

# 钴镍共掺TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的物理化学性质研究

罗书昌, 雷炳新, 孙振范\*, 胡嘉清  
(海南师范大学 化学与化工学院, 海南 海口 571158)

**摘要:**利用涂覆提拉法从钴镍的TiO<sub>2</sub>反胶束纳米溶胶中制备钴镍共掺TiO<sub>2</sub>纳米薄膜,用原子力显微镜(AFM)和紫外-可见光谱对钴镍共掺TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的形貌和光谱性质进行表征测试.结果表明,钴镍共掺拓宽了TiO<sub>2</sub>的光响应范围,提高了光学活性,掺杂1.5%钴镍的TiO<sub>2</sub>薄膜的平均粗糙度和比表面积最大以及紫外可见光吸收最强.热处理发现,与500℃热处理温度相比,700℃热处理的钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜有优越的光学活性.

**关键词:**二氧化钛; 纳米膜; 钴镍共掺; 紫外可见光谱; 禁带宽

**中图分类号:** O 647

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-4942(2013)02-0192-06

## Study on Properties of Co-Ni codoped TiO<sub>2</sub> Thin Film

LUO Shuchang, LEI Bingxin, SUN Zhenfan\*, HU Jiaqing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**Abstract:** A series of TiO<sub>2</sub> nano-films and Co-Ni codoped TiO<sub>2</sub> nano-films were prepared through TiO<sub>2</sub> nano reverse micelles sol and Co-Ni-codoped TiO<sub>2</sub> nano reverse micelles sol by dip coating method and heat treating under 500 °C and 700 °C. The nano thin films were characterized by atomic force microscope (AFM) and UV-VIS absorption spectra. The results show that the cobalt-nickel codoping TiO<sub>2</sub> films broadened the TiO<sub>2</sub> response range of light, and improved the optical activity. when the optimal molar ratio of (Co+Ni)/Ti was 1.5%, the average roughness, specific surface area and ultraviolet visible light absorbance of these Co-Ni codoped TiO<sub>2</sub> nano-films were the best. Compared with heat treatment under 500 °C, the Co-Ni codoped TiO<sub>2</sub> nano-films t have more optics activity under 700 °C heat treatment.

**Key words:** Titanium dioxide; Nano films; Co-Ni codoping; UV-VIS spectra; Bandgap

TiO<sub>2</sub>纳米材料,因具有制备成本低、氧化能力强、稳定性优良、无毒无二次污染等优点而成为光催化和光解水制氢领域的研究热点课题<sup>[1-3]</sup>.但由于TiO<sub>2</sub>的禁带宽较大(3.2eV左右),只能被波长较短的紫外光( $\lambda < 387$  nm)激发并且受光激发形成的电子-空穴复合几率大<sup>[4]</sup>,导致量子效率低.因此必须对TiO<sub>2</sub>光催化剂进行改性以拓宽其对光的响应范围和降低光生电子-空穴的复合率.研究结果<sup>[5-8]</sup>表明,掺杂过渡金属离子是提高其光催化性能的重要方法之一.孙振范<sup>[9-10]</sup>等制备铁掺杂TiO<sub>2</sub>纳米薄膜、宋林云<sup>[11]</sup>等制备钴掺杂TiO<sub>2</sub>纳米颗粒、董刚<sup>[12]</sup>等制备镍掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂等研究发现,掺杂过渡金属的TiO<sub>2</sub>纳米材料在高温时有效抑制锐钛矿相向金红石相转变,同时能增强TiO<sub>2</sub>的光催化活性.

Hideki<sup>[13]</sup>等制备了Sb/Ni, Sb/Cu, Sb/Cr共掺杂的TiO<sub>2</sub>光催化剂,发现其在可见光区域显示了强烈的吸收带.闫俊萍<sup>[14]</sup>、刘崎<sup>[15]</sup>、陆诚<sup>[16]</sup>制备了Cr/Sb、Fe/La或Sn、及Fe/V共掺的TiO<sub>2</sub>光催化剂,减少电子和空穴的复合概率和扩展TiO<sub>2</sub>的光响应范围方面产生协同作用,对光催化性能优于掺杂单一金属的TiO<sub>2</sub>光催化剂.

