



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117884160 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 16

(21) 申请号 202410032597.1

C02F 101/10 (2006.01)

(22) 申请日 2024.01.09

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明区思明南路422号

(72) 发明人 王秋泉 闫丽珍 杨利民

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所  
(普通合伙) 35200

专利代理师 张素斌

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

B01J 35/39 (2024.01)

C02F 1/30 (2023.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 101/30 (2006.01)

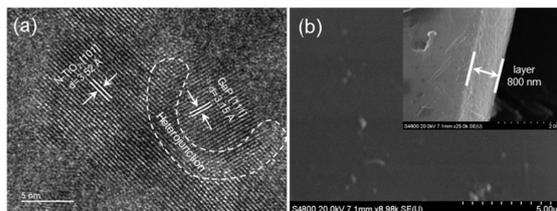
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料及其制备方法和应用,包括以下步骤:制备GaP纳米粒子;制备N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶;将GaP纳米粒子分散在N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶中,制备GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶;将GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶在石英管内壁镀膜,烧结后得到可见光催化纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>薄膜,其对可见光响应并具有强氧化和还原能力,有效提高了光催化性能。可见光催化氧化-还原纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>的制备方法简单、稳定性好。



1. 磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

- 1) 制备GaP纳米粒子;
- 2) 制备N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶;
- 3) 将GaP纳米粒子分散在N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶中, 制备GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶;
- 4) 将GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶在石英管内壁镀膜, 烧结后得到可见光催化纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>薄膜。

2. 如权利要求1所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于, 步骤1) 包括以下:

1.1) 磷化钠和无水氯化镓在二甲苯中反应, 经二甲苯、无水乙醇、超纯水洗涤, 干燥, 得到产物A;

1.2) 将产物A转移到管式炉中热处理, 得到产物B;

1.3) 将产物B用浓盐酸浸泡, 超纯水洗涤, 真空干燥或冷冻干燥, 纯化得到GaP纳米粒子。

3. 如权利要求2所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤1.2) 中, 采用氩气保护, 热处理的升温速度为1~10°Cmin<sup>-1</sup>, 热处理温度为400~800°C, 保温时间为0.5~5h; 步骤1.3) 中, 浓盐酸浸泡的时间为6~48h。

4. 如权利要求1所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于, 步骤2) 包括以下:

2.1) 配制溶液1: 将钛酸异丙酯加入无水乙醇、乙酰丙酮混合溶液中, 搅拌;

2.2) 配制溶液2: 将氮源化合物溶于无水乙醇;

2.3) 将溶液2滴入溶液1中, 搅拌, 静置陈化, 得到N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶。

5. 如权利要求4所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于: 步骤2.2) 中, 氮源选自乙酸铵、三乙醇胺、三乙胺、乙二胺、尿素、氨水和水合肼中的至少一种, 优选尿素。

6. 如权利要求4所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于: N掺杂TiO<sub>2</sub>溶胶的制备中, N:Ti摩尔比为0.25~1.75:1, 优选0.5:1。

7. 如权利要求1所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于: GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶制备中, Ga:Ti摩尔比为0.1~10.0:100, 优选5.0:100。

8. 如权利要求1所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法, 其特征在于, 步骤4) 包括以下:

将GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶充满石英管, 静置, 并除去石英管中的溶胶, 低温干燥, 后高温热处理, 重复镀膜和热处理过程数次; 之后用超纯水、无水乙醇交替洗涤, 干燥, 得到复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>薄膜。

9. 磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料, 其特征在于: 采用权利要求1~8任一项制备方法所制得。

10. 权利要求9所述的磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的应用, 其特征在于: 用于元素离子的光催化还原和有机染料的氧化光降解。

