

# 撞击流-旋转填料床一步法制备氮掺杂二氧化钛的研究

张艳芬,张巧玲\*,焦纬洲,郭婧,刘有智

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室,山西太原030051)

**摘要:**以尿素为氮源、硫酸氧钛为钛源、氨水为沉淀剂,采用撞击流-旋转填料床一步法成功地制备了N掺杂TiO<sub>2</sub>纳米粒子。利用SEM、TEM、UV-Vis、TG-DSC等对催化剂的形貌和性能进行了表征。结果表明,N掺杂TiO<sub>2</sub>纳米粒子形貌为球形,粒径分布均匀,粒子大小为13 nm;EDS图谱中检测到了N元素,表明N均匀掺杂到TiO<sub>2</sub>中;与纯TiO<sub>2</sub>相比,N掺杂TiO<sub>2</sub>禁带宽度明显降低。以苯酚为目标污染物,考察了N/Ti摩尔比、催化剂质量浓度、溶液pH等因素对苯酚去除率的影响,与纯TiO<sub>2</sub>相比,改性催化剂去除率提高了40%。

**关键词:**TiO<sub>2</sub>;氮掺杂;光催化;苯酚;撞击流旋转填料床

中图分类号:O648

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0103-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.022

## One step preparation of nitrogen doped titanium dioxide by impinging stream-rotating packed bed

ZHANG Yan-fen, ZHANG Qiao-ling\*, JIAO Wei-zhou, GUO Jing, LIU You-zhi

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering,  
North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles are successfully prepared by impinging stream-rotating packed bed method using urea as the nitrogen source, titanium oxysulfate as the titanium source and ammonia as the precipitant. The morphology and properties of the catalyst are characterized by SEM, TEM, UV-Vis and TG-DSC. It is shown that N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles exhibit spherical morphology with uniform particle size distribution, and the particle size is 13 nm. Nitrogen element is detected in EDS, indicating that nitrogen is uniformly doped into TiO<sub>2</sub>. Compared with pure TiO<sub>2</sub>, the band gap of N-doped TiO<sub>2</sub> is significantly reduced. Taking phenol as the target pollutant, the impacts of N/Ti ratio, catalyst dosage and pH value of solution on phenol removal rate by N-doped TiO<sub>2</sub> are studied. The removal rate of phenol by modified catalyst is 40% higher than that by pure TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; nitrogen-doping; photocatalysis; phenol; impinging stream-rotating packed bed

TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂处理难降解有机污染物具有条件温和、无二次污染、矿化彻底等优势,由于其固有的禁带宽度大、光生电子-空穴复合率高<sup>[1]</sup>、表面效应差等缺陷影响了光催化效率。研究表明<sup>[2-6]</sup>,无机掺杂改性特别是N掺杂改性可降低禁带宽度,有效抑制光生电子-空穴对的复合。由于N原子的半径与O原子的半径相当,意味着N元素很容易进入TiO<sub>2</sub>晶格中,使价带的2p轨道向上移动,导致禁带宽度变窄。文献[7-11]中报道的N掺杂大多是将制备好的TiO<sub>2</sub>在N<sub>2</sub>或者NH<sub>3</sub>氛围煅烧而得,这种掺杂方式的N掺杂量、产物的晶型组成难以控制,相比水解沉淀法掺杂具有原料易得、操作简单、掺杂比易控等优点。

TiO<sub>2</sub> 的表面效应可通过制备方法调控,沉淀法是制备TiO<sub>2</sub>粉体的最简单方法,但传统搅拌槽宏观尺度的混合使得制备的粒子尺度大、分布宽、表面效应差;撞击流-旋转填料床(IS-RPB)对湍流扩散的极大强化作用使得液体微团的尺度达到微米级水平,分子扩散的混合作用显著,从而使流体微团消失,达到分子尺度的均匀微观混合,微观混合时间为0.01~0.1 ms,远小于传统搅拌槽反应器的5~50 ms,制备出的粒子粒径小、分布均匀<sup>[12-14]</sup>。采用水解沉淀法掺杂,将IS-RPB与沉淀法制备纳米粉体的优势相结合,可一步连续制备N掺杂TiO<sub>2</sub>纳米催化剂(N-TiO<sub>2</sub>),以期达到催化剂禁带宽度小、粒子超细化和均匀化,从而有效提高光催化活性。

