

DBD 等离子体作用下 N 掺杂缺陷二氧化钛材料的制备及其光催化性能研究

张国平, 张连红*, 吕燕军

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以氮气为氮源、氢气为放电气体,利用介质阻挡放电(DBD)等离子体成功制备了 N 掺杂缺陷二氧化钛材料,并通过 TEM、XPS、EDS 和 FT-IR 等表征方法对其进行分析。结果表明,改性后的二氧化钛在 80 min 内光催化降解亚甲基蓝溶液可达 96%,光催化降解速率约为未经处理二氧化钛的 3.5 倍。经过 4 次重复使用后,光催化性能仍能达到 80%。经过 DBD 等离子体处理后的二氧化钛材料形成了氧空位和 N 掺杂,氧空位能在导带下形成缺陷能级,N 掺杂能够在价带上形成杂质能级,在两者协同作用下,禁带宽度从 3.2 eV 减小至 2.88 eV,增强了可见光区域的吸收。同时,光生电子-空穴复合速率受到抑制,产生更多的羟基自由基,从而提高二氧化钛的光催化活性。

关键词:DBD 等离子体;TiO₂;氧空位;N 掺杂;协同作用

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0178-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.036

Preparation of N-doped defective TiO₂ under DBD plasma and study on its photocatalytic properties

ZHANG Guo-ping, ZHANG Lian-hong*, LV Yan-jun

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract:A N-doped defective TiO₂ material is successfully prepared by means of dielectric barrier discharge (DBD) plasma with nitrogen as nitrogen source and hydrogen as discharge gas. The material is characterized by TEM, XPS, EDS, and FT-IR. Experimental results show that the photocatalytic degradation of methylene blue solution by the modified TiO₂ can reach 96% within 80 min, and the photocatalytic degradation rate is about 3.5 times that by the untreated TiO₂. Additionally, the photocatalytic performance of N-doped defective TiO₂ material can reach 80% after 4 cycles of repeated use. The characterization results show that oxygen vacancies and N-doping are formed in TiO₂ material after DBD plasma treatment. Oxygen vacancies can form defect levels under the conduction band, and N-doping can form impurity levels in the valence band. Under the synergistic effect between oxygen vacancies and N-doping, the forbidden band width is reduced from 3.0 eV to 2.88 eV, which enhances the absorption in visible light region. Meanwhile, the recombination rate of photogenerated electron-hole is inhibited, which can generate more hydroxyl radicals. Therefore, the catalytic activity of TiO₂ is improved.

Key words:DBD plasma; TiO₂; oxygen vacancies; N-doped; synergistic effect

二氧化钛(TiO₂)因具有价格低廉、绿色环保、光化学性能稳定等优点,是目前最有前途的可持续降解污染物的光催化剂之一^[1]。然而,二氧化钛由于其自身禁带宽度过宽(3.2 eV)、电子-空穴复合速率过快,极大地限制了其应用^[2]。有研究表明,对二氧化钛材料进行缺陷引入和掺杂改性能有效降低禁带宽度和电子-空穴的复合速率,提高其光催化活性。Choudhury 等^[3]通过真空煅烧方法在二氧化钛表面引入大量氧空位,使禁带宽度降低至 2.54 eV;Pérez 等^[4]以尿素和异丙醇钛为原料制备了 N 掺杂二氧化钛,使禁带宽度降低至 2.51 eV;Esmat 等^[5]通过高温煅烧制备了 N 掺杂缺陷二氧化钛,使禁带宽度降低至 2.69 eV,并且电子-空穴的

复合速率受到抑制,光催化活性增强。但传统方法对二氧化钛进行缺陷引入和掺杂改性往往需要高温、高压及长时间等反应条件,并且多采用尿素、硫脲、三聚氰胺等有机氮源作为掺杂氮源^[6-8]。这些不仅导致缺陷的研究与应用受到限制,而且对环境造成了一定程度的污染。因此,探索一条高效、快速、清洁的 N 掺杂缺陷二氧化钛制备方法迫在眉睫。

