

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0596

邢锦娟, 冉林涛, 刘娇, 等. 2016. N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 的制备及对染料的光降解活性研究[J]. 环境科学学报, 36(5): 1704-1709

Xing J J, Ran L T, Liu J, et al. 2016. The preparation of N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and its photo-degradation on dyes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(5): 1704-1709

## N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 的制备及对染料的光降解活性研究

邢锦娟\*, 冉林涛, 刘娇, 钱建华, 许家胜

渤海大学, 辽宁省功能化合物合成与应用重点实验室, 锦州 121013

收稿日期: 2015-07-06 修回日期: 2015-07-28 录用日期: 2015-07-28

**摘要:** 以尿素、硫脲分别作为 N、S 源, 氯化锡作为 Sn 源, 利用水热法合成了 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品. 同时, 采用 XRD、SEM、XPS 等技术对不同煅烧温度处理后的产品进行了表征. 最后, 以质量浓度为 0.02 g·L<sup>-1</sup> 的甲基橙水溶液为模拟污染物, 采用 UV-vis 光谱及 BET 分析研究了产品的光催化活性效果. 实验结果表明, 当煅烧温度为 550 °C 时, 水热合成出的产品结晶度较高, 粒径较小, 约 20 nm 左右. S 以 +6 价形式进入 TiO<sub>2</sub> 晶格形成 Ti—O—S 键, N 通过取代晶格中的 O 形成 O—Ti—N 键, Sn 以 SnO<sub>2</sub> 的形式分散在 TiO<sub>2</sub> 产品中. SnCl<sub>4</sub> 的加入不仅与 C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti 竞争水源, 缓解 C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti 的水解, 而且对产品有一定的分散效果. 光催化活性实验结果表明, 当紫外灯照射时间达到 1 h 时, N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 降解甲基橙溶液基本完成, 脱色率达到 95% 以上.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; N; S; SnO<sub>2</sub>; 光催化

文章编号: 0253-2468(2016)05-1704-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

## The preparation of N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and its photo-degradation on dyes

XING Jinjuan\*, RAN Lintao, LIU Jiao, QIAN Jianhua, XU Jiasheng

Liaoning Province Key Laboratory for Synthesis and Application of the Functional Compounds, Bohai University, Jinzhou 121013

Received 6 July 2015; received in revised form 28 July 2015; accepted 28 July 2015

**Abstract:** N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particles were prepared by hydrothermal method with thiourea, urea and tin tetrachloride as the nitrogen, sulfur and tin source respectively. The products calcined under different temperatures were characterized by using XRD, SEM and XPS. Photo-catalytic activity was evaluated by using UV-vis spectrum and BET analysis. MO solution was applied as the pollutant with a concentration of 0.02 g·L<sup>-1</sup>. The results show that the synthesized particles were 20 nm in diameter when calcined temperature was controlled at 550 °C. N and S substituted Ti and O respectively in TiO<sub>2</sub> lattice to form Ti—O—S and O—Ti—N, and SnO<sub>2</sub> dispersed randomly among TiO<sub>2</sub> powders. SnCl<sub>4</sub> was added not only competing water source with C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, but also as one kind of product dispersion. The photo-catalytic result indicates that after 1 h exposure under UV light, MO degradation completed thoroughly, and the decolorization rate of N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> exceeded 95%.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>; N; S; SnO<sub>2</sub>; photo-catalytic

### 1 引言 (Introduction)

二氧化钛作为一种光催化材料已被广泛研究, 目前已成为应用前景较广的光催化材料之一. 然而, 因二氧化钛自身本禁带宽度较大, 只能被紫外光激发, 不能充分利用太阳光, 这一特性大大缩小了 TiO<sub>2</sub> 的应用范围. 为了缩小 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度, 提高其对可见光的响应, 也有研究者对此进行了较多的研

究, 主要是通过 TiO<sub>2</sub> 体系掺杂或表面改性等有效手段将 TiO<sub>2</sub> 的光谱范围扩宽. 自从 2001 年, Asahi 等 (2001) 首次报道了氮掺杂可以使 TiO<sub>2</sub> 的带隙变窄, 且不降低自身的紫外光活性, 从此掀起了 N、S、C、卤素等多种非金属元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 的研究热潮. 非金属元素掺杂主要通过取代 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 O 或 Ti 原子, 使 TiO<sub>2</sub> 带隙变窄, 增加可见光的吸收 (Shen et al., 2009). 目前, 已报道的非金属掺杂研究较多,