收稿日期:2020-11-23;修回日期:2021-02-06

基金项目:国家自然科学基金(21808214)

作者简介:张艳芬(1994-),女,硕士研究生,研究方向为光催化,yanfen0414@126.com;张巧玲(1965-),女,博士,教授,研究方向为光催化降解有机污染物,通讯联系人,zhangqiaoling@nuc.edu.cn。

笔者采用 IS-RPB 一步法制备出 N-TiO<sub>2</sub> 催化剂,通过 TEM、SEM、TG-DSC 等表征手段对催化剂进行表征,并用苯酚去除率对催化性能进行了评价。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

硫酸氧钛(TiOSO<sub>4</sub>),上海麦克林生化有限公司生产;氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O),山西同杰化学试剂有限公司生产;无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、苯酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH),天津市天力化学试剂有限公司生产;尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O),天津市北辰方正试剂厂生产。

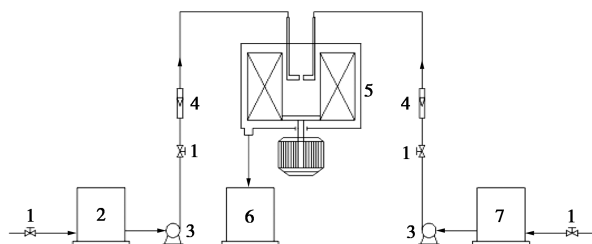
### 1.2 仪器

Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS),美国赛默飞生产;Agilent Cary 5000 紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS),美国安捷伦生产;Gemini SEM 300 型扫描电镜(SEM),德国卡尔蔡司公司生产;FEI Talos F200X 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司生产;Agilent 1200 型高效液相色谱(HPLC),美国安捷伦生产;STA449F3-QMS403C 型同步热分析仪-质谱联用系统(TG-DSC),德国耐驰生产。

## 2 实验方法

### 2.1 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备

IS-RPB 一步法制备 N-TiO<sub>2</sub> 的流程如图 1 所示。配制一定浓度的 TiOSO<sub>4</sub> 溶液和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液,将 TiOSO<sub>4</sub> 溶液、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液分别加入到储液槽 2 和储液槽 7 中,并设置 IS-RPB 的转速为 800 r/min,液体流量均为 60 L/h。TiOSO<sub>4</sub> 溶液和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液在离心泵的作用下进入 IS-RPB 中,2 股溶液相向撞击形成一个扇形雾面,完成了初步混合。撞击后的液体进入旋转填料中,在填料内液体被多次切割、凝并、分散,最后碰到静止的器壁流到收集槽中。将收集的溶液陈化 2 h 后用无水乙醇洗涤 3~5 次,于冷冻干燥箱中干燥后置于马弗炉中



1—阀门;2、7—储液槽;3—离心泵;4—液体流量计;  
5—撞击流-旋转填料床;6—收集槽

图 1 IS-RPB 一步法制备 N-TiO<sub>2</sub> 的流程示意图

煅烧,即可得到 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体。

实验过程中通过调节 TiOSO<sub>4</sub> 与 CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O 的比例(N/Ti 的摩尔比为 1、2、3、4),可制备 4 个摩尔比的 N-TiO<sub>2</sub>,分别为 1N-TiO<sub>2</sub>、2N-TiO<sub>2</sub>、3N-TiO<sub>2</sub>、4N-TiO<sub>2</sub>。