介质阻挡放电(DBD)在放电过程中会产生大量活性基团和粒子,这些基团和粒子非常容易和其他离子、原子、分子等发生反应^[9],使得一些需要在高温、高压、真空条件下才能进行的反应在等离子体放电情况下也能轻易实现。Zhang 等^[10]通过 H₂/Ar 大气压 DBD 冷等离子体制备了氧空位和 Ti³⁺的

收稿日期:2022-01-22;修回日期:2022-04-01

作者简介:张国平(1993-),男,硕士研究生,研究方向为光催化降解有机污染物,863288864@qq.com;张连红(1970-),男,博士,教授,研究方向为光催化降解有机污染物,通讯联系人,18604136100@163.com。

TiO₂。随后,Li等^[11]通过Ar等离子体处理二氧化钛材料也实现了氧空位和Ti³⁺缺陷的引入。Chen等^[12]采用NH₃/Ar等离子体处理二氧化钛成功实现N掺杂。而氮气作为一种十分常见的气体,广泛存在于空气中,其储量约为3 000亿t,是最廉价的气体无机氮源。目前以氮气作为掺杂氮源,利用DBD等离子体对二氧化钛进行改性的研究较少。

因此,笔者以氮气为氮源、氢气为放电气体,使用DBD等离子体成功制备了N掺杂缺陷二氧化钛材料,利用TEM、XPS、EDS和FT-IR等表征方法对改性材料进行分析,并对改材料在可见光作用下降解亚甲基蓝溶液(MB)的性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验药品

钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti),分析纯,麦克林试剂生产;氮气,成都科源气体有限公司生产;去离子水、氢气,实验室自制。

1.2 催化剂的制备

分别将25 mL钛酸丁酯和3 mL去离子水滴加到100 mL的聚四氟乙烯水热反应釜中,室温搅拌15 min,放至烘箱中,180℃反应24 h。将反应后的白色沉淀分别用去离子水和无水乙醇清洗3次,置于80℃的真空干燥箱中干燥6 h,经研磨后在550℃下煅烧3 h,得到纳米二氧化钛(TiO₂)。称量0.2 g的TiO₂,均匀分散于反应器内,分别打开氮气钢瓶和氢气发生器的控制气阀,调节气流为80 mL/min和20 mL/min,吹扫5 min,电压和电源调节为100 V、1.5 A,在此状态下分别处理30、60、90 min,即可得到样品N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60和N-TiO_{2-x}-90。

1.3 实验仪器

透射电子显微镜(TEM),G2 F20型,美国FEI公司生产;X射线衍射(XRD),X Pert PRO MPD型,荷兰帕纳科公司生产;红外光谱(FT-IR),WQF520型,北京瑞利分析仪器有限公司生产;紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis),PerkinElmer Lambda 850型,美国铂金埃尔默仪器有限责任公司生产;荧光光谱仪(PL),F-7000DC-0506型,日立高新技术公司日立生产;X射线光电子能谱仪(XPS),K-Alpha Plus型,美国赛默飞世尔科技公司生产。

1.4 光催化反应性能评价

取50 mL配制好的MB(质量浓度为10 mg/L)于冷凝烧杯中,并向其中加入50 mg催化剂,避光条

件下搅拌30 min达到吸附-脱附平衡,在光照条件下(75 W氙灯)每隔20 min进行取样,用V1800可见光型分光光度计测试MB的吸光值($\lambda = 664$ nm),计算MB降解率(η):

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为MB的降解率,%; A_0 为MB的初始质量浓度,mg/L; A_t 为t时刻MB的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 TEM分析

TiO₂和N-TiO_{2-x}-60的TEM图如图1所示。从图1中可以看出,TiO₂团聚现象严重,而经过DBD等离子体处理后的样品N-TiO_{2-x}-60团聚现象得以改善,晶粒分散度更高。

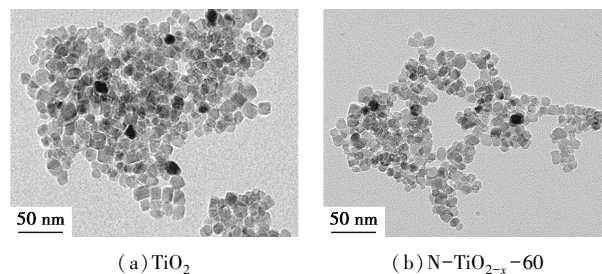
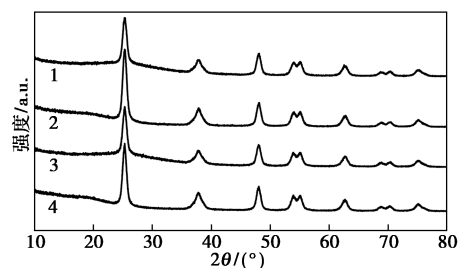