**基金项目:** 辽宁省教育厅第三批特聘教授支持计划 (No. 2014-323); 辽宁省教育厅创新团队项目 (No. LT2015001)

**Supported by** the Program of Liaoning Provincial Office of Education for Third Distinguished Professor (No. 2014-323) and the Program of Liaoning Provincial Office of Education for Innovation Team (No. LT2015001)

**作者简介:** 邢锦娟 (1980—), 女, 实验师, E-mail: xingjinjuan@bhu.edu.cn; \* 通讯作者 (责任作者)

**Biography:** XING Jinjuan (1980—), female, experimentalist, E-mail: xingjinjuan@bhu.edu.cn; \* Corresponding author

掺杂后产品中引入新能级,新能级与 TiO<sub>2</sub> 能级形成复合能级结构,捕获光生空穴,提高光生电子-空穴的分离效率乃至光催化活性(赵宗彦等, 2008; 陈孝云等, 2012). 而掺杂后产品的光催化活性增强效果不同, 如刘少友等(2011) 采用简单易行的固相反应法合成了硫、铝单掺杂及硫铝共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化纳米材料, 在可见光辐射下, S-Al-TiO<sub>2</sub> 纳米材料对溴甲酚绿的可见光降解速率均比 S、Al 单掺杂材料要大. 最近大量研究发现, 过渡金属/非金属元素共掺杂、金属/非金属共掺杂比单一非金属元素掺杂更能使 TiO<sub>2</sub> 活性增强 (Charanpahari *et al.*, 2013; Ruzimuradov *et al.*, 2015; Xing *et al.*, 2011). 共掺杂中金属/非金属主要通过 TiO<sub>2</sub> 禁带中引入新的能级, 一是因为非金属 N、S 掺杂可在导带以下部位引入电子供体能级, 减小禁带宽度, 增加可见光吸收; 二是由于金属掺杂后新引入的能级作为电子捕获剂, 延长 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 光致电荷分离存在的时间, 进而增强光催化活性.

为了探讨共掺杂 TiO<sub>2</sub> 对染料的光催化性能, 本文以尿素、硫脲分别作为 N、S 源, 氯化锡作为 Sn 源, 制备活性较强的金属-非金属共掺杂体系, 并采用 XRD、SEM、XPS 等产品进行表征. 最后, 以甲基橙水溶液为模拟污染物, 研究共掺杂体系的可见光催化性能.

## 2 实验 (Experimental section)

### 2.1 催化剂制备

将 20 mL 钛酸丁酯与无水乙醇配成体积比为 1:1 的混合液, 将占总溶液质量百分比 5% 的尿素加入该混合液中, 得溶液 A; 称取 3.5 g 硫脲, 充分溶解于无水乙醇与水的混合液中, 得溶液 B; 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 搅拌 30 min. 将混合液转移至水热釜中, 控制水热反应温度为 180 °C, 反应 4 h, 离心、洗涤、干燥后煅烧 3 h, 得到 N/S-TiO<sub>2</sub> 产品.

在上述水热反应前的溶液中缓慢加入定量的氯化锡醇水溶液, 搅拌 30 min. 控制水热反应温度为 180 °C, 反应 4 h, 离心、洗涤、干燥后煅烧 3 h, 得到 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品.

### 2.2 光催化性能实验

准确称量 0.2 g 上述各产品, 放入盛有 100 mL、质量浓度为 0.02 g·L<sup>-1</sup> 的甲基橙水溶液的反应器中, 避光环境下搅拌 12 h 达到吸附平衡. 在自制光催化实验装置中进行光催化降解实验, 采用 175 W

紫外高压汞灯作为光源. 降解过程中定时抽取悬浊液, 经过 2000 r·min<sup>-1</sup> 的粗分离及 8000 r·min<sup>-1</sup> 的高速离心分离出清液, 待测.