本文研究使用反胶束方法<sup>[9-10]</sup>( $\alpha = n_{H_2O}/n_{op}$  乳化剂 = 1.33),首先制备TiO<sub>2</sub>纳米溶胶和Co、Ni和Co-Ni元素掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米溶胶,然后通过提拉涂覆及热处理方法在玻璃基底上形成一定厚度的二氧化钛纳米薄膜和掺杂二氧化钛纳米薄膜,并对其形貌和对光的吸收性能进行研究.实验结果发现Co-Ni共掺二氧化钛纳米薄膜的光学性能得到较大改善.

收稿日期:2013-03-20

基金项目:2011年海南省研究生创新科研课题(Hys2011-8)

\*通讯作者

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

恒温磁力搅拌器85-1(中外合资深圳天南海北有限公司), TL0.01型垂直提拉机(沈阳科晶设备制造有限公司), 马弗炉(龙口市电炉制造厂), 双光束紫外-可见分光光度计TU-1901(北京普析通用仪器有限责任公司), CSPM5000系列扫描探针显微镜(本原纳米仪器公司).

OP乳化剂(化学纯,天津市福晨化学试剂厂), 环己烷(分析纯,广州化学试剂厂), 异戊醇(分析纯,广州化学试剂厂), 钛酸丁酯(化学纯,上海三爱思试剂有限公司), 蒸馏水(自制), 硝酸钴(化学纯,广州化学试剂厂), 硝酸镍(化学纯,广州化学试剂厂).

### 1.2 TiO<sub>2</sub>纳米薄膜和掺杂TiO<sub>2</sub>纳米薄膜的制备

将39.0 mL OP乳化剂缓慢加入到适量环己烷中, 磁力搅拌几分钟, 再缓慢加入1.4 mL的蒸馏水, 继续添加环己烷至200.0 mL, 继续搅拌1 h, 溶液再静置24 h使其彻底分散形成反胶束溶液. 在磁力搅拌条件下, 将13.6 mL的钛酸丁酯(或含Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)缓慢加入到34.0 mL异戊醇中制备钛酸丁酯的异戊醇溶液, 接着用分液漏斗将钛酸丁酯异戊醇溶液缓慢滴加到反胶束溶液中, 形成黄色透明的TiO<sub>2</sub>溶胶(或含Co-Ni掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶). 利用垂直提拉机以3.1 cm/s的速度在洁净玻璃片上涂覆不同层数的钛溶胶, 每次涂覆后自然晾干, 再涂覆下一层形成溶胶的薄膜, 将制好的薄膜放置于马弗炉中, 以2 °C/min的速度升温到500 °C或700 °C, 恒温90 min, 自然降温后得不同厚度的TiO<sub>2</sub>纳米薄膜. 为表示方便, 所有条件均由字母和数字代号表示, 如膜A0201500的表示意义: A02表示掺杂方式为Ti<sub>0.995</sub>Co<sub>0.0025</sub>Ni<sub>0.0025</sub>O<sub>2</sub>(K00表示无掺杂); 01表示涂覆层数为1; 500表示热处理温度为500 °C. 制备的各种纳米薄膜见表1.

### 1.3 纳米薄膜形貌表征

使用CSPM5000系列扫描探针显微镜测量所制备的各种TiO<sub>2</sub>薄膜的表面形貌.

### 1.4 纳米薄膜紫外-可见光谱测量

以洁净玻璃片做基线, 选择波长范围为200~800 nm、扫描速度为中速、扫描波长间隔为1 nm, 使用TU-1901紫外可见分光光度计测量各种TiO<sub>2</sub>

薄膜的紫外-可见光谱.