图1 TiO₂和N-TiO_{2-x}-60的TEM图

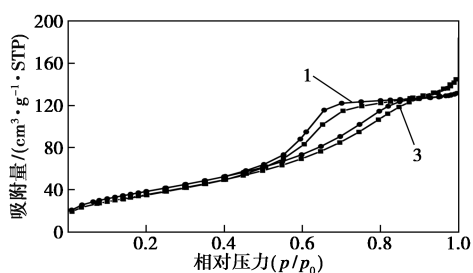
2.2 XRD和低温N₂吸附-脱附等温线分析

TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60和N-TiO_{2-x}-90的XRD图谱如图2(a)所示。由图2(a)中可以看出,2 θ 为25.3、37.8、48.2、53.8、55.2、62.9、68.7、70.4°处出现的衍射峰分别对应锐钛矿(JCPDS21-1272)二氧化钛的{101}、{004}、{200}、{105}、{211}、{116}和{220}晶面^[13],表明二氧化钛被成功制备,且经过DBD等离子体处理之后,二氧化钛的物相组成和晶相结构不会改变。

TiO₂和N-TiO_{2-x}-60的低温N₂吸附-脱附等温线如图2(b)所示。由图2(b)中可以看出,TiO₂和N-TiO_{2-x}-60在 $p/p_0 = 0.6 \sim 0.8$ 均具有明显的滞后环,表明纳米结构中存在大量孔隙。TiO₂和N-TiO_{2-x}-60的BET表面积分别为112.2 m²/g和



(a)XRD图谱



(b) 低温 N₂ 吸附-脱附等温线

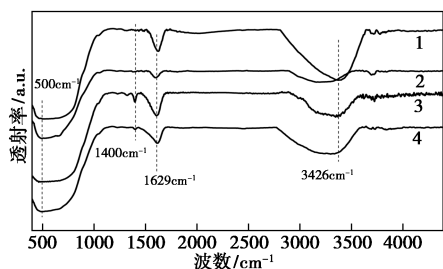
1—TiO₂; 2—N-TiO_{2-x}-30; 3—N-TiO_{2-x}-60; 4—N-TiO_{2-x}-90

图 2 TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60 和 N-TiO_{2-x}-90 的 XRD 图谱和 TiO₂、N-TiO_{2-x}-60 的低温 N₂ 吸附-脱附等温线

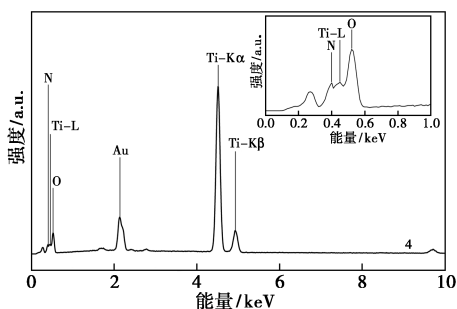
132.3 m²/g, 表明经过 DBD 等离子体处理后的样品比表面积增大。

2.3 FT-IR 和 EDS 元素分析

TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60 和 N-TiO_{2-x}-90 的 FT-IR 谱图如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, 所有的材料具有相似的出峰位置, 表明二氧化钛被成功合成。其中, 在 500 cm⁻¹ 左右的吸收峰归因于 Ti—O 或 Ti—O—Ti 键, 3426 cm⁻¹ 处的宽峰归因于—OH 基团的伸缩振动, 1629 cm⁻¹ 附近是由配位水的弯曲振动引起^[14], 1400 cm⁻¹ 附近的吸收峰归因于 N—O 键^[15], 表明经过等离子体处理之后成



