

N 掺杂 TiO₂ 纳米纤维高可见光催化 CO₂ 合成甲醇

柯银环, 曾 敏, 姜 宏, 熊春荣

(海南大学 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海南省特种玻璃实验室, 海口 570228)

摘 要: 采用气相生长法在介孔 SiO₂ 球的表面上制备了 ϕ 8~10 nm 的 TiO₂ 纳米纤维, 采用相同的方法, 还成功地制备了氮掺杂的 TiO₂(N-TiO₂) 纳米纤维, 它具有更高的可见光催化活性。采用 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、荧光分光光度计(PL)等对样品进行了测试分析。TiO₂ 纳米纤维具有高结晶度的锐钛矿晶型, 掺杂后的 TiO₂ 纳米纤维带隙变窄, 在可见光波段有明显的吸收, 同时, 光生电子还原能力更强, 大大提高了可见光下催化还原 CO₂ 合成甲醇的产率。在 300 W 氙灯光照 2 h 后, 用纯 TiO₂ 纤维催化 CO₂ 合成甲醇, 产率为 493.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 转换频率(TOF) 为 0.089 h⁻¹; 以 N-TiO₂ 为催化剂合成甲醇产率提高了 40.1%, 达 695.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 转换频率(TOF) 提高了 40.4%, 为 0.125 h⁻¹。

关 键 词: CO₂; 可见光; 甲醇; TiO₂ 纳米纤维

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol over N-doped TiO₂ Nanofibers under Visible Irradiation

KE Yin-Huan, ZENG Min, JIANG Hong, XIONG Chun-Rong

(Special Glass Key Lab of Hainan Province, Skate Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: TiO₂ nanofibers with a diameter size of 8–10 nm were prepared on the surface of the mesoporous SiO₂ spheres through a vapor-phase growth method. And nitrogen doped TiO₂ (N-TiO₂) nanofibers were also successfully fabricated in the same way. The N atoms replaced the oxygen sites in the lattices of TiO₂. The N-TiO₂ nanofibers exhibited a highly catalytic activity under visible irradiation. XPS, UPS, XRD, SEM, TEM, UV-Vis, and PL were used to analyze and characterize the nanofibers. The annealed nanofibers were composed of highly crystalline anatase phase. Nitrogen doping narrowed band gap of the TiO₂ nanofibers and enhanced absorption of the visible light. Meanwhile, photo-generated electrons over the N-TiO₂ nanofibers exhibited more reductive potential than those over the TiO₂ nanofibers. Thus, methanol yield was remarkably improved in CO₂ photocatalytic reduction. Upon irradiation of 300 W Xe lamp for 2 h, methanol yield was 493.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ over the N-doped TiO₂ nanofibers, and the corresponding turnover frequency (TOF) was 0.089 h⁻¹. Comparatively, methanol yield reached 695.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ for N-TiO₂ with a TOF of 0.125 h⁻¹, which enhanced by 40.1% and 40.4%, respectively.

Key words: CO₂; visible light; methanol; TiO₂ nanofiber

收稿日期: 2017-11-14; 收到修改稿日期: 2018-01-14

基金项目: 海南省重大科技计划项目(ZDKJ2017011); 海南省重点研发计划项目(ZDYF2016017)

Major Scientific and Technological Project of Hainan Province (ZDKJ2017011); Key Research and Development Project of Hainan Province (ZDYF2016017)

作者简介: 柯银环(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: 947127452@qq.com

通讯作者: 熊春荣, 教授. E-mail: bearc_r_82@hotmail.com

当今人类面临环境恶化以及一次性能源日益枯竭两大问题,传统能源产生的温室气体 CO_2 对环境构成了严重的威胁,因此利用可持续的太阳能将大气中富余的 CO_2 转化为燃料资源(如甲醇)是许多科学家关注的焦点。1980 年, Auriand 等^[1]制备了 SrTiO_3 催化剂,首次进行光催化还原 CO_2 合成甲醇;之后研究者们对光催化还原 CO_2 也进行了大量的研究。纳米 TiO_2 催化剂作为一种重要的功能材料,有着优良的光电化学特性,一直被广泛地用做光催化剂^[2-5]。Slamet 等^[6-7]以铜掺杂 TiO_2 为催化剂,紫外光照射 6 h 催化 CO_2 和水合成甲醇,当 Cu 掺杂量为 3wt%时,甲醇的产率为 $442.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在太阳能光谱中,由于紫外光的能量只占 7%,宽禁带半导体 TiO_2 对太阳光的吸收率并不高,因此为了提高 TiO_2 在可见光波段的光催化效率,国内外学者采用金属离子掺杂、复合半导体、非金属掺杂等方法修饰 TiO_2 ,以缩小禁带宽度^[8-12]。Zhao 等^[13]制备了 CoPc/TiO_2 催化剂,用 500 W 卤钨灯模拟太阳光催化 CO_2 与水合成甲醇,常温下反应 2 h,甲醇产率为 $171.49 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Gao 等^[14]制备了具有钒缺陷的 $o\text{-BiVO}_4$ 催化剂,300 W 氙灯照射 24 h,甲醇收率为 $398.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