表1 不同条件制备的TiO<sub>2</sub>纳米膜及其禁带宽

Tab.1 TiO<sub>2</sub> nano thin films prepared under different conditions and their bandgap

Film	涂覆层数	掺杂方式	热处理温度/°C	Extra.1/ eV <sup>a</sup>	Extra.2/ eV <sup>b</sup>
K0001500	1	TiO <sub>2</sub>	500	3.68	3.36
K0003500	3			3.68	3.38
K0005500	5			3.66	3.22
K0001700	1		700	3.66	3.22
K0003700	3			3.68	3.34
K0005700	5			3.68	3.32
A0201500	1	Ti <sub>0.995</sub> Co <sub>0.0025</sub> Ni <sub>0.0025</sub> O <sub>2</sub>	500	3.72	3.26
A0203500	3			3.53	2.95
A0205500	5			3.63	3.26
A0201700	1		700	3.63	3.02
A0203700	3			3.67	3.25
A0205700	5			3.66	3.34
B0201500	1	Ti <sub>0.99</sub> Co <sub>0.005</sub> Ni <sub>0.005</sub> O <sub>2</sub>	500	3.72	3.18
B0203500	3			3.18	2.78
B0205500	5			3.66	3.28
B0201700	1		700	3.58	2.96
B0203700	3			3.71	3.36
B0205700	5			3.64	3.24
C0201500	1	Ti <sub>0.985</sub> Co <sub>0.0075</sub> Ni <sub>0.0075</sub> O <sub>2</sub>	500	3.74	3.41
C0203500	3			3.70	3.30
C0205500	5			3.65	3.29
C0201700	1		700	3.62	3.18
C0203700	3			3.67	3.30
C0205700	5			3.63	3.30
D0101500	1	Ti <sub>0.98</sub> Co <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>	500	3.60	2.81
D0103500	3			3.68	2.81
D0105500	5			3.66	3.14
D0101700	1		700	3.63	3.02
D0103700	3			3.68	3.37
D0105700	5			3.64	3.25
D0201500	1	Ti <sub>0.98</sub> Co <sub>0.01</sub> Ni <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	500	3.68	3.22
D0203500	3			3.63	3.18
D0205500	5			3.69	3.31
D0201700	1		700	3.66	3.20
D0203700	3			3.70	3.37
D0205700	5			3.68	3.39
D0301500	1	Ti <sub>0.98</sub> Co <sub>0.004</sub> Ni <sub>0.016</sub> O <sub>2</sub>	500	3.60	3.02
D0303500	3			3.72	3.35

续表

Film	涂覆层数	掺杂方式	热处理温度/ °C	Extra.1/ eV <sup>a</sup>	Extra.2/ eV <sup>b</sup>
D0305500	5			3.64	2.91
D0301700	1		700	3.66	3.16
D0303700	3			3.67	3.18
D0305700	5			3.64	3.26
D0401500	1	Ti <sub>0.98</sub> Ni <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>	500	3.64	3.12
D0403500	3			3.70	3.36
D0405500	5			3.65	3.26
D0401700	1		700	3.64	3.25
D0403700	3			3.68	3.38
D0405700	5			3.66	3.30

注 a Extra.1代表  $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$  图中外推到 A=0 时的 E 值 (Extra.1 为直接跃迁的禁带宽); b Extra.2 代表  $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$  图中外推到 A=0 时的 E 值 (Extra.2 为间接跃迁的禁带宽)

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的 AFM 图

图 1 是 Co、Ni 含量不同掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图. 不同条件制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米膜、禁带宽见表 1, 平均粗糙度、平均直径、平均高度和比表面积见表 2. 由图 1、表 1 和表 2 可知, 随着 TiO<sub>2</sub> 纳米膜中钴镍含量的增加, 颗粒平均体积不断减小, 平均粗糙度、比表面积和颗粒多样性程度不断增大, 当钴镍物质的量分数为 1.5% 时, 其值达到极值, 而后随钴镍含量的增大而反向变化; 钴镍共掺 TiO<sub>2</sub> 纳米膜的平均粗糙度和比表面积比单一钴掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米膜的平均粗糙度和比表面积大. 700 °C 热处理时, 纯 TiO<sub>2</sub> 应是以对称性较高的金红石相. 随着 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 掺杂量的增加, 由于 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 离子半径比较接近, 所以容易掺杂到 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜中, 并产生了键合作用, 使 Co<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 取代 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti<sup>4+</sup> 形成了

