

Co/N-TiO₂@C 的制备及其 光催化降解水中抗生素的研究

吕苏云¹, 杨文涵², 王 聪², 班 飒², 尹大学^{1*}, 朱 浩²

(1. 青海师范大学化学化工学院, 青海 西宁 810008; 2. 兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:采用溶胶-凝胶法合成了钴(Co)、氮(N)、碳(C)共掺杂的TiO₂纳米复合光催化剂。并通过SEM、TEM、XRD、FT-IR、UV-Vis和XPS等手段对样品的形貌、结构和带隙进行了表征。结果表明,Co、N、C共掺杂的TiO₂可以在TiO₂的带隙中形成杂质能级,缩短带隙能量(2.69 eV)。在Co、N、C共掺杂TiO₂(Co/N-TiO₂@C)和可见光照射30 min后,其对四环素(TC)的降解率为94.5%;照射60 min后,TC的降解率高达97.19%。在Co/N-TiO₂@C和可见光存在下循环3次后,TC的降解率降低到70.19%,这是由于掺杂离子浸出导致催化剂活性降低。

关键词:钴;氮;碳;二氧化钛;溶胶-凝胶法;四环素;光催化降解

中图分类号:X131.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0131-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.027

Preparation of Co/N-TiO₂@C and application in photocatalytic degradation of tetracycline in water

LV Su-yun¹, YANG Wen-han², WANG Cong², BAN Sa², YIN Da-xue^{1*}, ZHU Hao²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;

2. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Cobalt (Co), nitrogen (N) and carbon (C) co-doped TiO₂ nanocomposite photocatalyst is synthesized via the sol-gel method. The morphology, surface area, chemical composition and band gap of the samples are characterized by SEM, TEM, XRD, FT-IR, UV-Vis and XPS. UV-Vis (DRS) spectra evidence that the doping of Co, N and C co-doped TiO₂ can form impurity energy levels in the band gap of TiO₂ to shorten the band gap energy (2.69 eV). The degradation rate of tetracycline reaches 94.5% after irradiation for 30 min by visible light in the presence of Co, N and C co-doped TiO₂(Co/N-TiO₂@C), and the degradation rate reaches 97.19% after irradiation for 60 min. The degradation rate of tetracycline drops to 70.19% after 3 cycles in the presence of Co/N-TiO₂@C and visible light, which may be due to the reduction of catalytic activity caused by doping ion leaching.

Key words: Co; N; C; TiO₂; sol-gel method; tetracycline; photocatalytic degradation

四环素类抗生素药物在世界上被广泛用作治疗人类和动物疾病,但抗生素的有机物转化和生物沉积造成严重的水污染问题^[1]。这些有机污染物造成耐药细菌的滋生、破坏生态系统。常见的四环素去除方法有物理吸附、超声波、电化学、光催化和高级氧化工艺^[2-4]。光催化与其他处理工艺相比,光催化技术具有效率高、寿命长、反应条件温和以及无需能源消耗等优点^[5]。光催化剂通常有TiO₂、ZnO、CdS和SnO₂等^[6-8],其中TiO₂由于氧化能力强、化学性质稳定、无毒、生物相容性好,成为理想的半导体光催化剂^[9]。然而,TiO₂由于带隙大、只能吸收部分太阳光、光利用率低等问题限制了其应用^[7]。因此,通过掺杂离子来减小其带隙,使其光吸收范围增大、光催化活性增强。利用非金属掺杂来实现带

隙的减小有较多研究^[10-13],如氮(N)、磷(P)、硫(S)、氟(F)和碳(C)。据报道^[14],由于氮的原子尺寸与O相当,电离能小、稳定性高,可以很容易地取代氧(O)在TiO₂晶格中的位置,是最有前途的掺杂剂。对于非金属掺杂的二氧化钛,在光催化剂中N、S或C(2p)O(2p)态的混合使VB边向上移动,从而导致在可见光的照射下,N掺杂TiO₂的带隙和光催化剂都能产生能量。掺杂过渡金属离子可以使TiO₂的光吸收边缘由紫外光向可见光转变。在高掺杂浓度下,金属离子可以作为光诱导载流子的复合中心,从而降低量子效率^[15]。

