

等离子合金化/热氧化复合技术制备光催化 N掺杂TiO₂薄膜

靳晓敏¹, 高利珍¹, 王鹤峰²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 太原 030024; 2. 太原理工大学 力学学院, 太原 030024)

摘要: 目的 提高316L不锈钢表面的光催化和亲水性能。方法 通过等离子表面合金化技术在316L不锈钢表面制备结合良好的TiN薄膜, 然后对TiN薄膜进行热氧化, 得到N掺杂TiO₂薄膜。利用X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜及紫外-可见分光光度计对制备的N掺杂TiO₂薄膜进行表征, 并通过光催化实验和亲水性实验考察其光催化性能和亲水性。结果 经过空气中450℃氧化处理2 h的薄膜中存在锐钛矿晶型的TiO₂, 样品中的N元素取代了部分O。未掺杂TiO₂和N掺杂TiO₂的带隙宽度分别为3.25、3.08 eV。经热氧化处理后, 薄膜表面致密, 无裂纹和微孔, 均匀分布着尺寸相近的微小凸起物。经可见光照射150 min后, N掺杂TiO₂薄膜对亚甲基蓝溶液的最终降解率为20%。此外, N掺杂TiO₂薄膜具有较高的亲水性, 可见光照射下, 30 min内接触角降为8.5°。结论 N掺杂TiO₂薄膜能有效提高316L不锈钢表面的光催化和亲水性能。

关键词: 等离子表面合金化; 不锈钢; TiO₂薄膜; N掺杂; 光催化; 亲水性; 热氧化

中图分类号: TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0025-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.005

Preparation of Photocatalytic N-doped TiO₂ Films by Combined Technology of Plasma Surface Alloying/Thermal Oxidation

JIN Xiao-min¹, GAO Li-zhen¹, WANG He-feng²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Mechanical Department, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the photocatalytic and hydrophilic properties of 316L stainless steel surface. **Methods** N doped TiO₂ thin films were obtained by thermal oxidation of titanium nitride films, which were prepared by plasma surface alloying on stainless steel substrate. The resultant thin films were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and ultra violet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) methods. The pho-

收稿日期: 2015-11-17; 修订日期: 2015-12-07

Received: 2015-11-17; Revised: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(11172195); 山西省青年基金(2013021013-5); 太原理工大学校青年基金(2012L073)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11172195), the Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province (2013021013-5) and the Youth Foundation of Taiyuan University of Technology (2012L073)

作者简介: 靳晓敏(1979—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境科学与工程。

Biography: JIN Xiao-min (1979—), Female, Ph. D. candidate, Research focus: environmental science and engineering.

通讯作者: 高利珍(1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境科学与工程。

Corresponding author: GAO Li-zhen (1965—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: environmental science and engineering.

photocatalytic properties and hydrophilicity of N doped TiO_2 thin films were studied through photocatalysis and hydrophilicity tests.

Results XRD patterns showed that anatase type TiO_2 existed in the thin films after thermal oxidation at 450 °C in air for 2 h. According to XPS, residual N atoms partially occupied O atom sites in the TiO_2 lattice. The band-gaps of TiO_2 and N-doped TiO_2 were 3.25 eV and 3.08 eV, respectively. A uniform and dense surface containing three-dimensional homogenous protuberances growth of grains was observed in SEM images of thin films after thermal oxidation. The experimental results of degradation of Methylene blue solution under visible light indicated that photocatalysis efficiency of N doped TiO_2 film was better than that of the undoped film. The ultimate degradation rate of N doped TiO_2 was 20% in visible irradiation for 150 min. The N doped TiO_2 films showed a higher hydrophilicity and the contact angle was lowered to 8.5° by Vis-irradiation within 30 min. **Conclusion** The N doped TiO_2 film could effectively improve the photocatalytic and hydrophilic properties of stainless steel surface.