(a) FT-IR 谱图



(b) EDS 元素分析

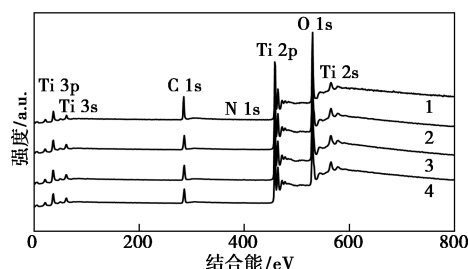
1—TiO₂; 2—N-TiO_{2-x}-30; 3—N-TiO_{2-x}-60; 4—N-TiO_{2-x}-90

图 3 TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60 和 N-TiO_{2-x}-90 的 FT-IR 谱图和 N-TiO_{2-x}-60 的 EDS 元素分析

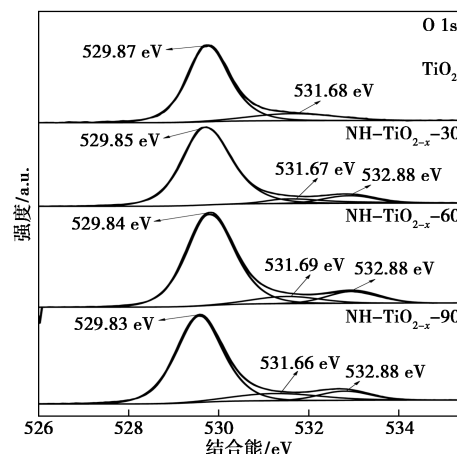
功引入了 N 元素。N-TiO_{2-x}-60 的 EDS 元素分析图谱如图 3(b) 所示, 表征结果也发现样品中存在 N 元素。

2.4 XPS 分析

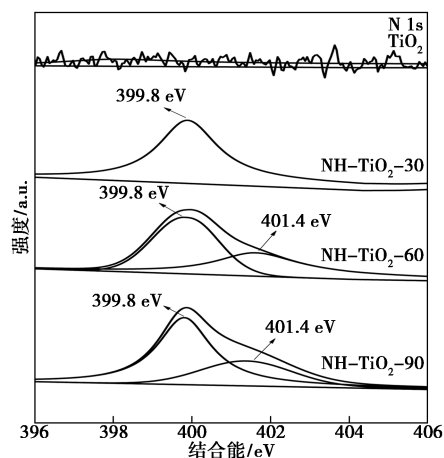
TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60 和 N-TiO_{2-x}-90 的 XPS 谱图如图 4 所示。从图 4(a) 可知, 经过 DBD 等离子体处理后的样品均显示出 C、Ti、O、N 4 种元素, C 元素为仪器的标准校正峰。由图 4(b) 可知, 529.85、531.68 eV 和 532.88 eV 分别代表晶格氧 (Ti—O—Ti)、表面羟基氧 (Ti—OH) 和表面氧空



(a) XPS 总谱



(b) O 1s 高分辨图谱



(c) N 1s 高分辨图谱

1—TiO₂; 2—N-TiO_{2-x}-30; 3—N-TiO_{2-x}-60; 4—N-TiO_{2-x}-90

图 4 TiO₂、N-TiO_{2-x}-30、N-TiO_{2-x}-60 和 N-TiO_{2-x}-90 的 XPS 谱图

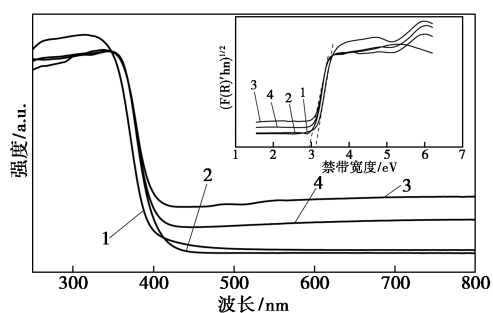
位(O_v)^[16],说明经过DBD等离子体处理之后样品形成了大量的氧空位。由图4(c)可知,401.4、399.8 eV分别对应取代氮(Ti-N)和晶格氮或半取代氮(Ti-O-N)^[17-18],说明经过DBD等离子体处理之后样品成功实现了N掺杂,处理30 min为晶格氮或半取代氮,处理60、90 min为取代氮和晶格氮或半取代氮。由表1可知,随着放电时间的增加,晶格氮或单取代氮逐渐向取代氮转变,导致取代氮的质量分数升高,同时,由于取代氮的增加,导致表面氧空位的质量分数降低。

