

金属掺杂二氧化钛光催化还原硝酸氮

唐丽娜 柳丽芬* 董晓艳 杨凤林

(大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室 大连 116024)

摘要 采用光沉积法制备了负载金属 Fe 或 Cu 的 P25 二氧化钛光催化剂,用 TEM、ICP、XRD 及 UV-Vis 等对其进行了表征,并测定其在 20 W 紫外灯照射下光催化还原硝酸氮、去除总氮的效果,考察了 pH 值、搅拌气体、金属的负载量、空穴清除剂甲酸的用量以及金属 Ag-Cu 复合沉积等条件的影响。反应 2 h 的结果表明,二氧化钛上载铜量增加,硝酸氮转化率随之增加,但最大总氮去除率和氮气选择性均出现在 0.5% Cu 负载量下,氮气搅拌和酸性条件下反应,形成氮气的选择性略低(62%),但最高的硝酸氮转化率和总氮去除率分别达到 36.9% 和 23.2%;CO₂ 作为搅拌气体,Cu 的负载量为 0.5%、甲酸用量为 0.06 mol/L 时,形成氮气选择性最好(88.4%),硝酸氮转化率和总氮去除率分别为 29.5% 和 25.1%。同样条件下,采用二氧化钛上共沉积金属总质量分数为 1%、Ag:Cu = 1:1 的催化剂,硝酸氮的转化率可达 48.1%,总氮去除率为 34.2%,氮气选择性为 72.2%。

关键词 光催化 硝酸氮 光沉积 金属掺杂

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)09-2536-06

Photocatalytic Reduction of Nitrate Using Metal-doped Titania

TANG Li-na, LIU Li-fen, DONG Xiao-yan, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

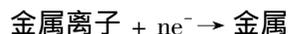
Abstract Metal Fe or Cu doped P25 titania was prepared using the photodeposition method and characterized by TEM, ICP, XRD and UV-Vis, further tested for photocatalytic nitrate reduction and TN removal, under 20 W UV lamp irradiation. The influencing factors such as the pH values of solution, stirring gas, metal loadings, hole scavenger formic acid amount and co-doped Ag-Cu/TiO₂ are investigated and discussed in detail. The experimental results after 2 h reaction indicated that with the increase of Cu loadings, nitrate conversion increases too, while a loading of 0.5% is optimal for highest N₂ selectivity and TN (total nitrogen) removal. Using N₂ as stirring gas and under acidic conditions, the N₂ selectivity is lower (62%), but the highest conversion of nitrate and removal of TN can reach 36.9% and 23.2% respectively. Using CO₂ as stirring gas, the highest selectivity for nitrogen 88.4% is obtained with 0.5% Cu/TiO₂, 0.06 mol/L formic acid. Under the same conditions, using the prepared bimetallic titania (1%, 1:1 Ag/Cu), the conversion of nitrate and removal of TN are 48.1%, 34.2%, and N₂ selectivity is 72.2%.

Key words photocatalysis; nitrate; photodeposition; metal-doped

无机氮可作为水体污染的重要指标,但含无机氮的饮用水却对人体造成严重的健康危害^[1-4]。传统的生物脱氮受到污水浓度的限制,物理法则常常是污染物的浓缩再转移,通常化学法^[5]中由于无机氮在不同形态之间的转化(如:零价铁还原硝酸氮时主要形成氨氮产物),其去除也不够彻底。因此迫切需求高效彻底脱除无机氮技术、提高形成氮气的选择性。随着光催化技术的发展,人们发现它是一种更有效、友好地脱除水中无机氮的方法。光催化脱氮研究包括耦合氨氮的氧化与硝酸氮或亚硝酸氮还原^[6]、氧化氨氮^[7]和还原硝酸氮^[8]。光催化还原硝酸氮的研究发现采用二氧化钛作催化剂、草酸作空穴清除剂时,会形成较高比例的氨氮;当采用 Cu-MgTiO₃-TiO₂ 作催化剂时则形成了较高比例的亚硝酸氮^[8];当采用银和铂等贵金属掺杂的二氧化钛作催化剂时,虽然其光催化效果较好(转化率高而且