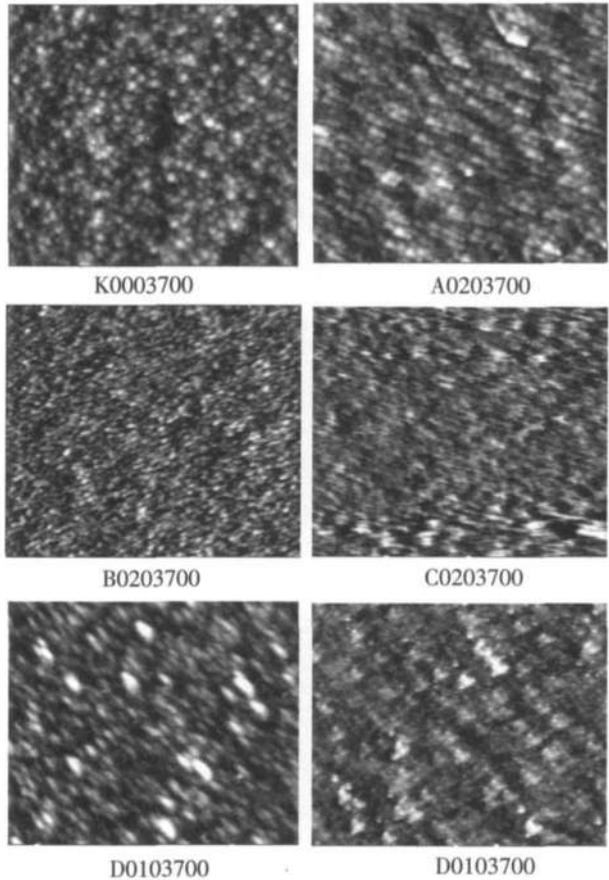


图 1 Co、Ni 掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图

Fig.1 AFM Images of TiO<sub>2</sub> thin films doped with different molar ratio of (Co+Ni)/Ti

Co/Ni-O-Ti 键; 同时造成 TiO<sub>2</sub> 晶格中缺电子, 为了平衡晶体中电荷, 必然形成氧空位, 氧空位的形成使晶胞结构的对称性降低, 这样就较好地抑制了 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿型向金红石型的转变, 使其薄膜平均粗糙度、比表面积和颗粒多样性程度增大.

### 2.2 紫外可见吸收光谱比较

由图 2 的紫外可见吸收光谱可知, 随着 TiO<sub>2</sub> 纳米膜中钴镍含量的增加, 紫外吸收边带红移, 且吸光度增大, 当钴镍物质的量分数为 1.5% 时, 吸光度

表 2 Co、Ni 含量不同掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜的平均粗糙度和比表面积  
Tab.2 The average roughness and specific surface area of TiO<sub>2</sub> thin films doped with different molar ratio of (Co+Ni)/Ti

film	K0003700	A0203700	B0203700	C0203700	D0203700	D0103700
平均粗糙度/nm	1.00	1.07	1.40	2.15	1.38	1.31
平均直径/nm	115.3	93.95	78.79	74.90	86.84	116.8
平均高度/nm	4.401	4.386	5.526	4.420	4.352	4.820
比表面积	1.000663	1.000975	1.004404	1.012705	1.001124	1.000917