笔者采用溶胶-凝胶法合成了Co/N-TiO₂@C,并通过XRD、FT-IR、Laman、UV-Vis、SEM、TEM和XPS等手段对样品的形貌和结构进行表征。考察

收稿日期:2021-03-09;修回日期:2021-12-15

基金项目:青海省科技厅应用基础研究项目(2020-ZJ-737)

作者简介:吕苏云(1996-),女,硕士研究生,研究方向为光催化降解水中污染物,3223903716@qq.com;尹大学(1964-),男,博士,教授,主要从事耐热性功能高分子材料的研究,通讯联系人,ydx1964@163.com。

了初始 pH、催化剂质量浓度、四环素初始质量浓度等因素对四环素去除的影响以及催化剂的循环稳定性。

1 实验

1.1 Co/N-TiO₂@C 的制备

根据文献[16]中所述方法合成了 Co/N-TiO₂, 将 11.2 mL 钛酸四丁脂溶解在 20 mL 无水乙醇中, 充分搅拌 20 min, 再将六水合硝酸钴、尿素溶液以及 pH=2 的溶液缓慢滴加到上述溶液中, 使其形成凝胶, 剧烈搅拌 1 h, 形成溶胶, 室温老化 24 h, 60℃ 干燥 24 h, 形成 Co/N-TiO₂ 前驱体, 最后在空气中 450℃ 煅烧 2 h 得到 Co/N-TiO₂。然后将 2 g Co/N-TiO₂ 和 0.5 g 三聚氰胺以及 200 mL 纯水在 250 mL 烧杯中剧烈搅拌 12 h, 离心水洗, 60℃ 干燥 24 h, 500℃ 氮气中煅烧 2 h, 最终得到 Co/N-TiO₂@C 纳米颗粒。

1.2 光催化降解实验

取数份 100 mL 四环素溶液 (10 mg/L) 和 0.1 g 催化剂放置烧杯中, 体系的 pH 用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节, 放入光催化反应体系中, 反应进行中每 10 min 取 1 次样并用滤膜过滤测其吸光度, 计算降解率:

$$R = (1 - A/A_0) \times 100\% = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

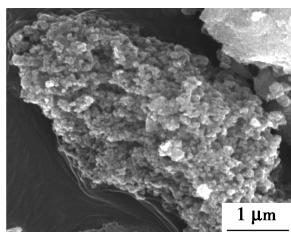
式中: R 为降解率; C 为反应时间为 t 时抗生素类污染物的浓度; C_0 为抗生素类污染物初始浓度; A_0 为抗生素类污染物初始吸光度; A 为反应时间为 t 时抗生素类污染物的吸光度。

2 结果与讨论

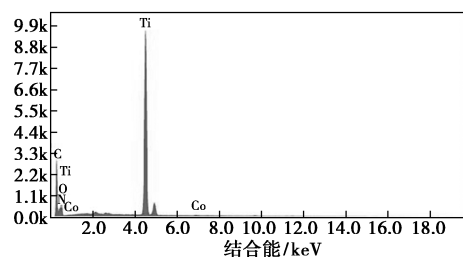
2.1 表征

2.1.1 SEM 分析

Co/N-TiO₂@C 的场发射扫描电镜 (SEM) 及 EDX 分析结果如图 1 所示。由图 1(a) 和图 1(b) 可知, 样品是由大小均一的纳米颗粒堆积而成, 表面比较粗糙, 使得 TiO₂ 表面的活性位点增大, 有助于增大光催化活性。由图 1(b) 中可以看出, Co/N-TiO₂@C