## 磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可见光催化领域,尤其涉及磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )半导体材料因其优异的光催化活性,且具有化学性质稳定、耐光腐蚀、耐化学腐蚀、制备成本低、无毒性等优点,而得到广泛应用,其中锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 光催化活性最佳,是最常用的光催化剂。但是,其带隙较宽(3.2eV),只能利用短于387纳米的紫外光驱动其光催化氧化-还原活性,存在太阳光谱利用率低(仅占太阳光的4%~5%)、对实验人员有健康隐患等问题。针对这一问题的解决有很多不同的途径,把氮(N)掺杂到 $\text{TiO}_2$ 中所制备的氮掺杂二氧化钛(N- $\text{TiO}_2$ )可以实现可见光激发,同时在导带上生成还原性电子( $e^-$ ),在价带上生成氧化性空穴( $h^+$ ),以达到还原或氧化的目的。

[0003] 另一个需要关注的问题是避免单一N- $\text{TiO}_2$ 纳米半导体在光催化反应中导带 $e^-$ 和价带 $h^+$ 的复合,以实现更高效的还原或氧化过程。Z-型异质复合半导体材料由于独特的 $e^-$ 和 $h^+$ 转移路径,具有强氧化能力或强还原能力。在保持N- $\text{TiO}_2$ 可见光激发特性和其价带 $h^+$ 的强氧化能力的基础上,设计具有强还原能力的Z-型异质结半导体复合材料的关键在于与N- $\text{TiO}_2$ 复合的另一半导体。目前GaP@N- $\text{TiO}_2$ 复合材料制备与应用还未见有报道。本发明在国家自然科学基金重大项目(基金号:22193053)资助下进行。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决现有技术中的上述问题,提供磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料及其制备方法和应用,制备的磷化镓-氮掺杂二氧化钛GaP@N- $\text{TiO}_2$ 具有强氧化和还原能力,提高了光催化效率。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 磷化镓-氮掺杂二氧化钛可见光催化纳米复合材料的制备方法,包括以下步骤:制备GaP纳米粒子;制备N- $\text{TiO}_2$ 溶胶;将GaP纳米粒子分散在N- $\text{TiO}_2$ 溶胶中,制备GaP@N- $\text{TiO}_2$ 溶胶;将溶胶在石英管内壁镀膜,烧结后得到可见光催化氧化-还原纳米复合材料GaP@N- $\text{TiO}_2$ 。

[0007] 具体包括以下步骤:

[0008] (1) GaP纳米粒子的制备

[0009] 步骤一:磷化钠( $\text{Na}_3\text{P}$ )和无水氯化镓( $\text{GaCl}_3$ )在二甲苯中反应,经100℃二甲苯、无水乙醇、超纯水洗涤,干燥,得到无定形前体物质(产物A);

[0010] 步骤二:将产物A转移到管式炉中热处理,得到GaP和磷酸镓( $\text{GaPO}_4$ )纳米粒子混合物(产物B);

[0011] 步骤三:将产物B用浓盐酸浸泡除去 $\text{GaPO}_4$ 纳米粒子,超纯水洗涤,真空干燥或冷冻

干燥,纯化得到GaP纳米粒子。

[0012] 优选地,步骤二中全程采用氩气保护。

[0013] 优选地,步骤二中热处理的升温速度为 $1 \sim 10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ,热处理温度为 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为 $0.5 \sim 5\text{h}$ 。

[0014] 优选地,步骤三中酸处理时间为 $6 \sim 48\text{h}$ 。

[0015] (2)N-TiO<sub>2</sub>溶胶的制备

[0016] 溶液1:将钛酸异丙酯(TTIP)加入无水乙醇、乙酰丙酮混合溶液中,搅拌;

[0017] 溶液2:适量不同氮源化合物溶于无水乙醇;

[0018] 将溶液2滴入溶液1中,搅拌,静置陈化,得到N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

[0019] N源选自乙酸铵(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)、三乙醇胺((HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)、三乙胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)、乙二胺(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)、尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)和水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),优选尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)。

[0020] N-TiO<sub>2</sub>的N:Ti摩尔比为 $0.25 \sim 1.75:1$ ,优选 $0.5:1$ 。

[0021] (3)GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合材料薄膜的制备

[0022] 将适量GaP纳米材料分散于N-TiO<sub>2</sub>溶胶中,搅拌,静置陈化,得到GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