尽管前人在光催化 CO_2 还原反应方面开展了很多工作,但还需要进一步改进催化剂的制备,并提高甲醇合成产率。很多报道认为 TiO_2 纳米线有利于稳定电子-空穴对,并方便循环使用。目前制备 TiO_2 纳米线比较典型的方法中有静电纺丝法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]和水热法^[17],存在的问题是直径太大、结晶度低和纳米线容易聚结。本工作以介孔 SiO_2 球为模板,采用气相生长法制备了 TiO_2 纳米纤维。为了提高 TiO_2 在可见光波段的吸收,采用相同的制备方法,还制备了氮掺杂的 TiO_2 纳米纤维(N- TiO_2)。在模拟太阳光条件下,对比研究了这两种 TiO_2 纳米纤维催化还原 CO_2 合成甲醇的催化性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%, 上海麦克林生化科技有限公司),聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123, 分析纯),硅酸四乙酯(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司),盐酸(分析纯, 广州化学试剂厂),无水乙醇(分析纯, 西陇化工股份有限公司),四氯化钛(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司),高纯 CO_2 气体, (99.999%, 海南佳腾化工气体有限公司),二次蒸馏水(自制)。

1.2 SiO_2 球的制备

将 0.3 g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 0.35 g 的三嵌段共聚物(P123)加入装有 100 mL 的 2 mol/L 盐酸的烧杯中,然后在烧杯中加入 25 mL 无水乙醇,持续旋转搅拌 30 min,待溶液澄清后缓慢滴加 1.8 g 硅酸四乙酯(TEOS),继续搅拌 2 h 后放入 40℃ 电热恒温水浴锅中水浴 24 h,抽滤并收集沉淀,用乙醇和蒸馏水洗涤几遍,90℃ 下干燥后在 550℃ 马弗炉中煅烧 6 h,得到介孔 SiO_2 球。

1.3 TiO_2 纳米纤维的制备

在聚四氟乙烯为内衬的晶化釜的中间位置,放入大小合适的铁丝网,0.8 g 介孔 SiO_2 球放在铁丝网的中间,在通 N_2 的手套箱中将 2.2 mL TiCl_4 均匀地滴加在介孔 SiO_2 球上,拧紧晶化釜,在 120℃ 烘箱中放置 24 h。然后室温冷却,用软管将 250 mL/h 的加湿器散发出的水蒸气通入 30 cm×30 cm×18 cm 的透明玻璃箱中,保持玻璃箱中的湿度约为 75%,然后将粉末取出放在表面皿上放入玻璃箱中,从介孔中挥发出来的 TiCl_4 遇到气相中的水汽立即发生水解,在 SiO_2 球表面生长出 TiO_2 纳米纤维,如图 1 所示。再在 450℃ 焙烧 8 h 得到锐钛矿型 TiO_2 纳米纤维。为了制备氮掺杂的 TiO_2 纳米纤维,水解的时候,将 N_2 以 60 mL/min 速度通入装有 20wt% 氨水的锥形瓶中再导入玻璃箱,让 TiCl_4 在氨气氛围中水解。水解完全后在 90℃ 烘箱中烘干,氮气保护下在管式炉中 450℃ 煅烧 8 h,得到 N- TiO_2 纳米纤维。

1.4 表征

采用 Rigaku D8 Advance MiniFlexII 型 X 射线衍射(XRD)仪对样品进行晶型分析,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ 。采用捷克 TESCAN 公司 MIRA3LMH/LMU 型扫描电镜(SEM)对样品表面形貌进行分析。采用 TriStalII3020 型 N_2 吸附-脱附仪测试样品的孔径及 BET 比表面积。采用 Lambda65s 型紫外-可见分光光度计收集纳米纤维的吸收光谱,扫描范围为 300~800 nm。采用日立 F4600 型荧光分光光度计对样品的荧光性能进行分析,激发波长为 250 nm,激发狭缝宽度和发射狭缝宽度均为 5 nm。采用 Termo ESCALAB 250XI