(a) SEM 图



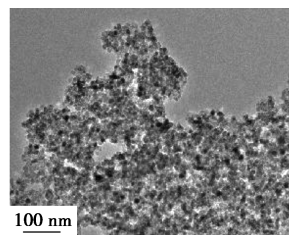
(b) EDX 分析结果

图 1 Co/N-TiO₂@C 的 SEM 及 EDX 分析

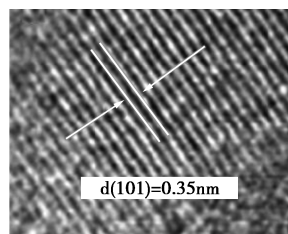
有 Co、N、C 元素的信号, 证明 Co、N、C 掺杂到了 TiO₂。

2.1.2 TEM 分析

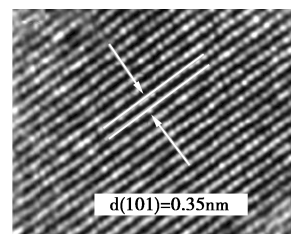
Co/N-TiO₂@C 的 TEM 图如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 大小均一的纳米颗粒团聚在一起。由图 2(b)、图 2(c) 中可以看出, 典型的晶格间距 0.35 nm 对应于锐钛矿 (101) 面。从图 2(d) 可以看



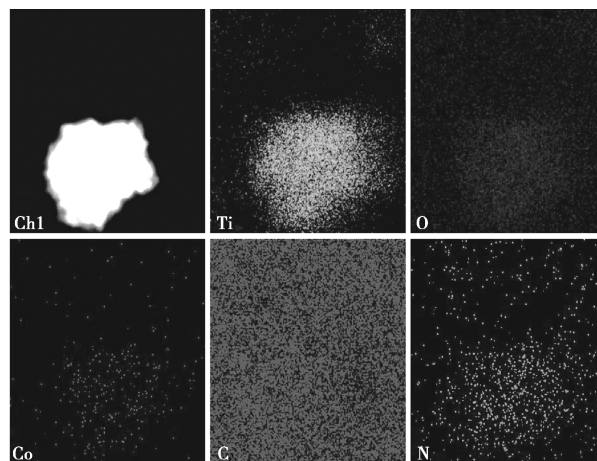
(a) Co/N-TiO₂@C 的 TEM 图



(b) Co/N-TiO₂@C 的高分辨图



(c) Co/N-TiO₂@C 的高分辨图



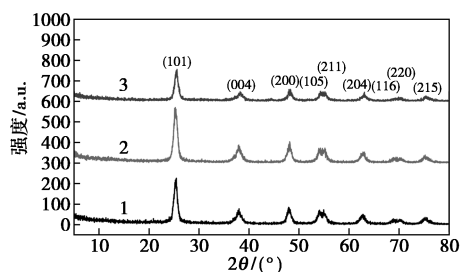
(d) Co/N-TiO₂@C 元素分布图

图 2 Co/N-TiO₂@C 的 TEM 图、Co/N-TiO₂@C 的高分辨图和 Co/N-TiO₂@C 元素分布图

出,Ti信号和O信号充满了整个图片,显示了背景噪音,进一步证明了Co、N、C掺杂元素在TiO₂颗粒上均匀生长。

2.1.3 XRD分析

TiO₂、Co/N-TiO₂、Co/N-TiO₂@C的XRD图如图3所示。由图3可知,产物TiO₂在2 θ 分别为25.56、38.28、48.14、54.42、55.16、63.06、68.96、70.2、75.48°对应于锐钛矿相中的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(200)、(215)晶面的特征衍射峰,表明制备的光催化剂以锐钛矿型二氧化钛为主。复合催化剂的特征衍射峰比纯TiO₂强是因为煅烧使有机物碳化,TiO₂晶面暴露的更彻底。