有害副产物少),但其成本高。

研究人员常通过金属离子、非金属离子的掺杂和双元素的共掺杂来降低 TiO₂ 带隙,减少光生电子与空穴的复合几率以提高光催化活性^[9]。如彭绍琴等^[10]利用水解沉淀法合成了 N 掺杂 TiO₂ 纳米光催化剂;梁晓娟等^[11]掺杂摩尔比 2% Ag/Ti 的 TiO₂ 光催化清除等量乙烯比未掺杂时提高了近 28.5%。光沉积法制备金属掺杂二氧化钛催化剂^[12]的原理为:



采用这种方法还原的金属直接均匀地生成在

收稿日期:2007-09-30;修订日期:2007-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(20477006)

作者简介:唐丽娜(1981~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境光催化技术在水体脱氮中的应用, E-mail: tanglina_926@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yuzhe25521@yahoo.com.cn

TiO₂ 颗粒表面,不需要焙烧,只需洗涤残留在催化剂表面的金属盐即可作为催化剂使用.本研究分析了以光沉积法制备金属 Fe、Cu、Ag-Cu 负载的 TiO₂ 光催化剂,并用此催化剂光催化处理水中硝酸氮.经由光催化还原硝酸氮、亚硝酸氮,氧化氨氮形成气态 N₂ 产物,最终实现水体脱氮.主要考察了金属的负载量、空穴清除剂甲酸的量、搅拌气体及 pH 值等条件对光催化活性的影响.

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

TiO₂(Degussa P25,75% 锐钛矿,25% 金红石型,比表面积约 50 m²/g),分析纯 NaNO₃ 用于配制含硝酸氮溶液;用于光催化还原沉积金属催化剂制备的盐分别为 AgNO₃、CuSO₄·5H₂O、FeSO₄·7H₂O;用作光催化还原空穴清除剂的成分是加入不同量的甲酸(80%).

反应器为一直径 3 cm,长 30 cm 的石英管.实验中所用紫外杀菌灯功率为 20 W.

722E 型可见光分光光度计(上海光谱仪器有限公司生产),752 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司生产),101-1A 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司),DZF-6050 型真空干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器有限公司),LG10-2.4A 型高速离心机(北京医用离心机厂),JSM-100CX II 型透射电镜(TEM),D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD),JASCO UV-550 型光谱吸收扫描仪(UV-Vis),OPTIMER2000DV 型等离子发射光谱仪(ICP).

1.2 金属掺杂催化剂的制备

将 0.5 g 经活化处理后的 TiO₂,适量的 CuSO₄(或 FeSO₄ 或 CuSO₄/AgNO₃)溶液加入到石英管中,加纯净水稀释至 75 mL,之后加入 0.75 mL 甲醇作为空穴清除剂.将此悬浆液先通 30 min N₂ 除溶解氧,随后在氮气连续搅拌下用 20 W 紫外灯光照 2 h.将反应后的悬浆液离心分离(去氧纯净水洗 3 次,无水乙醇洗 2 次),于 70℃ 真空干燥,之后自然冷却研磨备用.

分别制备出负载质量分数为 1% Fe,0.3%、0.5%、1%、1.5% Cu,金属总质量分数为 1%、Ag:Cu = 1:1 的 TiO₂.

1.3 光催化反应实验

将 0.1 g 掺杂 TiO₂ 放入石英管中,加入 100 mL NaNO₃(100 mg/LNO₃⁻-N)溶液,通入搅拌气体 30

min,第 1 次取样,之后加入空穴清除剂,打开 20 W 紫外灯,光催化反应 2 h,其间每 0.5 h 取 1 次样,测 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、NH₄⁺-N 浓度.

用转化的硝酸氮的浓度占初始硝酸氮浓度的百分比表示硝酸氮转化率;用去除的总氮浓度占初始总氮浓度的百分比表示总氮去除率.用去除的总氮占转化的硝酸氮的百分比表示催化剂的氮气选择性,以此说明无害的氮气在反应产物中的比例.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 透射电镜(TEM)分析

通过透射电镜(TEM)分析(图 1)发现光沉积 2 h 制备的催化剂(1.5% Cu/TiO₂)表面 Cu 颗粒的粒径为 2~5 nm,有些分布 10~20 nm 成片区,比较均匀.沉积铁的催化剂的 TEM 与此图相似,而且 EDX 分析表明二氧化钛表面有 Fe 存在.