KEY WORDS: plasma surface alloying; stainless steel; TiO_2 thin films; N doped; photocatalysis; hydrophilicity; thermal oxidation

研究和探索更加经济有效的环境污染控制与治理手段,是当前面临的重大社会课题。 TiO_2 无毒,无腐蚀性,在降解水中污染物、净化空气、自净化、抗菌和超亲水性等方面性能优异,因而成为材料科学研究领域的热点^[1-3]。纯 TiO_2 只有在紫外光($\lambda \leq 387$ nm)的照射下才能受到激发而产生导带电子和价带空穴对,从而具有比较高的光催化性,但太阳光谱中的紫外光能不到 5%,这限制了 TiO_2 的实际应用。如何提高 TiO_2 的光催化效率和有效利用可见光部分能量,成为目前光催化研究领域的热点。前人研究表明,对 TiO_2 进行金属掺杂、过渡金属掺杂^[4-5] 或非金属掺杂^[6-8] 可以提高其可见光有效利用率和光催化活性,其中非金属 N 元素掺杂能够有效改善 TiO_2 的光催化与光电活性^[9]。

N 掺杂 TiO_2 薄膜在光催化、抗菌、超亲水性与光电转换方面的研究非常广泛,其制备方法的报道较多^[10-13]。文中首先采用等离子表面合金化技术^[14] 在不锈钢表面进行反应溅射,制备与不锈钢基体具有良好膜基结合强度的 Ti-N 渗镀层,再辅以低温热氧化,在 Ti-N 渗镀层的表层生成 N 掺杂锐钛矿 TiO_2 薄膜,并与通过热氧化 Ti 渗镀层制备的锐钛矿型 TiO_2 薄膜进行对比。

1 实验

1.1 N 掺杂 TiO_2 薄膜的制备

选用 316L 不锈钢为基材,试样尺寸为 $\phi 20$ mm \times 5 mm。试样经不同粗细 SiC 砂纸打磨并用金刚石金相研磨膏抛光至 $Ra \leq 0.1$ μm ,然后在丙酮中超声波清洗,烘干备用。N 掺杂 TiO_2 薄膜的制备分两步进行:第一步,渗镀 TiN;第二步,热氧化。

渗镀 TiN 采用 LS-450 型等离子表面合金化真空炉,极限真空度 $<6.7 \times 10^{-2}$ Pa。靶材采用纯度 99.5% 的钛板(尺寸为 110 mm \times 70 mm)。试样在装炉前后均采用丙酮清洗,渗镀涂层前,通入 Ar 气进一步辉光溅射清洗表面。采用的优化工艺条件为:源极电压 -1000 V,阴极电压 -500 V,氮氩气体比 1:1,气压 35 Pa,极间距 15 mm,温度 950 °C,保温时间 3 h。试样表面温度采用 WDL-231 型光电测温仪测温。

将渗镀 TiN 后的不锈钢试样置于 GSL-1600X 真空管式炉中进行热氧化,抽极限真空小于 10 Pa,通过 708P 温度控制仪控温。优化的工艺条件为:氧化温度 450 °C,保温时间 2 h,通入氧气流量 5.0 mL/min。

1.2 表征方法

薄膜的相结构表征采用 D/max2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,40 kV);XPS 分析采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(Al 靶,测试腔真空 7.0×10^{-8} Pa,以 C 1s(BE=284.6 eV)校准结合能);表面形貌分析采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜。样品的紫外-可见漫反射谱(DRS)通过岛津公司 UV-2501 紫外-可见分光光度计用积分球以漫反射方式测试,波长范围为 200~800 nm。

1.3 光催化实验

光催化实验具体操作如下:在烧杯中放入制备的催化剂薄膜样品,再注入 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液 30 mL,启动空气泵控制空气以 0.04 m³/h 的流量进入烧杯底部,给亚甲基蓝溶液提供氧气并搅拌反应溶液;同时采用 20 W 的高压汞灯距离烧杯 20 cm 照射,每间隔 30 min 取反应溶液样,测其在波长 664 nm 处的吸光度。

根据朗伯-比耳定律,在降解过程中,亚甲基蓝溶

液浓度与吸光度呈较好的线性关系。亚甲基蓝溶液的降解率公式为:

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

式中: η 为降解率, A_0 为亚甲基蓝溶液反应前的吸光度, A_t 为亚甲基蓝溶液光照反应 t 时间后的吸光度。

1.4 亲水性实验

采用 SL 200B 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司生产)测定试样的亲水性能,接触角的测定误差在 $\pm 1^\circ$ 。薄膜表面水滴的大小约为 $3 \mu\text{L}$,用 LED 背光光源(可调亮度单色冷光)进行辐照,光源距试样表面 20 cm 。每个测试样均选 5 个不同位置进行测量,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为不锈钢渗镀 N 掺杂 TiO₂ 薄膜后的表面形貌。可以看出,薄膜表面致密,无裂纹和微孔,由尺寸均匀的“菜花状”微小凸起物堆积而成。微小凸起物可能是热氧化致使晶粒进一步长大形成的。这些微小凸起物均匀分布于不锈钢试样的表面,可以显著提高不锈钢试样的强度和硬度。这与崔晓莉等人在 Ti 基体上通过电泳沉积和阳极氧化复合处理方法制备 N 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜所得到的结果相近^[2]。

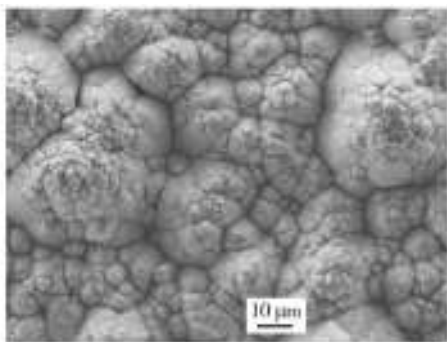


图 1 薄膜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the N doped TiO₂ films

2.2 XRD 分析

图 2 为 316L 不锈钢表面 N 掺杂 TiO₂ 渗镀层的 XRD 图谱。N 掺杂 TiO₂ 改性层全部由锐钛矿型晶体结构组成,没有观察到其他化合物和单质物相,说明等离子合金化/热氧化新型表面复合处理技术可以有效地在不锈钢表面形成锐钛矿型 TiO₂,并且可以发

现,适量 N 的掺杂对 TiO₂ 晶格结构无明显影响。N 元素有效且高度分散掺杂在 TiO₂ 晶格内部,可以吸收更大范围的光进行光催化反应,提高 TiO₂ 光催化性能^[2]。

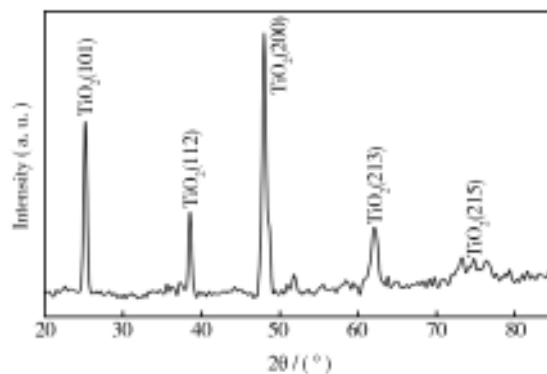


图 2 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the N doped TiO₂ films

2.3 XPS 分析

图 3 为较高分辨率下的 N 1s 和 Ti 2p XPS 谱。从图 3a 中可以看出,N 1s 的两个特征峰位于 399.9 eV 和 400.4 eV 。由于 N 掺杂 TiO₂ 采用了不同的制备方法,因此 N 在 TiO₂ 晶格中的形态和位置存在差异。N 1s 峰值在 400 eV 左右的元素结构主要有以下两种不同的观点:一种是 Chen 等认为 N 元素掺杂进