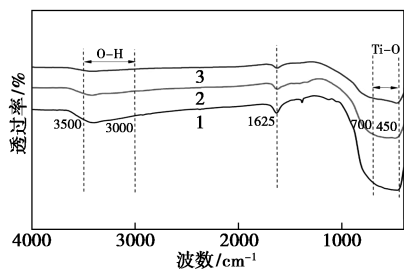


1—TiO₂;2—Co/N-TiO₂;3—Co/N-TiO₂@C

图3 TiO₂、Co/N-TiO₂、Co/N-TiO₂@C的X射线衍射图

2.1.4 FT-IR分析

TiO₂和共掺杂TiO₂的FT-IR谱图如图4所示。由图4中可以看出,3000~3500 cm⁻¹为O—H伸缩振动峰,1600 cm⁻¹左右为O—H弯曲振动峰,460~700 cm⁻¹归属于Ti—O—Ti的伸缩振动。O—H特征吸收峰表明二氧化钛颗粒存在大量羟基,有利于提高光催化性能。由于Co、N、C元素的掺杂,O—H伸缩振动峰更弱,TiO₂特征峰更宽、更弱,产生明显的红移。表明掺杂后的二氧化钛对光谱的吸收范围增大了,光吸收率和光利用率有所增大。

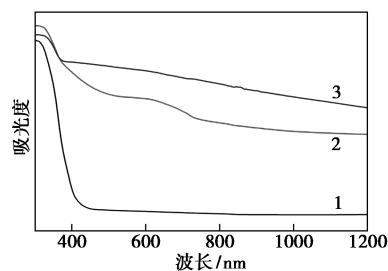


1—TiO₂;2—Co/N-TiO₂;3—Co/N-TiO₂@C

图4 TiO₂、Co/N-TiO₂、Co/N-TiO₂@C的傅里叶变换红外光谱图

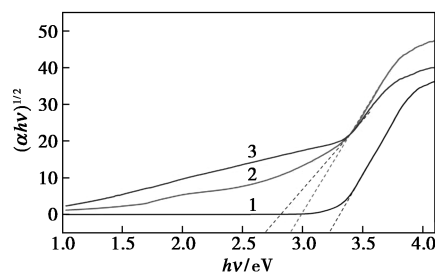
2.1.5 UV-Vis分析

不同TiO₂颗粒的紫外-可见吸收光谱(UV-vis-Abs)如图5所示。由图5中可以看出,所有样品在 $\lambda < 400$ nm处都表现出很强的吸收。然而,与纯TiO₂和Co/N-TiO₂相比,Co、N、C掺杂TiO₂在400~700 nm之间出现新的吸收带,意味着吸收边发生了红移并向可见光区延伸。样品的紫外-可见吸收光谱和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光子能量($h\nu$)的曲线如图6所示。由图6中可以看出,与未掺杂的TiO₂相比,所有共掺杂样品的吸收边最终都会发生红移。特别是共掺杂TiO₂在400~700 nm范围内的吸收强度均显著增强。表明掺杂可以有效提高可见光吸收性能,这将促进掺杂样品在阳光照射下产生更多的电子-空穴对,进一步提高其光催化性能。因此,Co、C、N的掺杂不仅有助于提高可见光的吸收,而且共享光诱导电荷,从而提高光催化性能。



1—TiO₂;2—Co/N-TiO₂;3—Co/N-TiO₂@C

图5 TiO₂、Co/N-TiO₂、Co/N-TiO₂@C的紫外吸收光谱图



1—TiO₂;2—Co/N-TiO₂;3—Co/N-TiO₂@C

图6 TiO₂、Co/N-TiO₂、Co/N-TiO₂@C的K-M函数

2.1.6 XPS分析

Co/N-TiO₂@C的X射线光电子能谱图如图7所示。从图7(b)中可以看出,Co/N-TiO₂@C的N个原子分别以吡啶-N(398.5 eV)和吡咯-N(399.3 eV)2种不同的价态存在,表明氮被引入到TiO₂晶格中^[17]。从图7(c)中可以看出,在463.45 eV和457.82 eV处探测到的2个峰分别对