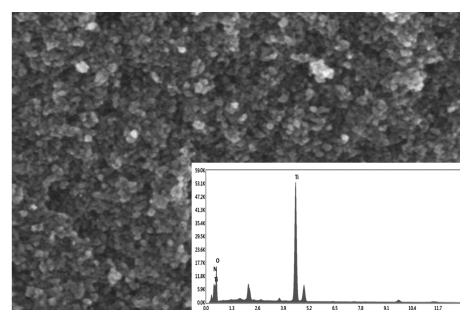
### 2.2 苯酚废水的降解

在 150 mL 的苯酚溶液(苯酚初始质量浓度为 100 mg/L)中加入适量的 N-TiO<sub>2</sub> 催化剂,超声分散 5 min,在黑暗中搅拌 30 min 以保证吸附-解吸平衡。打开 2 盏波长为 254 nm、功率为 18 W 的紫外灯照射,每隔 30 min 取样 1 次,用高效液相色谱仪测定溶液中苯酚质量浓度。

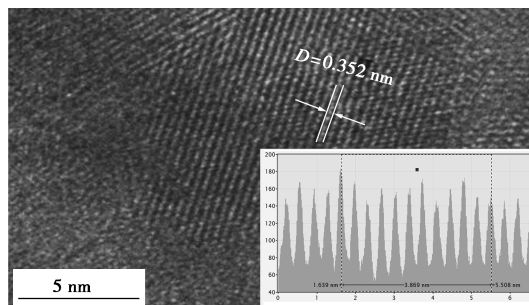
## 3 结果与讨论

### 3.1 SEM 与 TEM 分析

2N-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 SEM 图和 TEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,2N-TiO<sub>2</sub> 粒子形貌为球形,粒径均匀,约为 13 nm。在 EDS 能谱中检测到了 N、O、Ti 3 种元素的存在,说明 N 元素掺杂到了 TiO<sub>2</sub> 中。从图 2(b)中可以清楚地观察到 2N-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的晶格条纹,并用 Digital Micrograph 软件测量出条纹间距为 0.352 nm,对应锐钛矿的(101)晶面。



(a) SEM 图



(b) TEM 图

图 2 2N-TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图和 TEM 图

### 3.2 UV-Vis DRS 分析

通过 UV-Vis DRS 分析样品的光响应范围,并考察 N 掺杂量对光学带隙的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,2N-TiO<sub>2</sub> 的

吸收边移动了 470 nm,且带隙宽度变为 2.92 eV,原因是 N 元素进入  $\text{TiO}_2$  晶格中并取代了部分 O,在  $\text{TiO}_2$  的能带中形成杂质能级,导致  $\text{TiO}_2$  的带隙缩小<sup>[15-16]</sup>。

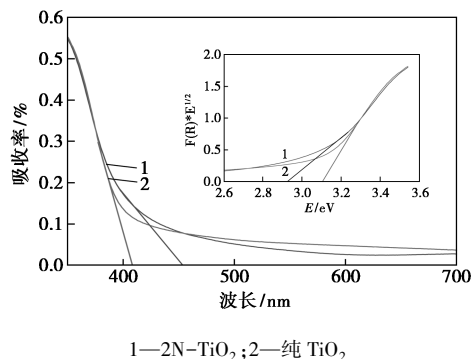


图 3 紫外-可见漫反射光谱图

### 3.3 TG-DSC 分析

$2\text{N-TiO}_2$  纳米粒子的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可知, $2\text{N-TiO}_2$  纳米粒子在 130℃ 左右有明显的吸热峰,主要由吸附在样品表面的水和乙醇的挥发所致;200~300℃ 间发现了 1 个缓慢的放热峰,尿素分解产生还原性气体,对光催化活性有一定的影响,这还需通过别的表征手段来证明;样品在 460℃ 处有明显的放热峰,但失重并不明显,原因是无定型  $\text{TiO}_2$  向锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  转变<sup>[17]</sup>;600℃ 左右有个极其微小的放热峰,这主要与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  向金红石  $\text{TiO}_2$  的转变有关。