[0023] 将上述GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶充满石英管,静置,并除去石英管中的溶胶,低温干燥,后高温热处理,重复镀膜和热处理过程五次。之后用超纯水、无水乙醇交替洗涤,干燥,得到GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合材料。

[0024] 所述GaP@N-TiO<sub>2</sub>的Ga:Ti摩尔比为 $0.1 \sim 10.0:100$ ,优选 $5.0:100$ 。

[0025] 所合成的GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合材料可用于痕量元素离子的光催化还原和有机染料的氧化光降解。

[0026] 相对于现有技术,本发明技术方案取得的有益效果是:

[0027] 本发明通过N掺杂的方式改性TiO<sub>2</sub>纳米材料,实现可见光吸收激发,并将GaP纳米粒子分散在N-TiO<sub>2</sub>溶胶中,通过热处理得到GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合材料,受到可见光激发后GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合材料中载流子(e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>)呈“Z”型转移,解决了GaP和N-TiO<sub>2</sub>各自e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>的复合问题,因此GaP@N-TiO<sub>2</sub>具有更强氧化和更强还原能力,提高了光催化性能。

## 附图说明

[0028] 图1为GaP纳米粒子的SEM图(a),XRD图(b),UV-Vis-DRS图(c)。

[0029] 图2为采用不同N源制备的N-TiO<sub>2</sub> XRD图(a),可见光420nm光催化还原As<sup>III</sup>信号(b)。

[0030] 图3为不同N掺杂比例的N-TiO<sub>2</sub> XRD图(a),可见光420nm光催化还原As<sup>III</sup>信号(b),N-TiO<sub>2</sub>(摩尔比N:Ti=0.5:1)的UV-Vis-DRS图(c),N-TiO<sub>2</sub>(摩尔比N:Ti=0.5:1)纳米薄膜材料SEM图(d)。

[0031] 图4为GaP@N-TiO<sub>2</sub>(摩尔比N:Ti=0.5:1,Ga:Ti=0.5:100)纳米半导体薄膜材料的TEM图(a),SEM图(b)。

[0032] 图5为GaP@N-TiO<sub>2</sub>纳米半导体薄膜材料的XRD图(a),UV-Vis-DRS图(b),可见光420nm光催化As<sup>III</sup>信号(c)。

[0033] 图6为采用GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料可见光催化氧化罗丹明的信号。

[0034] 图7为采用GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料可见光催化还原As<sup>III</sup>的信号。

[0035] 图8为采用GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料可见光催化还原As<sup>III</sup>测定稳定性。

### 具体实施方式

[0036] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚、明白,以下结合附图和实施例,对本发明做进一步详细说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0037] 实施例1:

[0038] GaP纳米粒子制备

[0039] 步骤一:在充满氮气(N<sub>2</sub>)的手套箱中,称取0.50g白磷和0.39g金属钠(Na)加入至50mL二甲苯中搅拌,在120℃下反应10h,生成黑色产物为Na<sub>3</sub>P;称取0.65g无水氯化镓(GaCl<sub>3</sub>)加入上述体系中。持续搅拌,在80℃下反应2.5h;依次用100℃二甲苯、无水乙醇、超纯水清洗三次,真空45℃干燥,得到棕色产物A。

[0040] 步骤二:将上述产物A转移到管式炉中,在氩气(Ar)保护下,以5℃min<sup>-1</sup>的速度升温至600℃,恒温1h,自然降温,得到产物B。

[0041] 步骤三:将产物B用浓HCl浸泡12h,超纯水洗至中性,冻干,得到产物GaP纳米粒子。

[0042] 图1中(a)是GaP纳米粒子的扫描电镜图(SEM),GaP呈150~250nm的微球;图1中(b)为GaP纳米粒子制备过程中的物质的XRD图,表明产物A为无定形前体物质,产物B为磷化镓(GaP)和磷酸镓(GaPO<sub>4</sub>)纳米粒子混合物,经过酸洗后得到最终产物GaP纳米粒子;图1中(c)为GaP的紫外-可见漫反射吸收光谱图(UV-Vis-DRS),表明GaP带隙为2.23eV,可以吸收可见光。