应 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 。从图 7(d) 中可以分别观察到典型的金属氧键 (O_2^- , 529.1 eV) 和吸附氧 ($-OH$, 530 eV)。从图 7(e) 中可以看出, $-C-C$ 和 $-C-N\&O-C-O$ 的结合能为 284.4 eV 和 288.3 eV。从图 7(f) 中可以看出, Co $2p_{3/2}$ (eV) 处的峰值和 785.2 eV 处的卫星特征说明 Co^{2+} 氧化物的存在。而 Co $2p_{1/2}$ (795.5 eV) 处的峰和 802.49 eV 处的卫星峰则显示出 Co^{3+} 氧化物的存在, 表明 Co^{2+} 和 Co^{3+} 都参与了光催化还原^[18]。

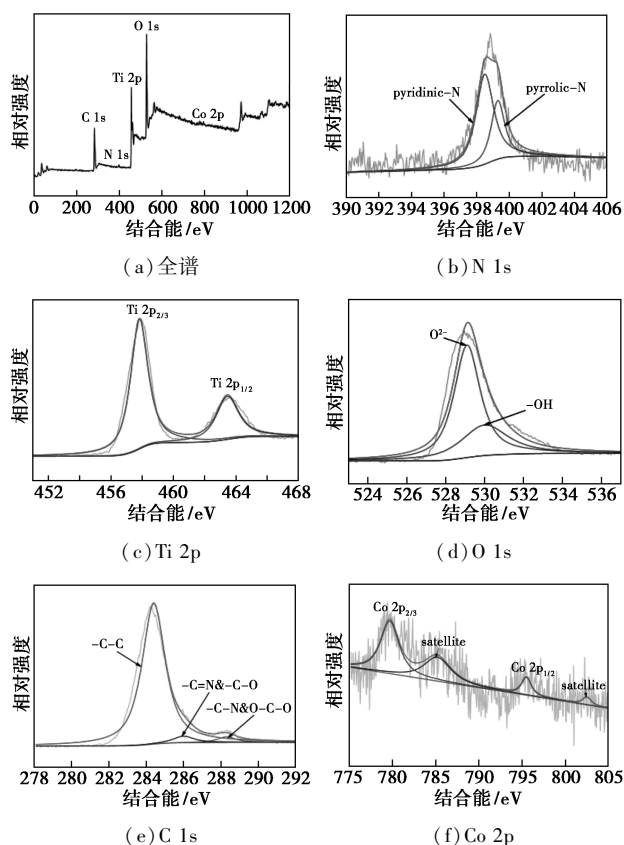
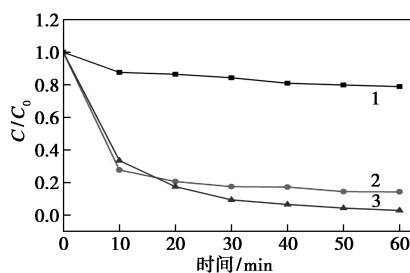


图 7 Co/N-TiO₂@C 的 XPS 谱图

2.2 光催化活性

2.2.1 不同催化体系

TC 溶液在氙灯光照 60 min 之后的紫外-可见吸收光谱和降解率如图 8 所示。由图 8 中可以看



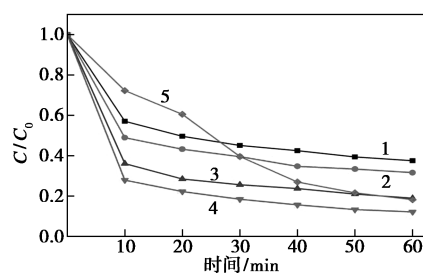
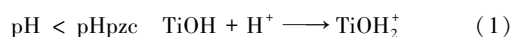
1—TiO₂; 2—Co/N-TiO₂; 3—Co/N-TiO₂@C