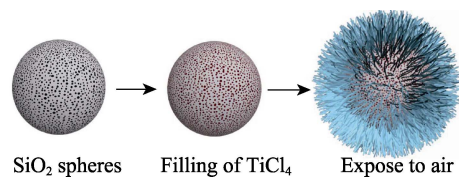


图 1 TiO_2 纳米纤维的生长示意图

Fig. 1 Formation process of TiO_2 nanofibers

光电子能谱仪测试样品的 X 射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS), 并对样品的化合态以及价带位置进行分析, XPS 激发源为经单色化处理后的 Al 靶 K α 射线, $h\nu=1486.6$ eV, 功率为 150 W, 500 μ m 的束斑, 以 Cls284.8 eV 作为参考值; UPS 的测试以 He I (21.2 eV) 为单色光源, 能量分辨率为 100 meV。

1.5 光催化活性评估

采用高透光率的石英玻璃圆柱形反应器(体积 300 mL, 直径 50 mm), 反应器设置了散热装置冷凝水套和磁力搅拌器。在磁力搅拌器表面固定了反光镜以便更好地利用光能。采用 300 W 的氙灯(岩征, 上海), 氙气灯的紫外线使用 2 mol/L 亚硝酸钠溶液消除^[18], 反应器距光源~40 mm。在光催化反应器中加入 150 mL 0.2 mol/L 的乙二醇溶液和 0.1 g 生长了 TiO₂ 纳米纤维的 SiO₂ 球, 超声 8 min, 以 10 mL/min 的速度持续通入 CO₂ 气体 30 min。打开光源进行反应。反应时间为 4 h。采用安捷伦气相色谱仪(GC-Agilent)对样品进行定量分析, DB-17 毛细管柱。每隔 1 h 从反应溶剂中取 2 mL 的液体样品用津腾过滤头过滤掉固体颗粒, 再将其中 1 μ L 溶液注入到 GC 气相色谱仪中用氢离子火焰 FID 检测器进行检测。同样, 用气体采样袋收集反应器内的气体, 用热导检测器(TCD)检测可能出现的产物。

甲醇产率计算公式^[19]如下:

$$\text{甲醇产率}(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{甲醇浓度}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot 0.15(\text{L})}{\text{催化剂用量}(\text{g})} \times 10^6$$

2 结果与讨论

2.1 纳米线的制备与表征

采用 CTAB 与 P123 为双模板剂, 在酸性条件下合成了介孔 SiO₂ 球, 如图 2 所示。合成的 SiO₂ 球直径为 3~5 μ m, 硅球之间有部分粘连。N₂ 吸附-脱附测试结果显示, SiO₂ 球的 BET 比表面积为 517.9 m²/g,

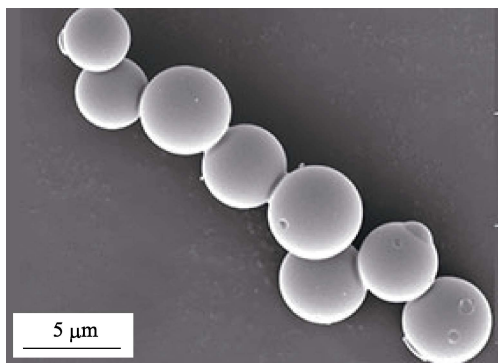


图 2 介孔 SiO₂ 球的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of mesoporous silica spheres

平均孔径为 3.37 nm, 孔容为 0.2 cm³/g, 这些 SiO₂ 球的孔道是不规则分布的, 在 2 θ 低角度位置并无 XRD 衍射峰。

在 SiO₂ 球表面生长出 TiO₂ 纳米纤维, 并经 450°C 煅烧得到的纯 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 照片如图 3(a) 所示, 可见纳米纤维在 SiO₂ 的表面呈放射状, 细长致密、分散性好且均匀。ICP-AES 分析结果表明介孔 SiO₂ 球上 TiO₂ 的含量约为 44.33wt%。图 3(b) 是 TiO₂ 纳米纤维的 TEM 照片, 纤维结晶度高, 直径大约为 8~10 nm。纤维直径比 SiO₂ 球介孔孔径大, 这是由于从孔中挥发出来的 TiCl₄ 在孔外扩散导致的。生长了 TiO₂ 纳米纤维后的 SiO₂ 球 BET 比表面积为 270.7 m²/g, 平均孔径为 2.75 nm, 孔容为 0.187 cm³/g。由于 TiO₂ 纤维没有孔, 所以单位质量的样品比表面积与孔容的减小间接表明 SiO₂ 球表面生长了 TiO₂ 纳米纤维后的孔道是空的。为了制备 N 掺杂的 TiO₂, TiCl₄ 在含氨的气氛中水解, 所得到的纳米纤维(图 3(c))在形貌上与纯的 TiO₂ 纳米纤维相似, 其直径也是~10 nm(图 3(d))。EDS 元素分析发现 N:Ti 的原子百分比为 1:35。