[0043] 实施例2:

[0044] 步骤一:N-TiO<sub>2</sub>溶胶中N源化合物的选取

[0045] 溶液1:10mL钛酸异丙酯(TTIP),2.5mL乙酰丙酮溶于20mL无水乙醇中,搅拌30min。

[0046] 溶液2:无氮源和取不同N源溶剂:乙酸铵(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)、三乙醇胺((HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N)、三乙胺((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N)、乙二胺(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)、尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)和水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)加入到20mL无水乙醇中,N:Ti的摩尔比为0.5:1。

[0047] 溶液2在搅拌下以1mLmin<sup>-1</sup>的速度滴加到溶液1中,滴加完成后,混合溶液搅拌1h,静置陈化24h,得到淡黄色TiO<sub>2</sub>和N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

[0048] 步骤二:石英管内壁沉积TiO<sub>2</sub>和N-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜

[0049] 石英管在镀膜前除去表面的有机物和盐类,以避免镀膜开裂和脱落。石英管的清洗步骤如下:用丙酮清洗60min;用超纯水清洗至流出液pH=7;用1mol L<sup>-1</sup>NaOH清洗12h,用超出水清洗至流出液pH=7;用1mol L<sup>-1</sup>HCl清洗12h;用超纯水清洗至流出液pH=7;用丙酮清洗60min;用氮气吹干。

[0050] 将上述溶胶充满石英管,静置10min,后将管内溶胶排出,将石英管在25℃放置30min凝胶成膜,在80℃干燥30min,转移到程序升温马弗炉中,以1.5℃min<sup>-1</sup>的速度升温至450℃,并保温1h。重复镀膜和热处理过程五次。经过镀膜的石英管用超纯水、无水乙醇交替冲洗三次后,在80℃干燥,并密封保存,得到TiO<sub>2</sub>和N-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜。

[0051] 图2中(a)为TiO<sub>2</sub>和采用不同N源溶剂制备的N-TiO<sub>2</sub> XRD图;图2中(b)显示,通过利用N-TiO<sub>2</sub>光催化剂在甲酸(HCOOH)存在时,420nm光照下还原100ng mL<sup>-1</sup>As<sup>III</sup>,并用原子荧光光谱(AFS)检测,表明N-TiO<sub>2</sub>实现了在可见光吸收激发下As<sup>III</sup>的还原,且采用尿素作为氮源

时,光催化还原效果最佳。

[0052] 实施例3:

[0053] N-TiO<sub>2</sub>溶胶中N掺杂比例的选取

[0054] 溶液1:10mLTTIP,2.5mL乙酰丙酮溶于20mL无水乙醇中,搅拌30min。

[0055] 溶液2:取尿素(摩尔比N:Ti=0.25~1.75:1)加入到20mL无水乙醇中。

[0056] 溶液2在搅拌下以1mLmin<sup>-1</sup>的速度滴入溶液1中,滴加完成后,混合溶液搅拌1h,静置陈化24h,得到淡黄色N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

[0057] 石英管内壁沉积N-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜制备同实施例2。

[0058] 图3中(a)为采用不同N源溶剂制备的N-TiO<sub>2</sub> XRD图;图3中(b)显示,通过N-TiO<sub>2</sub>光催化剂在5%甲酸(HCOOH,pH=3)存在时,420nm光照下还原100μL 100ngmL<sup>-1</sup>As<sup>III</sup>,表明N-TiO<sub>2</sub>中N:Ti的摩尔比为0.5:1时,光催化效果最佳;图3中(c)为TiO<sub>2</sub>和N-TiO<sub>2</sub>的UV-Vis-DRS光谱图,表明N掺杂可以使N-TiO<sub>2</sub>吸收可见光;图3中(d)为N-TiO<sub>2</sub>(摩尔比N:Ti=0.5:1)纳米薄膜的SEM图,表明N-TiO<sub>2</sub>的平均粒径为10nm。