图 8 不同催化体系对四环素降解效率的影响

出, 样品的光催化效率依次为: Co/N-TiO₂@C (97.19%) > Co/N-TiO₂ (85.75%) > TiO₂ (22.16%), 说明 Co 和 N 在 TiO₂ 的结构和电学性能增强中起着主导作用。

2.2.2 不同初始 pH 对 TC 降解影响

在其他条件不变的情况下, 研究 pH 对四环素类抗生素光催化降解的影响, 如图 9 所示。由图 9 中可以看出, pH = 9 时, 对四环素降解率最高, 60 min 可达 87.89%; 而 pH = 3 时降解率最低, 只有 62.52%。pH 影响光催化降解的原因是: pH 会影响光催化剂表面的离子化状态, TiO₂ 的零电荷点 $pH_{pzc} = 6.8$ ^[19], TiO₂ 的表面在酸性介质中带正电荷 (<6.8), 在碱性介质中带负电荷 (>6.8), TiO₂ 的表面在酸碱 2 种条件下发生的反应见式 (1) 和式 (2)^[19]。在较低的 pH 酸性条件下, 空穴 (h^+) 是主要的氧化手段; 在中性条件和 pH 较高的碱性条件下, 羟基自由基 ($\cdot OH$) 是主要的氧化手段, 且在碱性条件下 TiO₂ 表面更容易产生 $\cdot OH$, 从而加快光催化剂效率。由于采用的是光催化剂颗粒, 在酸性条件下, 光催化剂颗粒容易聚集成团, 从光催化角度而言, 光催化剂的比表面积和对光的吸收会减少, 从而影响反应效率。因此, pH 在光催化降解实验中起到了重要的作用, 由于本实验中 pH = 9 时对四环素的降解效率最高, 故后续实验的 pH 均选择 9。



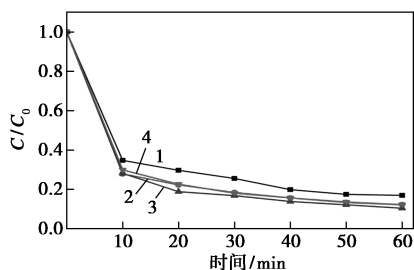
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 9 初始 pH 对四环素降解效率的影响

2.2.3 催化剂质量浓度对 TC 降解的影响

Co/N-TiO₂@C 复合光催化剂质量浓度对四环素的降解率的影响如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 当质量浓度为 1.1 g/L 时降解效果最好, 为 89.68%。这是由于在光催化反应体系中, 参与反应的光催化剂颗粒数与光生电子和光生空穴的数量成正比, 光催化剂质量浓度增加, 光生载流子的数量也随之增加, 故对四环素的降解效率随之增加^[19]。当

催化剂的质量过多时,由于实验条件下光照强度相对固定,故悬浮在溶液中的光催化剂颗粒数增加会对反应体系的透光率造成影响,导致整个体系的光散射作用加剧、光损失增大、光利用率减小,从而对四环素的降解率下降。

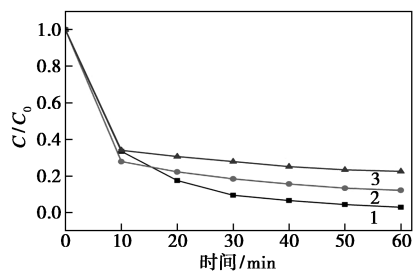


1—0.9 mg/L; 2—1.0 mg/L; 3—1.1 mg/L; 4—1.2 mg/L

图 10 催化剂质量浓度对四环素降解效率的影响

2.2.4 TC 初始质量浓度对 TC 降解影响

以盐酸四环素为光催化降解目标污染物,在光催化剂质量浓度为 1.1 g/L、光催化降解反应为 1 h 的条件下,TC 初始质量浓度对 TC 降解的影响如图 11 所示。由图 11 中可以看出,在一定的浓度范围内,污染物初始质量浓度越高,降解效率越小。初始质量浓度为 10 mg/L 时,降解效率可达 97.1%。而初始质量浓度为 20 mg/L 和 30 mg/L 时降解率分别为 87.89%、77.54%。这是因为 TC 初始质量浓度的增加会影响 TC 与光生电子空穴和羟基自由基的浓度比例缩小,从而导致反应速率降低。