### 2.3 催化剂表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 的测定采用日本理学 Rigaku Ultima IV 衍射仪,  $\theta \sim 2\theta$  连续扫描方式, 步长 0.02 mm, 扫描速度 5°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 5°~80°; 采用日本日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测产品的形貌, 工作电压 3 kV, 工作距离 1~3 mm, 真空度 10~8 Pa; 采用美国 Thermo 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型号光电子能谱仪 (XPS) 分析产品组态, X 射线激发源为单色化 AlK $\alpha$  射线 (1486.6 eV), 功率为 250 W, 电子结合能以 C 1s = 284.8 eV 作为参考; 采用日本岛津公司生产的 UV-2550 紫外分光光度计 (UV-vis) 评价催化活性, 采用积分球法, 波长设定 300~700 nm.

## 3 结果 (Results)

### 3.1 产品 X 射线粉末衍射 (XRD) 结果分析

从图 1 可以看出, Sn 以 SnO<sub>2</sub> 的成分混杂或覆盖在产品中. 随着煅烧温度的升高, 衍射峰的强度变大, 峰宽逐渐变窄, 衍射峰变得尖锐, 说明晶化特征逐渐明显, 晶体结构愈趋完善. 当温度升高至 600 °C 以上时, 产品在 (110) 处出现金红石相的特征峰, 说明当煅烧温度大于 600 °C 后产品中混杂了三相物质. 温度低于 550 °C 时, 产品中主要为催化活性较高的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 及结晶度较高的 SnO<sub>2</sub> 产品, 且随着温度的升高, SnO<sub>2</sub> 产品结构对称性增高, 作为混相混杂在产品中. 取煅烧温度为 550 °C 时的产品计算晶粒尺寸, 根据 Scherrer 公式  $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$  ( $K = 0.89$ ,  $\lambda = 0.1541$  nm,  $\beta$  为半高宽,  $\theta$  为 Bragg 角) 计算

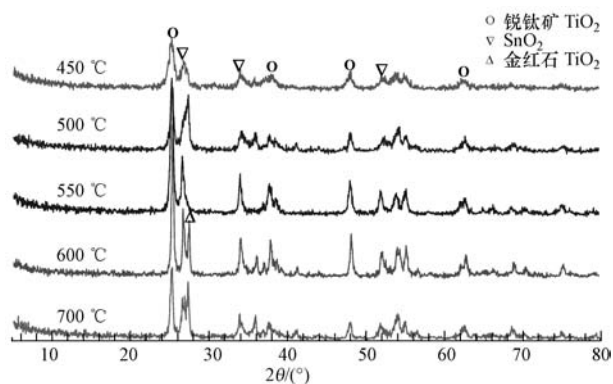


图 1 不同温度下 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of the N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particles synthesized under different temperature

可知,产品的TiO<sub>2</sub>粒径约为21.2 nm,而混杂的SnO<sub>2</sub>粒径约为22.8 nm.

图2为煅烧温度为550℃时,制备的不同掺杂产品的XRD谱图.从图中可以看出,N、S掺杂的产品谱峰仍一一对应于锐钛矿TiO<sub>2</sub>峰,且在同温度下,N、S掺杂产品的衍射峰强较TiO<sub>2</sub>纯衍射峰弱,说明N、S掺杂后改变了产品的结晶化程度,有可能升高锐钛矿和金红石型的转晶温度.而Sn掺杂后产

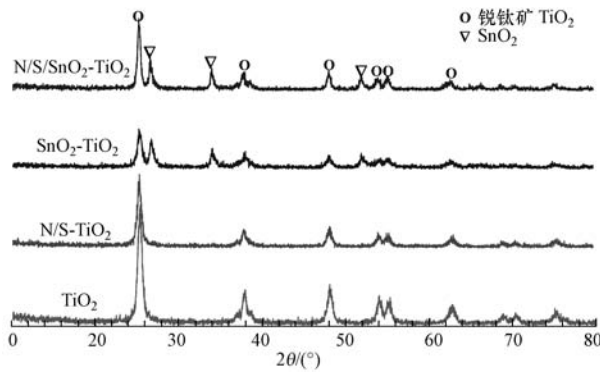


图2 不同产品的XRD谱图

Fig.2 XRD pattern of the different product

品中出现了明显的SnO<sub>2</sub>衍射峰,说明在TiO<sub>2</sub>表面包覆SnO<sub>2</sub>或有SnO<sub>2</sub>混杂在产物中.且在N、S、Sn共掺杂后衍射峰强度较好,晶化明显.说明N、S的加入改变了产品中Sn的结晶度,共掺杂的结晶化程度更高.