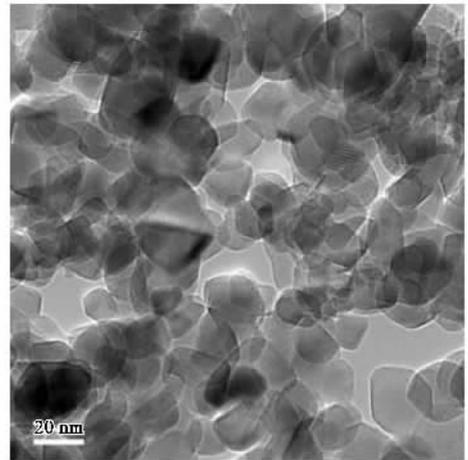


图 1 光照 2 h 制备的光催化剂的 TEM 照片

Fig.1 TEM photo of photocatalyst sample prepared with 2 h irradiation(1.5% Cu/TiO₂)

2.1.2 等离子发射光谱仪(ICP)分析

通过对 1.5% Cu/TiO₂ 进行分析,其结果为含 Cu 1.414%,与理论比例基本一致,较理论计算值偏小可能是洗涤过滤等操作所致.

2.1.3 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 是所制备的 1.5% Cu/TiO₂,1% Fe/TiO₂ 的 XRD 图.其中显示掺杂后的催化剂主要仍呈现 P25 锐钛矿和金红石二氧化钛特征,其它的区别不大.由于铁和铜及其化合物的衍射峰有一些刚好和二氧化钛的衍射峰重叠($2\theta = 45^\circ$ 零价铁, $2\theta = 37^\circ$ FeO;Cu、Cu₂O 的衍射峰 $2\theta = 43^\circ$ 附近),而且掺杂金属的量

少、高度分散,难于辨析和确定图中微弱的掺杂金属的衍射峰。Gao^[13]、郑伟双等^[14]也得到类似的结果。

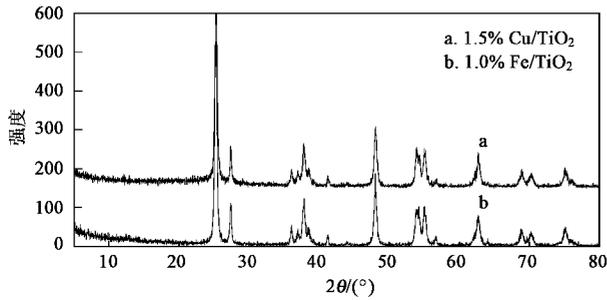


图2 光照2 h制备的光催化剂的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of photocatalyst samples prepared with 2 h irradiation

2.1.4 全波长扫描(UV-Vis)吸收光谱分析

全波长扫描(UV-Vis)吸收光谱(图3)中,Ag-Cu/TiO₂光催化剂在可见光区有明显的金属粒子的SPA(surface plasmon absorption)吸收峰.这与柳丽芬等^[6]的报道一致.而掺杂Fe、Cu的TiO₂可见光范围内的光谱吸收强度有所增强,特别是Cu掺杂的TiO₂在600~800nm范围内的可见光吸收强度提高更多,这有利于催化剂对太阳光整个光谱范围充分吸收,进而提高日光、可见光下光催化效率。

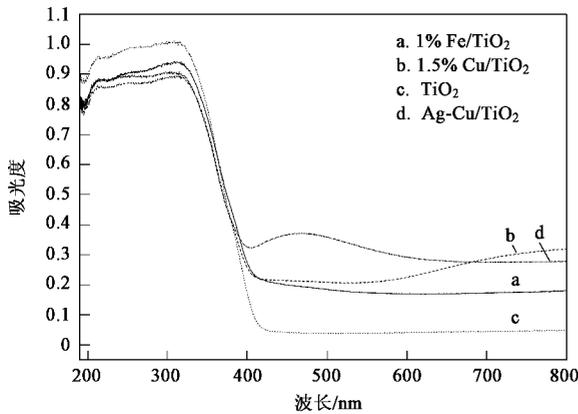


图3 1% Fe/TiO₂, 1.5% Cu/TiO₂, TiO₂, Ag-Cu/TiO₂的UV-Vis图

Fig.3 UV-Vis spectra of 1% Fe/TiO₂, 1.5% Cu/TiO₂, TiO₂, Ag-Cu/TiO₂

2.2 影响光催化效果的因素

2.2.1 pH值的影响

由硝酸钠配制的溶液接近中性,加入盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液初始pH值为:1.82、3.42、9.37和11.79,与不调节pH值的情况(pH=7.54)进行对比,结果见图4。