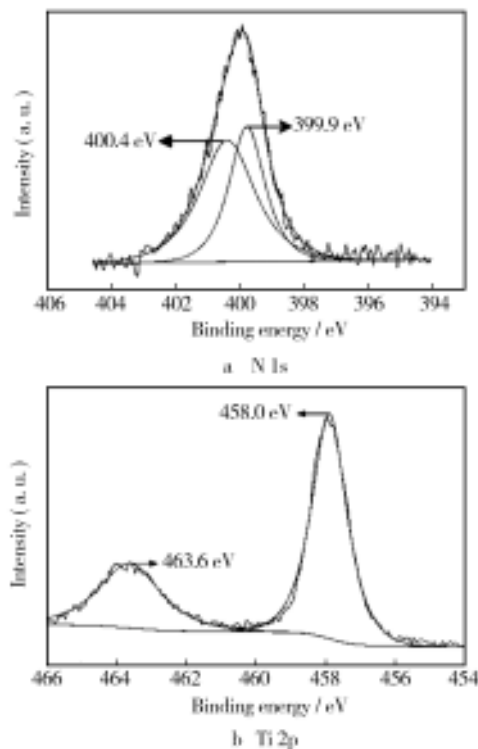


图 3 薄膜的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of N doped TiO₂ films

入了 TiO_2 的晶格间隙中,形成了 N—O—Ti 或者 N—N 键^[15];另一种是 Cong 等认为 N 部分取代了 TiO_2 中少量 O 原子,从而形成了 O—Ti—N 键^[16]。从图 3b 中可以看出, Ti 2p 有 458.0 eV 和 463.6 eV 两个特征峰,与 TiO_2 的标准峰 O—Ti—O 键相符^[11]。这表明 N 掺杂 TiO_2 薄膜中的 Ti 以 O—Ti—O 形式存在,也间接证明在文中制备的氮掺杂 TiO_2 试样中, N 元素是以置换式形式掺杂,主要以 Ti—O—N—O 形式存在于锐钛矿型 TiO_2 晶格中。

2.4 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 4 是 N 掺杂 TiO_2 试样和未掺杂 TiO_2 对比试样的紫外-可见漫反射谱(DRS)。N 掺杂 TiO_2 试样在紫外区的吸收边有明显的红移现象,并且在 400 ~ 500 nm 出现新的吸收区域,光吸收阈值从 380 nm 扩展到 500 nm(图 4a),吸收光波长向长波方向移动,吸收边带在接近 450 nm 处较平缓,说明适量 N 掺杂促进了锐钛矿型 TiO_2 在可见光下的光催化活性。这是由于部分 N 取代了 TiO_2 中少量 O 原子,缺陷成为光活性中心,带隙变窄,致使吸收光波向可见光波方向移动。Asashi 等认为^[9], TiO_2 的光谱响应迁移到可见光区是由于 N 元素的 p 电子态与 O 元素的 2p 态相互重叠,

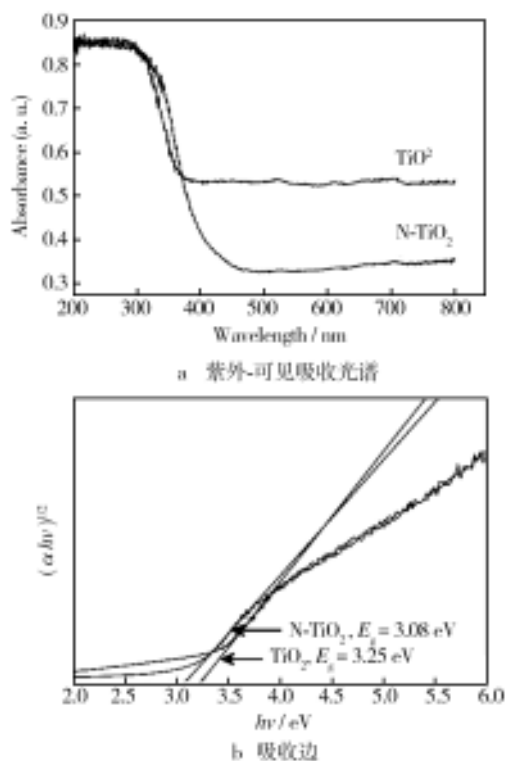


图4 薄膜的紫外-可见漫发射图谱

Fig. 4 UV-Visible absorption spectra (a) and the transformed plots (b) of the undoped sample and N-doped sample

使带隙变窄所致。崔晓莉等发现^[2],通过电泳沉积/阳极氧化复合处理方法在 Ti 基体上制备的 N 掺杂纳米 TiO_2 薄膜在可见光区具有良好的光催化效果,是由于少量 N 原子掺杂进入 TiO_2 晶格的氧空位中取代了部分氧,从而更有效地利用了太阳光中的可见光部分。