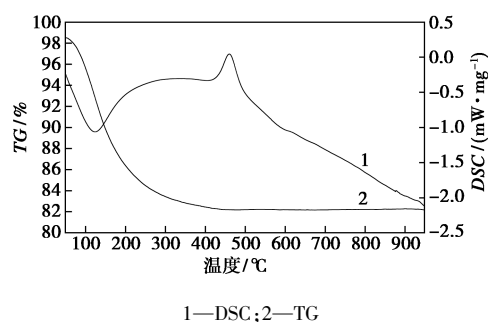


图 4  $2\text{N-TiO}_2$  的 TG-DSC 曲线

### 3.4 XPS 分析

$2\text{N-TiO}_2$  催化剂的 XPS 图谱如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,全谱图中出现了有关 N 的峰,说明 N 元素成功地掺杂到了  $\text{TiO}_2$  中。从图 5(b)中可以看出,N 1s 的 XPS 图中观察到 398.93 eV 和 400.41 eV 2 个峰,分别对应取代 N 和间隙 N 的峰<sup>[18-19]</sup>。从图 5(c)中可以看出,结合能为 529.12 eV 和 531.31 eV 分别对应 Ti—O—Ti 键中的晶格氧和羟基中氧<sup>[20]</sup>。Ti 和 O 的原子数比为 1:3.96,而 Ti 与晶格氧的原子数比为 1:2.17,说明在  $2\text{N-TiO}_2$  表面存在一定量的氧空位,氧空位的存在有利光催化

反应。从如图 5(d)中可以看出,Ti 2p 的光谱由 2 个单独的峰组成,结合能 457.78 eV 和 463.5 eV 分别对应于  $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$  和  $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ <sup>[22]</sup>。其中  $\text{Ti}^{3+}$  的形成与尿素的掺杂有关,尿素在高温会分解形成还原性气氛,使部分  $\text{Ti}^{4+}$  还原成  $\text{Ti}^{3+}$ ,这与 TG-DSC 曲线分析的结果一致。

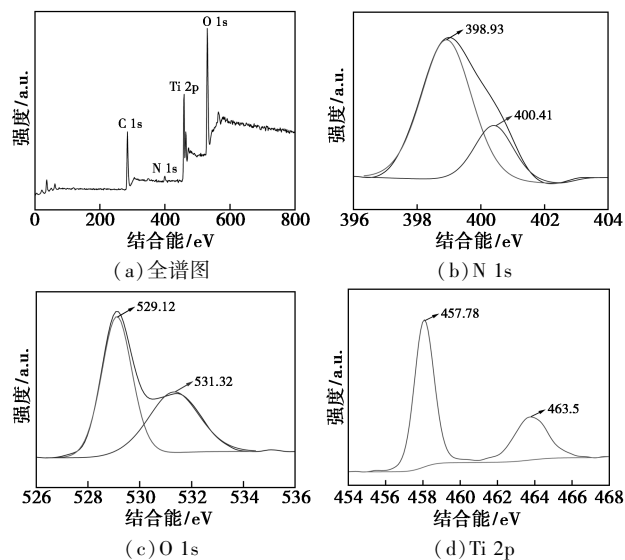


图 5  $2\text{N-TiO}_2$  的 XPS 谱图

## 4 光催化活性评价

### 4.1 N 掺杂量对光催化活性的影响

N 掺杂量对光催化活性影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,随着 N/Ti 摩尔比的增加, $\text{N-TiO}_2$  的光催化活性呈先上升后下降的趋势,当 N/Ti 摩尔比为 2:1 时,光催化活性最高。与纯  $\text{TiO}_2$  相比, $2\text{N-TiO}_2$  对苯酚的去除率提高了 40%,主要是因为 N 元素取代部分 O 元素后产生了氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$ ,氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$  能捕获光生电子,从而有效地抑制光生电子空穴对的复合,提高光催化活性。当 N/Ti 摩尔比继续增加时,部分氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$  会成为空穴和电子的复合中心,导致光催化活性的降低。