表1 XPS元素特征峰的质量分数

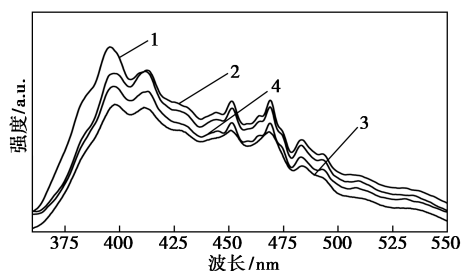
	Ti-N	Ti-O-N	O_v
TiO_2	—	—	0
NH-TiO ₂ -30	0	100	8.62
NH-TiO ₂ -60	13.04	86.96	9.92
NH-TiO ₂ -90	27.01	72.99	9.24

2.5 UV-Vis 和 PL 分析

4种催化剂在250~800 nm范围内的UV-Vis谱图如图5(a)所示。由图5(a)可看出,等离子体处理60 min的样品在可见光区域的吸收提升最明显。同时,通过直线外推法计算了4种催化剂的禁带宽度^[19],分别为3.2、3.16、3.05 eV和2.88 eV,等离子体处理60 min后的禁带宽度最小,在可见光区域吸收增强最多。



(a) UV-Vis谱图(插图为带隙能图)



(b) PL谱图

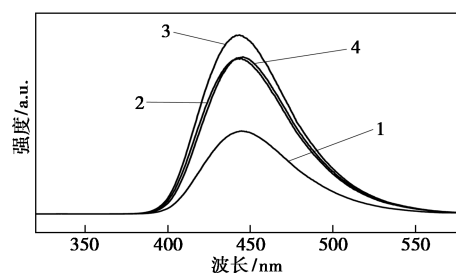
1— TiO_2 ; 2— $N-TiO_{2-x}-30$; 3— $N-TiO_{2-x}-60$; 4— $N-TiO_{2-x}-90$

图5 TiO_2 、 $N-TiO_{2-x}-30$ 、 $N-TiO_{2-x}-60$ 和
 $N-TiO_{2-x}-90$ 的UV-Vis谱图和PL谱图

4种催化剂的PL谱图如图5(b)所示。从图5(b)可以看出,4种催化剂的PL谱图的出峰位置相似,但 $N-TiO_{2-x}-60$ 的荧光强度明显低于其他3种催化剂,说明 $N-TiO_{2-x}-60$ 具有更高的电子空穴分离效率^[20]。

2.6 羟基自由基分析

4种催化剂的羟基对苯二甲酸荧光强度如图6所示。由图6中可以看出, $N-TiO_{2-x}-60$ 的荧光强度明显强于其他3种催化剂,表明 $N-TiO_{2-x}-60$ 在光照下可以产生更多的羟基自由基,能更有效地降解水中的污染物。

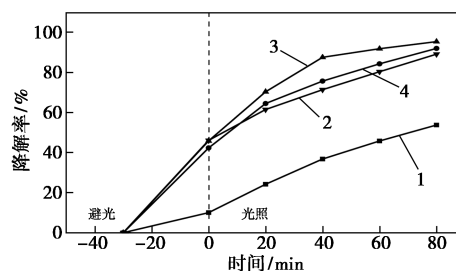


1— TiO_2 ; 2— $N-TiO_{2-x}-30$; 3— $N-TiO_{2-x}-60$; 4— $N-TiO_{2-x}-90$

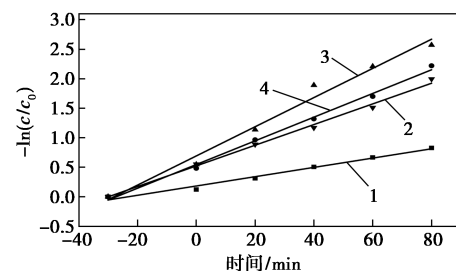
图6 TiO_2 、 $N-TiO_{2-x}-30$ 、 $N-TiO_{2-x}-60$ 和
 $N-TiO_{2-x}-90$ 的羟基对苯二甲酸荧光强度