### 3.2 产品扫描电镜(SEM)分析

从图3可以看出,煅烧温度不同,产品的结晶化程度也不同.在制备的产品中,物质不是单一的以一种产品形式存在,从图3中得知,SnO<sub>2</sub>混杂在TiO<sub>2</sub>产品中,结合图1中XRD分析可知,随着温度的升高,产品结晶度越高.当煅烧温度为450℃时,如图3a所示,两相产品混杂,TiO<sub>2</sub>颗粒在此温度下形成了较稳定的锐钛矿晶型,对比图1中XRD分析可知,SnO<sub>2</sub>产品无明显晶化,TiO<sub>2</sub>小颗粒不规则地粘附在SnO<sub>2</sub>表面.当温度为550℃时,SnO<sub>2</sub>出现了一定的晶态,且一定的方式离散在TiO<sub>2</sub>颗粒中(图3c、d).随着煅烧温度的进一步升高,SnO<sub>2</sub>均匀的分散在TiO<sub>2</sub>颗粒中.而继续升高温度,晶化程度更为明显,但出现了不同形貌的SnO<sub>2</sub>矿相.

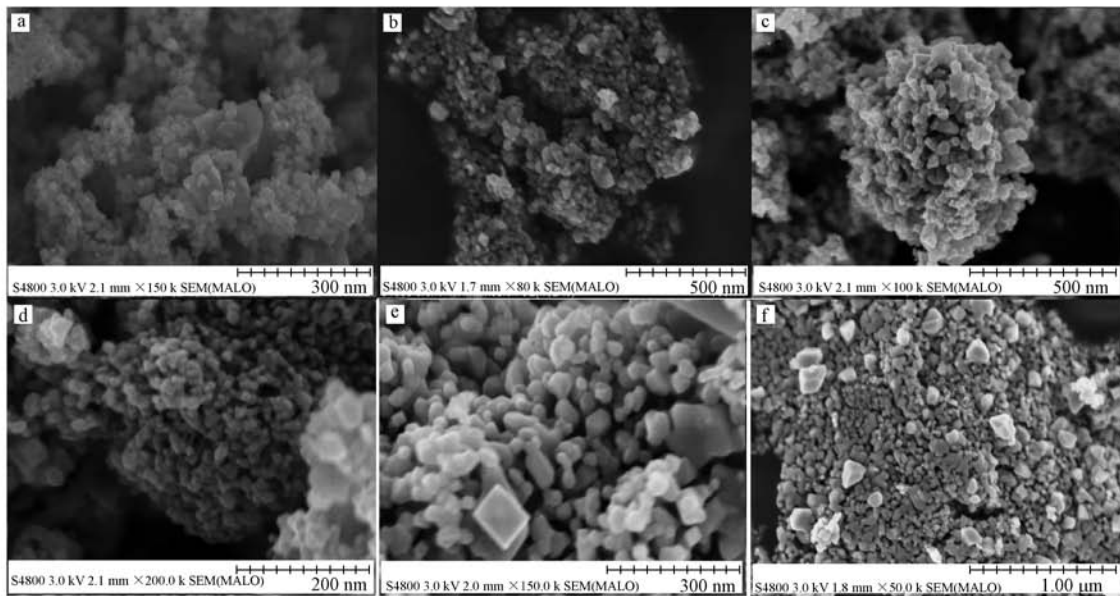


图3 不同煅烧温度下产品的扫描电镜图(a.450℃,b.500℃,c,d.550℃,e.600℃,f.700℃)

Fig.3 SEM images of the products under different calcined temperature(a.450℃,b.500℃,c,d.550℃,e.600℃,f.700℃)

图4为煅烧温度550℃时,不同掺杂产品的SEM图.从图4可以看出,单一掺Sn产品中,SnO<sub>2</sub>随机分散在TiO<sub>2</sub>颗粒表面,混杂在TiO<sub>2</sub>产品中.

N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>共掺杂产品中,SnO<sub>2</sub>较为均一地分散在TiO<sub>2</sub>小颗粒中.N、S掺杂产品与纯TiO<sub>2</sub>产品相比,形态相似,粒径大致相同,约15~20 nm左右.