[0059] 实施例4:

[0060] GaP@N-TiO<sub>2</sub>纳米复合材料的制备

[0061] N-TiO<sub>2</sub>(N:Ti=0.5:1)溶胶制备步骤同实施例2。

[0062] 取GaP纳米材料(摩尔比Ga:Ti=0.1~10:100)分散于上述制得的N-TiO<sub>2</sub>溶胶中,继续搅拌1h,静置陈化,得到GaP@N-TiO<sub>2</sub>溶胶。

[0063] 石英管内壁沉积GaP@N-TiO<sub>2</sub>纳米薄膜步骤同实施例2。

[0064] 图4中(a)为GaP@N-TiO<sub>2</sub>纳米半导体薄膜材料的TEM图,其中显示GaP(111)面d=0.31nm和N-TiO<sub>2</sub>(101)面d=0.35nm,虚线部分表示半导体GaP与N-TiO<sub>2</sub>的接触界面,表明GaP半导体与N-TiO<sub>2</sub>半导体之间存在紧密接触,形成异质结;图4中(b)为GaP@N-TiO<sub>2</sub>纳米半导体薄膜材料的SEM图,其厚度为800nm。

[0065] 图5中(a)为纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>的XRD图,其同时存在GaP和N-TiO<sub>2</sub>的衍射峰,表明GaP和N-TiO<sub>2</sub>发生了复合;图5中(b)显示纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>可以吸收可见光;图5中(c)显示,通过GaP@N-TiO<sub>2</sub>光催化剂在甲酸(HCOOH)存在时,420nm光照下还原100ngmL<sup>-1</sup>As<sup>III</sup>,表明纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>中N:Ti的摩尔比为0.5:1,Ga:Ti=0.5:100时,光催化效果最佳。

[0066] 实施例5

[0067] GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料的h<sup>+</sup>氧化能力评价

[0068] 取GaP纳米材料(摩尔比Ga:Ti=0.5:100)分散于实施例2制得的TiO<sub>2</sub>溶胶中,继续搅拌1h,静置陈化,得到GaP@TiO<sub>2</sub>溶胶。石英管内壁沉积GaP@TiO<sub>2</sub>纳米薄膜步骤同实施例2。

[0069] 取初始质量浓度为10mg L<sup>-1</sup>的罗丹明B(RhB)溶液,分别加入0.5g L<sup>-1</sup>的GaP@N-TiO<sub>2</sub>、GaP@TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、GaP和无催化剂(空白,KB),暗处放置15min,采用420nm光照30min,离心后取上清液测定UV吸收(λ=550nm)。由图6表明,GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料在可见光下30min对Rh B的降解率为42.7%,与GaP(21.7%)、N-TiO<sub>2</sub>(35.9%)和GaP@TiO<sub>2</sub>(37.2%)相比具有更强的光催化氧化活性,图6中插图显示RhB溶液光催化降解后的颜色深浅程度,更直观地展示了这一结果。

[0070] 实施例6

[0071] GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料的e<sup>-</sup>还原能力评价

[0072] 所有溶液在使用前采用氩气鼓泡除去溶氧,整个体系在测样前用氩气吹扫5min,除去体系中的溶解氧(O<sub>2</sub>)。将10ngAs<sup>III</sup>和5%HCOOH(pH=3)混合溶液通入镀有GaP@N-TiO<sub>2</sub>薄膜的石英管,在可见光(420nm)照射下,催化还原产生AsH<sub>3</sub>进行AFS测定。与TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>和GaP@TiO<sub>2</sub>相比,复合纳米材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>显示出更好的光催化还原能力(图7)。

[0073] 实施例7

[0074] GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合纳米材料稳定性评价

[0075] 采用420nm光照下,纳米复合材料GaP@N-TiO<sub>2</sub>催化还原100μL 100ng mL<sup>-1</sup>As<sup>III</sup>标准溶液。图8表明GaP@N-TiO<sub>2</sub>的稳定性良好,RSD为1.9% (n=11)。