由图4可见:硝酸氮转化率、总氮去除率在酸

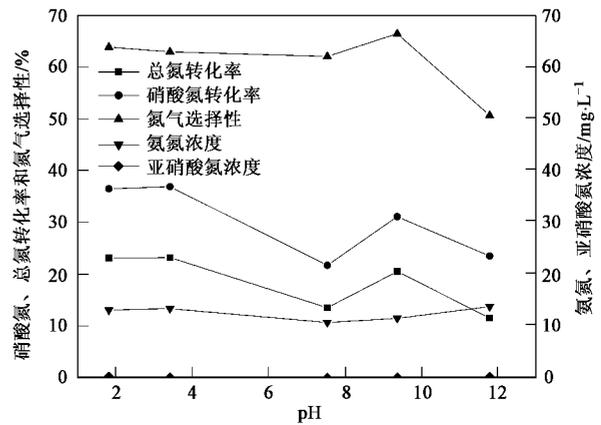


图4 起始pH值(1.82、3.42、7.54、9.37、11.79)对光催化还原硝酸氮的影响(0.5% Cu/TiO₂, N₂ 甲酸加入量0.06 mol/L)

Fig.4 Effect of solution pH value on the nitrate conversion

性、碱性范围都有一最大值.在酸性范围内,随pH增加,硝酸氮转化率逐渐下降.在pH=3.42处,硝酸氮转化率、总氮去除率最大分别为:36.9%、23.2%;这是由于酸性条件下,氢质子捕获光生电子形成的氢原子 $E^0(\text{H}^+/\text{H}^\cdot) = -2.31\text{ V}$ 可还原硝酸氮^[15],与金属和催化剂表面电子或者 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 的还原作用一起起作用 $[E^0(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-}) = -1.8\text{ V}]$,可将硝酸氮 $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+) = 1.203\text{ V}$; $E^0(\text{NO}_2^-/\text{NH}_4^+) = 0.897\text{ V}$ 还原为亚硝酸氮或氨氮^[8];所以酸性条件下光催化反应的还原效果好.在碱性范围内,硝酸氮转化率、总氮去除率略低,和羟基获得空穴形成氧化性的羟基自由基有一定关系,该自由基可增加对甲酸的氧化.光催化还原硝酸氮的进行使得溶液pH有所下降,在pH=9.37处,硝酸氮转化率、总氮去除率最大分别为:31.1%、20.5%.氨氮浓度变化不大,在pH=11.79处其值最大,为13.7 mg/L;亚硝酸氮的量依然很小.在pH=9.37处,氮气选择性最大,为66.5%.Gao等^[16]观测到一致的结果,并认为催化剂性质(表面羟基、亲水/疏水性及其吸附特性)对光催化活性的影响较大.本研究认为这还可能与氨氮的存在形式有关,在去除溶解氧的条件下,金属负载催化剂上可发生耦合氨氮氧化与硝酸氮/亚硝酸氮的还原反应,该反应可提高氮气的选择性.而氨氮有 NH_4^+ 和 NH_3 2种存在形式,所以其氧化程度与pH有关,影响脱氮反应和水相氮的最终形态和分布。

