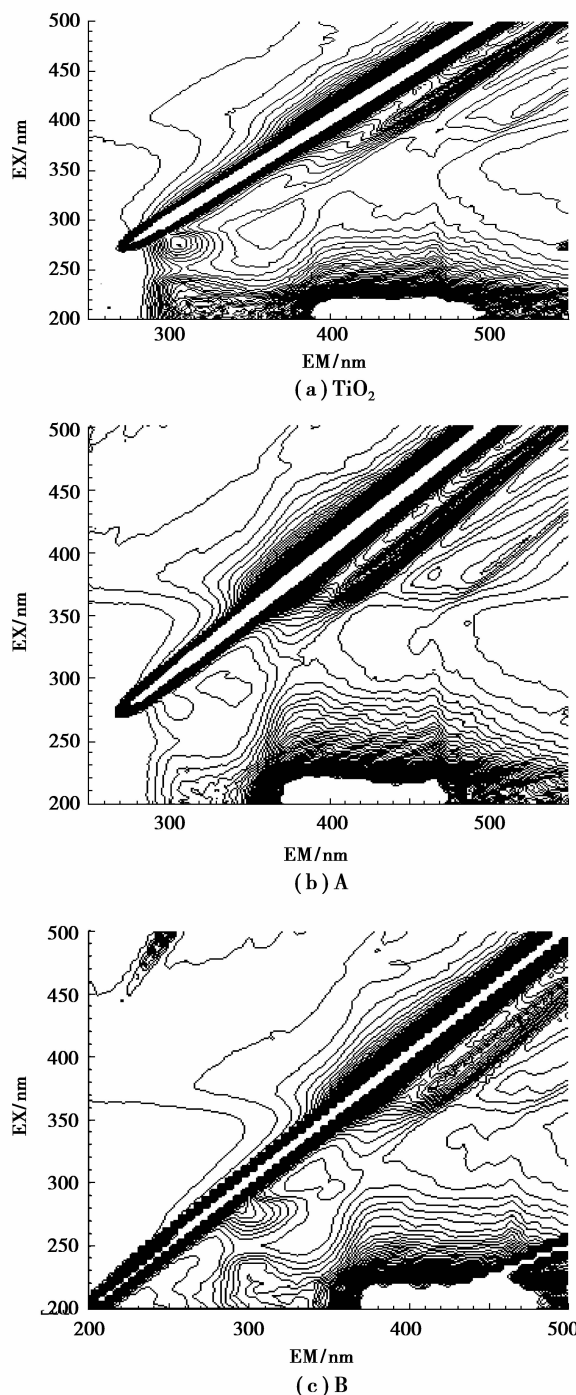


图 5 不同催化剂的三维荧光图谱

2.2 光催化活性检测

为了研究催化剂的吸附以及 DBP 的光解作用, 分别进行了 2 h 的暗反应和空白实验。实验结果如

表2所示,并在后续实验研究中扣除暗反应和空白实验值。

表2 暗反应和空白实验结果

反应条件	TiO_2 暗反应/%	A 暗反应/%	B 暗反应/%	空白实验/%
DBP 降解率	5.32	4.1	2.8	6.37

催化剂 A、B、 TiO_2 对 DBP 的降解率随时间的变化趋势如图6所示。从图中可以看出不同催化剂下的 DBP 降解规律基本相同,但是3种催化剂的降解效果相差非常明显。2 h后,催化剂 A、B、 TiO_2 对 DBP 的降解率各为 60.53%、31.83% 和 18.31% 左右。

通过上述表征,催化剂 A 的粒径比 B 小,比表面积和总孔容均比 B 大,这使 A 吸附能力更强,并利于 A 表面暴露更多的活性基团,降解更多的污染物,而且 A 的吸收边比 B 长,能够更加有效的利用可见光,因此表现出更高的降解能力。通过对催化剂的三维荧光表征分析发现, B 中存在的杂质可能在催化剂表面形成了电子空穴对的复合中心,增加了电子空穴对的复合几率,因此导致其光催化活性进一步降低。

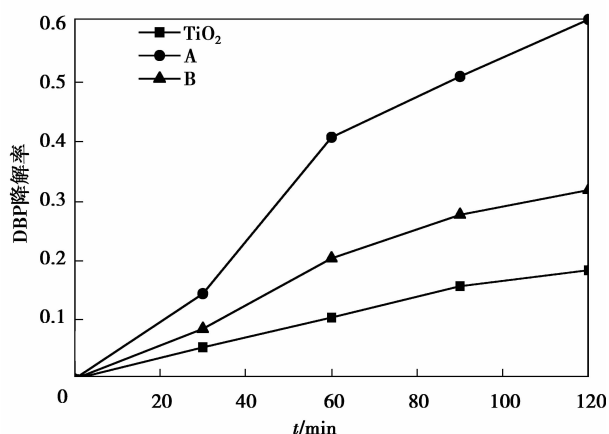


图6 不同催化剂体系 DBP 降解曲线

3 结论

1)采用溶胶-凝胶法制备的催化剂为单一锐钛矿相 TiO_2 ,采用水解法制备的催化剂除了含有锐钛矿相 TiO_2 以外,还出现了含有 Fe、O、Ti 3 种元素的杂质。

2)采用溶胶-凝胶法制备的催化剂粒径比水解法的小,比表面积和孔容均比水解法大,因此溶胶-凝胶法制备的催化剂有着更强的吸附能

力,表面暴露的活性基团更多,对污染物的去除能力也更强。

3)采用溶胶-凝胶法制备的催化剂的禁带宽度减小至 2.6 eV,吸收边红移到 477 nm,而采用水解法制备的催化剂禁带宽度和吸收边与未掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2 相同。