2.7 光催化性能测试

4种催化剂的催化性能如图7(a)所示。由图7(a)中可以看出, $N-TiO_{2-x}-60$ 表现出最好的光催化性能,光照80 min即可达到96%的光催化降解性能。样品降解亚甲基蓝的拟一级动力学拟合结果如图7(b)所示。由图7(b)中可以看出,降解速率是未经等离子体处理的3.5倍。 $N-TiO_{2-x}-60$ 的稳定



(a) 光催化降解亚甲基蓝性能图



(b) 降解亚甲基蓝的拟一级动力学拟合结果

1— TiO_2 ; 2— $N-TiO_{2-x}-30$; 3— $N-TiO_{2-x}-60$; 4— $N-TiO_{2-x}-90$

图7 催化降解性能

性能测试如表 2 所示。由表 2 中可以看出,经过 4 次重复使用后,光催化性能仍能到达 80%。

表 2 N-TiO_{2-x}-60 的稳定性能

循环次数	1	2	3	4
降解率/%	96.21	91.23	86.32	80.11

2.8 光催化机理分析

N-TiO_{2-x}-60 的光催化机理如图 8 所示。在 N₂ 和 H₂ 气氛中,使用 DBD 等离子体对二氧化钛材料进行处理,成功引入了表面氧空位(O_v)和 N 掺杂(Ti—N、Ti—O—N)。氧空位能在导带下形成缺陷能级,N 掺杂能够在价带上形成杂质能级,在两者协同作用下,禁带宽度从 3.2 eV 减小至 2.88 eV,增强了可见光区域的吸收。同时,光生电子-空穴复合速率受到抑制,能够产生更多的羟基自由基,从而提高二氧化钛的光催化活性。

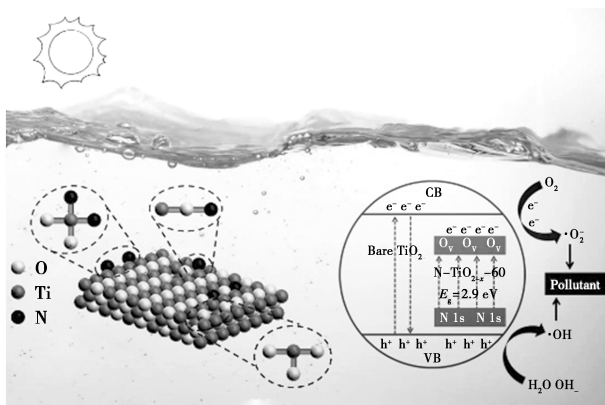


图 8 N-TiO_{2-x}-60 的光催化机理

3 结论

(1)以氮气为氮源、氢气为放电气体,通过 DBD 等离子体成功实现了 N 掺杂缺陷二氧化钛的制备,并考察了放电时间对光催化性能的影响。结果发现,处理 60 min 的二氧化钛的光催化性能最优,在光催化降解亚甲基蓝溶液实验中,光照 80 min 即可达到 96% 的降解率,降解速率是未经处理二氧化钛的 3.5 倍。且经过 4 次重复使用后,光催化性能仍能达到 80%。

(2)表征结果表明,DBD 等离子体改性后的二氧化钛表面形成了氧空位和 N 掺杂。N 掺杂以晶格氮或半取代氮和取代氮 2 种形式存在,并且随着放电时间的增加,取代氮的质量分数增高,氧空位的质量分数降低。

(3)氧空位能在导带下形成缺陷能级,N 掺杂

能够在价带上形成杂质能级,在两者协同作用下,禁带宽度从 3.2 eV 减小至 2.88 eV,增强了可见光区域的吸收。同时,光生电子-空穴复合速率受到抑制,产生更多的羟基自由基,提高光催化活性。