2.2.2 搅拌气体

由于光催化还原硝酸氮反应中的催化剂为粉末状,反应器是管状(直径3 cm,长30 cm石英管),所以需要吹入惰性气体作为保护气除氧,并起到搅拌

作用,因而搅拌气体的选择对光催化剂的活性也有一定的影响。

在 0.5% Cu/TiO₂ 作催化剂,0.06 mol/L 甲酸作空穴清除剂,N₂ 作搅拌气体,不调节初始溶液 pH 的光催化还原硝酸氮实验中,2 h 的光催化实验结果为:硝酸氮转化率 21.7%,总氮去除率 13.5%,氨氮 10.6 mg/L,亚硝酸氮 0.02 mg/L,氮气选择性 62.1%。同样条件下 CO₂ 作搅拌气体的光催化实验中,硝酸氮转化率 29.5%,总氮去除率 25.1%,氨氮 6.20 mg/L,亚硝酸氮 0.16 mg/L,氮气选择性可达 88.4%。这可能是因为 CO₂ 可以平衡硝酸氮还原引起的 pH 变化,而且形成具有还原性的 CO₂⁻。试验对比表明,与 N₂ 相比,CO₂ 对光催化脱氮反应效果更好,这和其溶解性有关,会阻止 pH 上升、促进硝酸氮还原反应。后续实验中采用 CO₂ 作为搅拌气体,也不再调节初始反应液的 pH 值。

2.2.3 负载金属种类和金属负载量

以二氧化碳作搅拌气,甲酸加入量为 0.04 mol/L,在不调节 pH 的情况下,考察不同金属种类和不同金属负载量的二氧化钛的光催化脱氮效果和活性。

首先对比了沉积 1% 铁或铜时,催化剂的活性和效果。铁负载催化剂的催化效果好于铜负载的催化剂。采用铁作为沉积金属成分时,发现利用硼氢化钠还原处理光沉积金属掺杂催化剂还可以进一步提高光催化还原硝酸氮的效果,见表 1。

用 CO₂ 搅拌、加 0.04 mol/L 甲酸、在 1% Fe/TiO₂ 光催化条件下得到硝酸氮转化率 28.0%,总氮去除率 17.5%,氨氮 11.0 mg/L,亚硝酸氮 0.13 mg/L,氮气选择性 63.5%。用 NaBH₄ 还原处理的 1% Fe/TiO₂ 光催化剂时,硝酸氮转化率、总氮去除率和氮气的选择性分别提高了 7%、8% 和 12%,而氨氮浓度升高很小为 2 mg/L。这说明铁掺杂催化剂经 NaBH₄ 还原处理后活性升高。

表 1 1% Fe/TiO₂ 及 NaBH₄ 处理的 1% Fe/TiO₂ 光催化剂光催化还原硝酸氮¹⁾

Table 1 Photocatalytic reduction of nitrate using 1% Fe/TiO₂ and NaBH₄ reduced 1% Fe/TiO₂

催化剂	硝酸氮转化率/%	总氮去除率/%	氨氮浓度/mg·L ⁻¹	亚硝酸氮浓度/mg·L ⁻¹	氮气选择性/%
1% Fe/TiO ₂	28.0	17.5	11.0	0.13	63.5
经 NaBH ₄ 还原的 1% Fe/TiO ₂	35.0	25.2	13.2	0	75.4

1) 反应条件: CO₂, 0.04 mol/L 甲酸

相应条件下,光沉积 Cu 负载量为 1% 的二氧化钛光催化还原硝酸氮的结果为:硝酸氮转化率 29.3%,总氮去除率 13.8%,氨氮 16.5 mg/L,亚硝酸氮 0.22 mg/L,氮气选择性 48.2%。而硼氢化钠还原处理沉积铜(1%)的催化剂也能使硝酸氮转化率和总氮去除率提高(10% 和 6%)。说明铜在使用前的放置过程中可能被氧化。根据 TEM(图 5)可以看出,还原处理后沉积的铜比未还原前有增大颗粒直径和厚度的倾向。这也是影响光催化脱氮效果和产物分布的影响因素之一。

对比铜和铁的掺杂效果可以发现:1% Fe/TiO₂ 催化剂光催化还原硝酸氮的结果在总氮去除率及氮气选择性方面都优于 1% Cu/TiO₂ 催化剂,可以进行更多的研究。