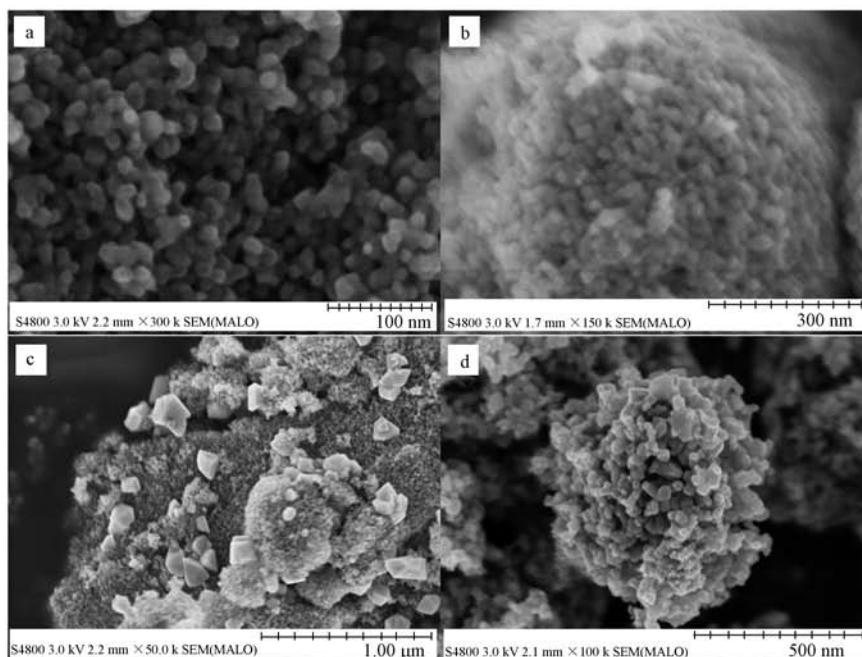


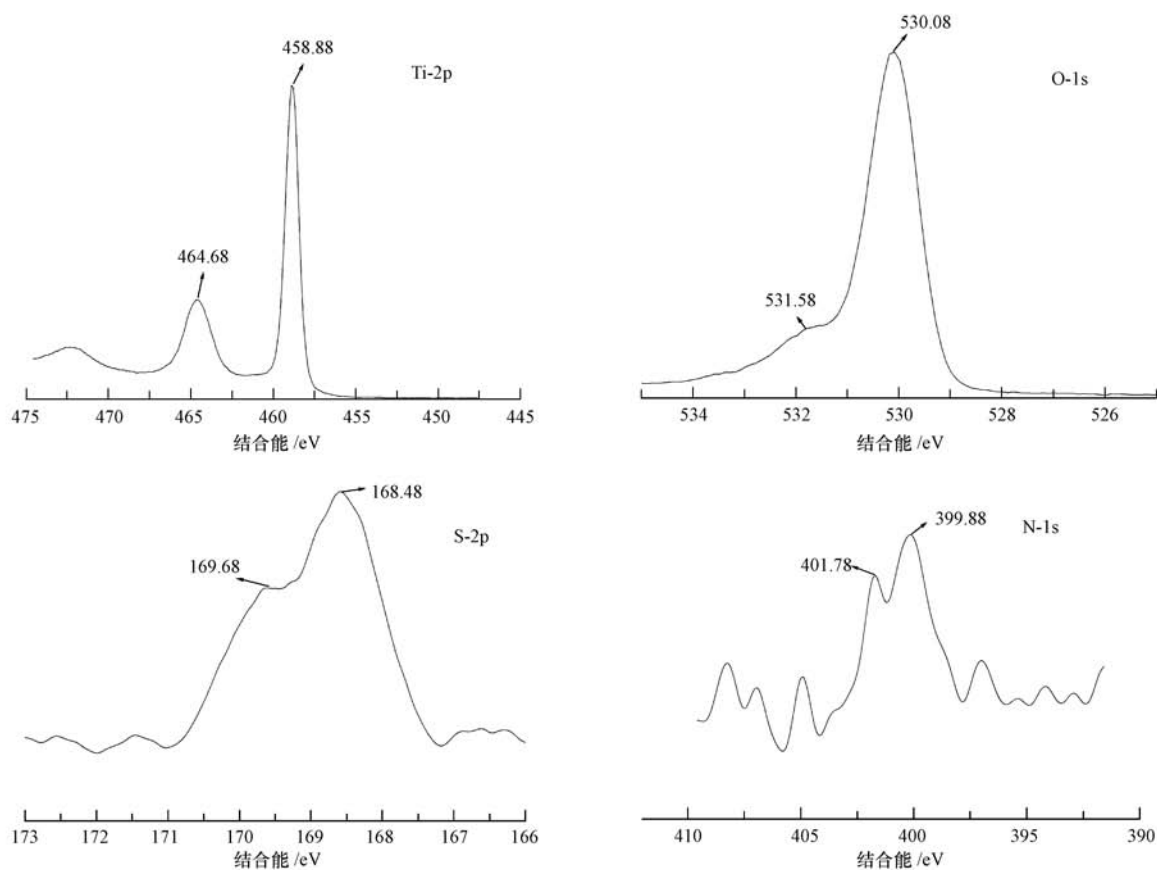
图4 不同掺杂产品的扫描形貌图(a.TiO<sub>2</sub>, b.N/S-TiO<sub>2</sub>, c.SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, d.N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)