制备的两种纳米纤维焙烧后在 2 θ =25.3°、38.1°、48.2°、54.3°位置都出现了 XRD 衍射峰(图 4), 分别对应于锐钛矿(101)、(004)、(200)、(211)晶面^[20], 用 Bragg 公式计算得到的晶胞参数如表 1 所示, 相对于纯 TiO₂ 纤维, 由于 N 的原子半径比 O 大, N-TiO₂ 的晶胞参数 a 和 c 都有微弱的增大^[21]。

使用 X 射线光电子能谱仪对样品进行元素化学态分析, 图 5(a) 为两种纳米线的 Ti2p 的 XPS 图谱, 纯 TiO₂ 纤维 Ti2p 电子的结合能位于 458.88 和 464.58 eV, Ti 主要是以 Ti⁴⁺ 形式存在^[22-24]。掺杂后, Ti2p 结合能为 458.80 eV 和 464.45 eV, 仍然以 Ti⁴⁺

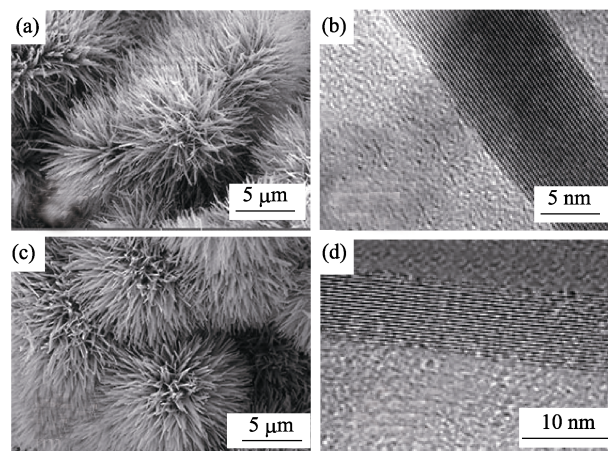


图 3 TiO₂ 和 N-TiO₂ 纳米纤维的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM images of the nanofibers

(a, b) TiO₂; (c, d) N-TiO₂

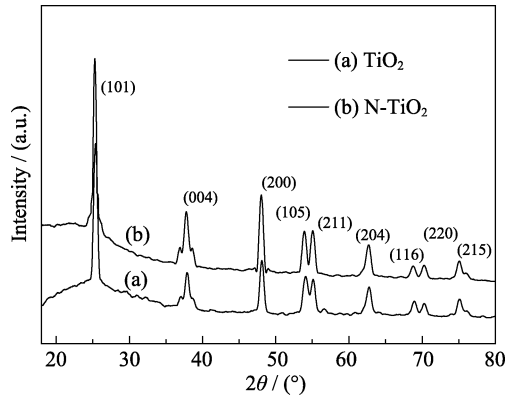


图 4 TiO_2 和 N-TiO_2 纳米纤维 450°C 焙烧 8 h 后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of TiO_2 and N-TiO_2 nanofibers annealed at 450°C for 8 h

表 1 TiO_2 和 N-TiO_2 纳米纤维晶胞参数
Table 1 Crystal cell parameters of TiO_2 and N-TiO_2 nanofibers