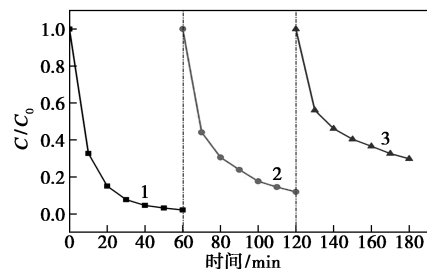
1—10 mg/L; 2—20 mg/L; 3—30 mg/L

图 11 四环素质量浓度对四环素降解效率的影响

2.2.5 Co/N-TiO₂@C 循环稳定性

为了评价光催化剂的化学稳定性和可循环利用性,对具有优异光催化性能的 Co/N-TiO₂@C 复合材料在可见光条件下进行多次回收循环测试,结果如图 12 所示。从图 12 中可以看出,第 1 次对 TC 的降解率可达 97.87%,第 2 次为 88.09%,第 3 次为 70.19%。光催化剂的降解率随实验次数增多而下降,一方面是因为光催化剂在循环过程中吸附的少量 TC 不能完全降解,从而阻塞了物质的交换,影响

了光催化剂的降解效率^[20];另一方面是由于掺杂离子浸出。光催化剂在第 3 次循环测试时降解率降到了 70.19%,说明该催化剂的化学稳定性和循环稳定性较差。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次

图 12 催化剂的循环稳定性

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了 Co/N-TiO₂@C,设计了 Co/N-TiO₂@C 光催化可见光产生羟基自由基和光生-空穴电子对快速降解 TC。研究发现,在 Co/N-TiO₂@C/可见光体系下,TC 仅在 60 min 内降解率高达 97.19%,但在 3 次循环后降低到了 70.19%。同时,探究了多种因素对光催化降解效率的影响,确定了最佳反应条件。并通过 XPS、自由基淬灭实验确定了 Co/N-TiO₂@C/可见光体系下 TC 的降解机理。

参考文献

- [1] Carvalho I T, Santos L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario [J]. *Environ Int*, 2016, 94: 736-757.
- [2] Reddy P A K, Reddy P V L, Kwon E, et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media [J]. *Environ Int*, 2016, 91: 94-103.
- [3] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, et al. Visible light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-A critical review [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 731-759.
- [4] Lavorato C, Argurio P, Mastropietro T F, et al. Pd/TiO₂ doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor [J]. *J Catal*, 2017, 353: 152-161.
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-96.
- [6] Nie Ming, Liao Jianming, Cai Honglan, et al. Photocatalytic property of silver enhanced Ag/ZnO composite catalyst [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 768: 138394.

(下转第 141 页)