纯 TiO_2 由于禁带宽度的限制,只有紫外光可以吸收。通过固体吸收理论^[17]可知,纯 TiO_2 在紫外区域的基本吸收边来自电子的直接跃迁。N 掺杂 TiO_2 由于禁带宽度变窄,从而在可见光区有吸收边出现,主要是由声子、杂质中心或其他准粒子参与的带间间接跃迁。电子跃迁概率在基本吸收边的区域服从直接跃迁规律^[17]。算出直接跃迁的带隙宽度后,采用 Kubelka-Munk 函数算得纯 TiO_2 和 N 掺杂 TiO_2 的带隙分别为 3.25、3.08 eV,这与 DRS 中各吸收边的相对位置相吻合,如图 4b 所示。

2.5 光催化活性

图 5 是 N 掺杂 TiO_2 试样和未掺杂 TiO_2 试样在可见光下对亚甲基蓝溶液进行光催化降解的实验结果。可以看出,对于两种试样,在可见光照射 30、60、90、120、150 min 后,亚甲基蓝溶液的浓度均有不同程度变化。相比于未掺杂 TiO_2 试样, N 掺杂 TiO_2 薄膜对亚甲基蓝溶液的降解效果更加明显,可见光照射 150 min 后的降解率为 20%。根据 XRD 和 XPS 分析可知,采用等离子合金化/热氧化复合技术处理所得的 N 掺杂 TiO_2 薄膜全部为锐钛矿型结构,在 450 °C 煅烧温度下,晶粒分散均匀,比表面积变大, N 部分取代了 TiO_2 中少量 O 原子,从而形成了 O—Ti—N 键。这有助于 TiO_2 禁带宽度变窄,从而更有效地利用太阳光中的可见光部分^[6],提高其光催化效果。这与文献^[2]的观点相符。

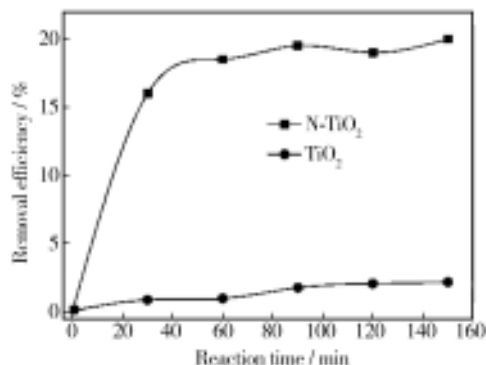


图5 未掺杂 TiO_2 与 N 掺杂 TiO_2 薄膜光催化活性比较

Fig. 5 Comparison of photocatalytic activity of TiO_2 and N doped TiO_2 films

2.6 光致亲水性

图6给出了不锈钢表面 N 掺杂 TiO_2 薄膜在可见光照射下与水的接触角变化情况。可以看出,随着可见光照射的进行,接触角呈下降趋势,照射 30 min 后,接触角降低为 8.5° ,这表明 N 掺杂 TiO_2 薄膜具有明显的超亲水性。Fujishima 等研究表明^[18],在紫外光照射下, TiO_2 表面结构会发生变化,价带电子激发跃迁到导带,形成空穴-电子对,电子与 Ti^{4+} 反应生成 Ti^{3+} ,空穴与薄膜表面氧离子反应,使其氧化为 O_2 ,在薄膜表面形成氧空位。空气中的水分子进入氧空位中,产生亲水性的表面羟基,成为化学吸附水。化学吸附水可进一步吸附水分子,形成物理吸附层,即在 Ti^{3+} 缺陷周围形成高度亲水的亲水区,表现出亲水性。汪宇炎等^[19]采用真空蒸镀法在玻璃基片上制备 TiO_2 薄膜,并分别在 300、400、500、600 $^\circ\text{C}$ 下退火,发现随着退火温度的升高,具有亲水性的锐钛矿结构增多,当退火温度超过 500 $^\circ\text{C}$ 时,锐钛矿相的含量不会继续提高,反而会使 TiO_2 晶粒变大,空隙率减小,亲水性下降。文中选择在 450 $^\circ\text{C}$ 下煅烧,所得 N 掺杂 TiO_2 薄膜表面不仅完全形成了锐钛矿相 TiO_2 ,而且形成了大量的孔隙和缺陷。增加的孔隙度使得表面吸附水增多,有利于更多亲水性羟基的生成,并且孔隙也会对空气中的水产生物理吸附,有利于水在 TiO_2 薄膜表面的铺展。此外,采用适合的煅烧温度还可激发薄膜的超亲水性。 TiO_2 经 N 掺杂后,带隙变窄,有利于扩展光响应波长范围,从而具有光诱导超亲水活性^[20-22]。