Cell parameters	TiO_2	N-TiO_2
<i>a</i>	3.7820	3.7851
<i>c</i>	9.5021	9.5140

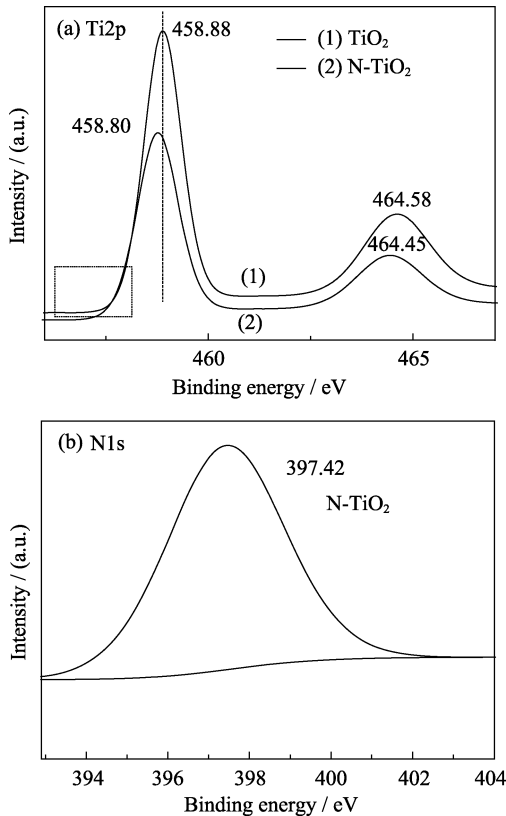


图 5 (a) $\text{Ti}2\text{p}$ 和 (b) $\text{N}1\text{s}$ 的 X 射线光电子能谱图
Fig. 5 High-resolution XPS spectra of (a) $\text{Ti}2\text{p}$ and (b) $\text{N}1\text{s}$

形式存在,但相对于纯 TiO_2 纤维都负移了 0.08 eV ,这是由于 N 的电负性比 O 弱,部分取代 O 后, Ti^{4+} 周围的电子云密度增大, $\text{Ti}2\text{p}$ 峰的结合能变小^[25]。另一方面 N 取代 TiO_2 晶格中 O 后产生氧空位,也会使 $\text{Ti}2\text{p}$ 的结合能向低价态 Ti^{3+} 结合能移动^[26]。图 5(b)为

N-TiO_2 $\text{N}1\text{s}$ 的 XPS 图谱, $\text{N}1\text{s}$ 电子结合能为 397.42 eV 处,根据文献^[22-24]可知,掺杂 N 是以取代 O 的方式进入 TiO_2 的晶格。

图 6 为纳米纤维的 UV-Vis 吸收光谱,在可见光波段($370\sim650\text{ nm}$) N-TiO_2 纳米纤维吸收强度明显高于纯 TiO_2 纤维。锐钛矿型二氧化钛属于间接半导体,可以利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图,做切线外推至横坐标交点即得纳米纤维的禁带宽度(图 7)。纯 TiO_2 禁带宽度为 3.27 eV , N-TiO_2 的禁带宽度 3.14 eV ,这是由于 N 取代了 TiO_2 晶格中的 O ,形成新的掺杂能级,降低了禁带宽度,使能量较小的光子也能被吸收,从而提高了在可见光区的光电效应^[27]。图 8 为两种纳

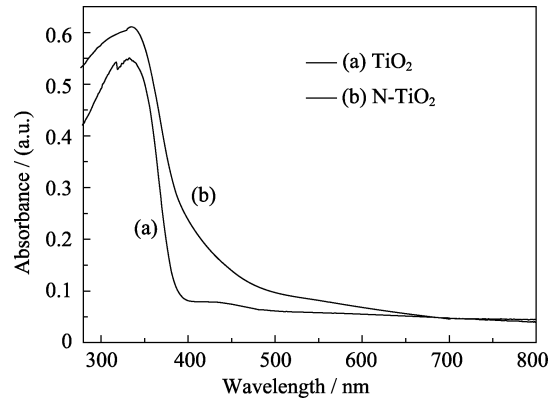


图 6 催化剂样品的紫外-可见漫反射光谱
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflection spectra of the samples

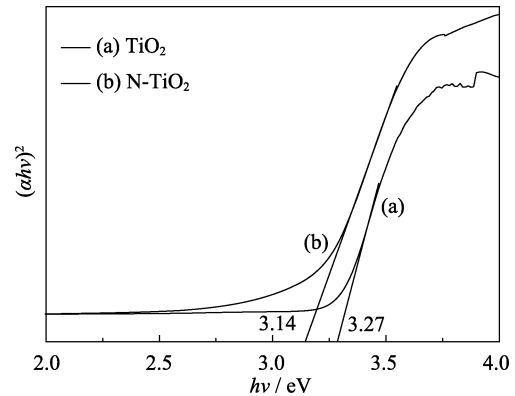


图 7 TiO_2 和 N-TiO_2 纳米纤维紫外禁带宽度
Fig. 7 Optical absorption edges of TiO_2 and N-TiO_2 nanofibers

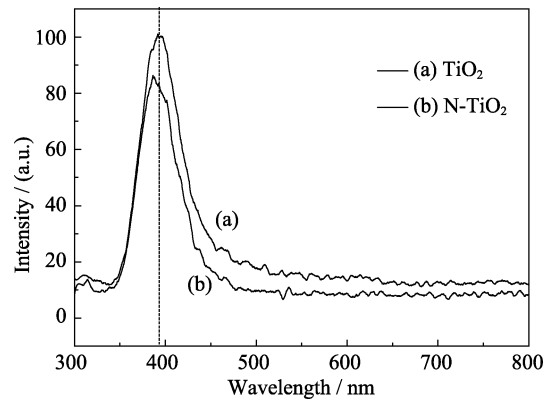


图 8 催化剂样品的荧光图谱
Fig. 8 Photoluminescence spectra of TiO_2 and N-TiO_2

米纤维的荧光光谱, 在相同的激发波长下, 与纯 TiO₂ 纳米纤维比较, N-TiO₂ 的荧光强度明显降低, 说明在掺氮后光生电子-空穴对的稳定性更高^[28]。