- framework for catalysis; Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822.
- [8] Yan L, Ding Y J, Lin L W, *et al.* In situ formation of HRh(CO)₂(PPh₃)₂ active species on the surface of a SBA-15 supported heterogeneous catalyst and the effect of support pore size on the hydroformylation of propene[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 300: 116–120.
- [9] Sharma S K, Parikh P A, Jasra R V. Hydroformylation of alkenes using heterogeneous catalyst prepared by intercalation of HRh(CO)(TPPTS)₃ complex in hydrotalcite[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, 316: 153–162.
- [10] Wei H S, Ren Y J, Wang A Q, *et al.* Remarkable effect of alkalis on the chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes over high-loading Pt/FeO_x catalysts[J]. *Chem Sci*, 2017, 8: 5126–5131.
- [11] Mukhopadhyay K, Chaudhari R V. Heterogenized HRh(CO)(PPh₃)₃ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: A novel hydroformylation catalyst[J]. *J Catal*, 2003, 213: 73–77.
- [12] Ali B E, Tijani J, Fettouhi M. Hydroformylation of alkyl alkenes catalyzed by rhodium supported on MCM-41: The effect of H₃PW₁₂O₄₀ on the catalytic activity and recycling[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 250(1/2): 153–162.
- [13] Shi Y K, Hu X J, Chen L, *et al.* Boron modified TiO₂ nanotubes supported Rh-nanoparticle catalysts for highly efficient hydroformylation of styrene[J]. *New J Chem*, 2017, 41: 6120–6126.
- [14] Su P, Liu X, Chen Y, *et al.* Synthesis and characterization of Rh/B(-) TNTs as a recyclable catalyst for hydroformylation of olefin containing (-) CN functional group[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8: 755.
- [15] Chuai H, Su P, Liu H, *et al.* Alkali and alkaline earth cation-decorated TiO₂ nanotube-supported Rh catalysts for vinyl acetate hydroformylation[J]. *Catalysts*, 2019, 9(2): 194.
- [16] Yuan Q, Zhang Q H, Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate[J]. *J Catal*, 2005, 233: 221–233.
- [17] Wang X X, Wang Y, Tang Q Q, *et al.* MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide[J]. *J Catal*, 2003, 217: 457–467.
- [18] Muneyama E, Kunishige A, Ohdan K, *et al.* Reduction and reoxidation of iron phosphate and its catalytic activity for oxidative dehydrogenation of isobutyric acid[J]. *J Catal*, 1996, 158: 378–384.
- [19] Lang R, Li T B, Matsumura D J, *et al.* Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl(PPh₃)₃[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16054–16058.
- [20] Wang L B, Zhang W B, Wang S P, *et al.* Atomic-level insights in optimizing reaction paths for hydroformylation reaction over Rh/CoO single-atom catalyst[J]. *Nature Commun*, 2016, 7: 14036. ■
-
- (上接第 135 页)
- [7] Perumal Devaraji, Gao Ruchao, Xiong Liuying, *et al.* Usage of natural leaf as a bio-template to inorganic leaf: Leaf structure black TiO₂/CdS heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14369–14383.
- [8] Akbar Mohammada, Mohammad Ehtisham Khanb, Moo Hwan Choa, *et al.* Fabrication of binary SnO₂/TiO₂ nanocomposites under a sonication-assisted approach: Tuning of band-gap and water de-pollution applications under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 15073–15081.
- [9] Bai Y, Mora-Sero I, Angelis F D, *et al.* Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications[J]. *Chem Rev*, 2014, 114: 10095.
- [10] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [11] Yu J C, Jiaguo W Z, Li Zhi. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 33(47): 3808–3816.
- [12] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 4908–4911.
- [13] Diwald O, Tompson T L, Goralski E G, *et al.* The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 52–57.
- [14] Pelaez M, *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 125: 331–349.
- [15] Gupta N, Pal B. Photocatalytic activity of transition metal and metal ions impregnated TiO₂ nanostructures for iodide oxidation to iodine formation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 371: 48–55.
- [16] Li Weichao, Xie Linkun, Zhou Liexing, *et al.* A systemic study on Gd, Fe and N co-doped TiO₂ nanomaterials for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2020, 15: 24744–24752.
- [17] Song X, Lin L, Rong M, *et al.* Mussel-inspired, ultralight, multifunctional 3D nitrogen-doped graphene aerogel[J]. *Carbon*, 2014, 80: 174–182.
- [18] Ren Fujun, Zhu Weiwei, Zhao Jingyuan, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide aerogel anchored with spinel CoFe₂O₄ nanoparticles for rapid degradation of tetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116690.
- [19] 汤小胜. 水体中几种污染物的吸附及高级氧化技术降解的研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
- [20] 陈鲲宇. 纳米 NG/TiO₂ 光催化降解有机废水研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2020. ■