参考文献

- [1] Kovalevskiy N, Selishchev D, Svintitskiy D, *et al.* Synergistic effect of polychromatic radiation on visible light activity of N-doped TiO₂ photocatalyst-science direct [J]. *Catalysis Communications*, 2020, 134(10):105841-105847.
- [2] Luna M, Gatica J M, Vidal H, *et al.* One-pot synthesis of Au/N-TiO₂ photocatalysts for environmental applications: Enhancement of dyes and NO_x photodegradation [J]. *Powder Technology*, 2019, 355:793-807.
- [3] Choudhury B, Bayan S, Choudhury A, *et al.* Narrowing of band gap and effective charge carrier separation in oxygen deficient TiO₂ nanotubes with improved visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 465(1):1-10.
- [4] Pérez E, Farfántorres M, Morales G, *et al.* Synthesis of N-TiO₂ effect of the concentration of nitrogen in the band gap [J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 8:649-655.
- [5] Esmat M, El-Hosainy H, Tahawy R, *et al.* Nitrogen doping-mediated oxygen vacancies enhancing co-catalyst-free solar photocatalytic H₂ production activity in anatase TiO₂ nanosheet assembly [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 285(15):119755-119763.
- [6] Kong X, Peng Z, Jiang R, *et al.* Nanolayered heterostructures of N-Doped TiO₂ and N-doped carbon for hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2):1373-1381.
- [7] Li J, Liu X, Ren S, *et al.* Preparing visible photocatalytic paper with improved catalytic activity by adding N-TiO₂/diatomite @ regenerated cellulose composite filler [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2021, 41(6):282-293.
- [8] Zhao C, Wang Z, Chen X, *et al.* Robust photocatalytic benzene degradation using mesoporous disk-like N-TiO₂ derived from MIL-125 (Ti) [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(8):1186-1197.
- [9] Li S, Dang X, Yu X, *et al.* The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388(15):124275-124299.
- [10] Zhang Y, Wang X, Dong P, *et al.* A green synthetic approach for self-doped TiO₂ with exposed highly reactive facets showing efficient CO₂ photoreduction under simulated solar light [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20:2084-2090.
- [11] Li Y, Wang W, Wang F, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes via defect-rich TiO₂ prepared by dielectric barrier discharge plasma [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(5):720-734.
- [12] Chen Q, Ozkan A, Chattopadhyay B, *et al.* N-doped TiO₂ photocatalyst coatings synthesized by a cold atmospheric plasma [J]. *Langmuir*, 2019, 35(22):7161-7168.
- [13] Shindume H L, Zhao Z, Wang N, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of B, N-codoped TiO₂ by a new molten nitrate process [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(2):839-849.

(下转第 186 页)

反应时间共 7 h, 溶剂为 DMF-甲酸甲酯, 进行了甲氧甲烯基化反应的初步放大。

结果表明, 3-甲氧甲烯基-2-香豆冉酮的产率为 77.5%。

3.2 合成 2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3,3-二甲氧基丙酸甲酯的初步放大

将 3-甲氧甲烯基-2-香豆冉酮的投料改为 0.77 mol (136 g), $n(3\text{-甲氧甲烯基-2-香豆冉酮}) : n(4,6\text{-二氯嘧啶}) : n(\text{碳酸钾}) : n(\text{羟基丁二酰亚胺}) = 1 : 1 : 1.2 : 0.2$, 反应温度为 60℃, 反应时间为 6 h, 进行了制备化合物 A 反应的初步放大。

结果表明, 2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3,3-二甲氧基丙酸甲酯的产率为 84.0%。

初步放大实验结果表明, 获得的反应实验条件能够运用到放大至百克级的实验中。初步放大实验的甲氧甲烯基化、开环合成化合物 A 均取得了较好的效果。

4 结论

以 2-香豆冉酮为原料, 经甲酰化、甲基化、酯交换、开环等反应合成了嘧菌酯中间体 2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3,3-二甲氧基丙酸甲酯。所用原料廉价易得, 整个制备过程操作简单、易于工业化。

研究发现, 相对于传统无催化法, 利用 *N*-羟基丁二酰亚胺 (NHSI) 为催化剂合成 2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3,3-二甲氧基丙酸甲酯的新方法能够催化 3-甲氧甲烯基-2-香豆冉酮直接与甲醇反应, 无需加入甲醇钠。具有反应时间短、反应条件温和的显著优点。优选的最佳反应条件为: 反应温度为 60℃、反应时间为 6 h、 $n(\text{甲氧甲烯基香豆冉酮}) : n(\text{二氯嘧啶}) : n(\text{碳酸钾}) : n(\text{羟基丁二酰亚$