2.2 催化 CO₂ 合成甲醇

在模拟可见光照射下催化 CO₂ 合成 CH₃OH 的光催化反应中, 对比考察了 P25、TiO₂ 和 N-TiO₂ 纳米纤维的催化性能。GC 分析发现液体样本中产物只有甲醇, 在气体样本中有痕量的 CH₄, 由于量非常少, 这里不计入。图 9 为反应液中甲醇的含量随反应时间的变化, 相同光催化条件下, 当反应时间为 2 h 时, 甲醇的产率都接近一个饱和值, P25 的产率为 656.64 μmol/g-cat, 转换频率(TOF)(甲醇分子数/(Ti 的原子数×反应时间))为 0.026 h⁻¹; TiO₂ 纳米纤维催化合成甲醇的产率为 986.80 μmol/g-cat, 比 P25 产率提高了约 50.28%, Ti 的转换频率(TOF) 为 0.089 h⁻¹, 比 P25 高出 242.31%, 由于光生电子在纳米纤维上可以迁移, 具有更好的稳定性; N-TiO₂ 的产率为 1390.10 μmol/g-cat, 又比纯 TiO₂ 纤维提高了 40.9%, 比 P25 提高了 111.70%, 转换频率(TOF)为 0.125 h⁻¹, 比纯 TiO₂ 纤维提高了 40.4%, 比 P25 提高了 380.77%, 表明 N 掺杂后, 在可见光照射下 TiO₂ 可以产生更多的光电子。为了验证光生电子在催化 CO₂ 合成甲醇反应中的作用, 本工作还进行了两个不同的空白实验: (1) 催化剂在黑暗条件下催化水和 CO₂; (2) 在没有催化剂的情况下, 光照射水和 CO₂。空白试验中均没有发现任何产物。

为了进一步从两种纳米纤维的光生电子-空穴对的势能图来分析光催化 CO₂ 还原机理, 对两种纳米纤维进行了紫外光电子能谱(UPS)测试, 如图 10 所示。He I UPS 光谱激发能为 21.2 eV, 减去截止边到相对价带位置的宽度分别得到 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的价带位置为 7.43 eV 和 7.27 eV, 再通过公式 $E_g = E_{VB} - E_{CB}$ 计算 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的导带位置, 分别得到 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的导带位置为 4.16 eV 和 4.13 eV。图 11 为两种催化剂的能带结构图。标准氢电极电势