4)在 TiO_2 中掺杂 Fe^{3+} 能够减小催化剂的光致发光性能,有效的抑制电子-空穴对复合,但是由于在水解法制备的过程生成了杂质,形成电子-空穴复合中心,因此采用溶胶-凝胶法制备的催化剂活性更高。

参考文献:

- [1] 李芳柏, 古国榜, 李新军. 纳米复合 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(1): 37-42.
- [2] LI FANG -BAI, GU GUO-BANG, LI XIN-JUN. The enhanced photo-catalytic behavior of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ semiconductor nanopowder [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 17(1):37-42.
- [3] SHEPARD G S, STOCKENSTROM S, DE VILLIERS D, et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst[J]. Water Research, 2002, 36(1): 140-146.
- [4] THOMPSON T L, YATES J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 -new photochemical processes[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(10): 4428-4453.
- [5] TAHASHI T, MAMORU F, TETSURO M. Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic reactions: design of new photocatalysts[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(4): 5259-5275.
- [6] PANYATHANMAPORN T, JAROENWORALUCK A, SUPOTHINA S, et al. Ag-doped TiO_2 immobilized on Al_2O_3 bead as oxidation catalyst [J]. Materials Science Forum, 2007, 544/545: 13-16.
- [7] MOHAMED M M, OTHMAN, MOHAMED R M. Synthesis and characterization of MnOx/TiO_2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 191(2/3):153-161.
- [8] LIM M K, JANG S R, VITTAL R, et al. Linking of N3 dye with C-60 through diamino hydrocarbons for enhanced performance of dye-sensitized TiO_2 solar cells[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 190(1): 128-134.
- [9] LIU G J, ZHANG X R, TALLEY J W, et al. Effect

- of NOM on arsenic adsorption by TiO_2 in simulated As (III)-contaminated raw waters [J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 2309-2319.
- [9] NAVIO J A, MACIAS M, GARCIA-GOMEZ M, et al. Functionalisation versus mineralisation of some N-heterocyclic compounds upon UV-illumination in the presence of un-doped and iron-doped TiO_2 photocatalysts [J]. *Application Catalysis B Environmental*, 2008, 82(3/4): 225-232.
- [10] 陈晓青, 杨娟玉, 蒋新宇, 等. 掺铁 TiO_2 纳米微粒的制备及光催化性能[J]. *应用化学*, 2003, 20(1): 73-76.
CHEN XIAO-QING, YANG JUAN-YU, JIANG XIN-YU, et al. Preparation and photocatalytic property of iron-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(1): 73-76.
- [11] 赵德明, 金宁人. 过渡金属 Fe^{3+} 离子掺杂改性 TiO_2 的光催化性能研究进展[J]. *浙江工业大学学报*, 2005, 33(2): 165-169.
ZHAO DE-MING, JIN NING-REN. Photocatalytic performance of TiO_2 modified by doped transition metal Fe^{3+} ion [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2005, 33(2): 165-169.
- [12] 唐建军, 邹原, 张伟, 等. Fe/TiO_2 光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚[J]. *环境污染与防治*, 2008, 30(1): 21-24.
TANG JIAN-JUN, ZOU YUAN, ZHANG WEI, et al. Degradation of 4-Chlorophenol by Fe/TiO_2 photocatalysis [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2008, 30(1): 21-24.
- [13] 李玉科, 张明翠, 庄惠生. 荧光光度法测定水中邻苯二甲酸二丁酯的研究[J]. *工业水处理*, 2005, 25(9): 56-67.
LI YU-KE, ZHANG MING-CUI, ZHUANG HUI-SHENG. Determination of dibutyl phthalate in water by fluorescent spectrophotometry [J]. *Industrial Water Treatment*, 2005, 25(9): 56-67.
- [14] 白波, 董岁明. TiO_2 光催化反应中的吸附机制研究[J]. *西北大学学报*, 2006, 36(1): 77-81.
BAI BO, DONG SUI-MING. A study on the adsorption mechanisms in TiO_2 -based photocatalytic reaction [J]. *Journal of Northwest University*, 2006, 36(1): 77-81.
- [15] 罗妮, 沈俊, 田从学, 等. 介孔 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的一步法制备及其光催化性能[J]. *材料研究学报*, 2007, 21(3): 245-249.
LUO NI, SHEN JUN, TIAN CONG-XUE, et al. One-step preparation and photocatalytic performance for mesoporous $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, 21(3): 245-249.
- [16] 陈云霞, 周学东, 何鑫. UV-Vis 光谱研究 Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 掺杂对 TiO_2 薄膜光学禁带宽度的影响[J]. *中国陶瓷工业*, 2007, 14(5): 6-10.
CHEN YUN-XIA, ZHOU XUE-DONG, HE XIN. UV-Vis spectrophotometer study of the effect of Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} addition on bandgap of TiO_2 thin films [J]. *China Ceramic industry*, 2007, 14(5): 6-10.
- [17] 王智宇, 唐培松, 蒋玉龙, 等. 量子尺寸纳米 TiO_2 的荧光及漫反射光谱[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(3): 162-165.
WANG ZHI-YU, TANG PEI-SONG, JIANG YU-LONG, et al. Study on fluorescence and diffuse reflection spectrum of nanosized TiO_2 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(3): 162-165.
- [18] 井立强, 孙志华, 袁福龙, 等. La 和 Cu 掺杂对纳米 TiO_2 光生电荷性质的影响及其与光催化活性的关系[J]. *中国科学 B 辑化学*, 2006, 36(1): 53-57.
JING LI-QIANG, SUN ZHI-HUA, YUAN FU-LONG, et al. The effect on photoinduced charge properties and photocatalytic activity of nano- TiO_2 doped by La and Cu [J]. *Science in China (Series B: Chemistry)*, 2006, 36(1): 53-57.

(编辑 郑洁)