为提高沉积铜催化剂的活性,考察了不同掺杂量的 Cu/TiO₂ 光催化还原硝酸氮的效果,结果见图 6。

由图 6 可知,Cu/TiO₂ 复合纳米催化剂光催化还原硝酸氮的活性与 Cu 的负载量密切相关:负载量

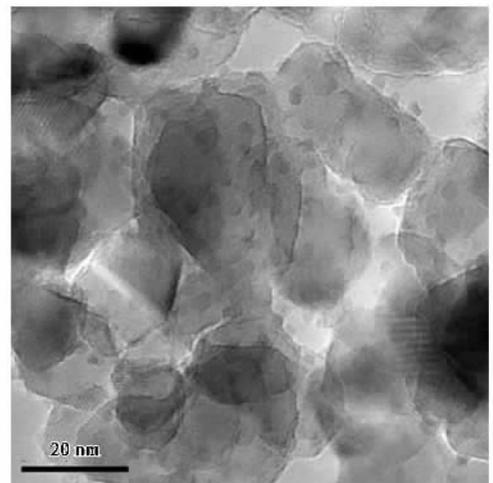


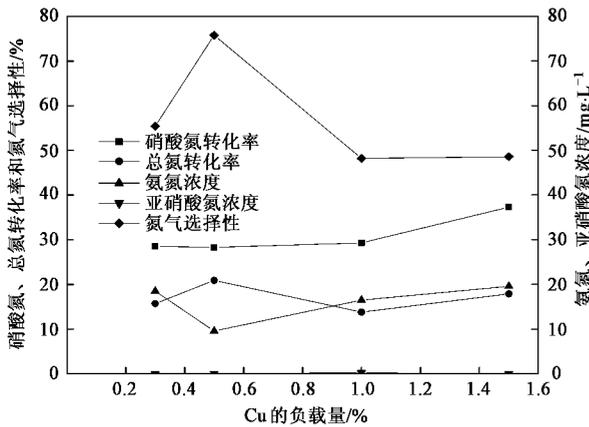
图 5 硼氢化钠还原处理 1.5% Cu/TiO₂ TEM 图

Fig.5 TEM photo of 1.5% Cu/TiO₂ reduced by NaBH₄

大,硝酸氮转化率提高,氨氮的形成量随负载金属量增加先增加而后降低,因为金属负载促进光生电子和空穴分离、硝酸氮还原,提高了光催化效率;与不负载金属的催化剂相比,提高氨氮形成量,还促进氨

氮氧化与硝酸氮/亚硝酸氮的耦合反应,继续增加负载量可能使氮氮氧化增加,含量降低;所以出现氮氮最低点的同时, N_2 选择性最高.随着 Cu 的过量增加,光催化效率可能降低.所以氮气的选择性在最适金属负载量(0.5%)之后发生下降.

过量的金属掺杂将会覆盖更多的 TiO_2 表面,不利于光电子的激发^[17],使其光催化活性降低.用 0.5% Cu/ TiO_2 催化剂时,虽然硝酸氮转化率和总氮去除率只分别达到 28.3%和 20.9%,但其 N_2 选择性最好,可达 75.8%,因此后续实验中采用 0.5% Cu/ TiO_2 催化剂;反应中生成 9.56 mg/L 氨氮,亚硝酸氮的生成量很少,这是因为亚硝酸氮作为反应的中间产物,生成后就被进一步光催化分解为 N_2 和氨氮^[18].



反应条件 pH = 7.54, 甲酸 0.04 mol/L, CO_2

图6 铜的质量分数分别为 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%的光催化剂对光催化还原硝酸氮的影响

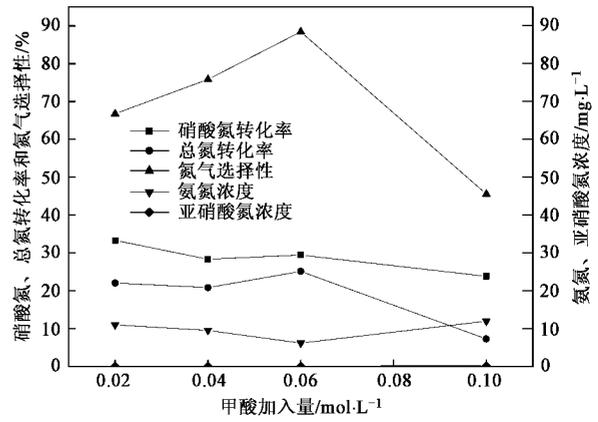
Fig.6 Photocatalytic reduction of nitrate-nitrogen as a function of different Cu loadings : 0.3% , 0.5% , 1.0 % , 1.5%