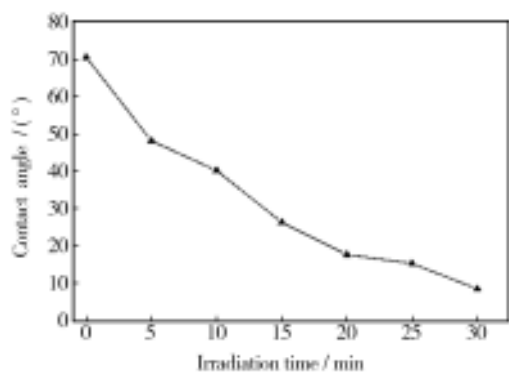


图6 可见光照射下 N 掺杂 TiO_2 薄膜与水接触角的变化
Fig.6 Variation of the contact angle of water for N doped TiO_2 films grown on stainless steel under Vis-light

3 结论

1) 先通过等离子合金化技术制得 TiN 薄膜,再

进一步对薄膜进行热氧化处理,获得了具有可见光活性的 N 掺杂 TiO_2 薄膜。

2) N 的有效掺杂使 TiO_2 的吸收边发生红移,带隙由 3.25 eV 变为 3.08 eV。

3) TiO_2 薄膜掺杂 N 后,对亚甲基蓝溶液的降解效果更加明显,可见光照射 150 min 后的降解率为 20%。在可见光的照射下,不锈钢基片上制备的 N 掺杂 TiO_2 薄膜呈现出光致超亲水性。

参考文献

- [1] 李红伟,李雯,付涛,等. 低模量钛合金表面水热法制备含银二氧化钛抗菌薄膜[J]. 表面技术,2015,44(9): 50—55.
LI H W, LI W, FU T, et al. Hydrothermal Preparation of Antibacterial Ag-containing TiO_2 Film on a Low-modulus Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 50—55.
- [2] 任达森,崔晓莉,张群,等. 溶胶法制备的二氧化硅与二氧化钛复合薄膜的性能[J]. 物理化学学报,2003,19(9): 829—833.
REN D S, CUI X L, ZHANG Q, et al. Characteristics of SiO_2 - TiO_2 Complex Thin Films Prepared by Sol Method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(9): 829—833.
- [3] 温久然,刘开平,孙志华,等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合薄膜对玻璃亲水性的影响[J]. 表面技术,2014,43(1): 90—94.
WEN J R, LIU K P, SUN Z H, et al. Influence of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Laminated Films on the Hydrophilicity of Glass Surfaces[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 90—94.
- [4] KARAKITSOU K E, VERYKIOS X E. Effects of Altrivalent Cation Doping of Titania on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(6): 1184—1189.
- [5] CHOI W Y, TERMIN A, HOFFMANN M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(51): 13669—13679.
- [6] LETTMAN C, HIDDENBRAND K, KISCH H, et al. Visible Light Photodegradation of 4-chlorophenol with a Coke-containing Titanium Dioxide Photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(4): 215—227.
- [7] ZHAO W, MA W H, CHEN C C, et al. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{(2-x)}\text{B}_x$ under Visible Irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(15): 4782—4783.