注 比表面积=薄膜的总表面积/薄膜的面积

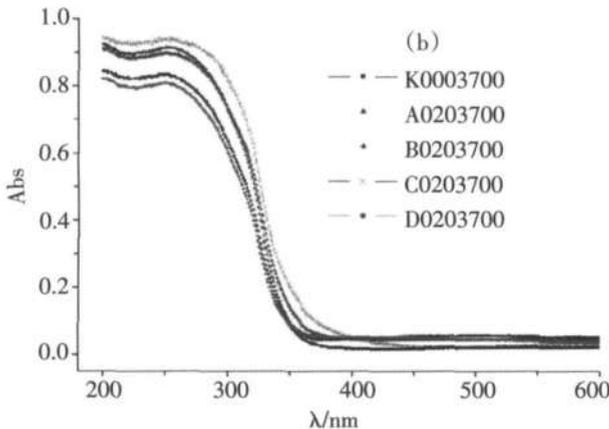
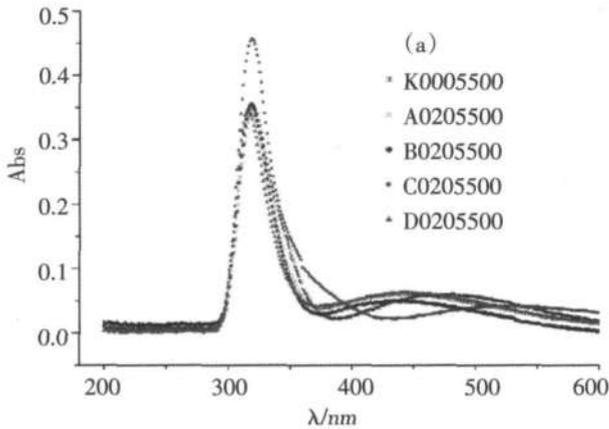


图2 热处理的含量不同Co、Ni掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜的紫外可见吸收光谱(a) 500℃ (b) 700℃  
Fig.2 UV-VIS spectra of TiO<sub>2</sub> thin films doped with different molar ratio of (Co+Ni)/Ti under (a) 500℃ or (b) 700℃ heat treatment

达到最大值. 由图3的紫外可见吸收光谱可得, TiO<sub>2</sub>薄膜的厚度越大, 紫外吸收边带红移越明显, 且吸光度越大; 700℃热处理的钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜的光学活性优于500℃热处理的钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜. 经对图4的紫外可见吸收光谱分析可知, 钴镍均掺TiO<sub>2</sub>薄膜和钴镍非均掺TiO<sub>2</sub>薄膜的紫外吸收边带宽度和吸光度相差不大, 且比钴镍单掺TiO<sub>2</sub>薄膜的紫外吸收边带宽度和吸光度大. 再结合图1和表2, 发现这些光谱特征和膜的结构形态有着密切的相关性, 即薄膜的平均粗糙度、比表面积和颗粒多样性程度越大则薄膜的紫外吸收边带宽度和吸光度越大. 原因是掺杂的Co<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>改变了TiO<sub>2</sub>薄膜晶相, 使其掺杂能级处于禁带之中, 致使能吸收较长波长的光子, 从而扩展吸收光谱的范围, 增强了对可见光的吸收.

### 2.3 TiO<sub>2</sub>纳米膜的半导体禁带宽

在TiO<sub>2</sub>半导体中, 存在两种类型的光激发电子

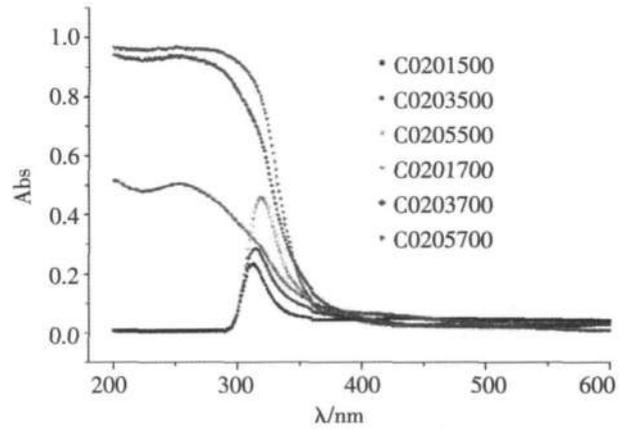


图3 不同厚度和不同热处理温度的TiO<sub>2</sub>薄膜的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV-VIS spectra of TiO<sub>2</sub> thin films with different thickness and temperature of heat treatment