2.2.4 空穴清除剂的作用

实验中若不加入空穴清除剂,则所制备的催化剂显示不出其催化活性^[19].而且清除剂的种类对还原效果也有很大关系,Nguyen等^[20]观察到甲醇的加入对光催化还原反应几乎没有促进作用.本实验采用已证明效果比较好的空穴清除剂甲酸^[19],考察其加入量对光催化还原硝酸氮的影响.

图7显示甲酸的加入对光催化还原硝酸氮的影响.从图7可以看出,甲酸浓度从 0.02 ~ 0.10 mol/L 逐渐增加时,硝酸氮转化率有所降低但变化幅度不大,在 30%左右,但总氮去除率却是先增大后减小;而光催化形成氨氮含量变化趋势与之相反,是先减小后增大,亚硝酸氮的量依然很少.这是因为甲酸具

有还原性的氢、可解离、具有酸性,可被氧化消除光生空穴;加入量过多不利于还原产物氨氮的氧化;甲酸可以吸附在 TiO_2 表面,与硝酸氮竞争活性位,与氨氮竞争活性氧化物种,影响氨氮与硝酸氮、亚硝酸氮的耦合氧化还原反应;加入 0.10 mol/L 甲酸时,硝酸氮转化率 23.8%,总氮去除率 7.30%,氨氮浓度 11.9 mg/L,亚硝酸氮浓度 0.23 mg/L,氮气选择性只有 45.6%.在甲酸加入量为 0.06 mol/L 处,氮气选择性达到最大值(88.4%).因此本研究多数实验选用 0.06 mol/L 甲酸作为空穴清除剂.



反应条件 0.5% Cu/ TiO_2 , pH = 7.54, CO_2

图7 甲酸(0.02、0.04、0.06、0.10 mol/L)对光催化还原硝酸氮的影响

Fig.7 Nitrate reduction with various formic acid concentrations : 0.02 0.04 0.06 0.10 mol/L

Jin等^[8]采用 Cu/Mg TiO_3 - TiO_2 催化剂、125 W 高压汞灯、草酸钠作空穴清除剂,光催化还原硝酸氮,主要产物是亚硝酸,氨氮浓度较低,最高硝酸氮转化率达到 39.2%;本实验采用单金属沉积的二氧化钛,以甲酸为空穴清除剂得到的转化率相近,但是产物分布却有较大差别:氨氮浓度约 10 ~ 20 mg/L,亚硝酸氮浓度很低.已知光强、还原剂的种类、浓度对转化率有影响,但是决定产物分布的主要因素还是催化剂的性质.根据以往经验,预期增大反应的光强还可以较大幅度地提高硝酸氮的还原效果和总氮的去除速率.

2.2.5 金属 Ag、Cu 复合沉积的催化剂及其活性

为提高光催化还原硝酸氮的效果,并对复合 Ag、Cu 金属沉积催化剂的活性,在 TiO_2 表面制备了金属总质量分数为 1%、Ag:Cu = 1:1 共沉积的催化剂.其在 CO_2 搅拌 0.06 mol/L 甲酸条件下,光催化还原硝酸氮 2 h 的实验结果为:硝酸氮转化率 48.1%,

总氮去除率 34.2% , 氨氮 15.9 mg/L , 亚硝酸氮 0.02 mg/L , 氮气选择性 72.2% . 由此可以看出 , 银的加入可以极大地促进硝酸氮的转化 .

3 结论

(1) 利用光沉积法制备了负载金属 Fe、Cu、Ag-Cu 的 TiO₂ 光催化剂 , 并研究了掺杂复合金属的催化剂光催化还原水中硝酸氮的效果 . 实验表明 , 利用 NaBH₄ 还原处理制备的催化剂进一步提高了光催化还原硝酸氮的效果 . 以氮气选择性为参照 , 与 N₂ 相比 , CO₂ 作搅拌气体的光催化还原效果更好 .