[0076] 本发明中,GaP具有化学稳定性好的优点,更为关键的是其带隙为2.25eV,可以吸收可见光,且其导带电位为-1.0V,相比于N-TiO<sub>2</sub>具有更强的还原能力。通过本发明所制备的Z-型异质结GaP@N-TiO<sub>2</sub>复合半导体材料不但可以利用可见光激发活化,而且避免了它们各自导带e<sup>-</sup>和价带h<sup>+</sup>的复合,具有N-TiO<sub>2</sub>价带h<sup>+</sup>的氧化能力和GaP导带e<sup>-</sup>的还原能力。

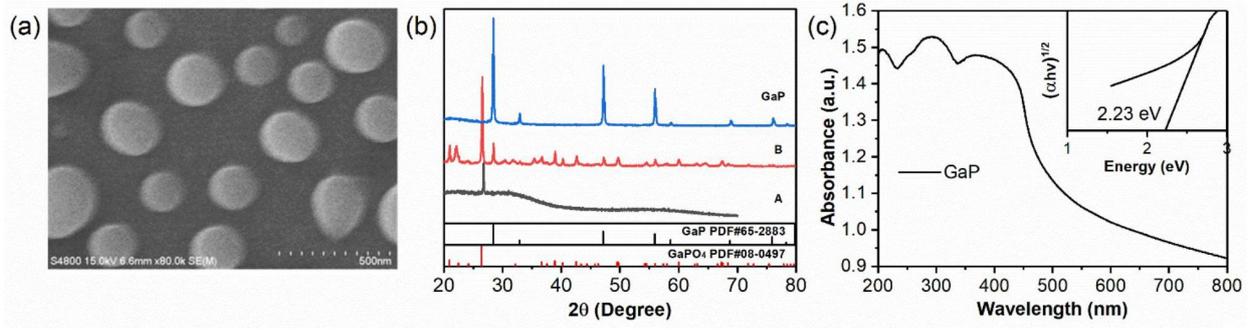


图1

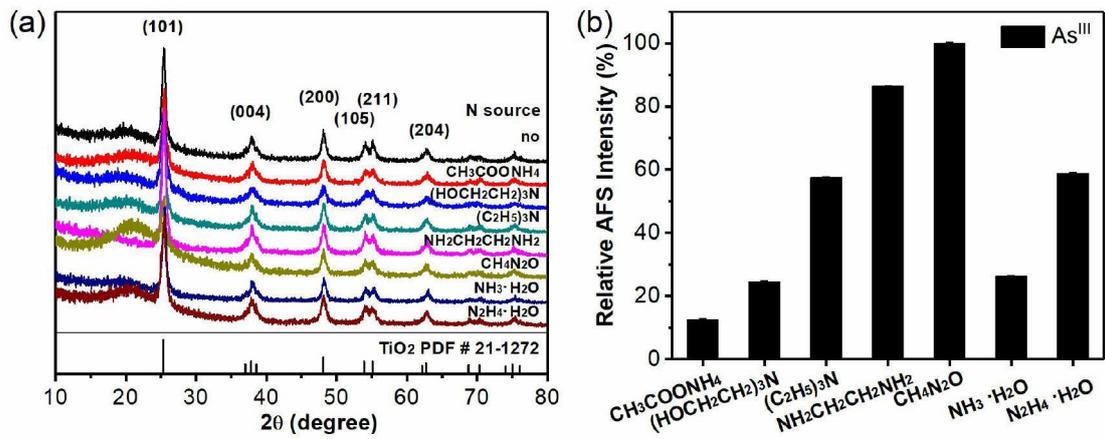


图2

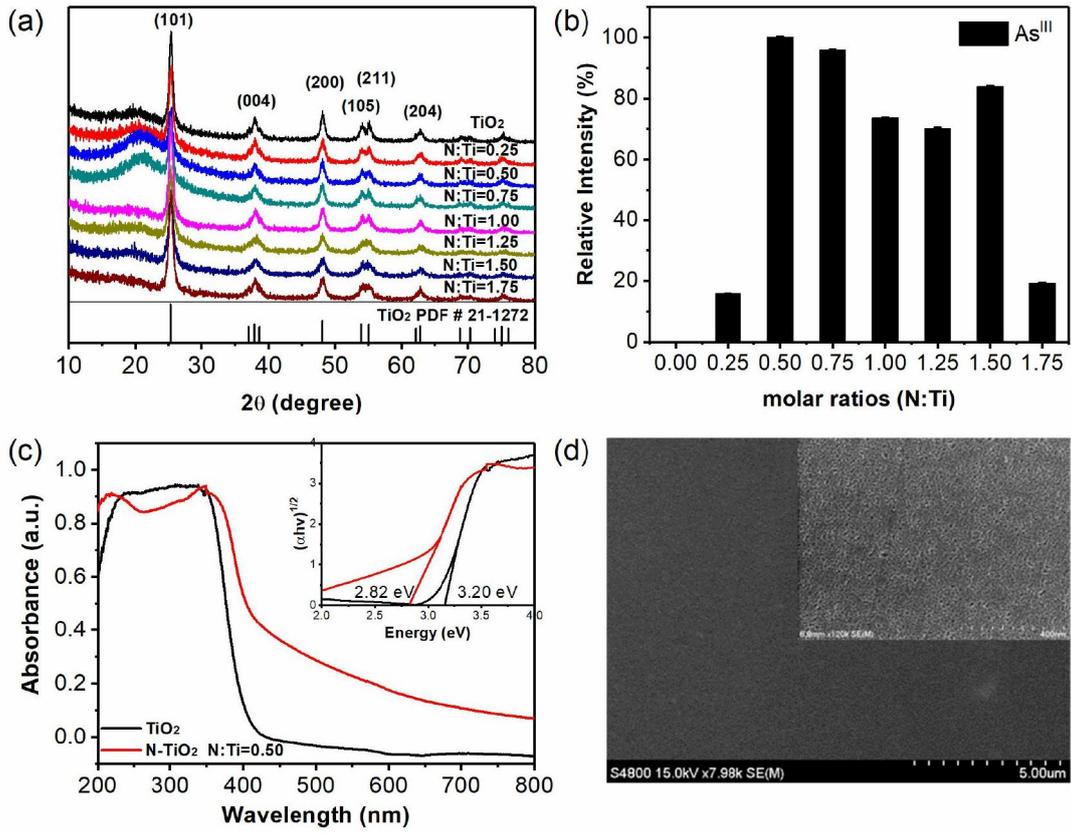


图3