- [8] GANDHE A R, FERNANDES J B. A Simple Method to Synthesize N-doped Rutile Titania with Enhanced Photocatalytic Activity in Sunlight[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(9): 2953—2957.
- [9] ASASHI R, MORIKAWA T, OHWAKL T. Visible Light Photocatalysis in Nitrogen Doped Titanium Oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269—271.
- [10] WAN L, LI J F, FENG J Y, et al. Improved Optical Response and Photocatalysis for N-doped Titanium Oxide (TiO_2) Films Prepared by Oxidation of TiN[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10): 4764—4767.
- [11] ZHAO L, JIANG Q, LIAN J S. Visible-light Photocatalytic Activity of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(15): 4620—4625.
- [12] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Powders[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(23): 5483—5486.
- [13] CUI X L, MA M, ZHANG W, et al. Nitrogen-doped TiO_2 from TiN and Its Visible Light Photoelectrochemical Properties[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(3): 367—371.
- [14] XU Z, FAN B H, ZHENG W N, et al. A Novel Plasma Surface Metallurgy: Xu-Tec Process[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 43/44(2): 1065—1073.
- [15] CHEN X B, LOU Y B, SAMIA ANNA C S, et al. Formation of Oxynitride as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-doped Titania Nanocatalysts: Comparison to a Commercial Nanopowder[J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15(1): 41—49.
- [16] CONG Y, ZHANG J L, CHEN F, et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO_2 Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(19): 6976—6982.
- [17] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [18] SHEN X C. Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductor[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [19] FUJISHIMA A, TATA N R, DONALD A T. Titanium Dioxide Photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1—21.
- [20] 汪宇炎, 汪洋. TiO_2 薄膜在玻璃材料上的亲水性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 52—54.
- [21] WANG Y Y, WANG Y. Study on Hydrophilic Properties of TiO_2 Thin Films Prepared on Glass[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 52—54.
- [22] 黄东升, 曾人杰, 陈朝凤, 等. 铁、氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(7): 1037—1041.
- [23] HUANG D S, ZENG R J, CHEN C F, et al. Hydrophilicity of TiO_2 Thin Films Codoped with Iron and Nitrogen[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(7): 1037—1041.
- [24] 余志勇, 张维, 马明, 等. 阳极氧化 TiN 薄膜制备 N 掺杂纳米 TiO_2 薄膜及其可见光活性[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 35—40.
- [25] YU Zhi-yong, ZHANG Wei, MA Ming, et al. Visible Light Photoelectrochemical Response of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Films Prepared by Anodic Oxidation of Titanium Nitride Films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(1): 35—40.
- [26] 梅乐夫, 梁开明. 氮掺杂 TiO_2 - ZrO_2 复合光催化薄膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(5): 758—761.
- [27] MEI L F, LIANG K M. TiO_2 - ZrO_2 Photo-catalytic Co-extruded Films Doped with Nitrogen[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(5): 758—761.

(上接第 16 页)

- [19] 于大禹, 尹旭, 张静, 等. 基于模拟循环冷却装置的微生物污垢形成的影响因素[J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3503—3510.
- [20] YU D Y, YIN X, ZHANG J, et al. Factors Affecting Microbial Fouling Formation in Simulated Recirculating Cooling-water System[J]. CIESC Journal, 2011, 62(12): 3503—3510.
- [21] 关晓辉, 崔长龙, 曹生现, 等. 不锈钢缩放管中典型致垢微生物致垢能力[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1429—1434.
- [22] GUAN X H, CUI C L, CAO S X, et al. Study on Fouling Ability of Typical Fouling Microorganisms in the Stainless Steel Zoom Pipe[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6): 1429—1434.
- [23] 郑胜, 邹杉杉, 钱院红. 粘液形成菌对氯锭杀菌剂的耐药性研究[J]. 化学通报, 2014, 77(10): 980—984.
- [24] ZHENG S, ZOU S S, QIAN Y H. Study on Slime-forming Bacteria Resistance to Chloride Ingot Biocide[J]. Chemistry Online, 2014, 77(10): 980—984.
- [25] SATOSHI F, MINORU H. No Electrolytic Ni-P-PTFE Composite Coating Antimicrobial Properties and Compatibility of Biomass[J]. Surface Technology, 2006, 57(3): 46—51.