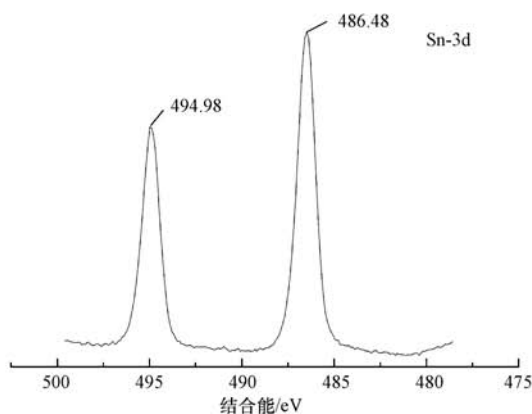
Fig.4 SEM images of the products prepared with different doping materials (a.TiO<sub>2</sub>, b.N/S-TiO<sub>2</sub>, c.SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, d.N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)

### 3.3 X 光电子能谱(XPS)分析

XPS 谱图在本文中主要用于进行 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂中 N、S 是否存在于产品中的定性分析.从图

5 可以看出, Ti-2p 谱上显示两个结合能峰值: 464.68 eV 和 458.88 eV, 分别对应于 Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub>, 产品中 2 个峰的间隔为 5.8 eV, 比纯 TiO<sub>2</sub> 的 5.92 eV



图5 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>产品 XPS 谱图Fig.5 XPS spectra of N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

少 0.12 eV, 意味着产品 Ti-2p 的外禀自旋-轨道耦合和作用为最小, 说明杂质离子进入 TiO<sub>2</sub> 晶格后, 引起 Ti 原子化学环境与价态的改变, 使之出现多重价态而使 Ti2p 的自旋-轨道耦合作用减弱. O-1s 的 XPS 峰形状不对称, 分裂为 2 个峰, 说明产品中与氧相连的价态至少有 2 种, 530.08 eV 处对应于 TiO<sub>2</sub> 的晶格氧, 而 531.58 eV 对应于表面吸附的—OH 中的氧. S-2p 谱中 168.48 eV 对应于 Ti—O—S 中的 S<sup>6+</sup> 态, 由于 S<sup>6+</sup> 尺寸较大, 不可能在 Ti—O 隙间或置换 O 产生掺杂态, 但可置换晶格中的 Ti<sup>4+</sup> 而形成 Ti—O—S 键, 169.68 eV 处的 XPS 峰可能是存在 S—O 键, 但这种键可能独立于 TiO<sub>2</sub> 晶格中, 与 Ti—O 键只有较弱的力场作用(刘少友等, 2011). N-1s 在 399.88 eV 处对应于 O—Ti—N 中的 N 原子, 401.78 eV 峰对应于表面分子中吸附的 N 原子(Charanpahari *et al.*, 2012). Sn-3d 的 XPS 峰中出现两个结合能峰值, 494.98 eV 对应于 Sn<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub>, 486.48 eV 对应于 Sn<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub> 键, 与标准 SnO<sub>2</sub> 的 XPS 峰值一致.