胺) = 1 : 1 : 1.2 : 0.2, 此时, 产率达 84.5%。反应扩大 10 倍后仍具有较高的产率。

参考文献

- [1] Clough J M, Godfrey C S. Fungicidal compositions and methods of use employing pyrimidine derivatives; US5468747 [P]. 1995-11-21.
- [2] 谷莉莉, 仇学平, 成晓松, 等. 三环·嘧菌酯防控稻瘟病效果初探 [J]. 中国植保导刊, 2020, 40(10): 95-96, 113.
- [3] 王斌, 司乃国, 郭静, 等. 不同助剂对嘧菌酯防治 3 种植物病害的增效作用 [J]. 农药学报, 2020, 22(2): 293-298.
- [4] 范朝辉, 王利超, 高永民, 等. 一种制备嘧菌酯及其中间体的高效催化剂 [J]. 农药, 2019, 58(7): 483-486.
- [5] David J J, Andrew D G, Paul W, et al. Process for the preparation of pyrimidine compounds; WO:9208703 [P]. 1992-05-92.
- [6] 董捷, 廖道华, 楼江松, 等. 嘧菌酯的合成 [J]. 精细化工中间体, 2007, 37(2): 25-27.
- [7] 雷建平. 一种嘧菌酯中间体的制备方法; CN104292102A [P]. 2014-07-29.
- [8] Fan Z, Wang L, Zhao N, et al. Catalyst system and method for preparing azoxystrobin or intermediate thereof by using same; WO: 2020097971 [P]. 2020-05-22.
- [9] Wang J, Zhang C, Ye X, et al. An efficient and practical aerobic oxidation of benzylic methylenes by recyclable *N*-hydroxyimide [J]. RSC Advances, 2021, 11(5): 3003-3011.
- [10] Goncharova I K, Silaeva K P, Arzumanyan A V, et al. Aerobic Co-/*N*-hydroxysuccinimide-catalyzed oxidation of *p*-tolylsiloxanes to *p*-carboxyphenylsiloxanes: Synthesis of functionalized siloxanes as promising building blocks for siloxane-based materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(5): 2143-2151.
- [11] Yang S, Zhu S, Lu, D, et al. Formylation of fluoroalkyl imines through visible-light-enabled H-atom transfer catalysis: Access to fluorinated α -amino aldehydes [J]. Organic Letters, 2019, 21(7): 2019-2024.
- [12] 傅尧, 李兴龙, 徐冬冬, 等. 一种糠酸酯的制备方法; CN111233802A [P]. 2020-06-05. ■
- [13] catalytic activity of N-doped TiO₂ by plasma-assisted sol-gel method [J]. Catalysis Today, 2019, 337(15): 37-43.
- [14] Iihoshi T, Ohwaki T, Vequizo J J M, et al. Improvement of photocatalytic activity under visible-light irradiation by heterojunction of Cu ion loaded WO₃ and Cu ion loaded N-TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248(5): 249-254.
- [15] Huang D, Liao S, Quan S, et al. Synthesis and characterization of visible light responsive N-TiO₂ mixed crystal by a modified hydrothermal process [J]. Optics Communications, 2008, 354(33): 3965-3972.
- [16] Pang S, Lu Y, Cheng L, et al. Facile synthesis of oxygen-deficient nano-TiO₂ coordinated by acetate ligands for enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(12): 3875-3889.
- [17] Zhao W, Liu S, Zhang S, et al. Preparation and visible-light photo-
- [18] Huang J, Fan X, Xiong D, et al. Characterization and one-step synthesis of Hydroxyapatite-Ti(C, N)-TiO₂ composite coating by cathodic plasma electrolytic saturation and accompanying electrochemical deposition on titanium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 324(15): 463-470.
- [19] Qi K, Liu S, Qiu M. Photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals with/without oxygen defects [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 867-875.
- [20] Sharma H K, Sharma S K, Vemula K, et al. CNT facilitated interfacial charge transfer of TiO₂ nanocomposite for controlling the electron-hole recombination [J]. Solid State Sciences, 2020, 112(4): 106492-106504. ■

(上接第 182 页)