表 1 N 掺杂量对光催化活性的影响

$n(\text{N}):n(\text{Ti})$	0	1	2	3	4
降解率/%	63.61	78.53	100	87.91	81.70

### 4.2 溶液 pH 对光催化活性的影响

溶液 pH 会影响粒子表面的电荷性质、污染物的存在形式以及污染物在催化剂表面的吸附行为。 $2\text{N-TiO}_2$  的 Zate 电位及不同 pH 降解苯酚的情况如图 6 所示,从图 6 中可以看出,pH=6.3 是等电位点,当 pH<6.3 时,纳米  $2\text{N-TiO}_2$  粒子表面带正电荷,有利于苯酚的吸附;当 pH>6.3 时,虽然溶液有

氢氧根离子 ( $\text{OH}^-$ ) 增多导致羟基自由基 ( $\text{OH}\cdot$ ) 的增加,但是  $\text{OH}^-$  和酚盐之间的竞争吸附以及带负电荷的  $2\text{N-TiO}_2$  粒子与酚盐的排斥作用抑制了吸附,所以  $\text{pH}=10$  的去除率比  $\text{pH}=2$  时明显降低。

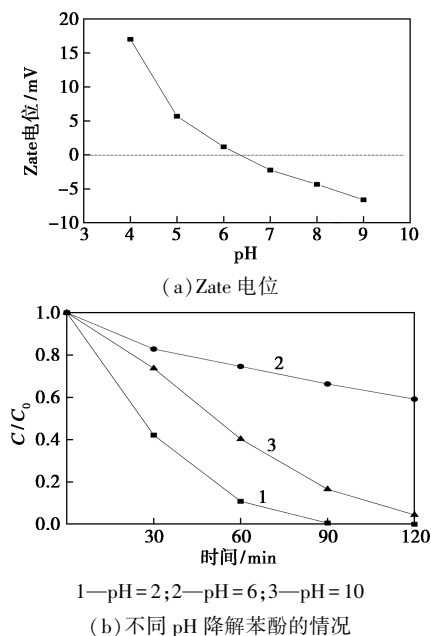


图 6 不同 pH 的 Zate 电位及降解苯酚的情况

### 4.3 催化剂质量浓度对光催化活性的影响

在溶液  $\text{pH}=2$  时,考察  $2\text{N-TiO}_2$  质量浓度对苯酚去除率的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, $2\text{N-TiO}_2$  催化剂的最佳质量浓度为  $1\text{ g/L}$ ,当催化剂质量浓度较少时,产生的  $\text{OH}\cdot$  也较少,不利于苯酚的去除。随着  $2\text{N-TiO}_2$  催化剂质量浓度的增加,催化剂表面的活性位点增加,产生的  $\text{OH}\cdot$  相应增加,有利于苯酚的去除。但催化剂质量浓度过多时,催化剂各个微粒之间相互遮挡光线,影响光的透过性,催化活性降低。

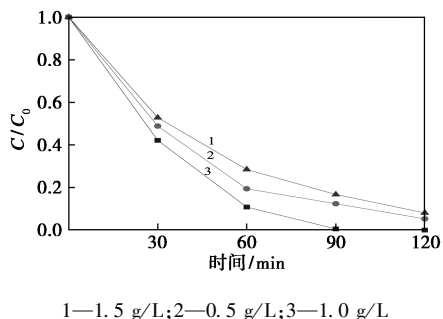


图 7  $2\text{N-TiO}_2$  质量浓度对苯酚降解的影响

### 5 机理推测

$\text{N-TiO}_2$  光催化降解机理如图 8 所示。当催化剂表面被  $\leq 387.5\text{ nm}$  的光照射时,光生电子空穴被

激发。这些光诱导电子空穴与吸附在  $\text{N-TiO}_2$  表面的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$  等活性物质。这些活性物质与已经吸附在催化剂粒子表面上的苯酚分子相互作用,最后将苯酚分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{N}$  掺杂后提高光催化活性主要有以下原因:首先  $\text{N}$  的原子半径与  $\text{O}$  的原子半径相近,有利于  $\text{N}$  原子取代  $\text{O}$  原子,且  $\text{N}$  在晶格中以取代  $\text{N}$  和间隙  $\text{N}$  的形式存在,并在靠近价带的地方形成杂质能级,窄化禁带宽度。其次, $\text{N}$  掺杂在  $\text{TiO}_2$  中产生氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$ ,这些氧空位和  $\text{Ti}^{3+}$  可以捕获光生电子,有效抑制光生电子空穴对的复合。