### 3.4 光催化性能评价

光催化氧化反应主要是利用光催化剂光生空穴的氧化能力. 半导体价带电位与其光生空穴的氧化能力有关. 光生载流子分离效率越高, 光催化效率越高. 从图 6 及表 1 可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 的比表面积较大, 但由于其禁带宽度较大, 紫外光激发波长较短. 当 N、S 掺杂后产品比表面积增大, 催化活性增强, N、S 可在导带以下部位引入电子供体能级, 减小了 TiO<sub>2</sub> 的能带宽度, 紫外光激发波长红移. SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品比表面积较小, 对催化活性有一定的影响, 且虽然 SnO<sub>2</sub> 自身的禁带宽度比较大, 其导带和价带位置分别位于 0.07 eV 和 3.67 eV; 但当 SnO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的界

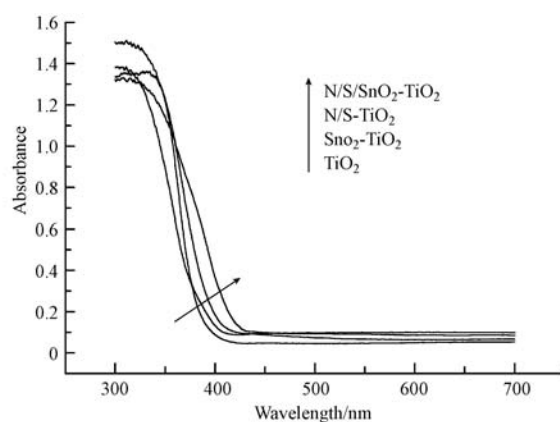


图6 不同催化剂的 DRS 谱图

Fig.6 DRS spectra of different catalysts

表 1 不同催化剂多点 BET 比表面积分析结果

Table 1 Multi-point BET surface area of various photocatalyst

序号	种类	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	单点平均 孔半径/nm	单点总孔容积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	TiO <sub>2</sub>	47.089	1.04	0.012269
2	N/S-TiO <sub>2</sub>	50.383	1.01	0.019935
3	SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	23.537	1.01	0.025401
4	N/S/SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	39.366	1.12	0.026273

面接触时, SnO<sub>2</sub> 的导带捕获来自 TiO<sub>2</sub> 导带位置的电子, 将 O<sub>2</sub> 还原成 ·HOO. 空穴直接由 SnO<sub>2</sub> 的价带迁至 TiO<sub>2</sub> 的价带, 将吸附于催化剂表面的水分子氧化为 ·OH, TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 之间两两形成异质结, 降低电子-空穴对复合, 不仅延长了载流子的寿命, 还提高了界面电子吸附底物的效率, 生成大量的活性物质, 因而大大提高产品的光催化活性(赵伟荣等, 2014). 复合掺杂后的 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品较 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 产品比表面积增大, 活性点增多, 且 N、S 新能级的引入减小了 TiO<sub>2</sub> 的能带宽度, 使得紫外激发波

长红移,催化活性增强。

图 7 为光催化活性评价图,图 8 为不同催化剂光照时间不同时的脱色率,0 min 前为避光暗处不同催化剂对甲基橙的脱色实验,取平衡后实验条件。从图 8 中可以看出,在实验避光搅拌 12 h 后甲基橙吸附平衡,达到吸附稳定。避光暗处各催化剂对甲基橙的吸附值较小,自制 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 催化剂对甲基橙的脱色率仅为 8%,虽较其他几种催化剂吸附脱色作用稍强(其他几种催化剂暗箱下甲基橙的脱色率分别为 2%、4%、7%),但脱色效果不明显。当在紫外光照射下,N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙的反应迅速发生,当紫外灯照射 0.5 h 时,甲基橙脱色率达到 75%以上,当照射时间达到 1 h 时,甲基橙基本降解完毕,脱色率达到 95%以上,1 h 后染料溶液几乎完全被降解。对比空白实验及 N/S-TiO<sub>2</sub>、

SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 的光降解活性,说明适量 N、S 掺杂可有效地改变的禁带宽度,提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化催化活性。Sn 的掺杂通过形成复合半导体纳米粒子,能够有效地改善 TiO<sub>2</sub> 光生载流子的分离状况,也能提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化剂催化活性。

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 采用水热法合成了 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化剂,当温度为 550 °C 时,SnO<sub>2</sub> 以一定的方式分散在 TiO<sub>2</sub> 颗粒中,TiO<sub>2</sub> 粒径约为 21.2 nm,分散的 SnO<sub>2</sub> 粒径约为 22.8 nm。

2) S 以 +6 价形式进入 TiO<sub>2</sub> 晶格取代 Ti 形成 Ti—O—S 键,N 通过取代晶格中的 O 形成 O—Ti—N 键而改变 TiO<sub>2</sub> 能带结构,使紫外-可见吸收光谱发生较大红移,增强了可见光的吸收效率。