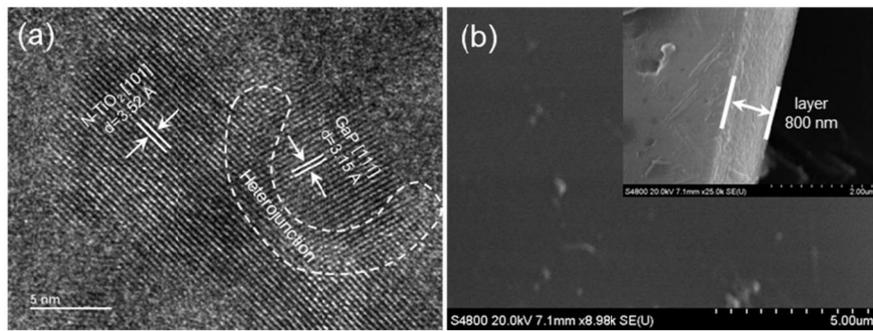


图4

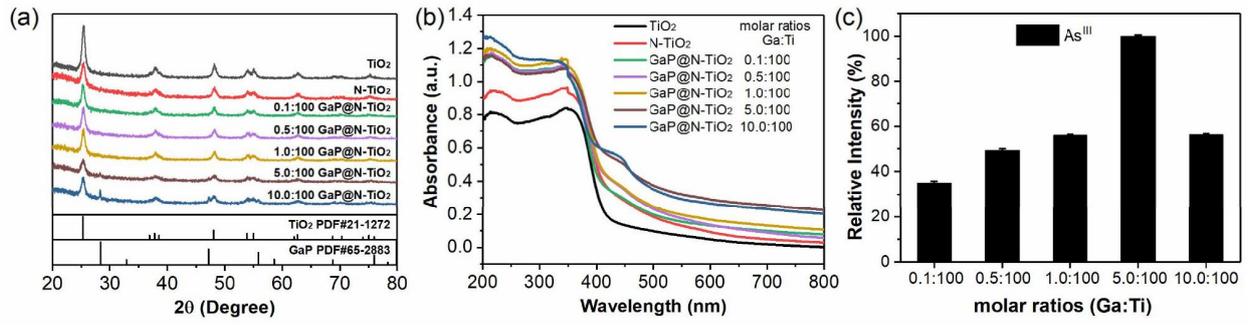


图5

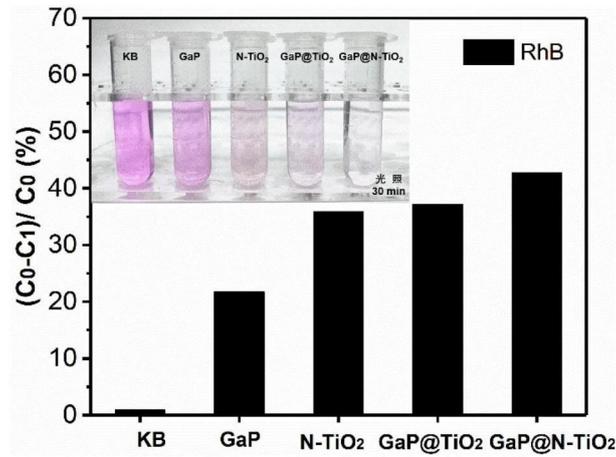


图6

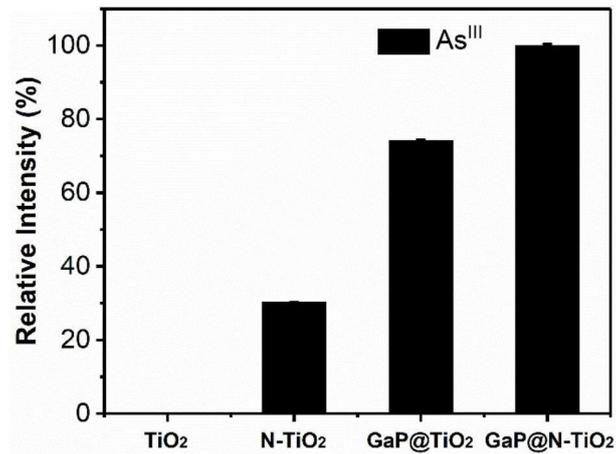


图7

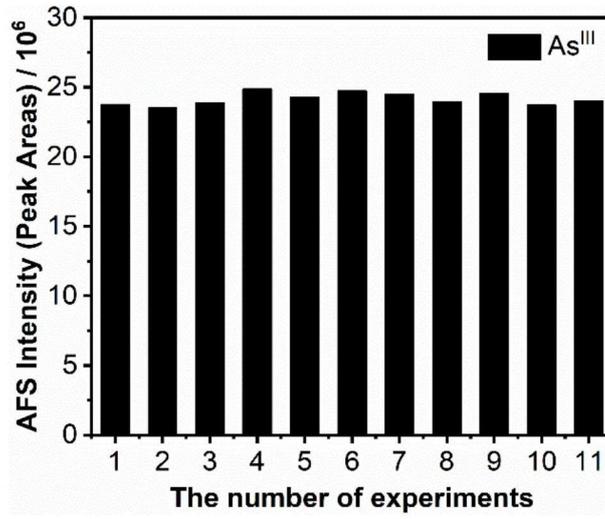


图8