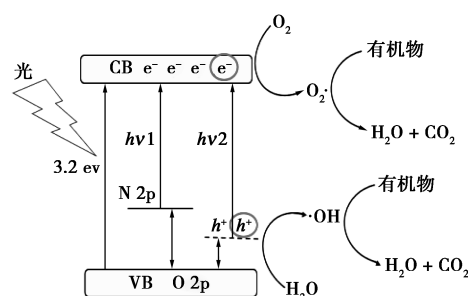


图 8  $\text{N}$  掺杂可能的光催化活性增强机制

### 6 结论

以尿素为氮源,将撞击流旋转填料床与沉淀法相结合制备了粒径约为  $13\text{ nm}$  的  $\text{N-TiO}_2$  的球形粒子, $\text{N}$  在  $\text{TiO}_2$  中以取代  $\text{N}$  和间隙  $\text{N}$  两种形式存在,两者相互作用窄化了禁带宽度,提高了光催化活性。以  $\text{N}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  为催化剂降解苯酚废水,当  $\text{N/Ti}$  摩尔比为  $2:1$ 、催化剂质量浓度为  $1\text{ g/L}$ 、溶液  $\text{pH}$  为  $2$  时,初始质量浓度为  $100\text{ mg/L}$  的苯酚在紫外光下照射  $2\text{ h}$  的去除率为  $100\%$ ,与纯  $\text{TiO}_2$  相比催化活性显著提高。

### 参考文献

- [1] Sirivallop A, Areerob T, Chiarakorn S. Enhanced visible light photocatalytic activity of  $\text{N}$  and  $\text{Ag}$  doped and  $\text{Co}$ -doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by using an in-situ solvothermal method for gas phase ammonia removal [J]. Catalysts, 2020, 10(2): 251-269.
- [2] Chen X, Sun H, Zhang J. Cationic S-doped  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 273: 50-57.
- [3] Cheng X, Yu X, Xing Z. Enhanced photoelectric property and visible activity of nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  synthesized from different nitrogen dopants [J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 204-208.
- [4] Zhao Y X, Li X Y, Tian C. Production of carbon-doped titanium dioxide ( $\text{C-TiO}_2$ ) from polytitanium-coagulated sludge as an adsorbent or photocatalyst for pollutant removals [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 267: 121979-121990.

(下转第 111 页)