3) 适量 Sn 掺杂能够显著促进 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面光生载流子的分离,提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。

4) 与 N/S-TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 及空白实验相比较,N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 明显提高了甲基橙的光催化效果,且当紫外灯照射时间为 1 h 时,甲基橙溶液脱色率达到 95%以上,甲基橙基本降解完毕。

#### 参考文献 (References):

- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 293 (5528): 269-271
- Charanpahari A, Umare S S, Gokhale S P, *et al.* 2012. Enhanced photocatalytic activity of multi-doped TiO<sub>2</sub> for the degradation of methyl orange [J]. *Applied Catalysis A: General*, 443-444: 96-102
- Charanpahari A, Umare S S, Sasikala R. 2013. Effect of Ce, N and S multi-doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 282: 408-414
- 陈孝云, 陆东芳, 林淑芳. 2012. S 掺杂 S-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 可见光响应光催化剂的制备及性能 [J]. *催化学报*, 33 (6): 993-999
- 刘少友, 冯庆革, 唐文华, 等. 2011. S, Al 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的固相合成及其可见光降解性能 [J]. *无机化学学报*, 27 (4): 673-681
- Ruzimuradov O, Sharipov K, Yarbekov A, *et al.* 2015. A facile preparation of dual-phase nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>-SrTiO<sub>3</sub> macroporous monolithic photocatalyst for organic dye photodegradation under visible light [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (6): 1815-1821
- Shen Y F, Xiong T Y, Du H, *et al.* 2009. Phosphorous, nitrogen and molybdenum ternary co-doped TiO<sub>2</sub>: preparation and photocatalytic activities under visible light [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50 (1): 98-102
- Xing M Y, Qi D Y, Zhang J L, *et al.* 2011. One-step hydrothermal method to prepare carbon and lanthanum co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets and their high UV and visible-light photocatalytic activity [J]. *Chemistry A European Journal*, 17 (41): 11432-11436
- 赵伟荣, 施巧梦, 刘莹. 2014. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合光催化剂的性能及失活再生 [J]. *物理化学学报*, 30 (7): 1318-1324
- 赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 等. 2008. S 掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构与光催化性能的影响 [J]. *物理学报*, 57 (6): 3760-3768

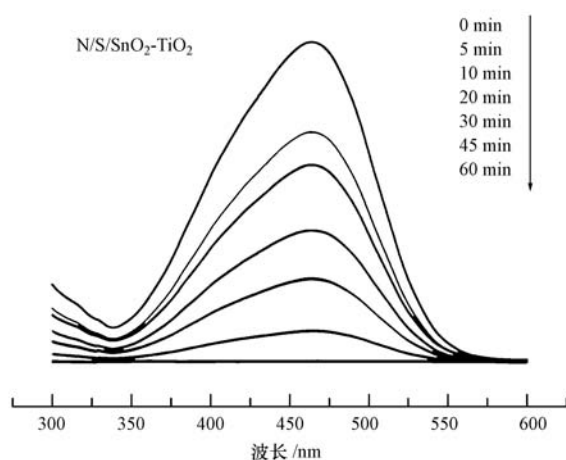


图 7 光照不同时间下 N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 的催化活性光谱图

Fig.7 Photocatalytic activity spectrum chart of N/S/SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> under different exposure time

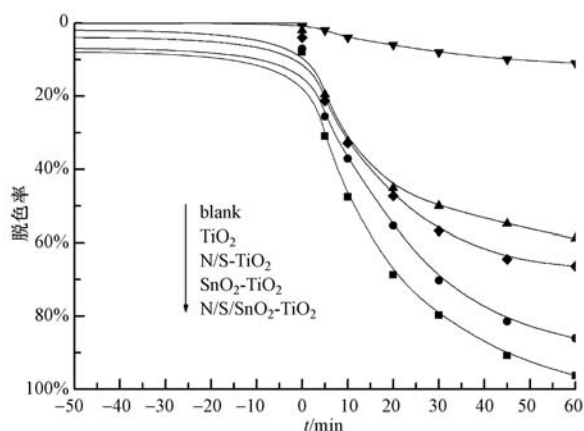


图 8 不同催化剂光照时间不同时的脱色率

Fig.8 Decolorization rate of different catalyst under different exposure time