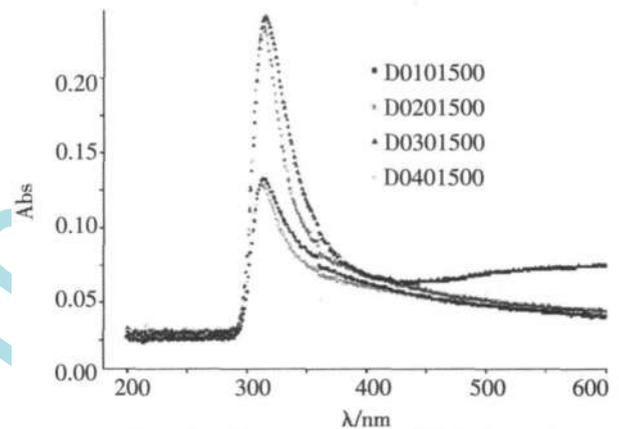


图4 钴镍共掺和单掺的TiO<sub>2</sub>薄膜的紫外可见吸收光谱  
Fig.4 UV-VIS spectra of TiO<sub>2</sub> thin films single doped and codoped with cobalt and nickel

跃迁即直接跃迁和间接跃迁<sup>[10, 17, 18]</sup>. 图5是Daude<sup>[19]</sup>等计算的TiO<sub>2</sub>中的相对能级图, 并用箭头表示出一些允许的直接跃迁和间接跃迁. 在k空间中, 直接跃迁为相同位置处导带的最低能级和价带的最高能级间的跃迁; 间接跃迁则为不同位置处导带的最低能级和价带的最高能级间的跃迁.

对于直接跃迁的吸收光谱中的光学吸收系数可用(1)式表示<sup>[20]</sup>,

$$\alpha h\nu = B_d (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (B_d \text{ 为直接跃迁的吸收常数}) \quad (1)$$

由式(2)可确定间接跃迁的光学系数<sup>[20]</sup>,

$$\alpha h\nu = B_i (h\nu - E_g)^2 \quad (B_i \text{ 是间接跃迁的吸收常数}) \quad (2)$$

由Lambert-Beer定律知紫外可见光区的光吸收度(A)与膜的厚度(d)间的关系为式(3):

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \alpha d \quad (\alpha \text{ 是膜的吸光常数}) \quad (3)$$

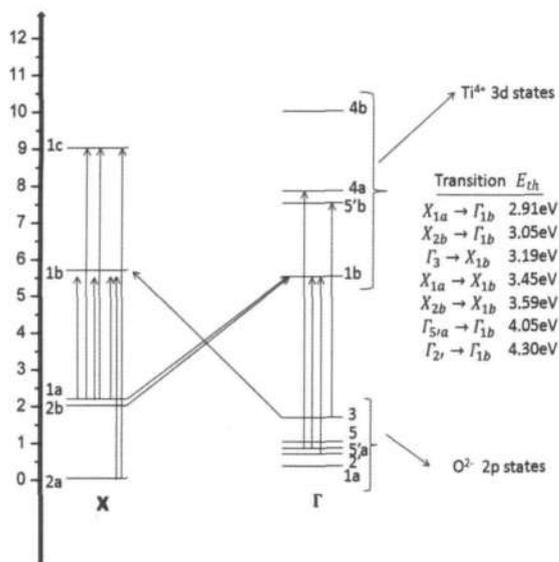


图5 Daude等<sup>[19]</sup>计算的TiO<sub>2</sub>的能级简图

箭头指出一些允许的直接和间接跃迁

Fig.5 Short energy level diagram illustrating the relative energy levels in TiO<sub>2</sub> as calculated by daude<sup>[19]</sup> et al. The arrows indicate a few of the allowed direct and indirect transitions

由式(1)变形得 $(\alpha h\nu)^2 = B_d(h\nu - E_g)$ ,再结合式(3)易推出 $(h\nu A)^2 = B_d d^2(h\nu - E_g)$ ,同理可得 $(h\nu A)^{1/2} = (B_d d^2)^{1/2}(h\nu - E_g)$ .由于同一块膜的厚度(d)相同,故 $(B_d d^2)$ 和 $(B_d d^2)^{1/2}$ 也是常数.因此可把孙振范<sup>[10,17]</sup>等利用膜的紫外可见光谱数据计算禁带宽的方法改进为:先计算吸收边缘不同波长下 $(h\nu A)^2$ 和 $(h\nu A)^{1/2}$ ,再作 $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$ 和 $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$ 图,如图6是膜D0205500的 $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$ 和 $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$ 图.由图6可知,膜D0205500 $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$ 曲线在区间3.78~3.89eV内是一条直线,而 $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$ 曲线在区间3.60~3.81eV内也存在一直线段.然后在直线区间内根据最小二乘法

$$\begin{cases} k = \frac{n \sum(x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \\ b = \frac{n \sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum(x_i y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \end{cases}$$