- ronmental, 2019, 243: 556–565.
- [7] Guo D, Zhang M, Chen Z, *et al.* Hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @PPy core-shell composite nanowires for supercapacitors with enhanced electrochemical performance [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 96: 463–470.
- [8] Sun D, He L, Chen R, *et al.* Biomorphic composites composed of octahedral  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals and mesoporous carbon microtubes templated from cotton for excellent supercapacitor electrodes [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 232–240.
- [9] Sun Yanjuan, Jiang Jizhou, Liu Yi, *et al.* A facile one-pot preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunctions with excellent electrocatalytic activity for the detection of environmental phenolic hormones [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 362–370.
- [10] Li Y F, Hai Z Y, Hou X J, *et al.* Self-assembly of 3D Fennel-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with thirty-six surfaces for high performance supercapacitor [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 70(4): 295.
- [11] He Fang, Wang Zhenxing, Li Yuexiang. The nonmetal modulation of composition and morphology of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts [J]. Elsevier B.V, 2020, 269: 155–263.
- [12] Saravanakumar Balasubramaniam, Ankita Mohanty, Suresh Kannan Balasingam, *et al.* Comprehensive insight into the mechanism, material selection and performance evaluation of supercapacities [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(7): 47–92.
- [13] Arooj Ahmed, Muhammad Bilal Khan Niazi, Zaib Jahan, *et al.* Enhancing the thermal, mechanical and swelling properties of PVA/Starch nanocomposite membranes incorporating  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  [J]. Springer US, 2020, 28(1): 100–115.
- [14] Wang Tingting, Song Bo, Wang Li. A new filler for epoxy resin: Study on the properties of graphite carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) reinforced epoxy resin composites [J]. MDPI, 2020, 12(1): 76–85.
- [15] Song Xiaofang, Wang Wei, Yang Jingyu, *et al.* Novel in-situ radiation construction of thioglycolic acid capped CdS quantum dots functionalized  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanohybrids with superior photocatalytic activity under visible light [J]. Elsevier Ltd, 2019, 165: 108–449.
- [16] Yang Lei, Bai Xue, Shi Juan, *et al.* Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO<sub>2</sub>/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants [J]. Elsevier B.V, 2019, 256: 117–759.
- [17] Fu J, Xu Q, Low J, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 556–565.
- [18] Liu L, Wang J, Wang C, *et al.* Facile synthesis of graphitic carbon nitride/nanostructured  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composites and their excellent electrochemical performance for supercapacitor and enzyme-free glucose detection applications [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 303–310.
- [19] Chen A Y, Zhang T T, *et al.* Construction of nanoporous gold/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterostructure for electrochemical supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 294: 260–267.
- [20] Zhua Y, Peng P, Wu J, *et al.*  $\text{Co}_3\text{O}_4$ @NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere as electrode materials for high-performance supercapacitors [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 336: 110–119. ■
- .....
- (上接第 106 页)
- [5] 张惠芳, 刘国光, 万蕾, 等. 超声及 N 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙活性的影响 [J]. *化工环保*, 2012, 32(6): 502–505.
- [6] 王立艳, 张晓佳, 李嘉冰, 等. 纳米 N-TiO<sub>2</sub> 的制备、表征及光催化性能研究 [J]. *无机盐工业*, 2018, 50(10): 82–86.
- [7] Chen Y, Cao X, Lin B. Origin of the visible-light photoactivity of NH<sub>3</sub>-treated TiO<sub>2</sub>: Effect of nitrogen doping and oxygen vacancies [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 845–852.
- [8] 方晓明, 张正国, 陈清林. 具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂 [J]. *化工进展*, 2007, 19(9): 1282–1290.
- [9] RamezaniSani S, Rajabi M, Mohseni F. Influence of nitrogen doping on visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanowires with anatase-rutile junction [J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 744: 137217–137224.
- [10] Iwatsu M, Kanetaka H, Mokudai T. Visible light-induced photocatalytic and antibacterial activity of N-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 108: 451–459.
- [11] Cheng X, Yu X, Xing Z. Synthesis and characterization of N-doped TiO<sub>2</sub> and its enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S1706–S1711.
- [12] 陈建峰, 邹海魁, 刘润静, 等. 超重力反应沉淀法合成纳米材料及其应用 [J]. *现代化工*, 2001, 21(9): 9–12.
- [13] 刘有智. 超重力分离工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [14] 陈建峰. 超重力反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [15] Jiao W, Liu Y, Qi G. A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157: 168–173.
- [16] Shayegan Z, Lee, Haghghat F. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2408–2439.
- [17] Marques J, Gomes T D, Forte M A. A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor [J]. *Catalysis Today*, 2019, 326: 36–45.
- [18] 肖文敏, 周家宏, 顾晓天, 等. 氮和硫共掺杂的纳米二氧化钛的制备及表征 [J]. *南京师大学报: 自然科学版*, 2006, 29(4): 55–57.
- [19] Anas M, Dong S, Mahmoud K. Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 41: 209–218.
- [20] Pandian R, Natarajan G, Dhaipule N G. Types of nitrogen incorporation in reactively sputtered titania thin films: influence on UV-visible, photocatalytic and photoconduction properties [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 466–476.
- [21] Ambrožová N, Reli M, Šihor M. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 475–487.
- [22] Chen Y, Wu Q, Liu L. The fabrication of self-floating Ti<sup>3+</sup>/N co-doped TiO<sub>2</sub>/diatomite granule catalyst with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467–468: 514–525. ■