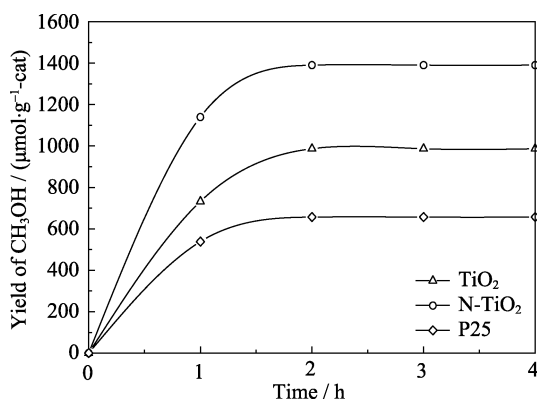


图 9 样品的光催化 CO₂ 合成甲醇催化活性

Fig. 9 Photocatalytic performances over the samples

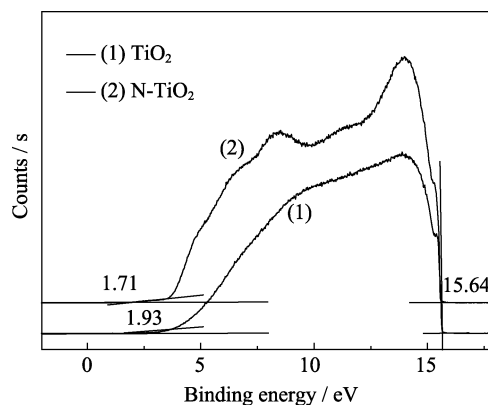


图 10 样品的紫外光电子能谱图

Fig. 10 Ultraviolet photoelectron spectra of the photocatalysts

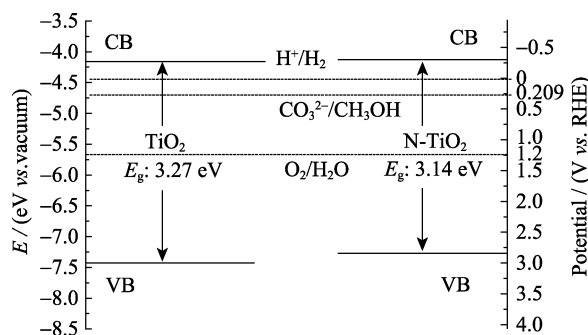
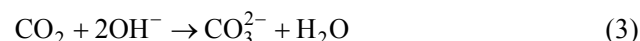
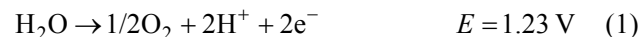


图 11 催化剂的能带结构图

Fig. 11 Band structure diagram of the photocatalysts

为 0 V(vs. RHE), 以其作为参考标准, 真空能级的价带导带能级减去 4.44 eV (vs. vacuum) 等于标准电极电势能级^[29]。因此 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的电极电势价带位置分别为 2.99 V 和 2.83 V(vs. RHE), 同样 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的电极电势导带位置分别为 -0.28 V 和 -0.31 V。



公式(1)~(4)为光催化还原 CO₂ 合成甲醇的各基元反应的电势^[18]。由图 11 可知两种催化剂的价带均比 O₂/H₂O 电势电位 1.24 V 更正, 价带上的空穴理论上可以将 H₂O 氧化成 O₂ 产生 H⁺。另一方面, 虽然两种催化剂的导带都比 CO₃²⁻/CH₃OH 电势电位 0.209 V 更负, 但由于 N-TiO₂ 导带位置 -0.31 V 比 TiO₂ 导带位置 -0.28 V 负移了 0.03 V, 说明 N-TiO₂ 导带上的光电子具有更大的潜能将 CO₃²⁻ 还原为 CH₃OH^[29]。因此, N 掺杂 TiO₂, 不仅提高了可见光激发电子的数量, 而且所激发的电子更具还原能力, 增强了光催化还原 CO₂ 制备甲醇的活性。

3 结论

以 CTAB 与 P123 为双模板剂制备了介孔 SiO₂

球。在球的介孔内填充 TiCl_4 后, 常压挥发水解, 成功地气相生长了直径只有 8~10 nm TiO_2 纳米纤维。这些纳米纤维比表面积大, 分散性好, 在模拟可见光催化 CO_2 合成甲醇的反应中, 比 P25 展现出更好的催化性能。通过在 TiCl_4 的水解气氛中引入氨, 又成功地将氮以取代掺杂的方式掺进 TiO_2 晶格。所制备的 N- TiO_2 纳米纤维带隙变窄, 能够吸收更多的可见光, 荧光强度更低, 光生电子-空穴的复合率降低; 导带位置更负, 光生电子的还原能力更高, 进一步提高了 N- TiO_2 纤维在可见光催化合成甲醇的活性。

参考文献:

- [1] AURIAN-BLAJENI B, HALMANN M, MANASSEN J, *et al.* Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. *Solar Energy*, 1980, **25**(2): 165–170.
- [2] MATSUMOTO Y, OBATA M, HOMBO J, *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide on p-type CaFe_2O_4 powder. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**(11): 2950–2951.
- [3] HUSSAIN S T, KHAN K, HUSSAIN R, *et al.* Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photo catalytic reactivity for $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ conversion and phenol degradation. *Journal of Energy Chemistry*, 2009, **18**(4): 383–391.
- [4] TSAI C W, CHEN H M, LIU R S, *et al.* Ni@NiO core-shell structure-modified nitrogen-doped in TaO_4 for solar-driven highly efficient CO_2 reduction to methanol. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(20): 10180–10186.
- [5] GUAN G, KIDA T, HARADA T, *et al.* Photoreduction of carbon dioxide with water over $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight. *Applied Catalysis A General*, 2003, **249**(1): 11–18.
- [6] SLAMET H W, NASUTION E, PURNAMA K, *et al.* Effect of copper species in a photocatalytic synthesis of methanol from carbon dioxide over copper-doped titania catalysts. *World Applied Sciences Journal*, 2009, **6**(1): 112–122.
- [7] SLAMET, NASUTION H W, PURNAMA E, *et al.* Photocatalytic reduction of CO_2 on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(5): 313–319.
- [8] ZHANG ZONG-WEI, FAN JUN. Effects of the photocatalytic activity of nano TiO_2 doped with Tb. *Petrochemical Technology*. 2007, **36**(9): 956–960.
- [9] YANG M C, YANG T S, WONG M S, *et al.* Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2004, **469–470**: 1–5.
- [10] NONAMI T, HASE H, FUNAKOSHIK, *et al.* Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. *Catal. Today*, 2004, **96**(3): 113–118.
- [11] KESHMIRI M, MOHSENI M, TROCZYNSKI T, *et al.* Development of novel TiO_2 , Sol-Gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation. *Applied Catalysis B Environmental*, 2004, **53**(4): 209–219.
- [12] WANG YAN, YANG JIAN JUN. Study on the Origin of Nitrogen-doped TiO_2 Visible Light Activity. National Conference on Solar Photochemistry and Photocatalysis. 2010.
- [13] ZHAO Z, FAN J, XIE M, *et al.* Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with *in-situ* synthesized CoPc/ TiO_2 under visible light irradiation. *Journal of Cleaner Production*, 2009, **17**(11): 1025–1029.
- [14] GAO S, GU B, JIAO X, *et al.* Highly efficient and exceptionally durable CO_2 photoreduction to methanol over freestanding defective single-unit-cell bismuth vanadate layers. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(9): 3438–3445.
- [15] FORMO E, LEE E, CAMPBELL D, *et al.* Functionalization of electrospun TiO_2 nanofibers with Pt nanoparticles and nanowires for catalytic applications. *Nano Letters*, 2008, **8**(2): 668–672.
- [16] CHENG Y, HUANG W, ZHANG Y, *et al.* Preparation of TiO_2 hollow nanofibers by electrospinning combined with Sol-Gel process. *Crystengcomm*, 2010, **12**(7): 2256–2260.
- [17] CAO T, LI Y, WANG C, *et al.* A facile *in situ* hydrothermal method to $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity. *Langmuir*, 2011, **27**(6): 2946–2952.
- [18] LI X, LIU H, LUO D, *et al.* Adsorption of CO_2 on heterostructure $\text{CdS}(\text{Bi}_2\text{S}_3)/\text{TiO}_2$, nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO_2 to methanol under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **180**(6): 151–158.
- [19] HAMIDAH, ABDULLAH, MAKSUDUR, *et al.* $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO_2 to methanol. *Journal of Rare Earths*, 2015, **33**(11): 1155–1161.
- [20] LI H, ZHU L, MA C, *et al.* TiO_2 , hollow microspheres: synthesis, photocatalytic activity, and selectivity for a mixture of organic dyes. *Monatshfte für Chemie-Chemical Monthly*, 2014, **145**(1): 29–37.
- [21] 徐伟. N- TiO_2 光催化剂的制备及其中孔炭负载研究. 上海: 华东理工大学硕士学位论文, 2013.
- [22] MOHAMED M A, SALLEH W N W, JAAFAR J, *et al.* Structural characterization of N-doped anatase-rutile mixed phase TiO_2 , nanorods assembled microspheres synthesized by simple Sol-Gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **74**(2): 513–520.
- [23] SAYED F N, JAYAKUMAR O D, SASIKALA R, *et al.* Photochemical hydrogen generation using nitrogen-doped TiO_2 -Pd nanoparticles: facile synthesis and effect of Ti^{3+} incorporation. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(23): 12462–12467.
- [24] YANG X, CAO C, ERICKSON L, *et al.* Synthesis of visible-light-active TiO_2 based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *Journal of Catalysis*, 2008, **260**(1): 128–133.
- [25] 王岩. 可见光活性二氧化钛的制备及氧空位与掺杂的 N(或修饰的金属)之间的协同作用机制研究. 郑州: 河南大学博士学位论文, 2012.
- [26] 秦好丽. 氮掺杂二氧化钛的制备及可见光下对有机物的降解研究. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2006.
- [27] VALENTIN C D, FINAZZI E, PACCHIONI G, *et al.* N-doped TiO_2 : theory and experiment. *Chemical Physics*, 2007, **339**(1/2/3): 44–56.
- [28] CAO YU-HUI, YAN YU-FEI, ZHANG JIAN, *et al.* Infrared assisted microwave preparation. of graphite phase carbon nitride and photo catalytic nitrogen fixation performance. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, **37**(7): 1357–1363.
- [29] WU X, ZHAO J, WANG L, *et al.* Carbon dots as solid-state electron mediator for $\text{BiVO}_4/\text{CDs}/\text{CdS}$ Z-scheme photocatalyst working under visible light. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, **206**: 501–509.