建立直线回归方程: $\hat{y} = k\hat{x} + b$ ,其中 $[y = (h\nu A)^2 \text{ or } (h\nu A)^{1/2}, x = E\{h\nu\}]$ ,外推至A=0时得到E的外推值,同样的方法可计算其它膜的E的外推值,见表1.

表1数据结果显示,表中所列的膜均存在直接跃迁和间接跃迁.总体而言,钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜的

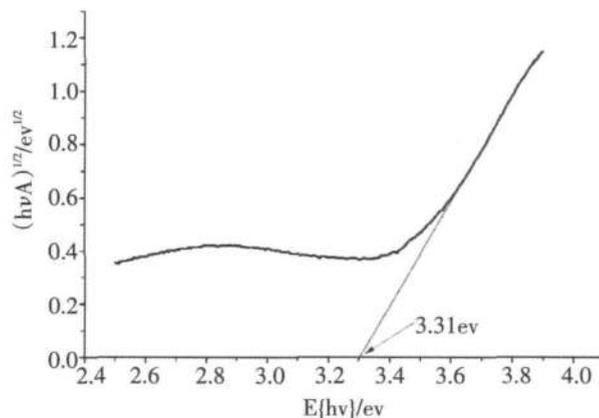
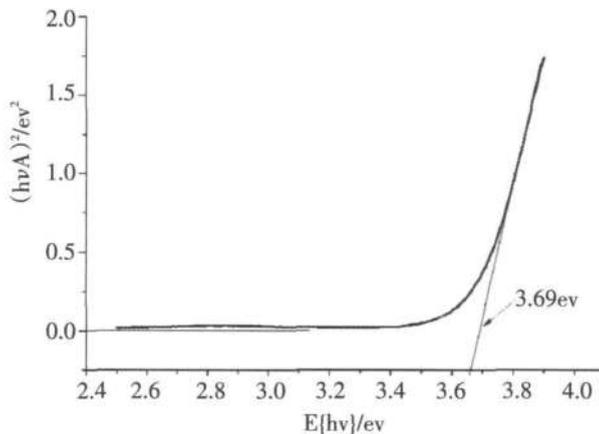


图6 膜D0205500的 $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$ 和 $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$ 图

Fig.6  $(h\nu A)^2 \sim E\{h\nu\}$  and  $(h\nu A)^{1/2} \sim E\{h\nu\}$  of Film D0205500

禁带宽度窄于钴镍单一掺TiO<sub>2</sub>薄膜的禁带宽度,掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜的禁带宽度窄于不掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜的禁带宽度.其原因是钴镍离子的掺杂使TiO<sub>2</sub>晶体的禁带中引入杂质能级和缺陷能级,光生电子和空穴可经过这些中间能级跃迁,所需激发能降低,这就使TiO<sub>2</sub>在可见光区具有光催化活性.不仅如此,钴镍离子掺杂可改变TiO<sub>2</sub>结晶度或在TiO<sub>2</sub>晶格中引入缺陷,从而影响电子和空穴的复合;在TiO<sub>2</sub>中掺杂具有多种价态的钴镍离子可使其形成为光生电-空穴的浅势捕获阱,延长电子和空穴的复合时间;另外钴镍离子具有比TiO<sub>2</sub>更宽的光吸收范围,可将吸收光进一步延伸到可见光区,总之,钴镍离子的协同作用致使钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜的禁带宽降低,从而提高其光催化性能.