(2) 当 0.5% Cu/TiO₂ 作催化剂 , CO₂ 作搅拌气体 0.06 mol/L 甲酸作空穴清除剂时 , 氮气选择性可达 88.4% . 负载金属总量为 1%、Ag : Cu = 1 : 1 的 TiO₂ , 其光催化还原硝酸氮 2 h 可使硝酸氮转化率达到 48.1% , 总氮去除率达到 34.2% .

参考文献 :

- [1] 王毛兰 , 周文斌 , 胡春华 . 赣江流域水体无机氮分布特征 [J] . 南昌大学学报 (理科版) 2007 , 31 (3) : 271-275 .
- [2] 石强 , 陈江麟 , 李崇德 . 渤海无机氮年际变化分析 [J] . 海洋通报 2002 , 21 (2) : 22-29 .
- [3] 叶辉 , 许建华 . 饮用水中的氮问题 [J] . 中国给水排水 , 2000 , 16 (11) : 31-34 .
- [4] 杨海明 , 柳丽芬 , 张兴文 , 等 . 光催化法脱出水中无机氮的研究进展 [J] . 武汉大学学报 (理学版) 2005 , 51 (S2) : 283-286 .
- [5] Wang Y , Qu J H , Wu R C , *et al.* The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode [J] . Water Research , 2006 , 40 : 1224-1232 .
- [6] 柳丽芬 , 李秀婷 , 杨凤林 , 等 . Ag/TiO₂ 光催化氧化还原反应脱除水体中无机氮 [J] . 感光科学与光化学 , 2006 , 24 (4) : 291-300 .
- [7] Dong Y C , Bai Z P , Liu R H , *et al.* Preparation of fibrous TiO₂ photocatalyst and its optimization towards the decomposition of indoor ammonia under illumination [J] . Catalysis Today , 2007 , 126 : 320-327 .
- [8] Jin R C , Gao W L , Chen J X , *et al.* Photocatalytic reduction of nitrate ion in drinking water by using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂ composite semiconductor catalyst [J] . Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry , 2004 , 162 : 585-590 .
- [9] 尹晓敏 , 程永清 . 掺杂方式对纳米二氧化钛性能的影响研究 [J] . 人工晶体学报 2006 , 35 (1) : 44-49 .
- [10] 彭绍琴 , 江风益 , 李越湘 . N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光降解甲酰 [J] . 功能材料 2005 , 36 (8) : 1207-1209 .
- [11] 梁晓娟 , 昕宇 , 向卫东 . Ag/TiO₂ 光催化薄膜清除乙烯气体的研究 [J] . 功能材料 2005 , 36 (6) : 881-883 .
- [12] 史载锋 , 张苏敏 , 林小明 . 光催化还原法制备载银二氧化钛 [J] . 海南师范学院学报 (自然科学版) 2001 , 14 (4) : 67-71 .
- [13] Gao W L , Jin R C , Chen J X , *et al.* Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate [J] . Catalysis Today , 2004 , 90 : 331-336 .
- [14] 郑伟双 , 张光友 , 卢士香 , 等 . 掺铜纳米二氧化钛光催化降解偏二甲胍废水 [J] . 科技导报 2006 , 24 (7) : 21-23 .
- [15] Li Y X , Wasgestian F . Photocatalytic reduction of nitrate ions on TiO₂ by oxalic acid [J] . Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry , 1998 , 112 : 255-259 .
- [16] Gao W L , Guan N J , Chen J X , *et al.* Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water [J] . Applied Catalysis B : Environmental , 2003 , 46 : 341-351 .
- [17] Tseng I H , Chang W C , Wu J . Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts [J] . Applied Catalysis B : Environmental , 2002 , 37 : 37-48 .
- [18] Ilcinich O M , Cuperus F P , Nosova L V , *et al.* Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates : operational principles and catalytic performance [J] . Catalysis Today , 2000 , 56 : 137-145 .
- [19] Zhang F X , Jin R C , Chen J X , *et al.* High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters [J] . Journal of Catalysis , 2005 , 232 : 424-431 .
- [20] Nguyen V N , Amal R , Beydoun D . Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO₂ semiconductor as photocatalyst [J] . Chemical Engineering Science , 2003 , 58 : 4429-4439 .