### 3 结论

本工作使用反胶束方法制备钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜,运用CSPM5000系列扫描探针显微镜对其表面形貌进行分析,并对钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜进行紫外-可见光谱分析,结果发现,钴镍共掺拓宽了TiO<sub>2</sub>的

光响应范围,提高了光学活性和光催化能力,且钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜存在钴镍含量的最佳值,即钴镍物质的量分数为1.5%的TiO<sub>2</sub>薄膜的平均粗糙度和比表面积最大以及紫外可见光吸收最强;700℃热处理的钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜比500℃热处理的钴镍共掺TiO<sub>2</sub>薄膜紫外吸收边带红移明显,吸光度大。

### 参考文献:

- [1] Herrmann J M. Detrimental cationic doping of titania in photocatalysis: why chromium Cr<sup>3+</sup> doping is a catastrophe for photocatalysis, both under UV and visible irradiations [J]. *New J Chem*, 2012, 36: 883–890.
- [2] Afzal S, Daoud W A, Langford S J. Self-cleaning cotton by porphyrin-sensitized visible-light photocatalysis [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4083–4088.
- [3] Qian S S, Wang C S, Liu W J, et al. An enhanced CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysis with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4945–4952.
- [4] 胡嘉清, 羊华睿, 罗书昌, 等. 紫外光还原法制备Ag负载的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列及其光催化性能的研究[J]. *海南师范大学学报: 自然科学版*, 2013, 26(1): 40–43.
- [5] 易均辉, 莫惠媚, 易灵红, 等. 金属离子掺杂改性TiO<sub>2</sub>的研究进展及应用[J]. *化工技术与开发*, 2011, 40(8): 35–38.
- [6] 吴树新, 马智, 秦永宁, 等. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. *感光科学与光学*, 2005, 23(2): 94–101.
- [7] 徐松梅, 高朋召, 石宗利, 等. 双元素掺杂改性二氧化钛的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(4): 777–790.
- [8] 朱鹏飞, 刘梅, 李黎明, 等. 铜铁双金属掺杂TiO<sub>2</sub>/膨润土光催化降解直接天蓝染料性能研究[J]. *非金属矿*, 2012, 35(1): 55–60.
- [9] 孟洋, 陈雪娇, 孙振范. Fe元素掺杂纳米晶结构和光物理性质研究[J]. *海南师范大学学报: 自然科学版*, 2010, 23(4): 413–416.
- [10] 谭礼林, 甘佐华, 孙振范. Fe元素掺杂二氧化钛薄膜光物理化学性质研究[J]. *海南师范大学学报: 自然科学版*, 2009, 22(4): 418–424.
- [11] 宋林云, 吴玉程, 刘晓璐, 等. Co掺杂改性纳米TiO<sub>2</sub>颗粒的制备及其光催化性能[J]. *过程工程学报*, 2008, 8(1): 165–171.
- [12] 董刚, 朱忠其, 柳清菊. 镍掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂的制备及光催化性能[J]. *功能材料*, 2012, 43(3): 294–298.
- [13] Hideki K, AkihiKo K. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts codoped with antimony and chromium [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(19): 5029.
- [14] 闫俊萍, 唐子龙, 张中太, 等. TiO<sub>2</sub>双掺Cr, Sb的光催化性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(3): 429–432.
- [15] 刘崎, 陈晓青, 杨娟玉, 等. 双元素掺杂对纳米二氧化钛光催化降解甲基橙的影响[J]. *河南化工*, 2004, 21(2): 8–10.
- [16] 陆诚, 杨平, 杜玉扣, 等. Fe<sup>3+</sup>/V<sup>5+</sup>/TiO<sub>2</sub>复合纳米微粒光催化性能的研究[J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(3): 265–269.
- [17] 孙振范, 林小逸, 颜立伟, 等. TiO<sub>2</sub>纳米膜紫外可见光谱研究微粒的掺杂改性与催化活性[J]. *海南师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 18(2): 149–155.
- [18] 陈霞. TiO<sub>2</sub>薄膜及其多孔薄膜的溶胶-凝胶法制备与表征[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2009.
- [19] Daude N, Gout C, Jouanin C. Electronic band structure of titanium dioxide [J]. *Phys Rev B*, 1977, 15: 3229.
- [20] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor [J]. *Phys Chem*, 1995, 99: 16646–16654.

责任编辑: 毕和平